

明 細 書

発明の名称：

積層体、積層体の製造方法、及び半導体基板の製造方法

技術分野

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

背景技術

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

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

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

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

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

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

[0004] 近年、半導体ウエハーと支持体との間に介在する層を少なくした技術として、

（１）第１基板に付加反応硬化型接着性組成物を塗布することによってフィルムを形成する段階と、

任意に、（２）段階（１）の生成物を加熱する段階と、

（３）第２基板を前記フィルムに付着させるが、前記第１基板及び第２基板のうち少なくとも一つが半導体ウエハーである段階と、

（４）前記フィルムを硬化して、硬化フィルムを形成する段階と、

（５）前記半導体ウエハーを加工する段階と、

（６）エッチング液で前記硬化フィルムを除去する段階と、

を含む方法が提案されている（特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特許第５３３５４４３号公報

特許文献２：特表２００８－５３２３１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１の実施例に記載の技術において、半導体基板と支持基板との間に介在する層は３層である。一方、特許文献２に記載の技術では、半導体基板と支持基板の間に介在する層は１層であり、特許文献２に記載の技術では、システムの簡素化が実現されている。

しかし、特許文献２に記載の技術のように、半導体基板と支持基板の間に

介在する層が接着層 1 層の場合には、半導体基板の加工の際に半導体基板のバンプが変形する場合がある。

[0007] そこで、本発明は、加工された半導体基板を製造する際に、半導体基板と支持基板との間に介在する層数を抑えつつ、バンプが変形することを抑制できる積層体、及び当該積層体を用いた半導体基板の製造方法、並びに、当該積層体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、前記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 支持基板と、
前記支持基板側にバンプを有する半導体基板と、
前記支持基板と前記半導体基板との間に介在し、かつ前記半導体基板に接する無機材料層と、
前記支持基板と前記無機材料層との間に介在し、かつ前記支持基板及び前記無機材料層に接する接着層と、
を有する積層体であって、
前記積層体が、前記積層体における前記半導体基板の加工後に前記支持基板と前記半導体基板とが離される用途に用いられ、
前記支持基板と前記半導体基板とが離される際の、前記無機材料層と前記接着層との接着力が、前記無機材料層と前記半導体基板との接着力よりも小さい、積層体。

[2] 前記接着層が、接着剤組成物から形成される層である、[1]に記載の積層体。

[3] 前記接着剤組成物が、ポリオルガノシロキサンを含有する[2]に記載の積層体。

[4] 前記接着剤組成物が、硬化する成分(A)と、硬化反応を起こさない成分(B)としての前記ポリオルガノシロキサンとを含有する[3]に

記載の積層体。

〔５〕 前記成分（Ａ）が、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分である〔４〕に記載の積層体。

〔６〕 前記成分（Ａ）が、
ケイ素原子に結合した炭素原子数２～４０のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（ａ１）と、

Ｓｉ－Ｈ基を有するポリオルガノシロキサン（ａ２）と、
白金族金属系触媒（Ａ２）と、

を含有する、〔４〕又は〔５〕に記載の積層体。

〔７〕 前記成分（Ｂ）が、変性されていてもよいポリジメチルシロキサンである〔４〕～〔６〕のいずれかに記載の積層体。

〔８〕 前記無機材料層が、前記半導体基板上に有機ケイ素化合物をプラズマ重合して得られる層である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の積層体。

〔９〕 〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体における前記半導体基板が加工される工程と、

前記無機材料層と前記接着層とが離されることによって、前記支持基板と加工された前記半導体基板とが離される工程と、

前記無機材料層が除去される工程と、
を含む、半導体基板の製造方法。

〔１０〕 前記加工される工程が、前記半導体基板の前記バンプが存在する面と反対側の面を研磨し、前記半導体基板を薄くする処理を含む、〔９〕に記載の半導体基板の製造方法。

〔１１〕 〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体を製造する、積層体の製造方法であって、

前記半導体基板の前記バンプが存在する面上に、前記無機材料層が形成される工程と、

前記無機材料層上に、前記接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程

と、

前記支持基板と前記接着剤塗布層が接しかつ前記接着剤塗布層と前記無機材料層が接した状態で、前記接着剤塗布層が加熱され、前記接着層が形成される工程と、

を含む、積層体の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、加工された半導体基板を製造する際に、半導体基板と支持基板との間に介在する層数を抑えつつ、バンプが変形することを抑制できる積層体、及び当該積層体を用いた半導体基板の製造方法、並びに、当該積層体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]積層体の一例の概略断面図である。

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

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

[図2C]積層体の製造及び薄化ウェハの製造を行う一態様を説明するための図（その3）である。

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

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

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

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

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

[図2I]積層体の製造及び薄化ウェハの製造を行う一態様を説明するための図（その9）である。

発明を実施するための形態

[0012]（積層体）

本発明の積層体は、支持基板と、半導体基板と、無機材料層と、接着層とを有する。

半導体基板は、支持基板側にバンプを有する。

無機材料層は、支持基板と半導体基板との間に介在する。

無機材料層は、半導体基板と接する。

接着層は、支持基板と無機材料層との間に介在する。

接着層は、支持基板及び無機材料層に接する。

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

支持基板と半導体基板とが離される際の、無機材料層と接着層との接着力は、無機材料層と半導体基板との接着力よりも小さい。ここで、支持基板と半導体基板とが離される際の、無機材料層と接着層との接着力が無機材料層と半導体基板との接着力よりも小さいとは、支持基板と半導体基板とを機械的剥離によって離す際に、例えば、鋭部を有する機材で機械的に剥離して離す際に、無機材料層と半導体基板とが離れるのではなく、無機材料層と接着層とが離れることを意味する。

[0013] 積層体において、無機材料層が半導体基板と接して形成されていることで、加工された半導体基板を製造する際に、バンプが変形することを抑制できる。これは、半導体基板を加工する際の熱及び圧力によって熔融又は変形しやすいバンプが、熔融及び変形しにくい無機材料層によって保護される結果、その形状が保持されるためと考えられる。

