

明 細 書

発明の名称： 積層体および半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体および半導体装置の製造方法に関する。より詳しくは、半導体素子をレーザー転写により実装する際に好適に用いられる積層体、およびそれを使用した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ース法で移載・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。近年、半導体素子の一種である発光ダイオード（ＬＥＤ）を各画素に配列したディスプレイが、高輝度、低消費電力、高画質であるため注目されている。各画素に実装するＬＥＤはマイクロＬＥＤと呼ばれ、１辺が数百～十数 μm ほどの小さいＬＥＤが用いられる。このマイクロＬＥＤディスプレイを製造するにあたり、上記の実装方式では時間がかかりすぎるため、新たな手法が検討されている。

[0003] 小型半導体素子を多数実装する手法として、シリコン樹脂などにより得られる粘着スタンプによって、ウエハから回路基板にチップを配置する手法がある（特許文献１、２）。この手法において粘着スタンプは、複数のマイクロＬＥＤチップを保持することができるため、１回のピックアンドプレース工程でチップを多数回路基板に配置することができる。また、ウエハから粘着層を有する転写用基板にチップを転写したのち、レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）により回路基板等に転写・実装する方法が提案されている（特許文献３、４、５）。この手法は、位置精度よく、高速に転写できる利点を持つ。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2017-531915号公報

特許文献2：特開2020-129638号公報

特許文献3：特開2020-188037号公報

特許文献4：特開2010-251359号公報

特許文献5：特表2014-515883号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1および2に記載の発明においては、スタンプの大きさがウエハサイズに依存するため、同時転写の半導体素子数に限界があった。また、特許文献1および2に記載の発明においては、回路基板のデザインに沿ったスタンプを都度作製する必要があるなどの課題があった。一方、LLO方式では面積の制約や異なるデザインのスタンプを作製する必要はなく、より低コスト化が期待できるものの、例えば特許文献3および4に記載の発明では、レーザーアブレーションにより粘着層を除去するが、非常に薄い粘着層を形成する必要があり、面内均一性悪化による歩留まり低下の懸念があった。また、特許文献3および4に記載の発明では、粘着層の半導体素子表面の残渣および、アブレーションで粘着層が飛散し基板を汚損することを回避するため、過剰なレーザー光を照射し、粘着層をすべてアブレーションで除去する必要があり、半導体素子が破損するなどのダメージが課題であった（以降、半導体素子表面の粘着層の残渣を糊残り、飛散した粘着層の残渣をデブリと呼ぶことがある）。特許文献5では、粘着層とレーザー吸収層を分離することで、低エネルギーで転写ができ、半導体素子へのダメージも低減できるが、良好に転写ができるレーザーのエネルギーの範囲が狭く、レーザー強度によって転写性が変わるなど、実用的な転写を実現するには加工マージンに課題があった。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決する、すなわち、本発明は、レーザー透過性を有する基板 1 と、樹脂膜 1、樹脂膜 2 がこの順に積層された積層体であって、該樹脂膜 1 の、200～1100 nm のいずれかの波長における膜厚 1.0 μ m 換算時の吸光度が 0.4 以上、5.0 以下であり、該樹脂膜 2 の、該樹脂膜 1 側とは反対側の表面の接着強度が 0.02 N/cm 以上、0.3 N/cm 以下を満たす、積層体である。

発明の効果

[0007] 本発明の積層体によれば、様々な波長のレーザー光を用いた半導体素子の転写を、糊残りや素子へのダメージなく、幅広い加工マージンで実施することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]積層体 2 の作成方法を示した図である。半導体素子が積層された積層体を、以降、積層体 2 と呼ぶことがある。

[図2]仮接着剤を利用した、積層体 2 の作成方法を示した図である。

[図3]レーザーリフトオフを利用した積層体 2 の作成方法を示した図である。

[図4]半導体基板を利用した、積層体 2 の別の作成方法を示した図である。

[図5]半導体装置の製法方法における、積層体 2 の半導体素子面と基板 2 を対向させる工程を示した図である。

[図6]レーザー光を照射して、半導体素子を基板 2 へ転写する工程を示した図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の積層体は、レーザー透過性を有する基板 1 と、樹脂膜 1、樹脂膜 2 がこの順に積層された積層体であって、該樹脂膜 1 の、200～1100 nm のいずれかの波長における膜厚 1.0 μ m 換算時の吸光度が 0.4 以上、5.0 以下であり、該樹脂膜 2 の、該樹脂膜 1 側とは反対側の表面の接着強度が 0.02 N/cm 以上、0.3 N/cm 以下を満たす、積層体である。本態様の積層体を、以降、積層体 1 と呼ぶ。本発明の積層体 1、および、本発明の積層体 2 は、単に本発明の積層体と呼ぶことがある。

- [0010] 以下に本発明の積層体 1 の各構成部分について説明する。
- [0011] レーザー透過性を有する基板 1 とは、少なくとも 200～1100 nm のいずれかにおける吸光度が 0.1 以下である基板のことをいう。このような吸光度を有する基板としては、石英、サファイア、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が挙げられる。基板の厚みは上記の吸光度を損なわない範囲で選択することができ、0.1 mm～5.0 mm が好ましい。基板の取り扱いの観点から 0.3 mm 以上が好ましく、入手汎用性の観点から 2.0 mm 以下がより好ましい。
- [0012] レーザー透過性を有する基板 1 には、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。有機基板を用いる場合の厚みは、上記の吸光度を損なわない範囲で選択することができ、0.05 mm～3.0 mm が好ましい。基板の取り扱いの観点から 0.1 mm 以上が好ましく、レーザー光照射時の光散乱を抑制できることから 1.0 mm 以下がより好ましい。
- [0013] 次に樹脂膜 1 について説明する。
- [0014] 樹脂膜 1 は、少なくとも樹脂を含有する膜であり、200～1100 nm のいずれかの波長における膜厚 1.0 μ m 換算時の吸光度が 0.4 以上、5.0 以下である樹脂膜である。前記吸光度が 0.4 以上であることで、レーザー透過性を有する基板 1 側から樹脂膜 1 側にレーザー光を照射して半導体素子に対向基板に転写する際に、照射したレーザー光を樹脂膜 1 で集中的に吸収することができる。さらに好ましくは、前記吸光度は 0.6 以上であり、レーザー光を樹脂膜 1 の特に最表面付近で吸収することができるため、さらに低エネルギー密度のレーザー光での転写が可能となる。また、材料設計の観点から前記吸光度が 5.0 以下であることが好ましく、汎用性のある樹脂を使用できることから、さらに好ましくは 4.0 以下である。
- [0015] 樹脂膜 1 に含有される樹脂としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシシスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂

、アミド樹脂など、200～1100nmのいずれかに吸収がある樹脂が挙げられるが、この限りではない。

[0016] これらの樹脂は構造中に共役構造を有していることが好ましい。前記樹脂が共役構造を有することで、200～1100nmの膜厚1.0 μ m換算時の吸光度を0.4以上、5.0以下の範囲に調整することができる。共役構造を有する構造としては、芳香族構造が挙げられ、中でも、ビフェニル、イミド、ベンゾオキサゾール、ベンゾフェノンなどの構造を有していることが好ましい。樹脂膜1に含有される樹脂の全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の60モル%以上を、共役構造を有するモノマー残基とすることで上記の吸光度の範囲に調整できる。これらの樹脂は、樹脂膜1中に単独で含有されてもよいし、複数含有されてもよい。

[0017] 紫外線吸収剤や色素、染料、顔料などの添加剤を含有させることでも、上記の吸光度を達成することが可能である。樹脂膜1に含有される、添加剤の例としては、TinuvinPS、Tinuvin99-2、Tinuvin326、Tinuvin328、Tinuvin384-2、Tinuvin400、Tinuvin405、Tinuvin460、Tinuvin477、Tinuvin479、Tinuvin900、Tinuvin928、Tinuvin1130（以上商品名、BASF（株）製）、DAINSORB T-0、DAINSORB T-7、DAINSORB T-31、DAINSORB T-52、DAINSORB T-53、DAINSORB T-84、DAINSORB P-6、DAINSORB P-7（以上商品名、大和化学（株）製）などの紫外線吸収剤、Solvent Yellow93、Solvent Yellow33、Solvent Orange60、Solvent Red111、Solvent Red135、Solvent Red168、Solvent Red207、Solvent Red52、Solvent Red179、Solvent Blue36、Solvent Blue94、Solvent Blue63、Solvent Blue104、Solvent

Blue 97、Solvent Green 20、Solvent Violet 13、Solvent Violet 36（以上商品名、東京化成工業（株）製）などの色素、ジイモニウム系近赤外線吸収剤、アミニウム系近赤外線吸収剤、アントラキノン系近赤外線吸収剤、フタロシアニン系近赤外線吸収剤、ニッケル錯体系近赤外線吸収剤、ポリメチン系近赤外線吸収剤、ジフェニルメタン系近赤外線吸収剤、トリフェニルメタン系近赤外線吸収剤などの赤外線吸収剤、カーボンブラック、ペリレンブラック、シアニンブラック、アニリンブラックなどの顔料などが挙げられる。

[0018] これらは、樹脂膜 1 中に単独で含有されていてもよく、複数含有されてもよい。吸光度を上記範囲にするための添加剤の含有量は、本発明の樹脂膜 1、100 重量部に対して 0.1 重量部以上が好ましく、また、積層体を形成する前のワニスの状態における安定性の観点から、50 重量部以下が好ましい。

[0019] 樹脂膜 1 は必要に応じてさらにシラン化合物を含有することができる。シラン化合物を含有することにより、樹脂膜 1 とレーザー透過性を有する基板 1 の密着性を調整することができる。これにより、レーザー光未照射部分の樹脂膜 1 が、レーザー透過性を有する基板 1 から剥離することを防ぐことができる。シラン化合物の具体例としては、N-フェニルアミノエチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどを挙げることができる。前記シラン化合物の含有量は、本発明の樹脂膜 1、100 重量部に対して、好ましく

は0.01重量部以上、15重量部以下である。

[0020] また、樹脂膜1は、必要に応じて、成膜時のレーザー透過性を有する基板1との塗工性を向上させ、均一な膜厚の樹脂膜1を形成する目的で界面活性剤を含有してもよい。

[0021] 樹脂膜1が上記吸光度を満たす波長は、より好ましくは、248nm、266nm、308nm、355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの波長である。樹脂膜1の、248nm、266nm、308nm、355nm、532nm、1064nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μ m換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であることが好ましい。

[0022] 樹脂膜1が上記吸光度を満たす波長は、さらに好ましくは248nm、266nm、355nmのいずれかである。樹脂膜1の、248nm、266nmおよび355nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μ m換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であることが好ましい。これらの波長において樹脂膜1の吸光度が上述の範囲で満たすことによって、レーザーエネルギーを効率良く吸収することができる。

[0023] 次に、本発明の樹脂膜2について説明する。

[0024] 樹脂膜2は、樹脂膜1側とは反対側の表面の接着強度が0.02N/cm以上、0.3N/cm以下である。ここで挙げる接着強度とは、樹脂膜2の、樹脂膜1側とは反対側の表面とカプトンフィルムの90℃ピール試験から得られる値を示す。具体的な測定方法は、積層体1の、樹脂膜1側とは反対側の樹脂膜2の表面に1cm×9cmにカットしたカプトンフィルムを真空ラミネーターにて0.1MPa、25℃の条件で圧着し、圧着したカプトンテープを引張試験機で樹脂膜2に対して垂直方向に2mm/秒の一定速度で引きはがし試験を行うものである。

[0025] 前記接着強度が0.02N/cm以上であることで、半導体素子を樹脂膜2上に積層した際に安定して保持することができる。また、前記接着強度が0.3N/cm以下であることで転写の際に低いエネルギー密度のレーザー光で半導体素子を転写することができる。さらに好ましくは前記接着強度が

0.2 N/cm以下である。この範囲とすることで、レーザー透過性を有する基板1側からレーザー光を照射し半導体素子を転写した際の、半導体素子上の糊残りを抑制できる。

[0026] 樹脂膜2は少なくとも樹脂を含有しており、樹脂膜2の接着強度を上記の範囲とするには、樹脂膜2に柔軟な成分や屈曲した成分が含有されることが好ましい。柔軟性分や屈曲性分を導入することでガラス転移温度が下がり、接着強度を上げることができる。柔軟性や屈曲性を上げる成分としては、アルキレン基、シロキサンなどの脂肪族やシランに由来する柔軟構造、アルキレングリコールや、ビフェニルエーテルなどのエーテル基に由来する柔軟構造、脂環式構造、オレフィンなどの屈曲構造などが挙げられる。樹脂膜2に含有される樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、これらの柔軟性を付与する構造を有するモノマー残基を20モル%以上含有していることで、接着強度を0.02 N/cm以上とすることができる。また、樹脂膜2に含有される樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、これらの柔軟性を付与する構造を有するモノマー残基を70モル%以下とすることで接着強度を0.3 N/cm以下とすることができる。

