

明 細 書

発明の名称：

積層体、積層体の製造方法、及び半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、積層体の製造方法、及び半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来２次元的な平面方向に集積してきた半導体ウエハは、より一層の集積化を目的に平面を更に３次元方向にも集積（積層）する半導体集積技術が求められている。この３次元積層はシリコン貫通電極（TSV：through silicon via）によって結線しながら多層に集積していく技術である。多層に集積する際に、集積されるそれぞれのウエハは形成された回路面とは反対側（即ち、裏面）を研磨によって薄化し、薄化された半導体ウエハを積層する。

薄化前の半導体ウエハ（ここでは単にウエハとも呼ぶ）を、研磨装置で研磨するために支持体に接着される。

その際の接着は研磨後に容易に剥離されなければならないため、仮接着と呼ばれる。この仮接着は支持体から容易に取り外されなければならない、取り外しに大きな力を加えると薄化された半導体ウエハは、切断されたり変形することがあり、そのようなことが生じないように、容易に取り外される。しかし、半導体ウエハの裏面研磨時に研磨応力によって外れたりずれたりすることは好ましくない。従って、仮接着に求められる性能は研磨時の応力に耐え、研磨後に容易に取り外されることである。

例えば研磨時の平面方向に対して高い応力（強い接着力）を持ち、取り外し時の縦方向に対して低い応力（弱い接着力）を有する性能が求められる。

[0003] このような接着プロセスとして、半導体ウエハであるウエハ（１）と支持体である支持層（６）との間に、ウエハ（１）側から、シリコン油

層と、プラズマポリマー層である分離層（４）と、部分的に硬化された又は硬化性エラストマー材料の層（５）とを有し、エラストマー材料が完全に硬化された後の支持層システムと分離層（４）との間の接着結合がウエハー（１）と分離層（４）との間の接着結合より大きい、ウエハー支持構造体が提案されている（例えば、特許文献１の実施例参照）。

[0004] 半導体ウエハーを薄化した後、薄化された半導体ウエハーを支持体から取り外す際、取り外しに大きな力を必要とせず、半導体ウエハーを支持体から容易に取り外しできる技術は常に求められている。

また、半導体ウエハーは、例えば金属の導電性材料からなるバンプボールを介して半導体チップと電氣的に接続しており、このようなバンプボールを備えるチップを用いることで、半導体パッケージングの小型化が図られている。

銅やスズといった金属からなるバンプボールは、半導体基板を加工する過程等において加わる加熱、圧力等の外部からの負荷によって損傷又は変形し、まうことがあり、昨今の半導体分野の進展に伴い、このような加熱や圧力による変形を軽減又は防止できる技術は常に求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特許第５３３５４４３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、前述の事情に鑑みてなされたものであって、半導体基板と支持基板とを容易に剥離でき、かつバンプの変形を抑制できる接着層を有する積層体、及び当該積層体を用いた半導体基板の製造方法、並びに、当該積層体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前述の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、以下の

要旨を有する本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] バンプ付き半導体基板と、支持基板と、前記バンプ付き半導体基板に接するように形成された保護用接着層と、前記保護用接着層と前記支持基板との間に形成された剥離用接着層とを備える積層体であって、

前記保護用接着層は、保護用接着剤組成物から形成され、前記保護用接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分(A)を含み、硬化反応を起こさない剥離剤成分(B)を含まず、

前記剥離用接着層は、剥離用接着剤組成物から形成され、前記剥離用接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分(A)と、硬化反応を起こさない剥離剤成分(B)とを含む、積層体。

[2] 前記保護用接着層中に含有される前記成分(A)が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(a1)と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン(a2)と、白金族金属系触媒(A2)とを含有し、

前記剥離用接着層中に含有される前記成分(A)が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(a1)と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン(a2)と、白金族金属系触媒(A2)とを含有する、

[1] に記載の積層体。

[3] 前記剥離用接着層中に含有される前記剥離剤成分(B)が、変性されていてもよいポリジメチルシロキサンである[1]又は[2]に記載の積層体。

[4] [1]～[3]のいずれかに記載の積層体における前記半導体基板が加工される工程と、

前記保護用接着層と前記剥離用接着層とが離されることによって、前記支持基板と加工された前記半導体基板とが離される工程と、を含む、半導体基板の製造方法。

〔５〕前記加工される工程が、前記半導体基板の前記バンプが存在する面と反対側の面を研磨し、前記半導体基板を薄くする処理を含む、〔４〕に記載の半導体基板の製造方法。

〔６〕〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の積層体を製造する、積層体の製造方法であって、

前記半導体基板の前記バンプが存在する面上に、前記保護用接着剤組成物を塗布することにより、保護用接着剤塗布層を形成する保護用接着剤塗布層形成工程と、

前記保護用接着剤塗布層を加熱し、前記保護用接着層を形成する保護用接着層形成工程と、

前記支持基板上に前記剥離用接着剤組成物を塗布するか、又は前記保護用接着層上に前記剥離用接着剤組成物を塗布することにより、剥離用接着剤塗布層を形成する剥離用接着剤塗布層形成工程と、

前記剥離用接着剤塗布層と前記保護用接着層が接し、かつ前記剥離用接着剤塗布層と前記支持基板が接した状態で、前記剥離用接着剤塗布層を加熱し、前記剥離用接着層を形成する剥離用接着層形成工程と、
を含む、積層体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、半導体基板と支持基板とを容易に剥離でき、かつバンプの変形を抑制できる接着層を有する積層体、及び当該積層体を用いた半導体基板の製造方法、並びに、当該積層体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]積層体の一例の概略断面図である。

[図2A]積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図（その１）である。

[図2B]積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図（その２）である。

[図2C]積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための

図（その３）である。

[図2D]積層体の製造及び薄化ウェハの製造を行う一態様を説明するための図（その４）である。

[図2E]積層体の製造及び薄化ウェハの製造を行う一態様を説明するための図（その５）である。

[図2F]積層体の製造及び薄化ウェハの製造を行う一態様を説明するための図（その６）である。

[図2G]積層体の製造及び薄化ウェハの製造を行う一態様を説明するための図（その７）である。

[図2H]積層体の製造及び薄化ウェハの製造を行う一態様を説明するための図（その８）である。

発明を実施するための形態

[0011] （積層体）

本発明の積層体は、支持基板と、半導体基板と、保護用接着層と、剥離用接着層とを有する。

半導体基板は、支持基板側にバンプを有する。

保護用接着層は、支持基板と半導体基板との間に介在する。

保護用接着層は、半導体基板と接する。

剥離用接着層は、支持基板と保護用接着層との間に介在する。

剥離用接着層は、好ましくは支持基板及び保護用接着層に接する。

積層体は、積層体における半導体基板の加工後に支持基板と半導体基板とが離される用途に用いられる。

[0012] 積層体において、保護用接着層が半導体基板と接して形成されていることで、加工された半導体基板を製造する際に、バンプが変形することを抑制できる。これは、半導体基板を加工する際の熱及び圧力によって溶融又は変形しやすいバンプが、溶融及び変形しにくい保護用接着層によって保護される結果、その形状が保持されるためと考えられる。

また、積層体において、剥離用接着層が支持基板と保護用接着層との間に

形成されているので、支持基板と半導体基板とを離す際に、基板に過度の負荷をかけることなく、2つの基板を良好に分離できる。これは、後述の通りに剥離用接着層が剥離剤成分を含んでいることから、基板同士を分離する際に、選択的に、剥離用接着層内部又は剥離用接着層とそれと隣接する層若しくは基板との界面での剥離を良好に実現できる結果、基板への過度の負荷を回避できるためと考えられる。

[0013] <支持基板>

支持基板としては、半導体基板が加工される際に、半導体基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、ガラス製支持基板、シリコン製支持基板などが挙げられる。

[0014] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。なお、円盤状の支持基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、支持基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の支持基板の厚さは、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、500～1,000 μm である。

円盤状の支持基板の直径は、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、100～1,000 mm である。

