

明 細 書

発明の名称：半導体装置製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複数の半導体素子を含む積層構造を有する半導体装置の製造方法に関する。本願は、2018年10月23日に日本に出願した、特願2018-199010号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの更なる高密度化を主な目的として、複数の半導体チップないし半導体素子はその厚さ方向に集積された立体的構造を有する半導体デバイスを製造するための技術の開発が進められている。そのような技術の一つとして、いわゆるWOW（Wafer on Wafer）プロセスが知られている。WOWプロセスでは、それぞれに複数の半導体素子が作り込まれた所定数の半導体ウエハが順次に積層されて、半導体素子はその厚さ方向に多段に配される構造が形成され、当該ウエハ積層体がダイシング工程を経て半導体デバイスへと個片化される。

[0003] WOWプロセスにおける各半導体ウエハの積層は、例えば次のようにして進められる。まず、積層されることとなる半導体ウエハが接着剤を介して所定の支持基板に接合される。当該半導体ウエハは、トランジスタ形成工程や配線形成工程などを経て複数の半導体素子が形成された側の面（素子形成面）とこれとは反対側の裏面とを有し、その素子形成面側が接着剤を介して支持基板と貼り合わせられる。次に、支持基板に支持された状態にある当該半導体ウエハについて、その裏面側への研削によって薄化が行われる。次に、このようにして薄化された半導体ウエハ（素子形成面側に支持基板を伴う）の裏面側が、厚いベースウエハに対し、或いは、ベースウエハ上に先行して積層されている薄い半導体ウエハに対し、接着剤を介して接合される。この後、支持基板を伴って積層された当該半導体ウエハの素子形成面側から、支持基板が取り除かれる（支持基板除去工程）。このようなWOWプロセスに

については、例えば下記の特許文献1, 2に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2010/032729号

特許文献2：特開2016-178162号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述のようなWOWプロセスにおける支持基板除去工程を実施するための手法として、支持基板の研削除去や機械的剥離が知られている。しかしながら、これら手法によると、積層された薄い半導体ウエハに対して局所的に強い応力が作用しやすく、従って当該ウエハが破損しやすい。

[0006] 本発明は、以上のような事情のもとで考え出されたものであって、その目的は、半導体素子の作り込まれたウエハの積層を経て半導体素子が多層化される半導体装置製造方法において、ウエハ破損を回避しつつ接着剤接合を介して薄いウエハを多層化するのに適した手法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明により提供される半導体装置製造方法は、以下のような用意工程、薄化工程、接合工程、および取外し工程を含む。

[0008] 用意工程では、補強ウエハを用意する。補強ウエハは、素子形成面およびこれとは反対の裏面を有するウエハと、支持基板と、ウエハの素子形成面側および支持基板の間の仮接着剤層とを含む積層構造を有する。ウエハの素子形成面とは、トランジスタ形成工程や配線形成工程などを経て複数の半導体素子が形成されている側の面である。仮接着剤層は、支持基板とウエハの間の仮接着状態を実現するためのものであって、仮接着剤層形成用の仮接着剤は、多価ビニルエーテル化合物と、そのビニルエーテル基と反応してアセタール結合を形成可能なヒドロキシ基またはカルボキシ基を二つ以上有して多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物と、熱可塑性樹脂とを

含有する。補強ウエハ内の仮接着剤層は、ウエハと支持基板の間に介在する仮接着剤において前記の重合体が生じて固化形成されたものである。

[0009] 薄化工程では、このような補強ウエハにおけるウエハをその裏面側から研削して薄化する。これにより、支持基板に支持された状態において薄化ウエハが形成される。

[0010] 接合工程では、素子形成面およびこれとは反対の裏面を有するベースウエハの素子形成面側と、補強ウエハの上述の薄化ウエハの裏面側とを、接着剤を介して接合する。接着剤は、重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン（即ち、重合性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサン）を含有する。本接合工程は、好ましくは、仮接着剤層中の上記重合体の軟化点より低い温度で接着剤を硬化させる硬化処理を含む。このような接合工程では、例えば、接合対象面（ベースウエハの素子形成面，薄化ウエハの裏面）の一方または両方に接着剤が塗布され、当該接着剤を介して接合対象面が貼り合わされ、その貼合わせ後に当該接着剤が硬化される。また、接合工程では、接着剤の塗布の前に、前記の接合対象面の一方または両方にシランカップリング剤処理が施されてもよい。

[0011] 取外し工程では、上述の接合工程を経た補強ウエハにおける支持基板と薄化ウエハの間の仮接着剤層による仮接着状態を解除して、支持基板の取り外しを行う。本取外し工程は、好ましくは、仮接着剤層中の上記重合体の軟化点より高い温度で仮接着剤層を軟化させる軟化処理を含む。

[0012] 本半導体装置製造方法は、上述のように、重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン含有接着剤によってウエハ間が接合される接合工程を含む。重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、例えば30～200℃程度の比較的に低い重合温度ないし硬化温度を実現するのに適するとともに、硬化後において高い耐熱性を実現するのに適する。したがって、重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン含有接着剤によるウエハ間接着剤接合は、ウエハ間に形成される接着剤層において高い耐熱性を実現するとともに、接着剤層形成のための硬化温度の低下を図って被着体たるウエハ内の素子へ

のダメージを抑制するのに適する。

[0013] 本半導体装置製造方法においては、上述のように、支持基板に対して仮接着状態を実現するための仮接着剤層を介して貼り合わされたウエハ（補強ウエハのウエハ）が、薄化を経た後にベースウエハに接合され（接合工程）、その後に当該薄化ウエハから支持基板が取り外される（取外し工程）。そして、仮接着剤層形成用の仮接着剤は、上述のように、多価ビニルエーテル化合物と、そのビニルエーテル基と反応してアセタール結合を形成可能なヒドロキシ基またはカルボキシ基を二つ以上有して多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物と、熱可塑性樹脂とを含有する。このような構成の仮接着剤は、支持基板とウエハの間に固化形成される仮接着剤層の形態において、当該ウエハに対する薄化工程での研削等に耐えうる高い接着力を確保しつつ、例えば130～250℃程度の比較的の高い軟化温度を実現するのに適する。

[0014] 接合工程に供される補強ウエハ内の上述の仮接着剤層がこのように比較的高い軟化温度を実現するのに適し、且つ、同工程で使用される接着剤（重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン含有接着剤）が上述のように比較的低い硬化温度と硬化後の高耐熱性とを実現するのに適するという、複合的な構成は、接合工程の実施とその後の取外し工程の実施とを両立させるのに適する。すなわち、当該複合的構成は、接合工程を比較的低温の条件で実施して、補強ウエハにおける支持基板と薄化ウエハの仮接着状態を維持しつつベースウエハに対する当該薄化ウエハの良好な接着剤接合を実現するのに適するとともに、その後の取外し工程を比較的高温の条件で実施して、ベースウエハと薄化ウエハの間の接着剤接合を維持しつつ仮接着剤層を軟化させて薄化ウエハからの支持基板の取り外しを実施するのに適する。薄化ウエハからの支持基板の取り外しにあたって仮接着剤層の軟化を経て当該仮接着剤層による仮接着状態を解除するという構成は、薄化ウエハに対して局所的に強い応力が作用するのを回避または抑制して当該ウエハの破損を回避するのに適する。

- [0015] 以上のように、本半導体装置製造方法は、ウエハ破損を回避しつつ接着剤接合を介して薄いウエハを多層化するのに適する。
- [0016] 従来、半導体ウエハどうしの接合や電子部品間の接合に使用される接着剤として、ベンゾシクロブテン（BCB）を含有する熱硬化型接着剤が知られている。BCB含有の熱硬化型接着剤を適切に硬化させるには220～350℃程度の高温加熱を要するので、WOWプロセスの接合工程でのウエハ間接合にBCB含有熱硬化型接着剤を使用する場合、当該接合工程では220～350℃程度の高温加熱を経る必要がある。しかしながら、そのような高温条件下でも軟化せずに仮接着状態を維持可能である一方でその後の取外し工程で適切に軟化可能な仮接着剤の実用化には、技術的困難性が高い。そのため、WOWプロセスにおいて、その接合工程でのウエハ間接合にBCB含有熱硬化型接着剤を使用する場合、取外し工程で軟化を経て仮接着状態を解除可能な仮接着剤を採用することは、実際上は困難である。一方、半導体ウエハどうしの接合や電子部品間の接合に使用される接着剤として、従来、ノボラック系エポキシ樹脂を含有する熱硬化型接着剤も知られている。ノボラック系エポキシ樹脂含有の熱硬化型接着剤は、BCB含有の熱硬化型接着剤よりも低温での硬化が可能であるものの、半導体装置製造過程において鉛フリー半田リフロー工程などの高温プロセス（例えば260～280℃）にさらされると接着剤成分が分解して接着力が低下しやすいという問題点を有する。
- [0017] これ対し、本発明の半導体装置製造方法は、ウエハ間接合用接着剤としてBCB含有熱硬化型接着剤やノボラック系エポキシ樹脂含有熱硬化型接着剤ではなく上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン含有接着剤を採用するとともに、補強ウエハ内の仮接着剤層を形成するうえで上述の仮接着剤（多価ビニルエーテル化合物と、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を二つ以上有して多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物と、熱可塑性樹脂とを含有する）を採用して、ウエハ破損を回避しつつ接着剤接合を介して薄いウエハを多層化するのに適する手法を提供するものである。

。

[0018] 本半導体装置製造方法は、好ましくは、少なくとも一つの追加の補強ウエハを用意する工程と、追加の補強ウエハごとの薄化工程と、追加の補強ウエハごとの追加の接合工程と、追加の接合工程後の取外し工程とを更に含む。追加の補強ウエハは、素子形成面およびこれとは反対の裏面を有するウエハと、支持基板と、ウエハの素子形成面側および支持基板の間の仮接着剤層とを含む積層構造を有する。仮接着剤層は、上述の仮接着剤から形成されるものである。追加の補強ウエハごとの薄化工程では、このような追加の補強ウエハにおけるウエハをその裏面側から研削して薄化ウエハを形成する。追加の補強ウエハごとの追加の接合工程では、追加の補強ウエハにおける薄化ウエハの裏面側を、ベースウエハ上の薄化ウエハの素子形成面側に、上記の接着剤（重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含有する接着剤）を介して接合する。ベースウエハ上の薄化ウエハとは、上述の接合工程においてベースウエハと接合された薄化ウエハ、または、先行する追加の接合工程において薄化ウエハ上に追加的に積層された薄化ウエハである。本工程は、好ましくは、仮接着剤層中の上記重合体の軟化点より低い温度で接着剤を硬化させる硬化処理を含む。このような追加の接合工程では、例えば、接合対象面（一方の薄化ウエハの素子形成面、他方の薄化ウエハの裏面）の一方または両方に接着剤が塗布され、当該接着剤を介して接合対象面が貼り合わされ、その貼合わせ後に当該接着剤が硬化される。また、追加の接合工程では、接着剤の塗布の前に、前記の接合対象面の一方または両方にシランカップリング剤処理が施されてもよい。そして、追加の接合工程後の取外し工程では、追加の補強ウエハにおける支持基板と薄化ウエハの間の仮接着剤層による仮接着状態を解除して、支持基板の取り外しを行う。本工程は、好ましくは、仮接着剤層中の上記重合体の軟化点より高い温度で仮接着剤層を軟化させる軟化処理を含む。以上のような構成は、ウエハ破損を回避しつつ接着剤接合を介して薄いウエハを更に多層化するのに適する。

[0019] 本半導体装置製造方法は、好ましくは、取外し工程を経て得られるウエハ

積層体内に貫通電極を形成する工程を更に含む。この工程で形成される貫通電極は、ウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面から他端に位置するベースウエハの素子形成面に至るまで当該ウエハ積層体内を貫通して延びるものである。このような構成によると、製造される半導体装置において、半導体素子間を短距離で適切に電氣的接続できる。したがって、当該構成は、製造される半導体装置において、効率の良いデジタル信号処理を実現するうえで好適であり、高周波信号の減衰を抑制するうえで好適であり、また、消費電力を抑制するうえでも好適である。

[0020] 本半導体装置製造方法は、好ましくは、ベースウエハにおける裏面側に対する研削によって当該ベースウエハを薄化する工程を更に含む。本工程により、ベースウエハを所定の厚さにまで薄化することが可能である。このような構成は、製造される半導体装置の薄型化を図るのに適する。

[0021] 本半導体装置製造方法は、次のような貫通電極形成工程とその後のベースウエハ薄化工程とを更に含んでもよい。貫通電極形成工程では、取外し工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面から他端に位置するベースウエハの素子形成面を超える位置まで当該ウエハ積層体内を貫通して延びるものである。このような貫通電極形成工程後のベースウエハ薄化工程では、ベースウエハにおける裏面側に対する研削によって当該ベースウエハを薄化して、当該裏面側にて貫通電極を露出させる。本工程を経たウエハ積層体では、貫通電極は、ウエハ積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面にて露出し、且つ、ウエハ積層方向の他端に位置するベースウエハの裏面にて露出することとなる。このような構成は、製造される半導体装置において、その薄型化を図りつつ半導体素子間を短距離で適切に電氣的接続するうえで好適である。

[0022] 本半導体装置製造方法が上記のベースウエハ薄化工程を含む場合、本方法は、好ましくは、一のベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面側と、他の一のベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に

位置する薄化ウエハの素子形成面側とを接合する工程を更に含む（face-to-faceでの接合）。或いは、本方法は、一のベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面側と、他の一のベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置するベースウエハの裏面側とを接合する工程を更に含んでもよい（face-to-backでの接合）。或いは、本方法は、一のベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置するベースウエハの裏面側と、他の一のベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置するベースウエハの裏面側とを接合する工程を更に含んでもよい（back-to-backでの接合）。これら構成は、ウエハないし半導体素子を効率よく更に多層化するのに適する。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図2]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図3]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図4]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図5]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図6]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図7]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図8]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図9]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図10]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図11]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図12]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図13]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

[図14]本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法における一部の工程を表す。

発明を実施するための形態

[0024] 図1から図9は、本発明の一の実施形態に係る半導体装置製造方法を表す。この製造方法は、半導体素子はその厚さ方向に集積された立体的構造を有する半導体装置を製造するための方法であり、図1から図9は製造過程を部分断面図で表すものである。

[0025] 本半導体装置製造方法においては、まず、図1(a)に示すような補強ウエハ1Rが用意される(用意工程)。補強ウエハ1Rは、ウエハ1と、支持基板Sと、これらの間の仮接着剤層2とを含む積層構造を有する。

[0026] ウエハ1は、半導体素子が作り込まれ得る半導体ウエハ本体を有するウエハであり、素子形成面1aおよびこれとは反対の裏面1bを有する。本実施形態において、ウエハの素子形成面とは、ウエハにおいてトランジスタ形成工程を経て複数の半導体素子(図示略)が形成されている側の面である。ウエハ1の各半導体素子は、露出する電極パッドを含む例えば多層配線構造部を表面に有する。或いは、ウエハ1は、素子形成面1aの側に各種の半導体素子が既に作り込まれたものであって、当該半導体素子に必要な配線構造が素子形成面1a上に後に形成されるものであってもよい。ウエハ1の半導体

ウエハ本体をなすための構成材料としては、例えば、シリコン（S i）、ゲルマニウム（G e）、炭化ケイ素（S i C）、ガリウムヒ素（G a A s）、窒化ガリウム（G a N）、およびインジウムリン（I n P）が挙げられる。このようなウエハ1の厚さは、後述の研削工程における研削時間の短縮化の観点からは、好ましくは1000 μ m以下、より好ましくは900 μ m以下、より好ましくは800 μ m以下である。また、ウエハ1の厚さは例えば500 μ m以上である。