[0027] 樹脂膜2に含有される樹脂としては、上記接着強度を満たす範囲で、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポロヒドロキシシスチレン、ポリシロキサン、ポリイミドシロキサンなどが挙げられるがこの限りではない。

[0028] 本発明の積層体における樹脂膜2は、架橋剤を含有することが好ましい。樹脂膜2が架橋剤を含有することにより、構造の一部が架橋され樹脂膜2の表面が硬質化し、接着強度を調整することができる。さらに樹脂膜2の表面が架橋されて強固になることによって、糊残りの抑制効果が高まる。

[0029] 架橋剤の例としては、アルコキシメチル基またはメチロール基を有する化合物として、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DM

L-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DMLBisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TrimL-P、TrimL-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、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）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0030] また、エポキシ基を有する架橋剤を有することも好ましい。エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコン、ダイマー酸変性エポキシ樹脂などを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。具体的には、エピクロン850-S、エピクロンHP-4032、エピクロンHP-7200、エピクロンHP-820、エピクロンHP-4700、エピクロンEXA-4710、エピクロンHP-4770、エピクロンEXA-859CRP、エピクロンEXA-1514、エピクロンEXA-4880、エピクロンEXA-4850-150、エピクロンEXA-4850-1000、エピクロンEXA-4816、エピクロンEXA-4822（以上商品名、大日本インキ化学工業（株）製）、リカレジン BEO-60E（以下商品名、新日本理化（株）製）、EP-4003S、EP-40

00S（以上商品名（株）アデカ（株）製）、JER871、JER872、YX-4000、YX-4000H（以上商品名、三菱化学（株）製）、セロキサイド2021P（以上商品名、ダイセル（株）製）、ショウフリーPETG、ショウフリーCDMGB、ショウフリーBATG（以上商品名、昭和電工（株）製）、デナコールEX-201-IM（以上商品名、ナガセケムテックス（株）製）、TEPIC-VL（以上商品名、日産化学（株）製）などが挙げられる。

[0031] また、オキセタニル基を有する架橋剤を有することも好ましく、具体例としては、OXT-121、OXT-221、OX-SQ-H、OXT-191、PNOX-1009、RSOX（以上商品名、東亜合成（株）製）、“エタナコール（登録商標）” OXBP、“エタナコール” OXTP（以上商品名、宇部興産（株）製）などが挙げられる。

[0032] 架橋剤は、樹脂膜2中に2種以上含有されてもよく、樹脂膜2、100重量部中に、好ましくは1重量部以上含有されることで、糊残りを低減することができる。さらに好ましくは樹脂膜2、100重量部中に、5重量部以上含有されることで、高い糊残り抑制効果が得られる。また、架橋剤は、樹脂膜2、100重量部中に、好ましくは300重量部以下含有される。この範囲であれば樹脂膜2の柔軟性が保たれ、半導体素子の転写時に樹脂膜2が破けることがない。また積層体を形成する前のワニス状態における保存安定性の観点より、より好ましくは200重量部以下である。特に、樹脂自体の接着強度が0.3N/cmを超える場合、架橋剤の好ましい含有量は、樹脂膜2、100重量部中、5重量部以上300重量部以下である。架橋剤を5重量部以上含むことで、接着強度が0.3N/cm以上ある樹脂の接着強度を、0.3N/cm以下にすることができる。300重量部以下であれば、樹脂膜2の柔軟性が保たれる。さらに糊残りの抑制効果も得られることから10重量部以上が好ましく、保存安定性も向上することから、200重量部以下であることが好ましい。

[0033] また、架橋剤による硬化を促進させる目的で、硬化促進剤を含有すること

もできる。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、2-ウンデシル-1H-イミダゾール、2-ヘプタデシル-1H-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、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、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-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

2 M Z、キュアゾール 1 B 2 M Z、キュアゾール 2 E 4 M Z、キュアゾール 2 E 4 M Z - C N、キュアゾール 2 M Z - A Z I N E、キュアゾール 2 M Z - O K（以上、四国化成工業（株）製 商品名）などが挙げられる。

[0034] 樹脂膜 2 中の硬化促進剤の好ましい含有量は、樹脂膜 2、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。この範囲にあることで、十分な架橋促進効果が得られる。また積層体を形成する前のワニスの状態における安定性を保持できる観点からさらに好ましくは、0.5～2.0 重量部である。

[0035] 本発明の積層体の積層順は、レーザー透過性を有する基板 1、樹脂膜 1、樹脂膜 2 の順であれば間に別の層を有していても構わない。ただし、レーザー透過性を有する基板 1 および樹脂膜 2 は積層体における最表面に位置する。

[0036] 本発明の積層体は、レーザー透過性を有する基板 1 と、樹脂膜 1、樹脂膜 2、半導体素子がこの順に積層された積層体であって、該樹脂膜 1 の、200～1100 nm のいずれかの波長における膜厚 1.0 μ m 換算時の吸光度が 0.4 以上、5.0 以下であり、該樹脂膜 2 と該半導体素子とが接する面の接着強度が 0.02 N/cm 以上、0.3 N/cm 以下である、積層体である。

[0037] 積層体 2 におけるレーザー透過性を有する基板 1 および、樹脂膜 1、樹脂膜 2 の説明は、積層体 1 における説明と同様である。

[0038] 次に、本発明における半導体素子について説明する。

[0039] 本発明における半導体素子とは、Ga N、Al N、In N、In P、Ga As、Si、Si C などの半導体を素子化したものが挙げられる。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ものや、電極材料、サファイア基板やガラス基板、配線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一辺が 5 μ m 以上、5.0 mm 以下、であることが好ましい。さらに好ましくは 3.0 mm 以下であり、レーザー光を集光し、スポット径を小さくして照射できるために、位置精度よく転写が可能とな

る。

- [0040] 本発明の積層体2に搭載される半導体素子の数は、単位面積当たり、5個/cm²以上が好ましく、さらに好ましくは50個/cm²以上である。半導体素子の数をこれ以上にすることで、レーザー転写を利用することによるスループット向上の効果が大きくなる。またレーザー光を半導体素子ひとつひとつに、正確に照射できることから、50万個/cm²以下が好ましく、さらに好ましくは10万個/cm²以下が好ましい。
- [0041] 本発明の積層体2の積層順は、レーザー透過性を有する基板1、樹脂膜1、樹脂膜2、半導体素子の順であれば間に別の層を有していても構わない。ただし、半導体素子は樹脂膜2の直上に形成され、レーザー透過性を有する基板1および半導体素子は積層体における最表面に位置する。
- [0042] 本発明の積層体は、前記樹脂膜2側から前記基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度H2が、2MPa以上、500MPa以下であって、積層体から前記樹脂膜2を取り除いた状態で、前記樹脂膜1側から前記基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度をH1としたときに、H1>H2を満たすことが好ましい。
- [0043] 積層体2の場合は、積層体2から半導体素子を取り除いた状態で、前記樹脂膜2側から前記基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度H2が、2MPa以上、500MPa以下であって、積層体2から半導体素子および樹脂膜2を取り除いた状態で、前記樹脂膜1側から前記レーザー透過性を有する基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度をH1としたときに、H1>H2を満たすことが好ましい。押し込み硬度は、半導体素子を樹脂膜2上に積層する際に指標となる物性であり、適切な範囲に設定することで、樹脂膜2上への半導体素子の積層を容易にし、その後のレーザー光照射による半導体素子の転写の精度を上げることができる。
- [0044] 押し込み硬度H2の測定は、ナノインデントで測定することで実施できる。積層体2の場合は、積層体2から硬度測定に必要な範囲の半導体素子を物理的に取り除き、樹脂膜2表面を露出させることで測定できる。半導体素

子の除去方法は、直接ピンセットなどで取り除く方法、ダイシングテープなどの接着強度の強い基板やフィルムを半導体素子上面に重ね合わせ剥がしとる方法などが挙げられる。押し込み硬度の測定は、B e r k o v i c h 圧子（三角錐ダイヤモンド圧子）を用い、室温、大気下において、サンプルの樹脂膜2の表面から樹脂膜1の方向に押し込んだのち、除荷をする押し込み負荷／除荷試験で実施する。この際、連続剛性測定法を用いて、測定周波数100Hzで測定する。得られる荷重－押し込み深さ線図から、下地基板の影響のない範囲の押し込み領域の値を用いて押し込み硬度を算出できる。

[0045] 押し込み硬度H1の測定は、積層体1では樹脂膜2をドライエッチングで除去して、樹脂膜1の表面を露出させた状態で行う。積層体2の場合では、上述の方法で半導体素子を物理的に除去し、さらに樹脂膜2をドライエッチングで除去して、樹脂膜1の表面を露出させた状態で行う。樹脂膜2のドライエッチングは、あらかじめ測定箇所とは異なる部位で、ドライエッチングを実施し、樹脂膜2のエッチングレートを算出し、その結果に基づいて樹脂膜2の除去を行う。その後、ATR－IR法によって樹脂膜の表面の成分を分析し、樹脂膜2の成分が検出されなくなることで樹脂膜2の除去を確認できる。押し込み硬度H1は押し込み硬度H2と同様にナノインデントを用いて測定することが可能である。押し込み硬度H1を測定する場合のナノインデントの条件は、押し込み硬度H2の測定条件と同じである。

[0046] 樹脂膜2側から該基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度H2が2MPa以上であることによって、半導体素子を樹脂膜2上に積層する際に、真空ラミネーターやウエハボンダーなどを用いて素子を圧着して積層しても、半導体素子が樹脂膜2に埋没しない。半導体素子の側面に樹脂膜2が付着しないため、低エネルギー密度のレーザー光で転写が可能になる。また、前記押し込み硬度H2が500MPa以下であることによって、半導体素子を積層する際に圧力をかけても、半導体素子を破損することなく積層することができる。さらに好ましくは、前記押し込み硬度H2が、300MPa以下である。前記押し込み硬度H2が、300MPa以下であることによって、

半導体素子を樹脂膜2に積層する際の収率が向上する。

[0047] また、前記押し込み硬度H1と前記押し込み硬度H2を比較した際に、 $H1 > H2$ を満たすことで、半導体素子を樹脂膜2上に圧着する際に樹脂膜1と樹脂膜2の界面が均一に保たれ、レーザー光で転写する際の位置精度が良好になる。

[0048] 本発明の積層体は、前記樹脂膜1の膜厚を $t1$ (μm)、前記樹脂膜2の膜厚を $t2$ (μm)としたときに、 $(t1 + t2)$ が $1.0 \mu m$ 以上、 $30 \mu m$ 以下であって、 $t1 / t2$ が 0.1 以上、 5.0 以下であることが好ましい。 $(t1 + t2)$ が $1.0 \mu m$ 以上であることで、レーザー光を照射した際に発生した熱が半導体素子に伝わることを低減し、半導体素子へのダメージを抑制することができる。また $(t1 + t2)$ が $30 \mu m$ 以下であることによって、レーザー透過性を有する基板1側からのレーザー光照射で樹脂膜1がアブレーションされることによって生じる変形が、樹脂膜2と半導体素子の界面に効率よく伝わり、結果として半導体素子を転写できる。さらに好ましくは、 $(t1 + t2)$ が $20 \mu m$ 以下であり、これにより半導体素子に対向基板に位置精度よく転写できる。

[0049] また、 $t1 / t2$ が 0.1 以上かつ 5.0 以下であることが好ましい。 $t1 / t2$ が 0.1 以上であれば、レーザー透過性を有する基板1側からレーザー光を照射した際に、樹脂膜1がアブレーションされて生じたエネルギーが、樹脂膜2中で減衰することなく半導体素子との界面まで到達し、半導体素子が転写できる。また、 $t1 / t2$ が 5.0 以下であれば、レーザー光照射により樹脂膜1がアブレーションされて生じたエネルギーによる樹脂膜2の破断が抑制できる。この結果、対向基板へ樹脂膜1または樹脂膜2の一部がデブリとして飛び散って基板を汚損することを防止できる。より好ましくは、 $t1 / t2$ が 0.3 以上、 3.0 以下である。