[0015] 支持基板の一例は、直径300 mm、厚さ700 μm 程度のガラスウエハーやシリコンウエハーである。

[0016] <半導体基板>

半導体基板は、バンプを有する。バンプとは、突起状の端子である。

積層体において、半導体基板は、支持基板側にバンプを有する。

半導体基板において、バンプは、通常、回路が形成された面上に形成されている。回路は、単層であってもよし、多層であってもよい。回路の形状としては特に制限されない。

半導体基板において、バンプを有する面と反対側の面（裏面）は、加工に

供される面である。

- [0017] 半導体基板全体を構成する主な材質としては、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体などが挙げられる。

半導体基板の形状は、特に限定されないが、例えば、円盤状である。なお、円盤状の半導体基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、半導体基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の半導体基板の厚さは、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、 $500 \sim 1,000 \mu\text{m}$ である。

円盤状の半導体基板の直径としては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、 $100 \sim 1,000 \text{mm}$ が挙げられる。

- [0018] 半導体基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $770 \mu\text{m}$ 程度のシリコンウエハーである。

- [0019] 半導体基板が有するバンプの材質、大きさ、形状、構造、密度としては、特に限定されない。

バンプとしては、例えば、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプなどが挙げられる。

通常、バンプ高さ $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、バンプ直径 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、バンプピッチ $1 \sim 500 \mu\text{m}$ という条件からバンプの高さ、直径及びピッチは適宜決定される。

バンプの材質としては、例えば、低融点はんだ、高融点はんだ、スズ、インジウム、金、銀、銅などが挙げられる。バンプは、単一の成分のみで構成されていてもよいし、複数の成分から構成されていてもよい。より具体的には、 SnAg バンプ、 SnBi バンプ、 Sn バンプ、 AuSn バンプ等の Sn を主体とした合金めっき等が挙げられる。

また、バンプは、これらの成分の少なくともいずれかからなる金属層を含む積層構造を有してもよい。

[0020] <保護用接着層>

保護用接着層は、支持基板と半導体基板との間に介在する。

保護用接着層は、半導体基板と接する。

[0021] 保護用接着層は、保護用接着剤組成物から形成され、該保護用接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分（A）を含み、硬化反応を起こさない剥離剤成分（B）を含まない。

なお、保護用接着剤組成物において含まないと規定されている剥離剤成分（B）は、剥離用接着剤組成物において含まれると規定されている剥離剤成分（B）との対比により規定されたものであり、剥離剤成分（B）の詳細内容については、下記<剥離用接着層>の<<剥離用接着剤組成物>>の箇所に記載する。

[0022] <<保護用接着剤組成物>>

保護用接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分（A）を含む。

好ましい態様においては、本発明で用いる保護用接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサンを含有する。

他の好ましい態様においては、本発明で用いる保護用接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（A）を含有する。

他の好ましい態様においては、成分（A）は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分であってもよいし、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A'）であってもよい。

他の好ましい態様においては、成分（A）は、例えば、成分（A'）の一例としての、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、白金族金属系触媒（A2）と、を含有する。ここで、炭素数2～40のアルケニル基は置換されていてもよい。置換基としては、例

例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

他の好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分 (A') は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q 単位)、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M 単位)、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D 単位) 及び $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むポリシロキサン (A1) と、白金族金属系触媒 (A2) とを含み、ポリシロキサン (A1) は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q' 単位)、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M' 単位)、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D' 単位) 及び $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T' 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むポリオルガノシロキサン (a1') と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q'' 単位)、 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M'' 単位)、 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D'' 単位) 及び $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T'' 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、M'' 単位、D'' 単位及び T'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むポリオルガノシロキサン (a2') とを含む。

なお、(a1') は、(a1) の一例であり、(a2') は、(a2) の一例である。

[0023] $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は水素原子を表す。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0024] $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置

換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ の少なくとも1つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0025] $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表すが、 $R^{1''} \sim R^{6''}$ の少なくとも1つは、水素原子である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0026] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常1～40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0027] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、ターシャリーブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられる。

が、これらに限定されず、その炭素数は、通常1～14であり、好ましくは1～10、より好ましくは1～6である。中でもメチル基が特に好ましい。

[0028] 置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等のビスシクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常3～14であり、好ましくは4～10、より好ましくは5～6である。

[0029] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常2～40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0030] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常2～14であり、好ましくは2～10、より好ましくは1～6である。中でも、エテニル基、2-プロペニル基が特に好ましい。

置換されていてもよい環状アルケニル基の具体例としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常4～14であり、好ましくは5～10、より好ましくは5～6である。

[0031] 前述の通り、ポリシロキサン(A1)は、ポリオルガノシロキサン(a1')とポリオルガノシロキサン(a2')を含むが、ポリオルガノシロキサン(a1')に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン(a2')に含まれる水素原子(Si-H基)とが白金族金属系触媒(A2)によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。その結果、硬化膜が形成される。

[0032] ポリオルガノシロキサン(a1')は、Q'単位、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(a1')としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0033] Q'単位、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、(Q'単位とM'単位)、(D'単位とM'単位)、(T'単位とM'単位)、(Q'単位とT'単位とM'単位)、が挙げられるが、これらに限定されない。

[0034] また、ポリオルガノシロキサン(a1')に包含されるポリオルガノシロキサンが2種以上含まれる場合、(Q'単位とM'単位)と(D'単位とM'単位)との組み合わせ、(T'単位とM'単位)と(D'単位とM'単位)

）との組み合わせ、（Q' 単位とT' 単位とM' 単位）と（T' 単位とM' 単位）との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0035] ポリオルガノシロキサン（a 2'）は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン（a 2'）としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0036] Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、（M'' 単位とD'' 単位）、（Q'' 単位とM'' 単位）、（Q'' 単位とT'' 単位とM'' 単位）が挙げられるが、これらに限定されない。

[0037] ポリオルガノシロキサン（a 1'）は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'}～R^{6'}で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは0.1～50.0モル%、より好ましくは0.5～30.0モル%であり、残りのR^{1'}～R^{6'}はアルキル基とすることができる。

[0038] ポリオルガノシロキサン（a 2'）は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1''}～R^{6''}で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは0.1～50.0モル%、より好ましくは10.0～40.0モル%であり、残りのR^{1''}～R^{6''}はアルキル基とすることができる。

[0039] 成分（A）が（a 1）と（a 2）とを含む場合、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン（a 1）に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン（a 2）に含まれるSi-H結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0：0.5～1.0：0.66の範囲である。

[0040] ポリオルガノシロキサン（a 1）、ポリオルガノシロキサン（a 2）等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常

500～1,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは5,000～50,000である。

なお、本発明において、ポリオルガノシロキサン⁽¹⁾の重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8320GPC）及びGPCカラム（東ソー（株）TSK gel SuperMultiporeHZ-N, TSK gel SuperMultiporeHZ-H）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を0.35 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（昭和電工（株）製、Shodex）を用いて、測定することができる。

[0041] ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の粘度は、特に限定されないが、それぞれ、通常10～1,000,000（mPa・s）であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは50～20,000（mPa・s）である。なお、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の粘度は、25℃においてE型回転粘度計で測定した値である。

[0042] ポリオルガノシロキサン（a1）とポリオルガノシロキサン（a2）は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応して膜となる。従って、その硬化のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0043] 本発明の好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサン成分（A'）とともに、白金族金属系触媒（A2）を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン（a1）のアルケニル基とポリオルガノシロキサン（a2）のSi-H基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0044] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との

錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

白金とオレフィン類との錯体としては、例えばジビニルテトラメチルジシロキサンと白金との錯体が挙げられるが、これに限定されない。

白金族金属系触媒（A 2）の量は、特に限定されないが、通常、ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計量に対して、1.0～50.0 ppmの範囲である。

[0045] ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A 3）を含んでもよい。

重合抑制剤は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制できる限り特に限定されるものではなく、その具体例としては、1-エチル-1-シクロヘキサノール、1,1-ジフェニル-2-プロピオン-1-オール等のアルキニルアルコール等が挙げられる。

重合抑制剤の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0 ppm以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から10000.0 ppm以下である。