[0027] 補強ウエハ1Rにおける支持基板Sは、後記の薄化工程を経て薄くなるウエハ1を補強するためのものである。支持基板Sとしては、例えば、シリコンウエハやガラスウエハが挙げられる。支持基板Sの厚さは、補強要素としての機能を確保するという観点からは、好ましくは300 μ m以上、より好ましくは500 μ m以上、より好ましくは700 μ m以上である。また、支持基板Sの厚さは例えば800 μ m以下である。このような支持基板Sは、ウエハ1の素子形成面1aの側に仮接着剤層2を介して接合されている。

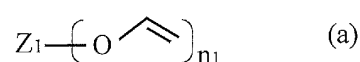
[0028] 仮接着剤層2は、ウエハ1と支持基板Sとの間の、事後的に解除可能な仮接着状態を実現するためのものである。このような仮接着剤層2を形成するための仮接着剤は、多価ビニルエーテル化合物（A）と、そのビニルエーテル基と反応してアセタール結合を形成可能なヒドロキシ基またはカルボキシ基を二つ以上有して多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物（B）と、熱可塑性樹脂（C）とを少なくとも含有する。仮接着剤中の各成分は、具体的には後述するとおりである。

[0029] このような構成の補強ウエハ1Rは、例えば次のような工程を経て、作製することができる。まず、図2（a）に示すように、支持基板S上に仮接着剤層2を形成する。具体的には、仮接着剤層2形成用の仮接着剤を支持基板S上に例えばスピンコーティングによって塗布して仮接着剤塗膜を形成し、加熱によって当該塗膜を乾燥させて、仮接着剤層2を形成することができる。当該加熱の温度は、例えば100～300℃であり、一定であってもよいし、段階的に変化させてもよい。当該加熱の時間は例えば30秒～30分間

である。次に、図2（b）および図2（c）に示すように、支持基板Sとウエハ1とを仮接着剤層2を介して接合する。ウエハ1は、上述のように、素子形成面1aおよびこれとは反対の裏面1bを有する。本工程では、例えば、支持基板Sとウエハ1とを仮接着剤層2を介して加圧しつつ貼り合わせた後、加熱を経て、高温域に軟化点を有する重合体を形成して仮接着剤層2を固化させ、これら支持基板Sとウエハ1とを仮接着剤層2によって接着させる。貼り合わせにおいて、加圧力は例えば300～5000g/cm²であり、温度は例えば30～200℃である。また、仮接着剤層2による接着において、加熱温度は、例えば100～300℃であって好ましくは100～250℃であり、加熱時間は、例えば30秒～30分間であって好ましくは3～12分間である。加熱温度は、一定であってもよいし、段階的に変化させてもよい。以上のようにして、ウエハ1と、支持基板Sと、これらの間の仮接着剤層2とを含む積層構造の補強ウエハ1Rを作製することができる。

[0030] 仮接着剤中の上述の多価ビニルエーテル化合物（A）は、分子内に二つ以上のビニルエーテル基を有する化合物であり、例えば下記の式（a）で表される。

[化1]



[0031] 式（a）中、Z₁は、飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素、飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環式化合物、またはこれらが単結合もしくは連結基を介して結合した結合体、の構造式からn₁個の水素原子を除去した基を表す。また、式（a）中、n₁は、2以上の整数を表し、例えば2～5の整数、好ましくは2～3の整数である。

[0032] 前記飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素の構造式からn₁個の水素原子を除去した基のうち、飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素の構造式から2個の水素原子を除去した基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチ

レン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、およびドデカメチレン基など直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基、並びに、ビニレン基、1-プロペニレン基、および3-メチル-2-ブテニレン基など直鎖状または分岐鎖状のアルケニレン基を挙げることができる。前記のアルキレン基の炭素数は、例えば1~20であり、好ましくは1~10である。前記のアルケニレン基の炭素数は、例えば2~20であり、好ましくは2~10である。飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素の構造式から3個以上の水素原子を除去した基としては、例えば、これら例示の基の構造式から更に1個以上の水素原子を除去した基を挙げることができる。

[0033] 前記飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素の構造式から n_1 個の水素原子を除去した基のうち、飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素の構造式から2個の水素原子を除去した基としては、例えば、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、および1,4-シクロヘキシレン基など3~15員環のシクロアルキレン基、シクロペンテニレン基およびシクロヘキセニレン基など3~15員環のシクロアルケニレン基、シクロペンチリデン基およびシクロヘキシリデン基など3~15員環のシクロアルキリデン基、並びに、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルネンジイル基、イソボルナンジイル基、トリシクロデカンジイル基、トリシクロウンデカンジイル基、およびテトラシクロドデカンジイル基など4~15員環の2価の橋かけ環式炭化水素基を挙げることができる。飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素の構造式から3個以上の水素原子を除去した基としては、例えば、これら例示の基の構造式から更に1個以上の水素原子を除去した基を挙げることができる。

[0034] 前記芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、およびアントラセンを挙げることができる。

[0035] 前記複素環式化合物には、芳香族性複素環式化合物および非芳香族性複素環式化合物が含まれる。このような複素環式化合物としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環式化合物（例えば、フラン、テトラヒド

ロフラン、オキサゾール、イソオキサゾール、およびγ-ブチロラクトンなど5員環、4-オキソ-4 H-ピラン、テトラヒドロピラン、およびモルホリンなど6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4 H-クロメン、クロマン、およびイソクロマンなど縮合環、並びに、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オンおよび3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オンなど橋かけ環)、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環式化合物(例えば、チオフエン、チアゾール、イソチアゾール、およびチアジアゾールなど5員環、4-オキソ-4 H-チオピランなど6員環、並びに、ベンゾチオフエンなど縮合環)、並びに、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環式化合物(例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、およびトリアゾールなど5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、およびピペラジン環など6員環、並びに、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、およびプリンなど縮合環)を挙げることができる。

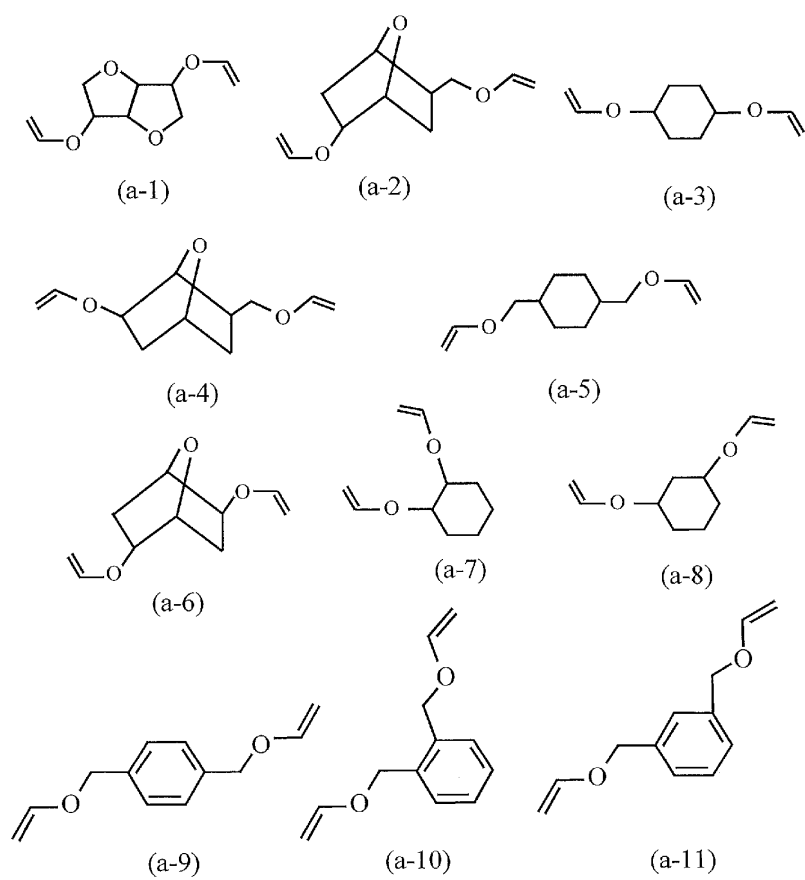
[0036] 前記連結基としては、例えば、2~4価の炭化水素基、カルボニル基(—CO—)、エーテル結合(—O—)、スルフィド結合(—S—)、エステル結合(—COO—)、アミド結合(—CONH—)、カーボネート結合(—OCOO—)、ウレタン結合(—NHCOO—)、—NR—結合(Rは水素原子、アルキル基、またはアシル基を表す)、および、これらが複数個連結した基を挙げることができる。前記2~4価の炭化水素基のうち、2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、およびトリメチレン基など直鎖状または分岐鎖状の炭素数1~10のアルキレン基、並びに、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、およびシクロヘキシリデン基など炭素数4~15の脂環式炭化水素基(特にシクロアルキレン基)を挙げることができる。3価の炭化水素基としては、例えば、前記2価の炭化水素基の構造式から更に1個の水素原子を除去した基

を挙げることができる。4 価の炭化水素基としては、例えば、前記 2 価の炭化水素基の構造式から更に 2 個の水素原子を除去した基を挙げることができる。

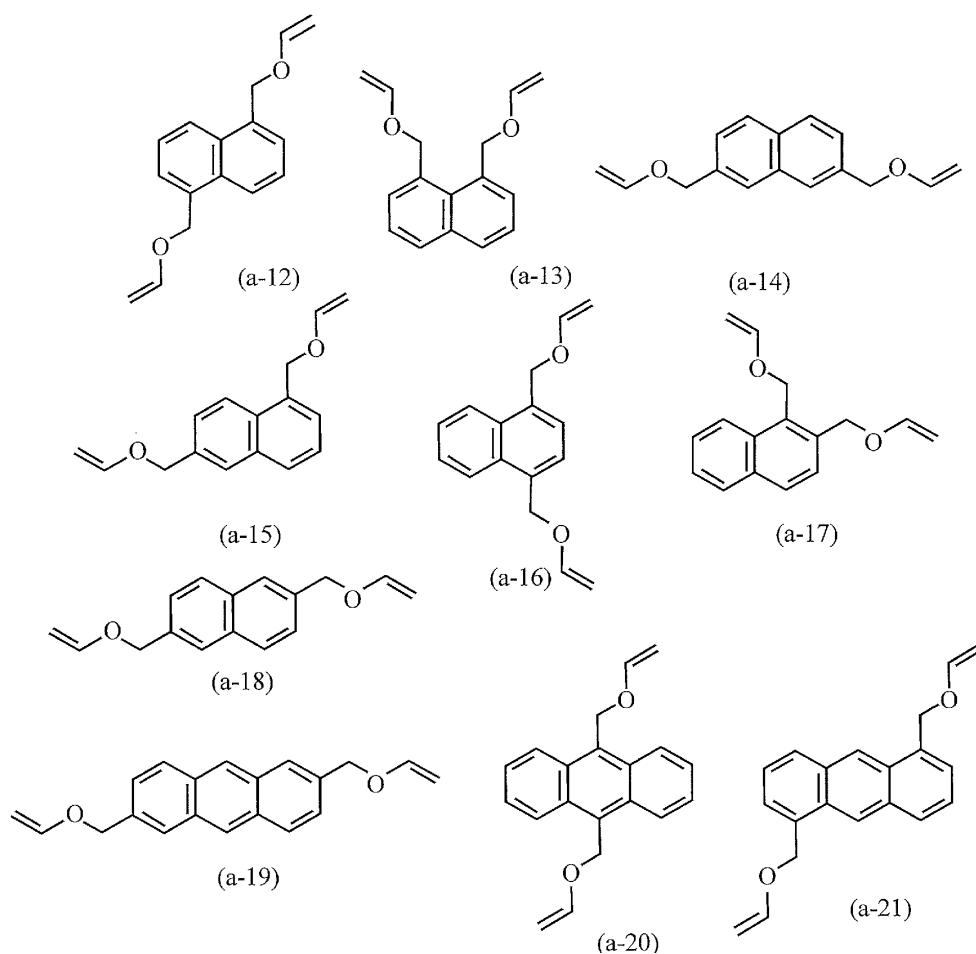
[0037] Z_1 は、置換基を一種類または二種類以上有していてもよい。当該置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アミノ基、メルカプト基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された C_{2-10} 炭化水素基、ヘテロ原子（酸素や硫黄等）を含む官能基を含む炭化水素基、および、これらが 2 以上結合した基を、挙げることができる。アルキル基としては、例えば、メチル基やエチル基など C_{1-4} アルキル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えば C_{3-10} シクロアルキル基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基など C_{2-10} アルケニル基が挙げられる。シクロアルケニル基としては、例えば C_{3-10} シクロアルケニル基が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基やナフチル基など C_{6-15} アリール基が挙げられる。ヘテロ原子含有官能基を含む炭化水素基としては、例えば、 C_{1-4} アルコキシ基および C_{2-6} アシルオキシ基が挙げられる。

[0038] 多価ビニルエーテル化合物（A）の具体例としては、例えば、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、およびトリエチレングリコールジビニルエーテル、並びに、下記の式（a-1）～（a-21）で表される化合物を、挙げることができる。

[化2]



[化3]



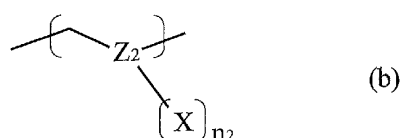
[0039] 多価ビニルエーテル化合物（A）における上記Z₁は、上述の仮接着剤において高軟化点を有する重合体を形成するという観点から、好ましくは、飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素、または複数の当該炭化水素が連結基を介して結合した結合体、の構造式からn₁個の水素原子を除去した基であり、より好ましくは、飽和脂肪族炭化水素、または複数の当該炭化水素が連結基を介して結合した結合体、の構造式からn₁個の水素原子を除去した基であり、より好ましくは、炭素数1～20の直鎖状アルキレン基、炭素数2～20の分岐鎖状アルキレン基、または、複数の当該アルキレン基が連結基を介して結合した結合体の構造式からn₁個の水素原子を除去した基である。

[0040] 多価ビニルエーテル化合物（A）としては、1,4-ブタンジオールジビニ

ルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、およびトリエチレングリコールジビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物が最も好ましい。

[0041] 仮接着剤中の化合物（B）は、上述のように、多価ビニルエーテル化合物（A）のビニルエーテル基と反応してアセタール結合を形成可能なヒドロキシ基またはカルボキシ基を二つ以上有して多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうるものであって、例えば、下記の式（b）で表される構成単位（繰り返し単位）を2以上有する化合物である。

[化4]



[0042] 式（b）中、Xはヒドロキシ基またはカルボキシ基を表す。 n_2 個のXは、互いに同一であってもよいし、互いに異なってもよい。

[0043] 式（b）中、 n_2 は1以上の整数を表す。上述の仮接着剤の調製にあたっての入手の容易さや溶剤への溶解のしやすさの観点、および、仮接着剤において高軟化点を有する重合体を形成するという観点から、 n_2 は、好ましくは1～3の整数であり、より好ましくは1～2の整数である。

