

明 細 書

発明の名称：

半導体用の膜を形成するための組成物、積層体及び基板積層体

技術分野

[0001] 本開示は、半導体用の膜を形成するための組成物、積層体及び基板積層体に関する。

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）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）を積層する方法としては、基板同士の直接接合方法、接合材料を用いる方法等が提案されている（例えば、特開平４－１３２２５８号公報、特開２０１０－２２６０６０号公報、及び特開２０１６－４７８９５号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 接合材料を用いて半導体基板同士を接合する場合、半導体基板の表面に樹脂を塗布し、次いで乾燥、加熱等することで接合層を形成し、接合層を介して半導体基板同士を接合することが想定される。このとき、接合層が形成された半導体基板にて接合層の熱膨張率と半導体基板の熱膨張率との差異等に起因する反りが発生しやすい。発生した反りが大きいと、半導体基板同士の接合時に位置ずれが生じるおそれがある。

[0004] 接合材料を用いて半導体基板同士を接合した場合、接合材料から形成される接合層の密着性が低いと接合後に半導体基板の剥離が生じたり、半導体基板の位置ずれが生じたりしやすくなる。

[0005] 以上の点から、半導体用の膜を形成するための組成物を用いて半導体基板

等の基板に接合層を形成した際に基板の反りを抑制でき、さらに、基板同士の接合強度が高いことが望ましい。

本発明の一態様は、上記に鑑みてなされたものであり、基板に接合層を形成した際に基板の反りを抑制でき、かつ基板同士の接合強度が高い接合層を形成可能な半導体用の膜を形成するための組成物、並びにこの半導体用の膜を形成するための組成物を用いて形成される積層体及び基板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

[0006] 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。

<1> 1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方、ケイ素原子並びに前記ケイ素原子に結合する非極性基を含み、1級アミノ基及び2級アミノ基の合計が2つ以上であり、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si ≥ 1.8 の関係を満たす線形のシロキサン化合物（A）と、

1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方並びにケイ素原子を含み、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si < 1.8 の関係を満たすシラン化合物（B）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つ以上含み、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2000以下である架橋剤（C）と、

を含む、半導体用の膜を形成するための組成物。

<2> 前記シラン化合物（B）の重量平均分子量は、130以上10000以下である<1>に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

<3> 半導体用の膜を形成するための組成物中に含まれるアミノ基を有する成分のアミノ基の合計数に対する前記架橋剤（C）中の $-C(=O)OX$ 基の数の比率である $COOX/アミノ基$ は、0.1以上5.0以下である<1>又は<2>に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

<4> 前記シラン化合物（B）の含有量に対する前記シロキサン化合物（A）の含有量の比率であるシロキサン化合物（A）／シラン化合物（B）がモル比で0.01以上100以下である<1>～<3>のいずれか1つに記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

<5> 前記シロキサン化合物（A）の重量平均分子量は、200以上2000以下である<1>～<4>のいずれか1つに記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

<6> 前記架橋剤（C）は、前記3つ以上の-C（=O）OX基において、少なくとも1つのXが炭素数1以上6以下のアルキル基である、<1>～<5>のいずれか1つに記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

<7> 前記シロキサン化合物（A）の主鎖の両末端がそれぞれ独立に1級アミノ基又は2級アミノ基である<1>～<6>のいずれか1つに記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

<8> 前記シロキサン化合物（A）では、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si $\geq$ 2.0の関係を満たす<1>～<7>のいずれか1つに記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

<9> <1>～<8>のいずれか1つに記載の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、基板と、が積層されてなる積層体。

<10> 第1の基板と、<1>～<8>のいずれか1つに記載の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、第2の基板と、がこの順に積層されてなる基板積層体。

<11> 第1の基板と、<1>～<8>のいずれか1つに記載の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、第2の基板と、がこの順に積層されてなる第1の積層領域と、第1の基板と、電極と、第2の基板と、がこの順に積層されてなる第2の積層領域と、を備え、積層方向と直交する面方向に、少なくとも1つの第1の積層領域と、少なくとも1つの第2の積層領域とが配置されてなる基板積層体。

<12> 前記第1の積層領域が、前記積層方向に2層以上積層され、かつ、前記第2の積層領域が、積層方向に2層以上積層されている、<11>に記載の基板積層体。

<13> 前記第1の基板及び前記第2の基板の少なくとも一方は、Si、Ga、Ge及びAsからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む半導体基板である、<10>~<12>のいずれか1つに記載の基板積層体。

発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、基板に接合層を形成した際に基板の反りを抑制でき、かつ基板同士の接合強度が高い接合層を形成可能な半導体用の膜を形成するための組成物、並びにこの半導体用の膜を形成するための組成物を用いて形成される積層体及び基板積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 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。

[0009] [半導体用の膜を形成するための組成物]

本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方、ケイ素原子並びに前記ケイ素原子に結合する非

極性基を含み、1級アミノ基及び2級アミノ基の合計が2つ以上であり、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si ≥ 1 、8の関係を満たす線形のシロキサン化合物（A）（以下、単に「シロキサン化合物（A）」とも称する。）と、1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方並びにケイ素原子を含み、前記ケイ素原子に対する前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si < 1 、8の関係を満たすシラン化合物（B）（以下、単に「シラン化合物（B）」とも称する。）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つ以上含み、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2000以下である架橋剤（C）（以下、単に「架橋剤（C）」とも称する。）と、を含む。

[0010] 本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、前述のシロキサン化合物（A）、シラン化合物（B）及び架橋剤（C）を含む。これにより、半導体用の膜を形成するための組成物を半導体基板等の基板に付与して基板上に半導体用の膜を形成するための組成物から接合層を形成した際に基板の反りを抑制でき、さらに、基板同士の接合強度が高い。接合層を形成した際に基板の反りを抑制できることで、例えば、基板同士の接合時の位置ずれを抑制することができる。

[0011] （シロキサン化合物（A））

本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方、ケイ素原子並びに前記ケイ素原子に結合する非極性基を含み、1級アミノ基及び2級アミノ基の合計が2以上であり、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si ≥ 1 、8の関係を満たす線形のシロキサン化合物（A）を含む。

本開示において、線形のシロキサン化合物は、シロキサン結合（Si—O—Si結合）が直鎖上に存在することを意味し、分岐状シロキサン構造、環

状シロキサン構造、かご状シロキサン構造等をいずれも含まない化合物を意味する。

シロキサン化合物（A）が線形のシロキサン化合物であることにより、後述の架橋剤（C）との反応にて形成される接合層にてシロキサン化合物（A）が柔軟骨格の形成に寄与し、接合層の柔軟性が向上することにより、基板の反りがより好適に抑制される。

シロキサン化合物（A）に含まれる前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si ≥ 1.8 とは、ケイ素原子の数に対する前記ケイ素原子に結合する非極性基の数の関係が（非極性基）／Si ≥ 1.8 であることを示す。

