

明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、積層体及びその製造方法並びに積層体の剥離方法及び半導体形成基板を加工する方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、積層体及びその製造方法並びに積層体の剥離方法及び半導体形成基板を加工する方法に関する。

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、切断されたり変形したりすることがあり、その様なことが生じない様に、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。

一方、半導体ウエハは、例えば金属の導電性材料からなるバンプを介し

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。

このような事情の下、所定のポリシロキサンを含む接着剤組成物が報告されているが（例えば特許文献1）、本発明者らが検討した結果、当該接着剤組成物から得られる接着層については、その剥離条件によってはバンプを備える基板上に残渣が残ることがあり、また、当該接着剤組成物の保存安定性に改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2017/221772公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、好適に剥離可能であるとともに、バンプ付きの基板上に形成された場合であってもその剥離後の残渣が低減された接着層として好適な薄膜を与え、更に保存安定性に優れた接着剤組成物、積層体及びその製造方法並びに積層体の剥離方法及び半導体形成基板を加工する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

[0005] 本発明者らが、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、接着剤成分（S）と、ポリオルガノシロキサンからなる剥離成分（H）とを含む接着剤組成物において、上記ポリオルガノシロキサンの複素粘度を3400（Pa・s）以上とすることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は、

1. 接着剤成分（S）と、複素粘度が3400（Pa・s）以上であるポリオルガノシロキサンからなる剥離成分（H）とを含む接着剤組成物、
2. 上記ポリオルガノシロキサンが、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及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種を含む、1の接着剤組成物、

3. 上記ポリオルガノシロキサンの複素粘度が、メチル基含有ポリオルガノシロキサンを含む、2の接着剤組成物、

4. 上記ポリオルガノシロキサンの複素粘度が、3000以下 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) 以下である1～3のいずれかの接着剤組成物、

5. 上記ポリオルガノシロキサンの複素粘度が、4000～25000 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) である1～3のいずれかの接着剤組成物、

6. 上記接着剤成分(S)が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分(A)を含む1～5のいずれかの接着剤組成物、

7. 上記ヒドロシリル化反応により硬化する成分(A)が、 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)(上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 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、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。)と、白金族金属系触媒(A2)とを含み、

上記ポリシロキサン(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、上記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)(上記 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基又はアルケニル基を表すが、上記 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ の少なくとも1つは、上記アルケニル基である。)と、 SiO_2 で表されるシロキサン単

位 (Q" 単位)、 $R^1" R^2" R^3" SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M" 単位)、 $R^4" R^5" SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D" 単位) 及び $R^6" SiO_{3/2}$ 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、上記 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 (a 2) (上記 $R^1" \sim R^6"$ 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、アルキル基又は水素原子を表すが、上記 $R^1" \sim R^6"$ の少なくとも 1 つは、水素原子である。) とを含む 6 の接着剤組成物、

8. 半導体形成基板からなる第 1 基体と、支持基板からなる第 2 基体と、上記第 1 基体と上記第 2 基体との間で剥離可能に接着する接着層とを備える積層体であって、

上記接着層が、1～7のいずれかの接着剤組成物を用いて形成された膜であることを特徴とする積層体、

9. 半導体形成基板からなる第 1 基体又は支持基板からなる第 2 基体に 1～7のいずれかの接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する工程と、

上記第 1 基体と上記第 2 基体とを上記接着剤塗布層を介して合わせ、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、上記第 1 基体及び上記第 2 基体の厚さ方向の荷重をかけることによって、上記第 1 基体と上記接着剤塗布層と上記第 2 基体とを密着させ、その後、後加熱処理を行う工程と、

を含む、積層体の製造方法

10. 半導体形成基板からなる第 1 基体又は支持基板からなる第 2 基体に 1～7のいずれかの接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する工程と、

上記第 1 基体と上記第 2 基体とを上記接着剤塗布層を介して合わせ、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、上記第 1 基体及び上記第 2 基体の厚さ方向の荷重をかけることによって、上記第 1 基体と上記接着剤塗布層と上記第 2 基体とを密着させ、その後、後加熱処理を行う工程とを含む、積層体を製造する工程と、

上記積層体の上記第 1 基体と上記接着層との間で剥離する第 2 工程とを含む積層体の剥離方法、

1 1. 半導体形成基板を加工する方法であって、

半導体形成基板からなる第 1 基体又は支持基板からなる第 2 基体に 1 ～ 7 のいずれかの接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する工程と、

上記第 1 基体と上記第 2 基体とを上記接着剤塗布層を介して合わせ、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、上記第 1 基体及び上記第 2 基体の厚さ方向の荷重をかけることによって、上記第 1 基体と上記接着剤塗布層と上記第 2 基体とを密着させ、その後、後加熱処理を行う工程とを含む、積層体を製造する工程と、