[0050] 本発明の積層体における樹脂膜1の破断伸度は、 2.0% 以上、 30% 以下であることが好ましい。樹脂膜1の破断伸度が 2.0% 以上であることで、樹脂膜1がレーザー光照射以外の衝撃で、隣接する基板や膜から剥がれる

ことを防止できる。

[0051] また樹脂膜 1 の破断伸度が、30%以下であれば、レーザー光照射をした際に、樹脂膜 1 が照射部分と未照射部分との境目で破断されるため、照射部分にある半導体素子のみを正確に転写することができる。レーザー光照射による半導体素子の転写は、通常、レーザー透過性を有する基板とレーザー光吸収層の界面で、レーザー光吸収層がアブレーションされ、発生した分解ガスの圧力によって、半導体素子が転写される機構である。本発明の積層体においては、上記効果に加え、樹脂膜 1 のレーザー光照射部分が破断されて樹脂膜 2 上に落下する。これにより、破断した樹脂膜 1 の落下の衝撃も半導体素子の転写のエネルギーとして利用でき、位置精度が向上し、さらに低エネルギーのレーザー光照射でも転写が可能になることで、加工マージンが大幅に向上する。

[0052] より好ましい樹脂膜 1 の破断伸度は 5%以上、25%以下である。樹脂膜 1 の破断伸度が 5%以上であれば、レーザー光照射以外で樹脂膜 1 が剥離する可能性がさらに下がるため、積層体の状態での保管や輸送などが容易になる。また樹脂膜 1 の破断伸度が 25%以下であれば、より低いエネルギーでの転写も可能になるため、より好ましい。

[0053] 樹脂膜 1 の破断伸度が上記条件になる樹脂の条件としては、樹脂膜 1 に含まれる樹脂の構造中に剛直な構造を有していることが好ましい。剛直な構造としては、芳香環、縮合環、オレフィン、炭素数 1～3 程度のアルキル基、などを有する構造であることが好ましい。中でも、吸光度を損なわない点で、剛直な構造は、芳香環、縮合環であることが好ましい。剛直な構造が、伸びにくいことから、破断伸度を 30%以下にすることができる。また、丈夫な構造であることから、破断伸度を 2%以上にすることができる。具体的には、樹脂膜 1 に含まれる樹脂を構成する全てのモノマー残基 100 モル%に対して、モノマー残基の 50 モル%以上が、剛直な構造を有するモノマー残基であることで、破断伸度を上記範囲とすることができる。

[0054] また、樹脂を重合する際に、モノマーの比率を調整して、分子量を調整す

ることも、樹脂膜1の破断伸度は、2.0%以上、30%以下の範囲に調整することは可能である。例えば、樹脂膜1にポリイミドを使用する場合は、重合する際に、モノマーとして使用するジアミンと酸二無水物の比率を等量からずらし、98モル：100モルなどのように差をつけて重合することで樹脂の分子量を低くすることができる。一般的に、樹脂の分子量を低くすることで、分子同士の絡み合いが少なくなるため、破断伸度は低くなる。破断伸度が30%以上の樹脂については、上記の方法で分子量を低くすることで、破断伸度を30%以下にすることができる。一方で破断伸度が2%より低い樹脂の場合は、分子量を上げることで、破断伸度を2%以上とすることができる。樹脂の分子量の好ましい範囲としては、重量平均分子量で1000～100000である。

[0055] 樹脂膜1を形成する際に、熱処理により樹脂のパッキング状態を制御することで、膜の破断伸度を上記範囲とすることも可能である。芳香環を含む構造では、芳香環同士の平面でのパッキング、アルキル鎖を含む構造ではアルキル鎖同士のパッキングなどが挙げられる。例えば、樹脂膜1に含有される樹脂が芳香環を含むポリイミドの場合、熱処理温度が200℃より低い場合は、樹脂の芳香環のパッキングが不十分であり、破断伸度は低くなる、一方で、樹脂の耐熱性のある範囲で、熱処理温度を200℃以上にするすることで破断伸度は高くすることができる。また、不活性ガス雰囲気下で硬化する場合に比べ、空気中で硬化する場合の方が、破断伸度が低くなる。樹脂の構成に加えて、これらの成膜方法を組み合わせることで、上述の範囲の破断伸度を達成することができる。

[0056] 本発明の積層体は、前記樹脂膜1側から前記基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度H1が、50MPa以上、100MPa以下であることが好ましい。押し込み硬度H1がこの範囲にあることによって、レーザー光を照射したときの樹脂膜1の破断が容易になり、転写性が向上する。

[0057] 押し込み硬度H1をこの範囲にするには、樹脂膜1に含まれる樹脂において、樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残

基の50モル%以上が芳香環を有するモノマー残基とすることで達成できる。また、押し込み硬度H1は上述の伸度と同様、樹脂のパッキング性によっても変わるため、樹脂膜1を形成する際の硬化温度を変えることで調整することでも可能である。具体的には樹脂膜1の熱処理温度を200℃より低くすることによって押し込み硬度H1が小さくなり、熱処理温度が200℃より高いと押し込み硬度H1の値が大きくなる。樹脂の種類によって調整できる最適温度と調整できる硬度の範囲は変わるが、例えば樹脂膜1にポリアミド酸を有する場合であれば、180℃～300℃の範囲において、ポリアミド酸からイミドへの変換が進行するため、膜のパッキング性が変わり、硬度の調整が可能である。さらに、架橋剤を加えることによっても、膜が架橋されることで硬度が上がるため、硬度の低い樹脂は架橋剤と組み合わせて使用することで調整できる。

[0058] 前記樹脂膜1側から前記基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度H1のさらに好ましい範囲は、80MPa～800MPaである。この範囲にすることで、レーザー光照射で転写される素子の位置精度をより高くできる。

[0059] 本発明の積層体における樹脂膜2の破断伸度が、100%以上、1000%以下であることが好ましい。本発明において、樹脂膜2は半導体素子を保持する機能に加え、転写工程時には、レーザー光照射により破断した樹脂膜1を受け止め、その勢いで半導体素子を樹脂膜2表面からはがし、転写するという機能を有している。樹脂膜2の破断伸度が、100%以上であることで、破断した樹脂膜1を受け止めても樹脂膜2が破れなくなる。これにより、転写の際の樹脂膜1、および樹脂膜2のデブリの発生を抑制し、対向基板の汚損を防ぐことができる。また、樹脂膜2の破断伸度が、1000%以下であることで、レーザー光未照射部分の樹脂膜2がレーザー光照射部分の樹脂膜2の変形に引っ張られて変形することを防ぐことができる。さらに好ましくは200%以上、800%以下である。この範囲とすることで、照射できるレーザー光のエネルギー密度に幅を持たせることができ、その結果、加

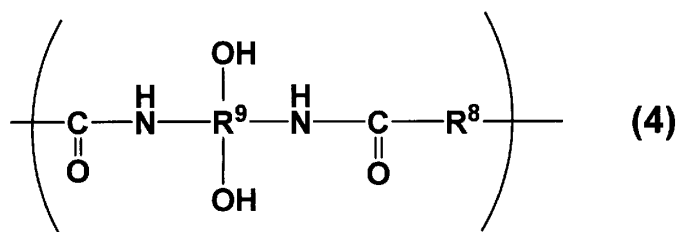
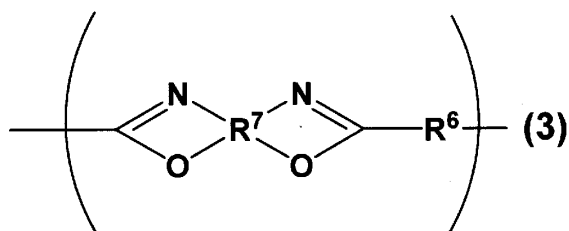
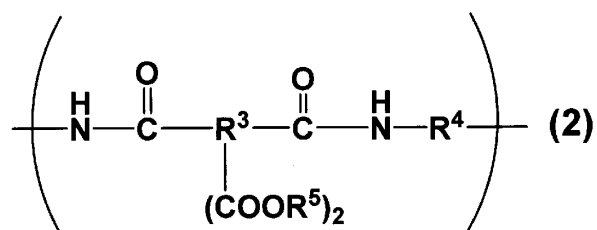
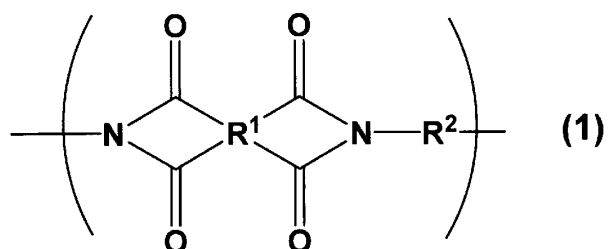
工マージンが向上する。

[0060] このような物性の樹脂膜2を達成するには、樹脂膜2に含まれる樹脂が柔軟性を有する構造を有していることが好ましい。柔軟性を有する構造としては、アルキレン構造、シロキサン構造、アルキレングリコール構造などの構造が挙げられる。具体的には、樹脂膜2に含まれる樹脂において、樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の20モル%以上を、柔軟構造を有するモノマー残基とすることで達成できる。より好ましくは樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の30モル%以上を、柔軟構造を有するモノマー残基とすることである。

[0061] 本発明の積層体は、前記樹脂膜1が、式(1)の構造を有するポリイミド、式(2)の構造を有するポリイミド前駆体、式(3)の構造を有するポリベンゾオキサゾール、式(4)の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、および、それらの共重合体からなる群より選択される1種類以上を含有することが好ましい。

[0062]

[化1]



[0063] 式(1)～式(4)中、R¹、R³、R⁷およびR⁹はそれぞれ独立に炭素数6～40の4価の有機基を表し、R²、R⁴、R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に炭素数2～40の2価の有機基を表す。R⁵は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。

[0064] ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールは、主鎖構造内にイミド環また

はオキサゾール環の環状構造を有する樹脂である。またそれらの前駆体であるポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体は、脱水閉環することでイミド環またはベンゾオキサゾール環構造を形成する樹脂である。式（１）～式（４）に示される構造が繰り返し単位として、樹脂中に１０～１００，０００個含まれることが好ましい。この範囲であれば、樹脂膜１を適切な膜厚で塗布することができる。

[0065] ポリイミドは、テトラカルボン酸や対応するテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどと、ジアミンや対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンなどを反応させることにより得ることができ、テトラカルボン酸残基とジアミン残基を有する。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるポリイミド前駆体の１つであるポリアミド酸を、加熱処理により脱水閉環することで得ることができる。この加熱処理時には、*m*-キシレンなどの水と共沸する溶媒を加えることもできる。あるいは、カルボン酸無水物やジシクロヘキシルカルボジイミドなどの脱水縮合剤やトリエチルアミンなどの塩基などの閉環触媒を加えて、化学熱処理により脱水閉環することで得ることもできる。または、弱酸性のカルボン酸化合物を加えて、１００℃以下の低温で加熱処理により脱水閉環することで得ることもできる。

[0066] ポリベンゾオキサゾールは、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸や対応するジカルボン酸クロリド、ジカルボン酸活性エステルなどを反応させて得ることができ、ジカルボン酸残基とビスアミノフェノール残基を有する。例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を反応させて得られるポリベンゾオキサゾール前駆体の１つであるポリヒドロキシアミドを、加熱処理により脱水閉環することで得ることができる。あるいは、無水リン酸、塩基、カルボジイミド化合物などを加えて、化学処理により脱水閉環することで得ることができる。

[0067] 式（１）および式（２）中、 R^1 および R^3 （ $COOR^5$ ）はテトラカルボン酸残基を表す。 R^1 または R^3 （ $COOR^5$ ）を構成するテトラカルボン酸残基

の例としては、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸残基や、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸残基などを挙げることができる。また、これら2種以上のテトラカルボン酸の残基を含有していてもよい。テトラカルボン酸残基としては、吸光度の観点から芳香族を有するものが好ましい。

[0068] 式(1)および式(2)中、 R^2 および R^4 はジアミン残基を表す。 R^2 または R^4 を構成するジアミン残基の例としては、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、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ビフェノール、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのヒドロキシル基含有ジアミン残基、3-スルホン酸-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのスルホン酸基含有ジアミン残基、ジメルカプトフェニレンジアミンなどのチオール基含有ジア