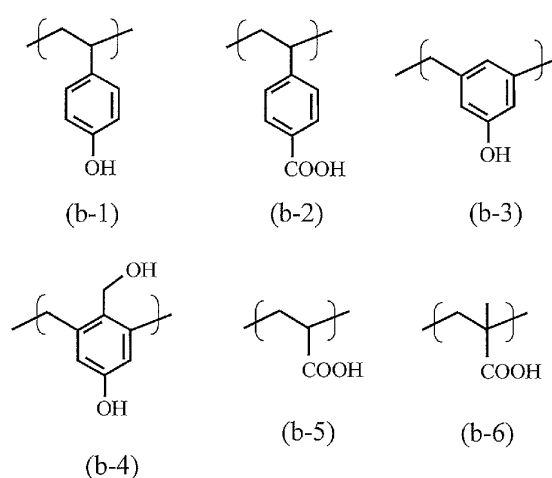
[0044] 化合物（B）における上記式（b）で表される構成単位（繰り返し単位）の数は、2以上であり、上述の仮接着剤において高軟化点の重合体を形成するという観点から、好ましくは2～40の整数、より好ましくは10～30の整数である。

[0045] 式（b）中、 Z_2 は、飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素、飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環式化合物、またはこれらが単結合もしくは連結基を介して結合した結合体、の構造式から (n_2+2) 個の水素原子を除去した基を表し、前記飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素、飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環式化合物、またはこれらが単結合もしくは連結基を介して結合した結合体の構造式としては

、上記Z₁における例と同様の例を挙げることができる。

[0046] 化合物（B）は、好ましくは、スチレン系ポリマー、（メタ）アクリル系ポリマー、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびレゾール樹脂であり、より好ましくは、下記式（b-1）～（b-6）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位（繰り返し単位）を2以上有する化合物である。

[化5]



[0047] 化合物（B）として式（b）中のXがヒドロキシ基である化合物を採用する場合、化合物（B）全量における式（b）で表される構成単位の割合は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上である。また、化合物（B）全量における式（b）で表される構成単位の割合は、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上である。

[0048] 化合物（B）として式（b）中のXがカルボキシ基である化合物を採用する場合、化合物（B）全量における式（b）で表される構成単位の割合は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。

[0049] 式（b）で表される構成単位の割合が上記範囲内にあることは、化合物（B）において十分な架橋点間距離や十分な数の架橋点を確保するうえで好適

であり、従って、上述の仮接着剤において当該化合物（B）と上述の化合物（A）との重合によって得られる重合体について重量平均分子量および高軟化点を確保するうえで好適であり、ひいては、当該仮接着剤から形成される仮接着剤層2において高温環境下での高い接着保持性を確保するうえで好適である。

[0050] 化合物（B）は、式（b）で表される構成単位のみを有する単独重合体であってもよいし、式（b）で表される構成単位と他の構成単位とを有する共重合体であってもよい。化合物（B）が共重合体である場合、ブロック共重合体、グラフト共重合体、およびランダム共重合体のいずれであってもよい。

[0051] 化合物（B）における上記他の構成単位は、ヒドロキシ基もカルボキシ基も有さない重合性単量体由来の構成単位であり、当該重合性単量体としては、例えば、オレフィン、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸エステル、カルボン酸ビニルエステル、および不飽和ジカルボン酸ジエステルが挙げられる。オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、および1-ブテンなど鎖状オレフィン（特にC₂₋₁₂アルケン）、並びに、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、およびテトラシクロドデセンなど環状オレフィン（特にC₃₋₁₀シクロアルケン）が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、1-プロペニルベンゼン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-ビニルピリジン、3-ビニルフラン、3-ビニルチオフェン、3-ビニルキノリン、インデン、メチルインデン、エチルインデン、およびジメチルインデンなどC₆₋₁₄芳香族ビニル化合物が挙げられる。不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、およびジシクロペンタニル(メタ)アクリレートなど不飽和カルボン酸（例えば(メタ)アクリル酸）とアルコール（R''-OH）とを反応させて得られるエステルが挙げられる（前記R''は、飽和もしくは不

飽和脂肪族炭化水素、飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環式化合物、またはこれらが単結合もしくは連結基を介して結合した結合体、の構造式から1個の水素原子を除去した基を表す。R”としては、例えば、上記式(a)中のZ₁について挙げた2価の基に対応する1価の基を挙げることができる)。カルボン酸ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプリル酸ビニル、およびカプロン酸ビニルなどC₁₋₁₆脂肪酸ビニルエステルが挙げられる。不飽和ジカルボン酸ジエステルとしては、例えば、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、およびマレイン酸2-エチルヘキシルなどマレイン酸ジC₁₋₁₀アルキルエステル、並びに、これらに対応するフマル酸ジエステルを挙げることができる。これらは一種類を単独で、または二種類以上を組み合わせで使用することができる。

[0052] 共重合体である場合の化合物(B)としては、上記式(b)で表される構成単位と、鎖状オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸エステル、カルボン酸ビニルエステル、および不飽和ジカルボン酸ジエステルからなる群より選択される少なくとも一種の重合性単量体由来の構成単位と、を含む化合物が好ましい。

[0053] 化合物(B)の軟化点(T₁)は、例えば50℃以上であり、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上である。このような構成は、当該化合物(B)と上述の多価ビニルエーテル化合物(A)との重合によって得られる重合体について高い軟化点を実現するうえで好適である。また、上述の仮接着剤において適度な流動性を確保して良好な塗布性を実現するという観点からは、T₁は、例えば250℃以下、好ましくは200℃以下、より好ましくは150℃以下である。

[0054] T₁は、例えば、化合物(B)の重量平均分子量(GPC法によるポリスチレン換算値)をコントロールすることによって調整することができる。化合物(B)の重量平均分子量は、例えば1500以上、好ましくは1800~10000、より好ましくは2000~5000である。

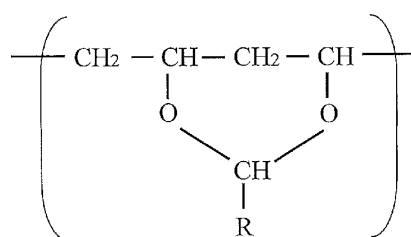
[0055] 仮接着剤中の上述の熱可塑性樹脂（C）としては、熱可塑性を有して、接着剤組成物に配合される場合に接着剤組成物に柔軟性を付与することができる化合物であればよい。そのような熱可塑性樹脂（C）としては、例えば、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ（チオ）エーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、およびポリイミド系樹脂など重縮合系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、およびビニル系樹脂などビニル重合系樹脂、並びに、セルロース誘導体など天然物由来樹脂を挙げることができる。これらは一種類を単独で、または二種類以上を組み合わせ使用することができる。このような熱可塑性樹脂（C）を上述の仮接着剤が含有するという構成は、形成される仮接着剤層2において、柔軟性や可とう性を付与するうえで好適であり、急激に温度が変化する環境下でも自然剥離やクラックの発生を防止するうえで好適であり、優れた接着性を確保するうえで好適である。

[0056] 仮接着剤中の熱可塑性樹脂（C）は、好ましくは、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、およびポリアミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種である。仮接着剤ないし仮接着剤層2において、柔軟性を付与しやすいという観点や、ウエハなど被着体に対する化学的相互作用が減弱して、剥離後の被着体に糊残りが生じる場合であってもその糊残渣を除去しやすいという観点からは、仮接着剤は熱可塑性樹脂（C）としてポリエステル系樹脂を含有するのが好ましい。また、仮接着剤ないし仮接着剤層2において、柔軟性を付与しやすいという観点や、被着体上の糊残渣を除去しやすいという前記観点に加えて、被着体に対する高い密着性を確保するという観点からは、仮接着剤は熱可塑性樹脂（C）としてポリエステル系樹脂とポリビニルアセタール系樹脂とを共に含有するのが好ましい。

[0057] 前記ポリビニルアセタール系樹脂としては、ポリビニルアルコールにアルデヒド（ RCHO ）を反応させて得られる、下記式で表される構成単位を少

なくとも有する樹脂を挙げることができる。アルデヒド (RCHO) としては、例えば、その構造式中の R (下記式中の R も同じ) が水素原子、直鎖状 C_{1-5} アルキル基、分岐鎖状 C_{2-5} アルキル基、または C_{6-10} アリール基である化合物が挙げられ、具体的には、例えばホルムアルデヒド、ブチルアルデヒド、およびベンズアルデヒドが挙げられる。このようなポリビニルアセタール系樹脂は、下記式で表される構成単位以外にも他の構成単位を有していてもよい。すなわち、当該ポリビニルアセタール系樹脂にはホモポリマーおよびコポリマーが含まれる。このようなポリビニルアセタール系樹脂としては、具体的には、ポリビニルホルマールおよびポリビニルブチラールを挙げることができる。例えば、商品名「エスレック KS-1」「エスレック KS-10」(いずれも積水化学工業株式会社製)の市販品を使用することができる。

[化6]



[0058] 前記ポリエステル系樹脂としては、例えば、ジオール成分とジカルボン酸成分との重縮合により得られるポリエステルが挙げられる。ジオール成分としては、例えば、エチレングリコールなど脂肪族 C_{2-12} ジオール、ジエチレングリコールなどポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコール、シクロヘキサジメタノールなど脂環式 C_{5-15} ジオール、および、ビスフェノール A など芳香族 C_{6-20} ジオールが挙げられる。ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸など芳香族 C_{8-20} ジカルボン酸、アジピン酸など脂肪族 C_{2-40} ジカルボン酸、および、シクロヘキサジカルボン酸など脂環式 C_{8-15} ジカルボン酸が挙げられる。前記ポリエステル系樹脂としては、オキシカルボン酸の重縮合により得られるポリエステルも挙げられる。そのオキシカルボン酸としては、例えば、乳酸など脂肪族 C_{2-6} オキシカルボン酸、および、ヒドロキシ安息香酸など芳

香族 C_{7-19} オキシカルボン酸が挙げられる。前記ポリエステル系樹脂としては、ラクトンの開環重合により得られるポリエステルも挙げられる。そのラクトンとしては、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、および γ -ブチロラクトンなど C_{4-12} ラクトンが挙げられる。前記ポリエステル系樹脂としては、ポリエステルジオールとジイソシアネートとの反応により得られるウレタン結合を含むポリエステルも挙げられる。ポリエステル系樹脂にはホモポリエステルおよびコポリエステルが含まれるものとする。また、ポリエステル系樹脂としては、例えば、商品名「プラクセル H 1 P」（株式会社ダイセル製）の市販品を使用することができる。

[0059] 前記ポリウレタン系樹脂としては、例えば、ジイソシアネート類とポリオール類と必要に応じて用いられる鎖伸長剤との反応により得られる樹脂を挙げることができる。ジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネートなど脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネートなど脂環式ジイソシアネート類、および、トリレンジイソシアネートなど芳香族ジイソシアネート類が挙げられる。ポリオール類としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、およびポリカーボネートジオールが挙げられる。鎖伸長剤としては、エチレングリコールなど C_{2-10} アルキレンジオール、エチレンジアミンなど脂肪族ジアミン類、イソホロンジアミンなど脂環式ジアミン類、および、フェニレンジアミンなど芳香族ジアミン類が挙げられる。

[0060] 前記ポリアミド系樹脂としては、例えば、ジアミン成分とジカルボン酸成分との重縮合により得られるポリアミド、アミノカルボン酸の重縮合により得られるポリアミド、ラクタムの開環重合により得られるポリアミド、および、ジアミン成分とジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合により得られるポリエステルアミドを挙げることができる。前記ジアミン成分としては、例えば、ヘキサメチレンジアミンなど C_{4-10} アルキレンジアミンが挙げられる。前記ジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸など C_{4-20} アルキレンジカルボン酸が挙げられる。アミノカルボン酸としては、例えば、 ω -アミ

ノウンデカン酸など C_{4-20} アミノカルボン酸が挙げられる。前記ラクタムとしては、例えば、 ω -ラウロラクタムなど C_{4-20} ラクタムが挙げられる。前記ジオール成分としては、例えば、エチレングリコールなど C_{2-12} アルキレンジオールが挙げられる。また、ポリアミド系樹脂にはホモポリアミドおよびコポリアミドが含まれるものとする。

[0061] 熱可塑性樹脂 (C) の軟化点 (T_2) は、本発明に係る半導体装置製造方法において熱可塑性樹脂 (C) 含有の仮接着剤と組み合わせて使用される後述の永久接着剤の熱硬化温度より 10°C 以上高いことが好ましい。当該永久接着剤の熱硬化温度と T_2 との差は、例えば $10 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $20 \sim 30^\circ\text{C}$ である。

[0062] T_2 は、例えば、熱可塑性樹脂 (C) の重量平均分子量 (M_w : GPC 法によるポリスチレン換算値) をコントロールすることによって調整することができる。熱可塑性樹脂 (C) の重量平均分子量は、例えば $1500 \sim 100000$ であり、好ましくは $2000 \sim 80000$ 、より好ましくは $3000 \sim 50000$ 、より好ましくは $10000 \sim 45000$ 、より好ましくは $15000 \sim 35000$ である。

[0063] 以上のような多価ビニルエーテル化合物 (A)、化合物 (B)、および熱可塑性樹脂 (C) を少なくとも含有する仮接着剤において、多価ビニルエーテル化合物 (A) と化合物 (B) の重合体の軟化点 (T_3) は、本発明に係る半導体装置製造方法において当該仮接着剤と組み合わせて使用される後述の永久接着剤の熱硬化温度より 10°C 以上高いことが好ましい。当該永久接着剤の熱硬化温度と T_3 との差は、例えば $10 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $20 \sim 30^\circ\text{C}$ である。

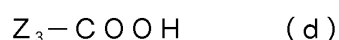
[0064] 後述の永久接着剤の熱硬化温度が例えば 120°C である場合、仮接着剤における多価ビニルエーテル化合物 (A) の含有量は、仮接着剤中の化合物 (B) におけるヒドロキシ基およびカルボキシ基の総量 1 モルに対して、多価ビニルエーテル化合物 (A) におけるビニルエーテル基が例えば $0.01 \sim 10$ モルとなる量であり、好ましくは $0.05 \sim 5$ モル、より好ましくは 0.0

7～1 モル、より好ましくは0.08～0.5 モルとなる量である。

[0065] 仮接着剤における熱可塑性樹脂（C）の含有量は、仮接着剤中の化合物（B）1 質量部に対して例えば0.1～3 質量部であり、好ましくは0.2～2 質量部、より好ましくは0.3～1 質量部である。

[0066] 仮接着剤における多価ビニルエーテル化合物（A）と化合物（B）と熱可塑性樹脂（C）の合計含有量は、当該仮接着剤の不揮発分全量の例えば70～99.9 質量%であり、好ましくは80～99 質量%、より好ましくは85～95 質量%、より好ましくは85～90 質量%である。

[0067] 仮接着剤は、重合促進剤を更に含有していてもよい。その重合促進剤としては、例えば、下記式（d）で表される1 価のカルボン酸、および、下記式（e）で表される1 価のアルコールを挙げることができる。これらは一種類を単独で、または二種類以上を組み合わせ使用することができる。仮接着剤が重合促進剤を含有するという構成は、多価ビニルエーテル化合物（A）および化合物（B）の重合反応を促進するうえで好適であり、重合促進剤を含有しない接着剤を使用する場合と比べて、重合時の加熱温度を低下させても、同等の軟化点またはより高い軟化点を有する重合体を形成するうえで好適であり、従って仮接着剤層2において高温環境下（例えば160～180℃程度）での接着性を確保するうえで好適である。



（式中、 Z_3 はカルボキシ基以外の置換基を有していてもよい、飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素、飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素、および芳香族炭化水素からなる群より選択される一種、の構造式から1 個の水素原子を除去した基を表す）



（式中、 Z_4 はヒドロキシ基以外の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素の構造式から1 個の水素原子を除去した基を表す）