[0012] さらに、シロキサン化合物（A）が（非極性基）／Si ≥ 1.8 の関係を満たすことは、ケイ素原子に結合する非極性基が所定量以上であることを意味する。これにより、後述の架橋剤（C）との反応にて形成される接合層において非極性基が架橋密度の低下に寄与し、接合層の柔軟性が向上することにより、基板の反りが抑制される。

[0013] シロキサン化合物（A）は、1級アミノ基（ -NH_2 基）及び2級アミノ基（例えば、 -NHR^a 基；ここで、 R^a はアルキル基を表す）の少なくとも一方を含み、1級アミノ基及び2級アミノ基の合計が2つ以上である。シロキサン化合物（A）において、1級アミノ基及び2級アミノ基の合計は、2つ以上4つ以下であることが好ましく、2つ又は3つであることがより好ましく、2つであることがさらに好ましい。

[0014] シロキサン化合物（A）は、1級アミノ基及び2級アミノ基以外のアミノ基である3級アミノ基（例えば、 $\text{-NR}^b\text{R}^c$ 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）を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

[0015] シロキサン化合物（A）の重量平均分子量は、例えば、200以上2000以下である。より柔軟な構造にしやすい観点から、下限は200以上が好ましく、230以上がより好ましく、240以上であることがさらに好

ましい。組成物を用いて被膜を形成させやすくする観点から、上限は1500以下が好ましく、1000以下がより好ましく、800以下がさらに好ましい。

[0016] 本開示において、重量平均分子量は、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。

[0017] シロキサン化合物(A)はケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で(非極性基)/Si $\geq$ 1.8の関係を満たす。ここで、ケイ素原子に結合する非極性基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が好ましく、アリール基としてはフェニル基等が好ましく、アラルキル基としてはベンジル基等が好ましい。

なお、本開示において、非極性基であるアルキル基、アリール基、アラルキル基等の一部がヒドロキシ基、アミノ基等の極性基で置換された構造は、非極性基には分類されない。シロキサン結合(-Si-O-Si-)はシロキサン化合物(A)のケイ素原子に結合している極性基にも非極性基にも分類されない。

[0018] シロキサン化合物(A)では、後述の架橋剤(C)との反応にて形成される接合層にて非極性基が架橋密度の低下に寄与して基板の反りをより好適に抑制する観点から、(非極性基)/Si $\geq$ 2.0であることが好ましい。

なお、(非極性基)/Siの上限は、例えば、(非極性基)/Si $\leq$ 2.5であってもよく、(非極性基)/Si $\leq$ 2.0であってもよい。

一例として、(非極性基) / Si = 2.0であってもよい。

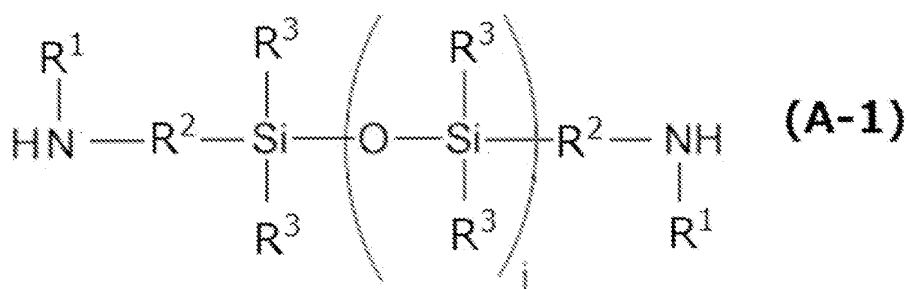
[0019] 以下、シロキサン化合物(A)に含まれ、1級アミノ基又は2級アミノ基であるアミノ基を「特定のアミノ基」とも称する。特定のアミノ基を含むシロキサン化合物(A)としては、例えば、1級アミノ基を2つ以上含み、かつ2級アミノ基を含まない化合物、1級アミノ基を含まず、かつ2級アミノ基を2つ以上含む化合物、1級アミノ基及び2級アミノ基を両方とも少なくとも1つ含む化合物が挙げられる。

[0020] シロキサン化合物(A)は、後述の架橋剤(C)との反応による架橋密度の上昇を抑制し、基板の反りの抑制に好適に寄与する柔軟骨格を有する接合層を好適に形成する観点から、主鎖中に2つ以上の特定のアミノ基を含むことが好ましく、主鎖中に2つの特定のアミノ基を含むことがより好ましく、主鎖の両末端がそれぞれ独立に1級アミノ基又は2級アミノ基であることがさらに好ましく、主鎖の両末端が1級アミノ基であることが特に好ましい。

[0021] シロキサン化合物(A)は、主鎖にアミノ基が2つあることが好ましく、基板の反りの抑制に好適に寄与する柔軟骨格を有する接合層を好適に形成する観点から、側鎖での特定のアミノ基の数は1つ以下であることが好ましく、側鎖に特定のアミノ基を含まないことが好ましい。

[0022] シロキサン化合物(A)は、例えば、下記一般式(A-1)で表される化合物であってもよい。

[0023] [化1]



[0024] 一般式(A-1)中、R¹はそれぞれ独立に水素原子又は置換されていても

よいアルキル基を表し、 R^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、 R^3 はそれぞれ独立に非極性基を表し、 j は1以上10以下の整数を表す。

R^1 におけるアルキル基の置換基としては、それぞれ独立に、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。

[0025] 一般式(A-1)中、 R^1 は水素原子であることが好ましい。

一般式(A-1)中、 R^2 における2価の連結基としては、それぞれ独立に、アルキレン基、アルキレン基中の水素原子が他の原子、官能基等に置換されてなる2価の連結基、アルキレン基中のメチレン基が-NH-に置換されてなる2価の連結基等が挙げられる。2価の連結基における炭素数は、例えば、1~20であることが好ましく、2~10であることが好ましく、3~5であることがさらに好ましい。

一般式(A-1)中、 R^3 における非極性基としては、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が好ましく、アリール基としてはフェニル基等が好ましく、アラルキル基としてはベンジル基等が好ましい。

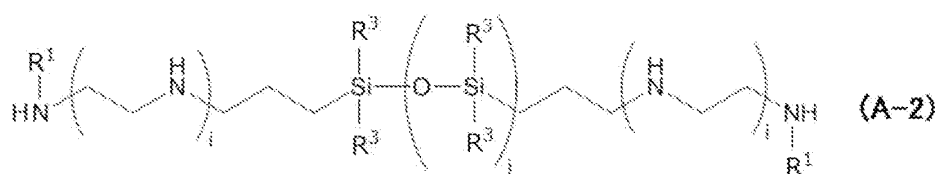
一般式(A-1)中、 j は、1以上10以下であり、基板の反りの抑制に好適に寄与する柔軟骨格を有する接合層を好適に形成する観点から、 j の下限は1以上であることが好ましい。相分離の少ない均一な被膜として形成させやすくする観点から、 j の上限は、10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましく、3以下であることがさらに好ましい。