ミン残基、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エーテル、3, 4'-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、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルなどの芳香族ジアミン残基や、これらの芳香族環の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどの脂環式ジアミン残基などを挙げることができる。また、脂肪族ジアミン残基を用いることもでき、例えば、ポリエチレンオキサイド基を含有するジアミン残基として、ジェファーミンKH-511、ジェファーミンED-600、ジェファーミンED-900、ジェファーミンED-2003、ジェファーミンEDR-148、ジェファーミンEDR-176、ポリオキシプロピレンジアミンのD-200、D-400、D-2000、D-4000（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）などのジアミン残基、ポリアルキレンオキサイド基を有するジアミン残基として、エラスマー250P、エラスマー650P、エラスマー1000P、ポレアSL100A（以上商品名、クミアイ化学工業（株）製）な

どの残基を挙げることができる。さらにシロキサンジアミン残基を用いることもでき、例えば、プロピルアミン末端のシロキサンジアミンである、LP-7100、KF-8010、KF-8012、X-22-161A（以上商品名、信越化学（株）社製）などの残基が挙げられる。また、これら2種以上のジアミン残基を組み合わせさせて含有させてもよい。吸光度の観点から、樹脂膜1には芳香族ジアミン残基を、樹脂膜1のジアミン残基全体の30モル%以上含有させることが好ましい。

[0069] 式(2)中、 R^5 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。炭素数1～20の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、フェニル基などを表す。重合用の原料の入手のしやすさから、メチル基、エチル基が好ましい。

[0070] 式(3)および式(4)中、 R^6 および R^8 はジカルボン酸、トリカルボン酸、またはテトラカルボン酸残基を表す。

[0071] ジカルボン酸残基の例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸などの残基、トリカルボン酸残基の例としてはトリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸などの残基が挙げられる。テトラカルボン酸残基の例としては R^1 および R^3 の例としてあげた残基と同様である。これらを2種以上含有させてもよい。

[0072] 式(3)および式(4)中、 R^7 および $R^9(OH)_2$ はビスアミノフェノール誘導体残基を表す。ビスアミノフェノール誘導体残基の具体的な例としては、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス

(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等の残基が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0073] また、式(1)～式(4)で表される樹脂の末端を、酸性基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸により封止することは、主鎖末端に酸性基を有する樹脂を得ることができるので好ましい。

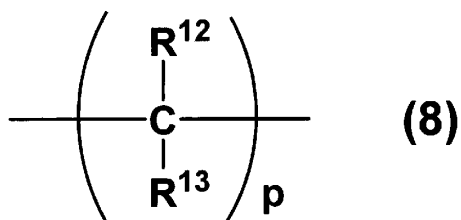
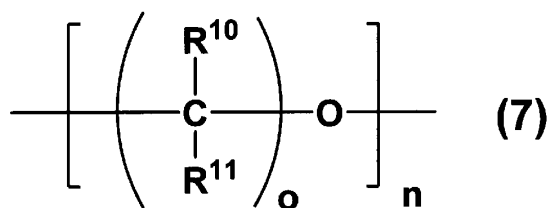
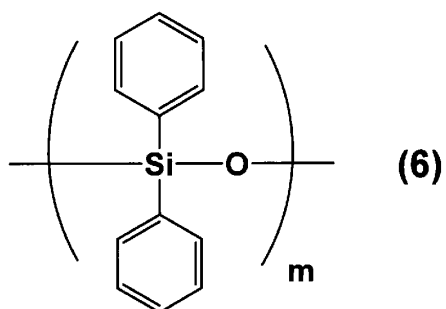
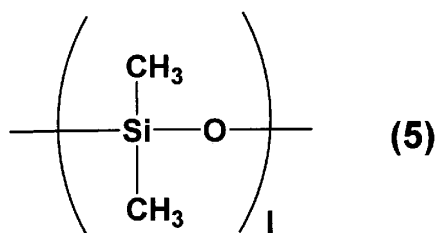
[0074] このようなモノアミンの好ましい例としては、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0075] また、このような酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸の好ましい例としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、などが公知のものが挙げられる。また反応性末端として、二炭酸ジ-tert-ブチルなども好ましく用いられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0076] 本発明の積層体は、前記樹脂膜2に含有される樹脂が、式(5)で表されるジメチルシロキサン構造、式(6)で表されるジフェニルシロキサン構造、式(7)で表されるアルキレングリコール構造、および、式(8)で表されるアルキレン構造からなる群より選択されるいずれか1種類以上の構造を有することが好ましい。

[0077]

[化2]



[0078] 式(5)～式(8)中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に4～40の整数を表す。 p は10～40の整数を表す。 o は1～16の整数を表す。

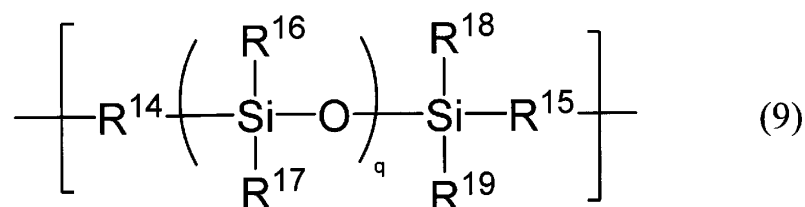
[0079] 式(5)～式(8)に示される構造を樹脂の構造中に有することにより、

樹脂膜 2 の柔軟性と接着強度が向上する効果があるので好ましい。R¹⁰～R¹³は、R⁵の説明と同様である。

[0080] このような構造として具体的には、脂肪族ジアミン残基として、ポリエチレンオキサイド基を含有するジアミン残基として、ジェファーマミンKH-511、ジェファーマミンED-600、ジェファーマミンED-900、ジェファーマミンED-2003、ジェファーマミンEDR-148、ジェファーマミンEDR-176、ポリオキシプロピレンジアミンのD-200、D-400、D-2000、D-4000（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）などのジアミン残基、ポリアルキレンオキサイド基を有するジアミン残基として、エラスマー250P、エラスマー650P、エラスマー1000P、ポレアSL100A（以上商品名、クミアイ化学工業（株）製）などの残基を挙げることができる。さらにシロキサンジアミン残基として、例えば、プロピルアミン末端のシロキサンジアミンである、LP-7100、KF-8010、KF-8012、X-22-161A（以上商品名、信越化学（株）社製）などの残基が挙げられる。また、これら2種以上のジアミン残基を組み合わせ用いてもよい。

[0081] 本発明の積層体は、前記樹脂膜 2 に含有される樹脂がポリイミドシロキサンであることがより好ましい。ポリイミドシロキサンは、ポリイミドの繰り返し構造中にシロキサン構造を有する樹脂であり、本発明におけるポリイミドシロキサンは特に構造中に式（9）であらわされるシロキサンジアミン残基を有することが好ましい。

[0082] [化3]



[0083] 式（9）中、qは1～50までの自然数である。R¹⁴およびR¹⁵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

エニレン基を示す。R¹⁶～R¹⁹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。

[0084] 式(9)で示されるシロキサンジアミン残基としては、 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などの残基が挙げられる。上記シロキサンジアミンは単独でもよく、2種以上を使用してもよい。

[0085] 本発明の積層体は、前記樹脂膜2の1%重量減少温度が、300℃以上であることが好ましい。ここで、樹脂膜2の1%重量減少温度とは、樹脂膜2を250℃で30分加熱処理したものの値を表す。樹脂膜2がすでに熱処理済みのものについても、250℃で30分間熱処理をしたものから確認することができる。1%重量減少温度が300℃以上であることによって、レーザー光照射時に発生する熱による、樹脂膜2自体の劣化を抑制でき、樹脂膜2の劣化に起因するデブリの発生を防ぐことができる。1%重量減少温度を300℃以上にするには、樹脂膜2に熱安定性の高い成分を有することが好ましい。具体的な熱安定性の高い成分は、芳香環などの剛直な成分、柔軟構造の中でも比較的熱安定性の高いシロキサン、またはそれらの組み合わせたものなどをいう。樹脂膜2に含まれる樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の50%以上が上述の熱安定性

の高いモノマー残基であることで、1%重量減少温度を300℃以上とすることができる。ポリマーの汎用性の観点から、1%重量減少温度は600℃以下であることが好ましい。

[0086] 次に本発明の積層体の製造方法について説明する。

[0087] 積層体1は、レーザー透過性を有する基板1の上に、樹脂膜1、樹脂膜2の順で形成することで得られる。積層体1の作製方法の一例を説明する。レーザー透過性を有する基板1上に、樹脂膜1の成分を溶媒に溶解させたワニス塗布し、加熱硬化することで樹脂膜1を作製する。さらに該樹脂膜1上に、同様の方法で樹脂膜2のワニスを塗布して基板を加熱硬化させることで樹脂膜2を形成する。樹脂膜1および2を塗布法で作製する場合は、任意の塗布方法を選択することができ、スピン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、スリットダイコーティングなどの方法が挙げられる。塗布後の樹脂膜1および2は、ホットプレート、乾燥オーブン、赤外線などを使用し、50℃～150℃の範囲で1分間～数10分乾燥させることが好ましい。さらにその後、必要に応じて、100℃～500℃の範囲で数分から数時間加熱硬化させる。

[0088] 樹脂膜1の膜厚は0.1μmから25μmの間で選択される。また、樹脂膜2の膜厚は、0.2μmから27μmの間で選択される。膜厚は、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計などで測定することができる。

[0089] レーザー透過性を有する基板1と樹脂膜1の間、および樹脂膜1と樹脂膜2の間には別の層を設けることも可能である。レーザー透過性を有する基板1と樹脂膜1の間に別の層を設ける場合は、樹脂膜1を作製する前に、レーザー透過性を有する基板1上に成膜する。また、樹脂膜1と樹脂膜2の間に別の層を形成する場合は、作製した樹脂膜1上に別の層を形成し、その後樹脂膜2を形成することができる。

[0090] 次に積層体1に半導体素子を積層し、積層体2を作成する方法の一例について説明する。

[0091] 図1に積層体2(120)を作製する方法を示す。レーザー透過性を有す

る基板 1 (11) 上に樹脂膜 1 (12)、樹脂膜 2 (13) の順で積層して得られた積層体 1 (110) の樹脂膜 2 (13) 上に半導体素子 (14) を直接並べて、真空ラミネーターやウエハボンダー、プレス機といった圧着装置 (41) で圧着することで積層する。もしくは、図 2 に示すように、別の支持体 (15) 上に仮接着剤 (16) を介して半導体素子 (14) が仮接着された半導体素子仮接着基板 (130) を準備し、仮接着剤 (16) 上の半導体素子 (14) と積層体 1 (110) の樹脂膜 2 (13) の面を重ね合わせ、上述の圧着装置 (41) にて圧着する。その後、仮接着剤 (16) と支持体 (15) を除去し、積層体 2 (120) を作製することができる。さらに、図 3 に示すように、サファイアなどの結晶成長用基板 (17) に半導体素子 (13) を直接形成した半導体素子付き基板 (140) を、半導体素子 (14) 面が積層体 1 (110) の樹脂膜 2 (13) 面に対向するよう重ね合わせ、上述の装置 (41) にて圧着する。その後、結晶成長用基板 (17) 側からレーザー (31) を照射し、結晶成長用基板 (17) から半導体素子 (14) を積層体 (110) 側にレーザーリフトオフする方法などが挙げられる。半導体素子を積層する際の圧力は、樹脂膜 2 の接着強度によって最適な値を選択することでき、0.05 MPa ~ 5.0 MPa の範囲で選択される。半導体素子への破損を避け、樹脂膜 2 への埋没を抑制できることから、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圧力をかけることも可能である。加熱により樹脂膜 2 の弾性率が下がることで、より低圧で半導体素子を圧着することができるようになる。

[0092] また、積層体にはあらかじめアライメントマークを付けることで、以降の操作での転写位置の調整が容易になる。

[0093] さらに、積層体 2 を作製する別の方法について図 4 を用いて説明する。別の支持体 (15) 上に仮接着剤 (16) を介して、個片化する前の状態の半導体基板 (18) を貼り合わせる。さらにこの個片化される前の半導体基板 (18) の上に樹脂膜 2 のワニスを塗布し、加熱硬化させ、樹脂膜 2 (13

）を形成する。さらに、レーザー透過性を有する基板 1（11）上に樹脂膜 1（12）を形成する。レーザー透過性を有する基板 1（11）上の樹脂膜 1（12）面と、半導体基板（18）上の樹脂膜 2（13）面を向かい合わせた状態で上述の装置（41）にて圧着する。支持体（15）と仮接着剤（16）を剥離、除去し、その後半導体基板（18）を個片化し、半導体素子（14）とすることで積層体 2（120）を作製することができる。