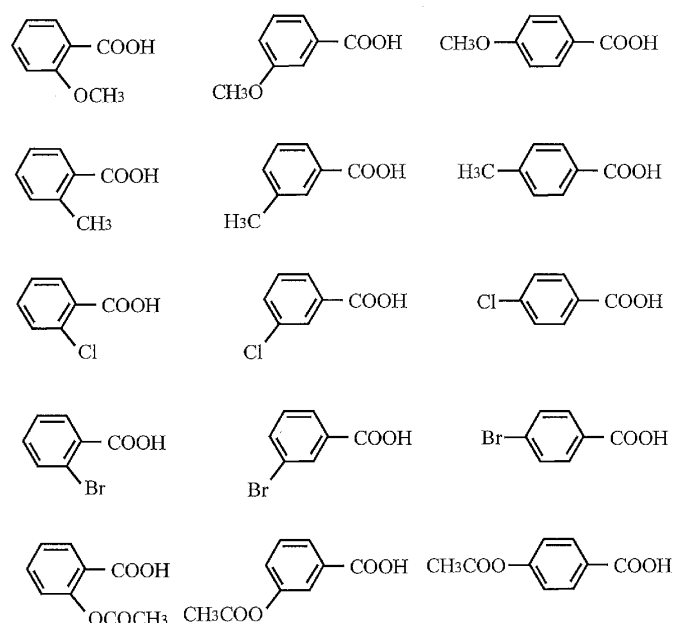
[0068] 上記式（d）中の Z_3 における飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素、飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素、および芳香族炭化水素としては、上記式（a

）中の Z_1 について挙げた飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素、飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素、および芳香族炭化水素を挙げることができる。 Z_3 が有していてもよい置換基としては、 Z_1 が有していてもよい置換基の例からカルボキシ基を除いた例を挙げることができる。また、上記式（e）中の Z_4 における芳香族炭化水素としては、上記式（a）中の Z_1 について挙げた芳香族炭化水素を挙げることができる。 Z_4 が有していてもよい置換基としては、 Z_1 が有していてもよい置換基の例からヒドロキシ基を除いた例を挙げることができる。

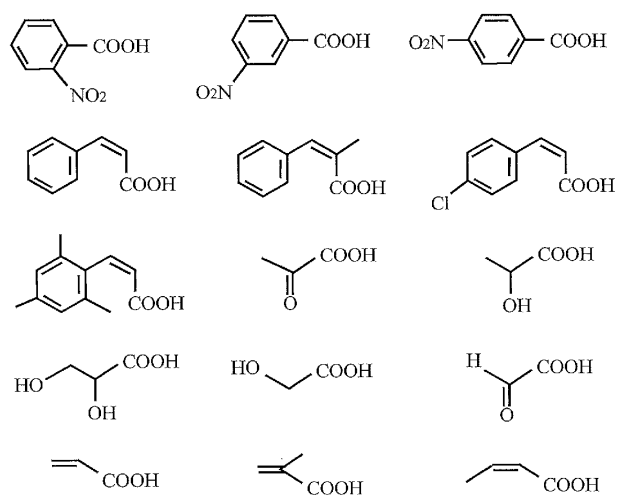
[0069] 仮接着剤中に重合促進剤が含まれる場合のその重合促進剤の pK_a （酸解離定数）は、好ましくは3～8、より好ましくは4～6である。このような構成は、仮接着剤において意図せず重合が進行して粘度が増加すること等を抑制して保存安定性を確保するとともに、当該仮接着剤からの仮接着剤層2の形成にあたって重合促進剤による重合促進効果を確保するうえで、好適である。

[0070] 式（d）で表される1価のカルボン酸としては、以下に示される化合物（幾何異性体を含む）が好ましい。

[化7]

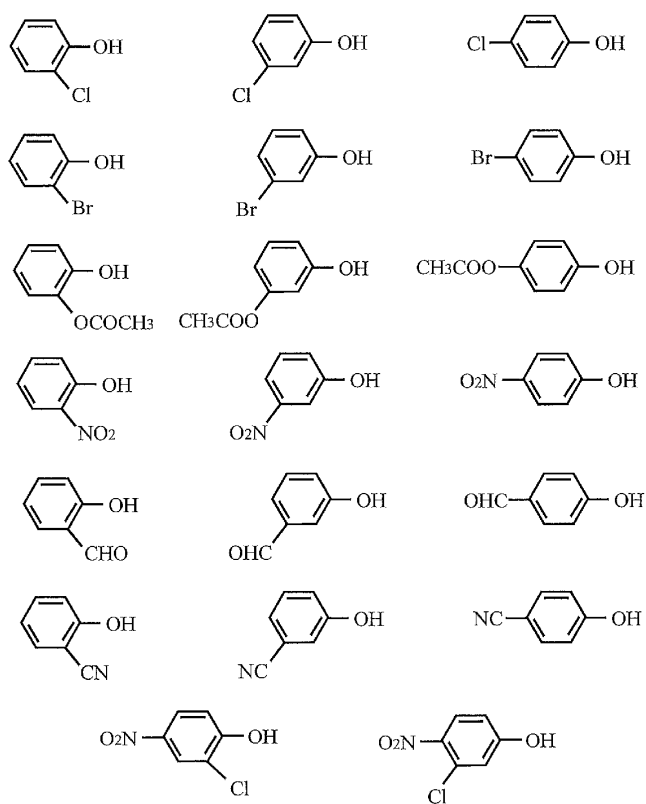


[化8]



[0071] 式(e)で表される1価のアルコールとしては、以下に示される化合物が好ましい。

[化9]



- [0072] 仮接着剤中に重合促進剤が含まれる場合のその含有量は、仮接着剤に含まれる多価ビニルエーテル化合物（A）1質量部に対して、例えば0.01～5質量部程度、好ましくは0.1～3質量部、より好ましくは0.3～1質量部である。
- [0073] 仮接着剤は、酸化防止剤を更に含有していてもよい。仮接着剤が酸化防止剤を含有するという構成は、仮接着剤においてその加熱処理時に上述の化合物（B）および熱可塑性樹脂（C）の酸化を防止するうえで好適である。仮接着剤中の化合物（B）および熱可塑性樹脂（C）の酸化防止は、当該仮接着剤から形成される仮接着剤層2について加熱処理を施して得られる軟化組成物の溶剤に対する溶解性を確保するうえで好適であり、従って、ウエハなど被着体から仮接着剤層2が加熱処理を経て剥離された後に当該被着体に糊残りが生じる場合であってもその糊残渣を除去するうえで好適である。
- [0074] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエステル系酸化防止剤、およびアミン系酸化防止剤を挙げることができる。これらは一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用することができる。フェノール系酸化防止剤は、加熱処理時における酸化防止効果が特に優れるので、仮接着剤中の酸化防止剤として好ましい。
- [0075] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクタデシル、N,N'-ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジイソプロピルフェニル)プロピオン酸オクチル、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、2,4-ビス(ドデシルチオメチル)-6-メチルフェノール、および、カルシウムビス[3,5-ジ(*t*-ブチル)-4-ヒドロキシベンジル(エトキシ)ホスフィナート]を挙げることができる。フェノール系酸化防止剤としては、例えば、商品名「Irg

anox 1010」「Irganox 1035」「Irganox 1076」「Irganox 1098」「Irganox 1135」「Irganox 1330」「Irganox 1726」「Irganox 1425 WL」（いずれもBASF社製）の市販品を使用することができる。

[0076] 仮接着剤中に酸化防止剤が含まれる場合のその含有量は、仮接着剤に含まれる化合物（B）と熱可塑性樹脂（C）との合計100質量部に対して、例えば0.01～15質量部であり、好ましくは0.1～12質量部、より好ましくは0.5～10質量部である。

[0077] 仮接着剤は、必要に応じて他の成分を更に含有していてもよい。他の成分としては、例えば、酸発生剤、界面活性剤、溶剤、レベリング剤、シランカップリング剤、および発泡剤を挙げることができる。これらは一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0078] 仮接着剤中に界面活性剤が含まれる場合、当該仮接着剤における界面活性剤の含有量は、好ましくは0.01～1質量％程度である。このような構成は、仮接着剤塗布時のハジキを抑制するうえで好適であり、塗膜の均一性を確保するうえで好適である。そのような界面活性剤としては、例えば、商品名「F-444」「F-447」「F-554」「F-556」「F-557」（いずれもDIC社製のフッ素系オリゴマー）、商品名「BYK-350」（ビックケミー社製のアクリル系ポリマー）、および、商品名「A-1420」「A-1620」「A-1630」（いずれもダイキン工業株式会社製のフッ素含有アルコール）が挙げられる。これらは一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0079] 仮接着剤は、その粘度調整の観点から溶剤を含有するのが好ましい。溶剤としては、例えば、トルエン、ヘキサン、イソプロパノール、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、 γ -ブチロラクトンが挙げられる。これらは一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。仮接着剤が溶剤を含有する場合、仮

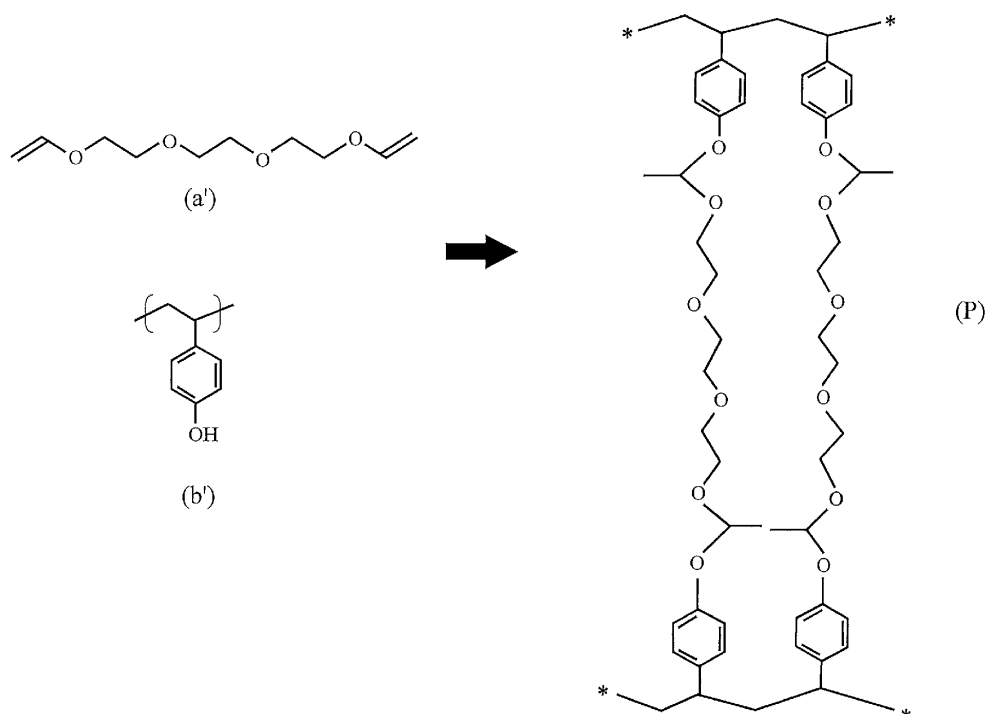
接着剤の溶剤含有量は例えば55～80質量%である。

[0080] 仮接着剤は、その構成成分を、必要に応じて真空下で気泡を除去しながら、攪拌・混合することによって調製することができる。攪拌・混合時の当該混合物の温度は10～80℃程度が好ましい。攪拌・混合には、例えば、自転公転型ミキサー、1軸または多軸エクストルーダー、プラネタリーミキサー、ニーダー、またはディゾルバーを使用することができる。

[0081] 仮接着剤の粘度（25℃およびせん断速度50/sの条件で測定される粘度）は、例えば30～2000 mPa・s程度であり、好ましくは300～1500 mPa・s、より好ましくは500～1500 mPa・sである。このような構成は、仮接着剤について、その塗布性を確保してウエハなど被着体の表面に均一に塗布するうえで好適である。

[0082] 以上のような仮接着剤を、ウエハなど被着体の表面に塗布した後、加熱処理を施すことにより、当該仮接着剤中の多価ビニルエーテル化合物（A）のビニルエーテル基と化合物（B）のヒドロキシ基および／またはカルボキシ基とをアセタール結合させて、多価ビニルエーテル化合物（A）および化合物（B）から重合体を生じさせることができる。例えば、多価ビニルエーテル化合物（A）として下記式（a'）で表される化合物を含有し、且つ下記式（b'）で表される構成単位を有する化合物を化合物（B）として含有する仮接着剤に加熱処理を施して、これら両化合物を重合させると、下記式（P）で表される重合体を得られる。

[化10]



[0083] 仮接着剤を加熱処理に付すことにより得られる重合体の軟化点 (T_3) は、多価ビニルエーテル化合物 (A) と化合物 (B) との相対的な量を調整することによってコントロールすることができ、当該仮接着剤と組み合わせて使用される後述の永久接着剤の熱硬化温度が 120°C である場合、重合体の軟化点 (T_3) は、例えば 130°C 以上であり、好ましくは $130\sim 170^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ である。

[0084] 多価ビニルエーテル化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との上記重合体、多価ビニルエーテル化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）、および熱可塑性樹脂（Ｃ）の各軟化点は、下記フロー条件下で高化式フローテスターを使用して測定することができる。

＜フロー条件＞

压力：100 kg/cm²

スピード：6℃/分

ノズル：1 mm ϕ × 10 mm

[0085] また、仮接着剤から形成される仮接着剤層の軟化点については、次のようにして求められる温度とする。まず、仮接着剤0.1 gを第1のガラス板に10 μ mの厚さで塗布して仮接着剤の塗膜を形成する。次に、その塗膜上に第2のガラス板を重ね合わせる。次に、加熱処理を経ることにより、第1および第2のガラス板の間の仮接着剤内で多価ビニルエーテル化合物（A）および化合物（B）を重合させて当該仮接着剤を硬化させ、当該仮接着剤を介して両ガラス板を接合する。加熱処理は、例えば、140℃での2分間の加熱、それに続く200℃での2分間の加熱、それに続く230℃での4分間の加熱を含む。このような接着剤接合により、第1のガラス板と、第2のガラス板と、その間の仮接着剤層との積層構造を有する積層体が得られる。この積層体について、第2のガラス板を固定した状態で、加熱しつつ第1のガラス板を水平方向（ガラス板の面内方向）に2 kgの応力を掛けて引っ張り、第1のガラス板が動き始める時の温度を測定する。以上のようにして求められる温度を軟化点とする。

[0086] 本半導体装置製造方法においては、次に、図1（b）に示すように、補強ウエハ1 Rにおいてそのウエハ1を薄化する（薄化工程）。具体的には、支持基板Sに支持された状態にあるウエハ1に対してその裏面1 b側からグラインド装置を使用して研削加工を行うことによって、ウエハ1を所定の厚さに至るまで薄化して薄化ウエハ1 Tを形成する。薄化後のウエハ1（薄化ウエハ1 T）の厚さは、例えば1～20 μ mである。

[0087] 次に、例えば図3に示すように、補強ウエハ1 Rの薄化ウエハ1 T側を、ベースウエハであるウエハ3に対して接着剤4を介して接合する（接合工程）。

[0088] ウエハ3は、半導体素子が作り込まれ得る半導体ウエハ本体を有するベースウエハであり、素子形成面3 aおよびこれとは反対の裏面3 bを有する。ウエハ3は、素子形成面3 a側に各種の半導体素子（図示略）が既に作り込まれ且つ当該半導体素子に必要な配線構造（図示略）が素子形成面3 a上に

既に形成されている、半導体ウエハである。ウエハ3の半導体ウエハ本体をなすための構成材料としては、例えば、ウエハ1の半導体ウエハ本体をなすための構成材料として上掲したものを採用することができる。ベースウエハであるウエハ3の厚さは、製造プロセス中の当該ウエハ3を含むウエハ積層体の強度を確保するという観点からは、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $700\mu\text{m}$ 以上である。ウエハ3に対する後述の研削工程における研削時間の短縮化の観点からは、ウエハ3の厚さは、好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $900\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $800\mu\text{m}$ 以下である。

