

明 細 書

発明の名称： 基板積層体の製造方法及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、基板積層体の製造方法及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型軽量化、高性能化が進行するに伴い、半導体チップ等の高集積化が求められている。しかし、回路の微細化ではその要求に十分に應えることは困難である。そこで、近年、複数枚の半導体基板（ウェハ）、半導体チップ等を縦に積層し、多層の三次元構造とすることにより高集積化する方法が提案されている。半導体基板（ウェハ）、半導体チップ等（以後、「半導体基板等」と称する場合がある）を積層する方法としては、基板同士の直接接合方法、接着剤を用いる方法等が提案されている（例えば、特許文献 1～3、非特許文献 1～4 参照）。

[0003] [特許文献 1] 特開平 4－1 3 2 2 5 8 号公報

[特許文献 2] 特開 2 0 1 0－2 2 6 0 6 0 号公報

[特許文献 3] 特開 2 0 1 6－4 7 8 9 5 号公報

[0004] [非特許文献 1] A. Bayrashev, B. Ziaie, Sensors and Actuators A 103 (2003) 16-22.

[非特許文献 2] Q. Y. Tong, U. M. Gosele, Advanced Material 11, No. 17 (1999) 1409-1425.

[非特許文献 3] Z. Song, Z. Tan, L. Liu, Z. Wang, Microsystem Technology, 21 (2015) 1633-1641.

[非特許文献 4] J. J. McMahon, E. Chan, S. H. Lee, R. J. Gutmann, and J.-Q. Lu, Proceedings - Electronic Components and Technology Conference · June 2008 871-878

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 直接接合では、基板表面の配線等による微細な凹凸、パーティクルなどによりボイドが発生しやすいという問題がある。

[0006] 一方で、接着剤を用いて接合する場合、接着剤を基板表面に付与し、次いで乾燥させて半硬化状態とした後に基板同士を貼り合わせる。このとき、基板の接合位置ずれ（アラインメントのずれ）が生じやすいという問題がある。

[0007] 本発明の一態様は、上記問題に鑑みてなされたものであり、ボイドの発生及びアラインメントのずれが抑制された基板積層体を製造可能な基板積層体の製造方法、並びに、積層体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

[0008] 前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

[0009] <1> 第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の表面上に、接合材料を付与する工程と、前記表面上に付与された前記接合材料を硬化して23℃における複合弾性率が10GPa以下である接合層を形成する工程と、形成された前記接合層を介して前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程と、を備える基板積層体の製造方法。

<2> 前記接合層を形成する工程では、前記表面上に付与された前記接合材料を100℃～450℃で加熱して硬化させる<1>に記載の基板積層体の製造方法。

<3> 前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程では、前記接合層を介して前記第1の基板と前記第2の基板とを接触させた状態にて前記接合層を100℃～450℃で加熱して接合させる<1>又は<2>に記載の基板積層体の製造方法。

<4> 前記接合層を形成する工程後かつ前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程前の、接合層の硬化率が70%以上である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の基板積層体の製造方法。

<5> 前記接合層は、表面にシラノール基を有する、<1>～<4>のいずれか1つに記載の基板積層体の製造方法。

<6> 前記接合層が、シロキサン結合と、アミド結合及びイミド結合の少なくとも一方とを有する、<1>~<5>のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。

<7> 前記第1の基板及び前記第2の基板の少なくとも一方の、前記接合層と接触する側の面に表面処理を行うことにより、水酸基を形成する工程を更に備える<1>~<6>のいずれか1つに記載の基板積層体の製造方法。

<8> 基板積層体における前記接合層の厚さは、 $0.001\mu\text{m}$ ~ $8.0\mu\text{m}$ である<1>~<7>のいずれか1つに記載の基板積層体の製造方法。

<9> 基板積層体における、前記第1の基板と前記第2の基板との接合界面の表面エネルギーが $2\text{J}/\text{m}^2$ 以上である、<1>~<8>のいずれか1つに記載の基板積層体の製造方法。

<10> 前記接合層を形成する工程後に、前記接合層を介して前記第1の基板と前記第2の基板とを仮固定する工程をさらに備え、前記仮固定する工程後の前記第1の基板と前記第2の基板との接合界面の表面エネルギーは、 $0.05\text{J}/\text{m}^2$ 以上である、<1>~<9>のいずれか1つに記載の基板積層体の製造方法。

<11> 前記接合材料を付与する工程の前に、前記第1の基板及び前記第2の基板の少なくとも一方の前記接合材料が付与される表面上に電極を形成する工程を更に備える<1>~<10>のいずれか1つに記載の基板積層体の製造方法。

<12> 前記接合材料を付与する工程の後かつ前記接合層を形成する工程の前に、前記電極上の接合材料を除去する工程を更に備える、<11>に記載の基板積層体の製造方法。

<13> 前記接合層を形成する工程後かつ前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程の前に、前記電極上の接合層を除去する工程を更に備える、<11>に記載の基板積層体の製造方法。

<14> 前記接合層を形成する工程後かつ前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程の前に、前記接合層が形成された表面に電極を形成する

工程を更に備える、＜１＞～＜１３＞のいずれか１つに記載の基板積層体の製造方法。

- [0010] ＜１５＞ 基板と、前記基板上に形成された接合層と、を備え、前記接合層は、接合材料を硬化してなり、２３℃における複合弾性率が１０ＧＰａ以下である積層体。

発明の効果

- [0011] 本発明の一態様は、ボイドの発生及びアラインメントのずれが抑制された基板積層体を製造可能な基板積層体の製造方法、並びに、積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図１]実施例２において、第１の基板及び第２の基板に形成されたアラインメントマークを示す概略図である。
- [図２]実施例２において、第１の基板及び第２の基板を接合した際のアラインメントマークのずれを示す概略図である。
- [図３]実施例４において、＜銅電極の露出＞の銅電極及び接合層の状態を示す図である。
- [図４]実施例９において、（ａ）は、第２の基板上に、接合層を介して第１の基板を仮固定した仮固定基板積層体を、第１の基板の接合層が形成された面とは反対側から見た図であり、（ｂ）は、第２の基板上に、接合層を介して第１の基板を接合した基板積層体を、第１の基板の接合層が形成された面とは反対側から見た図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き

換えてもよい。

本開示において、「基板積層体」は、2つの基板が本開示の基板積層体の製造方法にて形成される接合層を介して接合された構造を有する積層体を意味する。なお、基板積層体は、3つ以上の基板を有していてもよく、3つ以上の基板の内の2つの基板が本開示の基板積層体の製造方法にて形成される接合層を介して接合された構造を有していてもよい。

[0014] 「基板積層体の製造方法」

本開示の基板積層体の製造方法は、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の表面上に、接合材料を付与する工程（以下、「第1工程」とも称する。）と、前記表面上に付与された前記接合材料を硬化して23℃における複合弾性率が10GPa以下である接合層を形成する工程（以下、「第2工程」とも称する。）と、形成された前記接合層を介して前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程（以下、「第3工程」とも称する。）と、を備える。

なお、23℃における複合弾性率は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0015] 本開示の基板積層体の製造方法では、接合材料が硬化され、23℃における複合弾性率が10GPa以下である接合層を介して、第1の基板及び第2の基板が接合される。すなわち、接合材料が半硬化状態ではなく硬化状態であり、かつ23℃における複合弾性率が所定の数値以下である接合層により、第1の基板及び第2の基板が接合される。硬化された接合層を介して、第1の基板及び第2の基板が接合されることにより、基板の接合位置ずれ（アラインメントのずれ）が発生しにくい。更に、23℃における複合弾性率が10GPa以下である接合層を介して、第1の基板及び第2の基板が接合されることにより、空隙が接合層に吸収されてボイドの発生が抑制される。

[0016] <接合材料を付与する工程（第1工程）>

本開示の基板積層体の製造方法は、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の表面上に、接合材料を付与する工程を備える。

[0017] (第1の基板及び第2の基板)

第1の基板及び第2の基板の材質は、特に限定されず、通常使用されるものであればよい。なお、第1の基板及び第2の基板の材質は、同じであっても異なってもよい。

第1の基板及び第2の基板としては、Si、Al、Ti、Zr、Hf、Fe、Ni、Cu、Ag、Au、Ga、Ge、Sn、Pd、As、Pt、Mg、In、Ta及びNbからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。第1の基板及び第2の基板の材質としては、例えば、半導体：Si、InP、GaN、GaAs、InGaAs、InGaAlAs、SiC、酸化物、炭化物、窒化物：ホウ素珪酸ガラス（パイレックス（登録商標））、石英ガラス（SiO₂）、サファイア、ZrO₂、Si₃N₄、AlN、圧電体、誘電体：BaTiO₃、LiNbO₃、SrTiO₃、ダイヤモンド、金属：Al、Ti、Fe、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ta、Nbなどである。

[0018] 第1の基板及び第2の基板の材質としては、他にも樹脂：ポリジメチルシロキサン（PDMS）、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ベンゾシクロブテン樹脂、ポリベンゾオキサゾールなどであってもよい。

[0019] 第1の基板及び第2の基板は、多層構造であってもよい。例えば、シリコン基板等の表面に酸化ケイ素、窒化ケイ素、SiCN（炭窒化ケイ素）等の無機物層が形成された構造、シリコン基板等の表面にポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、エポキシ樹脂、シクロテン（Dow, Chem）等の有機物層が形成された構造、シリコン基板上に無機物及び有機物の複合体が形成された構造が挙げられる。

[0020] 各材料は主な用途として、次のものに使用される。

Siは、半導体メモリー、LSIの積層、CMOSイメージセンサー、MEMS封止、光学デバイス、LEDなど；

SiO₂は、半導体メモリー、LSIの積層、MEMS封止、マイクロ流路、CMOSイメージセンサー、光学デバイス、LEDなど；

PDMSは、マイクロ流路；

InGaAlAs、InGaAs、InPは、光学デバイス；

InGaAlAs、GaAs、GaNは、LEDなど。

[0021] ＜電極を形成する工程1＞

第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方は、接合材料が付与される表面に電極を有していてもよい。例えば、本開示の基板積層体の製造方法は、接合材料を付与する工程の前に、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の接合材料が付与される表面上に電極を形成する工程を更に備えていてもよい。

電極は、第1の基板又は第2の基板の表面上に凸状に形成されていてもよく、第1の基板又は第2の基板を貫通する状態で形成されていてもよく、第1の基板又は第2の基板に埋め込まれた状態で形成されていてもよい。

接合材料が付与される表面に電極を有し、更に基板における電極を有する表面に接合材料を付与する場合は、電極を基板の表面上に凸状に形成することが好ましい。基板表面に電極を有していても、基板における電極を有する表面に接合材料を付与しない場合には、基板表面の電極はいかなる形状であってもよい。

[0022] ＜電極を形成する工程2＞

第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方に接合層が形成された後、接合層が形成された表面に電極を形成してもよい。例えば、接合層に電極が形成される孔をドライエッチングにより形成し、形成された孔に電極を形成してもよい。

[0023] ＜電極を形成する工程3＞

接合材料が感光性を有する場合、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方に付与された接合材料にフォトリソグラフィで電極が形成される孔を形成し、接合材料を硬化して接合層を形成する工程を経た後、形成された孔に電極を形成してもよい。

[0024] 電極の材料としては、例えば、銅、はんだ、すず、金、銀、アルミニウム

等が挙げられる。

前述の電極を形成する工程 1～3 にて、電極の形成方法としては、電界めっき、無電解めっき、スパッタリング、インクジェット法等が挙げられる。

[0025] 第 1 の基板及び第 2 の基板の厚さは、それぞれ独立に、 $0.5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 900\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2\mu\text{m}\sim 900\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0026] 第 1 の基板及び第 2 の基板の形状も特に制限されない。例えば、第 1 の基板及び第 2 の基板がシリコン基板の場合、層間絶縁層（Low-k 膜）が形成されたシリコン基板であってもよく、また、シリコン基板には、微細な溝（凹部）、微細な貫通孔などが形成されていてもよい。

[0027] 第 1 の基板及び第 2 の基板の表面粗度（Ra）は、それぞれ独立に 1.2nm 以下であることが好ましく、第 1 の基板及び第 2 の基板を接合する際に低温で後述の仮固定が可能となりやすい点から、基板の一方にのみ接合材料が付与され、他方には接合材料が付与されない場合に接合材料が付与されていない基板の表面粗度（Ra）は、 1.2nm 以下であることがより好ましい。

基板の表面粗度は走査型プローブ顕微鏡（SPM）による形態観察で評価できる。具体的には、SPMであるSPA400（日立ハイテクノロジーズ製）を用い、ダイナミックフォースマイクロスコプモードにて、 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 角領域で測定を行うことで表面粗度が求められる。

[0028] また、第 1 の基板及び第 2 の基板の表面の水滴接触角は、それぞれ独立に 90° 以下であることが好ましく、第 1 の基板及び第 2 の基板を接合する際に低温で仮固定が可能となりやすい点から、基板の一方にのみ接合材料が付与され、他方には接合材料が付与されない場合に接合材料が付与されていない基板の表面の水滴接触角は、 90° 以下であることがより好ましい。

水滴接触角の測定は、具体的には、 23°C 、湿度 50% の条件で、固液界面解析システム（DropMaster500 画像処理式、協和界面科学株式会社製）を使用して、水の静的接触角を測定することで求められる。

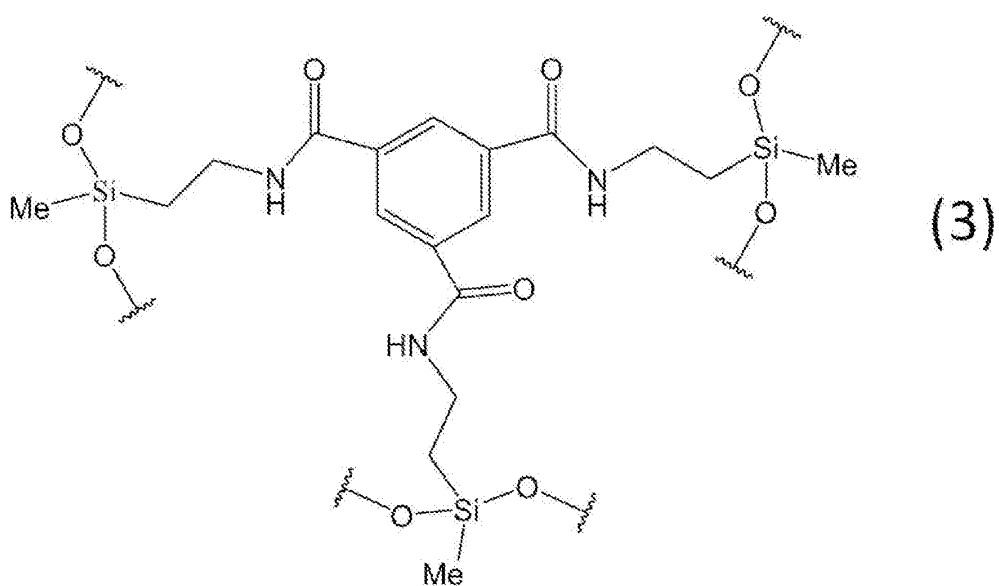
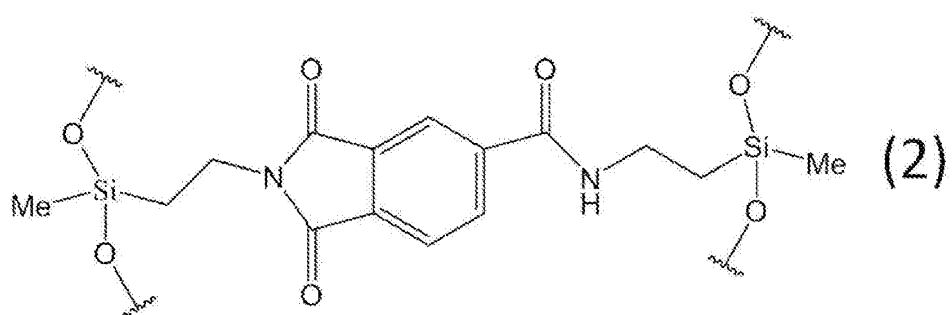
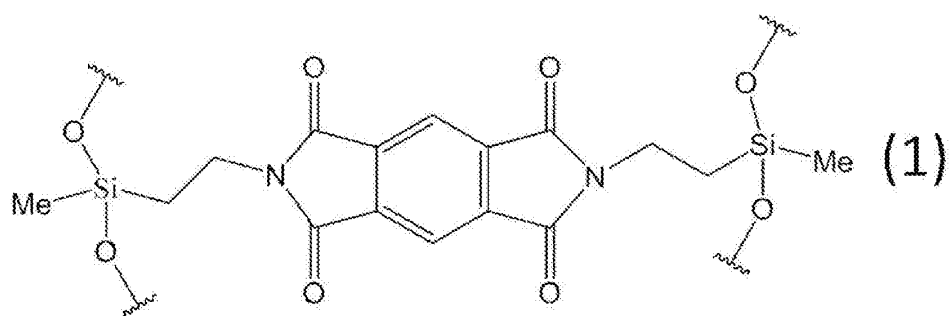
[0029] (接合材料)