[0046] 本発明で用いる保護用接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0047] より具体的には、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0048] 本発明で用いる保護用接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜

決定されるものではあるが、保護用接着剤組成物全体に対して、10～90質量％程度の範囲である。

- [0049] 本発明で用いる保護用接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500～20,000mPa・sであり、好ましくは1,000～6,000mPa・sである。本発明で用いる保護用接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

- [0050] 本発明で用いる保護用接着剤組成物の一例は、成分（A）と、用いる場合には溶媒とを混合することで製造できる。

なお、保護用接着剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

本発明においては、異物を除去する目的で、保護用接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をフィルター等を用いてろ過してもよい。

- [0051] 本発明の積層体が備える保護用接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、良好なバンプ変形抑制効果を再現性よく得るための観点から、好ましくは10～100μmであり、より好ましくは20～50μmである。

- [0052] <剥離用接着層>

剥離用接着層は、支持基板と保護用接着層との間に介在する。

剥離用接着層は、良好なバンプ変形抑制効果を再現性よく得るための観点から、好ましくは支持基板及び保護用接着層に接する。

- [0053] 剥離用接着層は、剥離用接着剤組成物から形成され、該剥離用接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分（A）と、硬化反応を起こさない剥離剤成分（B）とを含む。

- [0054] <<剥離用接着剤組成物>>

剥離用接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分（A）

を含む。

好ましい態様においては、本発明で用いる剥離用接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサンを含有する。

他の好ましい態様においては、本発明で用いる剥離用接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（A）と、硬化反応を起こさない剥離剤成分（B）とを含有する。硬化反応を起こさない剥離剤成分（B）としては、例えば、ポリオルガノシロキサンが挙げられる。なお、本発明において「硬化反応を起こさない」とは、あらゆる硬化反応を起こさないことを意味するのではなく、硬化する成分（A）に生じる硬化反応を起こさないことを意味する。

他の好ましい態様においては、成分（A）は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分であってもよいし、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A'）であってもよい。

成分（A）やポリオルガノシロキサン成分（A'）の説明としては、前述の＜保護用接着層＞の＜＜保護用接着剤組成物＞＞の箇所に記載したとおりである。

保護用接着剤組成物が含有する成分（A）やポリオルガノシロキサン成分（A'）と、剥離用接着剤組成物が含有する成分（A）やポリオルガノシロキサン成分（A'）とは、同じ種類の成分であっても、異なる種類の成分であっても構わない。

剥離用接着剤組成物は、硬化反応を起こさない剥離剤成分（B）を含有するが、組成物全体としてはヒドロシリル化による架橋反応を起こし、硬化する。

剥離用接着剤組成物中の硬化する成分（A）には、芳香環を含む成分が含有されていないことが好ましい。

[0055] 本発明で用いる剥離用接着剤組成物の一例は、硬化する成分（A）とともに硬化反応を起こさない剥離剤成分（B）を含有する。このような剥離剤成分（B）を剥離用接着剤組成物に含めることで、剥離用接着層と隣接する層

又は基板とを容易に剥離することができる。

このような剥離剤成分（B）として、典型的には、ポリオルガノシロキサンが挙げられる。ある好ましい態様においては、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、その他の好ましい態様においては、剥離剤成分（B）としては、ポリジメチルシロキサンが挙げられ、当該ポリジメチルシロキサンは変性されていてもよい。変性されていてもよいポリジメチルシロキサンとしては、例えば、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン、無変性のポリジメチルシロキサン、フェニル基含有ポリジメチルシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0056] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0057] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常100,000～2,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは200,000～1,200,000、より好ましくは300,000～900,000である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常1.0～10.0であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは1.5～5.0、より好ましくは2.0～3.0である。なお、重量平均分子量及び分散度は、ポリシロキサンに関する前述の方法で測定することができる。

剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの複素粘度は、25℃でレオメータ（例えば、アントンパール（株）製 レオメータMCR-302）を用いて測定することができる。

[0058] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{11}R^{12}Si$

$O_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものが挙げられる。

- [0059] R^{11} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 R^{12} は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、前述の例示を挙げることができる。

エポキシ基を含む有機基におけるエポキシ基は、その他の環と縮合せずに、独立したエポキシ基であってもよく、1, 2-エポキシシクロヘキシル基のように、その他の環と縮合環を形成しているエポキシ基であってもよい。

エポキシ基を含む有機基の具体例としては、3-グリシドキシプロピル、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルが挙げられるが、これらに限定されない。

本発明において、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

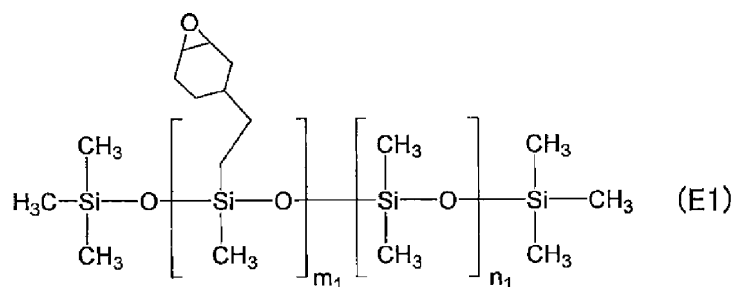
- [0060] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、前述のシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものであるが、 D^{10} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{10} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

- [0061] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましい。また、その重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常1,500～500,000であり、接着剤中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

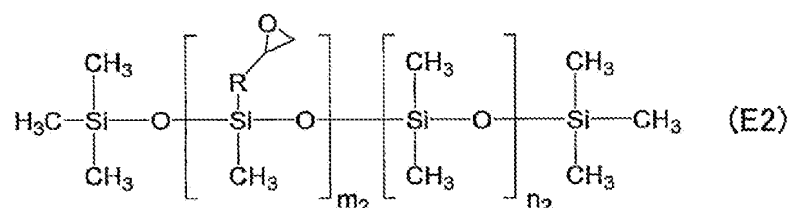
[0062] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式 (E 1) ~ (E 3) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0063] [化1]



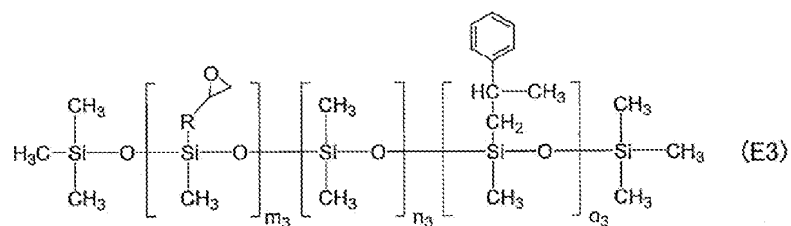
(m_1 及び n_1 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0064] [化2]



(m_2 及び n_2 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、R は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基である。)

[0065] [化3]



(m_3 、 n_3 及び o_3 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、R は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基である。)

[0066] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{210}\text{R}^{220}\text{Si i O}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位) を含むもの、好ましくは R^{21}

$R^{21}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

- [0067] R^{210} 及び R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体例としては、前述の例示を挙げることができる。

R^{21} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、アルキル基の具体例としては、前述の例示を挙げることができる。中でも、 R^{21} としては、メチル基が好ましい。

本発明において、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

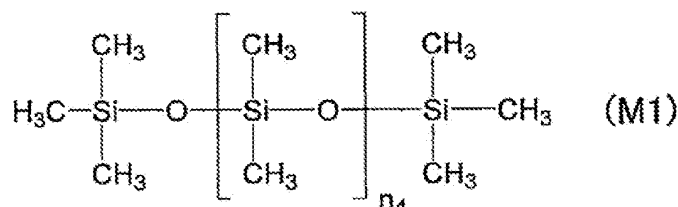
- [0068] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、前述のシロキサン単位 (D^{200} 単位又は D^{20} 単位) を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

- [0069] 本発明のある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

- [0070] 本発明の好ましい態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{20} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0071] メチル基含有ポリオルガノシロキサン具体例としては、式 (M1) で表されるものが挙げられるが、これに限定されない。