[0094] 次に半導体装置の製造方法について説明する。

[0095] 本発明の半導体装置の製造方法は、前記の積層体 2 を用いる半導体装置の製造方法であって、前記積層体 2 の半導体素子面と、基板 2 を対向させる工程と、続いて積層体 2 のレーザー透過性を有する基板 1 側からレーザー光を照射して、半導体素子を基板 2 へ転写する工程を有する、半導体装置の製造方法である。

[0096] 前記積層体 2 の半導体素子面と、基板 2 を対向させる工程について図面を用いて説明する。

[0097] 図 5 に半導体装置の製造方法を示す。半導体素子面とは、積層体 2（120）の表面のうち、半導体素子（14）がある面のことをいう。

[0098] 前述の方法で作製した積層体 2（120）の半導体素子面と基板 2（21）を向かい合わせ、積層体 2（120）と基板 2（21）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（14）の自重による位置ずれを防ぐため、向かい合わせた積層体 2（120）と基板 2（21）は積層体 2（120）が上になるように配置する。積層体 2（120）と基板 2（21）は一定の間隔をもって配置され、半導体素子面と、基板 2 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。

[0099] 基板 2 には、ガラス基板や樹脂基板、金属基板、すでに配線が形成されている回路基板など任意の基板を使用することができる。また転写後の半導体素子を保持するために、粘着層を有していてもよい。粘着層には、ポリシロキサン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ACF 樹脂、導電性ペース

ト、本発明における樹脂膜2など、粘着性を有する材料を選択することができる。粘着層の厚みは、 $0.5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲で、半導体素子の大きさや半導体素子と基板2の間隔によって選択される。

[0100] また、転写位置合わせのために、基板2側にもアライメントマークがあってもよい。

[0101] 次に、続いて積層体2のレーザー透過性を有する基板1側からレーザー光を照射して、半導体素子を基板2へ転写する工程について図面を用いて説明する。

[0102] 図6の6aに転写工程の一例を示す。前述の方法で配置した、積層体2(120)と基板2(21)において、積層体2(120)のレーザー透過性を有する基板1(11)側からレーザー透過性を有する基板1(11)を介して、半導体素子(14)にレーザー光(31)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、CO₂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。照射するレーザー光のビーム形状は限定されず、またレーザー光スポットサイズは半導体素子の大きさより小さくても構わない。ただし、転写する半導体素子に隣接する半導体素子にレーザー光が当たらない大きさとする。また、レーザー光のスポットサイズが、照射対象の半導体素子に隣接する半導体素子にもあたる大きさである場合、図6bに示すように、フォトマスク(51)を通して、レーザー(31)を照射することも可能である。

[0103] レーザー光は任意のエネルギー密度で選択できる。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、 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 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 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。さらに好ましくは、レーザー光のエネルギー密度は、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。

- [0104] 本発明の積層体2を用いることで、低いエネルギーでも転写が可能であり、さらに、レーザー光のエネルギー密度を変えた場合も、位置精度やデブリ、糊残りへの影響が少なくできる。照射するレーザー光のエネルギー密度には出力のムラがある場合があり、出力ムラによる転写性への影響を少なくするために、積層体2には、レーザー光のエネルギー密度によらず、同程度の転写性を有していることが好ましい。同程度の転写性を有するレーザー光のエネルギー密度の範囲としては、 $30 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上のマージンがあることがより好ましく、実用性の観点から $50 \mu\text{m} / \text{cm}^2$ 以上が特に好ましい。
- [0105] また、半導体素子を転写する際、基板2を加熱することも可能である。特に、基板2に粘着層が形成されている場合、転写した半導体素子の保持性が上がる。基板2を加熱する場合は、基板2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°C 以下であることが好ましい。
- [0106] 半導体素子の転写は、作製する半導体装置における半導体素子の実際の実装箇所に合わせて位置を調整しながら行う。例えば、LED基板を作製する場合は、LEDの画素サイズおよびRGBの配置に合わせて、LED素子のピッチをずらしながら転写を行う。次に、LED素子を転写した基板2と回路基板を向かい合わせて、回路基板へ圧着することでLED素子を実装した回路基板を作製することができる。本発明の積層体を用いて転写を行う場合は、高い位置精度で転写できるため、最終的に実装する基板の回路からのずれがなく半導体素子を転写でき、位置ずれに起因する実装不良を低減することができる。
- [0107] 本発明の半導体装置の製造方法において、前記レーザー光が、 248 nm 、 266 nm 、 308 nm 、 355 nm 、 532 nm および 1064 nm のいずれかの波長のレーザー光を有することが好ましく、特に樹脂膜1の吸光度が0.4以上ある波長を使用することが好ましい。これらのレーザー光を用いることで半導体素子の破損を低減することができる。前記レーザー光は、 248 nm 、 266 nm 、 355 nm のいずれかの波長であることがより好ましく、 μLED のような微小な半導体素子も正確に転写ができる。 24

8 nm、266 nm、308 nm、355 nm、532 nm、1064 nm のレーザー光としては、エキシマレーザー、YAGレーザー、IRレーザーが特に好ましい。

[0108] また、本発明の半導体装置の製造方法は、該基板2が回路基板であることが好ましい。基板2が回路基板であれば、上記の方法で転写した基板を、そのまま半導体装置化することができる。転写後の基板の操作による位置ずれ懸念がなくなり、位置精度をさらに高くすることができる。回路基板としてはTF T基板やプリント配線基板など公知のものを使用することができる。

[0109] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

実施例

[0110] 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。

[0111] (1) 積層体の作製方法

厚み0.5 mmのアライメントマーク付きの4インチガラス基板（コーニング製、イーグルXG、355 nmにおける吸光度が0.01）または、厚み0.5 mmのアライメントマーク付きの4インチ合成石英基板（大興製作所製、266 nmにおける吸光度が0.01）に、後述の方法で作製した樹脂膜1用ワニスを、スピナーを用いて塗布し、ホットプレートで120℃、3分間プリベークし、さらに続けて所定の温度と時間で加熱硬化させ、ガラス基板または合成石英基板上に樹脂膜1を作製した。

[0112] さらに後述の方法で作製した樹脂膜2用ワニスを同じくスピナーで塗布して、ホットプレートで120℃、3分プリベークし、さらに続けて所定の温度と時間で加熱硬化させ、ガラス基板または合成石英基板上に樹脂膜1と樹脂膜2が順に積層された積層体1を作製した。

[0113] 樹脂膜1と樹脂膜2の膜厚は、積層体を切断し、断面を走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製、S-4800）で観察することで確認した。

[0114] 別途、シリコンウエハの厚みが $100\mu\text{m}$ になるように裏面研磨したシリコンウエハを、ダイシングテープ（デンカ（株）製、UDC-1025MC、）に貼りつけ、ダイシング装置（DISCO（株）製、DAD300）で $100\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ のサイズに加工し、半導体素子のダミーチップを作製した。チップ間の距離は $150\mu\text{m}$ で、この時のダミーチップの単位面積当たりの個数は $1100\text{個}/\text{cm}^2$ であった。

[0115] 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た。ダミーチップを10列 $\times$ 10行の100個を残して、周囲のダミーチップをピンセットで除去した。前述の積層体1の樹脂膜2側に、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。次に、真空ラミネーターで樹脂膜2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、積層体2を作製した。樹脂膜2上に積層されたダミーチップの表面を光学顕微鏡で目視観察し、樹脂膜2上に積層できたチップの個数および、その中で破損せずに積層できたチップの個数を計測した。結果を表2および表3に記載した。

[0116] （2）樹脂膜1の吸光度の測定

石英基板上に、樹脂膜1用ワニスを前述（1）の方法と同様の方法で塗布、プリベーク、加熱硬化し、吸光度測定用の樹脂膜1付き石英基板を作製した。膜厚も同様に測定した。紫外可視分光光度計（日立製作所（株）製、U-2910）を用いて 200nm から 1100nm までの吸光度を連続測定した。その中から、 248nm 、 266nm 、 308nm 、 355nm 、 532nm 、 1064nm における値を読み取り、以下の関係式より、 $1\mu\text{m}$ 当たりのそれぞれの吸光度を算出した。

$1\mu\text{m}$ 当たりの吸光度＝測定で得られた実際の吸光度／測定膜厚（ μm ）。

[0117] （3）樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度の測定

（3）－1 積層体1における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度の測定

前述の方法にて作製した積層体1の樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表

面に、1 cm×9 cmの短冊状にカットしたカプトンフィルムを、真空ラミネーターを使用して0.1 MPa、25℃で圧着した。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、垂直方向に剥離した。この時のピール強度をデジタルフォースゲージ（日本電産シンポ（株）製、FGJN-5）にて測定した。測定はサンプルを変えて3回行い、その平均値を接着強度とした。

[0118] (3) - 2 積層体2における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度の測定

前述の方法にて作製した積層体2の樹脂膜2上に積層されたダミーチップの表面にダイシングテープ（UDC-1025MC）を貼り付け、引きはがすことで、樹脂膜2からダミーチップを剥がしとった。ダミーチップを剥離した樹脂膜2の表面に、(3) - 1と同様の方法でカプトンフィルムを圧着し、(3) - 1と同様の手法で接着強度を測定した。

[0119] (4) 押し込み硬度H1およびH2の測定

押し込み硬度H1およびH2はナノインデント（Hysitron社製、Triboindenter TI950）を用いて測定した。

[0120] 積層体1の場合は、積層体1を10 mm×10 mmの大きさにカットして測定サンプルを作製した。積層体2の場合は、前述(3)の樹脂膜2の接着強度の測定と同様の方法で、積層体からダミーチップを剥がし取り、樹脂膜2を露出させたサンプルを作製し、さらに10 mm×10 mmの大きさにカットした。

[0121] 作製したサンプルを、接着剤（東亜合成（株）製、アロンアルファ 速効多用途）を介して専用のサンプル固定台に固定し、Berkovich圧子（三角錐ダイヤモンド圧子）を用いて、サンプルの樹脂膜2の表面から樹脂膜1の方向に押し込んだのち、除荷をする押し込み負荷/除荷試験で押し込み硬度H2を測定した。

[0122] 押し込み硬度H1の測定は、上述の方法で積層体2から半導体素子を取り

除いた状態で、さらに樹脂膜2をドライエッチングで除去して、樹脂膜1の表面を露出させた状態で実施した。樹脂膜2のエッチングには、 O_2 ガスを用い、あらかじめ測定箇所とは異なる部位で、ドライエッチングを実施し、樹脂膜2のエッチングレートを算出した。その結果に基づいて樹脂膜2のエッチング時間を決定しエッチングを行った。その後、ATR-IR (BRUKER製、INVENIO S)によって樹脂膜の表面の成分を分析し、樹脂膜2の成分が検出されなくなることで樹脂膜2の除去を確認した。

- [0123] 上記の方法で樹脂膜2を取り除いたサンプルについて、同様に10mm×10mmの大きさにカットし、樹脂膜1の表面からレーザー透過性を有する基板1の方向に押し込んだのち、除荷をする押し込み負荷／除荷試験で押し込み硬度H1を測定した。測定条件を以下に示す。

〔測定条件〕

測定時の環境：25±2℃、大気

測定周波数：100Hz

測定方法：連続剛性測定法。

得られた荷重－押し込み深さ線図から、下地基板の影響のない範囲の押し込み領域の値を用いて押し込み硬度H1および押し込み硬度H2を算出した。

- [0124] (5) 膜厚の測定

積層体2を切断し、断面を走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製、S-4800）で観察し、 t_1 (μm) および t_2 (μm) を測定した。

- [0125] (6) 破断伸度の測定

銅箔に樹脂膜1および2用ワニス进行バーコーターで塗布し、ホットプレートで120℃、3分間プリベークし、さらに後述の表2に示す温度と時間で加熱硬化させ、銅箔上に膜厚10μmの樹脂膜1を作製した。次に得られた樹脂膜1および2の積層銅箔の銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、樹脂膜1および樹脂膜2の単膜を得た。得られた単膜を幅1.5cm、長さ2cmの短冊状に切断し、伸度測定用のサンプルを作製した。サンプルは、

テンシロンRTM-100（（株）オリエンテック製）を用いて、室温23.0℃、湿度45.0%RH下で引張速度50mm/分で引っ張り、室温23.0℃における破断伸度の測定を行なった。測定は、1検体につき10枚の短冊について行ない、それぞれの結果における上位5点の平均値を求めた。