[0089] 接着剤4は、ウエハ間の接合状態を実現するための熱硬化型接着剤であり、熱硬化性樹脂としての重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン（即ち、重合性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサン）を含有する。重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの有する重合性官能基は、好ましくは、エポキシ基または（メタ）アクリロイルオキシ基である。重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、形成される接着剤層において高い耐熱性を実現するとともに、接着剤層形成のための硬化温度の低下を図って被着体たるウエハ内の素子へのダメージを抑制するのに適する。接着剤4における重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの含有割合は、例えば70質量%以上であり、好ましくは80～99.8質量%、より好ましくは90～99.5質量%である。

[0090] 接着剤4に含有される重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、本実施形態では、シロキサン構成単位として、下記の式（1）で表される構成単位を少なくとも含む第1構成単位 $[\text{R Si O}_{3/2}]$ 、および、下記の式（2）で表される構成単位を少なくとも含む第2構成単位 $[\text{R Si O}_{2/2}(\text{OR}')]$ を含む（第2構成単位におけるRとR'は同じであってもよいし異なってもよい）。これら構成単位はシロキサン構成単位におけるいわゆるT単位に属し、本実施形態では、構成単位 $[\text{R Si O}_{3/2}]$ をT3体とし、構成単位 $[\text{R Si O}_{2/2}(\text{OR}')]$ をT2体とする。T3体において、そのケイ素原子は、それぞ

れが他のシロキサン構成単位中のケイ素原子とも結合する三つの酸素原子と結合している。T 2 体において、そのケイ素原子は、それぞれが他のシロキサン構成単位中のケイ素原子とも結合する二つの酸素原子と結合し、且つアルコキシ基の酸素と結合している。このような T 3 体および T 2 体は、いずれも、上述のようにシロキサン構成単位としての T 単位に属し、加水分解性の三つの官能基を有するシラン化合物の加水分解とその後の縮合反応によって形成されうる、重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの部分構造である。

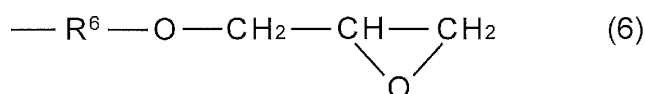
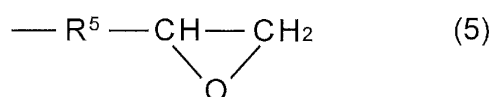
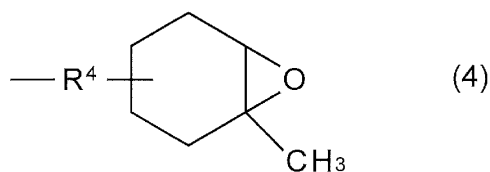
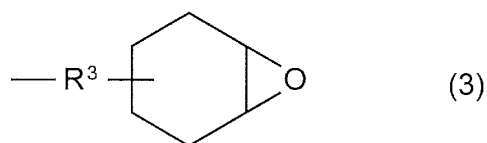
[0091] [化11]



[0092] 式 (1) における R^1 および式 (2) における R^1 は、それぞれ、エポキシ基または(メタ)アクリロイルオキシ基を含有する基を表す。式 (2) における R^2 は、水素原子、または、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

[0093] 式 (1) および式 (2) における各 R^1 がエポキシ基含有基である場合のその R^1 としては、例えば、下記の式 (3) ~ (6) で表される基が挙げられる。式 (3) ~ (6) における R^3, R^4, R^5, R^6 のそれぞれは、炭素数が例えば 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表す。そのようなアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、およびデカメチレン基が挙げられる。接着剤 4 から形成される接着剤層における高い耐熱性の実現や硬化時収縮の抑制の観点からは、式 (1) および式 (2) におけるエポキシ基含有基としての R^1 は、それぞれ、好ましくは、式 (3) で表されるエポキシ基含有基または式 (4) で表されるエポキシ基含有基であり、より好ましくは、式 (3) で表される基であって R^3 がエチレン基である 2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。

[0094] [化12]



[0095] 上記式（２）における R^2 は、上述のように、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表し、従って、式（２）における OR^2 は、ヒドロキシ基、または、炭素数１～４のアルコキシ基を表す。炭素数１～４のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、およびイソブチルオキシ基が挙げられる。

[0096] 接着剤４に含まれる重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、上記式（１）で表される構成単位として、一種類を含むものでもよいし、二種類以上を含むものでもよい。当該重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、上記式（２）で表される構成単位として、一種類を含むものでもよいし、二種類以上を含むものでもよい。

[0097] 接着剤４に含まれる上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、上記のＴ３体として、式（１）で表される構成単位に加えて、下記の式（７）で表される構成単位を含んでもよい。式（７）における R^7 は、水素原

子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換のアラルキル基を表す。式（7）における R^7 は、好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、または置換もしくは無置換のアリール基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0098] [化13]



[0099] R^7 に関して上記したアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、およびイソペンチル基が挙げられる。 R^7 に関して上記したアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、およびイソプロペニル基が挙げられる。 R^7 に関して上記したシクロアルキル基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、およびシクロヘキシル基が挙げられる。 R^7 に関して上記したアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、およびナフチル基が挙げられる。 R^7 に関して上記したアラルキル基としては、例えば、ベンジル基およびフェネチル基が挙げられる。

[0100] R^7 に関して上記したアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアラルキル基の置換基としては、例えば、エーテル基、エステル基、カルボニル基、シロキサン基、フッ素原子などハロゲン原子、アクリル基、メタクリル基、メルカプト基、アミノ基、および水酸基が挙げられる。

[0101] 接着剤4に含まれる上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、上記のT2体として、式（2）で表される構成単位に加えて、下記の式（8）で表される構成単位を含んでもよい。式（8）における R^7 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール

基、または、置換もしくは無置換のアラルキル基を表し、具体的には上記式（７）における R^7 と同様である。式（８）における R^2 は、水素原子または炭素数１～４のアラルキル基を表し、具体的には上記式（２）における R^2 と同様である。

[0102] [化14]



[0103] 接着剤４に含まれる上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、そのシロキサン構成単位中に、Ｔ単位である上述の第１および第２構成単位に加えて、いわゆるＭ単位である構成単位 $[R_3SiO_{1/2}]$ 、いわゆるＤ単位である構成単位 $[R_2SiO_{2/2}]$ 、およびいわゆるＱ単位である構成単位 $[SiO_{4/2}]$ からなる群より選択される少なくとも一種を含んでもよい。

[0104] 重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、カゴ型、不完全カゴ型、ラダー型、ランダム型のいずれのシルセスキオキサン構造を有していてもよく、これらシルセスキオキサン構造の２以上が組み合わせられた構造を有していてもよい。

[0105] 接着剤４中の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの全シロキサン構成単位において、Ｔ２体に対するＴ３体のモル比の値（即ち、Ｔ３体／Ｔ２体）は、例えば５～５００であり、下限値は、好ましくは１０である。上限値は、好ましくは１００、より好ましくは５０である。重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンについては、 $[T3体/T2体]$ の値の当該範囲への調整により、接着剤４に含まれる重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン以外の成分との相溶性が向上し、取扱い性が向上する。重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンにおける $[T3体/T2体]$ の値が５～５００であることは、Ｔ３体に対してＴ２体の存在量が相対的に少なく、シラノールの加水分解・縮合反応がより進行していることを意味する。

[0106] 重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンにおける上記モル比の値（Ｔ３体／Ｔ２体）は、例えば、 ^{29}Si -NMRスペクトル測定により求めることができる。 ^{29}Si -NMRスペクトルにおいて、上述の第１構成単位（Ｔ３

体)におけるケイ素原子と、上述の第2構成単位(T2体)におけるケイ素原子とは、異なるケミカルシフトのピークないしシグナルを示す。これらピークの面積比から、上記モル比の値を求めることができる。重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの²⁹Si-NMRスペクトルは、例えば、下記の装置および条件により測定することができる。

[0107] 測定装置：商品名「JNM-ECA500NMR」（日本電子株式会社製）

溶媒：重クロロホルム

積算回数：1800回

測定温度：25℃

[0108] 接着剤4に含まれる重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量(Mn)は、好ましくは1000~5000であり、より好ましくは1500~10000、より好ましくは2000~8000、より好ましくは2000~7000である。数平均分子量を1000以上とすることにより、形成される硬化物ないし接着剤層の絶縁性や、耐熱性、耐クラック性、接着性が向上する。一方、数平均分子量を5000以下とすることにより、接着剤4中の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンと他成分との相溶性が向上し、形成される硬化物ないし接着剤層の絶縁性や、耐熱性、耐クラック性が向上する。

[0109] 接着剤4に含まれる重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンについての分子量分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0であり、より好ましくは1.1~3.0、より好ましくは1.2~2.7である。分子量分散度を4.0以下とすることにより、形成される硬化物ないし接着剤層の耐熱性や、耐クラック性、接着性がより高くなる。一方、分子量分散度を1.0以上とすることにより、当該接着剤組成物が液状となりやすく、その取り扱い性が向上する傾向がある。

[0110] 重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定してポリスチレン換算により算出される値とする

。重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) は、例えば、HPLC装置 (商品名「LC-20AD」, 株式会社島津製作所製) を使用して下記の条件により測定することができる。

[0111] カラム: 2本のShodex KF-801 (上流側, 昭和電工株式会社製) と、Shodex KF-802 (昭和電工株式会社製) と、Shodex KF-803 (下流側, 昭和電工株式会社製) とを直列に接続

測定温度: 40℃

溶離液: テトラヒドロフラン (THF)

試料濃度: 0.1 ~ 0.2 質量%

流量: 1 mL / 分

標準試料: ポリスチレン

検出器: UV-VIS検出器 (商品名「SPD-20A」, 株式会社島津製作所製)

[0112] 以上のような重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、加水分解性の三つの官能基を有するシラン化合物の加水分解とこれに続く縮合反応によって製造することができる。その製造に用いられる原料は、下記の式 (9) で表される化合物を少なくとも含み、下記の式 (10) で表される化合物を必要に応じて含む。式 (9) で表される化合物は、上記式 (1) で表される構成単位と上記式 (2) で表される構成単位を形成するためのものである。式 (10) で表される化合物は、上記式 (7) で表される構成単位と上記式 (8) で表される構成単位を形成するためのものである。

[0113] [化15]



[0114] 式 (9) における R^1 は、重合性基を含有する基を表し、具体的には上記式 (1) (2) における R^1 と同様である。式 (9) における X^1 は、アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。そのアルコキシ基としては、例えば、メトキ

シ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基など炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。X¹としてのハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子が挙げられる。X¹は、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。式(9)において、三つのX¹は互いに同じであってもよいし異なってもよい。

[0115] 式(10)におけるR⁷は、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルキル基、または、置換もしくは無置換のアルケニル基を表し、具体的には上記式(7)(8)におけるR⁷と同様である。式(10)におけるX²は、アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、具体的には上記式(9)におけるX¹と同様である。

[0116] 上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造に用いられる原料は、更に他の加水分解性シラン化合物を含んでもよい。そのような化合物としては、例えば、上記式(9)(10)で表される両化合物以外の加水分解性三官能シラン化合物、M単位を形成することとなる加水分解性単官能シラン化合物、D単位を形成することとなる加水分解性二官能シラン化合物、および、Q単位を形成する加水分解性四官能シラン化合物が挙げられる。

[0117] 上記原料としての加水分解性シラン化合物の使用量や組成は、製造目的物である重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの構造に応じて適宜に調整される。例えば、上記式(9)で表される化合物の使用量は、使用する加水分解性シラン化合物全量に対して、例えば55～100モル%、好ましくは65～100モル%である。上記式(10)で表される化合物の使用量は、使用する加水分解性シラン化合物全量に対して、例えば0～70モル%である。使用する加水分解性シラン化合物全量に対する、式(9)で表される化合物と式(10)で表される化合物との総使用量は、例えば60～100モル%、好ましくは70～100モル%、より好ましくは80～100モル%である。

- [0118] 上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの製造において二種類以上の加水分解性シラン化合物を用いる場合、加水分解性シラン化合物の種類ごとの加水分解および縮合反応は、同時に行うこともできるし、順次に行うこともできる。
- [0119] 上述の加水分解および縮合反応は、好ましくは、一種類のまたは二種類以上の溶媒の存在下で行われる。好ましい溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル、および、アセトンや、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトンが挙げられる。溶媒の使用量は、加水分解性シラン化合物100質量部あたり、例えば2000質量部以下の範囲内で反応時間等に応じて適宜に調整される。
- [0120] 上述の加水分解および縮合反応は、好ましくは、一種類のまたは二種類以上の触媒および水の存在下で進行される。触媒は、酸触媒であってもよいし、アルカリ触媒であってもよい。触媒の使用量は、加水分解性シラン化合物1モルあたり例えば0.002～0.2モルの範囲内で適宜に調整される。水の使用量は、加水分解性シラン化合物1モルあたり例えば0.5～20モルの範囲内で適宜に調整される。
- [0121] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解および縮合反応は、1段階で行ってもよいし、2段階以上に分けて行ってもよい。上記モル比の値（T3体／T2体）が5以上である重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを製造する場合には例えば、第1段階目の加水分解および縮合反応の反応温度は、例えば40～100℃、好ましくは45～80℃である。第1段階目の加水分解および縮合反応の反応時間は、例えば0.1～10時間、好ましくは1.5～8時間である。第2段階目の加水分解および縮合反応の反応温度は、好ましくは5～200℃、より好ましくは30～100℃である。反応温度を上記範囲に制御することにより、上記モル比の値（T3体／T2体）および上記数平均分子量をより効率的に所望の範囲に制御できる傾向がある。また、第2段階目の加水分解および縮合反応の反応時間は、特に限定されないが、0.5

～１０００時間が好ましく、より好ましくは１～５００時間である。また、上述の加水分解および縮合反応は、常圧下、加圧下、または減圧下で行うことができる。上述の加水分解および縮合反応は、好ましくは、窒素やアルゴンなど不活性ガスの雰囲気下で行われる。

[0122] 以上のような加水分解性シラン化合物の加水分解および縮合反応により、上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。反応終了後には、好ましくは、重合性基の開環を抑制するための触媒の中和を行う。こうして得られた重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、必要に応じて精製される。

[0123] 接着剤４は、例えば以上のようにして製造される重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンに加えて、好ましくは少なくとも一種の硬化触媒を含む。

[0124] 接着剤４がエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含む場合の硬化触媒としては、例えば熱カチオン重合開始剤が挙げられる。接着剤４が(メタ)アクリロイルオキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含む場合の硬化触媒としては、例えば熱ラジカル重合開始剤が挙げられる。接着剤４における硬化触媒の含有量は、重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン１００質量部あたり、好ましくは０．１～３．０質量部である。

[0125] 上述の熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールスルホニウム塩、アルミニウムキレート、三フッ化ホウ素アミン錯体などのタイプの熱カチオン重合開始剤が挙げられる。アリールスルホニウム塩としては、例えばヘキサフルオロアンチモネート塩が挙げられる。アルミニウムキレートとしては、例えば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、およびアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)が挙げられる。三フッ化ホウ素アミン錯体としては、例えば、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素イミダゾール錯体、および三フッ化ホウ素ピペリジン錯体が挙げられる。

[0126] 上述の熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物や過酸化物な

どのタイプの熱ラジカル重合開始剤が挙げられる。アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、ジエチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、およびジブチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が挙げられる。過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイル)パーオキシヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジブチルパーオキシヘキサン、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、1,4-ジ(2-t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、メチルエチルケトンパーオキシド、および1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが挙げられる。