[0072] [化4]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0073] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{31}\text{R}^{32}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものが挙げられる。

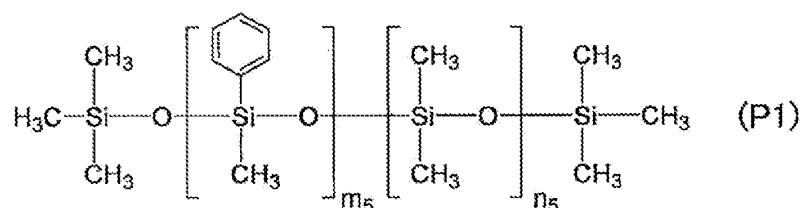
[0074] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、前述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0075] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、前述のシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものであるが、 D^{30} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0076] 本発明の好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{30} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

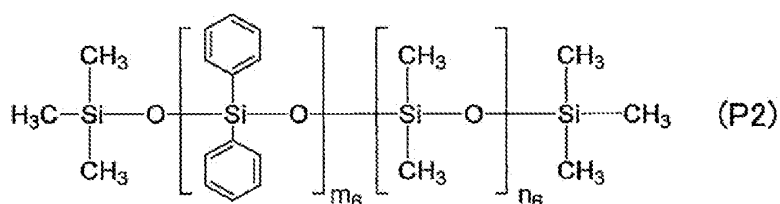
[0077] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式 (P1) 又は (P2) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0078] [化5]



(m_5 及び n_5 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0079] [化6]



(m_6 及び n_6 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0080] 剥離剤成分(B)であるポリオルガノシロキサンは、市販品であってもよいし、合成したものであってもよい。

ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えば、ワッカーケミ社製の製品であるWACKERSILICONE FLUID AK シリーズ (AK50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 100000) やGENIOPLAST GUM、信越化学工業(株)製 ジメチルシリコンオイル (KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環状ジメチルシリコンオイル (KF-995) ; ゲレスト社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (商品名CMS-227、ECMS-327)、信越化学工業(株)製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343)、ダウコーニング社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (BY16-839) ; ゲレスト社製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン (PMM-1043、PMM-1

025、PDM-0421、PDM-0821)、信越化学工業(株)製フェニル基含有ポリオルガノシロキサン(KF50-3000CS)、MOMENTIVE社製フェニル基含有ポリオルガノシロキサン(TSF431、TSF433)等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0081] 本発明で用いる剥離用接着剤組成物は、硬化する成分(A)とともに、硬化反応を起こさない剥離剤成分(B)を含み、より好ましい態様においては、剥離剤成分(B)として、ポリオルガノシロキサンが含まれる。

[0082] 本発明で用いる剥離用接着剤組成物の一例は、成分(A)と剥離剤成分(B)とを、任意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分(A)と剥離剤成分(B)との比率は、質量比〔(A):(B)〕で、好ましくは99.995:0.005~30:70、より好ましくは99.9:0.1~75:25である。

すなわち、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分(A')が含まれる場合、成分(A')と剥離剤成分(B)との比率は、質量比〔(A'):(B)〕で、好ましくは99.995:0.005~30:70、より好ましくは99.9:0.1~75:25である。

[0083] 本発明で用いる剥離用接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0084] より具体的には、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メントン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK(メチルイソブチルケトン)、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0085] 本発明で用いる剥離用接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、剥離用接着剤組成物全体に対して、10~90

質量％程度の範囲である。

[0086] 本発明で用いる剥離用接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500～20,000mPa・sであり、好ましくは1,000～5,000mPa・sである。本発明で用いる剥離用接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

[0087] 本発明で用いる剥離用接着剤組成物の一例は、成分（A）と、剥離剤成分（B）と、用いる場合には溶媒とを混合することで製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく剥離用接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、成分（A）と剥離剤成分（B）を溶媒に溶解させる方法や、成分（A）と剥離剤成分（B）の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に溶解させ、得られた溶液を混合する方法が挙げられるが、これらに限定されない。なお、剥離用接着剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

本発明においては、異物を除去する目的で、剥離用接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0088] 本発明の積層体が備える剥離用接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、良好な剥離効果を再現性よく得るための観点から、好ましくは10～100μmであり、より好ましくは20～50μmである。

[0089] 以下に図を用いて積層体の一例を説明する。

図1は積層体の一例の概略断面図である。

図1の積層体は、バンプ1aを有する半導体基板1と、保護用接着層2と、剥離用接着層3と、支持基板4とをこの順で有する。

半導体基板1が有するバンプ1aは、支持基板4側に配されている。

保護用接着層2は、半導体基板1と支持基板4との間に介在する。保護用接着層2は、半導体基板1に接する。そして、保護用接着層2は、バンプ1

aを覆っている。

剥離用接着層3は、保護用接着層2と支持基板4との間に介在する。剥離用接着層3は、保護用接着層2及び支持基板4に接している。

[0090] 本発明の積層体は、例えば、以下の本発明の積層体の製造方法によって好適に製造される。

[0091] (積層体の製造方法)

本発明の積層体の製造方法は、保護用接着剤塗布層形成工程と、保護用接着層形成工程と、剥離用接着剤塗布層形成工程と、剥離用接着層形成工程とを含み、更に必要に応じて、貼り合せ工程などのその他の工程を含む。

[0092] <保護用接着剤塗布層形成工程>

保護用接着剤塗布層形成工程は、通常、半導体基板のバンプが存在する面上に、保護用接着剤組成物を塗布することにより、保護用接着剤塗布層を形成する工程である。保護用接着剤組成物をバンプ付き半導体基板に塗布することで、保護用接着剤塗布層と基板との間に隙間を生じることなく、バンプに起因する凹凸を追従するように保護用接着剤塗布層を形成することが可能となり、その結果、形成される保護用接着層の厚さがバンプ高さよりも薄い場合であってもバンプ上部が保護用接着層からはみ出してしまう等の事態を引き起こすことなく、良好なバンプ保護を実現できる保護用接着層を好適に形成できる。なお、この点は、本発明に係る積層体において、保護用接着層が、半導体基板のバンプ高さよりも厚いことを妨げるものではなく、そのような場合でも、良好なバンプ保護を実現できる保護用接着層を好適に形成できる。

このようにして、保護用接着剤塗布層が、バンプ付き半導体基板上に形成される。

[0093] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピコート法である。なお、別途スピコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、保護用接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

保護用接着剤塗布層の厚さは、積層体中の保護用接着層の所望の厚さ、バ

ンプ高さ等を考慮して、適宜決定される。

保護用接着剤組成物が溶媒を含む等の理由により、塗布した保護用接着剤組成物の塗膜を乾燥させる目的で、塗布した保護用接着剤組成物を加熱してもよい。

塗布した保護用接着剤組成物の加熱温度は、保護用接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、溶媒が含まれるか否か、用いる溶媒の沸点、所望の保護用接着層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常80～150℃、その加熱時間は、通常30秒～5分である。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0094] <保護用接着層形成工程>

保護用接着層形成工程では、保護用接着剤塗布層を加熱し、保護用接着層を形成する。

加熱の温度及び時間としては、保護用接着剤塗布層が保護用接着層に転化される温度及び時間であれば、特に限定されない。

加熱の温度としては、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは120℃以上、より好ましくは150℃以上であり、積層体を構成する各層（支持基板及び半導体基板を含む）の変質を防ぐ観点等から、好ましくは250℃以下である。さらに好ましくは、180～200℃である。

加熱の時間としては、積層体を構成する各層（支持基板及び半導体基板を含む）の好適な接合を実現する観点から、好ましくは1分以上であり、より好ましくは5分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又は回避する観点から、好ましくは180分以下であり、より好ましくは120分以下である。さらに好ましくは、基板処理効率の観点から1～20分である。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0095] <剥離用接着剤塗布層形成工程>