上記積層体の上記第 1 基体に加工を施す工程と、

を含む、半導体形成基板を加工する方法を提供する。

発明の効果

[0007] 本発明の接着剤組成物は、剥離成分としてポリオルガノシロキサンを含むため、当該接着剤組成物を用いることで、好適に剥離可能な接着層を製造でき、また、当該ポリオルガノシロキサンの複素粘度が 3400 (Pa・s) 以上とされているため、バンプ付きの基板上に形成された場合であっても当該接着層を剥離した後に残渣が低減され、当該接着剤組成物における接着剤成分の析出及び接着剤成分と剥離成分の混合物の析出が抑制されている。このような複素粘度とすることで残渣が低減され、且つ接着剤成分の析出及び接着剤成分と剥離成分の混合物の析出が抑制される理由は定かではないが、剥離成分であるポリオルガノシロキサンの複素粘度が非常に高いため、組成物中及び接着層中における剥離成分の接着剤成分との好ましくないミキシングが防止されたため、組成物中における不溶成分発生の抑制及び接着層中における剥離成分の好適な偏在が実現されたことが、その要因であると推定される。

それ故、本発明の接着剤組成物を用いることで、剥離のための過度な荷重

をかけずに剥離できる接着層を、支持体やウエハー等の被加工体上に再現性よく形成できるだけでなく、当該接着層を剥離した後の支持体や被加工体上の残渣が抑制されているため、より信頼性の高い半導体素子の製造を期待できる。

また、本発明の接着剤組成物は、その保存安定性が改善されている。それ故、例えば、これまで以上の量の接着剤組成物を作り置くことが可能となり、その結果、製造設備の効率的な使用が可能となるため、当該接着剤組成物自体の製造コストやこれを用いて製造される半導体素子のコストの低減が期待される。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

本発明の接着剤組成物は、接着剤成分（S）を含む。

接着剤成分（S）としては、この種の組成物に接着剤成分として用いられる種々の化合物を適用可能であり、接着性を備えたものであればよく、例えば、シロキサン系樹脂、炭化水素樹脂、アクリルースチレン系、マレイミド系樹脂等又はこれらを組み合わせたもの等が挙げられるが、中でも、シロキサン系樹脂が好ましい。

[0009] 本発明の好ましい一態様においては、本発明の接着剤組成物は、接着剤成分（S）として、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）を含む。

[0010] 本発明のより好ましい一態様においては、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（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、上記ポリシロキサン（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、上記 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 (a 1) 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、上記 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 (a 2) とを含む。

[0011] $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 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、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。

$\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基又はアルケニル基を表すが、 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ の少なくとも 1 つは、アルケニル基である。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{6''}$ 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、アルキル基又は水素原子を表すが、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{6''}$ の少なくとも 1 つは、水素原子である。

[0012] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環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、好ましくは 40 以下、より好ましくは 30 以下、より一層好ましくは 20 以下、更に好ましくは 10 以下である。

[0013] 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、*t*-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、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-

ージメチルー n ーブチル基、1, 3ージメチルー n ーブチル基、2, 2ージメチルー n ーブチル基、2, 3ージメチルー n ーブチル基、3, 3ージメチルー n ーブチル基、1ーエチルー n ーブチル基、2ーエチルー n ーブチル基、1, 1, 2ートリメチルー n ープロピル基、1, 2, 2ートリメチルー n ープロピル基、1ーエチルー1ーメチルー n ープロピル基、1ーエチルー2ーメチルー n ープロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、メチル基が好ましい。

[0014] 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ーメチルーシクロプロピル基、2ーメチルーシクロプロピル基、シクロペンチル基、1ーメチルーシクロブチル基、2ーメチルーシクロブチル基、3ーメチルーシクロブチル基、1, 2ージメチルーシクロプロピル基、2, 3ージメチルーシクロプロピル基、1ーエチルーシクロプロピル基、2ーエチルーシクロプロピル基、シクロヘキシル基、1ーメチルーシクロペンチル基、2ーメチルーシクロペンチル基、3ーメチルーシクロペンチル基、1ーエチルーシクロブチル基、2ーエチルーシクロブチル基、3ーエチルーシクロブチル基、1, 2ージメチルーシクロブチル基、1, 3ージメチルーシクロブチル基、2, 2ージメチルーシクロブチル基、2, 3ージメチルーシクロブチル基、2, 4ージメチルーシクロブチル基、3, 3ージメチルーシクロブチル基、1ー n ープロピルーシクロプロピル基、2ー n ープロピルーシクロプロピル基、1ー i ープロピルーシクロプロピル基、2ー i ープロピルーシクロプロピル基、1, 2, 2ートリメチルーシクロプロピル基、1, 2, 3ートリメチルーシクロプロピル基、2, 2, 3ートリメチルーシクロプロピル基、1ーエチルー2ーメチルーシクロプロピル基、2ーエチルー1ーメチルーシクロプロピル基、2ーエチルー2ーメチルーシクロプロピル、2ーエチルー3ーメチルー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、これらに限定されない。