接合材料は、硬化することにより23℃における複合弾性率が10GPa以下の接合層を形成可能なものであれば特に制限されない。接合材料としては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、パリレン、ポリアリレンエーテル、テトラヒドロナフタレン、オクタヒドロアントラセン等の結合又は構造が架橋により形成される材料、ポリベンゾオキサザール、ポリベンゾオキサジン等の窒素環含有構造が形成される材料、Si-O等の結合又は構造が架橋により形成される材料、シロキサン変性化合物などの有機材料が挙げられる。有機材料は、芳香環構造を含有していてもよい。また、接合材料は、単独重合又は共重合可能な重合性化合物、この重合性化合物と架橋剤との組み合わせ等が挙げられる。また、接合材料は感光性を有する材料であってもよい。

[0030] Si-O結合(シロキサン結合)を有する構造としては、例えば、以下に示す式(1)～式(3)で表される構造が挙げられる。

[0031]

[化1]

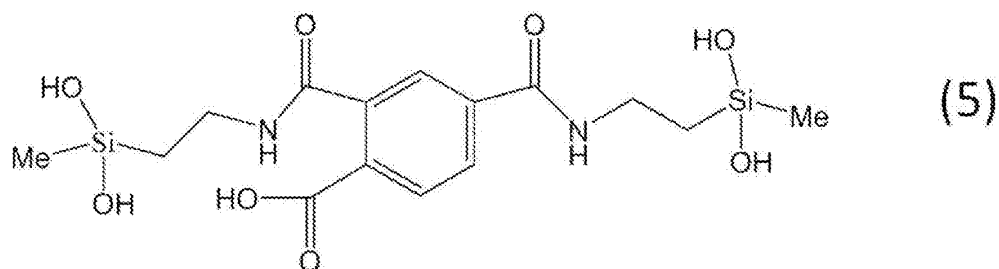
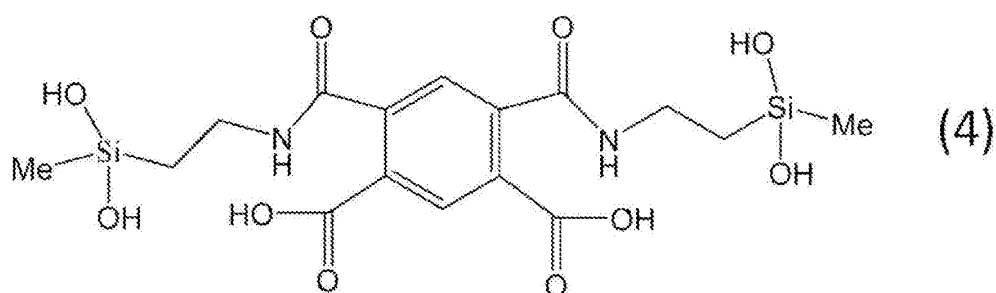


[0032] Si-O結合（シロキサン結合）を有する構造にて、Siに結合する基が（

アルキレン基、フェニレン基等で置換されていてもよい。例えば、 $(-O-)_x(R_1)_ySi-(R_2)-Si(R_1)_y(-O-)_x$ 等を有する構造(R_1 はメチル基等を表し、 R_2 はアルキレン基、フェニレン基等を表す。 x 及び y はそれぞれ独立に0以上の整数であり、かつ $x+y$ は3である。)であってもよい。

[0033] $Si-O$ 結合が架橋により形成される材料としては、例えば、以下に示す式(4)及び式(5)で表される化合物が挙げられる。また、式(1)及び式(2)で表される構造は、例えば、式(4)及び式(5)で表される化合物を加熱して反応させることで生成できる。

[0034] [化2]



[0035] 例えば、接合材料が、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の結合又は構造が架橋により形成される材料を含む場合、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有し、重量平均分子量が90以上40万以下である化合物(A)と、分子内に $-C(=O)OX$ 基(X は、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の $-C(=O)OX$ 基のうち、1つ以上6つ以下が $-C(=$

O) OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤 (B) と、を含むことが好ましい。

[0036] (化合物 (A))

化合物 (A) は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有し、重量平均分子量が90以上40万以下である化合物である。カチオン性官能基としては、正電荷を帯びることができ、かつ1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含む官能基であれば特に限定されない。

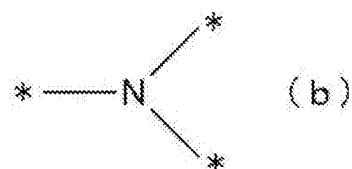
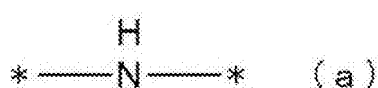
[0037] 更に、化合物 (A) は、1級窒素原子及び2級窒素原子のほかに、3級窒素原子を含んでいてもよい。

[0038] 本開示において、「1級窒素原子」とは、水素原子2つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（例えば、1級アミノ基 ($-NH_2$ 基) に含まれる窒素原子)、又は、水素原子3つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

また、「2級窒素原子」とは、水素原子1つ及び水素原子以外の原子2つのみに結合している窒素原子（即ち、下記式 (a) で表される官能基に含まれる窒素原子)、又は、水素原子2つ及び水素原子以外の原子2つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

また、「3級窒素原子」とは、水素原子以外の原子3つのみに結合している窒素原子（即ち、下記式 (b) で表される官能基である窒素原子)、又は、水素原子1つ及び水素原子以外の原子3つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

[0039] [化3]



[0040] 式 (a) 及び式 (b) において、*は、水素原子以外の原子との結合位置

を示す。

ここで、前記式 (a) で表される官能基は、2級アミノ基 ($-NHR^a$ 基；ここで、 R^a はアルキル基を表す) の一部を構成する官能基であってもよいし、ポリマーの骨格中に含まれる2価の連結基であってもよい。

また、前記式 (b) で表される官能基 (即ち、3級窒素原子) は、3級アミノ基 ($-NR^bR^c$ 基；ここで、 R^b 及び R^c は、それぞれ独立に、アルキル基を表す) の一部を構成する官能基であってもよいし、ポリマーの骨格中に含まれる3価の連結基であってもよい。

[0041] 化合物 (A) の重量平均分子量は、90以上40万以下である。化合物 (A) としては、例えば、脂肪族アミン、シロキサン結合 ($Si-O$ 結合) とアミノ基とを有する化合物、分子内に $Si-O$ 結合を有さず、環構造を有するアミン化合物等が挙げられる。化合物 (A) が脂肪族アミンの場合、重量平均分子量は1万以上20万以下であることが好ましい。化合物 (A) がシロキサン結合 ($Si-O$ 結合) とアミノ基とを有する化合物の場合、重量平均分子量は130以上10000以下であることが好ましく、130以上5000以下であることがより好ましく、130以上2000以下であることが更に好ましい。化合物 (A) が分子内に $Si-O$ 結合を有さず、環構造を有するアミン化合物の場合、重量平均分子量は90以上600以下が好ましい。

[0042] なお、本開示において、重量平均分子量は、モノマー以外について、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法によって測定された、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を指す。

具体的には、重量平均分子量は、展開溶媒として硝酸ナトリウム濃度0.1 mol/Lの水溶液を用い、分析装置Shodex DET RI-101及び2種類の分析カラム (東ソー製 TSKgel G6000PWXL-CP及びTSKgel G3000PWXL-CP) を用いて流速1.0 mL/minで屈折率を検出し、ポリエチレングリコール/ポリエチレンオキサイドを標準品として解析ソフト (Waters製 Empower3) にて算出される。

[0043] また、化合物（A）は、必要に応じて、アニオン性官能基、ノニオン性官能基等を更に有していてもよい。

前記ノニオン性官能基は、水素結合受容基であっても、水素結合供与基であってもよい。前記ノニオン性官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボニル基、エーテル基（ $-O-$ ）、等を挙げることができる。

前記アニオン性官能基は、負電荷を帯びることができる官能基であれば特に制限はない。前記アニオン性官能基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基等を挙げることができる。

[0044] 化合物（A）としては、脂肪族アミンが挙げられるが、より具体的には、エチレンイミン、プロピレンイミン、ブチレンイミン、ペンチレンイミン、ヘキシレンイミン、ヘプチレンイミン、オクチレンイミン、トリメチレンイミン、テトラメチレンイミン、ペンタメチレンイミン、ヘキサメチレンイミン、オクタメチレンイミンなどのアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン；ポリアリルアミン；ポリアクリルアミドが挙げられる。

[0045] ポリエチレンイミン（PEI）は、特公昭43-8828号公報、特公昭49-33120号公報、特開2001-213958号公報、国際公開第2010/137711号パンフレット等に記載の公知の方法によって、製造することができる。ポリエチレンイミン以外のポリアルキレンイミンについても、ポリエチレンイミンと同様の方法により製造できる。

[0046] 化合物（A）は、上述したポリアルキレンイミンの誘導体（ポリアルキレンイミン誘導体；特に好ましくはポリエチレンイミン誘導体）であることも好ましい。ポリアルキレンイミン誘導体としては、上記ポリアルキレンイミンを用いて製造可能な化合物であれば特に制限はない。具体的には、ポリアルキレンイミンにアルキル基（好ましくは炭素数1～10のアルキル基）、アリール基等を導入したポリアルキレンイミン誘導体、ポリアルキレンイミンに水酸基等の架橋性基を導入して得られるポリアルキレンイミン誘導体等を挙げることができる。

これらのポリアルキレンイミン誘導体は、上記ポリアルキレンイミンを用

いて通常行われる方法により製造することができる。具体的には例えば、特開平6-016809号公報等に記載の方法に準拠して製造することができる。

[0047] また、ポリアルキレンイミン誘導体としては、ポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させることにより、ポリアルキレンイミンの分岐度を向上させて得られた高分岐型のポリアルキレンイミンも好ましい。

高分岐型のポリアルキレンイミンを得る方法としては、例えば、骨格中に複数の2級窒素原子を有するポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させ、前記複数の2級窒素原子のうちの少なくとも1つをカチオン性官能基含有モノマーによって置換する方法、末端に複数の1級窒素原子を有するポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させ、前記複数の1級窒素原子のうちの少なくとも1つをカチオン性官能基含有モノマーによって置換する方法等、が挙げられる。

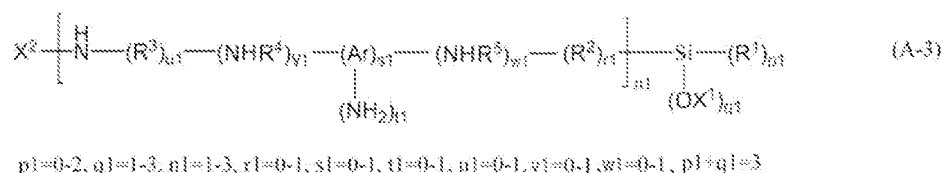
分岐度を向上するために導入されるカチオン性官能基としては、アミノエチル基、アミノプロピル基、ジアミノプロピル基、アミノブチル基、ジアミノブチル基、トリアミノブチル基等を挙げることができるが、カチオン性官能基当量を小さくしカチオン性官能基密度を大きくする点から、アミノエチル基が好ましい。

[0048] また、前記ポリエチレンイミン及びその誘導体は、市販のものであってもよい。例えば、株式会社日本触媒、BASF社、MP-BioMedicals社等から市販されているポリエチレンイミン及びその誘導体から、適宜選択して用いることもできる。

[0049] 化合物(A)としては、前述の脂肪族アミンのほかに、Si-O結合とアミノ基とを有する化合物が挙げられる。Si-O結合とアミノ基とを有する化合物としては、例えば、シロキサンジアミン、アミノ基を有するシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤のシロキサン重合体などが挙げられる。

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば下記式（A-3）で表される化合物が挙げられる。

[0050] [化,4]



[0051] 式(A-3)中、R¹は置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基を表す。R²及びR³は、それぞれ独立に、置換(骨格にカルボニル基、エーテル基等を含んでもよい)されていてもよい炭素数1~12のアルキレン基、エーテル基又はカルボニル基を表す。R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数1~4のアルキレン基又は単結合を表す。Arは2価又は3価の芳香環を表す。X¹は水素又は置換されていてもよい炭素数1~5のアルキル基を表す。X²は水素、シクロアルキル基、ヘテロ環基、アリール基又は置換(骨格にカルボニル基、エーテル基等を含んでもよい)されていてもよい炭素数1~5のアルキル基、を表す。複数のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、X¹は同じであっても異なってもよい。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、X¹、X²におけるアルキル基及びアルキレン基の置換基としては、それぞれ独立に、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、ハロゲン等が挙げられる。

A_rにおける2価又は3価の芳香環としては、例えば、2価又は3価のベンゼン環が挙げられる。X²におけるアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルベンジル基、ビニルベンジル基等が挙げられる。

[0052] 式(A-3)で表されるシランカップリング剤の具体例としては、例えば、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルジメチルメトキシシラン、

N－（２－アミノエチル）－３－アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N－（２－アミノエチル）－１，１－アミノウンデシルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、（アミノエチルアミノエチル）フェニルトリエトキシシラン、メチルベンジルアミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジルアミノエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノエチル）フェネチルトリメトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、N－〔２－〔３－（トリメトキシシリル）プロピルアミノ〕エチル〕エチレンジアミン、３－アミノプロピルジエトキシメチルシラン、３－アミノプロピルジメトキシメチルシラン、３－アミノプロピルジメチルエトキシシラン、３－アミノプロピルジメチルメトキシシラン、トリメトキシ〔２－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピル〕シラン、ジアミノメチルメチルジエトキシシラン、メチルアミノメチルメチルジエトキシシラン、p－アミノフェニルトリメトキシシラン、N－メチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N－メチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、（フェニルアミノメチル）メチルジエトキシシラン、アセトアミドプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの加水分解物が挙げられる。

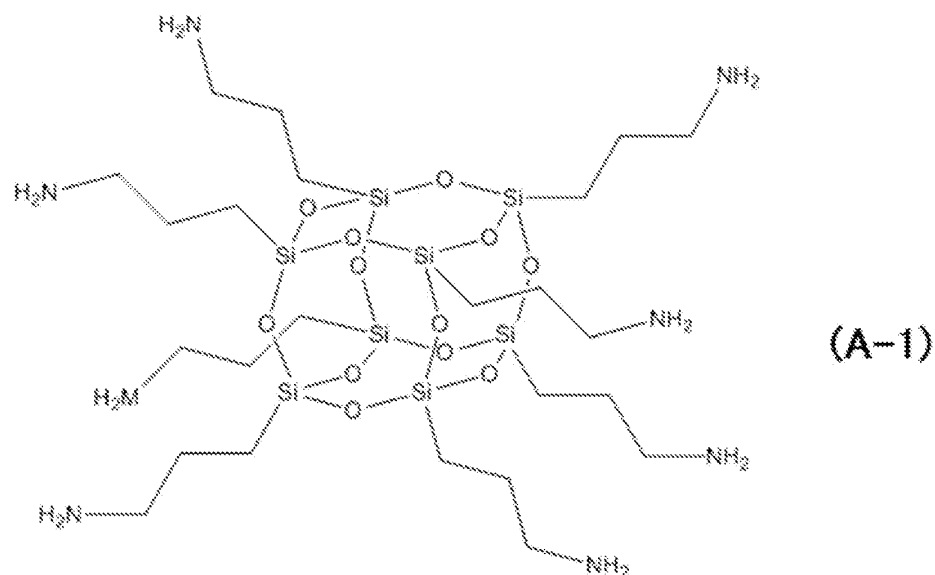
[0053] 式（A－３）以外のアミノ基を含むシランカップリング剤としては、例えば、N，N－ビス〔３－（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、N，N’－ビス〔３－（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、ビス〔（３－トリエトキシシリル）プロピル〕アミン、ピペラジニルプロピルメチルジメトキシシラン、ビス〔３－（トリエトキシシリル）プロピル〕ウレア、ビス（メチルジエトキシシリルプロピル）アミン、２，２－ジメトキシ－１，６－ジアザ－２－シラシクロオクタン、３，５－ジアミノ－N－（４－（メトキシジメチルシリル）フェニル）ベンズアミド、３，５－ジアミノ－N－（４－（トリエトキシシリル）フェニル）ベンズアミド、５－（