剥離用接着剤塗布層形成工程は、例えば、支持基板上に剥離用接着剤組成物を塗布するか、又は保護用接着層上に剥離用接着剤組成物を塗布すること

により、剥離用接着剤塗布層を形成する工程である。

剥離用接着剤塗布層形成工程としては、剥離用接着剤塗布層が形成される工程であれば特に制限されず、例えば、保護用接着層上又は支持基板上に、剥離用接着剤組成物を塗布した後に、加熱（前加熱処理）して、未硬化又は未完全硬化の剥離用接着層である剥離用接着剤塗布層が形成される方法を含む工程が挙げられる。このようにして、剥離用接着剤塗布層が、半導体基板上の保護用接着層上に、又は支持基板上に、形成される。

[0096] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。なお、別途スピンコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、剥離用接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

剥離用接着剤塗布層の厚さは、積層体中の剥離用接着層の所望の厚さ等を考慮して、適宜決定される。

剥離用接着剤組成物が溶媒を含む等の理由により、塗布した剥離用接着剤組成物の塗膜を乾燥させる目的で、塗布した剥離用接着剤組成物を加熱してもよい。

塗布した剥離用接着剤組成物の加熱温度は、剥離用接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、溶媒が含まれるか否か、用いる溶媒の沸点、所望の剥離用接着層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常80～150℃、その加熱時間は、通常30秒～5分である。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0097] <剥離用接着層形成工程>

剥離用接着層形成工程では、剥離用接着剤塗布層を加熱し、剥離用接着層を形成する工程である。

剥離用接着層形成工程としては、剥離用接着剤塗布層が加熱され、剥離用接着層が形成される工程であれば、特に限定されない（後加熱処理）。例えば、保護用接着層及び剥離用接着剤塗布層が形成された半導体基板と支持基板とを用いて、又は保護用接着層が形成された半導体基板と、剥離用接着剤塗布層が形成された支持基板とを用いて、2つの層（保護用接着層及び剥離

用接着剤塗布層）を挟み込むように２つの基板（半導体基板及び支持基板）を配することによって、支持基板と剥離用接着剤塗布層が接するようにし、かつ剥離用接着剤塗布層と保護用接着層が接するようにした後、加熱処理を施せばよい。

加熱の温度及び時間としては、剥離用接着剤塗布層が剥離用接着層に転化される温度及び時間であれば、特に限定されない。

加熱の温度としては、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは 120°C 以上、より好ましくは 150°C 以上であり、積層体を構成する各層（支持基板及び半導体基板を含む）の変質を防ぐ観点等から、好ましくは 250°C 以下である。さらに好ましくは、 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。

加熱の時間としては、積層体を構成する各層（支持基板及び半導体基板を含む）の好適な接合を実現する観点から、好ましくは１分以上であり、より好ましくは５分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又は回避する観点から、好ましくは１８０分以下であり、より好ましくは１２０分以下である。さらに好ましくは、基板処理効率の観点から１～２０分である。

加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。

[0098] <貼り合せ工程>

剥離用接着剤塗布層形成工程と剥離用接着層形成工程との間には、半導体基板と支持基板との貼り合せを十分なものとするために、貼り合せ工程を行うことが好ましい。

貼り合せ工程としては、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、典型的には、支持基板及び半導体基板の厚さ方向に荷重が掛け得られる工程であり、より好ましくは、減圧下で支持基板及び半導体基板の厚さ方向に荷重が掛け得られる工程である。

荷重は、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、 $10\sim 1,000\text{N}$ である。

減圧度は、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、 $10 \sim 10,000$ Paである。

[0099] (半導体基板の製造方法)

本発明の積層体は、半導体基板を加工するため仮接着するために使用され、積層体における半導体基板の加工後に支持基板と半導体基板とが離される用途に使用される。

本発明の半導体基板の製造方法は、半導体基板が加工される加工工程と、支持基板と加工された半導体基板とが離される剥離工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、除去工程等のその他の工程を含む。

[0100] <加工工程>

加工工程としては、本発明の積層体における半導体基板が加工される工程であれば、特に限定されないが、例えば、研磨処理、貫通電極形成処理などを含む。

例えば、各種加工工程において、高温高圧下で加工処理される場合があるが、本発明の積層体は、高温（例えば $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ）や高圧下で処理されても、半導体基板のバンプ変形を有効に防止することができる。

[0101] <<研磨処理>>

研磨処理としては、例えば、半導体基板のバンプが存在する面と反対側の面を研磨し、半導体基板を薄くする処理であれば、特に限定されないが、例えば、研磨剤や砥石を用いた物理的研磨などが挙げられる。

研磨処理は、半導体基板の研磨に使用されている一般的な研磨装置を用いて行うことができる。

研磨処理によって、半導体基板の厚さが減り、所望の厚さに薄化した半導体基板が得られる。薄化した半導体基板の厚みとしては、特に限定されないが、例えば、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であってもよいし、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ であってもよい。

[0102] <<貫通電極形成工程>>

研磨された半導体基板には、複数の薄化された半導体基板を積層した際に薄化された半導体基板間の導通を実現するための貫通電極が形成される場合がある。

そのため、半導体基板の製造方法は、研磨処理の後であって剥離工程の前に、研磨された半導体基板に貫通電極が形成される貫通電極形成処理を含んでいてもよい。

半導体基板に貫通電極を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、貫通孔を形成し、形成された貫通孔に導電性材料を充填することなどが挙げられる。

貫通孔の形成は、例えば、フォトリソグラフィーによって行われる。

貫通孔への導電性材料の充填は、例えば、めっき技術によって行われる。

[0103] <剥離工程>

剥離工程は、加工工程の後に、支持基板と加工された半導体基板とが離される工程である限り特に限定されない。

例えば、鋭部を有する機材（いわゆるディボンダー）で機械的に剥離する方法が挙げられる。具体的には、例えば、半導体基板と支持基板との間に鋭部を挿入した後、半導体基板と支持基板とを分離する。通常、剥離は、剥離用接着層内部、剥離用接着層と保護用接着層との界面及び剥離用接着層と支持基板との界面にいずれかで生じ、これらのうちの2つ以上が組み合わさって剥離が生じることもよくある。なお、剥離用接着層内部で剥離が生じるとは、剥離用接着層が開裂することを意味する。

[0104] <除去工程>

除去工程としては、剥離工程の後に、半導体基板上の保護用接着層やその上の剥離用接着層残渣が除去される工程であれば、特に限定されないが、例えば、洗浄剤組成物を用いてこれらを溶解除去する方法が挙げられる。また、溶解除去に除去テープ等を用いた除去を組み合わせてもよい。

洗浄剤組成物を用いる場合、例えば、保護用接着層付き半導体基板を洗浄剤組成物に浸漬したり、洗浄剤組成物を吹き付けたりすることができる。

洗浄剤組成物を用いて半導体基板を洗浄する場合、バンプが損傷されないように注意する。

[0105] 本発明で用いる洗浄剤組成物の好適な一例としては、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物が挙げられる。

第四級アンモニウム塩は、第四級アンモニウムカチオンと、アニオンとから構成されるものであって、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されるものではない。

このような第四級アンモニウムカチオンとしては、典型的には、テトラ（炭化水素）アンモニウムカチオンが挙げられる。一方、それと対を成すアニオンとしては、水酸化物イオン（ OH^- ）；フッ素イオン（ F^- ）、塩素イオン（ Cl^- ）、臭素イオン（ Br^- ）、ヨウ素イオン（ I^- ）等のハロゲンイオン；テトラフルオロホウ酸イオン（ BF_4^- ）；ヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0106] 本発明においては、第四級アンモニウム塩は、好ましくは含ハロゲン第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは含フッ素第四級アンモニウム塩である。

第四級アンモニウム塩中、ハロゲン原子は、カチオンに含まれていても、アニオンに含まれていてもよいが、好ましくはアニオンに含まれる。

[0107] 好ましい一態様においては、含フッ素第四級アンモニウム塩は、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムである。

フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムにおける炭化水素基の具体例としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基等が挙げられる。

より好ましい一態様においては、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムは、フッ化テトラアルキルアンモニウムを含む。

フッ化テトラアルキルアンモニウムの具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム（テトラブチルアンモニウ