[0015] 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、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、より一層好ましくは20以下である。

アルケニル基の具体例としては、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-n-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-i-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-n-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-n-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル

-3-ブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-s-
 ブチルエテニル基、1,3-ジメチル-1-ブテニル基、1,3-ジメチル
 -2-ブテニル基、1,3-ジメチル-3-ブテニル基、1-i-ブチルエ
 テニル基、2,2-ジメチル-3-ブテニル基、2,3-ジメチル-1-ブ
 テニル基、2,3-ジメチル-2-ブテニル基、2,3-ジメチル-3-ブ
 テニル基、2-i-プロピル-2-プロペニル基、3,3-ジメチル-1-
 ブテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、
 1-エチル-3-ブテニル基、1-n-プロピル-1-プロペニル基、1-
 n-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチ
 ル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1,1,2-トリメチ
 ル-2-プロペニル基、1-t-ブチルエテニル基、1-メチル-1-エチ
 ル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-
 エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-プロペニ
 ル基、1-i-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペン
 テニル基、1-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロ
 ペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シ
 クロペンテニル基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5
 -シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1
 -シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル
 -3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メ
 チル-5-シクロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル基、1-シ
 クロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基等が
 挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、エテニル基、2-プロペニル基が好ましい。

[0016] 上述の通り、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。

[0017] ポリオルガノシロキサン (a 1) 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、上記 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 1) 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。

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。

また、ポリオルガノシロキサン (a 1) に包含されるポリオルガノシロキサンを 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。

[0018] 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、上記 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。

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。

[0019] 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、R¹

' ~ 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 モル% ~ 50.0 モル%、より好ましくは 0.5 モル% ~ 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。

[0020] 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 モル% ~ 50.0 モル%、より好ましくは 10.0 モル% ~ 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。

[0021] ポリシロキサン (A 1) は、ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) とを含むものであるが、本発明の好ましい一態様においては、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。

[0022] 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) の重量平均分子量は、それぞれ、通常 500 ~ 1,000,000 であるが、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、本発明における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) 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 (シグマアルドリッチ社製) を用いて、測定することができる。

[0023] 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) の粘度は、それぞれ、通常 10 ~ 1,000,000 (mPa · s) であるが、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 ~ 100,000 (

mPa・s)である。なお、本発明における粘度は、25℃においてE型回転粘度計で測定した値である。

[0024] 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、互いに反応して硬化膜となる。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。

[0025] 本発明の好ましい一態様においては、接着剤成分(S)は、上述のポリシロキサン(A1)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。

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(A2)の量は、通常、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)の合計量に対して、1.0～50.0ppmの範囲である。

[0026] 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(A3)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-エチニル-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、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）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm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10000.0ppm以下である。

[0027] 本発明の接着剤組成物は、複素粘度が3400（Pa・s）以上であるポリオルガノシロキサンからなる剥離成分（H）を含む。ここで、本発明において、特に剥離成分（H）であるポリオルガノシロキサンの複素粘度については、25℃でレオメータを用いて測定した値を意味する。このような複素粘度は、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。

[0028] 剥離成分（H）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。

従って、剥離成分（H）である複素粘度が3400（Pa・s）以上であるポリオルガノシロキサンは、好ましくは、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及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種を含み、より好ましくは、メチル基含有ポリオルガノシロキサンを含むが、最も好ましくは、本発明の接着剤組成物は、剥離成分（H）として、複素粘度が3400（Pa・s）以上のメチル基含有ポリオルガノシロキサンを単独で含む。

[0029] 剥離成分（H）であるポリオルガノシロキサンの複素粘度は、上述の通りに、3400（Pa・s）以上であるが、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4000（Pa・s）以上、より好ましくは4500（Pa・s）以上、より一層好ましくは5000（Pa・s）以上、更に好ましくは5500（Pa・s）以上であり、接着剤組成物の調製に有機溶媒を用いる場合において当該有機溶媒への溶解性を確保する観点から、通常30000（Pa・s）以下、好ましくは25000（Pa・s）以下、より好ましくは20000（Pa・s）以下、より一層好ましくは15000

(Pa · s) 以下、更に好ましくは10000 (Pa · s) 以下である。

[0030] 剥離成分(H)であるポリオルガノシロキサン¹の重量平均分子量は、通常100000~2000000であるが、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200000~1200000、より好ましくは300000~900000であり、その分散度は、通常1.0~10.0であるが、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、上述の方法で測定することができる。

[0031] 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、 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D¹⁰単位)を含むものが挙げられる。

[0032] 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、上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¹の好ましい一例としては、エポキシ変性ポリジメチルシロキサン¹を挙げることができるが、これに限定されない。