[0026] シロキサン化合物(A)は、最長直鎖(水素原子は除く)の原子数は、例えば、7以上、50以下であることが好ましい。基板の反りの抑制に好適に寄与する柔軟骨格を有する接合層を好適に形成する観点から、最長直鎖(水素原子は除く)の原子数が8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましい。相分離の少ない均一な被膜として形成させやすくする観点から、最長直鎖(水素原子は除く)の原子数の上限は、30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

一般式 (A-1) の場合、 R^1 がアルキル基であるときの最長直鎖は、 $R^1 - N - R^2 - Si - (O - Si)_j - R^2 - N - R^1$ の原子の数であり、 R^1 が水素原子であるときの最長直鎖は、 $N - R^2 - Si - (O - Si)_j - R^2 - N$ の原子の数である。

[0027] シロキサン化合物 (A) は、例えば、下記一般式 (A-2) で表される化合物であってもよい。

[0028] [化2]



[0029] 一般式 (A-2) 中、 R^1 はそれぞれ独立に水素原子又は置換されていてもよいアルキル基を表し、 R^3 はそれぞれ独立に非極性基を表し、 i は 0 ~ 4 の整数を表し、 j は 1 以上 10 以下の整数を表す。

[0030] 一般式 (A-2) 中、 i は、それぞれ独立に、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 又は 1 であることがより好ましく、0 であることがさらに好ましい。

一般式 (A-2) 中の R^1 、 R^3 及び j の好ましい態様は、一般式 (A-1) 中の R^1 、 R^3 及び j の好ましい態様と同様である。

[0031] シロキサン化合物 (A) 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 (一般式 (A-2) において、 R^1 は水素原子、 R^3 はメチル基、 $i = 0$ 、 $j = 1$)、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 (一般式 (A-2) において、 R^1 は水素原子、 R^3 はメチル基、 $i = 1$ 、 $j = 1$) が挙げられる。

シロキサン化合物 (A) 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。

[0032] (シラン化合物 (B))

本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、1 級アミノ基及び 2 級

アミノ基の少なくとも一方並びにケイ素原子を含み、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si < 1.8 の関係を満たすシラン化合物（B）を含む。

シラン化合物（B）に含まれる前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si < 1.8 とは、ケイ素原子の数と、前記ケイ素原子に結合する非極性基の数の関係が（非極性基）／Si < 1.8 であることを示す。

[0033] シラン化合物（B）が（非極性基）／Si < 1.8 の関係を満たすことは、ケイ素原子に結合する非極性基が所定量よりも少ないことを意味する。これにより、後述の架橋剤（C）との反応にて形成される接合層は、ガラス転移温度が向上して耐熱性に優れる。

即ち、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物が、シラン化合物（B）を含むことにより、基板に接合層を形成した際に基板の反りの抑制、基板同士の接合強度が高い接合層の形成、及びガラス転移温度の向上による耐熱性という3つの特性を高いレベルで達成することができる。

[0034] シラン化合物（B）は、1級アミノ基（ -NH_2 基）及び2級アミノ基（例えば、 -NHR^a 基；ここで、 R^a はアルキル基を表す）の少なくとも一方を含む。

シラン化合物（B）での1級アミノ基及び2級アミノ基の合計は1つ以上であれば特に限定されず、例えば、後述の架橋剤（C）との反応による架橋密度上昇を抑制する観点から、1つ又は2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。

[0035] シラン化合物（B）は、1級アミノ基及び2級アミノ基以外のアミノ基である3級アミノ基（例えば、 $\text{-NR}^b\text{R}^c$ 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）を含んでいてもよく、含まなくてもよい。

[0036] シラン化合物（B）におけるケイ素原子の数は1以上であれば特に限定されず、例えば、1又は2であってもよく、1であってもよい。

[0037] シラン化合物（B）の重量平均分子量は、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以下であることがさらに好ましい。

[0038] シラン化合物(B)はケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で(非極性基)/Si<1.8の関係を満たす。ここで、ケイ素原子に結合する非極性基としては、シロキサン化合物(A)における非極性基と同様である。

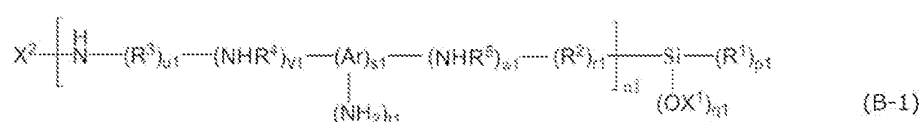
[0039] シラン化合物(B)では、耐熱性をより向上させる観点から、(非極性基)/Si≤1.5であることが好ましく、(非極性基)/Si≤1.0であることがより好ましい。

なお、(非極性基)/Siの下限は特に限定されず、例えば、(非極性基)/Si≥0であってもよい。組成物を安定させやすくし、ゲル化し難くするため、(非極性基)/Si≥0.5であることが好ましく、(非極性基)/Si≥0.8であることがより好ましい。

[0040] シラン化合物(B)は、接合層の耐熱性をより向上させる観点から、ケイ素原子に極性基が結合していることが好ましい。ケイ素原子に極性基が結合していることで、極性基が加水分解、脱水縮合等することによりシロキサン結合(-Si-O-Si)が形成され、膜の架橋性が高まることで耐熱性(ガラス転移温度)を向上できる。極性基としては、加水分解によりヒドロキシ基になり得る官能基が挙げられ、具体的にはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~5のアルコキシ基等が挙げられる。シロキサン結合(-Si-O-Si)はシラン化合物(B)のケイ素原子に結合している極性基にも非極性基にも分類されない。

[0041] シラン化合物(B)は、例えば、下記一般式(B-1)で表される化合物であってもよい。

[0042] [化3]



[0043] 一般式 (B-1) 中、 R^1 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。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、置換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し、置換されていてもよい炭素数1～12のアルキレン基は、骨格にカルボニル基、エーテル基等をさらに含んでもよい。 R^4 及び R^5 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。 A_r は2価又は3価の芳香環を表す。 X^1 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。 X^2 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されていてもよい炭素数1～5のアルキル基を表し、置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基は、骨格にカルボニル基、エーテル基等をさらに含んでもよい。複数の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X^1 は同じであっても異なってもよい。

一般式 (B-1) 中、 p_1 は0又は1を表し、 q_1 は2又は3を表す。但し、 $p_1 + q_1 = 3$ である。 n_1 は1～3の整数を表し、 r_1 、 s_1 、 t_1 、 u_1 、 v_1 及び w_1 はそれぞれ独立に0又は1を表す。

[0044] 一般式 (B-1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X^1 、 X^2 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

げられる。 X^2 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。

n_1 は1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。 s_1 、 t_1 、 v_1 及び w_1 は0であることが好ましい。