ムフルオリドともいう)等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、フッ化テトラブチルアンモニウムが好ましい。

[0108] 積層体の製造と薄化ウエハーの製造とを一連で行う態様の一例を、図2A～図2Hを用いて説明する。

図2A～図2Hは、積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図である。

まず、バンプ1aを有するウエハー1を用意する(図2A)。

次に、ウエハー1のバンプ1aが存在する面上に、塗布装置11を用いたスピンコーティングによって保護用接着剤組成物を塗布し、保護用接着剤塗布層2aを形成する(図2B)。

次に、ウエハー1のバンプ1aが存在する面と反対側の面に、加熱装置(ホットプレート)12を配し、加熱装置12によって保護用接着剤塗布層2aを加熱して硬化させ保護用接着層2に転化する(図2C)。

次に、保護用接着層2上に、塗布装置13を用いたスピンコーティングによって剥離用接着剤組成物を塗布し、剥離用接着剤塗布層3aを形成する(図2D)。

次に、剥離用接着剤塗布層3a上に、支持基板4を配する(図2E)。

次に、減圧下でウエハー1と支持基板4との厚さ方向に荷重を掛けた後、ウエハー1のバンプ1aが存在する面と反対側の面に、加熱装置(ホットプレート)14を配し、加熱装置14によって剥離用接着剤塗布層3aを加熱して硬化させ剥離用接着層3に転化する(図2F)。

図2A～図2Fで示した工程によって、積層体が得られる。

次に、薄化ウエハーの製造の一例を説明する。

次に、研磨装置(不図示)を用いてウエハー1のバンプ1aが存在する面と反対側の面を研磨し、ウエハー1を薄化する(図2G)。なお、薄化されたウエハー1に対して貫通電極の形成などが施されてもよい。

次に、剥離装置(不図示)を用いて、薄化したウエハー1と支持基板4とを剥離する(図2H)。

次に、洗浄装置（不図示）を用いて、洗浄剤組成物によって薄化したウエハー１上から保護用接着層２等を溶解除去することによって、薄化したウエハー１を洗浄する。

以上によって薄化したウエハー１が得られる。

実施例

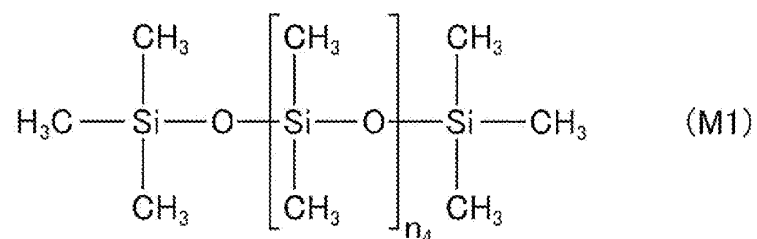
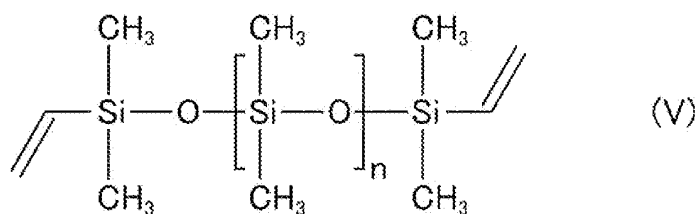
[0109] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した装置は以下のとおりである。

- [0110] (１) 攪拌機Ａ：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
(２) 複素粘度の測定：アントンパール(株)製 レオメータMCR-302
(３) 真空貼り合わせ装置Ｘ：ズースマイクロテック(株)製、マニュアルボンダー
(４) 真空貼り合わせ装置Ｙ：ズースマイクロテック(株)製、オートボンダー
(５) 剥離装置Ｘ：ズースマイクロテック(株)製、マニュアルデボンダー

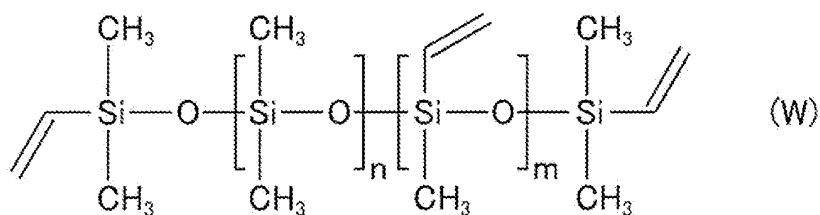
[0111] 実施例で用いた各成分の構造式を以下に示す。

[0112]

[化7]

(n₄は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

(nは、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)



(n,mは、それぞれ繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0113] [分子量の測定]

ポリジメチルシロキサンの重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC HLC-8320GPC）及びGPCカラム（東ソー（株）TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフ

ランを用い、流量（流速）を0.35 mL／分とし、標準試料としてポリスチレン（昭和電工（株）製、Shodex）を用いて、測定した。

[0114] [1-1] 保護用接着剤組成物の調製

[調製例1]

攪拌機A 600 mL 攪拌容器に、前述の成分（a1）として、式（V）で表される粘度200 mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン62.10 gとビニル基含有のMQ樹脂からなるベースポリマー（ワッカーケミ社製）82.25 g、前述の成分（a2）として粘度100 mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）15.23 g、及び前述の成分（A3）として1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0.42 gを入れ、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（I）を得た。

スクリー管50 mLに前述の成分（A2）として白金触媒（ワッカーケミ（株）製）0.24 gと、前述の成分（a1）として式（W）で表される粘度1000 mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）10.07 gを攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（II）を得た。

得られた混合物（II）のうち7.14 gを混合物（I）に加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（III）を得た。

最後に得られた混合物（III）をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、保護用接着剤組成物1を得た。なお、回転粘度計を用いて測定した保護用接着剤組成物1の粘度は、9900 mPa・sであった。

[0115] [1-2] 剥離用接着剤組成物の調製

[調製例2]

攪拌機A専用の600 mL 攪拌容器に、前述の成分（a1）としてポリシロキサン骨格とビニル基とを有するMQ樹脂（ワッカーケミ社製）のp-メキタン溶液（濃度80.6質量%）104.14 g、前述の成分（B）として式（M1）で表されるポリオルガノシロキサン（複素粘度800 Pa・s

、重量平均分子量 171,899（分散度 2.18）、ワッカーケミ社製）58.11 g、溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）34.94 g 及び n-デカン（三協化学（株）製）6.20 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し混合物（I）を得た。

得られた混合物（I）に、前述の成分（a2）として粘度 100 mPa・s の SiH 基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）16.79 g、及び前述の成分（a1）として式（V）で表される粘度 200 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）24.54 g を加え、混合物（II）を得た。

前述の成分（A3）として 1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）1.61 g 及び 1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）1.61 g、並びに溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）3.23 g を攪拌機 A で 60 分間攪拌して混合物（III）を得た。

得られた混合物（III）のうち 1.29 g を混合物（II）に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物（IV）を得た。

前述の成分（A2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.65 g、及び前述の成分（a1）として式（W）で表される粘度 1000 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）19.37 g を攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物（V）を得た。

得られた混合物（V）のうち 4.00 g を混合物（IV）に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物（VI）を得た。

最後に、得られた混合物（VI）をナイロンフィルター 300 メッシュでろ過し、剥離用接着剤組成物 1 を得た。なお、得られた剥離用接着剤組成物 1 の粘度は、3000 mPa・s であった。

[0116] [調製例 3]

攪拌機 A 専用の 600 mL 攪拌容器に、前述の成分（a1）としてポリシロキサン骨格とビニル基とを有する MQ 樹脂（ワッカーケミ社製）の p-メ

ンタン溶液（濃度 80.6 質量％）105.26 g、前述の成分（B）として式（M1）で表されるポリオルガノシロキサン（複素粘度 6000 Pa・s、重量平均分子量 642,000（分散度 2.6）、ワッカーケミ社製、商品名 GENIOPLAST GUM）35.24 g、p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）54.11 g 及び n-デカン（三協化学（株）製）8.35 g を加え、攪拌機 A による 5 分間の攪拌を、途中に小休止を挟み合計 8 回繰り返す、混合物（I）を得た。