[0033] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位(D¹⁰単位)を含むものであるが、D¹⁰単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

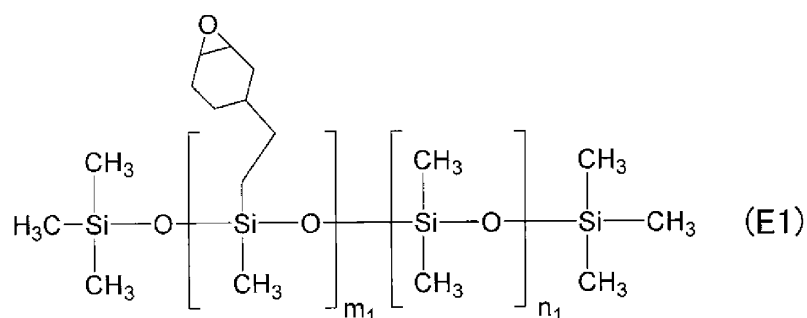
本発明の好ましい一態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D¹⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とを含む

ポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰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、D¹⁰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、D¹⁰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。

[0034] 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く、その重量平均分子量は、通常1,500～500,000であるが、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。

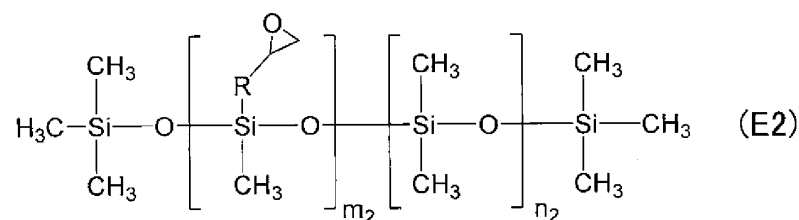
[0035] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(E1)～(E3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0036] [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。)

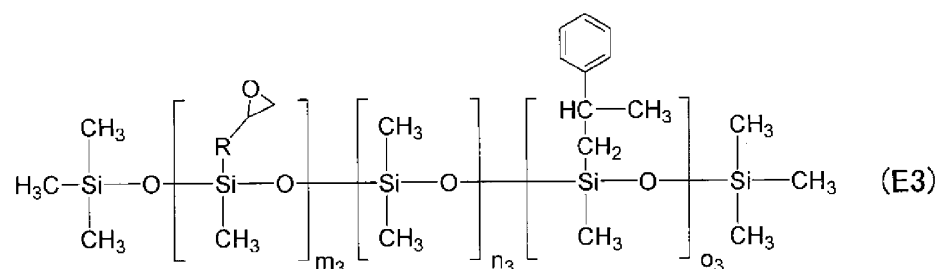
[0037] [化2]



(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。)

[0038]

[化3]



(m_3 、 n_3 及び o_3 は、各繰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。)

[0039] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位)、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。

[0040] 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、上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、上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。

[0041] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上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、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

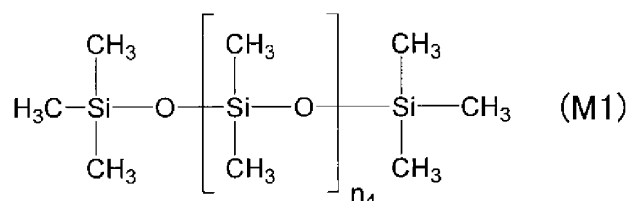
[0042] 本発明のある一態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン

、 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。

[0043] 本発明の好ましい一態様においては、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。

[0044] 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(M1)で表されるものが挙げられるが、これに限定されない。

[0045] [化4]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0046] 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、 $R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$ 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。

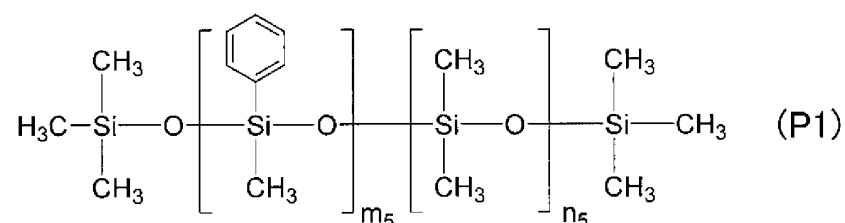
[0047] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0048] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上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、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

[0049] 本発明の好ましい一態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン、 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。

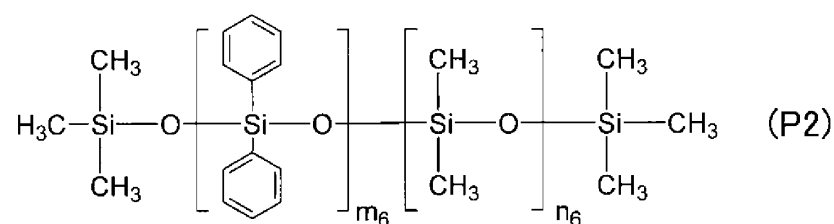
[0050] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(P1)又は(P2)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0051] [化5]