[0127] 接着剤4は、上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンに加えて、一種類のまたは二種類以上の他の硬化性化合物を含んでもよい。当該硬化性化合物としては、例えば、上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン以外のエポキシ化合物、(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物、ビニル基含有化合物、オキセタン化合物、およびビニルエーテル化合物が挙げられる。

[0128] 上述の重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン以外のエポキシ化合物としては、例えば、脂環式エポキシ化合物(脂環式エポキシ樹脂)、芳香族エポキシ化合物(芳香族エポキシ樹脂)、および脂肪族エポキシ化合物(脂肪族エポキシ樹脂)が挙げられる。脂環式エポキシ化合物としては、例えば、3,4,3',4'-ジエポキシシクロヘキサン、2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、1,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)エ

タン、2,3-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)オキシラン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、および、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物（例えば、株式会社ダイセル製の「EHPE3150」）が挙げられる。

[0129] 上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、エピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂やノボラック・アルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0130] 上記脂肪族エポキシ化合物としては、例えば、環状構造を有しないq価のアルコール（qは自然数である）のグリシジルエーテル、一価カルボン酸または多価カルボン酸のグリシジルエステル、および、二重結合を有する油脂のエポキシ化物が挙げられる。二重結合を有する油脂のエポキシ化物としては、例えば、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、およびエポキシ化ひまし油が挙げられる。

[0131] 上述の(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、エポシアクリレート、ウレタンアクリレート、不飽和ポリエステル、ポリエ

ステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ビニルアクリレート、シリコーンアクリレート、およびポリスチリルエチルメタクリレートが挙げられる。また、上述の(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物としては、ナガセケムテックス株式会社製の「DA-141」、東亜合成株式会社製の「アロニックスM-211B」および「アロニックスM-208」、並びに、新中村化学株式会社製の「NKエステル」「ABE-300」「A-BPE-4」「A-BPE-10」「A-BPE-20」「A-BPE-30」「BPE-100」「BPE-200」「BPE-500」「BPE-900」「BPE-1300N」も挙げられる。

- [0132] 上述のビニル基含有化合物としては、例えば、スチレンおよびジビニルベンゼンが挙げられる。
- [0133] 上述のオキセタン化合物としては、例えば、3,3-ビス(ビニルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-[(フェノキシ)メチル]オキセタン、3-エチル-3-(ヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(クロロメチル)オキセタン、および3,3-ビス(クロロメチル)オキセタンが挙げられる。
- [0134] 上述のビニルエーテル化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、1-メチル-3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、1-メチル-2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、1-ヒドロキシメチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールモノビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,8-オクタンジオールジビニルエーテル、p-キシレングリコールモノビニルエーテル、p-キシレングリコールジビニルエ

ーテル、m-キシレングリコールモノビニルエーテル、m-キシレングリコールジビニルエーテル、o-キシレングリコールモノビニルエーテル、o-キシレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、およびトリエチレングリコールジビニルエーテルが挙げられる。

- [0135] 接着剤4は、その塗工性等を調整するうえでは溶剤を含むのが好ましい。溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシブタノール、エトキシエタノール、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、およびテトラヒドロフランが挙げられる。
- [0136] 接着剤4は、更に、シランカップリング剤、消泡剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、レベリング剤、界面活性剤、増量剤、防錆剤、帯電防止剤、可塑剤など、各種の添加剤を含んでもよい。
- [0137] 接着剤4の耐熱性に関し、接着剤4の熱分解温度は、好ましくは200℃以上、より好ましくは260℃以上、より好ましくは300℃以上である。熱分解温度は、示差熱重量同時測定装置を使用して行う熱重量分析によって得られる曲線、即ち、分析対象である試料についての所定昇温範囲での熱重量の温度依存性を表す曲線における、昇温過程初期の重量減少のない或いは一定割合でわずかに漸減している部分の接線と、昇温過程初期に続く昇温過程中期の有意な重量減少が生じている部分内にある変曲点での接線との交点を示す温度とする。示差熱重量同時測定装置としては、例えば、セイコーインスツル株式会社製の商品名「TGA6300」を使用することができる。

[0138] 本半導体装置製造方法における接合工程では、以上のような接着剤4を介して、ウエハ3の素子形成面3a側と、補強ウエハ1Rにおける薄化ウエハ1Tの裏面1b側とを、接合する。

[0139] 具体的には、まず、接合対象面（ウエハ3の素子形成面3a，薄化ウエハ1Tの裏面1b）の一方または両方に接着剤4をスピンコーティングによって塗布して接着剤層を形成する。図3（a）は、ウエハ3の素子形成面3aに接着剤4が塗布される場合を例示的に示すものである。また、接着剤4の塗布の前に、接合対象面の一方または両方にシランカップリング剤処理を施してもよい。次に、加熱によって接着剤4（接着剤層）を乾燥させて固化させる。このときの加熱温度は例えば50～150℃であり、加熱時間は例えば5～120分間である。加熱温度は、一定であってもよいし、段階的に変化させてもよい。次に、接着剤4（接着剤層）を介して接合対象面を貼り合わせる。この貼り合わせにおいて、加圧力は例えば300～5000g/cm²であり、温度は、例えば30～200℃であり、好ましくは室温以上かつ80℃以下の範囲である。その後、接合対象面間において加熱によって接着剤4を硬化させる。硬化のための加熱温度は、例えば30～200℃であり、好ましくは50～190℃である。硬化のための加熱時間は例えば5～120分間である。加熱温度は、一定であってもよいし、段階的に変化させてもよい。接着剤4の硬化後における接着剤層の厚さは、例えば0.5～20μmである。本工程において比較的低温で接着剤4を硬化させて接着剤接合を実現するという以上の構成は、貼合わせ時にウエハ間に介在する接着剤4の寸法変化を抑制するのに適するとともに、被着体たるウエハ内の素子へのダメージを抑制するのに適する。

[0140] 本半導体装置製造方法では、次に、図4（a）および図4（b）に示すように、補強ウエハ1Rにおける支持基板Sと薄化ウエハ1Tの間の仮接着剤層2による仮接着状態を解除して、支持基板Sの取り外しを行う（取外し工程）。取外し工程は、好ましくは、仮接着剤層2中の上述の重合体、即ち、多価ビニルエーテル化合物（A）と化合物（B）との重合体、の軟化点（T₃

）より高い温度で仮接着剤層 2 を軟化させる軟化処理を含む。この軟化処理における仮接着剤層加熱温度は、好ましくは 170℃以上であり、且つ、例えば 250℃以下であり、好ましくは 240℃以下、より好ましくは 230℃以下である。本工程では、例えばこのような軟化処理の後、ウエハ 1 に対して支持基板 S をスライドさせて、支持基板 S の分離ないし取外しを行う。補強ウエハ 1 R の取外しの後、ウエハ 1 上に仮接着剤が残っている場合には、当該仮接着剤を除去する。この除去作業には、仮接着剤が易溶解性を示す一種類または二種類以上の溶剤を使用することができる。そのような溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、およびメチルイソブチルケトンが挙げられる。上述の補強ウエハ 1 R におけるウエハ 1 がその素子形成面 1 a 側に絶縁膜や配線パターンを含む配線構造を伴わないものである場合、本工程の後、薄化ウエハ 1 T の素子形成面 1 a 上に配線構造が形成される。後記の取外し工程の後においても同様である。

[0141] 本実施形態の半導体装置製造方法では、上述の補強ウエハ 1 R とは別に、所定数の補強ウエハ 1 R（図 1（a）に示される）が追加的に用意される。補強ウエハ 1 R は、上述のように、素子形成面 1 a および裏面 1 b を有するウエハ 1 と、支持基板 S と、これらの間の仮接着剤層 2 とを含む積層構造を有する。仮接着剤層 2 は、上述の仮接着剤から形成されるものである。そして、各補強ウエハ 1 R において、図 1（b）に示すようにウエハ 1 を薄化する。具体的には、各補強ウエハ 1 R において、支持基板 S に支持された状態にあるウエハ 1 に対してその裏面 1 b 側からグラインド装置を使用して研削加工を行うことによって、ウエハ 1 を所定の厚さに至るまで薄化して薄化ウエハ 1 T を形成する。薄化後のウエハ 1（薄化ウエハ 1 T）の厚さは、例えば 1～20 μm である。

[0142] 次に、図 5（a）および図 5（b）に示すように、ベースウエハであるウエハ 3 上に積層された薄化ウエハ 1 T の素子形成面 1 a 側と、追加の補強ウ

エハ１Ｒにおける薄化ウエハ１Ｔの裏面１ｂ側とを、上述の接着剤４を介して接合する（追加の接合工程）。

[0143] 具体的には、まず、接合対象面（一方の薄化ウエハ１Ｔの素子形成面１ａ，他方の薄化ウエハ１Ｔの裏面１ｂ）の一方または両方に接着剤４をスピンコーティングによって塗布して接着剤層を形成する。図５（ａ）は、一方の薄化ウエハ１Ｔの素子形成面１ａに接着剤４が塗布される場合を例示的に示すものである。また、接着剤４の塗布の前に、接合対象面の一方または両方にシランカップリング剤処理を施してもよい。次に、加熱によって接着剤４（接着剤層）を乾燥させて固化させる。このときの加熱温度は例えば５０～１５０℃であり、加熱時間は例えば５～１２０分間である。加熱温度は、一定であってもよいし、段階的に変化させてもよい。次に、接着剤４（接着剤層）を介して接合対象面を貼り合わせる。この貼り合わせにおいて、加圧力は例えば３００～５０００ｇ／ｃｍ^２であり、温度は、例えば３０～２００℃であり、好ましくは室温以上かつ８０℃以下の範囲である。その後、接合対象面間において加熱によって接着剤４を硬化させる。硬化のための加熱温度は、例えば３０～２００℃であって好ましくは５０～１９０℃であり、硬化のための加熱時間は例えば５～１２０分間である。加熱温度は、一定であってもよいし、段階的に変化させてもよい。接着剤４の硬化後における接着剤層の厚さは、例えば０．５～２０μｍである。本工程において比較的低温で接着剤４を硬化させて接着剤接合を実現するという以上の構成は、貼合わせ時にウエハ間に介在する接着剤４の寸法変化を抑制するのに適するとともに、被着体たるウエハ内の素子へのダメージを抑制するのにも適する。

[0144] 本半導体装置製造方法では、次に、図６（ａ）および図６（ｂ）に示すように、更に積層された補強ウエハ１Ｒにおける支持基板Ｓと薄化ウエハ１Ｔの間の仮接着剤層２による仮接着状態を解除して、支持基板Ｓの取り外しを行う（追加の接合工程後の取外し工程）。本工程は、好ましくは、仮接着剤層２中の上述の重合体、即ち、多価ビニルエーテル化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との重合体、の軟化点（ T_g ）より高い温度で仮接着剤層２を軟化させる

軟化処理を含む。この軟化処理における仮接着剤層加熱温度は、好ましくは 170℃以上であり、且つ、例えば 250℃以下であり、好ましくは 240℃以下、より好ましくは 230℃以下である。本工程では、例えばこのような軟化処理の後、ウエハ 1 に対して支持基板 S をスライドさせて、支持基板 S の分離ないし取外しを行う。補強ウエハ 1 R の取外しの後、ウエハ 1 上に仮接着剤が残っている場合には、当該仮接着剤を除去する。

[0145] 本半導体装置製造方法では、用意される追加の補強ウエハ 1 R ごとに、補強ウエハ 1 R のウエハ 1 を薄化する薄化工程（図 1）、上述の追加の接合工程（図 5）、およびその後の取外し工程（図 6）を含む一連の過程を繰り返すことにより、複数の薄化ウエハ 1 T を順次に積層することができる。図 7 には、ウエハ 3 上に 5 枚の薄化ウエハ 1 T が多段に配された構成を有するウエハ積層体 Y を一例として表す。

[0146] 次に、図 8 に示すように貫通電極 5 を形成する（貫通電極形成工程）。貫通電極 5 は、ウエハ積層体 Y において異なるウエハに形成されている半導体素子間を電氣的に接続するためのものであり、本実施形態では、ウエハ積層体 Y における積層方向の一端に位置する薄化ウエハ 1 T の素子形成面 1 a から他端に位置するウエハ 3 の素子形成面 3 a に至るまで当該ウエハ積層体 Y 内を貫通して延びる。本工程では、例えば、全ての薄化ウエハ 1 T と接着剤 4（接着剤層）とを貫通する開口部の形成、当該開口部の内壁面への絶縁膜（図示略）の形成、絶縁膜表面へのバリア層（図示略）の形成、バリア層表面への電気めっき用シード層（図示略）の形成、および、電気めっき法による開口部内への銅など導電材料の充填を経るなどして、貫通電極 5 を形成することができる。開口部の形成手法としては例えば反応性イオンエッチングが挙げられる。また、貫通電極 5 の形成には、例えば特開 2016-4835 号公報に記載の手法を採用してもよい。形成される貫通電極 5 により、具体的には、各薄化ウエハ 1 T の素子形成面 1 a の側に形成されている配線構造（図示略）およびウエハ 3 の素子形成面 3 a の側に形成されている配線構造（図示略）が、相互に電氣的に接続される。このような貫通電極 5 による

と、製造される半導体装置において、半導体素子間を短距離で適切に電氣的接続できる。したがって、このような貫通電極5を形成するという構成は、製造される半導体装置において、効率の良いデジタル信号処理を実現するうえで好適であり、高周波信号の減衰を抑制するうえで好適であり、また、消費電力を抑制するうえでも好適である。

[0147] 本半導体装置製造方法においては、次に、図9に示すようにベースウエハであるウエハ3が薄化されてもよい。本工程では、例えば、ウエハ3の裏面3b側に対する研削加工によってウエハ3を所定の厚さにまで薄化する。薄化後のウエハ3の厚さは、例えば5～400 μ mである。このような構成は、製造される半導体装置の薄型化を図るのに適する。

[0148] この後、最も後に積層された薄化ウエハ1Tの素子形成面1a上に絶縁膜（図示略）を形成し、そして、当該絶縁膜上に外部接続用バンプ（図示略）を形成してもよい。或いは、薄化後のウエハ3を貫通してウエハ3の素子形成面3a側の配線構造（図示略）と電氣的に接続している貫通電極（図示略）を形成し、当該貫通電極と電氣的に接続している外部接続用バンプ（図示略）をウエハ3の裏面3b側に形成してもよい。

[0149] 以上のようにして、半導体素子はその厚さ方向に集積された立体的構造を有する半導体装置を製造することができる。この半導体装置は、ダイシングによって個片化されてもよい。

[0150] 本半導体装置製造方法は、上述のように、重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含有する接着剤4によってウエハ間が接合される接合工程（図3，図5）を含む。重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、例えば30～200℃程度の比較的に低い重合温度ないし硬化温度を実現するのに適するとともに、硬化後において高い耐熱性を実現するのに適する。したがって、重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン含有の接着剤4によるウエハ間の接着剤接合は、ウエハ間に形成される接着剤層において高い耐熱性を実現するとともに、接着剤層形成のための硬化温度の低下を図って被着体たるウエハ1内の素子へのダメージを抑制するのに適する。