エトキシジメチルシリル) ベンゼン-1, 3-ジアミン、及びこれらの加水分解物が挙げられる。

[0054] 前述のアミノ基を有するシランカップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、アミノ基を有するシランカップリング剤と、アミノ基を有しないシランカップリング剤とを組み合わせ用いてもよい。例えば、金属との密着性改善のためメルカプト基を有するシランカップリング剤を用いてもよい。

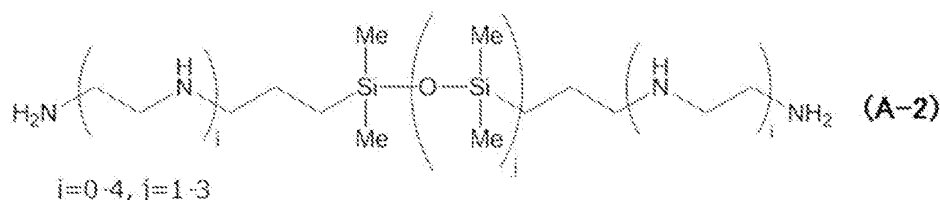
[0055] また、これらのシランカップリング剤から、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) を介して形成される重合体 (シロキサン重合体) を用いてもよい。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシランの加水分解物からは、線形シロキサン構造を有する重合体、分岐状シロキサン構造を有する重合体、環状シロキサン構造を有する重合体、かご状シロキサン構造を有する重合体等が得られる。かご状シロキサン構造は、例えば、下記式 (A-1) で表される。

[0056] [化5]



[0057] シロキサンジアミンとしては、例えば、下記式（A-2）で表される化合物が挙げられる。なお、式（A-2）中、 i は0～4の整数、 j は1～3の整数、Meはメチル基である。

[0058] [化6]



[0059] また、シロキサンジアミンとしては、1, 3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（式（A-2）において、 $i=0$ 、 $j=1$ ）、1, 3-ビス（2-アミノエチルアミノ）プロピルテトラメチルジシロキサン（式（A-2）において、 $i=1$ 、 $j=1$ ）が挙げられる。

[0060] 化合物（A）としては、前述の脂肪族アミン、及びSi-O結合とアミノ基とを有する化合物の他に、分子内にSi-O結合を有さず、環構造を有するアミン化合物が挙げられる。中でも、分子内にSi-O結合を有さず、環構造を有する重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物が好ましい。分子内にSi-O結合を有さず、環構造を有する重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物としては、脂環式アミン、芳香環アミン、複素環（ヘテロ環）アミン等が挙げられる。分子内に複数の環構造を有していてもよく、複数の環構造は、同じであっても異なってもよい。環構造を有するアミン化合物としては、熱的に、より安定な化合物が得られ易いため、芳香環を有する化合物がより好ましい。

また、分子内にSi-O結合を有さず、環構造を有する重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物としては、架橋剤（B）とともにアミド、アミドイミド、イミドなどの熱架橋構造を形成し易く、耐熱性を高めることができる点から、1級アミノ基を有する化合物が好ましい。更に、前述のアミン化合物としては、架橋剤（B）とともにアミド、アミドイミド、イミド

などの熱架橋構造の数を多くし易く、耐熱性をより高めることができる点から、1級アミノ基を2つ有するジアミン化合物、1級アミノ基を3つ有するトリアミン化合物等が好ましい。

[0061] 脂環式アミンとしては、例えば、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミノシクロヘキサンなどが挙げられる。

芳香環アミンとしては、例えば、ジアミノジフェニルエーテル、キシレンジアミン（好ましくはパラキシレンジアミン）、ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、メチレンジアニリン、ジメチルジアミノビフェニル、ビス（トリフルオロメチル）ジアミノビフェニル、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノベンズアニリド、ビス（アミノフェニル）フルオレン、ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス（アミノフェノキシ）ビフェニル、ジカルボキシジアミノジフェニルメタン、ジアミノレゾルシン、ジヒドロキシベンジジン、ジアミノベンジジン、1, 3, 5-トリアミノフェノキシベンゼン、2, 2'-ジメチルベンジジン、トリス（4-アミノフェニル）アミン、2, 7-ジアミノフルオレン、1, 9-ジアミノフルオレン、ジベンジルアミンなどが挙げられる。

複素環アミンの複素環としては、ヘテロ原子として硫黄原子を含む複素環（例えば、チオフェン環）、又は、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環等の5員環；イソシアヌル環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、トリアジン環等の6員環；インドール環、インドリン環、キノリン環、アクリジン環、ナフチリジン環、キナゾリン環、プリン環、キノキサリン環等の縮合環等）などが挙げられる。

例えば、窒素を含有する複素環を有する複素環アミンとしては、メラミン、アンメリン、メラム、メレム、トリス（4-アミノフェニル）アミンなどが挙げられる。

更に、複素環と芳香環の両方を有するアミン化合物としては、N2, N4

、N6-トリス(4-アミノフェニル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミンなどが挙げられる。

[0062] 化合物(A)は、一級又は二級のアミノ基を有するため、第1基板及び第2基板の表面に存在し得る水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、アミノ基、メルカプト基等の官能基との静電相互作用により、又は、前記官能基との共有結合を密に形成することにより、基板同士を強く接着することができる。

また、化合物(A)は、一級又は二級のアミノ基を有するため、後述の極性溶媒(D)に容易に溶解する。極性溶媒(D)に容易に溶解する化合物(A)を用いることで、シリコン基板などの基板の親水性表面との親和性が高くなるため、平滑な膜を形成しやすく、接合層の厚さを薄くすることができる。

[0063] 化合物(A)としては、平滑な薄膜形成の点より、脂肪族アミン又はSi-O結合とアミノ基とを有する化合物が好ましく、耐熱性の点よりSi-O結合とアミノ基とを有する化合物がより好ましい。

[0064] 化合物(A)がSi-O結合とアミノ基とを有する化合物を含む場合には、化合物(A)中の1級窒素原子及び2級窒素原子の合計数と、ケイ素原子の数との比率(1級窒素原子及び2級窒素原子の合計数/ケイ素原子の数)が0.2以上5以下であると、平滑な薄膜形成の点から好ましい。

[0065] 化合物(A)がSi-O結合とアミノ基とを有する化合物を含む場合には、基板同士の接着性の点より、Si-O結合とアミノ基とを有する化合物において、Siに結合するメチル基などの非架橋性基がモル比で、(非架橋性基)/Si<2の関係を満たすことが好ましい。この関係を満たすことにより、形成される膜の架橋(Si-O-Si結合とアミド結合、イミド結合等との架橋)密度が向上し、基板同士が十分な接着力を有し、基板の剥離を抑制できると推測される。

[0066] 前述のように、化合物(A)は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有する。ここで、化合物(A)が1級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める1級窒素原

子の割合が20モル%以上であることが好ましく、25モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることが更に好ましい。また、化合物(A)は、1級窒素原子を含み、かつ1級窒素原子以外の窒素原子(例えば、2級窒素原子、3級窒素原子)を含まないカチオン性官能基を有していてもよい。

[0067] また、化合物(A)が2級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める2級窒素原子の割合が5モル%以上50モル%以下であることが好ましく、10モル%以上45モル%以下であることがより好ましい。

[0068] また、化合物(A)は、1級窒素原子及び2級窒素原子のほかに、3級窒素原子を含んでいてよく、化合物(A)が3級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める3級窒素原子の割合が20モル%以上50モル%以下であることが好ましく、25モル%以上45モル%以下であることがより好ましい。

[0069] 本開示において、接合層中における化合物(A)由来の成分の含有量は、特に制限されず、例えば、接合層全体に対して1質量%以上82質量%以下とすることができ、5質量%以上82質量%以下であることが好ましく、13質量%以上82質量%以下であることがより好ましい。

[0070] (架橋剤(B))

架橋剤(B)は、分子内に $-C(=O)OX$ 基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である)を3つ以上有し、3つ以上の $-C(=O)OX$ 基(以下、「 $COOX$ 」とも称する。)のうち、1つ以上6つ以下が $-C(=O)OH$ 基(以下、「 $COOH$ 」とも称する。)であり、重量平均分子量が200以上600以下である化合物である。

[0071] 架橋剤(B)は、分子内に $-C(=O)OX$ 基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である。)を3つ以上有する化合物であるが、好ましくは、分子内に $-C(=O)OX$ 基を3つ以上6つ以下有する化合物であり、より好ましくは、分子内に $-C(=O)OX$ 基を3つ又は4つ有す

る化合物である。

[0072] 架橋剤 (B) において、 $-C(=O)OX$ 基中の X としては、水素原子又は炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基が挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。なお、 $-C(=O)OX$ 基中の X は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0073] 架橋剤 (B) は、分子内に X が水素原子である $-C(=O)OH$ 基を 1 つ以上 6 つ以下有する化合物であるが、好ましくは、分子内に $-C(=O)OH$ 基を 1 つ以上 4 つ以下有する化合物であり、より好ましくは、分子内に $-C(=O)OH$ 基を 2 つ以上 4 つ以下有する化合物であり、更に好ましくは、分子内に $-C(=O)OH$ 基を 2 つ又は 3 つ有する化合物である。

[0074] 架橋剤 (B) は、重量平均分子量が 200 以上 600 以下の化合物である。好ましくは、200 以上 400 以下の化合物である。

[0075] 架橋剤 (B) は、分子内に環構造を有することが好ましい。環構造としては、脂環構造、芳香環構造などが挙げられる。また、架橋剤 (B) は、分子内に複数の環構造を有していてもよく、複数の環構造は、同じであっても異なってもよい。

[0076] 脂環構造としては、例えば、炭素数 3 以上 8 以下の脂環構造、好ましくは炭素数 4 以上 6 以下の脂環構造が挙げられ、環構造内は飽和であっても不飽和であってもよい。より具体的には、脂環構造としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環などの飽和脂環構造；シクロプロペン環、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環などの不飽和脂環構造が挙げられる。

[0077] 芳香環構造としては、芳香族性を示す環構造であれば特に限定されず、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ペリレン環などのベンゼン系芳香環、ピリジン環、チオフェン環などの芳香族複素環、インデン環、アズレン環などの非ベンゼン系芳香環などが挙げられる。

[0078] 架橋剤 (B) が分子内に有する環構造としては、例えば、シクロブタン環

、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環及びナフタレン環からなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、接合層の耐熱性をより高める点から、ベンゼン環及びナフタレン環の少なくとも一方がより好ましい。

[0079] 前述したように、架橋剤（B）は、分子内に複数の環構造を有していてもよく、環構造がベンゼンの場合、ビフェニル構造、ベンゾフェノン構造、ジフェニルエーテル構造などを有してもよい。

[0080] 架橋剤（B）は、分子内にフッ素原子を有することが好ましく、分子内に1つ以上6つ以下のフッ素原子を有することがより好ましく、分子内に3つ以上6つ以下のフッ素原子を有することが更に好ましい。例えば、架橋剤（B）は、分子内にフルオロアルキル基を有していてもよく、具体的には、トリフルオロアルキル基又はヘキサフルオロイソプロピル基を有していてもよい。

[0081] 更に、架橋剤（B）としては、脂環カルボン酸、ベンゼンカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、ジフタル酸、フッ化芳香環カルボン酸などのカルボン酸化合物；脂環カルボン酸エステル、ベンゼンカルボン酸エステル、ナフタレンカルボン酸エステル、ジフタル酸エステル、フッ化芳香環カルボン酸エステルなどのカルボン酸エステル化合物が挙げられる。なお、カルボン酸エステル化合物は、分子内にカルボキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基）を有し、かつ、3つ以上の $-\text{C}(=\text{O})\text{OX}$ 基において、少なくとも1つのXが炭素数1以上6以下のアルキル基（すなわち、エステル結合を有する）である化合物である。本開示では、架橋剤（B）がカルボン酸エステル化合物であることにより、化合物（A）と架橋剤（B）との会合による凝集が抑制され、凝集体及びピットが少なくなり、膜厚の調整が容易となる。

[0082] 前記カルボン酸化合物としては、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基を4つ以下含む4価以下のカルボン酸化合物であることが好ましく、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基を3つ又は4つ含む3価又は4価のカルボン酸化合物であることがより好ましい。

[0083] 前記カルボン酸エステル化合物としては、分子内にカルボキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基）を有する化合物であることが好ましく、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ 基を3つ又は4つ含む3価又は4価のカルボン酸エステル化合物であることがより好ましい。

=O) OH基) を3つ以下含み、かつエステル結合を3つ以下含む化合物であることが好ましく、分子内にカルボキシ基を2つ以下含み、かつエステル結合を2つ以下含む化合物であることがより好ましい。

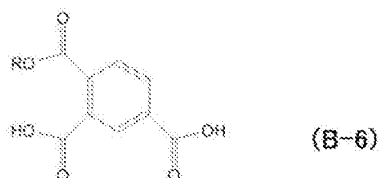
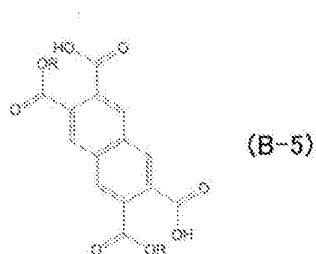
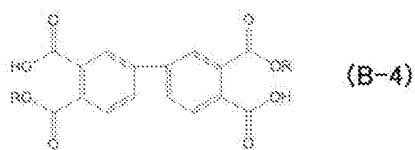
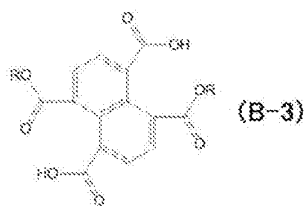
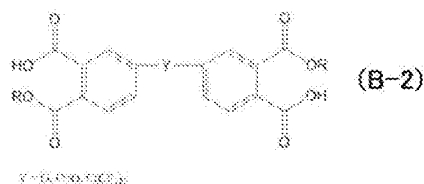
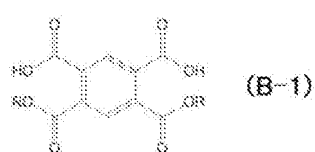
[0084] また、前記カルボン酸エステル化合物では、3つ以上の-C(=O)OX基において、Xが炭素数1以上6以下のアルキル基である場合、Xは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが好ましいが、化合物(A)と架橋剤(B)との会合による凝集をより抑制する点から、エチル基又はプロピル基であることが好ましい。

[0085] 前記カルボン酸化合物の具体例としては、これらに限定されず、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸等の脂環カルボン酸；1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸等のベンゼンカルボン酸；1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸等のナフタレンカルボン酸；3, 3', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン、ビフェニル-3, 3', 5, 5'-テトラカルボン酸、ビフェニル-3, 4', 5-トリカルボン酸、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、4, 4'-オキシジフタル酸、3, 4'-オキシジフタル酸、1, 3-ビス(フタル酸)テトラメチルジシロキサン、4, 4'-(エチン-1, 2-ジイル)ジフタル酸(4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)diphthalic acid)、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(オキシ))ジフタル酸(4,4'-(1,4-phenylenebis(oxy))diphthalic acid)、4, 4'-([1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビス(オキシ))ジフタル酸(4,4'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(oxy))diphthalic acid)、4, 4'-(オキシビス(4, 1-フェニレン))ビス(オ