(m_5 及び n_5 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0052] [化6]



(m_6 及び n_6 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0053] 接着剤成分(S)と剥離成分(H)との質量比は、通常、接着剤成分(S) : 剥離成分(H) = 5 : 95 ~ 95 : 5であるが、好ましくは50 : 50 ~ 93 : 7、より好ましくは60 : 40 ~ 91 : 9、より好ましくは65 : 35 ~ 89 : 11、より一層好ましくは70 : 30 ~ 87 : 13、更に好ま

しくは75:25~85:15である。

- [0054] 本発明の接着剤組成物は、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。

より具体的には、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。

本発明の接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の粘度、採用する塗布方法、所望の膜厚等を勘案して適宜設定されるものではあるが、接着剤組成物全体に対して、通常10~90質量%程度の範囲である。

- [0055] 本発明の接着剤組成物は、接着剤成分（S）と、剥離成分（H）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本発明の接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、接着剤成分（S）と剥離成分（H）を溶媒に溶解させる方法や、接着剤成分（S）と剥離成分（H）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、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、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、サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

- [0056] 本発明の積層体は、半導体形成基板からなる第1基体と、支持基板からなる第2基体と、上記第1基体と上記第2基体との間で剥離可能に接着する接着層とを備え、当該接着層が、上記接着剤組成物を用いて形成された膜であ

る積層体であるから、本発明の積層体は、2つの基体の間に剥離可能に接着する接着層を有する積層体であって、当該接着層が上記接着剤組成物を用いて形成された膜である限り特に限定されるものではない。従って、例えば、基体と接着層との間に、剥離の際の基体への負荷をより低減する目的等で、任意の機能層を設けることもできる。この際、当該機能層は、本発明の効果を損なわない範囲で、適宜選択される。

[0057] 本発明の好ましい一態様においては、本発明の積層体は、半導体形成基板からなる第1基体、支持基板からなる第2基体、及び、これら2つの基体の間に上記接着剤組成物を用いて形成された膜からなる接着層を当該2つの基体に接するように備えるものである。

[0058] 本発明の好ましい一態様においては、本発明の積層体の製造方法は、第1基体又は第2基体の表面に上記接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する工程と、上記第1基体と上記第2基体とを上記接着剤塗布層を介して合わせ、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、上記第1基体及び上記第2基体の厚さ方向の荷重をかけることによって、上記第1基体と上記接着剤塗布層と上記第2基体と密着させ、その後、後加熱処理を行う工程とを含む。この後加熱処理によって、接着剤塗布層が好適な接着層となり、特に、ヒドロシリル化反応により硬化する成分が含まれる場合、その硬化が進み、好適な接着層となる。

[0059] ここで、例えば、第1基体がウエハーであり、第2基体が支持体である。接着剤組成物を塗布する対象は、第1基体と第2基体のいずれか一方でも又は両方でもよいが、第1基体が好ましい。

[0060] ウエハーとしては、例えば直径300mm、厚さ770 μ m程度のシリコンウエハーやガラスウエハーが挙げられるが、これらに限定されない。

また、シリコンウエハー等の半導体形成基板は、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプ等のバンプを有するものであってもよく、通常、バンプ高さ1~200 μ m程度、バンプ径1 μ m~200 μ m、バンプピッチ1 μ m~500 μ mという条件から適宜選択される。

めっきバンプの具体例としては、S n A g バンプ、S n B i バンプ、S n バンプ、A u S n バンプ等のS n を主体とした合金めっき等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0061] 支持体（キャリア）は、特に限定されるものではないが、例えば直径300mm、厚さ700 μ m程度のシリコンウエハーを挙げることができるが、これに限定されない。

[0062] 第2基体側から剥離するためのレーザーを照射する場合には、第2基体は、レーザーを透過するものを用いる。この場合のレーザーの透過率は、通常80%以上、好ましくは90%以上である。具体的には、例えば直径300mm、厚さ700 μ m程度のガラスウエハーを挙げることができるが、これに限定されない。

[0063] ここで、レーザーとは、後述する剥離工程で使用するレーザーであり、その波長は、通常、190nm～600nmであり、典型的には、308nm、343nm、355nm又は532nmのレーザーである。

[0064] 上記接着剤塗布層の膜厚は、通常5～500 μ mであるが、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上、より一層好ましくは30 μ m以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μ m以下、より好ましくは150 μ m以下、より一層好ましくは120 μ m以下、更に好ましくは70 μ m以下である。

[0065] 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、本発明においては、別途スピコート法などで塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を貼付する方法を採用してもよいが、本発明においては、このような貼付する方法ではなく、基体に実際に接着剤組成物を塗布する方法が好ましい。