[0126] （7）熱分解温度の測定

伸度の測定で用いた樹脂膜2の単膜を250℃で30分熱処理した上で、約15mgをアルミ製標準容器に詰め、熱重量分析装置（島津製作所（株）製、TGA-50）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。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%重量減少温度とした。

[0127] （8）半導体チップの転写試験

（8）-1 転写用対向基板の作製

厚み0.5mmのアライメントマーク付き4インチ無アルカリガラス基板（コーニング製イーグルXG）に、ポリジメチルシロキサンをトルエンで希釈して、ポリジメチルシロキサンとトルエンの重量比が1:9になるように調整した希釈液を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレートで120℃、3分間加熱硬化させ、ガラス基板上に粘着層を形成した。熱硬化後の粘着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、粘着層の膜厚が20μmの対向基板を作製した。

[0128] （8）-2 半導体素子の転写

続いて、レーザー光源、前述の方法で作製した積層体2、対向基板をこの順に配置した。この際、積層体のダミーチップが保持されている面と、対向基板の粘着層が形成させている面を、ダミーチップ表面と粘着層表面の間隔が50μmになるよう向かい合わせて保持した。積層体と、対向基板はそれぞれのアライメントマークで位置合わせを行った。レーザー光のスポットサイズは、スリットにより120μm×220μmの角型に調整し、レーザー

光のスポットの中央にダミーチップ1個が配置されるようにレーザー光源と積層体の位置を調整することで、隣接するダミーチップにはレーザー光が当たらないようにした。

[0129] レーザー光照射位置に配置されたダミーチップに対して波長248nm、266nm、208nm、355nm、536nmまたは1064nmのレーザー光を150mJ/cm²～400mJ/cm²の間で、50mJ/cm²ずつエネルギー密度を変えながら照射を行った。各エネルギー密度において、3個のダミーチップの転写試験を実施した。

[0130] (8) - 3 転写性の評価

レーザー光照射後の対向基板を観察し、3個のダミーチップを基板2への転写を確認できたダミーチップの個数を計測した。また、対向基板に転写されたダミーチップを顕微鏡で確認し、各レーザー光のエネルギー密度において、チップの破損が一つもない場合は、チップ破損なし、割れ、かけ、ひびのあるチップが一つでも観察された場合はチップ破損ありと評価した。

[0131] (8) - 4 位置精度の評価

転写後の対向基板上における半導体素子の位置を対向基板のアライメントマークから算出し、積層体2における位置と比較した。各エネルギー密度でそれぞれ3個ずつ転写を実施した中で、もっとも位置ずれの大きいチップについて、位置精度を以下のように判断した。X軸方向に±5μm未満、かつY軸方向に±5μm未満の範囲での位置ずれの場合は、位置精度をA、X軸方向に±10μm以上、もしくはY軸方向に±10μm以上の範囲の場合は位置精度をCとし、その間の範囲にずれがある場合は位置精度をBとした。

[0132] (8) - 5 糊残りの評価

レーザー光照射後の転写されたチップを洗浄することなく光学顕微鏡で観察し、ダミーチップの樹脂膜2との接地面について、樹脂膜1、樹脂膜2いずれかの糊残りの面積を確認した。チップ1個当たりの樹脂膜2との接地面の表面積を100%とした場合の、各エネルギー密度において転写ができたチップの、樹脂膜2との接地面における糊残りの面積の平均値を算出した。

この結果、糊残り面積の平均値が0%以上、1%未満の場合は糊残りをA、1%以上、30%未満の場合は糊残りをB、30%以上の場合を、糊残りをCとした。

[0133] (8) - 6 デブリの評価

レーザー光照射後の対向基板を洗浄せずに光学顕微鏡で観察し、転写されたダミーチップ周辺の粘着層表面に観察される1 μ m以上の異物を計測した。各エネルギー密度において、転写ができたチップの平均値を算出し、10個未満の場合、デブリをA、10個以上50個未満の場合デブリをB、50個以上の場合デブリをCとした。また50 μ m以上大きさのデブリが含まれる場合は、デブリの個数によらずCとした。

[0134] (8) - 7 加工マージンの評価

上述の(8) - 3 ~ (8) - 6の評価において、3個のダミーチップを基板2への転写できたもののうち、チップ破損なし、転写の位置精度、糊残り、デブリの評価がAもしくはBになったものについて、そのエネルギー密度における、転写が良好と判断し、転写が良好に行えるエネルギー密度の範囲を評価した。エネルギー範囲が100 mJ/cm²以上であれば加工マージンをA、50 mJ/cm²以上、100 mJ/cm²未満の範囲であれば加工マージンをB、50 mJ/cm²未満であれば加工マージンをCとした。

[0135] (9) 樹脂溶液の固形分の測定方法

後述の方法で製造した、樹脂溶液をアルミカップに約1 gをはかり取り、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。

固形分(重量%) = 加熱後の樹脂の重量(g) / 加熱前の樹脂溶液の重量(g) × 100。

[0136] 以下の製造例に示してある酸二無水物、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 : ピロメリット酸無水物 (ダイセル (株) 製)

BPDA : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (三菱ケミカル (株) 製)

BTDA : 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 (富士フィルム和光純薬 (株) 製)

DIBOC : 二炭酸ジ-tert-ブチル (東京化成工業 (株) 製)

PA : 無水フタル酸 (東京化成工業 (株) 製)

PDA : p-フェニレンジアミン (東京化成工業 (株) 製)

BAHF : 4, 4' - ジヒドロキシ-3, 3' - ジアミノフェニルヘキサフルオロプロパン (メルク (株) 製)

APPS2 : α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (平均分子量 : 860、 $q = 9$ (平均値)) (信越化学工業 (株) 製)

APPS3 : α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (平均分子量 : 1600、 $q = 19$ (平均値)) (信越化学工業 (株) 製)

NMP : 2-メチル-1-ピロリドン (三菱ケミカル (株) 製)

DMIB : N, N-ジメチルイソブチルアミド (三菱ケミカル (株) 製)

CHN : シクロヘキサノン (東洋合成工業 (株) 製)

TPX1291 : カーボンブラック (CABOT製)

BYK21116 : 高分子分散剤 (ビックケミー社製)

JER871 : ダイマー酸変性エポキシ樹脂 (三菱ケミカル (株) 製)

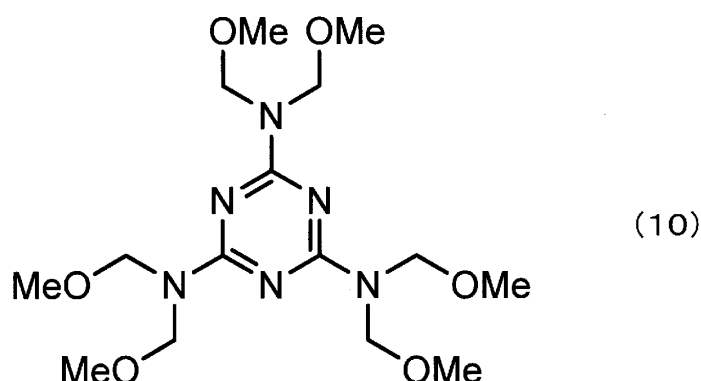
PETG : ペンタエリスリトール系骨格エポキシ樹脂 (昭和電工 (株) 製)

2E4MZ : 2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成工業 (株) 製)

100LM : 以下の構造であらわされるアルコキシメチル基を有する架橋剤。
(株) 三和ケミカル製)

[0137]

[化4]



[0138] 製造例 1 (樹脂膜 1 に含有される樹脂の重合)

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、PDA 11.82 g (0.109 mol)、DMIB 195.8 g をともに仕込み、溶解させた。ここに、攪拌しながらDIBOC 0.48 g (2.19 mmol)、DMIB 26.1 g を混合した溶液を滴下し、40℃で1時間攪拌した。次にBPDA 12.87 g (0.437 mol)、DMIB 13.05 g を添加し、60℃で30分攪拌した。続いて、PMDA 13.83 g (0.063 mol) と、DMIB 13.05 g を添加し、60℃で4時間攪拌し固形分13重量%のポリイミド前駆体PAA-1溶液を得た。PAA-1中の芳香環構造を有するモノマー残基は全モノマー残基100モル%中、99.5モル%である。PAA-1は式(2)の構造を有する樹脂である。

[0139] 製造例 2 (樹脂膜 1 に含有される樹脂の重合)

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、40℃で APPS2 127.5 g (0.150 mol)、NMP 866 g をともに仕込み、溶解させた。ここに、PDA 37.85 g (0.350 mol) とNMP 113.5 g を加えて溶解させた。次にBPDA 73.56 g (0.250 mol) と、BTDA 95.06 g (0.295 mol) をNMP 223.5 g とともに加えた。60℃で4時間反応させて、固形分25重量%のポリイミド前駆体P

AA-2溶液を得た。PAA-2中の芳香族環構造を有するモノマー残基は前モノマー残基100モル%中85モル%である。PAA-2は式(2)かつ式(5)の構造を有する樹脂である。

[0140] 製造例3 (樹脂膜2に含有される樹脂の重合)

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 344.0g (0.40mol)、APPS3 37.50g (0.025mol)、BAHF 27.47g (0.075mol)をCHN 481.4gと共に仕込み、溶解させた後、PA 14.81g (0.10mol)とCHN 20.00gを添加し、60℃で15分攪拌した。続いて、PMDA 97.61g (0.45mol)とCHN 20.00gを添加し、60℃で1時間攪拌し、続いて145℃に昇温して4時間反応させて、固形分50重量%のポリイミドシロキサンPIS-1溶液を得た。PIS-1中の柔軟構造を有するモノマー残基は前モノマー残基100モル%中、43モル%である。PIS-1は式(1)かつ式(5)の構造を有する樹脂である。

[0141] 製造例4 (樹脂膜2に含有される樹脂の重合)

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 254.56g (0.296mol)、APPS3 28.68g (0.019mol)、BAHF 20.33g (0.056mol)をCHN 310.56gと共に仕込み、溶解させた後、PA 16.44g (0.111mol)とCHN 38.82gを添加し、60℃で15分攪拌した。続いて、PMDA 68.20g (0.312mol)とCHN 38.82gを添加し、60℃で1時間攪拌し、続いて145℃に昇温して4時間反応させて、固形分50重量%のポリイミドシロキサンPIS-2溶液を得た。PIS-2中の柔軟構造を有するモノマー残基は全モノマー残基100モル%中、40モル%である。PIS-2は式(1)かつ式(5)の構造を有する樹脂である。

製造例5 (樹脂膜2に含有される樹脂の重合)

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、40℃で エラスマー650P 39.04 g (0.033 mol)、NMP 131.69 g をともに仕込み、溶解させた。ここに、PDA 8.25 g (0.076 mol) と NMP 16.42 g を加えて溶解させた。次にBPDA 15.87 g (0.054 mol) と、BTDA 17.39 g (0.054 mol) を NMP 16.42 g とともに加えた。60℃で4時間反応させて、固形分30重量%のポリイミド前駆体PAA-3溶液を得た。PAA-3中の芳香環構造を有するモノマー残基は全モノマー残基100モル%中、84.9モル%である。PAA-3は式(2)かつ式(7)の構造を有する樹脂である。

[0142] 製造例6 (樹脂膜1に含有されるカーボンブラック分散液の作製)

文献(特許第3120476号公報)記載の方法により、メチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体(重量比30/40/30)を合成後、グリシジルメタクリレート40重量部を付加させ、精製水で再沈、濾過、乾燥することにより、平均分子量(Mw)40,000、酸価110 (mg KOH/g) のアクリルポリマー(P-1)粉末を得た。TPX1291 400 g にアクリル樹脂(P-1)のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40重量%溶液 187.5 g、高分子分散剤(BYK 21116; ビックケミー社製; 62.5 g) 及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(890 g) をタンクに仕込み、ホモキサー(特殊機化製)で1時間攪拌し、予備分散液1を得た。その後、0.10 mm φ ジルコニアビーズ(東レ製)を70%充填した遠心分離セパレーターを具備した、ウルトラアペックスミル(寿工業製)に予備分散液2を供給し、回転速度8 m/s で2時間分散を行い、固形分濃度25重量%、顔料/樹脂(重量比)=80/20のカーボンブラック顔料分散液Bk-1を得た。