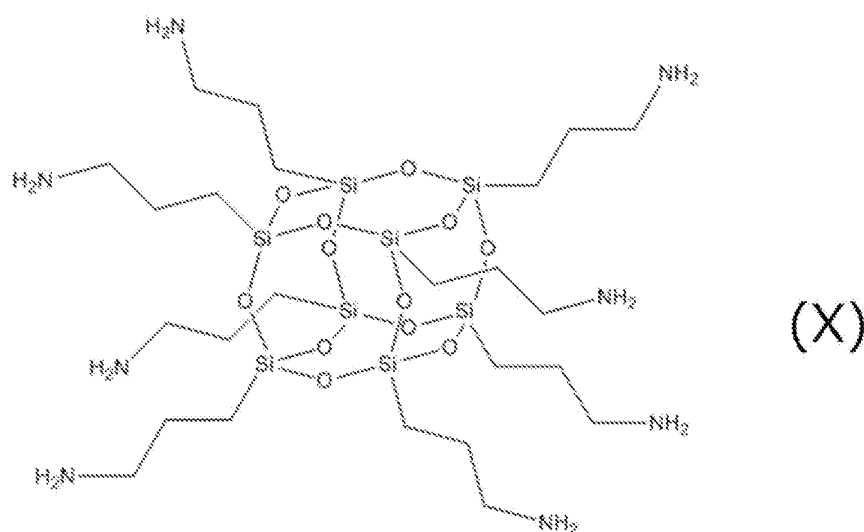
[0045] シラン化合物 (B) の具体例としては、例えば、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-

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、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、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-ジメトキシー-1, 6-ジアザ-2-シラシクロオクタン、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、及びこれらの加水分解物；3-アミノプロピルジヒドロキシメチルシラン、3-アミノプロピルトリヒドロキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリヒドロキシシラン等が挙げられる。

シラン化合物（Ｂ）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。

[0046] シラン化合物（Ｂ）は、例えば、分岐状シロキサン構造を含む重合体、環状シロキサン構造を含む重合体、かご状シロキサン構造を含む重合体等であってもよい。かご状シロキサン構造は、例えば、下記式（Ｘ）で表される。

[0047] [化4]



[0048] 本開示の半導体用の膜を形成するための組成物がシラン化合物（Ｂ）を含む場合、シラン化合物（Ｂ）に対するシロキサン化合物（Ａ）の比率であるシロキサン化合物（Ａ）／シラン化合物（Ｂ）は、接合層としたときの基板の反りの抑制及び接合強度のバランスの観点から、モル比で、０．０１～１００であることが好ましく、０．０５～２０であることがより好ましく、０．１～１０であることがさらに好ましい。基板の反りをより好適に抑制する観点から、シロキサン化合物（Ａ）／シラン化合物（Ｂ）の下限は、モル比で、０．０１以上であることが好ましく、０．０５以上であることがより好ましく、０．１以上であることがさらに好ましく、１より大きいことが特に好ましい。接合強度又はガラス転移温度をより向上させる観点から、シロキ

サン化合物（A）／シラン化合物（B）の上限は、モル比で、100以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましく、5以下であることが特に好ましい。

[0049]（架橋剤（C））

本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、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つ以上含み、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2000以下である架橋剤（C）を含む。

[0050] 本開示の組成物を部材に塗布して膜を形成する際、凝集体及びピットが少なく、平滑性の高い膜が得られる観点から、架橋剤（C）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つ以上含む化合物であり、分子内に $-C(=O)OX$ 基を3つ以上6つ以下含む化合物であってもよく、分子内に $-C(=O)OX$ 基を3つ又は4つ含む化合物であってもよい。耐熱性を高くする観点から、架橋剤（C）は、分子内に $-C(=O)OX$ 基を4つ以上6つ以下含む化合物であることが好ましい。吸湿量を少なくし、アウトガス量を少なくする観点から、架橋剤（C）は、分子内に $-C(=O)OX$ 基を4つ含む化合物であることが好ましい。

[0051] 架橋剤（C）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、架橋剤（C）の分子内に含まれる複数の $-C(=O)OX$ 基中のXは互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0052] 架橋剤（C）は、分子内にXが水素原子である $-C(=O)OH$ 基を1つ以上6つ以下含む化合物であり、分子内に $-C(=O)OH$ 基を1つ以上4つ以下含む化合物であることが好ましく、分子内に $-C(=O)OH$ 基を2

つ以上4つ以下含む化合物であることがより好ましく、分子内に $-C(=O)$ OH基を2つ又は3つ含む化合物であることがさらに好ましい。

[0053] 架橋剤(C)は、重量平均分子量が200以上2000以下の化合物である。架橋剤(C)の重量平均分子量は、200以上1000以下であることが好ましく、200以上600以下であることがより好ましく、200以上400以下であることがさらに好ましい。

[0054] 架橋剤(C)は、分子内に環構造を含むことが好ましい。環構造としては、脂環構造、芳香環構造等が挙げられる。また、架橋剤(C)は、分子内に複数の環構造を含んでいてもよく、複数の環構造は、互いに同じであっても異なってもよい。

[0055] 架橋剤(C)が分子内に含む環構造が脂環構造である場合の脂環構造としては、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、シクロオクタン環等の飽和脂環構造；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、シクロオクテン環等の不飽和脂環構造が挙げられる。

[0056] 架橋剤(C)が分子内に含む環構造が芳香環構造である場合の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、ペリレン環等のベンゼン系芳香環、ピリジン環、チオフェン環等の芳香族複素環、インデン環、アズレン環等の非ベンゼン系芳香環等が挙げられる。

[0057] 架橋剤(C)が分子内に含む環構造としては、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、半導体用の膜を形成するための組成物から得られる接合層の耐熱性をより高める観点から、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。

- [0058] 前述したように、架橋剤 (C) は、分子内に複数の環構造を含んでいてもよく、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等を含んでいてもよい。
- [0059] 架橋剤 (C) は、分子内にフッ素原子を含むことが好ましく、分子内に 1 つ以上 6 つ以下のフッ素原子を含む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含むことがさらに好ましい。例えば、架橋剤 (C) は、分子内にフルオロアルキル基を含んでいてもよく、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含んでいてもよい。
- [0060] さらに、架橋剤 (C) 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等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等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 ($-C(=O)OH$ 基) を含み、かつ、3 つ以上の $-C(=O)OX$ 基において、少なくとも一つの X が炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基 (すなわち、エステル結合を含む) である化合物である。本開示の半導体用の膜を形成するための組成物では、架橋剤 (C) がカルボン酸エステル化合物であることにより、組成物中におけるシロキサン化合物 (A)、シラン化合物 (B) 等と架橋剤 (C) 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、かつ平滑性に優れる接合層の形成、接合層の厚さの調整等が容易となる傾向にある。
- [0061] 前記カルボン酸化合物としては、 $-C(=O)OH$ 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、 $-C(=O)OH$ 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。
- [0062] 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 ($-C(=O)OH$ 基) を 1 つ以上 3 つ以下含み、かつエステル結合を 1 つ以上 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 1 つ又は 2

つ含み、かつエステル結合を1つ又は2つ含む化合物であることがより好ましい。

- [0063] 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、ブチル基等が好ましく、組成物中におけるシロキサン化合物(A)、シラン化合物(B)等と架橋剤(C)との会合による凝集をより抑制する観点から、エチル基又はプロピル基であることが好ましい。
- [0064] 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、3, 4'-ビフタル酸、P-フェニレンビス(トリメリテート酸)、ベンゼンペンタカルボン酸、メリ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-ジニル)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