[0066] 加熱処理の温度は、通常80℃～150℃以下である。加熱処理の時間は、接着能を確実に発現させる観点から、通常30秒以上、好ましくは1分以上であるが、接着層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常10分以下、好ましくは5分以下である。

- [0067] 減圧処理は、2つの基体及びそれらの間の接着剤塗布層を10～10,000Paの気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。
- [0068] 本発明の好ましい態様においては、2つの基体及びそれらの間の層は、好ましくは加熱処理によって、より好ましくは加熱処理と減圧処理の併用によって、貼り合せられる。
- [0069] 上記第1基体及び上記第2基体の厚さ方向の荷重は、上記第1基体及び上記第2基体とそれらの間の層に悪影響を及ぼさず、且つこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常10～1,000Nの範囲内である。
- [0070] 後加熱温度は、十分な硬化速度を得る観点等から、好ましくは120℃以上であり、基体や接着剤への過度の加熱による悪影響を防ぐ観点から、好ましくは260℃以下である。加熱時間は、接着剤成分の硬化によるウエハーの好適な接合を実現する観点から、通常1分以上、好ましくは5分以上であり、過度の加熱による接着層への悪影響等を回避する観点から、通常180分以下、好ましくは120分以下である。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。なお、後加熱処理の一つの目的は、例えばヒドロシリル化反応により硬化する成分(A)が接着剤組成物に含まれる場合に、より好適な硬化を実現することである。
- [0071] 本発明の積層体の剥離方法は、溶剤剥離、レーザー剥離、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体とウエハーとの間でマニュアルで引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。通常、剥離は、本発明の積層体を製造し、それに所定の加工等が行われた後に、実施される。
- [0072] 本発明の積層体に施される加工の一例としては、半導体形成基板からなる第1基体の表面の回路面とは反対の裏面の加工が挙げられ、典型的には、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。このような薄化されたウエハーを用いて、シリコン貫通電極(TSV)等の形成を行い、次いで支持体から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、3次元実装

化される。また、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。ウエハーの薄化とTSVプロセスには支持体に接着された状態で250～350℃の熱が負荷されるが、本発明の積層体は、接着層を含め、その負荷に対する耐熱性を有している。

[0073] 例えば、直径300mm、厚さ770 μ m程度のウエハーは、表面の回路面とは反対の裏面を研磨して、厚さ10 μ m～100 μ m程度まで薄化することができる。

[0074] 一例を挙げれば、例えば剥離箇所を本発明の積層体の第1基体又第2基体と接着層との間とし、その剥離箇所に所定の力を加えることで、第1基体又第2基体と、第2基体及び接着層又第1基体及び接着層とを容易に分離できる。このような剥離に必要な所定の力は、通常、1～50N程度であるが、基板等への損傷を回避する観点等から、好ましくは10～30N程度である。

[0075] ウエハーの表面に接着層が残渣として残った場合、溶剤による洗浄（溶解、リフトオフ）、テープピーリングなどにより樹脂を除去することができる。

[0076] 本発明の半導体形成基板を加工する方法は、上述の方法で製造した積層体の第1基体に加工を施すものである。

実施例

- [0077] (1) 攪拌機A：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
(2) 攪拌機B：アズワン(株) ミックスローター VMR-5R
(3) 粘度の測定：東機産業(株)製 回転粘度計TVE-22H
(4) 複素粘度の測定：アントンパール(株)製 レオメータMCR-302
(5) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック(株)製 オートボンダー
(6) 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
(7) 剥離装置Y：ズースマイクロテック(株)製 オートデボンダー
(8) 重量平均分子量及び分散度の測定：GPC装置(東ソー(株)製Ec

SEC, HLC-8320GPC) 及びGPCカラム (東ソー (株) TSKgel SuperMultiporeHZ-N, TSKgel SuperMultiporeHZ-H) (カラム温度: 40℃、溶離液 (溶出溶媒): テトラヒドロフラン、流量 (流速): 0.35 mL/分、標準試料: ポリスチレン (シグマアルドリッチ社製))

[0078] [1] 組成物の調製

[実施例 1-1]

攪拌機 A 専用の 600 mL 攪拌容器に、(a1) としてビニル基含有 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、(H) として式 (G) 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、溶媒として 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 回繰り返した (攪拌時間合計 40 分)。

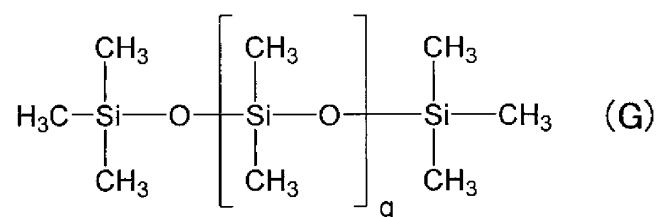
得られた混合物に、(a2) として粘度 100 mPa·s の SiH 基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン (ワッカーケミ社製) 16.97 g 及び (a1) として粘度 200 mPa·s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン (ワッカーケミ社製) 24.80 g を加え、更にそこへ、(A3) として 1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール (東京化成工業 (株) 製) 1.63 g 及び 1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 1.63 g 並びに溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 3.26 g を攪拌機 B で 60 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 1.31 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌した。