また、支持基板と半導体基板とが離される際、無機材料層と接着層とを離すことができることによって、半導体基板と無機材料層との間に剥離層を設ける必要がないため、半導体基板と支持基板との間に介在する層数を抑える

ことができ、その結果、生産効率の向上を期待できる。

[0014] <支持基板>

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

[0015] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。なお、円盤状の支持基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、支持基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

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

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

[0016] 支持基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $700 \mu\text{m}$ 程度のガラスウエハーやシリコンウエハーである。

[0017] <半導体基板>

半導体基板は、バンプを有する。バンプとは、突起状の端子である。

積層体において、半導体基板は、支持基板側にバンプを有する。

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

半導体基板において、バンプを有する面と反対側の面（裏面）は、加工に供される面である。

[0018] 半導体基板全体を構成する主な材質としては、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体などが挙げられる。

半導体基板の形状は、特に限定されないが、例えば、円盤状である。なお

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

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

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

[0019] 半導体基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $770 \mu\text{m}$ 程度のシリコンウエハーである。

[0020] 半導体基板が有するバンプの材質、大きさ、形状、構造、密度としては、特に限定されない。

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

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

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

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

[0021] <無機材料層>

無機材料層としては、無機材料からなる層であれば、特に限定されず、例えば、ケイ素、ホウ素、チタン、ジルコニウム、及びアルミニウムからなる

群から選択される少なくとも1種の元素の酸化物、窒化物、炭化物等の化合物及びそれらの混合物から形成される層などが挙げられる。

好ましくは、無機材料層は、有機ケイ素化合物をプラズマ重合して得られる層である。

[0022] 無機材料層は、例えば、化学蒸着法（CVD（Chemical Vapor Deposition））によって形成される。化学蒸着法によって、例えば、プラズマ重合コーティングが行われる。

プラズマ重合コーティングに用いられる材料としては、例えば、有機ケイ素化合物が挙げられる。例えば、半導体基板上に有機ケイ素化合物のプラズマ重合コーティングを行うことによって、有機ケイ素化合物を含む原料ガスを分解させて、半導体基板の表面にSi-O結合を含む薄膜である無機材料層を形成できる。

有機ケイ素化合物を含む原料ガスには、 O_2 や N_2O などの酸素を含有する気体を配合することが好ましい。また、アルゴンやヘリウムなどの希ガスをキャリアガスとして原料ガスに配合してもよい。原料ガスを分解する方法の好ましい一例においては、プラズマ発生装置を用いて、適切な圧力条件下、発生させたプラズマによって原料ガスを分解させる。なお、プラズマを用いて原料ガスを分解させて膜（層）を形成させる技術を一般に、プラズマ重合法ということがある。

[0023] 有機ケイ素化合物としては、例えば、シロキサン化合物、ジシラザン化合物、シラン化合物などが挙げられる。

シロキサン化合物としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、1, 1, 5, 5-

テトラフェニルー 1, 3, 3, 5-テトラメチルトリシロキサン等の鎖状シロキサン; ヘキサメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニルー 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサンなどが挙げられる。

ジシラザン化合物としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシラザンなどが挙げられる。

シラン化合物としては、例えば、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエチルシラン、トリクロロメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、テトラメトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、エトキシジメチルシラン、アセトキシトリメチルシラン、アリルオキシトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、ブチルトリメトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、エトキシジメチルビニルシラン、ジフェニルシランジオール、トリアセトキシメチルシラン、トリアセトキシエチルシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、トリエトキシオクチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリメチルフェニルシラン、プロポキシトリメチルシラン、トリエトキシプロピルシラン、テトラアセトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラプロポキシシ

ラン、トリアセトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリフェニルシラノール、トリメチルビニルシラン、トリス（２－メトキシエトキシ）ビニルシランなどが挙げられる。

[0024] 無機材料層は、半導体基板上に形成される。そうすることによって、半導体基板のバンプの形状に追従した層を形成でき、バンプの変形を抑える効果がより優れる。

[0025] 無機材料層の厚さとしては、特に限定されないが、通常１～１，０００ｎｍであり、バンプ変形の抑制を再現性よく実現する観点から、好ましくは１００～５００ｎｍである。

[0026] <接着層>

接着層は、支持基板と無機材料層との間に介在する。

接着層は、支持基板及び無機材料層に接する層である。

[0027] 接着層としては、特に限定されないが、接着剤組成物から形成される層であることが好ましい。

[0028] <<接着剤組成物>>

接着剤組成物としては、例えば、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、半導体基板等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後には好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れるため、接着剤組成物としては、ポリシロキサン系接着剤が好ましい。

[0029] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサンを含有する。

他の好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（Ａ）と、硬化反応を起こさない成分（Ｂ）とを含有する。硬化反応を起こさない成分（Ｂ）としては、例えば、ポリオルガノシロキサンが挙げられる。なお、本発明において「硬化反応を起こさない」と

は、あらゆる硬化反応を起こさないことを意味するのではなく、硬化する成分（A）に生じる硬化反応を起こさないことを意味する。

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

他の好ましい態様においては、成分（A）は、例えば、成分（A'）の一例としての、ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、白金族金属系触媒（A2）と、を含有する。ここで、炭素原子数2～40のアルケニル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

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

もに、M” 単位、D” 単位及びT” 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン (a 2') とを含む。

なお、(a 1') は、(a 1) の一例であり、(a 2') は、(a 2) の一例である。

[0030] R¹～R⁶は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は水素原子を表す。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0031] R^{1'}～R^{6'} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、R^{1'}～R^{6'} の少なくとも1つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0032] R^{1''}～R^{6''} は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表すが、R^{1''}～R^{6''} の少なくとも1つは、水素原子である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0033] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常1～40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0034] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、ターシャリーブチル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチ