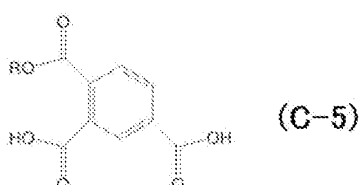
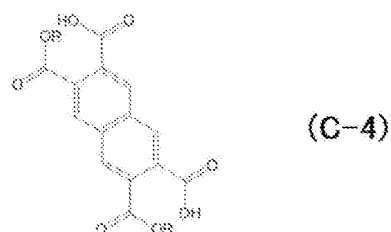
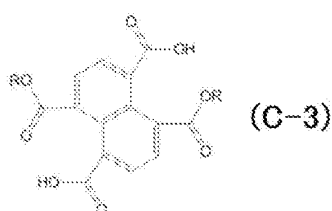
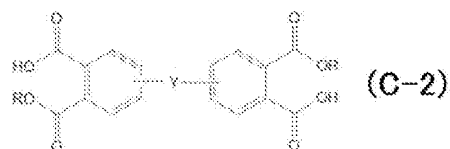
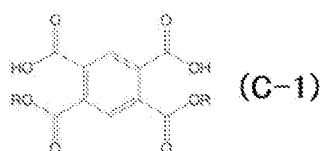
)、4,4'-(オキシビス(4,1-フェニレン))ビス(オキシ)ジフタル

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。

[0065] 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(C-1)~(C-5)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。

[0066]

[化5]



[0067] 一般式 (C-1) ~ (C-5) における R は、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。

一般式 (C-2) における Y は、単結合、O、C=O、又は C(CF₃)₂ であり、接合層の接合強度の観点から、好ましくは、O、C=O、又は C(CF₃)₂ である。

カルボン酸エステル化合物としては、形成される半導体用膜の表面をより平滑にしやすいするため、一般式 (C-2) で表されるハーフエステル化された化合物あることが好ましく、一般式 (C-2) における Y が O であるハーフエステル化された化合物であることがさらに好ましい。

[0068] 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。

[0069] 半導体用の膜を形成するための組成物中における架橋剤（C）の含有量は、特に制限されない。例えば、半導体用の膜を形成するための組成物に含まれるアミノ基を有する成

分のアミノ基の合計数に対する架橋剤（C）中の $-C(=O)OX$ 基の数の比率である $COOX/アミノ基$ は、0.1以上5.0以下であることが好ましく、0.1以上3.0以下であることがより好ましく、0.3以上2.5以下であることがさらに好ましく、0.4以上2.2以下であることが特に好ましい。 $COOX/アミノ基$ が0.1以上5.0以下であることにより、半導体用の膜を形成するための組成物の加熱処理後にシロキサン化合物（A）等のアミノ基を有する成分と架橋剤（C）との間にアミド、アミドイミド、イミド等の架橋構造を有し、耐熱性及び絶縁性により優れた接合層を好適に製造することができる。

なお、 $COOX/アミノ基$ におけるアミノ基は、 $-C(=O)OH$ 基と反応し得るアミノ基を意味しており、1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方を指す。

[0070] 半導体用の膜を形成するための組成物に含まれるアミノ基を有する成分のアミノ基の合計数に対する架橋剤（C）中の $-C(=O)OH$ 基の数の比率である $COOH/アミノ基$ は、組成物のゲル化を抑制する観点から、0.3～3.0であることが好ましく、0.5～2.0であることがより好ましい。

なお、上記 $COOH/アミノ基$ におけるアミノ基は、 $-C(=O)OH$ 基と反応し得るアミノ基を意味しており、1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方を指す。

[0071] （他のアミノ基含有成分）

本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、シロキサン化合物（A

）及び架橋剤（C）以外の成分としてアミノ基を含む成分である他のアミノ基含有成分を含んでいてもよい。

[0072] 他のアミノ基含有成分としては、前述のシラン化合物（B）の他、非環式の脂肪族アミン、環式アミン等が挙げられる。

[0073] 非環式の脂肪族アミンとしては、重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミン、重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミン等が挙げられる。

[0074] 重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミンとしては、1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方を含むことが好ましい。また、重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミンの具体例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ペンチレンジアミン、ヘキシレンジアミン、ヘプチレンジアミン、オクチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン等のアルキレンジアミンの重合体であるポリアルキレンジアミン；ポリアリルアミン；ポリアクリルアミドが挙げられる。

[0075] ポリエチレンジアミン（PEI）は、特公昭43-8828号公報、特公昭49-33120号公報、特開2001-212395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。ポリエチレンジアミン以外のポリアルキレンジアミンについても、ポリエチレンジアミンと同様の方法により製造できる。

[0076] 重量平均分子量1万以上40万以下の脂肪族アミンとしては、上述したポリアルキレンジアミンの誘導体（ポリアルキレンジアミン誘導体；特に好ましくはポリエチレンジアミン誘導体）であることもまた好ましい。ポリアルキレンジアミン誘導体としては、上記ポリアルキレンジア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、ポリアルキレンジアミンにアルキル基（好ましくは炭素数1～10のアルキル基）、アリアル基を導入したポリアルキレンジアミン誘導体、ポリアルキレンジア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ジア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。

[0077] 重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンとしては、1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方並びに炭素原子を含む主鎖を含み、1級アミノ基及び2級アミノ基の合計が2つ以上であり、主鎖を構成する炭素原子の数が2以上180以下であることが好ましい。主鎖を構成する炭素原子の数が2以上180以下である前述の脂肪族ジアミンを用いることで、架橋剤(C)との反応にて形成される接合層にて当該脂肪族ジアミンが柔軟骨格の形成に寄与し、接合層の柔軟性が向上することにより、基板の反りがより好適に抑制される。

本開示において、重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンは、主鎖が炭素原子のみで構成されている化合物に限定されず、主鎖の炭素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子等の2価以上の原子、カルボニル基、二級アミノ基、三級アミノ基、アミド基、エステル基等の官能基等で置換されていてもよい。

[0078] 重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンは、架橋剤(C)との反応による架橋密度の上昇を抑制し、基板の反りの抑制に好適に寄与する柔軟骨格を有する接合層を好適に形成する観点から、主鎖中での1級アミノ基及び2級アミノ基の合計が2つ以上であることが好ましく、主鎖中での1級アミノ基及び2級アミノ基の合計が2つであることがより好ましく、主鎖の両末端がそれぞれ独立に1級アミノ基又は2級アミノ基であることがさらに好ましく、主鎖の両末端が1級アミノ基であることが特に好ましい。

[0079] 重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンは、主鎖にアミノ基が2つあることが好ましく、基板の反りの抑制に好適に寄与する柔軟骨格を有する接合層を好適に形成する観点から、側鎖での1級アミノ基及