キシ)) ジフタル酸 (4,4'-((oxybis(4,1-phenylene))bis(oxy))diphthalic acid) 等のジフタル酸 ; ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸等のペリレンカルボン酸 ; アントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸等のアントラセンカルボン酸 ; 4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸、9, 9-ビス (トリフルオロメチル) -9H-キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、1, 4-ジトリフルオロメチルピロメリット酸等のフッ化芳香環カルボン酸が挙げられる。

[0086] 前記カルボン酸エステル化合物の具体例としては、前述のカルボン酸化合物の具体例における少なくとも1つのカルボキシ基がエステル基に置換された化合物が挙げられる。カルボン酸エステル化合物としては、例えば、下記一般式 (B-1) ~ (B-6) で表されるハーフエステル化された化合物が挙げられる。

[0087] [化7]



[0088] 一般式 (B-1) ~ (B-6) における R は、それぞれ独立に炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基であり、中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましく、エチル基、プロピル基がより好ましい。

[0089] ハーフエステル化された化合物は、例えば、前述のカルボン酸化合物の無水物であるカルボン酸無水物を、アルコール溶媒に混合し、カルボン酸無水物を開環させて生成することが可能である。

[0090] 本開示において、接合層中における架橋剤 (B) 由来の成分の含有量は、特に制限されず、例えば、化合物 (A) 由来物質中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 由来の物質中のカルボニル基 ($-(C=O)-Y$) の数の比率 ($-(C=O)-Y / N$) は、0.1 以上 3.0 以下であることが好ましく、0.3 以上 2.5 以下であることがより好ましく、0.4 以上 2.2 以下であることが更に好ましい。ここで、 $-(C=O)-Y$ において、Y はイミド架橋若しくはアミド架橋された窒素原子、OH、又はエステル基を表す。 $-(C=O)-Y / N$ が 0.1 以上 3.0 以下であることにより、接合層は、アミド、アミドイミド、イミドなどの架橋構造を好適に有し、耐熱性により優れる。

[0091] 化合物 (A) は未架橋カチオン性官能基を有しているため、接合層の成分として、化合物 (A) を含み、かつ架橋剤 (B) を含まない場合には、架橋密度が低く、耐熱性が十分で無いことが考えられる。一方、接合層では、化合物 (A) のカチオン性官能基と、架橋剤 (B) のカルボキシ基とが反応して共有結合を形成することで、架橋密度が大きくなり、高い耐熱性を有する。

[0092] (極性溶媒 (D))

第 1 工程では、第 1 の基板及び第 2 の基板の少なくとも一方の表面上に、接合材料を含む溶液を付与してもよい。このとき、接合材料を含む溶液は、前述の化合物 (A)、架橋剤 (B) 等の接合材料とともに、極性溶媒 (D) を含むことが好ましい。ここで、極性溶媒 (D) とは室温における比誘電率

が5以上である溶媒を指す。極性溶媒（D）としては、具体的には、水、重水などのプロトン性無機化合物；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類；フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサンなどのアルデヒド・ケトン類；無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアルデヒド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルリン酸アミドなどの酸誘導体；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物が挙げられる。極性溶媒（D）としては、プロトン性溶媒を含むことが好ましく、水を含むことがより好ましく、超純水を含むことが更に好ましい。

溶液中における極性溶媒（D）の含有量は、特に限定されず、例えば、溶液全体に対して1.0質量%以上99.99896質量%以下であり、40質量%以上99.99896質量%以下であることが好ましい。

極性溶媒（D）の沸点としては、接合層を形成するときの加熱により極性溶媒（D）を揮発させ、接合層中の残溶媒の量を少なくする点から、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。

[0093]（添加剤（C））

接合材料を含む溶液は、前述の化合物（A）、架橋剤（B）等の接合材料、極性溶媒等のほかに添加剤（C）を含んでいてもよい。添加剤（C）としては、カルボキシ基を有する重量平均分子量46以上195以下の酸（C-1）、窒素原子を有する重量平均分子量17以上120以下の環構造を有し

ない塩基（C-2）が挙げられる。また、接合層を形成するときの加熱により添加剤（C）は揮発するが、本開示の基板積層体中の接合層は、添加剤（C）を含んでいてもよい。

[0094] 酸（C-1）は、カルボキシ基を有する重量平均分子量46以上195以下の酸である。添加剤（C）として酸（C-1）を含むことにより、化合物（A）におけるアミノ基と酸（C-1）におけるカルボキシ基とがイオン結合を形成することで、化合物（A）と架橋剤（B）との会合による凝集が抑制されると推測される。より詳細には、化合物（A）におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンと酸（C-1）におけるカルボキシ基に由来するカルボキシラートイオンとの相互作用（例えば、静電相互作用）が、化合物（A）におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンと架橋剤（B）におけるカルボキシ基に由来するカルボキシラートイオンとの相互作用よりも強いいため、凝集が抑制されると推測される。なお、本発明は上記推測によって何ら限定されない。

[0095] 酸（C-1）としては、カルボキシ基を有し、かつ重量平均分子量46以上195以下の化合物であれば特に限定されず、モノカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物、オキシジカルボン酸化合物などが挙げられる。より具体的には、酸（C-1）としては、ギ酸、酢酸、マロン酸、シュウ酸、クエン酸、安息香酸、乳酸、グリコール酸、グリセリン酸、酪酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、フタル酸、テレフタル酸、ピコリン酸、サリチル酸、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸などが挙げられる。

[0096] 本開示において、接合材料を含む溶液における酸（C-1）の含有量は、特に制限されず、例えば、化合物（A）中の全窒素原子の数に対する酸（C-1）中のカルボキシ基の数の比率（COOH/N）が、0.01以上1.0以下であることが好ましく、0.02以上6以下であることがより好ましく、0.5以上3以下が更に好ましい。

[0097] 塩基（C-2）は、窒素原子を有する重量平均分子量17以上120以下の塩基である。接合材料を含む溶液は、添加剤（C）として塩基（C-2）

を含むことにより、架橋剤（Ｂ）におけるカルボキシ基と塩基（Ｃ－２）におけるアミノ基とがイオン結合を形成することで、化合物（Ａ）と架橋剤（Ｂ）との会合による凝集が抑制されると推測される。より詳細には、架橋剤（Ｂ）におけるカルボキシ基に由来するカルボキシラートイオンと塩基（Ｃ－２）におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンとの相互作用が、化合物（Ａ）におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンと架橋剤（Ｂ）におけるカルボキシ基に由来するカルボキシラートイオンとの相互作用よりも強いいため、凝集が抑制されると推測される。なお、本発明は上記推測によって何ら限定されない。

[0098] 塩基（Ｃ－２）としては、窒素原子を有し、かつ重量平均分子量１７以上１２０以下の環構造を有しない化合物であれば特に限定されず、モノアミン化合物、ジアミン化合物などが挙げられる。より具体的には、塩基（Ｃ－２）としては、アンモニア、エチルアミン、エタノールアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、Ｎ－アセチルエチレンジアミン、Ｎ－（２－アミノエチル）エタノールアミン、Ｎ－（２－アミノエチル）グリシンなどが挙げられる。

[0099] 本開示において、接合材料を含む溶液における塩基（Ｃ－２）の含有量は、特に制限されず、例えば、架橋剤（Ｂ）中のカルボキシ基の数に対する塩基（Ｃ－２）中の窒素原子の数の比率（ $N/COOH$ ）が、０．５以上５以下であることが好ましく、０．９以上３以下であることがより好ましい。

[0100] 本開示の基板積層体の接合層に絶縁性が求められる場合において、絶縁性又は機械強度改善のため、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリル）エタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、ビス（メチルジエトキシシリル）エタン、１，１，３，３，５，５－ヘキサエトキシ－１，３，５－トリシラシクロヘキサン、１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラヒドロキシルシクロシロキサン、１，１，４，４－テトラメチル－１，４－ジエトキシジシルエチレン、１，３，５－トリメチル－１，３，５－トリメチル－１，３，５－トリエトキシ－１，３，５－トリ

リシラシクロヘキサンを混合させてもよい。更に、絶縁性を有する接合層の疎水性改善のためにメチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等を混合させてもよい。これらの化合物はエッチング選択性の制御の為に混合させてもよい。

[0101] 接合材料を含む溶液は、極性溶媒（D）以外の溶媒を含んでいてもよく、例えば、ノルマルヘキサンなどが挙げられる。

[0102] また、接合材料を含む溶液は、例えば電気特性改善のために、フタル酸、安息香酸など、又はこれらの誘導体を含有してもよい。

また、接合材料を含む溶液は、例えば銅の腐食を抑制するため、ベンゾトリアゾール又はその誘導体を含有していてもよい。

[0103] 接合材料を含む溶液のpHとしては、特に限定されず、2.0以上12.0以下であることが好ましい。

[0104] また、添加剤（C）として酸（C-1）を用いる場合、酸（C-1）と化合物（A）との混合物と、架橋剤（B）と、を混合することが好ましい。すなわち、化合物（A）と架橋剤（B）とを混合する前に、化合物（A）と酸（C-1）とを予め混合しておくことが好ましい。これにより、化合物（A）と架橋剤（B）とを混合した際に、接合材料を含む溶液の白濁及びゲル化（ゲル化すると組成物の透明化に時間がかかる場合があり、好ましくない）を好適に抑制することができる。

[0105] また、添加剤（C）として塩基（C-2）を用いる場合、塩基（C-2）と架橋剤（B）との混合物と、化合物（A）と、を混合することが好ましい。すなわち、化合物（A）と架橋剤（B）とを混合する前に、架橋剤（B）と塩基（C-2）とを予め混合しておくことが好ましい。これにより、化合物（A）と架橋剤（B）とを混合した際に、接合材料を含む溶液の白濁及びゲル化（ゲル化すると組成物の透明化に時間がかかる場合があり、好ましくない）を好適に抑制することができる。

[0106] 第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の表面上に、接合材料を付与方法としては、例えば、蒸着重合、CVD（化学蒸着）法、ALD（原

子層堆積) 法等の気相成膜法、ディッピング法、スプレー法、スピコート法、バーコート法等の塗布法などが挙げられる。塗布法により、接合材料を付与する場合、前述の接合材料を含む溶液を付与することが好ましい。例えば、ミクロンサイズの膜厚を有する膜を形成する場合、バーコート法を用いることが好ましく、ナノサイズ(数 nm~数百 nm)の膜厚を有する膜を形成する場合、スピコート法を用いることが好ましい。なお、接合材料の膜厚は、接合層の意図する厚さに応じて適宜調整すればよい。

[0107] 例えば、スピコート法による接合材料を付与する方法としては特に限定されず、例えば、第1の基板をスピコーターで回転させながら、第1の基板の表面に接合材料を含む溶液を滴下し、次いで第1の基板の回転数を上げて乾燥させる方法を用いることができる。

スピコート法による接合材料を付与する方法において、基板の回転数、接合材料を含む溶液の滴下量及び滴下時間、乾燥時の基板の回転数などの諸条件については特に制限はなく、形成する接合材料の厚さなどを考慮しながら適宜調整すればよい。

[0108] 接合材料が付与された基板について、付与された余分な接合材料を除去するために、接合材料が付与された基板を洗浄してもよい。洗浄方法は、極性溶媒等のリンス液によるウェット洗浄、プラズマクリーニングなどが挙げられる。

[0109] <電極上の接合材料を除去する工程>

本開示の基板積層体の製造方法は、電極を形成する工程を備える場合、接合材料を付与する工程の後かつ接合層を形成する工程の前に、電極上の接合材料を除去する工程を更に備えていてもよい。これにより、電極表面上に付与された接合材料が除去され、電極を露出させることができる。電極表面上に付与された接合材料の除去方法としては、フライカット法、化学的機械研磨法(CMP)、プラズマドライエッチング等が挙げられる。除去方法は、1つの方法を単独で用いてもよいし、2つ以上の方法を併用してもよい。例えば、フライカット法では、サーフェースプレーナー(DFS8910(株

式会社ディスコ製))等を使用することができる。CMPを用いる場合、スラリーとしては、例えば、一般的に樹脂の研磨に用いられるシリカ又はアルミナが配合されたスラリー、金属の研磨に用いられる過酸化水素及びシリカが配合されたスラリー等を用いてもよい。プラズマドライエッチングを用いる場合、フルオロカーボンプラズマ、酸素プラズマ等を用いてもよい。

[0110] <接合層を形成する工程(第2工程)>

本開示の基板積層体の製造方法は、前記表面上に付与された前記接合材料を硬化して23℃における複合弾性率が10GPa以下である接合層を形成する工程(第2工程)を備える。第2工程では、例えば、基板の表面上に付与された接合材料を加熱等により硬化させて接合層を形成する。このとき、接合材料が熱硬化性化合物を含む場合、硬化温度以上の温度で接合材料を加熱することにより硬化される。

[0111] 第2工程では、前記表面上に付与された接合材料を100℃～450℃で加熱して硬化させることが好ましい。

なお、前述の温度は、前記表面上に付与された接合材料の表面の温度を指す。

接合材料を加熱することにより、接合材料を含む溶液中の溶媒が除去される。また、接合材料中の成分が反応して硬化物が得られ、その硬化物を含む接合層が形成される。

前記温度は、150℃～450℃が好ましく、180℃～400℃がより好ましい。

[0112] また、第2工程にて加熱が行われるときの圧力には特に制限はなく、絶対圧17Pa超大気圧以下が好ましい。

前記絶対圧は、1000Pa以上大気圧以下がより好ましく、5000Pa以上大気圧以下が更に好ましく、10000Pa以上大気圧以下が特に好ましい。

[0113] 第2工程における加熱は、炉又はホットプレートを用いた通常の方法により行うことができる。炉としては、例えば、アベックス社製のSPX-11

20、光洋サーモシステム株式会社製のVF-1000LP等を用いることができる。

また、第2工程における加熱は、大気雰囲気下で行ってもよく、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行ってもよい。

[0114] 第2工程における加熱時間については特に制限はなく、例えば3時間以下であり、1時間以下が好ましい。加熱の時間の下限には特に制限はなく、例えば5分間とすることができる。

[0115] 第2工程の時間を短縮させる目的で、前記表面上に付与された接合材料に紫外線（UV）照射を行ってもよい。紫外線としては波長170nm～230nmの紫外光、波長222nmエキシマ光、波長172nmエキシマ光などが好ましい。また不活性ガス雰囲気下で紫外線照射を行うことが好ましい。

[0116] 接合材料が硬化しているかどうかは、例えば、特定の結合及び構造のピーク強度をFT-IR（フーリエ変換赤外分光法）で測定して確認すればよい。特定の結合及び構造としては、架橋反応により発生する結合及び構造等が挙げられる。

例えば、アミド結合、イミド結合、シロキサン結合、テトラヒドロナフタレン構造、オキサゾール環構造等が形成された場合に、接合材料が硬化していると判断でき、これらの結合、構造等に由来するピーク強度をFT-IRで測定して確認すればよい。

アミド結合は、約 1650 cm^{-1} 及び約 1520 cm^{-1} の振動ピークの存在で確認することができる。

イミド結合は、約 1770 cm^{-1} 及び約 1720 cm^{-1} の振動ピークの存在で確認することができる。

シロキサン結合は、 1000 cm^{-1} ～ 1080 cm^{-1} の間の振動ピークの存在で確認することができる。

テトラヒドロナフタレン構造は、 1500 cm^{-1} の間の振動ピークの存在で確認することができる。

オキサゾール環構造は、約 1625 cm^{-1} 及び約 1460 cm^{-1} の振動ピークの存在で確認することができる。

接合材料を硬化してなる接合層は、シロキサン結合と、アミド結合及びイミド結合の少なくとも一方とを有することが好ましい。

[0117] 接合材料を硬化してなる接合層の硬化率は、例えば、基板に付与する前の接合材料、第3工程前の接合層、及び第3工程後の接合層にて、特定の結合及び構造のピーク強度（イミド、アミド等のように複数のピークを有する場合はそれらピーク強度の合計）をFTIR（フーリエ変換赤外分光法）で測定し、ピーク強度の増加率又は減少率を求めて確認してもよい。なお、シロキサン結合等の様にピーク分離が困難な帯状のピークを有する場合、最大のピーク強度を採用すればよい。