得られた混合物に、(A2) として白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.26 g、(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 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 3.97 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌

した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター３００メッシュでろ過し、
 接着剤組成物を得た。なお、得られた接着剤組成物の粘度は、３９００ｍＰ
 ａ・ｓであった。

[0079] [化7]



（g は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0080] [実施例 1－2]

攪拌機 A 専用の 600 mL 攪拌容器に、（a 1）としてビニル基含有 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％）78
 .35 g、（H）として上記式（G）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）23.68 g
 、溶媒として p－メンタン（日本テルペン化学（株）製）29.74 g 及び
 n－デカン（三協化学（株）製）5.05 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 回繰り返した（攪拌時間合計 40 分）
 。

得られた混合物に、（a 2）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）13.68 g 及び（a
 1）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）23.15 g を加え、更にそこへ、（A 3）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）
 0.53 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）0.53 g 並びに溶媒として p－メンタン（日本テルペン化学（株）製

) 1.06 g を攪拌機 B で 60 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 1.05 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌した。

得られた混合物に、(A2) として白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.063 g、(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) 10.52 g を攪拌機 A で 5 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 5.29 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌した。

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

[0081] [実施例 1-3]

攪拌機 A 専用の 600 mL 攪拌容器に、(a1) としてビニル基含有 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%) 95.80 g、(H) として上記式 (G) 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) 21.38 g、溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 16.10 g 及び n-デカン (三協化学 (株) 製) 3.92 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 回繰り返した (攪拌時間合計 40 分)。

得られた混合物に、(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) 15.44 g 及び (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) 22.57 g を加え、更にそこへ、(A3) として 1,1-ジフェニル-2-プロピノール (東京化成工業 (株) 製) 0.59 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) 0.59 g 並びに溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 1.19 g を攪拌機 B で 60 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 1.

0.5 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌した。

得られた混合物に、(A2) として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.071 g、(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）7.13 g を攪拌機 A で 5 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 3.60 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター 300 メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。なお、得られた接着剤組成物の粘度は、4100 mPa・s であった。

[0082] [実施例 1-4]

攪拌機 A 専用の 600 mL 攪拌容器に、(a1) としてビニル基含有 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%）81.06 g、(H) として上記式 (G) 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）21.38 g、溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）18.96 g 及び n-デカン（三協化学（株）製）3.92 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 回繰り返した（攪拌時間合計 40 分）。

得られた混合物に、(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）15.44 g 及び (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）32.07 g を加え、更にそこへ、(A3) として 1,1-ジフェニル-2-プロピノ-1-オール（東京化成工業（株）製）0.59 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）0.59 g 並びに溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）1.19 g を攪拌機 B で 60 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 1.05 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌した。

得られた混合物に、(A2)として白金触媒(ワッカーケミ社製)0.071g、(a1)として粘度1000mPa・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)11.88gを攪拌機Aで5分間攪拌して別途得られた混合物のうち5.98gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。なお、得られた接着剤組成物の粘度は、3800mPa・sであった。

[0083] [実施例1-5]

攪拌機A専用の600mL攪拌容器に、(a1)としてビニル基含有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%)62.24g、(H)として上記式(G)で表されるポリオルガノシロキサン(複素粘度6000Pa・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)13.68g、溶媒としてp-メンタン(日本テルペン化学(株)製)9.63g及びn-デカン(三協化学(株)製)2.46gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を、途中で小休止を挟み合計8回繰り返した(攪拌時間合計40分)。

得られた混合物に、(a2)として粘度100mPa・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)11.86g及び(a1)として粘度200mPa・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)24.63gを加え、更にそこへ、(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)0.46g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)0.46g並びに溶媒としてp-メンタン(日本テルペン化学(株)製)0.91gを攪拌機Bで60分間攪拌して別途得られた混合物のうち0.91gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

得られた混合物に、(A2)として白金触媒(ワッカーケミ社製)0.065g、(a1)として粘度1000mPa・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）9.12 gを攪拌機Aで5分間攪拌して別途得られた混合物のうち4.59 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。なお、得られた接着剤組成物の粘度は、3100 mPa・sであった。

[0084] [実施例1-6]

攪拌機A専用の600 mL攪拌容器に、(a1)としてビニル基含有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%）69.29 g、(H)として上記式(G)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) 10.15 g、溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）2.04 g及びn-デカン（三協化学（株）製）1.78 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回繰り返した（攪拌時間合計40分）。