び2級アミノ基の合計数は1つ以下であることが好ましく、側鎖に1級アミノ基及び2級アミノ基を含まないことが好ましい。

[0080] 重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンの主鎖を構成する炭素原子の数は、柔軟骨格を有する接合層をより好適に形成する観点から、3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、6以上であることがさらに好ましい。重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンの主鎖を構成する炭素原子の数は、厚さ均一性の高い接合層を得る観点から、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましい。

[0081] 重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンは、環式構造を含まないことが好ましい。非芳香族性の炭素環、芳香環、複素環（ヘテロ環）等の環式構造を前述の脂肪族ジアミンが含まないことにより、柔軟骨格を有する接合層を好適に形成することができ、基板の反りがより好適に抑制される。

[0082] 重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンの重量平均分子量は、例えば、60以上1200以下にすることができる。柔軟骨格を有する接合層をより好適に形成する観点から、80以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、130以上であることがさらに好ましい。厚さ均一性の高い接合層を得る観点から、1000以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましい。

[0083] 重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンは、主鎖の両末端に1級アミノ基を含み、炭素鎖、又は炭素鎖の一部が炭素原子以外の原子又は官能基で置換された構造からなる主鎖を有する化合物であることが好ましい。

炭素原子以外の原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

炭素鎖の一部を置換する官能基としては、例えば、カルボニル基、二級ア

ミノ基、三級アミノ基、アミド基、エステル基等が挙げられる。

- [0084] 重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンとしては、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、3-メチルペンタメチレンジアミン等の炭素鎖からなる主鎖を有する化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、3, 3'-ジアミノジプロピルアミン、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン等の炭素鎖の一部が炭素原子以外の原子又は官能基で置換された構造からなる主鎖を有する化合物等が挙げられる。

重量平均分子量が60以上2000以下である脂肪族ジアミンは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。

- [0085] 環式アミンとしては、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。環式アミンは、分子内に複数の環構造を含んでいてもよく、複数の環構造は、同じであっても異なってもよい。環式アミンは、熱的に、より安定な化合物が得られやすいため、芳香環アミンであることが好ましい。

環式アミンは、分子内に環構造を含む重量平均分子量90以上600以下のアミン化合物であることが好ましい。

- [0086] 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等が挙げられる。

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)アミン等が挙げられる。

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)等が挙げられる。

例えば、窒素を含有する複素環を含む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)アミン等が挙げられる。

さらに、複素環と芳香環の両方を含む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-トリアミン等が挙げられる。

[0087] 本開示の半導体用の膜を形成するための組成物では、シロキサン化合物(A)及び前記シラン化合物(B)の合計数に対するシラン化合物(B)を除く他のアミノ基含有成分の合計数の比率(シラン化合物(B)を除く他のアミノ基含有成分/シロキサン化合物(A)及びシラン化合物(B))は、モル比で、例えば、0~0.5であってもよく、0~0.3であってもよく、0~0.1であってもよい。

[0088] (極性溶媒(D))

本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、極性溶媒(D)を含んでいてもよい。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、重水等のプ

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、グリセリン等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類；フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のアルデヒド・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等の酸誘導体；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；ジメチルスルホキシド等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さらに好ましい。

半導体用の膜を形成するための組成物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、組成物全体に対して1.0質量%以上99.99896質量%以下であってもよく、40質量%以上99.99896質量%以下であってもよい。

極性溶媒（D）の沸点としては、接合層を形成するときの乾燥により極性溶媒（D）を揮発させ、接合層中の残溶媒の量を少なくする観点から、150℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましい。

[0089]（添加剤（E））

本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、シロキサン化合物（A）、シラン化合物（B）、架橋剤（C）及び極性溶媒（D）のほかに添加剤（E）を含んでいてもよい。添加剤（E）としては、カルボキシ基を含む重量平均分子量46以上195以下の酸（E-1）、窒素原子を含む重量平均分子量17以上120以下の塩基（E-2）が挙げられる。

- [0090] 酸（E-1）は、カルボキシ基を含む重量平均分子量46以上195以下の酸である。本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、添加剤（E）として酸（E-1）を含むことにより、シロキサン化合物（A）、シラン化合物（B）等におけるアミノ基と酸（E-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、シロキサン化合物（A）、シラン化合物（B）等と架橋剤（C）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、シロキサン化合物（A）、シラン化合物（B）等におけるアミノ基に由来するアンモニウムイオンと酸（E-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、シロキサン化合物（A）、シラン化合物（B）等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（C）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、本発明に関して開示された各態様は上記推測によって何ら限定されない。
- [0091] 酸（E-1）としては、カルボキシ基を含み、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等が挙げられる。より具体的には、酸（E-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等が挙げられる。
- [0092] 本開示において、半導体用の膜を形成するための組成物中における酸（E-1）の含有量は、特に制限されず、例えば、シロキサン化合物（A）中のアミノ基、シロキサン化合物（A）中のアミノ基及びシラン化合物（B）中のアミノ基の合計数、又は、シロキサン化合物（A）中のアミノ基、シラン化合物（B）中のアミノ基及びシラン化合物（B）を除く他のアミノ基含有成分中のアミノ基の合計数に対する酸（E-1）中のカルボキシ基の数の比率（COOH／アミノ基）が、0.01以上10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以下がさらに好ましい。

[0093] 塩基(E-2)は、窒素原子を含む重量平均分子量17以上120以下の塩基である。本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、添加剤(E)として塩基(E-2)を含むことにより、架橋剤(C)におけるカルボキシ基と塩基(E-2)におけるアミノ基とがイオン結合を形成することで、シロキサン化合物(A)、シラン化合物(B)等と架橋剤(C)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(C)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(E-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、シロキサン化合物(A)、シラン化合物(B)等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(C)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ため、凝集が抑制されると推測される。なお、本発明に関して開示された各態様は上記推測によって何ら限定されない。

[0094] 塩基(E-2)としては、窒素原子を含み、かつ重量平均分子量17以上120以下の化合物であれば特に限定されず、モノアミン化合物、ジアミン化合物等が挙げられる。より具体的には、塩基(E-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)グリシン等が挙げられる。

[0095] 本開示において、半導体用の膜を形成するための組成物中における塩基(E-2)の含有量は、特に制限されず、例えば、架橋剤(C)中のカルボキシ基の数に対する塩基(E-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。

[0096] 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観点から、本開示の半導体用の膜を形成するための組成

物は、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－テトラヒドロキシシラシクロシロキサン、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－トリシラシクロヘキサンを含んでもよい。本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、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含んでもよい。本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、これらの化合物をエッチング選択性の制御の為に含んでもよい。

[0097] 本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、極性溶媒（D）以外の溶媒を含んでもよく、例えば、ノルマルヘキサン等が挙げられる。

[0098] また、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、例えば電気特性改善のために、フタル酸、安息香酸等、又はこれらの誘導体を含んでもよい。

また、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物は、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んでもよい

[0099] 本開示の半導体用の膜を形成するための組成物の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。