[0118] 具体的には、硬化反応により特定の結合及び構造が発生する場合、ピーク強度の増加率を以下の式により算出し、その算出した値を接合層の硬化率としてもよい。

ピーク強度の増加率（接合層の硬化率）＝ $\left[\left(\text{第3工程前の接合層の特定の結合及び構造のピーク強度} \right) / \left(\text{第3工程にて} 300^{\circ}\text{C} 1\text{時間加熱した後の接合層の特定の結合及び構造のピーク強度} \right) \right] \times 100$

なお、バックグラウンド信号除去については通常の方法により行えばよい。また、必要に応じてFTIR測定は透過法又は反射法により行うことができる。

[0119] 前述のピーク強度の増加率では、ピーク強度の増加生じる結合及び構造が複数存在する場合、ピーク強度を複数のピーク強度の合計強度と読み替えてもよい。

[0120] 接合層の硬化率は、アラインメントのずれをより好適に抑制する点から、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることが更に好ましく、90%以上であることが特に好ましく、93%以上であることがより一層好ましい。また、接合層の硬化率は、100%であってもよく、99%以下であってもよく、95%以下であって

もよく、90%以下であってもよい。なお、ここでいう接合層の硬化率は、接合層を形成する工程後かつ第1の基板と第2の基板とを接合する工程前の、接合層の硬化率を意味する。

[0121] 接合層の表面におけるシリコン量は、20原子%以下であることが好ましく、15原子%以下であることがより好ましく、10原子%以下であることが更に好ましい。

接合層の表面におけるシリコン量はX線光電子分光装置(XPS)による原子比測定で評価できる。具体的には、XPSであるAXIS-NOVA(KRATOS社製)を用い、ワイドスペクトルにおいて検出された各元素の合計量を100%としたときの、ナロースペクトルのピーク強度から、原子比を測定することができる。

[0122] 接合層の23℃における複合弾性率は、ボイドの発生を好適に抑制する点から、8GPa以下が好ましく、6GPa以下がより好ましい。また、接合層の23℃における複合弾性率は、アラインメントのずれを好適に抑制する点から、0.1GPa以上が好ましく、1GPa以上がより好ましい。

[0123] 第1の基板上に形成された接合層は、後述する仮固定した積層体(以下、「仮固定基板積層体」とも称する。)、及び基板積層体における第1の基板と第2の基板との接合強度を高める点から、接合層の表面に化学的結合を形成し得る官能基を有していることが好ましい。このような官能基としては、例えば、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、シラノール基(Si-OH基)等が挙げられ、耐熱性の点から、シラノール基が好ましい。これらの官能基は、接合層形成後に表面処理により形成してもよく、シランカップリング剤処理等により形成してもよい。あるいは、これらの官能基を含む化合物を接合材料中に混合させてもよい。

[0124] 第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方に形成される接合層は、表面にSi-OH基を有することが好ましい。接合層の表面がSi-OH基を有することにより、第1の基板及び第2の基板を接合する際に、後述の仮固定が低温で可能となりやすくなる。更に、接合工程後に第1の基板と第2の基

板との界面の接合強度を大きくすることが可能となる。第1の基板と第2の基板との接合界面の表面エネルギーは $2.5 \text{ (J/m}^2\text{)}$ 以上であることが好ましい。

接合層の表面がSi-OH基を有するか否かは、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)による接合層の表面分析で評価できる。具体的には、TOF-SIMSであるPHI nanoTOF II (アルバック・ファイ株式会社)を用い、質量電荷比(m/Z)45のピークの有無から、接合層の表面がSi-OH基を有するか否かを評価できる。

[0125] <電極上の接合層を除去する工程>

本開示の基板積層体の製造方法は、電極を形成する工程を備える場合、接合層を形成する工程の後かつ第1の基板と第2の基板とを接合する工程の前に、電極上の接合層を除去する工程を更に備えていてもよい。これにより、電極表面上の接合層が除去され、電極を露出させることができる。電極表面上の接合層の除去方法としては、フライカット法、化学的機械研磨法(CMP)、プラズマドライエッチング等が挙げられる。除去方法は、1つの方法を単独で用いてもよいし、2つ以上の方法を併用してもよい。例えば、フライカット法では、サーフェスプレーナー(DFS8910 (株式会社ディスコ製))等を使用することができる。CMPを用いる場合、スラリーとしては、例えば、一般的に樹脂の研磨に用いられるシリカ又はアルミナが配合されたスラリー、金属の研磨に用いられる過酸化水素及びシリカが配合されたスラリー等を用いてもよい。プラズマドライエッチングを用いる場合、フルオロカーボンプラズマ、酸素プラズマ等を用いてもよい。

[0126] 電極表面上の接合層を除去し、電極を露出させた場合、必要に応じて、電極表面の酸化物の還元処理を行ってもよい。還元処理方法としては、ギ酸などの酸雰囲気中で基板を $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で加熱する方法、水素雰囲気中で基板を加熱する方法等がある。これらの処理は後述する接合工程(第3工程)と同時に行ってもよい。

[0127] 接合層を形成後、接合層の表面を平坦化してもよい。平坦化する方法とし

ては、フライカット法、化学的機械研磨法（CMP）等が挙げられる。平坦化する方法は、1つの方法を単独で用いてもよいし、2つ以上の方法を併用してもよい。

[0128] 後述するように、第1の基板及び第2の基板を仮固定した後に接合する場合、接合層の表面粗度（Ra）は1.2nm以下であることが好ましい。

接合層の表面粗度は走査型プローブ顕微鏡（SPM）による形態観察で評価できる。具体的には、SPMであるSPA400（日立ハイテクノロジー製）を用い、ダイナミックフォースマイクロスコピーモードにて、 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 角領域で測定を行うことで表面粗度が求められる。

[0129] 必要に応じて、接合層の表面を洗浄してもよい。洗浄方法は、リンス液によるウェット洗浄、プラズマクリーニング等が挙げられる。

[0130] <第1の基板と第2の基板とを接合する工程（第3工程）>

本開示の基板積層体の製造方法は、形成された前記接合層を介して前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程（第3工程）を備える。第3工程では、例えば、第2工程にて形成された接合層を介して第1の基板と第2の基板とを接触させて積層体とする。その後、第1の基板と第2の基板とを接合させる。必要に応じてこの積層体を加熱して第1の基板と第2の基板とを接合させる。なお、第1の基板及び第2の基板に接合層をそれぞれ形成した場合、第1の基板及び第2の基板の接合層が形成された面同士を接合させることが好ましい。

[0131] 第1の基板と第2の基板とを接触させて積層体とした後、第1の基板と第2の基板とを仮固定する工程を有していてもよい。すなわち、第1の基板と第2の基板とを仮固定してから接合してもよい。第1の基板と第2の基板との仮固定は、室温以上100℃以下の低温で行うことが好ましい。

[0132] 第1の基板及び第2の基板がシリコン基板を有する場合、第1の基板及び第2の基板を仮固定した状態での両基板の接合界面の表面エネルギーは、第1の基板と第2の基板とを接合する工程における取り扱いのしやすさ、アラインメントずれ（接合位置ずれ）抑制、異物混入の抑制等の点から、0.0

5 J/m²以上であることが好ましく、0.1 J/m²以上であることがより好ましく、0.15 J/m²以上であることが更に好ましい。

仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギー（接合強度）は、非特許文献M.P.Maszara, G.Goetz, A.Cavigila, and J.B.Mckitterick, Journal of Applied Physics, 64 (1988) 4943-4950. の手法に従って、ブレード挿入試験で求めることができる。仮固定基板積層体の接合界面に、厚さ0.1 mm～0.3 mmのブレードを挿入し、赤外線光源と赤外線カメラにて、ブレード刃先から積層体が剥離した距離の測定を行う。その後、以下に式に基づいて表面エネルギーを求めればよい。

$$\gamma = 3 \times 10^9 \times t_b^2 \times E^2 \times t^6 / (32 \times L^4 \times E \times t^3)$$

ここで、 γ は表面エネルギー（J/m²）、 t_b はブレード厚さ（m）、 E は第1の基板及び第2の基板に含まれるシリコン基板のヤング率（GPa）、 t は第1の基板及び第2の基板の厚さ（m）、 L はブレード刃先からの積層体剥離距離（m）を表す。

[0133] 第3工程にて、第1の基板と前記第2の基板とを接合するときの圧力は特に制限はなく、絶対圧10⁻⁴Pa超大気圧以下が好ましい。

また、前記絶対圧は、10⁻³Pa以上大気圧以下がより好ましく、100Pa以上大気圧以下が更に好ましく、1000Pa以上大気圧以下が特に好ましい。

第3工程にて第1の基板と前記第2の基板とを接合するとき、大気雰囲気下で行ってもよく、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行ってもよい。

[0134] 第3工程では、接合層を介して第1の基板と第2の基板とを接触させた状態にて接合層を100℃～450℃で加熱することが好ましい。

なお、前述の温度は、第1の基板又は第2の基板の、接合層が形成された面の温度を指す。

前記温度は、100℃～400℃が好ましく、150℃～300℃がより好ましい。

[0135] 第3工程における加熱は、炉又はホットプレートを用いた通常の方法により行うことができる。

また、第3工程における加熱は、大気雰囲気下で行ってもよく、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行ってもよい。

第3工程における加熱時間については特に制限はなく、例えば3時間以下であり、1時間以下が好ましい。加熱の時間の下限には特に制限はなく、例えば5分間とすることができる。

[0136] 第3工程では、第1の基板と第2の基板との接合強度を高める点から、接合層を介して第1の基板と第2の基板とを接触させた状態の積層体を加圧してもよい。加圧は、加熱と同時に行ってもよい。

前記積層体を加圧するときの圧力は特に制限はなく、0.1 MPa以上10 MPa以下が好ましく、0.1 MPa以上5 MPa以下がより好ましい。加圧装置としては、例えば、株式会社東洋精機製作所製のTEST MINIPRESS等を用いればよい。

[0137] <官能基を形成する工程（表面処理工程）>

本開示の基板積層体の製造方法は、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の、接合層と接触する側の面、好ましくは第1の基板及び第2の基板の、接合層と接触する側の面に表面処理を行うことにより、水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、アミノ基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を形成する工程（「表面処理工程」とも称する。）を更に備えていてもよい。これにより、基板同士の接合強度を高くできる傾向にある。

[0138] 表面処理としては、例えば、プラズマ処理、薬品処理、UVオゾン処理等のオゾン処理などが挙げられる。

[0139] 水酸基は、第1の基板及び第2の基板の表面に、プラズマ処理、薬品処理、UVオゾン処理等のオゾン処理などの表面処理を行うことで、それらの表面にそれぞれ設けることができる。

水酸基は、第1の基板又は第2の基板に含まれる、Si、Al、Ti、Z

r、Hf、Fe、Ni、Cu、Ag、Au、Ga、Ge、Sn、Pd、As、Pt、Mg、In、Ta及びNbからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素と結合した状態で存在することが好ましい。中でも、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の接合層が形成される側の面は、水酸基を含むシラノール基を有することがより好ましい。

[0140] エポキシ基は、第1の基板及び第2の基板の表面に、エポキシシランによるシランカップリング等の表面処理を行うことで、それらの表面にそれぞれ設けることができる。

[0141] カルボキシ基は、第1の基板及び第2の基板の表面に、カルボキシシランによるシランカップリング等の表面処理を行うことで、それらの表面にそれぞれ設けることができる。

[0142] アミノ基は、第1の基板及び第2の基板の表面に、アミノシランによるシランカップリング等の表面処理を行うことで、それらの表面にそれぞれ設けることができる。

[0143] メルカプト基は、第1の基板及び第2の基板の表面に、メルカプトシランによるシランカップリング等の表面処理を行うことで、それらの表面にそれぞれ設けることができる。

[0144] また、第1の基板及び第2の基板の両方に接合層が形成されている場合、基板積層体の接合強度を高める点から、接合層の少なくとも一方の表面に前述の表面処理を施してもよい。

[0145] また、基板積層体の接合強度を高める点から、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の接合材料が付与される面にシランカップリング剤等のプライマーを成膜してもよく、第1の基板及び第2の基板の両方に接合層が形成されている場合、接合層の少なくとも一方の表面にシランカップリング剤等のプライマーを成膜してもよい。

[0146] 基板積層体における前記接合層の厚さは、 $0.001\mu\text{m}$ ～ $8.0\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $6.0\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。接合層の厚さが0

、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、基板同士の接合強度を高めることができる。接合層の厚さが $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、大面積の基板に接合層を形成した場合に接合層の厚さバラつきを抑えることができる。

[0147] 基板積層体における前記接合層の厚さは、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の接合層側の表面に電極が設けられている場合、接合強度の向上及び接合層の厚さバラつきの抑制の点から、 $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim 8.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.03\text{ }\mu\text{m}\sim 6.0\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0148] 基板積層体における前記接合層の厚さは、第1の基板及び第2の基板の接合層側の表面に電極が設けられていない場合、接合強度の向上及び接合層の厚さバラつきの抑制の点から、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.03\text{ }\mu\text{m}\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0149] 基板積層体における、第1の基板と第2の基板との接合界面の表面エネルギーは、 $2\text{ J}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $2.1\text{ J}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $2.5\text{ (J}/\text{m}^2)$ 以上であることが更に好ましい。

[0150] 接合層に含まれる硬化物は、耐熱性に優れる点から、アミド結合及びイミド結合の少なくとも一方を有することが好ましく、イミド結合を有することがより好ましい。

[0151] 接合層は、ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で 10 ppm 以下であることが好ましい。ナトリウム又はカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で 10 ppm 以下であれば、トランジスタの動作不良など半導体装置の電気特性に不都合が発生することを抑制できる。

[0152] 本開示の基板積層体では、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方は、接合層側の面の反対側の面に、更に別の基板が積層されていてもよい。別の基板の好ましい材質は、第1の基板及び第2の基板の好ましい材質と同様である。別の基板の材質は、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方と同じであっても異なってもよい。

[0153] 本開示の基板積層体では、第2工程の後又は第3工程の後に、必要に応じて、第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方に薄化加工（バックグラインディング、又は裏面研削）を行ってもよい。

また、基板積層体では、第2工程の後又は第3工程の後に、必要に応じて、ダイシング加工を行い、基板を個片化してもよい。例えば、ダイシング加工では、ダイサー（DAD6340（株式会社ディスコ製））等を使用することができる。

[0154] （基板積層体の積層構造の例）

以下に、各用途における基板積層体の積層構造の例を示す。

MEMSパッケージング用；Si／接合層／Si、SiO₂／接合層／Si、SiO₂／接合層／SiO₂、Cu／接合層／Cu、

マイクロ流路用；PDMS／接合層／PDMS、PDMS／接合層／SiO₂、

CMOSイメージセンサー用；SiO₂／接合層／SiO₂、Si／接合層／Si、SiO₂／接合層／Si、

シリコン貫通ビア（TSV）用；SiO₂（Cu電極付き）／接合層／SiO₂（Cu電極付き）、Si（Cu電極付き）／接合層／Si（Cu電極付き）、

光学デバイス用；（InGaAlAs、InGaAs、InP、GaAs）／接合層／Si、

LED用；（InGaAlAs、GaAs、GaN）／接合層／Si、（InGaAlAs、GaAs、GaN）／接合層／SiO₂、（InGaAlAs、GaAs、GaN）／接合層／（Au、Ag、Al）、（InGaAlAs、GaAs、GaN）／接合層／サファイア。

[0155] 〔積層体〕

本開示の積層体は、基板と、前記基板上に形成された接合層と、を備え、前記接合層は、接合材料を硬化してなり、23℃における複合弾性率が10GPa以下である。前述の積層体を接合層を介して別の基板と接合すること

により、前述の本開示の基板積層体の製造方法と同様、ボイドの発生及びアラインメントのずれが抑制された基板積層体を得ることができる。本開示の積層体にて用いる基板、及び前述の別の基板の好ましい構成としては、前述の第1の基板及び第2の基板と同様であるため、その説明を省略する。

実施例

[0156] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下において、「水」としては、超純水（Millipore社製Milli-Q水、抵抗 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ （ 25°C ）以下）を使用した。