ル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常1~14であり、好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。中でもメチル基が特に好ましい。

[0035] 置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル

基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビスクロブチル基、ビスクロペンチル基、ビスクロヘキシル基、ビスクロヘプチル基、ビスクロオクチル基、ビスクロノニル基、ビスクロデシル基等のビスクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常3～14であり、好ましくは4～10、より好ましくは5～6である。

[0036] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常2～40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0037] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常2～14であり、好ましくは2～10、より好ましくは1～6である。中でも、エテニル基、2-プロペニル基が特に好ましい。

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

[0038] 上述の通り、ポリシロキサン(A1)は、ポリオルガノシロキサン(a1')とポリオルガノシロキサン(a2')を含むが、ポリオルガノシロキサン(a1')に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン(a2')に含まれる水素原子(Si-H基)とが白金族金属系触媒(A2)によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。その結果、硬化膜が形成される。

[0039] ポリオルガノシロキサン(a1')は、Q'単位、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種

を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 1') としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0040] Q' 単位、M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、(Q' 単位とM' 単位)、(D' 単位とM' 単位)、(T' 単位とM' 単位)、(Q' 単位とT' 単位とM' 単位)、が挙げられるが、これらに限定されない。

[0041] また、ポリオルガノシロキサン (a 1') に包含されるポリオルガノシロキサンが2種以上含まれる場合、(Q' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(T' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(Q' 単位とT' 単位とM' 単位)と(T' 単位とM' 単位)との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0042] ポリオルガノシロキサン (a 2') は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 2') としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0043] Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、(M'' 単位とD'' 単位)、(Q'' 単位とM'' 単位)、(Q'' 単位とT'' 単位とM'' 単位)が挙げられるが、これらに限定されない。

[0044] ポリオルガノシロキサン (a 1') は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'} ~ R^{6'} で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは0.1 ~ 50.0モル%、より好ましくは0.5 ~ 30.0モル%であり、残りのR^{1'} ~ R^{6'} はアルキル基とすることができる。

[0045] ポリオルガノシロキサン (a 2') は、そのケイ素原子にアルキル基及び

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

[0046] 成分(A)が(a1)と(a2)とを含む場合、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン(a1)に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン(a2)に含まれるSi-H結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0:0.5～1.0:0.66の範囲である。

[0047] ポリオルガノシロキサン(a1)、ポリオルガノシロキサン(a2)等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常500～1,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは5,000～50,000である。

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

[0048] ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の粘度は、特に限定されないが、それぞれ、通常10～1,000,000(mPa·s)であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは50～1,000(mPa·s)である。なお、ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の粘度は、25℃においてE型回転粘度計で測定した値である。

[0049] ポリオルガノシロキサン(a1)とポリオルガノシロキサン(a2)は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応して膜となる。従って、その硬化

のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0050] 本発明の好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサン成分（A'）とともに、白金族金属系触媒（A2）を含む。

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

[0051] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

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

白金族金属系触媒（A2）の量は、特に限定されないが、通常、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の合計量に対して、1.0～50.0ppmの範囲である。

[0052] ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A3）を含んでもよい。

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

重合抑制剤の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から10000.0ppm以下である。

[0053] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、硬化する成分（A）とともに、剥

離剤成分となる硬化反応を起こさない成分（B）を含んでもよい。このような成分（B）を接着剤組成物に含めることで、無機材料層と接着層との接着力を、無機材料層と半導体基板との接着力よりも小さくしやすくなり、得られる接着層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。

このような成分（B）として、典型的には、ポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

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

[0054] 成分（B）であるポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0055] 成分（B）であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常100,000～2,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは200,000～1,200,000、より好ましくは300,000～900,000である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常1.0～10.0であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは1.5～5.0、より好ましくは2.0～3.0である。なお、重量平均分子量及び分散度は、ポリシロキサンに関する上述の方法で測定することができる。

成分（B）であるポリオルガノシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常1,000～2,000,000 mm²/sである。なお、成分（B）であるポリオルガノシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチスト

ークス (cSt) = mm^2/s である。粘度 (mPa·s) を密度 (g/cm^3) で割って求めることもできる。すなわち、その値は、25℃で測定したE型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度 (mm^2/s) = 粘度 (mPa·s) / 密度 (g/cm^3) という式から算出することができる。

[0056] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものが挙げられる。

[0057] R^{11} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 R^{12} は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

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

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

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

[0058] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものであるが、 D^{10} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

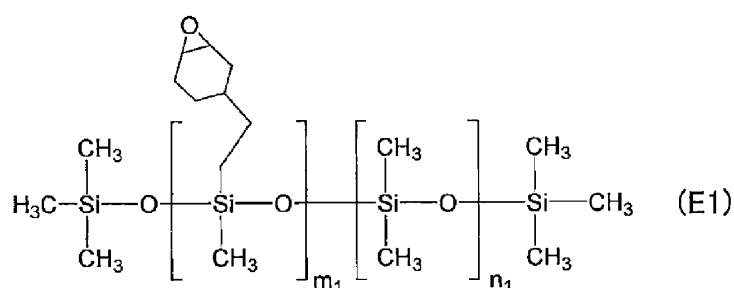
本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{10} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM

単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0059] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましい。また、その重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常1,500～500,000であり、接着剤中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

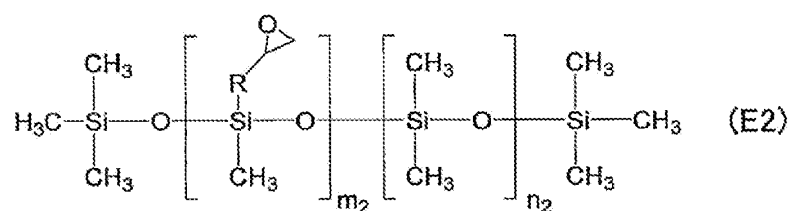
[0060] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(E1)～(E3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0061] [化1]