[0100] <半導体用の膜を形成するための組成物の製造方法>

以下、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物の製造方法について説明する。本開示の半導体用の膜を形成するための組成物の製造方法は、シロキサン化合物（A）と、架橋剤（C）と、を混合する混合工程を含む。混合工程では、さらに、シラン化合物（B）、極性溶媒（D）、添加剤（E）等を混合してもよい。各成分を添加するタイミングは特に限定されない。

[0101] 本開示の半導体用の膜を形成するための組成物の製造方法では、カルボキ

シ基を含む重量平均分子量46以上195以下の酸(E-1)及び窒素原子を含む重量平均分子量17以上120以下の塩基(E-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤(E)を、混合工程にてシロキサン化合物(A)又は架橋剤(C)に添加してもよい。添加剤(E)を添加するタイミングは特に限定されない。

[0102] また、添加剤(E)として酸(E-1)を添加する場合、混合工程は、酸(E-1)、シロキサン化合物(A)(好ましくは、シロキサン化合物(A)及びシラン化合物(B)の混合物、以下同様。)と、架橋剤(C)と、を混合する工程であることが好ましい。すなわち、シロキサン化合物(A)と架橋剤(C)とを混合する前に、シロキサン化合物(A)と酸(E-1)とを予め混合しておくことが好ましい。これにより、シロキサン化合物(A)と架橋剤(C)とを混合した際に、組成物の白濁及びゲル化(例えば、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。

[0103] また、添加剤(E)として塩基(E-2)を添加する場合、混合工程は、塩基(E-2)と架橋剤(C)との混合物と、シロキサン化合物(A)(好ましくは、シロキサン化合物(A)及びシラン化合物(B)の混合物、以下同様。)と、を混合する工程であることが好ましい。すなわち、シロキサン化合物(A)及びシラン化合物(B)と架橋剤(C)とを混合する前に、架橋剤(C)と塩基(E-2)とを予め混合しておくことが好ましい。これにより、シロキサン化合物(A)と架橋剤(C)とを混合した際に、組成物の白濁及びゲル化(例えば、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。

[0104] [積層体]

本開示の積層体は、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、基板と、が積層されてなる。本開示の積層体では接合層を形成するために前述の半導体用の膜を形成するための組成物が用いられている。これにより、本開示の積層体では基板の反りが抑制されており、接合

層は基板に対する密着性に優れる。

本開示の積層体は、例えば、接合層を介して、積層体に含まれる基板と、他の基板等の他の部材とを接合するために用いられる。

[0105] (基板)

基板の材質は、特に限定されず、半導体基板等として通常使用されるものであってもよい。

基板は、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。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等が挙げられる。

[0106] 基板の材質としては、他にも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等であってもよい。

[0107] 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、サイクロテン（登録商標）等のベンゾシクロブテン樹脂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。

[0108] 材質に基づく基板の用途は、例えば以下の通りである。

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等；

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等；

PDMSは、マイクロ流路；

InGaAlAs、InGaAs、InPは、光学デバイス；

InGaAlAs、GaAs、GaNは、LED等。

[0109] 基板の厚さは、 $0.5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 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、 $2\mu\text{m}\sim 900\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0110] 基板の形状は特に制限されない。例えば、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）、微細な貫通孔等が形成されていてもよい。

[0111] 例えば、基板の表面上に本開示の半導体用の膜を形成するための組成物を付与する工程を含む積層体の製造方法によって本開示の積層体を製造することができる。積層体の製造方法は、必要に応じて、半導体用の膜を形成するための組成物を付与する工程の後に、基板上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物を加熱、乾燥等する工程を含んでもよい。

[0112] 基板の表面上に、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物を付与する方法としては、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等が挙げられる。塗布法により、半導体用の膜を形成するための組成物を付与する場合、溶液状態の半導体用の膜を形成するための組成物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、半導体用の膜を形成するための組成物の膜厚は、接合層の意図する厚さに応じて適宜調整すればよい。

[0113] 例えば、スピコート法による半導体用の膜を形成するための組成物を付与する方法としては特に限定されず、例えば、基板をスピコーターで回転

させながら、基板の表面に半導体用の膜を形成するための組成物を滴下し、次いで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半導体用の膜を形成するための組成物を付与する方法において、基板の回転数、半導体用の膜を形成するための組成物の粘度、滴下量及び滴下時間、乾燥時の基板の回転数等の諸条件については特に制限はなく、形成する半導体用の膜を形成するための組成物の厚さ等を考慮しながら適宜調整すればよい。

[0114] 半導体用の膜を形成するための組成物が付与された基板について、付与された余分な半導体用の膜を形成するための組成物を除去するために、半導体用の膜を形成するための組成物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等が挙げられる。

[0115] <電極の形成 1>

基板は、半導体用の膜を形成するための組成物が付与される表面に電極を有していてもよい。例えば、基板に半導体用の膜を形成するための組成物が付与される前に、基板の半導体用の膜を形成するための組成物が付与される表面上に電極を形成してもよい。

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

半導体用の膜を形成するための組成物が付与される表面に電極を有し、さらに基板における電極を有する表面に半導体用の膜を形成するための組成物を付与する場合は、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半導体用の膜を形成するための組成物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。

[0116] <電極の形成 2>

基板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。

[0117] <電極の形成3>

半導体用の膜を形成するための組成物が感光性を有する場合、基板に付与された半導体用の膜を形成するための組成物にフォトリソグラフィで電極が形成される孔を形成し、必要に応じて半導体用の膜を形成するための組成物を乾燥、加熱等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。

[0118] 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。

前述の電極の形成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。

[0119] 電極上に半導体用の膜を形成するための組成物が付与されている場合、電極上の半導体用の膜を形成するための組成物を除去してもよい。これにより、電極表面上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物が除去され、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半導体用の膜を形成するための組成物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。

[0120] 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、ギ酸等の酸雰囲気中で基板を100℃～300℃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。

[0121] (接合層)

本開示の積層体では、基板上に形成された接合層は、未硬化であってもよく、半硬化であってもよく、硬化されていてもよい。接合層の硬化状態は、基板上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物を乾燥、加熱等する程度によって調整してもよい。

[0122] 本開示の積層体では、接合層は硬化されていてもよい。例えば、基板の表面上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物を加熱等することにより、硬化した接合層を形成することができる。以下、硬化した接合層を形成する際の加熱条件について説明する。

[0123] 基板の表面上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物の加熱温度は、 100°C ～ 450°C であることが好ましく、 150°C ～ 450°C であることがより好ましく、 180°C ～ 400°C であることがさらに好ましい。

なお、前述の温度は、前記表面上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物の表面の温度を指す。

半導体用の膜を形成するための組成物を加熱することにより、半導体用の膜を形成するための組成物中の溶媒が除去される。また、半導体用の膜を形成するための組成物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。

[0124] また、半導体用の膜を形成するための組成物の加熱が行われるときの圧力には特に制限はなく、絶対圧 17 Pa 超大気圧以下が好ましい。

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

[0125] 半導体用の膜を形成するための組成物の加熱は、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-1120、光洋サーモシステム株式会社製のVF-100OLP等を用いることができる。