各評価は次の方法で行った。

[0157] <架橋構造>

接合層の架橋構造をFT-IR（フーリエ変換赤外分光法）で測定した。用いた分析装置は以下のとおりである。

～FT-IR分析装置～

赤外吸収分析装置（DIGILAB Excalibur（DIGILAB社製））

～測定条件～

IR光源：空冷セラミック、

ビームスプリッター：ワイドレンジKBr、

検出器：ペルチェ冷却DTGS、

測定波数範囲： $7500\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ 、

分解能： 4cm^{-1} 、

積算回数：256、

バックグラウンド：Siベアウエハ使用、

測定雰囲気： N_2 （ $10\text{L}/\text{min}$ ）、

IR（赤外線）の入射角： 72° （=Siのブリュースター角）

～判断条件～

イミド結合は 1770cm^{-1} 、 1720cm^{-1} の振動ピークが存在で判断

した。シロキサン結合は $1000\text{ cm}^{-1} \sim 1080\text{ cm}^{-1}$ の間の振動ピークの存在で判断した。アミド結合は、 1650 cm^{-1} 、 1520 cm^{-1} の振動ピークの存在で判断した。

[0158] <複合弾性率の測定>

各実施例及び各比較例で準備した測定サンプルについて、ナノインデンター（商品名TI-950 Tribo Indenter、Hysitron社製、Berkovich型圧子）を用い、試験深さ 20 nm の条件にて 23°C における除荷－変位曲線を測定し、参考文献(Handbook of Micro/nano Tribology (second Edition)、Bharat Bhushan編、CRCプレス社)の計算手法に従い、最大負荷及び最大変位から、 23°C における複合弾性率を計算により求めた。

なお、ここで、複合弾性率は下記式（１）により定義される。式（１）中、 E_r は複合弾性率を表し、 E_i は圧子のヤング率を表し、 1140 GPa であり、 ν_i は圧子のポアソン比を表し、 0.07 であり、 E_s 及び ν_s はそれぞれ試料のヤング率及びポアソン比を表す。

[0159] [数1]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (1)$$

[0160] <表面粗度（Ra）の測定>

走査型プローブ顕微鏡（SPM）であるSPA400（日立ハイテクノロジーズ製）を用い、ダイナミックフォースマイクロスコープモードにて、 $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ 角領域で測定を行った。

[0161] <水滴接触角の測定>

23°C 、湿度 50% の条件で、固液界面解析システム（DropMaster 500画像処理式、協和界面科学株式会社製）を使用して、水の静的接触角を測定した。

[0162] <硬化率の算出>

形成された接合層について、 300°C 1時間加熱の前後にてFT-IR測

定を行い、前述の式により硬化率を計算した。

[0163] <接合層の表面におけるシリコン量測定>

X線光電子分光装置(XPS) AXIS-NOVA(KRATOS社製)を用い、ワイドスペクトルにおいて検出された各元素の合計量を100%としたときの、各元素のナロースペクトルのピーク強度から、原子比を測定することで接合層の表面におけるシリコン量を測定した。

[0164] <接合層の表面におけるシラノール基有無の評価>

飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS) PHI nano TOF II(アルバック・ファイ株式会社)を用い、質量電荷比(m/Z) 45のピークの有無から、接合層の表面がSi-OH基を有するか否かを評価した。

[0165] <ボイド幅の測定>

基板積層体を超音波顕微鏡で観察することにより、Cu配線パターン周辺のボイド幅の測定を行った。ボイド幅は、Cu配線パターンの直線部分周辺の4箇所について、ボイド幅(Cu配線パターンの端部からのボイド幅)を求め、その算術平均値とした。

[0166] <表面エネルギーの測定>

非特許文献M.P.Maszara, G.Goetz, A.Cavigila, and J.B.Mckitterick, Journal of Applied Physics, 64 (1988) 4943-4950. の手法に従って、仮固定基板積層体又は得られた基板積層体の、接合界面の表面エネルギー(接合強度)をブレード挿入試験で測定した。仮固定基板積層体又は基板積層体の接合界面に、厚さ0.1mm~0.3mmのブレードを挿入し、赤外線光源と赤外線カメラにて、ブレード刃先から積層体又は基板積層体が剥離した距離を測定し、その後、以下に式に基づいて表面エネルギーを測定した。

$$\gamma = 3 \times 10^9 \times t_b^2 \times E^2 \times t^6 / (32 \times L^4 \times E \times t^3)$$

ここで、 γ は表面エネルギー(J/m^2)、 t_b はブレード厚さ(m)、 E は第1の基板及び第2の基板に含まれるシリコン基板のヤング率(GPa)、 t は第1の基板及び第2の基板の厚さ(m)、 L はブレード刃先からの積層

体又は基板積層体の剥離距離（m）を表す。

[0167] [実施例 1]

<接合材料を含む溶液の調製>

接合材料を含む溶液を調製した。詳細は以下に示すとおりである。

接合材料として、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES；（3-Aminopropyl）diethoxymethylsilane）2 g の加水分解物、及びピロメリット酸ハーフエステル（一般式（B-1）におけるRがエチル基）1.6 g を準備した。これらを水、エタノール及び1-プロパノールの混合溶液（水：エタノール：1-プロパノール＝31.3：31.7：33.4、質量比）96.4 g に加え、接合材料を含む溶液を調製した。

[0168] <基板の準備>

シリコン基板（直径100 mm）上に、テトラエトキシシラン（TEOS）をプリカーサーとしたプラズマCVD法にて形成した SiO_x 膜（厚さ500 nm、複合弾性率70 GPa）が形成された第1の基板（ SiO_x 面の表面粗度（Ra）0.17 nm、水滴接触角 10° 以下）と、シリコン基板（直径100 mm）上に同様の方法で SiO_x 膜（厚さ500 nm、複合弾性率70 GPa、 SiO_x 面の表面粗度（Ra）0.17 nm、水滴接触角 10° 以下）を形成し、かつ SiO_x 膜上にCu配線パターン（線幅0.1 mm、高さ20 nm）が形成された第2の基板を準備した。

[0169] <接合層の形成>

前述のようにして準備した第1の基板を SiO_x 膜が形成された面が鉛直上側になるようにスピンの上へのせ、調製した接合材料を含む溶液2.0 mLを10秒間一定速度で滴下し、23秒間保持した後、4000 rpm（rpmは回転速度）で1秒間、600 rpmで30秒間回転させた後、2000 rpmで10秒間回転させて乾燥させた。これにより、第1の基板上に接合材料を付与した。接合材料が付与された第1の基板を窒素雰囲気下、400℃で10分間加熱した。これにより、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（厚さ64 nm）を形成した。

[0170] <複合弾性率の測定>

接合層及び SiO_x 膜の複合弾性率を以下のようにして測定した。まず、接合材料は実施例1と同様の手法により、3APDESを10質量%、ピロメリット酸ハーフエステルを8質量%とした組成物を調製、シリコン基板にスピン塗布、400℃で10分間加熱することにより測定サンプルを準備した。接合材料の厚さは660nmであった。 SiO_x 膜は、シリコン基板上にテトラエトキシシラン(TEOS)をプリカーサーとしたプラズマCVD法により形成し、測定サンプルを準備した。 SiO_x 膜の厚さは500nmであった。準備した測定サンプルについて、前述のようにして複合弾性率を計算により求めた。接合層の複合弾性率は4.2GPaであった。

[0171] 実施例1の接合層について、表面粗度(Ra)は0.30nm、水滴接触角は70°、硬化率は95%以上、表面のシリコン量は7.9原子%であった。接合層の表面にてシラノール基が存在すること(TOF-SIMSピークカウント数 3×10^{-4})を確認した。

[0172] <基板積層体の製造>

前述のようにして形成された接合層を介して第1の基板と第2の基板とを接触させ、減圧条件下で熱プレス装置を用い、室温から250℃に昇温した後、30分間、1.65MPaの条件で熱圧着を行った。その後冷却することにより、第1の基板、接合層及び第2の基板からなる基板積層体を製造した。

実施例1にて得られた基板積層体のボイド幅は、3mmであった。また、基板積層体の第1の基板と第2の基板との接合界面の表面エネルギーは、2.12J/m²であった。

[0173] [比較例1]

<基板積層体の製造>

実施例1と同様にして第1の基板及び第2の基板を準備した。

第1の基板の SiO_x 膜の表面におけるシリコン量は33原子%であった。第1の基板の SiO_x 膜の表面にてシラノール基が存在すること(TOF-SIMS

I M Sピークカウント数 1×10^{-5})を確認した。

第1の基板に接合材料を付与せずに、 SiO_x 膜（厚さ500nm、複合弾性率70GPa）が形成された面同士が対面するように第1の基板と第2の基板とを接触させ、減圧条件下で熱プレス装置を用い、室温から250℃に昇温した後、30分間、1.65MPaの条件で熱圧着を行った。その後冷却することにより、第1の基板及び第2の基板からなる基板積層体を製造した。

[0174] <ボイド幅の測定>

比較例1にて得られた基板積層体を実施例1にて得られた基板積層体と同様にしてボイド幅を測定した。

比較例1にて得られた基板積層体のボイド幅は、16mmであった。また、比較例1にて得られた基板積層体の第1の基板と第2の基板との接合界面の表面エネルギーは、 0.16 J/m^2 であった。

[0175] [実施例2]

実施例1にて調製した接合材料を含む溶液を使用した。

シリコン基板上に、テトラエトキシシラン(TEOS)をプリカーサーとしたプラズマCVD法にて形成した SiO_x 膜（厚さ500nm、複合弾性率70GPa）が形成された第1の基板と、シリコン基板上に同様の方法で SiO_x 膜（厚さ500nm、複合弾性率70GPa）が形成された第2の基板を準備した。そして、第1の基板及び第2の基板における SiO_x 膜中にアライメント精度測定用のパターンを形成した。具体的には、図1に示すように、第1の基板1に十字型のアライメントマーク2を形成し、かつ第2の基板3に前述の十字型のアライメントマーク2に対応するアライメントマーク4を形成した。

[0176] 実施例1と同様にして第1の基板に接合材料を付与した後、第1の基板を窒素雰囲気下、400℃で10分間加熱することにより接合層を形成し、第1の基板及び第2の基板のアライメントマークが整合するように接合層を介して第1の基板と第2の基板とを接触させ、実施例1と同様にして基板積

層体を製造した。

実施例 2 における第 1 の基板上に形成された接合層について、硬化率、複合弾性率、表面におけるシリコン量、表面におけるシラノール基の有無、表面粗度 (R_a) 及び水滴接触角は、実施例 1 における第 1 の基板上に形成された接合層と同じであった。

実施例 2 にて得られた基板積層体の、第 1 の基板と第 2 の基板との接合界面の表面エネルギーは実施例 1 にて得られた基板積層体と同じであった。

[0177] <アラインメントずれ量の測定>

実施例 2 にて得られた基板積層体を赤外線顕微鏡で観察することにより、アラインメントずれ量の測定を行った。具体的には、図 2 に示すように、2 方向のアラインメントずれ量である Δx 及び Δy をそれぞれ求め、 $\Delta x + \Delta y$ をアラインメントずれ量とした。

実施例 2 にて得られた基板積層体のアラインメントずれ量は、 $5 \mu m$ 未満であった。

なお、接合材料としてベンゾシクロブテンを含む溶液を硬化せずに乾燥させた状態 (B ステージ状態) で基板同士を貼り付けた場合には、 $20 \mu m \sim 40 \mu m$ ほどのアラインメントのずれが生じることが知られている (非特許文献 3 : Microsystem Technology 誌、2015 年、21 巻、1633—1641 頁)。

[0178] 実施例 1、2 の結果から、ボイドの発生及びアラインメントのずれが抑制された基板積層体を製造可能であることが分かった。

[0179] [実施例 3]

<接合材料を含む溶液の調製>

接合材料を含む溶液を調製した。詳細は以下に示すとおりである。

接合材料として、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン (3APDES ; (3-Aminopropyl)diethoxymethylsilane) 9 g の加水分解物、及びピロメリット酸ハーフエステル (一般式 (B-1) における R がエチル基) 7.3 g を準備した。これらを水、エタノール及び 1-プロパノールの混合溶液 (水 :

エタノール：１－プロパノール＝３１．３：６４．７：４．０、質量比）２８．７ｇに加え、接合材料を含む溶液を調製した。

[0180] ＜基板の準備＞

シリコン基板上に、実施例１と同様の方法で SiO_x 膜（厚さ１００nm）を形成し、更にその上に円柱状の銅電極（直径２２ μm 、高さ２．８ μm 、ピッチ４０ μm ）を形成し、５０mm×５０mmの大きさに切断した第１の基板及び第２の基板を準備した。

[0181] ＜接合層の形成＞

前述のようにして準備した第１の基板を銅電極が形成された面が鉛直上側になるようにスピncerコートの上にのせ、調製した接合材料を含む溶液２．０mLを１０秒間一定速度で滴下し、２３秒間保持した後、２０００rpmで１秒間、６００rpmで３０秒間回転させた後、２０００rpmで１０秒間回転させて乾燥させた。これにより、第１の基板上に接合材料を付与した。接合材料が付与された第１の基板を窒素雰囲気下、２００℃で３０分間加熱した。これにより、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（銅電極が形成されていない領域の SiO_x 膜上の厚さ２．６ μm 、複合弾性率６．５GPa）を形成した。銅電極上にも接合材料が付着した。

同様にして第２の基板表面に接合層（銅電極が形成されていない領域の SiO_x 膜上の厚さ２．６ μm 、複合弾性率６．５GPa）を形成した。

第１の基板及び第２の基板上に形成された接合層の、接合層の表面におけるシリコン量及びシラノール基の有無は実施例１と同様であった。

[0182] ＜銅電極の露出＞

前記第１の基板及び第２の基板の、接合層が形成された面を、サーフェースプレーナー（DFS8910（株式会社ディスコ製））を用いてフライカット処理を行い、銅電極を露出させた。フライカット処理後の接合層の SiO_x 膜上の厚さは約１．２ μm であり、 SiO_x 膜上の銅電極の厚さは約１．２ μm であった。

[0183] ＜基板積層体の製造＞

前述のようにして加工した第1の基板及び第2の基板の接合層同士を接触させ、室温から250℃に昇温した後、5分間、10MPaの条件で熱圧着を行った。その後冷却することにより、第1の基板、接合層及び第2の基板からなる基板積層体を製造した。

[0184] <硬化率の算出>

前述の<接合層の形成>にて第1の基板に形成された接合層について、実施例1と同様にして硬化率を計算すると95%以上であった。

[0185] <基板間のボイド有無の判定>

実施例3にて製造された基板積層体を切断し、基板積層体の断面を走査型電子顕微鏡にて観察し、基板間のボイドの有無を判定した。

実施例3にて得られた基板積層体の断面には、ボイドは確認されなかった。

[0186] [実施例4]

<接合材料を含む溶液の調製>

接合材料を含む溶液を調製した。詳細は以下に示すとおりである。

接合材料として、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン (3APDES; (3-Aminopropyl)diethoxymethylsilane) 3.15gの加水分解物、及び4, 4'-オキシジフタル酸ハーフエステル (一般式(B-1)におけるRがエチル基) 3.3gを準備した。これらを水、エタノール及び1-プロパノールの混合溶液 (水:エタノール:1-プロパノール=26.4:25.5:48.1、質量比) 14.55gに加え、接合材料を含む溶液を調製した。

[0187] <基板の準備>

シリコン基板上に、熱酸化膜であるSiO_x膜 (厚さ100nm) を形成し、更にその上に円柱状の銅電極 (直径22μm、高さ2.8μm、ピッチ40μm) を形成し、50mm×50mmの大きさに切断した第1の基板及び第2の基板を準備した。

[0188] <接合層の形成>

前述のようにして準備した第1の基板を銅電極が形成された面が鉛直上側

になるようにスピンコーターの上にのせ、調製した接合材料を含む溶液 2.0 mL を 10 秒間一定速度で滴下し、23 秒間保持した後、2000 rpm で 1 秒間、600 rpm で 30 秒間回転させた後、2000 rpm で 10 秒間回転させて乾燥させた。これにより、第 1 の基板上に接合材料を付与した。接合材料が付与された第 1 の基板を窒素雰囲気下、200℃で 30 分間加熱した。これにより、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（銅電極が形成されていない領域の SiO_x 膜上の厚さ 2.8 μm 、複合弾性率 5.8 GPa）を形成した。銅電極上にも厚さ 1.0 μm の接合材料が形成された。