得られた混合物（I）に、前述の成分（a2）として粘度 100 mPa・s の Si-H 基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）16.97 g、及び前述の成分（a1）として粘度 200 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）24.80 g を加え、混合物（II）を得た。

前述の成分（A3）として 1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）1.63 g、（A3）として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）1.63 g、及び p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）3.26 g を攪拌機 A で 5 分間攪拌して、混合物（III）を得た。

得られた混合物（III）のうち 1.31 g を混合物（II）に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物（IV）を得た。

前述の成分（A2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.26 g、前述の成分（a1）として粘度 1000 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）19.58 g を攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物（V）を得た。

得られた混合物（V）のうち 3.97 g を混合物（IV）に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物（VI）を得た。

最後に、得られた混合物（VI）をナイロンフィルター 300 メッシュでろ過し、剥離用接着剤組成物 2 を得た。なお、得られた剥離用接着剤組成物 2 の粘度は、3900 mPa・s であった。

[0117] [2] 接着性及び剥離性の評価

[実施例 1-1]

デバイス側のウエハーとして 300 mm のシリコンウエハー（厚さ：770 μm ）に、調製例 1 で得られた保護用接着剤組成物 1 をスピンコートで塗布し、200℃で10分間加熱することにより、ウエハーの回路面に厚さが約 32.5 μm の保護用接着層を形成した。

続いて、保護用接着層上に、調製例 2 で得られた剥離用接着剤組成物 1 をスピンコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、保護用接着層上に、積層体中の剥離用接着層の厚さが約 32.5 μm となるように剥離用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置 Y 内で、保護用接着層及び剥離用接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として 300 mm ガラスウエハー（厚さ：700 μm ）とを、保護用接着層及び剥離用接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして 200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23℃、減圧度 1,000 Pa で、30 N の荷重をかけて行った。

[0118] [実施例 1-2]

デバイス側のウエハーとして 300 mm のシリコンウエハー（厚さ：770 μm ）に、調製例 1 で得られた保護用接着剤組成物 1 をスピンコートで塗布し、200℃で10分間加熱することにより、ウエハーの回路面に厚さが約 32.5 μm の保護用接着層を形成した。

続いて、保護用接着層上に、調製例 3 で得られた剥離用接着剤組成物 2 をスピンコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、保護用接着層上に、積層体中の剥離用接着層の厚さが約 32.5 μm となるように剥離用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内 Y で、保護用接着層及び剥離用接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として 3

00mmガラスウエハー（厚さ：700 μ m）とを、保護用接着層及び剥離用接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1, 000Paで、30Nの荷重をかけて行った。

[0119] [比較例1-1]

デバイス側のウエハーとして300mmのシリコンウエハー（厚さ：770 μ m）に、調製例1で得られた保護用接着剤組成物1をスピンコートで塗布することにより、ウエハーの回路面に、積層体中の保護用接着層の厚さが約65 μ mとなるように保護用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内Yで、保護用接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として300mmガラスウエハー（厚さ：700 μ m）とを、保護用接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1, 000Paで、30Nの荷重をかけて行った。

[0120] [比較例1-2]

デバイス側のウエハーとして300mmのシリコンウエハー（厚さ：770 μ m）に、調製例2で得られた剥離用接着剤組成物1をスピンコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、ウエハーの回路面に、積層体中の剥離用接着層の厚さが約65 μ mとなるように剥離用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内Yで、剥離用接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として300mmガラスウエハー（厚さ：700 μ m）とを、剥離用接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1, 000Paで、30Nの荷重をかけて行った。

[0121] [比較例 1-3]

デバイス側のウエハーとして300mmのシリコンウエハー（厚さ：770 μ m）に、調製例3で得られた剥離用接着剤組成物2をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、ウエハーの回路面に、積層体中の剥離用接着層の厚さが約65 μ mの剥離用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内Yで、剥離用接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として300mmガラスウエハー（厚さ：700 μ m）とを、接着層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000Paで、30Nの荷重をかけて行った。

[0122] 実施例1-1、実施例1-2、比較例1-1、比較例1-2、及び比較例1-3で得られた積層体を用いて、各積層体における接着層の接着性及び剥離性を評価した。

接着性の評価は、ボイドの有無を積層体のガラスウエハー（支持体）側から目視で確認することにより行い、ボイドが確認されない場合は良好とし、ボイドが確認された場合は不良とした。ここで、ボイドとは、積層体の基板と層の間、2つの層の間又は層中に気泡がある状態を意味し、望ましくない気泡があるこのような状態では、半導体基板の十分な保護を期待することができない。

剥離性の評価は、半導体基板と支持基板とを剥離する際に要する力を測定し、剥離装置Xで剥離ができた場合は良好とし、剥離ができなかった場合は不良とした。

その結果、全ての積層体において、ボイドは確認されなかった。剥離性について、実施例1-1および実施例1-2においては、15Nの力で、半導体基板と支持基板を良好に剥離することができた。また、比較例1-1は剥離装置Xでは剥離できないことが分かった。なお、比較例1-2および比較

例 1-3 は、15 N の力で剥離することが可能であった。

このように、本発明の積層体は剥離不可能な保護用接着剤組成物 1 の存在下でも、剥離用接着層を有することで良好な剥離性を発現することが分かった。

[0123] [3-1] バンプ保護性能の確認

[実施例 2-1]

デバイス側の基板として P I T E G 4×4 cm のチップ（厚さ：770 μm、バンプ直径：0.03 mm、バンプ高さ：0.04 mm、バンプピッチ：0.06×0.1 mm）に、調製例 1 で得られた保護用接着剤組成物 1 をスピコートで塗布し、200℃で10分間加熱することにより、チップの回路面に厚さが約32.5 μmの保護用接着層を形成した。

続いて、保護用接着層上に、調製例 2 で得られた剥離用接着剤組成物 1 をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、積層体中の剥離用接着層の厚さが約32.5 μmとなるように剥離用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置 X 内で、保護用接着層及び剥離用接着剤塗布層を有するチップと、キャリア側のウエハー（支持体）として100 mm のガラスウエハー（厚さ：770 μm）とを、保護用接着層及び剥離用接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000 Paで、30 N の荷重をかけて行った。

[0124] [実施例 2-2] ～ [実施例 2-8]

実施例 2-1 において、下記表 1 に示すように、各接着剤組成物の種類と、各層の膜厚を変更した以外は、実施例 2-1 と同様な方法により、実施例 2-2 ～ 2-8 の積層体を得た。

[0125] [比較例 2-1]

デバイス側の基板として P I T E G 4×4 cm のチップ（厚さ：77

0 μm 、バンプ直径：0.03 mm、バンプ高さ：0.04 mm、バンプピッチ：0.06 $\times$ 0.1 mm) に、調製例2で得られた剥離用接着剤組成物1をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、チップ上に、積層体中の剥離用接着層の厚さが約65 μm となるように剥離用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置X内で、剥離用接着剤塗布層を有するチップと、キャリア側のウエハー（支持体）として100 mmのガラスウエハー（厚さ：770 μm ）とを、剥離用接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000 Paで、30 Nの荷重をかけて行った。

[0126] [比較例2-2]

デバイス側の基板としてとしてPI TEG 4 $\times$ 4 cmのチップ（厚さ：770 μm 、バンプ直径：0.03 mm、バンプ高さ：0.04 mm、バンプピッチ：0.06 $\times$ 0.1 mm) に、調製例3で得られた剥離用接着剤組成物2をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、チップ上に、積層体中の剥離用接着層の厚さが約65 μm となるように剥離用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置X内で、剥離用接着剤塗布層を有するチップと、キャリア側のウエハー（支持体）として100 mmのガラスウエハー（厚さ：770 μm ）とを、剥離用接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000 Paで、30 Nの荷重をかけて行った。

[0127] [比較例2-3]

デバイス側の基板としてとしてPI TEG 4 $\times$ 4 cmのチップ（厚さ：770 μm 、バンプ直径：0.03 mm、バンプ高さ：0.04 mm、バンプピッチ：0.06 $\times$ 0.1 mm) に、調製例1で得られた保護用接着剤組成物