- [0151] 本半導体装置製造方法においては、上述のように、支持基板Sに対して仮接着剤層2を介して貼り合わされたウエハ1（補強ウエハ1Rのウエハ1）が薄化を経た後にウエハ3に接合され、その後に当該薄化ウエハ1Tからの支持基板Sの取り外しが行われる。そして、仮接着剤層2形成用の仮接着剤は、上述のように、多価ビニルエーテル化合物と、そのビニルエーテル基と反応してアセタール結合を形成可能なヒドロキシ基またはカルボキシ基を二つ以上有して多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物と、熱可塑性樹脂とを含有する。このような構成の仮接着剤は、支持基板Sとウエハ1の間に硬化形成される仮接着剤層2の形態において、当該ウエハ1に対する薄化工程での研削等に耐えうる高い接着力を確保しつつ、例えば130～250℃程度の比較的の高い軟化温度を実現するのに適する。
- [0152] 接合工程（図3，図5）に供される補強ウエハ1R内の上述の仮接着剤層2がこのように比較的の高い軟化温度を実現するのに適し、且つ、同工程で使用される接着剤4が上述のように比較的低い硬化温度と硬化後の高耐熱性を実現するのに適するという、本実施形態における複合的な構成は、各接合工程の実施とその後の取外し工程の実施とを両立させるのに適する。すなわち、当該複合的な構成は、接合工程を比較的低温の条件で実施して、補強ウエハ1Rにおける支持基板Sと薄化ウエハ1Tの仮接着状態を維持しつつ下段ウエハ（ウエハ3または薄化ウエハ1T）に対する上段ウエハ（薄化ウエハ1T）の良好な接着剤接合を実現するのに適するとともに、その後の取外し工程を比較的高温の条件で実施して、ウエハ間の接着剤接合を維持しつつ仮接着剤層2を軟化させて薄化ウエハ1Tからの支持基板Sの取り外しを実施するのに適する。薄化ウエハ1Tからの支持基板Sの取り外しにあたって仮接着剤層2の軟化を経て当該仮接着剤層2による仮接着状態を解除するという構成は、当該薄化ウエハ1Tに対して局所的に強い応力が作用するのを回避または抑制して当該薄化ウエハ1Tの破損を回避するのに適する。
- [0153] 以上のように、本半導体装置製造方法は、ウエハ破損を回避しつつ接着剤接合を介して薄化ウエハ1Tを多層化するのに適する。

[0154] 本実施形態では、図7に示すような上述のウエハ積層体Yにおいて、図8に示すような貫通電極5に代えて図10に示すような貫通電極5を形成してもよい（貫通電極形成工程）。

[0155] 図10に示す貫通電極5は、ウエハ積層体Yにおいて異なるウエハに形成されている半導体素子間を電氣的に接続するためのものであり、ウエハ積層体Yにおける積層方向の一端に位置する薄化ウエハ1Tの素子形成面1aから他端に位置するウエハ3の素子形成面3aを超える位置まで当該ウエハ積層体Y内を貫通して延びる。本工程では、例えば、全ての薄化ウエハ1Tと接着剤4（接着剤層）とを貫通し且つウエハ3（ベースウエハ）内に入り込む開口部の形成、当該開口部の内壁面への絶縁膜（図示略）の形成、絶縁膜表面へのバリア層（図示略）の形成、バリア層表面への電気めっき用シード層（図示略）の形成、および、電気めっき法による開口部内への銅など導電材料の充填を経るなどして、図10に示す貫通電極5を形成することができる。開口部の形成手法としては例えば反応性イオンエッチングが挙げられる。また、貫通電極5の形成には、例えば特開2016-4835号公報に記載の手法を採用してもよい。形成される貫通電極5により、具体的には、各薄化ウエハ1Tの素子形成面1aの側に形成されている配線構造（図示略）およびウエハ3の素子形成面3aの側に形成されている配線構造（図示略）が、相互に電氣的に接続される。このような貫通電極5によると、製造される半導体装置において、半導体素子間を短距離で適切に電氣的接続できる。したがって、このような貫通電極5を形成するという構成は、製造される半導体装置において、効率の良いデジタル信号処理を実現するうえで好適であり、高周波信号の減衰を抑制するうえで好適であり、また、消費電力を抑制するうえでも好適である。

[0156] このような貫通電極形成工程の後、図11に示すように、ベースウエハであるウエハ3を薄化して、ウエハ3の裏面側にて貫通電極5を露出させてもよい（ベースウエハ薄化工程）。本工程を経たウエハ積層体Yでは、貫通電極5は、ウエハ積層方向の一端に位置する薄化ウエハ1Tの素子形成面1a

にて露出するとともに、ウエハ積層方向の他端に位置するウエハ3の裏面3bにて露出することとなる。本工程では、例えば、ウエハ3の裏面3b側に対する研削加工によってウエハ3を所定の厚さにまで薄化する。薄化後のウエハ3の厚さは、例えば5～200 μ mである。このような構成は、製造される半導体装置の薄型化を図るのに適する。

[0157] この後、最も後に積層された薄化ウエハ1Tの素子形成面1a上に絶縁膜（図示略）を形成し、そして、当該絶縁膜上に外部接続用バンプ（図示略）を形成してもよい。

[0158] 以上のようにして、半導体素子はその厚さ方向に集積された立体的構造を有する半導体装置を製造することができる。この半導体装置は、ダイシングによって個片化されてもよい。

[0159] 本実施形態では、図11を参照して上述したベースウエハ薄化工程を経たウエハ積層体Yを二つ用意したうえで、これらウエハ積層体Yを図12に示すように接合してもよい（ウエハ積層体間接合工程）。本工程では、具体的には図12（a）および図12（b）に示すように、一方のウエハ積層体Yにおける積層方向の一端に位置する薄化ウエハ1Tの素子形成面1a側と、他方のウエハ積層体Yにおける積層方向の一端に位置する薄化ウエハ1Tの素子形成面1a側とを、両ウエハ積層体Y間で貫通電極5の電氣的接続を図りつつ接合する（face-to-faceでの接合）。接合手法としては、一方のウエハ積層体Yの貫通電極5と他方のウエハ積層体Yの貫通電極5との間にバンプを介在させるバンプ接合や、いわゆる直接接合が挙げられ、直接接合としては、例えば、Cu電極間のCu-Cu接合など電極間ダイレクト接合が挙げられる（後記のウエハ積層体間接合における接合手法についても同様である）。図12は、直接接合によってウエハ積層体Yどうしがface-to-face接合される場合を一例として表すものである。

[0160] 本実施形態では、図13を参照して上述したベースウエハ薄化工程を経たウエハ積層体Yを二つ用意したうえで、これらウエハ積層体Yを図13に示すように接合してもよい（ウエハ積層体間接合工程）。本工程では、具体的

には図13(a)および図13(b)に示すように、一方のウエハ積層体Yにおける積層方向の一端に位置する薄化ウエハ1Tの素子形成面1a側と、他方のウエハ積層体Yにおける積層方向の一端に位置するウエハ3の裏面3b側とを、両ウエハ積層体Y間で貫通電極5の電氣的接続を図りつつ接合する(face-to-backでの接合)。接合手法としては、上述のバンプ接合や直接接合が挙げられる。図13は、直接接合によってウエハ積層体Yどうしがface-to-back接合される場合を一例として表すものである。

[0161] 本実施形態では、図14を参照して上述したベースウエハ薄化工程を経たウエハ積層体Yを二つ用意したうえで、これらウエハ積層体Yを図14に示すように接合してもよい(ウエハ積層体間接合工程)。本工程では、具体的には図14(a)および図14(b)に示すように、一方のウエハ積層体Yにおける積層方向の一端に位置するウエハ3の裏面3b側と、他方のウエハ積層体Yにおける積層方向の一端に位置するウエハ3の裏面3b側とを、両ウエハ積層体Y間で貫通電極5の電氣的接続を図りつつ接合する(back-to-backでの接合)。接合手法としては、上述のバンプ接合や直接接合が挙げられる。図14は、直接接合によってウエハ積層体Yどうしがback-to-back接合される場合を一例として表すものである。

[0162] 図10に示すような貫通電極形成工程および図11に示すようなベースウエハ薄化工程に続いて図12、図13または図14に示すようなウエハ積層体間接合工程を経て、半導体素子はその厚さ方向に集積された立体的構造を有する半導体装置を製造してもよい。この半導体装置は、ダイシングによって個片化されてもよい。

[0163] 図10に示すような貫通電極形成工程と、図11に示すようなベースウエハ薄化工程と、図12、図13または図14に示すようなウエハ積層体間接合工程とを経るという上述の構成は、半導体素子はその厚さ方向に集積された立体的構造を有する半導体装置の製造過程において、ウエハないし半導体素子を効率よく多層化するのに適する。加えて、当該構成は、上述の貫通電極5の形成にあたって特開2016-4835号公報に記載の手法を採用す

る場合に、各ウエハにおける半導体素子の高密度化を図るのに適する。同文献に記載の貫通電極形成手法によると、連なって貫通電極をなすこととなる、各ウエハ内に形成される部分導電部が、隣接ウエハ間では異なる断面積（ウエハ面内方向の断面積）で形成され、ウエハ積層数が増すほど部分導電部の断面積がウエハごとに不可避免的に漸増する構造が生ずる。このような構造においては、ウエハ積層数が増すほど各ウエハにおける半導体素子の高密度化は図りにくくなる。これに対し、図10に示すような貫通電極形成工程と、図11に示すようなベースウエハ薄化工程と、図12、図13または図14に示すようなウエハ積層体間接合工程とを経るという上述の構成は、ウエハ積層数の増大を図りつつ各ウエハにおける半導体素子の高密度化を図るのに、適するのである。

実施例

[0164] 〈接着剤の作製〉

後記のようにして得られるエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの100質量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの15質量部と、アンチモン系スルホニウム塩（商品名「S1-150L」，三新化学工業株式会社製）0.45質量部（固形分として）と、（4-ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウムメチルサルファイト（商品名「サンエイドS1助剤」，三新化学工業株式会社製）0.05質量部とを混合し、接着剤を得た。

[0165] 〈エポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの合成〉

還流冷却器と、窒素ガス導入管と、攪拌装置と、温度計とを備えた300 mLのフラスコ内で、窒素ガスを導入しながら、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン161.5 mmol（39.79 g）と、フェニルトリメトキシシラン9 mmol（1.69 g）と、溶媒としてのアセトン165.9 gとを混合して50℃に昇温した。次に、当該混合物に、5%炭酸カリウム水溶液4.7 g（炭酸カリウムとして1.7 mmol）を5分かけて滴下し、続いて水1700 mmol（30.6 g）を20分かけて滴下し

た。滴下操作の間、混合物に著しい温度上昇は生じなかった。当該滴下操作の後、フラスコ内に窒素ガスを導入しながら、50℃で4時間、重縮合反応を行った。重縮合反応後の反応溶液中の生成物を分析したところ、数平均分子量は1900であり、分子量分散度は1.5であった。そして、静置されて冷却された反応溶液について、相分離によって生じる下層液（水相）が中性になるまで水洗を繰り返した後、上層液を分取し、1 mmHgおよび40℃の条件で、溶媒量が25質量%になるまで上層液から溶媒を留去し、無色透明の液状の生成物（エポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン）を得た。

[0166] 〈ウエハ積層体の作製〉

まず、第1シリコンウエハおよび補強第2シリコンウエハを用意した。第1シリコンウエハは、直径が300 mmであり、厚さが775 μmであり、一方の面にシランカップリング剤処理を施したものである。第1シリコンウエハのシランカップリング剤処理においては、第1シリコンウエハの一方の面に対するシランカップリング剤（商品名「KBE403」，信越化学工業株式会社製）のスピンコーティングによる塗布、および、その後の120℃での5分間の加熱を行った。補強第2シリコンウエハは、次のようにして作製した。

[0167] まず、支持基板たるシリコン基板（直径300 mm，厚さ775 μm）上に、仮接着剤層形成用の組成物をスピンコーティングによって塗布して仮接着剤組成物層を形成し、200℃での2分間の加熱とその後の230℃での4分間の加熱とを行って当該組成物層を乾燥させて、仮接着剤層を形成した。仮接着剤層形成用の組成物は、ジエチレングリコールジビニルエーテル0.24質量部と、p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体（商品名「マルカリンカー CST-50」，p-ヒドロキシスチレンとスチレンとのモル比は50：50，重量平均分子量は4400，軟化点は150℃，丸善石油化学株式会社製）5.4質量部と、ポリビニルブチラル樹脂（商品名「エスレック KS-1」，分子量は 2.7×10^4 ，軟化点が200℃の熱可塑性樹脂，

積水化学工業株式会社製) 1.8質量部と、ポリカプロラクトン(商品名「ブラクセル H1P」, 重量平均分子量は10000, 軟化点が100℃の熱可塑性樹脂, 株式会社ダイセル製) 1.8質量部と、重合促進剤としてのトランス桂皮酸(pKaは4.44, 和光純薬工業株式会社製) 0.18質量部と、界面活性剤としてのフッ素系オリゴマー(商品名「F-554」, DIC株式会社製) 0.045質量部と、溶剤としてのシクロヘキサノン22質量部とを混合して調製したものである。次に、シリコン基板と第2シリコンウエハ(直径300mm, 厚さ775 μ m)とを仮接着剤層を介して接合した。具体的には、シリコン基板と第2シリコンウエハとを温度150℃および加圧力3000g/cm²の条件で加圧しつつ仮接着剤層を介して貼り合わせた後、230℃での5分間の加熱によって仮接着剤層を固化させて、シリコン基板と第2シリコンウエハとを仮接着剤層を介して接合した。次に、シリコン基板に支持された状態にある第2シリコンウエハに対してグラインド装置(株式会社ディスコ製)を使用して研削加工を行うことによって、第2シリコンウエハを厚さ10 μ mまで薄化した。次に、薄化された第2シリコンウエハの表面(研削加工面)にシランカップリング剤(商品名「KBE403」, 信越化学工業株式会社製)をスピンコーティングによって塗布した後、120℃での5分間の加熱を行った(シランカップリング剤処理)。上述の補強第2シリコンウエハは、このようにして作製したものである。

[0168] ウエハ積層体の作製においては、次に、第1シリコンウエハのシランカップリング剤処理面(第1面)にエポキシ基含有ポリオルガノシルセスキオキサン含有の上記接着剤をスピンコーティングによって塗布して接着剤塗膜を形成した後、この接着剤塗膜を伴う第1シリコンウエハについて、80℃で4分間の加熱を行い、続いて100℃で2分間の加熱を行った。これにより、第1シリコンウエハの第1面上において接着剤を乾燥させて厚さ2.5 μ mの接着剤層を形成した。次に、当該接着剤層付き第1シリコンウエハと、上述の補強第2シリコンウエハにおける薄化第2シリコンウエハとを、第1シリコンウエハ上の接着剤層を介して加圧しつつ貼り合わせた後、150℃で

30分間の加熱を行い、続いて170℃で30分間の加熱を行い、これによって当該接着剤層を硬化させて両シリコンウエハ間を接合した。貼り合わせは、温度50℃および加圧力3000g/cm²の条件で行った。

[0169] 次に、第1シリコンウエハとの接着剤接合を経た補強第2シリコンウエハにおいて、支持基板たるシリコン基板と薄化第2シリコンウエハとの間の仮接着剤層による仮接着状態を解除して、薄化第2シリコンウエハからシリコン基板を取り外した。具体的には、235℃での5分間の加熱処理を経た後、薄化第2シリコンウエハに対してシリコン基板を1mm/秒の相対速度でスライドさせて、薄化第2シリコンウエハないしこれを含むウエハ積層体からシリコン基板を取り外した。その後、薄化第2シリコンウエハ上の仮接着剤残渣をプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いて洗浄除去した。以上のように、上記仮接着剤および重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサン含有の上記接着剤を使用して、本実施例のウエハ積層体を作製した。