[0143] 実施例1~23、比較例1~2

製造例1~5で得られた樹脂溶液に、表1の内容に従って製造性6で得られたカーボンブラック分散液や添加剤および溶媒を混合・攪拌し、樹脂膜1

および樹脂膜 2 用のワニスを作製した。ワニスは孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ の PTFE フィルターでろ過を行った。これらのワニスを用い、前述の方法で積層体を作製した。作製した積層体の詳細と各種評価結果について、表 2 ～表 5 にまとめた。

[0144]

[表1]

用途	ワニス名	樹脂溶液		添加剤			溶剤
		種類 重量	樹脂に含有 する特定構造	種類 重量	種類 重量	種類 重量	
樹脂膜1 形成用	ワニス1-1	PAA-1 3.85g	式(2)	-	-	-	NMP 6.15g
	ワニス1-2	PAA-2 6.00g	式(2) 式(5)	-	-	-	NMP 4.00g
	ワニス1-3	PAA-2 10.00g	式(2) 式(5)	-	-	-	-
	ワニス1-4	PAA-1 6.73g	式(2)	Bk-1 0.50g	-	-	NMP 2.77g
樹脂膜2 形成用	ワニス2-1	PIS-1 3.28g	式(1) 式(5)	JER871 0.33g	100LM 0.02g	2E4MZ 0.02g	CHN 6.36g
	ワニス2-2	PIS-2 3.58g	式(1) 式(5)	JER871 0.18g	100LM 0.02g	2E4MZ 0.02g	CHN 6.21g
	ワニス2-3	PIS-2 7.14g	式(1) 式(5)	JER871 0.36g	100LM 0.04g	2E4MZ 0.04g	CHN 2.43g
	ワニス2-4	PIS-2 7.14g	式(1) 式(5)	PETG 0.36g	100LM 0.04g	2E4MZ 0.04g	CHN 2.43g
	ワニス2-5	PIS-2 6.84g	式(1) 式(5)	PETG 0.51g	100LM 0.03g	2E4MZ 0.03g	CHN 2.58g
	ワニス2-6	PIS-2 8.00g	式(1) 式(5)	-	-	-	CHN 2.00g
	ワニス2-7	PAA-3 5.00g	式(2) 式(7)	-	-	-	NMP 5.00g
	ワニス2-8	PAA-3 5.00g	式(2) 式(7)	-	-	-	NMP 5.00g

[0145]

[表2-1]

【表2-1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
レーザー透過性基板1	種類	—	—	—	—	—	—
	ワニス	—	—	—	—	—	—
樹脂膜1の物性	成膜条件	℃/分	℃/分	℃/分	℃/分	℃/分	℃/分
	248nmの吸光度/μm	—	—	—	—	—	—
	266nmの吸光度/μm	—	—	—	—	—	—
	308nmの吸光度/μm	—	—	—	—	—	—
	355nmの吸光度/μm	—	—	—	—	—	—
	532nmの吸光度/μm	—	—	—	—	—	—
	1064nmの吸光度/μm	—	—	—	—	—	—
	破断強度	%	%	%	%	%	%
樹脂膜2の物性	t1	μm	μm	μm	μm	μm	μm
	ワニス	—	—	—	—	—	—
	成膜条件	℃/分	℃/分	℃/分	℃/分	℃/分	℃/分
	破断強度	%	%	%	%	%	%
	t2	μm	μm	μm	μm	μm	μm
	1%重量減少温度	℃	℃	℃	℃	℃	℃
	積層体1における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度	N/cm	N/cm	N/cm	N/cm	N/cm	N/cm
	積層体2における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度	N/cm	N/cm	N/cm	N/cm	N/cm	N/cm
積層体の物性	押し込み硬度H1	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
	押し込み硬度H2	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
	H1>H2の是非	—	—	—	—	—	—
	(t1+t2)	μm	μm	μm	μm	μm	μm
	t1/t2	—	—	—	—	—	—
	積層でできたチップの個数	個	個	個	個	個	個
	チップの接着結果	—	—	—	—	—	—

[0146]

[表2-2]

【表2-2】		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
レーザ透過性基板1	種類	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス
樹脂膜1の物性	ワニス	ワニス1-2	ワニス1-2	ワニス1-1	ワニス1-1	ワニス1-1	ワニス1-1
	成膜条件	180/30	180/30	500/60 (窒素雰囲気下)	250/30	500/10 (窒素雰囲気下)	250/30
	248nmの吸光度/μm	2.45	2.45	4.53	4.49	4.49	4.53
	266nmの吸光度/μm	2.09	2.09	4.79	4.81	4.66	4.79
	308nmの吸光度/μm	2.61	2.61	3.59	3.65	3.46	3.59
	355nmの吸光度/μm	1.68	1.68	1.90	1.92	1.83	1.90
	532nmの吸光度/μm	0.00	0.00	0.05	0.06	0.04	0.05
樹脂膜2の物性	1064nmの吸光度/μm	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03
	破断伸度	%	%	28	12	3.0	10
	t1	μm	μm	2.0	2.0	2.0	2.0
	ワニス	ワニス2-2	ワニス2-2	ワニス2-2	ワニス2-2	ワニス2-2	ワニス2-2
	成膜条件	180/10	180/10	180/10	180/10	180/10	180/10
	破断伸度	%	%	1,200	1,200	1,200	1,200
	t2	μm	μm	5.0	5.0	5.0	5.0
積層体の物性	1%重量減少温度	℃	℃	285	285	285	285
	積層体1における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接合強度	N/cm	0.07	0.05	0.07	0.07	0.07
	積層体2における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接合強度	N/cm	0.07	0.05	0.07	0.07	0.07
	押し込み硬度H1	MPa	3.8	3.8	1,150	950	56
	押し込み硬度H2	MPa	2.0	2.3	2.0	2.0	2.0
	H1>H2の是非		該当	該当	該当	該当	該当
	(t1+t2)	μm	7.0	2.5	7.0	7.0	7.0
チップの検査結果	t1/t2	—	4.0	0.40	0.40	0.40	0.40
	積層でできたチップの個数	個	98	95	98	95	98
	積層でできたチップの中で破損していないチップの個数	個	98	95	98	95	98

[0147]

[表3-1]

【表3-1】		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
レーザ透過性基板1	種類	—	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス	石英
	ワニス	—	ワニス1-1	ワニス1-1	ワニス1-1	ワニス1-1	ワニス1-1	ワニス1-1
樹脂膜1の物性	成膜条件	℃/分	250/30	250/30	250/30	250/30	250/30	250/30
	248nmの吸光度/μm	—	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53
	266nmの吸光度/μm	—	4.79	4.79	4.79	4.79	4.79	4.79
	308nmの吸光度/μm	—	3.59	3.59	3.59	3.59	3.59	3.59
	355nmの吸光度/μm	—	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
	532nmの吸光度/μm	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	1064nmの吸光度/μm	—	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	破断伸度	%	10	10	10	10	10	10
	t1	μm	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ワニス	—	ワニス2-7	ワニス2-7	ワニス2-4	ワニス2-1	ワニス2-1	ワニス2-1
樹脂膜2の物性	成膜条件	℃/分	180/10	250/10	180/10	180/10	225/10	225/10
	破断伸度	%	80	120	550	900	500	500
	t2	μm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	1%重量減少温度	℃	285	285	285	290	369	369
	樹脂体1における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度	N/cm	0.03	0.03	0.06	0.04	0.06	0.06
	樹脂体2における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度	N/cm	0.03	0.03	0.06	0.04	0.06	0.06
	樹脂体の物性	押し込み硬度H1	330	330	330	330	330	330
	押し込み硬度H2	MPa	16	43	2.2	2.1	2.3	2.3
	H1>H2の該非	μm	該当	該当	該当	該当	該当	該当
	(t1+t2)	μm	7.0	7.0	7.0	7.0	10	7.0
チップの積層結果	t1/t2	—	0.40	0.40	0.40	0.40	1.0	0.40
	積層できたチップの個数	個	90	90	96	97	97	96
	積層できたチップの中で、破損していないチップの個数	個	90	88	96	97	97	96

[0148]

[表3-2]

【表3-2】		実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例1	比較例2
レーザ透過性基準1	種類	—	石英	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス	無アルカリガラス
	ワニス	ワニス1-1	ワニス1-1	ワニス1-4	ワニス1-4	ワニス1-2	ワニス1-2
樹脂膜1の物性	成膜条件	250/30	250/30	250/30	250/30	180/30	180/30
	248nmの吸光度/μm	4.53	4.53	5.10	5.10	2.45	2.45
	266nmの吸光度/μm	4.79	4.79	5.33	5.33	2.09	2.09
	308nmの吸光度/μm	3.59	3.59	4.42	4.42	2.61	2.61
	355nmの吸光度/μm	1.90	1.90	2.19	2.19	1.68	1.68
	532nmの吸光度/μm	0.05	0.05	0.46	0.46	0.00	0.00
	1064nmの吸光度/μm	0.03	0.03	0.42	0.42	0.00	0.00
	破断伸度	%	10	10	10	1.5	1.5
	t1	μm	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ワニス	ワニス2-1	ワニス2-1	ワニス2-1	ワニス2-1	ワニス2-5	ワニス2-6
樹脂膜2の物性	成膜条件	225/10	225/10	225/10	225/10	180/10	180/10
	破断伸度	%	500	500	500	1,020	1,500
	t2	μm	5.0	5.0	5.0	30	30
	1%重量減少温度	℃	369	369	369	280	290
	樹脂膜1における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度	N/cm	0.06	0.06	0.08	0.01	0.36
樹脂膜の物性	樹脂膜2における樹脂膜2の、樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度	N/cm	0.06	0.06	0.08	0.01	0.36
	押し込み硬度H1	MPa	330	330	330	3.8	3.8
	押し込み硬度H2	MPa	2.3	2.3	2.2	1.6	0.5
	H1>H2の該非		該当	該当	該当	該当	該当
	(t1+t2)	μm	7.0	7.0	7.0	32	32
チップの積層結果	t1/t2	—	0.40	0.40	0.40	0.07	0.07
	積層できたチップの個数	個	97	98	98	0	100
	積層できたチップの中で破損していないチップの個数	個	96	97	97	0	100

[表4-1]

【表4-1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
レーザー光の波長	nm	355	355	355	355	355	355
	転写チップ個数	1	0	1	2	2	2
150	チップ破損	なし	評価なし	なし	なし	なし	なし
	位置精度	C		C	C	B	C
	糊残り	B		C	C	C	B
	デブリ	B		B	B	B	B
200	転写チップ個数	2	1	2	2	3	3
	チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	位置精度	C	C	B	B	A	A
	糊残り	B	B	B	B	B	B
250	デブリ	B	B	B	B	B	B
	転写チップ個数	3	3	3	3	3	3
	チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	位置精度	B	A	B	B	A	A
300	糊残り	B	B	B	B	B	B
	デブリ	B	B	B	B	B	B
	転写チップ個数	3	3	3	3	3	3
	チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし
350	位置精度	B	B	B	B	B	A
	糊残り	B	B	B	B	B	B
	デブリ	B	B	B	B	B	B
	転写チップ個数	3	3	3	3	3	3
400	チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	位置精度	B	B	B	B	A	A
	糊残り	B	C	B	B	B	B
	デブリ	C	C	C	B	B	B
加エマージン	転写チップ個数	3	3	3	3	3	3
	チップ破損	あり	あり	あり	あり	あり	なし
	位置精度	B	B	B	B	A	A
	糊残り	B	C	C	C	B	B
mJ/cm ²	デブリ	C	C	C	C	C	B
		250 ~300	250 ~300	200 ~300	200 ~350	200 ~350	200 ~400
評価		B	B	A	A	A	A

[0150]

[表4-2]

【表4-2】													
チップ 転写結果	レーザー光の波長	nm	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12					
			355	355	355	355	355	355					
150		転写チップ個数	2	2	3	3	3	355	355				
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし				
		位置精度	B	B	B	B	B	B	B				
		糊残り	A	A	A	A	A	A	A				
		デブリ	A	A	A	A	A	A	A				
200		転写チップ個数	3	3	3	3	3	3	3				
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし				
		位置精度	A	B	B	A	A	A	A				
		糊残り	B	A	B	A	B	B	B				
		デブリ	B	B	B	A	B	B	B				
250		転写チップ個数	3	3	3	3	3	3	3				
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし				
		位置精度	B	B	A	A	A	A	A				
		糊残り	B	B	B	B	B	B	B				
		デブリ	B	B	B	B	B	B	B				
300	レーザー光の照射 エネルギー密度 (mJ/cm ²)	転写チップ個数	3	3	3	3	3	3	3				
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし				
		位置精度	B	B	A	A	A	A	A				
		糊残り	B	B	B	B	B	B	B				
		デブリ	B	B	B	B	B	B	B				
350		転写チップ個数	3	3	3	3	3	3	3				
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし				
		位置精度	A	A	A	A	A	A	A				
		糊残り	B	B	B	A	B	B	B				
		デブリ	B	A	B	B	B	B	B				
400		転写チップ個数	3	3	3	3	3	3	3				
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし				
		位置精度	A	A	A	A	A	A	A				
		糊残り	B	A	B	B	A	B	B				
		デブリ	B	B	B	B	B	B	B				
mJ/cm ²	加エマージン		150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400					
		評価	A	A	A	A	A	A	A				