(m_1 及び n_1 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

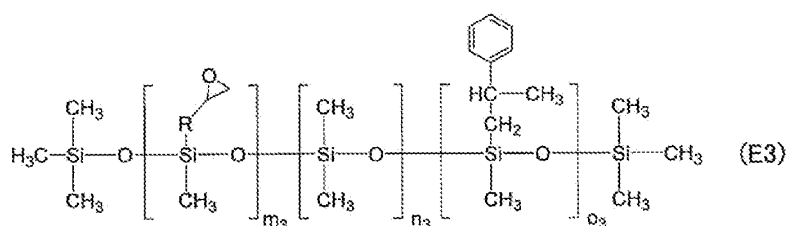
[0062] [化2]



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

[0063]

[化3]



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

[0064] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位) を含むもの、好ましくは $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

[0065] R^{210} 及び R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

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

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

[0066] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{200} 単位又は D^{20} 単位) を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

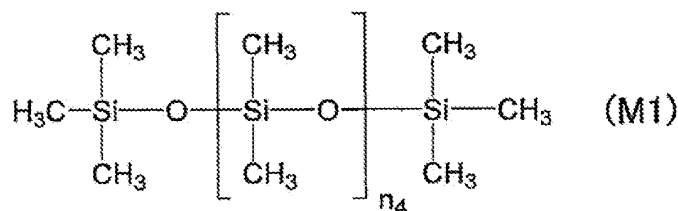
[0067] 本発明のある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、

D²⁰⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0068] 本発明の好ましい態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D²⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0069] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(M1)で表されるものが挙げられるが、これに限定されない。

[0070] [化4]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0071] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{31}\text{R}^{32}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D³⁰単位)を含むものが挙げられる。

[0072] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

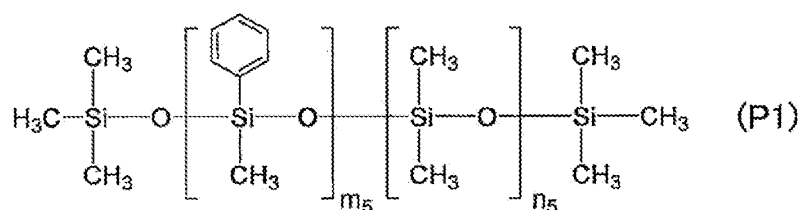
[0073] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位(D³⁰単位)を含むものであるが、D³⁰単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT

単位を含んでもよい。

[0074] 本発明の好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン
の具体例としては、D³⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D³⁰
単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とM単位とを含む
ポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサ
ン、D³⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位
とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とQ単位とM
単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

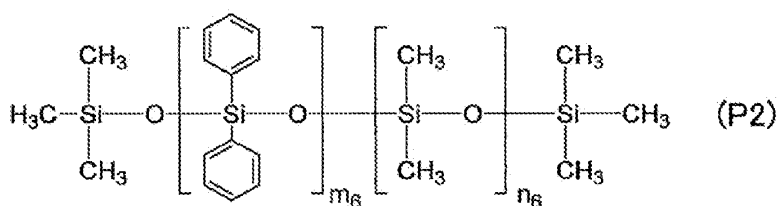
[0075] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（P1）又は
（P2）で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0076] [化5]



（ m_5 及び n_5 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0077] [化6]



（ m_6 及び n_6 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0078] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、硬化する成分
（A）とともに、硬化反応を起こさない成分（B）を含み、より好ましい態
様においては、成分（B）として、ポリオルガノシロキサンが含まれる。

[0079] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分（A）と成分（B）とを、任

意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分（A）と成分（B）との比率は、質量比〔（A）：（B）〕で、好ましくは99.995：0.005～30：70、より好ましくは99.9：0.1～75：25である。

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

[0080] 本発明で用いる接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0081] より具体的には、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0082] 本発明で用いる接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体に対して、10～90質量％程度の範囲である。

[0083] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500～20,000mPa・sであり、好ましくは1,000～5,000mPa・sである。本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

[0084] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分（A）と、用いる場合には成分（B）及び溶媒とを混合することで製造できる。

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

本発明においては、異物を除去する目的で、接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をサブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0085] 本発明の積層体が備える接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常5～500 μm であり、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上、より一層好ましくは30 μm 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは150 μm 以下、より一層好ましくは120 μm 以下、更に好ましくは70 μm 以下である。

[0086] 以下に図を用いて積層体の一例を説明する。

図1は積層体の一例の概略断面図である。

図1の積層体は、バンプ1aを有する半導体基板1と、無機材料層2と、接着層3と、支持基板4とをこの順で有する。

半導体基板1が有するバンプ1aは、支持基板4側に配されている。

無機材料層2は、半導体基板1と支持基板4との間に介在する。無機材料層2は、半導体基板1に接する。そして、無機材料層2は、バンプ1aを覆っている。

接着層3は、無機材料層2と支持基板4との間に介在する。接着層3は、無機材料層2及び支持基板4に接している。

[0087] 本発明の積層体は、例えば、以下の本発明の積層体の製造方法によって好適に製造される。

[0088] （積層体の製造方法）

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

[0089] <無機材料層形成工程>

無機材料層形成工程は、半導体基板のバンプが存在する面上に、無機材料層が形成される工程であれば、特に限定されないが、例えば、上述の無機材料層の説明において挙げた無機材料層の形成方法を含む工程が挙げられる。

[0090] <接着剤塗布層形成工程>

接着剤塗布層形成工程としては、最終的に支持基板と無機材料層と接するような接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程であれば特に制限されず、例えば、無機材料層上又は支持基板上に、接着剤組成物を塗布した後に、加熱（前加熱処理）して、未硬化又は未完全硬化の接着層である接着剤塗布層が形成される方法を含む工程が挙げられる。このようにして、接着剤塗布層が、半導体基板上に形成された無機材料層上に、又は支持基板上に、形成される。