1 をスピンコートで塗布することにより、チップ上に、積層体中の保護用接着層の厚さが約 $65\ \mu\text{m}$ となるように保護用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置 X 内で、この接着層を有するチップと、キャリア側のウエハー（支持体）として 100mm のガラスウエハー（厚さ： $770\ \mu\text{m}$ ）とを、接着層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして 200°C で 10 分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23°C 、減圧度 $1,000\text{Pa}$ で、 30N の荷重をかけて行った。

[0128] [比較例 2-4]

デバイス側の基板として P I T E G $4\times 4\text{cm}$ のチップ（厚さ： $770\ \mu\text{m}$ 、バンプ直径： 0.03mm 、バンプ高さ： 0.04mm 、バンプピッチ： $0.06\times 0.1\text{mm}$ ）に、調製例 2 で得られた剥離用接着剤組成物 1 をスピンコートで塗布し、 120°C で 1.5 分間加熱（前加熱処理）することにより、チップ上の残留溶媒を除去し、さらに 200°C で 10 分間加熱することにより、チップ上に、積層体中の剥離用接着層の厚さが約 $32.5\ \mu\text{m}$ となるように剥離用接着剤塗布層を形成した。

続いて、剥離用接着剤塗布層上に、調製例 1 で得られた保護用接着剤組成物 1 をスピンコートで塗布し、剥離用接着剤塗布層の上に、積層体中の保護用接着層の厚さが約 $32.5\ \mu\text{m}$ となるように保護用接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置 X 内で、剥離用接着剤塗布層及び保護用接着剤塗布層を有するチップと、キャリア側のウエハー（支持体）として 100mm のガラスウエハー（厚さ： $770\ \mu\text{m}$ ）とを、剥離用接着剤塗布層及び保護用接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側ウエハーを下にして 200°C で 10 分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23°C 、減圧度 $1,000\text{Pa}$ で、 30N の荷重をかけて行った。

[0129] [3-2] 高温処理の評価

ホットプレートを用いて、実施例 2-1、実施例 2-2、実施例 2-3、実施例 2-4、実施例 2-5、実施例 2-6、実施例 2-7、実施例 2-8、比較例 2-1、比較例 2-2、比較例 2-3、及び比較例 2-4 で得られた各積層体に高温処理を施した。高温処理は、各積層体について、作製日当日（作り置き前）と作製日から 10 日後（作り置き後）に行った。高温処理は次の手順で行った。

270℃に設定したホットプレート上に積層体のガラスウエハー（支持基板）を下にして置き、5 分間加熱した。

処理後の各積層体の半導体基板であるシリコンウエハーの状況を支持基板であるガラスウエハー越しに光学顕微鏡を用いて観察し、バンプ変形の有無を目視で確認した。

1 つの積層体中のバンプは 5044 個存在しており、変形したバンプの数が 0 個以上で 50 個未満の場合を○、50 個以上で 100 個未満の場合を△、100 個以上の場合×とした。

結果を下記表 1 に示す。表 1 中、括弧内の数字は各層の膜厚を示す。

[0130]

[表1]

	デバイス側 (半導体基板側)	キャリア側 (支持基板側)	バンプ変形 (作り置き前)	バンプ変形 (作り置き後)
実施例2-1	保護用接着剤組成物1 (32.5 μm)	剥離用接着剤組成物1 (32.5 μm)	○	△
実施例2-2	保護用接着剤組成物1 (32.5 μm)	剥離用接着剤組成物2 (32.5 μm)	○	△
実施例2-3	保護用接着剤組成物1 (40 μm)	剥離用接着剤組成物1 (25 μm)	○	○
実施例2-4	保護用接着剤組成物1 (40 μm)	剥離用接着剤組成物2 (25 μm)	○	○
実施例2-5	保護用接着剤組成物1 (32.5 μm)	剥離用接着剤組成物1 (65 μm)	○	○
実施例2-6	保護用接着剤組成物1 (32.5 μm)	剥離用接着剤組成物2 (65 μm)	○	○
実施例2-7	保護用接着剤組成物1 (40 μm)	剥離用接着剤組成物1 (65 μm)	○	○
実施例2-8	保護用接着剤組成物1 (40 μm)	剥離用接着剤組成物2 (65 μm)	○	○
比較例2-1	剥離用接着剤組成物1 (65 μm)		○	×
比較例2-2	剥離用接着剤組成物2 (65 μm)		○	×
比較例2-3	保護用接着剤組成物1 (65 μm)		○	△
比較例2-4	剥離用接着剤組成物1 (32.5 μm)	保護用接着剤組成物1 (32.5 μm)	×	×

[0131] 表1の結果で示すように、実施例2-1～実施例2-8で得られた積層体においては、良好なバンプ保護性能を有していた。特に作り置き後も良好なバンプ保護性能を有していた。

一方、比較例2-1、比較例2-2および比較例2-4の積層体においては、作り置き後に多数のバンプ変形が確認された。

実施例の結果から、本発明の積層体は、半導体基板と支持基板とを容易に剥離でき、かつバンプの変形を抑制できるバンプ保護性能に優れている積層体であることが分かった。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明によれば、半導体基板と支持基板とを容易に剥離でき、かつバンプの変形を抑制できる積層体が提供できることから、加工された半導体基板の製造に有用である。

符号の説明

- [0133]
- 1 ウエハー
 - 1 a バンプ
 - 2 保護用接着層
 - 2 a 保護用接着剤塗布層
 - 3 剥離用接着層
 - 3 a 剥離用接着剤塗布層
 - 4 支持基板
 - 1 1 塗布装置
 - 1 2 加熱装置
 - 1 3 塗布装置
 - 1 4 加熱装置

請求の範囲

- [請求項1] バンプ付き半導体基板と、支持基板と、前記バンプ付き半導体基板に接するように形成された保護用接着層と、前記保護用接着層と前記支持基板との間に形成された剥離用接着層とを備える積層体であって、
- 前記保護用接着層は、保護用接着剤組成物から形成され、前記保護用接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分（A）を含み、硬化反応を起こさない剥離剤成分（B）を含まず、
- 前記剥離用接着層は、剥離用接着剤組成物から形成され、前記剥離用接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分（A）と、硬化反応を起こさない剥離剤成分（B）とを含む、積層体。
- [請求項2] 前記保護用接着層中に含有される前記成分（A）が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、白金族金属系触媒（A2）とを含有し、
- 前記剥離用接着層中に含有される前記成分（A）が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、白金族金属系触媒（A2）とを含有する、
- 請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記剥離用接着層中に含有される前記剥離剤成分（B）が、変性されていてもよいポリジメチルシロキサンである請求項1又は2に記載の積層体。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体における前記半導体基板が加工される工程と、
- 前記保護用接着層と前記剥離用接着層とが離されることによって、前記支持基板と加工された前記半導体基板とが離される工程と、
- を含む、半導体基板の製造方法。

- [請求項5] 前記加工される工程が、前記半導体基板の前記バンプが存在する面と反対側の面を研磨し、前記半導体基板を薄くする処理を含む、請求項4に記載の半導体基板の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体を製造する、積層体の製造方法であって、
- 前記半導体基板の前記バンプが存在する面上に、前記保護用接着剤組成物を塗布することにより、保護用接着剤塗布層を形成する保護用接着剤塗布層形成工程と、
- 前記保護用接着剤塗布層を加熱し、前記保護用接着層を形成する保護用接着層形成工程と、
- 前記支持基板上に前記剥離用接着剤組成物を塗布するか、又は前記保護用接着層上に前記剥離用接着剤組成物を塗布することにより、剥離用接着剤塗布層を形成する剥離用接着剤塗布層形成工程と、
- 前記剥離用接着剤塗布層と前記保護用接着層が接し、かつ前記剥離用接着剤塗布層と前記支持基板が接した状態で、前記剥離用接着剤塗布層を加熱し、前記剥離用接着層を形成する剥離用接着層形成工程と、
- を含む、積層体の製造方法。