[0151]

[表5-1]

【表5-1】												
チップ 転写結果	レーザー光の波長	nm	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19			
			355	355	355	355	355	355	355			
レーザー光の照射 エネルギー密度 (mJ/cm ²)	150	転写チップ回数	3	3	3	3	3	3	266			
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし			
		位置精度	B	B	B	B	B	B	A			
		網残り	A	A	A	A	A	A	A			
	200	デブリ	A	A	A	A	A	A	A			
		転写チップ回数	3	3	3	3	3	3	3			
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし			
		位置精度	A	A	A	A	A	A	A			
	250	網残り	A	A	A	A	A	A	A			
		デブリ	A	A	A	A	A	A	A			
		転写チップ回数	3	3	3	3	3	3	3			
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし			
チップ 転写結果	300	位置精度	A	A	A	A	A	A	A			
		網残り	A	A	A	A	A	A	A			
		デブリ	A	A	A	A	A	A	A			
		転写チップ回数	3	3	3	3	3	3	3			
	350	チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし			
		位置精度	A	A	A	A	A	A	A			
		網残り	A	A	A	A	A	A	A			
		デブリ	B	A	A	A	A	A	A			
	400	転写チップ回数	3	3	3	3	3	3	3			
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし			
		位置精度	A	A	A	A	A	A	A			
		網残り	A	A	A	A	A	A	A			
加エマージン	mJ/cm ² 評価	デブリ	C	B	B	B	B	A	A			
		網残り	B	B	B	B	B	B	A			
		位置精度	B	B	B	B	B	B	A			
		チップ破損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし			
加エマージン	mJ/cm ² 評価	デブリ	150 ~350	150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400			
		網残り	150 ~350	150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400			
		位置精度	A	A	A	A	A	A	A			
		チップ破損	A	A	A	A	A	A	A			

[0152]

[表5-2]

レーザー光の波長		nm	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例1	比較例2
チップ 転写結果	150	転写チップ個数	3	3	3	1,064	樹脂層2以上にチップを積層できなかったため評価なし	355
		チップ破損	なし	なし	なし	3		0
		位置精度	A	A	B	B		転写できなかつたため未評価
		糊残り	A	B	A	A		
	デブリ	A	A	A	A	0		
	転写チップ個数	3	3	3	3			
	200	チップ破損	なし	なし	なし	なし		転写できなかつたため未評価
		位置精度	A	A	B	B		
		糊残り	A	A	A	A		
		デブリ	A	A	A	A		
	250	転写チップ個数	3	3	3	3		転写できなかつたため未評価
		チップ破損	なし	なし	なし	なし		
位置精度		A	A	B	B			
糊残り		A	A	A	A			
300	デブリ	A	A	A	A	樹脂層2以上にチップを積層できなかったため評価なし	0	
	転写チップ個数	3	3	3	3			
	チップ破損	なし	なし	なし	なし			
	位置精度	A	A	A	B			
350	糊残り	A	A	A	A	転写できなかつたため未評価		
	デブリ	A	A	A	A			
	転写チップ個数	3	3	3	3			
	チップ破損	なし	なし	なし	なし			
400	位置精度	A	A	A	A	転写できなかつたため未評価		
	糊残り	A	A	A	A			
	デブリ	B	A	A	A			
	転写チップ個数	3	3	3	3			
チップ 転写結果	400	チップ破損	なし	なし	なし	なし	1	
		位置精度	A	A	A	A	あり	
		糊残り	A	B	A	A	C	
		デブリ	A	A	A	A	C	
加工マーキング	mJ/cm ²	B	A	A	A	未評価	<50	
		150 ~400	150 ~400	150 ~400	150 ~400	C		
評価			A	A	A	A	C	

符号の説明

- [0153] 1 1 レーザー透過性を有する基板 1
- 1 2 樹脂膜 1
 - 1 3 樹脂膜 2
 - 1 4 半導体素子
 - 1 5 支持体
 - 1 6 仮接着剤
 - 1 7 結晶成長用基板
 - 1 8 半導体基板
 - 2 1 基板 2
 - 3 1 レーザー
 - 4 1 圧着装置
 - 5 1 フォトマスク
 - 1 1 0 積層体 1
 - 1 2 0 積層体 2
 - 1 3 0 半導体素子が仮接着された基板
 - 1 4 0 半導体素子付き基板

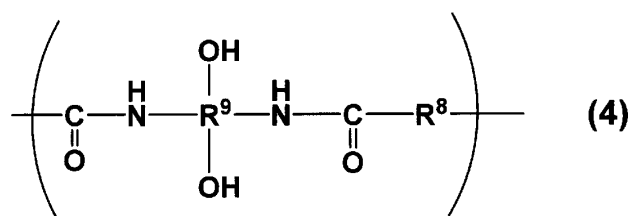
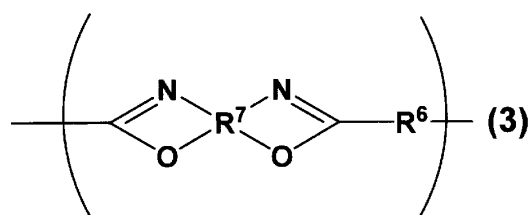
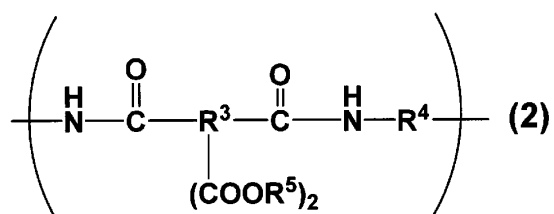
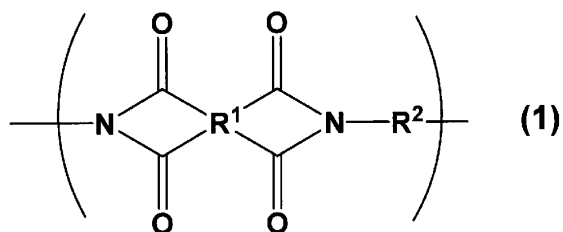
請求の範囲

- [請求項1] レーザー透過性を有する基板1と、樹脂膜1、樹脂膜2がこの順に積層された積層体であって、
該樹脂膜1の、200～1100nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μ m換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であり、
該樹脂膜2の、該樹脂膜1側と反対側の表面の接着強度が0.02N/cm以上、0.3N/cm以下を満たす、積層体。
- [請求項2] レーザー透過性を有する基板1と、樹脂膜1、樹脂膜2、半導体素子がこの順に積層された積層体であって、
該樹脂膜1の、200～1100nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μ m換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下であり、
該樹脂膜2と該半導体素子とが接する面の接着強度が0.02N/cm以上、0.3N/cm以下を満たす、積層体。
- [請求項3] 前記樹脂膜1の、248nm、266nm、308nm、355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μ m換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下である、請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記樹脂膜1の、248nm、266nmおよび355nmのいずれかの波長における膜厚1.0 μ m換算時の吸光度が0.4以上、5.0以下である、請求項1～3のいずれかに記載の積層体。
- [請求項5] 前記樹脂膜2側から前記基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度H2が、2MPa以上、500MPa以下であって、積層体から前記樹脂膜2を取り除いた状態で、前記樹脂膜1側から前記基板1側へ押し込むことで測定した押し込み硬度H1に対して、 $H1 > H2$ を満たす、請求項1～4のいずれかに記載の積層体。
- [請求項6] 前記樹脂膜1の膜厚を $t1$ (μ m)、前記樹脂膜2の膜厚を $t2$ (μ m)としたときに、 $(t1 + t2)$ が1.0 μ m以上、30 μ m以下であって、 $t1 / t2$ が0.1以上、5.0以下である、請求項1～

5 のいずれかに記載の積層体。

- [請求項7] 前記樹脂膜 1 の破断伸度が、2.0%以上、30%以下である、請求項 1～6 のいずれかに記載の積層体。
- [請求項8] 前記樹脂膜 1 側から前記基板 1 側へ押し込むことで測定した押し込み硬度 H1 が、50MPa 以上、1000MPa 以下である、請求項 1～7 のいずれかに記載の積層体。
- [請求項9] 前記樹脂膜 2 の破断伸度が、100%以上、1000%以下である、請求項 1～8 のいずれかに記載の積層体。
- [請求項10] 前記樹脂膜 1 が、式(1)の構造を有するポリイミド、式(2)の構造を有するポリイミド前駆体、式(3)の構造を有するポリベンゾオキサゾール、式(4)の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、および、それらの共重合体からなる群より選択される 1 種類以上を含有する、請求項 1～9 のいずれかに記載の積層体。

[化1]

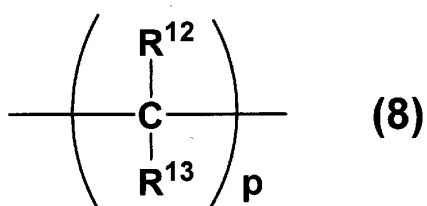
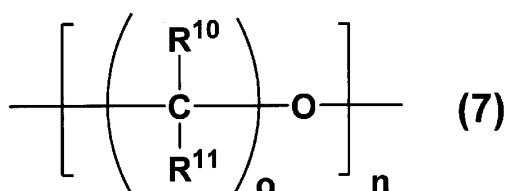
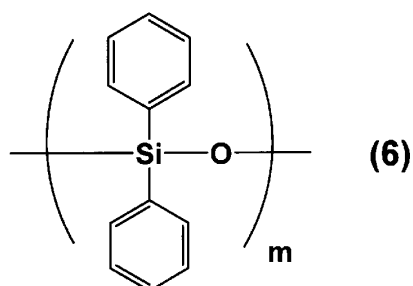
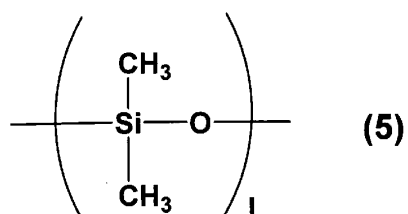


(式(1)～式(4)中、R¹、R³、R⁷およびR⁹はそれぞれ独立に炭素数6～40の4価の有機基を表し、R²、R⁴、R⁶およびR⁸はそれぞれ独立に炭素数2～40の2価の有機基を表す。R⁵は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

[請求項11] 前記樹脂膜2に含有される樹脂が、式(5)で表されるジメチルシロキサン構造、式(6)で表されるジフェニルシロキサン構造、式(7

) で表されるアルキレングリコール構造、および、式 (8) で表されるアルキレン構造からなる群より選択されるいずれか 1 種類以上の構造を有する、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の積層体。

[化2]



(式 (5) ～ 式 (8) 中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 20 の 1 価の有機基を表す。l、m、n はそれぞれ独立に 4 ～ 40 の整数を表す。p は 10 ～ 40 の整数を表す。o は 1 ～

16の整数を表す。)

- [請求項12] 前記樹脂膜2に含有される樹脂がポリイミドシロキサンである、請求項1～11に記載の積層体。
- [請求項13] 前記樹脂膜2が、架橋剤を含有する、請求項1～12のいずれかに記載の積層体。
- [請求項14] 前記樹脂膜2の1%重量減少温度が、300℃以上である、請求項1～13のいずれかに記載の積層体。
- [請求項15] 請求項2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面と、基板2を対向させる工程と、続いて積層体のレーザー透過性を有する基板1側からレーザー光を照射して、半導体素子を基板2へ転写する工程を有する、半導体装置の製造方法。
- [請求項16] 前記レーザー光が、248nm、266nm、308nm、355nm、532nmおよび1064nmのいずれかの波長のレーザー光を有する、請求項15に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項17] 前記基板2が回路基板である、請求項15または16に記載の半導体装置の製造方法。