[0170] 以上のまとめとして本発明の構成及びそのバリエーションを以下に付記する。

[1] 素子形成面およびこれとは反対の裏面を有するウエハ、支持基板、並びに、前記ウエハの前記素子形成面側および前記支持基板の間の仮接着剤層、を含む積層構造を有する補強ウエハを用意する工程と、

前記補強ウエハにおける前記ウエハをその裏面側から研削して薄化ウエハを形成する工程と、

素子形成面およびこれとは反対の裏面を有するベースウエハの前記素子形成面側と、前記補強ウエハの前記薄化ウエハの裏面側とを、接着剤を介して接合する接合工程と、

前記補強ウエハにおける前記支持基板と前記薄化ウエハの間の前記仮接着剤層による仮接着状態を解除して前記支持基板の取り外しを行う、取外し工程と、を含み、

前記仮接着剤層を形成するための仮接着剤は、多価ビニルエーテル化合物と、そのビニルエーテル基と反応してアセタール結合を形成可能なヒドロキ

シ基またはカルボキシ基を二つ以上有して前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物と、熱可塑性樹脂とを含有し、

前記接着剤は、重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含有する、半導体装置製造方法。

〔２〕 前記接合工程は、前記重合体の軟化点より低い温度で前記接着剤を硬化させる硬化処理を含み、

前記取外し工程は、前記重合体の軟化点より高い温度で前記仮接着剤層を軟化させる軟化処理を含む、〔２〕に記載の半導体装置製造方法。

〔３〕 素子形成面およびこれとは反対の裏面を有するウエハ、支持基板、並びに、前記ウエハの前記素子形成面側および前記支持基板の間の、前記仮接着剤から形成された仮接着剤層、を含む積層構造を有する少なくとも一つの追加の補強ウエハを用意する工程と、

各追加の補強ウエハにおける前記ウエハをその裏面側から研削して薄化ウエハを形成する工程と、

前記追加の補強ウエハにおける前記薄化ウエハの裏面側を、前記ベースウエハ上の薄化ウエハの素子形成面側に前記接着剤を介して接合する、少なくとも一つの追加の接合工程と、

前記追加の接合工程ごとに行われる少なくとも一つの、前記追加の補強ウエハにおける前記支持基板と前記薄化ウエハの間の前記仮接着剤層による仮接着状態を解除して前記支持基板の取り外しを行う取外し工程と、を更に含む、〔１〕または〔２〕に記載の半導体装置製造方法。

〔４〕 前記追加の接合工程は、前記重合体の軟化点より低い温度で前記接着剤を硬化させる硬化処理を含み、

前記追加の接合工程ごとに行われる前記取外し工程は、前記重合体の軟化点より高い温度で前記仮接着剤層を軟化させる軟化処理を含む、〔３〕に記載の半導体装置製造方法。

〔５〕 前記ウエハの構成材料が、シリコン（Ｓｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、炭化ケイ素（ＳｉＣ）、ガリウムヒ素（ＧａＡｓ）、窒化ガリウム（Ｇ

a N)、またはインジウムリン (InP) である、[1] ~ [4] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[6] 前記ウエハの厚さが、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、[1] ~ [5] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[7] 前記支持基板が、シリコンウエハまたはガラスウエハである、[1] ~ [6] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[8] 前記支持基板が、シリコンウエハである、[7] に記載の半導体装置製造方法。

[9] 前記支持基板の厚さが、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $800\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、[1] ~ [8] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[10] 前記支持基板の厚さが、 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $800\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、[9] に記載の半導体装置製造方法。

[11] 前記多価ビニルエーテル化合物が、上記式 (a) で表される分子内に二つ以上のビニルエーテル基を有する化合物である、[1] ~ [10] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[12] 前記多価ビニルエーテル化合物が、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、およびトリエチレングリコールジビニルエーテル、並びに、上記式 (a-1) ~ (a-21) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物である、[1] ~ [11] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[13] 前記多価ビニルエーテル化合物が、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、およびトリエチレングリコールジビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物である、[1] ~ [11] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[14] 前記多価ビニルエーテル化合物が、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、およびトリエチレングリコールジビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物である、[1] ~ [11] のいずれ

か一つに記載の半導体装置製造方法。

[15] 前記多価ビニルエーテル化合物が、ジエチレングリコールジビニルエーテル、およびトリエチレングリコールジビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物である、[1]～[11]のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[16] 前記多価ビニルエーテル化合物が、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、およびジエチレングリコールジビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物である、[1]～[11]のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[17] 前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物が、上記式(b)で表される構成単位(繰返し単位)を2以上有する化合物である、[1]～[16]のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[18] 上記式(b)中の n_2 が1～3の整数である、[17]に記載の半導体装置製造方法。

[19] 前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物における上記式(b)で表される構成単位(繰返し単位)の数が2～40の整数である、[17]または[18]に記載の半導体装置製造方法。

[20] 前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物における上記式(b)で表される構成単位(繰返し単位)の割合が30質量%以上であって、前記Xがヒドロキシ基である、[17]～[19]のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[21] 前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物における上記式(b)で表される構成単位(繰返し単位)の割合が1質量%以上であって、前記Xがカルボキシ基である、[17]～[19]のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[22] 上記式(b)で表される構成単位(繰返し単位)が、上記式(b-1)～(b-6)からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17]～[21]のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[23] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-3)、(b-4)、および (b-5) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[24] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-3)、(b-4)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[25] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-3)、(b-5)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[26] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-4)、(b-5)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[27] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-3)、(b-4)、(b-5)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[28] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-3)、および (b-4) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[29] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-3)、および (b-5) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[30] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-4)、および (b-5) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[31] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-3)、(b-4)、および (b-5) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[32] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-3)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[33] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-4)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[34] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-3)、(b-4)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[35] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-2)、(b-5)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[36] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、(b-3)、(b-5)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔37〕 上記式（b）で表される構成単位（繰返し単位）が、上記式（b-1）、（b-4）、（b-5）、および（b-6）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、〔17〕～〔21〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔38〕 上記式（b）で表される構成単位（繰返し単位）が、上記式（b-1）、（b-2）、および（b-3）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、〔17〕～〔21〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔39〕 上記式（b）で表される構成単位（繰返し単位）が、上記式（b-1）、（b-2）、および（b-4）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、〔17〕～〔21〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔40〕 上記式（b）で表される構成単位（繰返し単位）が、上記式（b-1）、（b-3）、および（b-4）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、〔17〕～〔21〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔41〕 上記式（b）で表される構成単位（繰返し単位）が、上記式（b-1）、（b-2）、および（b-6）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、〔17〕～〔21〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔42〕 上記式（b）で表される構成単位（繰返し単位）が、上記式（b-1）、（b-3）、および（b-6）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、〔17〕～〔21〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔43〕 上記式（b）で表される構成単位（繰返し単位）が、上記式（b-1）、（b-5）、および（b-6）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、〔17〕～〔21〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[44] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、および (b-2) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[45] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、および (b-3) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[46] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、および (b-4) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[47] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、および (b-5) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[48] 上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) が、上記式 (b-1)、および (b-6) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位である、[17] ~ [21] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[49] 前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物が、上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) のみを有する単独重合体である、[17] ~ [48] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[50] 前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物が、上記式 (b) で表される構成単位 (繰返し単位) と他の構成単位とを有する、ブロック重合体、グラフト重合体、またはランダム重合体である、[17] ~ [48] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[51] 前記他の構成単位が、鎖状オレフィン、芳香族ビニル化合物、不

飽和カルボン酸エステル、カルボン酸ビニルエステル、および不飽和時カルボン酸ジエステルからなる群より選択される少なくとも一種の重合性単量体由来の構成単位である、〔５０〕に記載の半導体装置製造方法。

〔５２〕 前記芳香族ビニル化合物が、スチレン、ビニルトルエン、および α -メチルスチレンからなる群より選択される少なくとも一種の重合性単量体由来の構成単位である、〔５１〕に記載の半導体装置製造方法。

〔５３〕 前記芳香族ビニル化合物が、スチレン、およびビニルトルエンからなる群より選択される少なくとも一種の重合性単量体由来の構成単位である、〔５１〕に記載の半導体装置製造方法。

〔５４〕 前記芳香族ビニル化合物が、スチレン、および α -メチルスチレンからなる群より選択される少なくとも一種の重合性単量体由来の構成単位である、〔５１〕に記載の半導体装置製造方法。

〔５５〕 前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物の軟化点が、 50°C 以上 250°C 以下である、〔１〕～〔５４〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔５６〕 前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成しうる化合物の重量平均分子量（GPC法によるポリスチレン換算値）が、 1500 以上である、〔１〕～〔５５〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔５７〕 前記熱可塑性樹脂が、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、およびポリアミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種である、〔１〕～〔５６〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔５８〕 前記熱可塑性樹脂が、ポリビニルアセタール系樹脂、およびポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種である、〔１〕～〔５６〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔５９〕 前記ポリビニルアセタール系樹脂が、ポリビニルホルマール、およびポリビニルブチラールからなる群より選択される少なくとも一種である、〔５７〕または〔５８〕に記載の半導体装置製造方法。

〔60〕 前記ポリエステル系樹脂が、ラク톤の開環重合により得られるポリエステルである、〔57〕または〔58〕に記載の半導体装置製造方法。

〔61〕 前記ポリエステル系樹脂が、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、および γ -ブチロラクトンからなる群より選択される少なくとも一種の開環重合により得られるポリエステルである、〔57〕または〔58〕に記載の半導体装置製造方法。

〔62〕 前記ポリエステル系樹脂が、 ϵ -カプロラクトン、および γ -ブチロラクトンからなる群より選択される少なくとも一種の開環重合により得られるポリエステルである、〔57〕または〔58〕に記載の半導体装置製造方法。

〔63〕 前記ポリエステル系樹脂が、 ϵ -カプロラクトン、および δ -バレロラクトンからなる群より選択される少なくとも一種の開環重合により得られるポリエステルである、〔57〕または〔58〕に記載の半導体装置製造方法。

〔64〕 前記熱可塑性樹脂の重量平均分子量 M_w （GPC法によるポリスチレン換算値）が、1500～100000である、〔1〕～〔63〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔65〕 前記仮接着剤における前記熱可塑性樹脂の含有量が、前記多価ビニルエーテル化合物と重合体を形成する化合物1質量部に対して、0.1～3質量物である、〔1〕～〔64〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔66〕 前記仮接着剤が、1価のアルコールおよび／または1価のカルボン酸を更に含有する、〔1〕～〔65〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔67〕 前記仮接着剤の軟化温度が、130～250℃である、〔1〕～〔66〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔68〕 前記薄化ウエハの厚さが、1～20 μm である、〔1〕～〔67〕

] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[6 9] 前記重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンが、上記式 (1) および上記式 (2) で表される構成単位を含む、[1] ~ [6 8] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[7 0] 上記式 (1) および上記式 (2) における R¹が、エポキシ基または (メタ) アクリロイル基を含有する基である、[1] ~ [6 9] のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[7 1] 前記エポキシ基を含有する基が、上記の式 (3) ~ (6) で表される基の少なくとも一種である、[7 0] に記載の半導体装置製造方法。

[7 2] 前記エポキシ基を含有する基が、上記の式 (3) 、(4) 、および (5) で表される基の少なくとも一種である、[7 0] に記載の半導体装置製造方法。

[7 3] 前記エポキシ基を含有する基が、上記の式 (3) 、(5) 、および (6) で表される基の少なくとも一種である、[7 0] に記載の半導体装置製造方法。

[7 4] 前記エポキシ基を含有する基が、上記の式 (3) 、(4) 、および (6) で表される基の少なくとも一種である、[7 0] に記載の半導体装置製造方法。

[7 5] 前記エポキシ基を含有する基が、上記の式 (3) 、および (4) で表される基の少なくとも一種である、[7 0] に記載の半導体装置製造方法。

[7 6] 前記エポキシ基を含有する基が、上記の式 (3) 、および (5) で表される基の少なくとも一種である、[7 0] に記載の半導体装置製造方法。

[7 7] 前記エポキシ基を含有する基が、上記の式 (3) 、および (6) で表される基の少なくとも一種である、[7 0] に記載の半導体装置製造方法。

[7 8] 前記エポキシ基を含有する基が、2-(3,4-エポキシシクロヘ

キシル)エチル基である〔70〕に記載の半導体装置製造方法。

〔79〕 前記重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量 M_n (GPC法によるポリスチレン換算値)が、1000～50000である、〔1〕～〔78〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔80〕 前記重合性基含有ポリオルガノシルセスキオキサンの分子量分散度 (M_w/M_n) が、1.0～4.0である、〔1〕～〔79〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔81〕 前記接合工程において、前記ベースウエハの厚さが、300 μm 以上1000 μm 以下である、〔1〕～〔80〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔82〕 前記硬化処理の温度が、30～200℃である、〔2〕～〔81〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔83〕 前記硬化後における接着剤層の厚さが、0.5～20 μm である、〔1〕～〔82〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔84〕 前記軟化処理の温度が、170℃以上250℃以下である、〔2〕～〔83〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔85〕 前記取外し工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面から他端に位置するベースウエハの素子形成面に至るまで当該ウエハ積層体内を貫通して延びる貫通電極を形成する工程を更に含む、〔1〕～〔84〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔86〕 前記ベースウエハにおける前記裏面側に対する研削によって当該ベースウエハを薄化する工程を更に含む、〔1〕～〔85〕のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

〔87〕 前記ベースウエハを薄化する工程において、ベースウエハの厚さが、5～400 μm である、〔86〕に記載の半導体装置製造方法。

〔88〕 前記取外し工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面から他端に位置するベースウエハの

素子形成面を超える位置まで当該ウエハ積層体内を貫通して延びる貫通電極を形成する工程と、

前記ベースウエハにおける前記裏面側に対する研削によって当該ベースウエハを薄化して当該裏面側にて前記貫通電極を露出させるベースウエハ薄化工程と、を更に含む、[1]～[84]のいずれか一つに記載の半導体装置製造方法。

[89] 前記ベースウエハ薄化工程において、ベースウエハの厚さが、5～200 μm である、[88]に記載の半導体装置製造方法。

[90] 一の前記ベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面側と、他の一の前記ベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面側と、を接合する工程を更に含む、[88]または[89]に記載の半導体装置製造方法。

[90] 一の前記ベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置する薄化ウエハの素子形成面側と、他の一の前記ベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置するベースウエハの裏面側と、を接合する工程を更に含む、[88]または[89]に記載の半導体装置製造方法。

[91] 一の前記ベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置するベースウエハの裏面側と、他の一の前記ベースウエハ薄化工程を経て得られるウエハ積層体における積層方向の一端に位置するベースウエハの裏面側と、を接合する工程を更に含む、[88]または[89]に記載の半導体装置製造方法。

産業上の利用可能性

[0171] 本発明の製造方法は、補強ウエハにおける支持基板と薄化ウエハの仮接着状態を維持しつつベースウエハに対する当該薄化ウエハの良好な接着剤接合を実現するのに適するとともに、その後の取り外し工程で、ベースウエハと薄化ウエハの間の接着剤接合を維持しつつ仮接着剤層を軟化させて薄化ウエ

ハからの支持基板の取り外しを実施するのに適する。そのため、半導体素子の作り込まれたウエハの積層を経て半導体素子が多層化される半導体装置の製造において、ウエハ破損を回避しつつ接着剤を介して薄いウエハを多層化することができる。したがって、本発明は、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0172]	S	支持基板
	1	ウエハ
	1 T	薄化ウエハ
	1 a, 3 a	素子形成面
	1 b, 3 b	裏面
	1 R	補強ウエハ
	3	ウエハ（ベースウエハ）
	2	仮接着剤層
	4	接着剤
	5	貫通電極
	Y	ウエハ積層体