得られた混合物に、(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）13.20 g及び(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）27.42 gを加え、更にそこへ、(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）0.51 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）0.51 g並びに溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）1.02 gを攪拌機Bで60分間攪拌して別途得られた混合物のうち1.02 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

得られた混合物に、(A2)として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.061 g、(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）10.15 gを攪拌機Aで5分間攪拌して別途得られた混合物のうち5.11 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、
接着剤組成物を得た。なお、得られた接着剤組成物の粘度は、2100 mPa・sであった。

[0085] [比較例1-1]

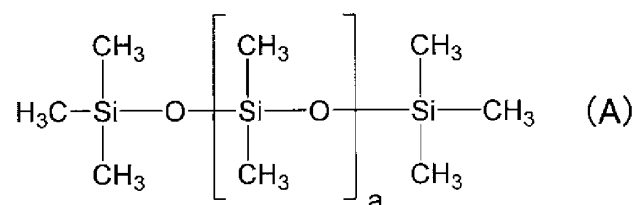
攪拌機A専用の600 mL 攪拌容器に、(a1)としてビニル基含有MQ樹脂（ワッカーケミ社製）のp-メンタン溶液（濃度80.6質量%）104.14 g、(H)として式(A)で表されるポリオルガノシロキサン（複素粘度800 Pa・s）58.11 g、溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）34.94 g及びn-デカン（三協化学（株）製）6.20 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

得られた混合物に、(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(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）24.54 gを加え、更にそこへ、(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Bで60分間攪拌して別途得られた混合物のうち1.29 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

得られた混合物に、(A2)として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.65 g及び(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）19.37 gを攪拌機Aで5分間攪拌して別途得られた混合物のうち4.00 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

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

[0086] [化8]



(aは、繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0087] [2] 接着性及び剥離性の評価

[実施例2-1]

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：770μm）に、実施例1-1で得られた接着剤組成物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厚さが約60μmの接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、この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：700μm）とを、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の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、貼り合わせは、温度23℃、減圧度1,000Paで、30Nの荷重をかけて行った。

[0088] [実施例2-2]

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：770μm）に、実施例1-2で得られた接着剤組成物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、得られる積層体中の接着層の厚さが約60μmとなるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、この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：700μm）とを、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の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。

[0089] [実施例2-3]

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：770μm）に、実施例1-3で得られた接着剤組成物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、得られる積層体中の接着層の厚さが約60μmとなるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、この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：700μm）とを、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の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。

[0090] 実施例2-1～実施例2-3で得られた積層体を用いて、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。

剥離性の評価は、接着層の剥離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。なお、剥離箇所は、デバイス側のウエハーと接着層との間とした。結果を表1に示す。

その結果、実施例2-1～実施例2-3で得られた積層体においては、ボイドは確認されず、また、所定の力で、デバイス側のウエハーと接着層との間で良好に剥離することができた。

[0091]

[表1]

	剥離性	剥離力	ボイドの有無
実施例 2-1	良好	1.5 N	無し
実施例 2-2	良好	2.4 N	無し
実施例 2-3	良好	2.2 N	無し

[0092] [3] 剥離後の残渣の有無の確認

[実施例 3-1]

デバイス側のウエハーとして P I T E G 300 mm のウエハー（厚さ：770 μ m、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、実施例 1-1 で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、ウエハーの回路面に厚さが約 60 μ m の接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、この接着剤塗布層を有するウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として 300 mm シリコンウエハー（厚さ：770 μ m）とを、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の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。

[0093] [比較例 3-1]

実施例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、比較例 1-1 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 3-1 と同様の方法で積層体を得た。

[0094] 得られた積層体を用いて剥離後の残渣の有無を確認した。具体的には、剥離装置 Y を用いて剥離した後のデバイス側のウエハー上の残渣の有無を確認した。なお、剥離箇所は、デバイス側のウエハーと接着層との間とした。

その結果、接着層を剥離した後、実施例 3-1 の積層体に関しては、デバイス側のウエハー上に残渣が確認されなかったのに対し、比較例 3-1 の積層体に関しては、デバイス側のウエハー上に残渣が確認された。

このように、本発明の接着剤組成物については、バンプを有する基板上に接着層を形成した場合であっても、その剥離後の残渣が抑制されていることが確認できた。

[0095] [4] 接着剤組成物の保存安定性試験

実施例 1-1～実施例 1-6 及び比較例 1-1 で得られた接着剤組成物を、-20℃に設定された保管庫に 1 か月保管した。その結果、保管後、実施例 1-1～実施例 1-6 で得られた接着剤組成物においては、濁りや析出が確認されなかったのに対し、比較例 1-1 で得られた接着剤組成物においては、濁り及び析出が確認された。

このように、本発明の接着剤組成物は、従来の接着剤組成物と比較して、保存安定性が優れていることが分かった。