[0091] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピコート法である。なお、別途スピコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

接着剤塗布層の厚さは、積層体中の接着層の厚さ等を考慮して、適宜決定される。

接着剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した接着剤組成物を加熱する。

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

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0092] <接着層形成工程>

接着層形成工程としては、支持基板と接着剤塗布層が接しかつ接着剤塗布層と無機材料層が接した状態で、接着剤塗布層が加熱され、接着層が形成される工程であれば、特に限定されない（後加熱処理）。例えば、無機材料層及び接着剤塗布層が形成された半導体基板と支持基板とを用いて、又は無機材料層が形成された半導体基板と、接着剤塗布層が形成された支持基板とを用いて、2つの層（無機材料層及び接着剤塗布層）を挟み込むように2つの基板（半導体基板及び支持基板）を配することによって、支持基板と接着剤塗布層が接するようにし、かつ接着剤塗布層と無機材料層が接するようにした後、加熱処理を施せばよい。

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

加熱の温度としては、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは120℃以上であり、積層体を構成する各層（支持基板及び半導体基板を含む）の変質を防ぐ観点等から、好ましくは260℃以下である。

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

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0093] <貼り合せ工程>

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

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

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

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

[0094] (半導体基板の製造方法)

本発明の半導体基板の製造方法は、加工工程と、剥離工程と、除去工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む。

[0095] <加工工程>

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

[0096] <<研磨処理>>

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

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

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

[0097] <<貫通電極形成工程>>

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

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

でいてもよい。

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

貫通孔の形成は、例えば、フォトリソグラフィによって行われる。

貫通孔への導電性材料の充填は、例えば、めっき技術によって行われる。

[0098] <剥離工程>

剥離工程としては、加工工程の後に、無機材料層と接着層とが離されることによって、支持基板と加工された半導体基板とが離される工程であれば、特に限定されないが、例えば、鋭部を有する機材で機械的に剥離する方法が挙げられる。具体的には、例えば、鋭部を支持基板と半導体基板との間に挿入することで、無機材料層と接着層とを離す。

剥離工程は、支持基板と半導体基板との剥離に使用されている一般的な剥離装置を用いて行うことができる。

[0099] <除去工程>

除去工程としては、剥離工程の後に、無機材料層が除去される工程であれば、特に限定されないが、例えば、溶解除去が挙げられる。また、除去テープ等を用いて除去を実施してもよい。なお、剥離工程の後に、無機材料層上に接着層の残渣がある場合には、除去工程では、その残渣も除去される。

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

[0100] 本発明で用いる洗浄剤組成物の好適な一例としては、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物が挙げられる。

第四アンモニウム塩は、第四級アンモニウムカチオンと、アニオンとから構成されるものであって、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されるものではない。

このような第四級アンモニウムカチオンとしては、典型的には、テトラ（炭化水素）アンモニウムカチオンが挙げられる。一方、それと対を成すアニ

オンとしては、水酸化物イオン (OH^-) ; フッ素イオン (F^-)、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲンイオン ; テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) ; ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0101] 本発明においては、第四級アンモニウム塩は、好ましくは含ハロゲン第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは含フッ素第四級アンモニウム塩である。

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

[0102] 好ましい一態様においては、含フッ素第四級アンモニウム塩は、フッ化テトラ (炭化水素) アンモニウムである。

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

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

フッ化テトラアルキルアンモニウムの具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム (テトラブチルアンモニウムフルオリドともいう) 等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、フッ化テトラブチルアンモニウムが好ましい。

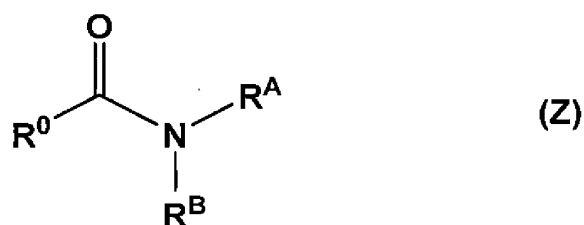
[0103] フッ化テトラ (炭化水素) アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ (炭化水素) アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1 種単独で又は 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

第四級アンモニウム塩の量は、洗浄剤組成物に含まれる溶媒に溶解する限り特に制限されるものではないが、洗浄剤組成物に対して、通常 0.1 ~ 30 質量%である。

[0104] 本発明で用いる洗浄剤組成物が含む溶媒は、この種の用途に用いられ、かつ、前記第四級アンモニウム塩等の塩を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、優れた洗浄性を有する洗浄剤組成物を再現性よく得る観点、第四級アンモニウム塩等の塩を良好に溶解させて、均一性に優れる洗浄剤組成物を得る観点等から、好ましくは、本発明で用いる洗浄剤組成物は、1種又は2種以上のアミド系溶媒を含む。

[0105] アミド系溶媒の好適な一例としては、式（Z）で表される酸アミド誘導体が挙げられる。

[化7]



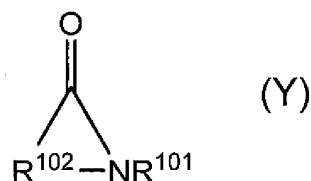
[0106] 式中、 R^0 は、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、エチル基が好ましい。 R^A 及び R^B は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。炭素数1～4のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、 R^A 及び R^B としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0107] 式（Z）で表される酸アミド誘導体としては、N，N-ジメチルプロピオンアミド、N，N-ジエチルプロピオンアミド、N-エチル-N-メチルプロピオンアミド、N，N-ジメチル酪酸アミド、N，N-ジエチル酪酸アミド、N-エチル-N-メチル酪酸アミド、N，N-ジメチルイソ酪酸アミド、N，N-ジエチルイソ酪酸アミド、N-エチル-N-メチルイソ酪酸アミド等が挙げられる。これらのうち、特にN，N-ジメチルプロピオンアミドが好ましい。