同様に第 2 の基板表面に接合層（銅電極が形成されていない領域の SiO_x 膜上の厚さ 2.8 μm 、複合弾性率 5.8 GPa）を形成した。表面のシリコン量は 6.5 原子%であった。接合層の表面にてシラノール基が存在すること（TOF-SIMS ピークカウント数 2×10^{-4} ）を確認した。

[0189] <銅電極の露出>

前記第 1 の基板及び第 2 の基板の接合層が形成された面を、CMP 装置（ARW-8C1MS（株式会社エム・イー・ティ製））を用いて、シリカ配合スラリー（COMPOL80（株式会社フジミインコーポレーテッド製））で研磨することにより、銅電極上の接合材料を除去し、銅電極を露出させ、CMP 後の基板を CMP 後洗浄液（CMP-B01（関東化学株式会社製））で洗浄した。CMP 後の銅電極が形成されていない領域の SiO_x 膜上の接合層の厚さは 2.4 μm であり、接合層の表面粗度（Ra）は 0.60 nm であった。また、接触式表面段差計（Profilometer P16+（KLA テンコール株式会社製））を用いて、接合層と露出した銅電極の段差を測定したところ、銅電極が接合層の表面よりも 60 nm 凸となっていた。

[0190] 続いて、過酸化水素及びシリカが配合されたスラリーで、銅電極の研磨を行い、CMP 後の基板を CMP 後洗浄液（CMP-B01（関東化学株式会社製））で洗浄した。CMP 後の銅電極が形成されていない領域の SiO_x 膜上

の接合層の厚さは2.3 μm であった。また、接触式表面段差計を用いて、接合層と露出した銅電極の段差を測定したところ、接合層の表面よりも銅電極が100 nm凹となっていた。

[0191] 実施例4における＜銅電極の露出＞の銅電極及び接合層の状態を図3を用いて説明する。図3の(a)では、基板31上に SiO_x 膜32及び銅電極33がこの順に形成されており、 SiO_x 膜32及び銅電極33の上に接合層34が形成されている。図3の(b)では、銅電極33上の接合材料が除去され、銅電極33が接合層34表面よりも60 nm凸となる状態で露出している。図3の(c)では、銅電極33が研磨され、接合層34表面よりも銅電極33が100 nm凹となる状態で露出している。

[0192] ＜基板積層体の製造＞

前述のようにして加工した第1の基板及び第2の基板の接合層同士を接触させ、大気圧条件下で熱プレス装置を用い、室温から250℃に昇温した後、1分間、5 MPaの条件で熱圧着を行った。その後冷却することにより、第1の基板、接合層及び第2の基板からなる基板積層体を製造した。

[0193] ＜硬化率の算出＞

前述の＜接合層の形成＞にて第1の基板に形成された接合層について、実施例1と同様にして硬化率を計算すると95%以上であった。

[0194] ＜基板間のボイド有無の判定＞

実施例3と同様の方法で、基板間のボイドの有無を判定した。

実施例4にて得られた基板積層体の断面には、ボイドは確認されなかった。

[0195] [実施例5]

＜接合材料を含む溶液の調製＞

実施例1にて調製した接合材料を含む溶液を使用した。

[0196] ＜基板の準備＞

シリコン基板（直径100 mm）上に、自然酸化膜である SiO_2 膜（厚さ2 nm、表面粗度（Ra）0.09 nm、水滴接触角10°以下）が形成さ

れた第1の基板及び第2の基板を準備した。いずれの基板に対してもUVオゾン処理により親水化処理を行った。

[0197] <接合層の形成>

前述のようにして準備した第1の基板をスピンコーターの上にのせ、調製した接合材料を含む溶液2.0 mLを10秒間一定速度で滴下し、13秒間保持した後、2000 rpmで1秒間、600 rpmで30秒間回転させた後、2000 rpmで10秒間回転させて乾燥させた。これにより、第1の基板上に接合材料を付与した。接合材料が付与された第1の基板を窒素雰囲気下、400℃で10分間加熱した。これにより、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率95%以上、厚さ103 nm、複合弾性率4.2 GPa、表面粗度（Ra）0.30 nm、水滴接触角69°）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例1と同様であった。

[0198] <仮固定基板積層体の製造>

前述のようにして形成された接合層を介して第1の基板と、第2の基板とを大気下、室温（23℃）にて接触させ、第1の基板、接合層及び第2の基板からなる仮固定基板積層体を製造した。

[0199] <表面エネルギーの測定>

前述の仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは0.24 J/m²であった。

[0200] <基板積層体の製造>

前述のようにして形成された仮固定基板積層体を、400℃で30分間窒素雰囲気下で加熱することで第1の基板及び第2の基板を接合し、基板積層体を得た。

[0201] <表面エネルギーの測定>

前述の基板積層体において、第1の基板と第2の基板の接合界面の表面エネルギー測定を行った結果、表面エネルギーは2.5 J/m²以上（測定限界

）であった。

[0202] [実施例 6]

＜接合材料を含む溶液の調製＞

3APDESの含有量を20質量%、ピロメリット酸ハーフエステルの含有量を16質量%とした以外は実施例1と同様に接合材料を含む溶液を調製した。

[0203] ＜接合層の形成＞

接合層の厚さを2.5 μm 、表面粗度 (Ra) 0.21 nmとした以外は、実施例5と同様にして第1の基板上に接合層（硬化率95%以上、厚さ2.5 μm 、複合弾性率4.2 GPa、水滴接触角69°）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例1と同様であった。

[0204] ＜仮固定基板積層体の製造＞

実施例5と同様にして第1の基板、接合層及び第2の基板からなる仮固定基板積層体を製造した。

仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは1.2 J/m²であった。

[0205] ＜基板積層体の製造＞

前述のようにして形成された仮固定基板積層体を、実施例5と同様にして第1の基板及び第2の基板を接合し、基板積層体を得た。第1の基板と第2の基板の接合界面の表面エネルギーは2.5 J/m²以上（測定限界）であった。

[0206] [実施例 7]

＜接合材料を含む溶液の調製＞

実施例1と同様にして接合材料を含む溶液を調製した。

[0207] ＜基板の準備＞

シリコン基板（直径100 mm）上に、自然酸化膜であるSiO₂膜（厚さ2 nm、表面粗度 (Ra) 0.09 nm、水滴接触角10°以下）が形成された第1の基板、及び、シリコン基板（直径100 mm）上にプラズマCVDで形成したSiCN膜（厚さ15 nm、表面粗度 (Ra) 0.16 nm、

水滴接触角 10° 以下) が形成された第2の基板を準備した。いずれの基板に対してもUVオゾン処理により親水化処理を行った。

[0208] <接合層の形成>

実施例5と同様にして第1の基板上に接合層(硬化率95%以上、厚さ103nm、複合弾性率4.2GPa、表面粗度(Ra)0.30nm、水滴接触角 69°)を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例1と同様であった。

[0209] <仮固定基板積層体の製造>

実施例5と同様にして第1の基板、接合層及び第2の基板からなる仮固定基板積層体を製造した。

仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは 2.5 J/m^2 以上(測定限界)であった。

[0210] <基板積層体の製造>

前述のようにして形成された仮固定基板積層体を、実施例5と同様にして第1の基板及び第2の基板を接合し、基板積層体を得た。第1の基板と第2の基板の接合界面の表面エネルギーは 2.5 J/m^2 以上(測定限界)であった。

[0211] [実施例8]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例1と同様にして接合材料を含む溶液を調製した。

[0212] <基板の準備>

シリコン基板(直径100mm)上に、自然酸化膜である SiO_2 膜(厚さ2nm、表面粗度(Ra)0.09nm、水滴接触角 10° 以下)が形成された第1の基板、及び、シリコン基板(直径100mm)上にプラズマCVDで形成した窒化ケイ素膜(厚さ150nm、表面粗度(Ra)0.68nm、水滴接触角 10° 以下)が形成された第2の基板を準備した。いずれの基板に対してもUVオゾン処理により親水化処理を行った。

[0213] <接合層の形成>

実施例5と同様にして第1の基板上に接合層（硬化率95%以上、厚さ103nm、複合弾性率4.2GPa、表面粗度（Ra）0.30nm、水滴接触角69°）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例1と同様であった。

[0214] <仮固定基板積層体の製造>

実施例5と同様にして第1の基板、接合層及び第2の基板からなる仮固定基板積層体を製造した。

仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは2.2J/m²であった。

[0215] <基板積層体の製造>

前述のようにして形成された仮固定基板積層体を、実施例5と同様にして第1の基板及び第2の基板を接合し、基板積層体を得た。第1の基板と第2の基板の接合界面の表面エネルギーは2.5J/m²以上（測定限界）であった。

[0216] [比較例2]

<基板の準備>

シリコン基板（直径100mm）上に、自然酸化膜であるSiO₂膜（厚さ2nm、表面粗度（Ra）0.09nm、水滴接触角10°以下）が形成された第1の基板、及び、シリコン基板（直径100mm）上にプラズマCVDで形成した窒化ケイ素膜（厚さ150nm、表面粗度（Ra）0.68nm、水滴接触角10°以下）が形成された第2の基板を準備した。いずれの基板に対してもUVオゾン処理により親水化処理を行った。

[0217] <仮固定基板積層体の製造>

第1の基板にも第2の基板にも接合材料を付与せず、第1の基板のSiO₂膜面と第2の基板の窒化ケイ素膜面とを、大気下、室温（23℃）にて接触させ、第1の基板、接合層及び第2の基板からなる仮固定基板積層体の製造を試みたが、仮固定不可能であった。

[0218] <基板積層体の製造>

第1の基板のSiO₂膜面と第2の基板の窒化ケイ素膜面とを接触させ、400℃で30分間、窒素雰囲気下で加熱したが、基板同士の接合はなされていなかった。

[0219] [比較例3]

<基板の準備>

シリコン基板（直径100mm）上に、自然酸化膜であるSiO₂膜（厚さ2nm、表面粗度（Ra）0.09nm、水滴接触角10°以下）が形成された第1の基板、及び、シリコン基板（直径100mm）上にプラズマCVDで形成した窒化ケイ素膜（厚さ500nm、表面粗度（Ra）1.45nm、水滴接触角10°以下）が形成された第2の基板を準備した。いずれの基板に対してもUVオゾン処理により親水化処理を行った。

[0220] <仮固定基板積層体の製造>

第1の基板にも第2の基板にも接合材料を付与せず、第1の基板のSiO₂膜面と第2の基板の窒化ケイ素膜面とを、大気下、室温（23℃）にて接触させ、第1の基板、接合層及び第2の基板からなる仮固定基板積層体の製造を試みたが、仮固定不可能であった。

[0221] <基板積層体の製造>

第1の基板のSiO₂膜面と第2の基板の窒化ケイ素膜面とを接触させ、400℃で10分間、窒素雰囲気下で加熱したが、基板同士の接合はなされていなかった。

[0222] [実施例9]

<接合材料を含む溶液の調製>

3APDESの含有量を20質量%、ピロメリット酸ハーフエステルの含有量を16質量%とした以外は実施例1と同様に接合材料を含む溶液を調製した。

[0223] <基板の準備>

シリコン基板（直径100mm）上に、自然酸化膜であるSiO₂膜（厚さ2nm、表面粗度（Ra）0.09nm、水滴接触角10°以下）が形成さ

れた第1の基板及び第2の基板を準備した。いずれの基板に対してもUVオゾン処理により親水化処理を行った。

[0224] <接合層の形成>

実施例5と同様にして第1の基板上に接合層（硬化率95%以上、厚さ2.5 μm 、複合弾性率4.2 GPa、表面粗度（Ra）0.21 nm、水滴接触角69°）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例1と同様であった。

上記で得られた、接合層が形成された第1の基板の、接合層を形成していない側の面に、ダイシングテープを貼り付けて固定した。ダイサー（株式会社ディスコ、DAD6340）を用いて、ダイシングテープに固定された接合層が形成された第1の基板を10 mm×10 mm角に個片化した。更に水でダイシングにより発生したパーティクルの洗浄を行った。

[0225] <仮固定基板積層体の製造>

前述のようにして形成された接合層を介して第1の基板及び第2の基板のSiO₂膜形成面を大気下、室温（23℃）にて接触させ、第1の基板、接合層及び第2の基板からなる仮固定基板積層体を製造した。この工程では、個片化した、接合層が形成された第1の基板は、ダイシングテープに固定した状態で、第2の基板と接触させた。仮固定基板積層体を製造後、第1の基板の裏面に貼り付けられたダイシングテープを引き剥がして除去した。

[0226] <基板積層体の製造>

前述のようにして形成された仮固定基板積層体を、室温から250℃に昇温した後、250℃で10分間、窒素雰囲気下で1 MPaの条件で熱圧着を行った。その後冷却することにより、第1の基板及び第2の基板を接合し、基板積層体を得た。

[0227] <アラインメントずれ量の測定>

実施例9にて得られた仮固定基板積層体及び基板積層体を光学顕微鏡で観察することにより、アラインメントずれ量の測定を行った。

具体的には、図4（a）に示すように、仮固定基板積層体において、個片化された、接合層が形成された第1の基板の隣接する個片の頂点間距離（チップ間距離） a_1 、 a_2 、 a_3 及び a_4 を光学顕微鏡により測定した。図4（a）は、第2の基板43上に、接合層を介して第1の基板41を仮固定した仮固定基板積層体を、第1の基板41の接合層が形成された面とは反対側から見た図である。

仮固定基板積層体を熱圧着して接合した後、同様に、図4（b）に示すように、基板積層体において、個片化された、接合層が形成された第1の基板の隣接する個片の頂点間距離（チップ間距離） b_1 、 b_2 、 b_3 及び b_4 を光学顕微鏡により測定した。図4（b）は、第2の基板43上に、接合層を介して第1の基板41を接合した基板積層体を、第1の基板41の接合層が形成された面とは反対側から見た図である。

$\Delta 1 = a_1 - b_1$ 、 $\Delta 2 = a_2 - b_2$ 、 $\Delta 3 = a_3 - b_3$ 及び $\Delta 4 = a_4 - b_4$ をそれぞれ求め、 $\Delta 1$ 、 $\Delta 2$ 、 $\Delta 3$ 及び $\Delta 4$ の絶対値をそれぞれアラインメントずれ量とした。

同様に、接合層が形成された第1の基板の隣接する個片の頂点間距離の差 $\Delta 1$ 、 $\Delta 2$ 、 $\Delta 3$ 及び $\Delta 4$ の絶対値を前述と異なる7箇所計測したところ、基板積層体のアラインメントずれ量は、7箇所とも1 μm 未満であった。

[0228] 実施例9の結果から、アラインメントのずれが抑制された基板積層体を製造可能であることが分かった。

[0229] [実施例10]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例4と同様にして接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例9と同様にして第1の基板及び第2の基板を準備した。

<接合層の形成>

前述のようにして準備した第1の基板をスピコーターの上にのせ、調製した接合材料を含む溶液2.0 mLを10秒間一定速度で滴下し、23秒間

保持した後、2000rpmで1秒間、600rpmで30秒間回転させた後、2000rpmで10秒間回転させて乾燥させた。これにより、第1の基板上に接合材料を付与した。接合材料が付与された第1の基板を窒素雰囲気下、200℃で30分間加熱した。これにより、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率95%以上、厚さ2.8μm、複合弾性率5.8GPa、表面粗度（Ra）0.20nm）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例4と同様であった。

上記で得られた、接合層が形成された第1の基板を実施例9と同様にして個片化し、更にパーティクルの洗浄を行った。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例9と同様にして仮固定基板積層体を製造後、第1の基板の裏面に貼り付けられたダイシングテープを引き剥がして除去した。

<基板積層体の製造>

実施例9と同様にして基板積層体を得た。

[0230] <アラインメントずれ量の測定>

実施例9と同様にしてアラインメントずれ量の測定を行った。基板積層体のアラインメントずれ量は、7箇所とも1μm未満であった。

[0231] [実施例11]

<接合材料を含む溶液の調製>

3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES；(3-Aminopropyl)diethoxymethylsilane）1.26gの加水分解物、及び4,4'-オキシジフタル酸ハーフエステル（一般式（B-1）におけるRがエチル基）1.32gを用いた以外は、実施例4と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例5と同様にして、第1の基板及び第2の基板を準備した。