[0108] 式（Z）で表される酸アミド誘導体は、対応するカルボン酸エステルとアミンの置換反応によって合成してもよいし、市販品を使用してもよい。

[0109] 好ましいアミド系溶媒の他の一例としては、式（Y）で表されるラクタム化合物が挙げられる。

[化8]



[0110] 式中、 R^{101} は、炭素数1～6のアルキル基を表す。 R^{102} は、炭素数1～6のアルキレン基を表す。

前記式（Y）において、炭素数1～6のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられ、炭素数1～6のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0111] 前記式（Y）で表されるラクタム化合物の具体例としては、 α -ラクタム化合物、 β -ラクタム化合物、 γ -ラクタム化合物、 δ -ラクタム化合物等を挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0112] 本発明の好ましい一態様においては、前記式（Y）で表されるラクタム化合物は、1-アルキル-2-ピロリドン（N-アルキル- γ -ブチロラクタム）を含み、より好ましい一態様においては、N-メチルピロリドン（NMP）又はN-エチルピロリドン（NEP）を含み、より一層好ましい一態様においては、N-メチルピロリドン（NMP）を含む。

[0113] 本発明で用いる洗浄剤組成物は、上述のアミド化合物とは異なる、1種又は2種以上のその他の有機溶媒を含んでもよい。

このようなその他の有機溶媒は、この種の用途に用いられるものであって

、上述のアミド化合物と相溶性がある有機溶媒であれば特に限定されるものではない。

好ましいその他の溶媒としては、アルキレングリコールジアルキルエーテル、芳香族炭化水素化合物が、環状構造含有エーテル化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

上述のアミド化合物とは異なるその他の有機溶媒の量は、洗浄剤組成物に含まれる第四級アンモニウム塩が析出又は分離せず、かつ、上述のアミド化合物と均一に混ざり合う限りにおいて、通常、洗浄剤組成物に含まれる溶媒中 95 質量%以下で適宜決定される。

なお、本発明で用いる洗浄剤組成物は、溶媒として、水を含んでもよいが、基板の腐食等を回避する観点等から、通常、有機溶媒のみが、溶媒として意図して用いられる。なお、この場合において、塩の水和水や、有機溶媒に含まれる微量含まれる水が、洗浄剤組成物に含まれてしまうことまでもが、否定される訳ではない。本発明で用いる洗浄剤組成物の含水量は、通常 5 質量%以下である。

[0114] 積層体の製造と薄化ウエハーの製造とを一連で行う態様の一例を、図 2 A～図 2 I を用いて説明する。

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

まず、バンプ 1 a を有するウエハー 1 を用意する (図 2 A)。

次に、ウエハー 1 のバンプ 1 a が存在する面上に、有機ケイ素化合物 1 1 のプラズマ重合コーティングによって、無機材料層 2 を形成する (図 2 B)。

次に、無機材料層 2 上に、塗布装置 1 2 を用いたスピンコーティングによって接着剤組成物を塗布し、接着剤塗布層 3 a を形成する (図 2 C)。

次に、ウエハー 1 のバンプ 1 a が存在する面と反対側の面に、加熱装置 (ホットプレート) 1 3 を配し、加熱装置 1 3 によって接着剤塗布層 3 a を加熱して、接着剤塗布層 3 a から揮発成分を除去する (図 2 D)。

次に、接着剤塗布層 3 a 上に、支持基板 4 を配する（図 2 E）。

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

図 2 A～図 2 F で示した工程によって、積層体が得られる。

次に、薄化ウエハーの製造の一例を説明する。

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

次に、剥離装置（不図示）を用いて、薄化したウエハー 1 と支持基板 4 とを剥離する（図 2 H）。この際、無機材料層 2 と接着層 3 とが剥離することによって、薄化したウエハー 1 と支持基板 4 とが剥離する。

次に、洗浄装置 1 5 を用いて、洗浄剤組成物 1 6 によって薄化したウエハー 1 上から無機材料層 2 を溶解除去することによって、薄化したウエハー 1 を洗浄する（図 2 I）。

以上によって薄化したウエハー 1 が得られる。

実施例

[0115] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した装置は以下のとおりである。

- [0116] （１）攪拌機：（株）シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
（２）真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック（株）製、オートボンダー
（３）剥離装置：ズースマイクロテック（株）製 マニュアルデボンダー
（４）光学式膜厚計（膜厚測定）：フィルメトリクス（株）製 F-50
（５）高剛性研削盤：（株）東京精密製 HRG300
（６）ダイシングマシン：（株）東京精密製 SS30

(7) 加熱圧着装置：アユミ工業（株）製、張り付け装置

[0117] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

前記攪拌機専用の600mL攪拌容器に、成分(a1)としてポリシロキサン骨格とビニル基とを有するMQ樹脂（ワッカーケミ社製）のp-メンタン溶液（濃度80.6質量%）104.14g、成分(B)として下記式（M1-1）で表されるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名AK1000000、粘度1000000mm²/s）58.11g、並びに溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）34.94g及びn-デカン（三協化学（株）製）6.20gを加え、前記攪拌機で5分間攪拌し混合物（I）を得た。

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

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

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

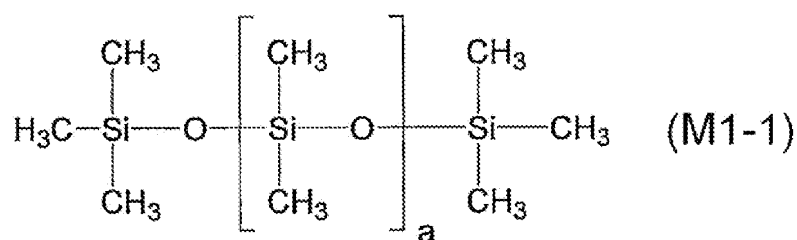
成分(A2)として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.65g及び成分(a1)として粘度1000mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）19.37gを前記攪拌機で5分間攪拌し、混合物（V）を得た。

得られた混合物（V）のうち4.00gを混合物（IV）に加え、前記攪

拌機で5分間攪拌し、混合物（V I）を得た。

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

[0118] [化9]



（式中、aは繰り返し単位数を表す。）

[0119] [2] 洗浄剤組成物の調製

[調製例2]

テトラブチルアンモニウムフルオリド3水和物（関東化学（株）製）6gを、N，N-ジメチルプロピオンアミド94gと混合してよく攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

[0120] [3] 接着性及び剥離性の評価

[3-1]

[実施例1-1]

デバイス側のウエハーとして300mmのシリコンウエハー（厚さ：770μm）の回路面に、CVD法によって、無機材料層としてヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）から誘導されるプラズマポリマー層（厚さ320nm）を形成した。CVDは40W、65mTorr、HMDSO流量15sccmの条件で実施した。プラズマポリマー層上に調製例1で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することによって、プラズマポリマー層上に、得られる積層体中の接着層の厚さが約65μmとなるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、このプラズマポリマー層及び接着剤塗

布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として 300 mm ガラスウエハー（厚さ：700 μm ）とを、プラズマポリマー層及び接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側のウエハーを下にして 200℃で 10 分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23℃、減圧度 1,000 Pa で、100 N の荷重をかけて行った。

[0121] [実施例 1-2]

デバイス側のウエハーとして 300 mm のシリコンウエハー（厚さ：770 μm ）の回路面に、CVD 法によって、無機材料層として HMDSO から誘導されるプラズマポリマー層（厚さ 500 nm）を形成した。CVD は 120 W、65 mTorr、HMDSO 流量 15 sccm の条件で実施した。プラズマポリマー層上に調製例 1 で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、120℃で 1.5 分間加熱（前加熱処理）することによって、プラズマポリマー層上に、得られる積層体中の接着層の厚さが約 65 μm となるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、このプラズマポリマー層及び接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として 300 mm ガラスウエハー（厚さ：700 μm ）とを、プラズマポリマー層及び接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側のウエハーを下にして 200℃で 10 分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23℃、減圧度 1,000 Pa で、100 N の荷重をかけて行った。

[0122] [比較例 1-1]

デバイス側のウエハーとして 300 mm のシリコンウエハー（厚さ：770 μm ）に調製例 1 で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、120℃で 1.5 分間加熱（前加熱処理）することによって、ウエハーの回路面に、得られる積層体中の接着層の厚さが約 65 μm となるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、この接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として300mmガラスウエハー（厚さ：700 μ m）とを、接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側のウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することによって積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000Paで、100Nの荷重をかけて行った。

[0123] [3-2] 接着性及び剥離性の評価

実施例1-1及び実施例1-2で得られた積層体を用いて、接着層の接着性及び剥離性を評価した。

接着性の評価は、ボイドの有無を積層体のガラスウエハー（支持体）側から目視で確認することによって行い、ボイドが確認されない場合は良好とし、ボイドが確認された場合は不良とした。

その結果、実施例1-1及び実施例1-2で得られた各積層体においては、ボイドは確認されなかった。

剥離性の評価は、剥離に要する力を測定し、剥離装置で剥離ができた場合は良好とし、剥離ができなかった場合は不良とした。なお、剥離箇所は、プラズマポリマー層と接着層との間とした。

その結果、実施例1-1及び実施例1-2で得られた各積層体においては、16Nの力で、プラズマポリマー層と接着層との間での良好に剥離できた。

[0124] [3-3] 洗浄性の確認

実施例1-1で得られた積層体から剥離した、プラズマポリマー層付き半導体基板を固定し、ダイシングマシンで4cm×4cmにカットし、4cm角のチップとして切り出した。このチップを、調製例2で得られた洗浄剤組成物9mLに1分間浸漬し、チップ上の接着剤残渣及びプラズマポリマー層の有無を光学顕微鏡、及び光学式膜厚計で確認した。

その結果、チップ上に接着剤残渣及びプラズマポリマー層は確認されず、洗浄剤組成物への浸漬によって良好に除去できることが確認された。

[0125] [4] 高温高圧処理試験用積層体の作成

[4-1] 積層体の作製

[実施例2-1]

デバイス側のウエハーとしてPI TEG 300 mmのシリコンウエハー（厚さ：770 μ m、バンプ直径：0.03 mm、バンプ高さ：0.04 mm、バンプピッチ：0.06×0.1 mm）の回路面に、CVD法によって、無機材料層としてHMDSOから誘導されるプラズマポリマー層（厚さ320 nm）を形成した。CVDは40 W、65 mTorr、HMDSO流量15 sccmの条件で実施した。プラズマポリマー層上に調製例1で得られた接着剤組成物をスピンコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することによって、プラズマポリマー層上に、得られる積層体中の接着層の厚さが約65 μ mとなるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、このプラズマポリマー層及び接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として300 mmガラスウエハー（厚さ：700 μ m）とを、プラズマポリマー層及び接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側のウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することによって積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000 Paで、100 Nの荷重をかけて行った。

得られた積層体のシリコンウエハーを高剛性研削盤で厚さ50 μ mまで薄化した後、薄化したシリコンウエハー側を下にダイシングテープ（日東電工（株）製、DU-300）に貼り付け、固定した。

固定した積層体をダイシングマシンで4 cm×4 cmにカットし、高温高圧処理試験に用いる4 cm角の積層体のチップとして切り出した。

[0126] [実施例2-2]

デバイス側のウエハーとしてPI TEG 300 mmのシリコンウエハー（厚さ：770 μ m、バンプ直径：0.03 mm、バンプ高さ：0.04 mm、バンプピッチ：0.06×0.1 mm）の回路面に、CVD法によって