<接合層の形成>

前述のようにして準備した第1の基板及び第2の基板を各々スピンコーターの上にのせ、調製した接合材料を含む溶液2.0 mLを10秒間一定速度で滴下し、13秒間保持した後、2000 rpmで1秒間、600 rpmで30秒間回転させた後、2000 rpmで10秒間回転させて乾燥させた。これにより、第1の基板上及び第2の基板上に接合材料をそれぞれ付与した。接合材料が付与された第1の基板及び第2の基板を窒素雰囲気下、400℃で10分間それぞれ加熱した。これにより、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率95%以上、厚さ350 nm、複合弾性率5.5 GPa）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例4と同様であった。

<銅電極の形成>

第1の基板における接合層の表面に、スパッタリング成膜により厚さ100 nm、直径2 mm、ピッチ10 mmの銅電極を形成した。

<チップの形成>

接合層及び銅電極が形成された第1の基板、並びに接合層が形成された第2の基板を各々20 mm×20 mm角のチップに個片化した。

<仮固定基板積層体の製造>

個片化した第1の基板における接合層の表面と、個片化した第2の基板における接合層の表面とを大気下、室温（23℃）にて接触させ、第1の基板、接合層及び第2の基板からなる仮固定基板積層体を製造した。

<基板積層体の製造>

前述のようにして形成した仮固定基板積層体を、250℃で5分間、空気雰囲気下で2 MPaの条件で熱圧着を行うことで、第1の基板及び第2の基板を接合し、基板積層体を得た。

[0232] <基板間のボイド有無の判定方法1>

実施例11にて製造された基板積層体の基板間のボイドの有無を、赤外線顕微鏡で観察した。具体的には、半導体内部観察装置C9597-42U3

O（浜松ホトニクス株式会社製）及び赤外線顕微鏡MX63-IR（オリンパス株式会社製）を用いて、基板積層体の赤外線透過光を観察し、銅電極の端部から5 mm以内のボイドの有無を確認した。

この判定方法1では、実施例11にて得られた基板積層体にてボイドは観察されなかった（測定限界以下であった）。

<基板間のボイド有無の判定方法2>

実施例11にて得られた基板積層体を切断し、基板積層体の断面を走査型電子顕微鏡にて観察し、基板間のボイドの有無を判定した。

実施例11にて得られた基板積層体の断面には、ボイドは観測されなかった。

[0233] [比較例4]

<接合材料を含む溶液の調製>

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C誌、2011年、115号、頁12981-12989のA2**法に従い、テトラエトキシシラン（TEOS）の加水分解物、及びシロキサン重合体を含むエタノール（EtOH）、水及び硝酸の混合溶液を得た後、TEOS（8.4質量%）、EtOH（12.9質量%）、1-プロパノール（1PrOH）（75質量%）、硝酸（HNO₃）（0.075質量%）となるように水、エタノール及び1-プロパノールを加えて、溶液を調製した。更に、エバポレーターを用いて、TEOS（50質量%）となるまで前記溶液の濃縮を行い、接合材料を含む溶液を調製した。1PrOH、EtOH及び硝酸におけるカッコ内の濃度は、濃縮前の溶液中における1PrOH、EtOH及び硝酸の濃度をそれぞれ表しており、以下の各実施例及び各比較例でも同様である。

<基板の準備>

実施例5と同様にして、第1の基板及び第2の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例11と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率95%以上、厚さ550 nm、複合弾性率33.4 GPa、水滴接

触角 44° 、表面粗度 (Ra) 0.20 nm) を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量は29.4原子%、シラノール基が存在すること (TOF-SIMS ピークカウント数 2×10^{-5}) を確認した。

<銅電極の形成>

実施例11と同様にして銅電極を形成した。

<チップの形成>

実施例11と同様にして、前述の工程を経た第1の基板及び第2の基板を各々20mm×20mm角のチップに個片化した。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例11と同様にして仮固定基板積層体を製造した。

<基板積層体の製造>

前述のようにして形成した仮固定基板積層体を、250℃で5分間、空気雰囲気下で2MPaの条件で熱圧着を行ったが、仮固定基板積層体から第1の基板と第2の基板とが剥離し、接合することはできなかった。接合面の凹凸が吸収できず、第1の基板と第2の基板とを接合できなかったことが理由と推測される。

[0234] [比較例5]

<接合材料を含む溶液の調製>

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C誌、2011年、115号、頁12981-12989のA2**法に従い、ビストリエトキシシリルエタン (BTSE) の加水分解物、及びシロキサン重合体を含むエタノール (EtOH)、水及び硝酸 (HNO_3) の混合溶液を得た後、BTSE (4.2質量%)、EtOH (6.8質量%)、1PrOH (88.9質量%)、 HNO_3 (0.075質量%) となるように水、エタノール及び1-プロパノールを加えて、溶液を調製した。更に、エバポレーターを用いて、BTSE (24質量%) となるまで前記溶液の濃縮を行い、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例 5 と同様にして、第 1 の基板及び第 2 の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例 1 1 と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率 95%以上、厚さ 450 nm、複合弾性率 15.9 GPa、水滴接触角 45°、表面粗度（Ra）0.30 nm）を形成した。

接合層における表面のシリコン量は 23.5 原子%、シラノール基が存在すること（TOF-SIMS ピークカウント数 6×10^{-4} ）を確認した。

<銅電極の形成>

実施例 1 1 と同様にして銅電極を形成した。

<チップの形成>

実施例 1 1 と同様にして、前述の工程を経た第 1 の基板及び第 2 の基板を各々 20 mm × 20 mm 角のチップに個片化した。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例 1 1 と同様にして仮固定基板積層体を製造した。

<基板積層体の製造>

前述のようにして形成した仮固定基板積層体を、250℃で5分間、空気雰囲気下で2 MPaの条件で熱圧着を行ったが、仮固定基板積層体から第1の基板と第2の基板が剥離し、接合することはできなかった。接合面の凹凸が吸収できず、第1の基板と第2の基板とを接合できなかったことが理由と推測される。

[0235] [実施例 1 2]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例 4 と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例 5 と同様にして、第 1 の基板及び第 2 の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例 1 1 と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率 95%以上、厚さ 1.5 μm、複合弾性率 5.5 GPa）を形成し

た。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例 4 と同様であった。

<銅電極の形成>

実施例 1 1 と同様にして銅電極を形成した。

<チップの形成>

実施例 1 1 と同様にして、前述の工程を経た第 1 の基板及び第 2 の基板を各々 20 mm × 20 mm 角のチップに個片化した。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例 1 1 と同様にして仮固定基板積層体を製造した。

<基板積層体の製造>

実施例 1 1 と同様にして基板積層体を製造した。

[0236] <基板間のボイド有無の判定方法 1>

実施例 1 2 にて製造された基板積層体の基板間のボイドの有無を、実施例 1 1 と同様に赤外線顕微鏡で観察した。この判定方法 1 では、実施例 1 2 にて得られた基板積層体にてボイドは観察されなかった（測定限界以下であった）。

<基板間のボイド有無の判定方法 2>

実施例 1 2 にて製造された基板積層体を切断し、基板積層体の断面を走査型電子顕微鏡にて観察し、基板間のボイドの有無を判定した。

実施例 1 2 にて得られた基板積層体の断面には、ボイドは観察されなかった。

[0237] [実施例 1 3]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例 1 2 と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例 7 と同様にして、第 1 の基板及び第 2 の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例 1 1 と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率 95%以上、厚さ 1.5 μm 、複合弾性率 5.5 GPa）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例 4 と同様であった。

<銅電極の形成>

実施例 1 1 と同様にして銅電極を形成した。

<チップの形成>

実施例 1 1 と同様にして、前述の工程を経た第 1 の基板及び第 2 の基板を各々 20 mm $\times$ 20 mm 角のチップに個片化した。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例 1 1 と同様にして仮固定基板積層体を製造した。

<基板積層体の製造>

実施例 1 1 と同様にして基板積層体を製造した。

[0238] <基板間のボイド有無の判定方法 1>

実施例 1 3 にて製造された基板積層体の基板間のボイドの有無を、実施例 1 1 と同様に赤外線顕微鏡で観察した。この判定方法 1 では、実施例 1 3 にて得られた基板積層体には、ボイドは観察されなかった（測定限界以下であった）。

<基板間のボイド有無の判定方法 2>

実施例 1 3 にて製造された基板積層体を切断し、基板積層体の断面を走査型電子顕微鏡にて観察し、基板間のボイドの有無を判定した。

実施例 1 3 にて得られた基板積層体の断面には、ボイドは観察されなかった。

[0239] [実施例 1 4]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例 1 2 と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例 8 と同様にして、第 1 の基板及び第 2 の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例 1 1 と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率 95% 以上、厚さ 1.5 μm 、複合弾性率 5.5 GPa）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例 4 と同様であった。

<銅電極の形成>

実施例 1 1 と同様にして銅電極を形成した。

<チップの形成>

実施例 1 1 と同様にして、前述の工程を経た第 1 の基板及び第 2 の基板を各々 20 mm $\times$ 20 mm 角のチップに個片化した。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例 1 1 と同様にして仮固定基板積層体を製造した。

<基板積層体の製造>

実施例 1 1 と同様にして基板積層体を製造した。

[0240] <基板間のボイド有無の判定方法 1>

実施例 1 4 にて製造された基板積層体の基板間のボイドの有無を、実施例 1 1 と同様に赤外線顕微鏡で観察した。この判定方法 1 では、実施例 1 4 にて得られた基板積層体には、ボイドは観察されなかった（測定限界以下であった）。

<基板間のボイド有無の判定方法 2>

実施例 1 4 にて製造された基板積層体を切断し、基板積層体の断面を走査型電子顕微鏡にて観察し、基板間のボイドの有無を判定した。

実施例 1 4 にて得られた基板積層体の断面には、ボイドは観察されなかった。

[0241] [実施例 1 5]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例4と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例5と同様にして、第1の基板及び第2の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例11と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率95%以上、厚さ $2.8\mu\text{m}$ 、複合弾性率 5.5GPa ）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例4と同様であった。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例5と同様にして仮固定基板積層体を製造した。前述の仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは $0.1\text{J}/\text{m}^2$ であった。

<基板積層体の製造>

前述のようにして形成した仮固定基板積層体を、 200°C で30分間、窒素雰囲気下で加熱することで、第1の基板及び第2の基板を接合し、基板積層体を得た。得られた基板積層体において、第1の基板と第2の基板の接合界面の表面エネルギーは $2.5\text{J}/\text{m}^2$ 以上（測定限界）であった。

[0242] [実施例16]

<接合材料を含む溶液の調製>

3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン (3APDES ; (3-Aminopropyl)diethoxymethylsilane) 0.42g の加水分解物、及び4,4'-オキシジフタル酸ハーフエステル（一般式（B-1）におけるRがエチル基） 0.44g を用いた以外は、実施例4と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例5と同様にして、第1の基板及び第2の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例10と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層

（硬化率95%以上、厚さ140nm、複合弾性率5.8GPa）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例4と同様であった。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例5と同様にして仮固定基板積層体を製造した。前述の仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは0.2J/m²であった。

<基板積層体の製造>

実施例15と同様にして、基板積層体を得た。第1の基板と第2の基板の接合界面の表面エネルギーは2.5J/m²以上（測定限界）であった。

[0243] [実施例17]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例16と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例5と同様にして、第1の基板及び第2の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例5と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率95%以上、厚さ140nm、複合弾性率5.5GPa、表面粗度（Ra）0.30nm、水滴接触角73°）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例4と同様であった。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例5と同様にして仮固定基板積層体を製造した。前述の仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは0.2J/m²であった。

<基板積層体の製造>

実施例15と同様にして、基板積層体を得た。第1の基板と第2の基板の接合界面の表面エネルギーは2.5J/m²以上（測定限界）であった。

[0244] [実施例18]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例 16 と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例 7 と同様にして、第 1 の基板及び第 2 の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例 5 と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率 95% 以上、厚さ 140 nm、複合弾性率 5.5 GPa、表面粗度（Ra）0.30 nm、水滴接触角 73°）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例 4 と同様であった。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例 5 と同様にして仮固定基板積層体を製造した。前述の仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは 2.5 J/m² 以上（測定限界）であった。

<基板積層体の製造>

実施例 15 と同様にして、基板積層体を得た。第 1 の基板と第 2 の基板の接合界面の表面エネルギーは 2.5 J/m² 以上（測定限界）であった。

[0245] [実施例 19]

<接合材料を含む溶液の調製>

実施例 16 と同様にして、接合材料を含む溶液を調製した。

<基板の準備>

実施例 8 と同様にして、第 1 の基板及び第 2 の基板を準備した。

<接合層の形成>

実施例 5 と同様にして、シロキサン結合及びイミド結合を有する接合層（硬化率 95% 以上、厚さ 140 nm、複合弾性率 5.5 GPa、表面粗度（Ra）0.30 nm、水滴接触角 73°）を形成した。

接合層の表面におけるシリコン量、及びシラノール基の有無は実施例 4 と同様であった。

<仮固定基板積層体の製造>

実施例 5 と同様にして仮固定基板積層体を製造した。前述の仮固定基板積層体の接合界面の表面エネルギーは 0.9 J/m^2 であった。

<基板積層体の製造>

実施例 15 と同様にして、基板積層体を得た。第 1 の基板と第 2 の基板の接合界面の表面エネルギーは 2.5 J/m^2 以上（測定限界）であった。

[0246] 2018 年 10 月 26 日に出願された日本国特許出願 2018-202212 号及び 2019 年 5 月 30 日に出願された日本国特許出願 2019-101252 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の基板及び第2の基板の少なくとも一方の表面上に、接合材料を付与する工程と、
前記表面上に付与された前記接合材料を硬化して23℃における複合弾性率が10GPa以下である接合層を形成する工程と、
形成された前記接合層を介して前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程と、
を備える基板積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記接合層を形成する工程では、前記表面上に付与された前記接合材料を100℃～450℃で加熱して硬化させる請求項1に記載の基板積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程では、前記接合層を介して前記第1の基板と前記第2の基板とを接触させた状態にて前記接合層を100℃～450℃で加熱して接合させる請求項1又は請求項2に記載の基板積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記接合層を形成する工程後かつ前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程前の、接合層の硬化率が70%以上である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記接合層は、表面にシラノール基を有する、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記接合層が、シロキサン結合と、アミド結合及びイミド結合の少なくとも一方とを有する、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。
- [請求項7] 前記第1の基板及び前記第2の基板の少なくとも一方の、前記接合層と接触する側の面に表面処理を行うことにより、水酸基を形成する工程を更に備える請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。
- [請求項8] 基板積層体における前記接合層の厚さは、0.001μm～8.0

μm である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。

[請求項9] 基板積層体における、前記第1の基板と前記第2の基板との接合界面の表面エネルギーが 2 J/m^2 以上である、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。

[請求項10] 前記接合層を形成する工程後に、前記接合層を介して前記第1の基板と前記第2の基板とを仮固定する工程をさらに備え、前記仮固定する工程後の前記第1の基板と前記第2の基板との接合界面の表面エネルギーは、 0.05 J/m^2 以上である、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。

[請求項11] 前記接合材料を付与する工程の前に、前記第1の基板及び前記第2の基板の少なくとも一方の前記接合材料が付与される表面上に電極を形成する工程を更に備える請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。

[請求項12] 前記接合材料を付与する工程の後かつ前記接合層を形成する工程の前に、前記電極上の接合材料を除去する工程を更に備える、請求項11に記載の基板積層体の製造方法。

[請求項13] 前記接合層を形成する工程後かつ前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程の前に、前記電極上の接合層を除去する工程を更に備える、請求項11に記載の基板積層体の製造方法。

[請求項14] 前記接合層を形成する工程後かつ前記第1の基板と前記第2の基板とを接合する工程の前に、前記接合層が形成された表面に電極を形成する工程を更に備える、請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の基板積層体の製造方法。

[請求項15] 第1の基板と、
前記第1の基板上に形成された接合層と、
を備え、前記接合層は、接合材料を硬化してなり、 23°C における複合弾性率が 10 GPa 以下である積層体。