、無機材料層としてHMDSOから誘導されるプラズマポリマー層（厚さ500nm）を形成した。CVDは120W、65mTorr、HMDSO流量15sccmの条件で実施した。プラズマポリマー層上に調製例1で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することによって、プラズマポリマー層上に、得られる積層体中の接着層の厚さが約65μmとなるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、このプラズマポリマー層及び接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として300mmガラスウエハー（厚さ：700μm）とを、プラズマポリマー層及び接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側のウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することによって積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000Paで、100Nの荷重をかけて行った。

得られた積層体のシリコンウエハーを高剛性研削盤で厚さ50μmまで薄化した後、薄化したシリコンウエハー側を下にダイシングテープ（日東電工（株）製、DU-300）に貼り付け、固定した。

固定した積層体をダイシングマシンで4cm×4cmにカットし、高温高圧処理試験に用いる4cm角の積層体のチップとして切り出した。

[0127] [比較例2-1]

デバイス側のウエハーとしてPI-TEG300mmのシリコンウエハー（厚さ：770μm、バンプ直径：0.03mm、バンプ高さ：0.04mm、バンプピッチ：0.06×0.1mm）に、調製例1で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することによって、ウエハーの回路面に、得られる積層体中の接着層の厚さが約65μmとなるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、この接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、キャリア側のウエハー（支持体）として300mmガラスウエハー（厚さ：700μm）とを、接着剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホッ

トプレート上でデバイス側のウェハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することによって積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000Paで、100Nの荷重をかけて行った。

得られた積層体のシリコンウェハーを高剛性研削盤で厚さ50μmまで薄化した後、薄化したシリコンウェハー側を下にダイシングテープ（日東電工（株）製、DU-300）に貼り付け、固定した。

固定した積層体をダイシングマシンで4cm×4cmにカットし、高温高圧処理試験に用いる4cm角の積層体のチップとして切り出した。

[0128] [5] 高温高圧処理試験

加熱圧着装置を用いて、実施例2-1、実施例2-2、及び比較例2-1で得られた各積層体のチップに高温高圧処理を施した。処理は次の手順で行った。

60℃に設定したステージ上に積層体のチップのガラスウェハー（支持基板）を下にして置き、温度270℃、圧力160N/cm²及び処理時間20秒間の加熱圧着条件で、シリコンウェハー（半導体基板）側から、シリコンウェハー及びガラスウェハーの垂直方向に圧力を加えつつ、加熱した。

処理後の各積層体のシリコンウェハーの状況を支持基板であるガラスウェハー越しに光学顕微鏡を用いて観察し、バンプ変形の有無を目視で確認した。1つの積層体のチップ中のバンプは5044個存在しており、変形したバンプの数が200個以下の場合を良好、200個超の場合を不良とした。結果を表1に示す。

[0129] [表1]

	バンプ変形
実施例2-1	良好
実施例2-2	良好
比較例2-1	不良

[0130] 表1に示される通り、HMDSOから誘導されるプラズマポリマー層を無機材料層として備える積層体については、高温高圧処理によって引き起こさ

れるバンプ変形を抑制できた。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明によれば、半導体基板と支持基板との間に介在する層数を抑えつつ、バンプが変形することを抑制できるため、加工された半導体基板の製造に有用である。

符号の説明

- [0132]
- 1 ウエハー
 - 1 a バンプ
 - 2 無機材料層
 - 3 接着層
 - 3 a 接着剤塗布層
 - 4 支持基板
 - 1 1 有機ケイ素化合物
 - 1 2 塗布装置
 - 1 3 加熱装置
 - 1 4 加熱装置
 - 1 5 洗浄装置
 - 1 6 洗浄剤組成物

請求の範囲

- [請求項1] 支持基板と、
 前記支持基板側にバンプを有する半導体基板と、
 前記支持基板と前記半導体基板との間に介在し、かつ前記半導体基板に接する無機材料層と、
 前記支持基板と前記無機材料層との間に介在し、かつ前記支持基板及び前記無機材料層に接する接着層と、
 を有する積層体であって、
 前記積層体が、前記積層体における前記半導体基板の加工後に前記支持基板と前記半導体基板とが離される用途に用いられ、
 前記支持基板と前記半導体基板とが離される際の、前記無機材料層と前記接着層との接着力が、前記無機材料層と前記半導体基板との接着力よりも小さい、積層体。
- [請求項2] 前記接着層が、接着剤組成物から形成される層である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記接着剤組成物が、ポリオルガノシロキサンを含有する請求項2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記接着剤組成物が、硬化する成分（A）と、硬化反応を起こさない成分（B）としての前記ポリオルガノシロキサンとを含有する請求項3に記載の積層体。
- [請求項5] 前記成分（A）が、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分である請求項4に記載の積層体。
- [請求項6] 前記成分（A）が、
 ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、
 Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、
 白金族金属系触媒（A2）と、
 を含有する、請求項4又は5に記載の積層体。

- [請求項7] 前記成分（B）が、変性されていてもよいポリジメチルシロキサンである請求項4～6のいずれかに記載の積層体。
- [請求項8] 前記無機材料層が、前記半導体基板上に有機ケイ素化合物をプラズマ重合して得られる層である、請求項1～7のいずれかに記載の積層体。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の積層体における前記半導体基板が加工される工程と、
前記無機材料層と前記接着層とが離されることによって、前記支持基板と加工された前記半導体基板とが離される工程と、
前記無機材料層が除去される工程と、
を含む、半導体基板の製造方法。
- [請求項10] 前記加工される工程が、前記半導体基板の前記バンプが存在する面と反対側の面を研磨し、前記半導体基板を薄くする処理を含む、請求項9に記載の半導体基板の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～8のいずれかに記載の積層体を製造する、積層体の製造方法であって、
前記半導体基板の前記バンプが存在する面上に、前記無機材料層が形成される工程と、
前記無機材料層上に、前記接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程と、
前記支持基板と前記接着剤塗布層が接しかつ前記接着剤塗布層と前記無機材料層が接した状態で、前記接着剤塗布層が加熱され、前記接着層が形成される工程と、
を含む、積層体の製造方法。