また、半導体用の膜を形成するための組成物の加熱は、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。

[0126] 基板の表面上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物の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。

[0127] 加熱時間を短縮させる目的で、基板の表面上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物に紫外線（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エキシマ光等が好ましい。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。

[0128] 半導体用の膜を形成するための組成物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、イミド結合等が形成された場合に、半導体用の膜を形成するための組成物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。

[0129] 硬化された接合層の表面は平坦化されていてもよい。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。

[0130] 基板上に形成された接合層は、当該基板と、他の基板等の他の部材との接

合強度を高める観点から、基板の反対側である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（ $\text{Si}-\text{OH}$ 基）等が挙げられ、耐熱性の観点から、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半導体用の膜を形成するための組成物中に混合させてもよい。

接合層の表面がシラノール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 ）が45であるピークの有無から、接合層の表面がシラノール基を有するか否かを評価できる。

- [0131] 接合層の厚さは、 $0.001\ \mu\text{m}\sim 8.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}\sim 6.0\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}\sim 5.0\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。接合層の厚さが $0.001\ \mu\text{m}$ 以上であることにより、基板を接合層を介して他の部材と接合する際の接合強度を高めることができる。接合層の厚さが $8.0\ \mu\text{m}$ 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。
- [0132] 基板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観点から、接合層の厚さは、 $0.01\ \mu\text{m}\sim 8.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}\sim 6.0\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}\sim 5.0\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。
- [0133] 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観点から、接合層の厚さは、 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}\sim 0.8\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}\sim 0.6\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0134] 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質量ppb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質量ppb以下であれば、トランジスタの動作不良等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。

[0135] [基板積層体]

本開示の基板積層体は、第1の基板と、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、第2の基板と、がこの順に積層されてなる。本開示の基板積層体では前述の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層を介して第1の基板と第2の基板とが接合されている。これにより、第1の基板と第2の基板との接合時の基板の位置ずれが抑制されており、第1の基板と第2の基板との密着性に優れる。

[0136] 本開示の基板積層体は、例えば、第1の基板である基板及び接合層を備える前述の本開示の積層体と、第2の基板とを接合層を介して接合することで形成してもよい。

[0137] (第1の基板及び第2の基板)

第1の基板及び第2の基板の好ましい材質及び構成は、特に限定されず、例えば、前述の本開示の積層体に使用される基板の好ましい材質及び構成と同様である。第1の基板及び第2の基板の材質及び構成は、それぞれ独立に同じであってもよく、異なってもよい。第1の基板及び第2の基板は、半導体用の膜を形成するための組成物が付与される表面又は、接合層と対面する側の表面に電極を有していてもよい。電極の好ましい構成は、前述の本開示の積層体における電極の好ましい構成と同様である。

[0138] 既述のように、基板、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く、本開示の積層体においては、1の基板及び前記第2の基板の少なくとも一方は、Si、Ga、Ge及びAsからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む半導体基板であることがより好ましい。

[0139] 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、さら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。

[0140] (接合層)

本開示の基板積層体では、第1の基板と第2の基板との間に配置された接合層は、硬化された状態であることが好ましい。他に、本開示の基板積層体における接合層の好ましい形態としては、前述の本開示の積層体における接合層の好ましい形態と同様であるため、その説明を省略する。

[0141] 本開示の基板積層体は、例えば以下の方法によって形成することができる。本開示の基板積層体の製造方法の一例は、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、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物を付与する工程（以下、「第1工程」とも称する。）と、前記半導体用の膜を形成するための組成物から形成された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2工程」とも称する。）と、を備える。

[0142] 第1工程の好ましい形態は、前述の本開示の積層体において、基板の表面上に、本開示の半導体用の膜を形成するための組成物を付与する方法の好ましい形態と同様である。

[0143] 第2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付与された半導体用の膜を形成するための組成物を加熱等により少なくとも一部硬化させた接合層とした後に当該接合層を介して第1の基板と第2の基板とを接合してもよく、あるいは、第1の基板と未硬化の接合層と第2の基板とをこの順に積層した後に、積層された未硬化の接合層を加熱等により硬化させて接合層を形成してもよい。

[0144] 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付与された半導体用の膜を形成するための組成物を加熱するときの加熱条件、及び、積層され

た未硬化の接合層を加熱するときの好ましい加熱条件は、それぞれ独立に、前述の本開示の積層体における基板の表面上に付与された半導体用の膜を形成するための組成物の好ましい加熱条件と同様である。

[0145] 本開示の基板積層体の製造方法の一例は、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。）をさら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。

なお、前述の本開示の積層体において、基板の接合層と接触する側の面に表面処理が行われていてもよい。

[0146] 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等が挙げられる。

[0147] 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。

水酸基は、第1の基板又は第2の基板に含まれる、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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 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半導体用の膜を形成するための組成物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。

[0154] 本開示の基板積層体の製造方法の一例は、第2工程の後、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）を行う工程をさらに備えていてもよい。

また、本開示の基板積層体の製造方法の一例は、第2工程の後、必要に応じて、ダイシング加工を行い、基板を個片化する工程をさらに備えていてもよい。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。

[0155] （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； SiO_2 /接合層/ SiO_2 、 Si /接合層/ Si 、 SiO_2 /接合層/ Si 、

シリコン貫通ビア（TSV）用； SiO_2 （Cu電極付き）/接合層/ SiO_2 （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/ SiO_2 、（ InGaAlAs 、 GaAs 、 GaN ）/接合層/（ Au 、 Ag 、 Al ）、（ InGaAlAs 、 GaAs 、 GaN ）/接合層/サファイア。

[0156] 本開示の基板積層体は、複数の積層体を備えていてもよい。

例えば、本開示の基板積層体は、第1の基板と、既述の本開示の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、第2の基板と、がこの順に積層されてなる第1の積層領域と、第1の基板と、電極と、第2の基板と、がこの順に積層されてなる第2の積層領域と、を備え、積層方向と直交する面方向に、少なくとも1つの第1の積層領域と、少なくとも1つの第2の積層領域とが配置されてなる基板積層体であってもよい。即ち、積層体を積層方向と直交する面方向に複数備えることで、目的に応じた複数の積層領域を配置して成る基板積層体とすることができる。

[0157] また、基板積層体は、面方向に複数の積層領域を備えるのみならず、積層方向に複数の積層体を2層以上積層する構造を取ることができる。

例えば、前記第1の積層領域が、前記積層方向に2層以上積層され、かつ、前記第2の積層領域が、積層方向に2層以上積層されている基板積層体とすることができる。

このように、積層体における積層方向と直交する面方向、及び、積層体における積層方向に任意の数の積層体を配置することにより、目的とする三次元基板用途に適する基板積層体とすることができ、その応用範囲は広い。

実施例

[0158] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、実施例は本発明の一態様を示したものであり、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例において、特に断らない限り「%」は、「質量%」を表す。

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。

[0159] [実施例1]

＜半導体用の膜を形成するための組成物の調製＞

半導体用の膜を形成するための組成物を調製した。詳細は以下に示すとおりである。

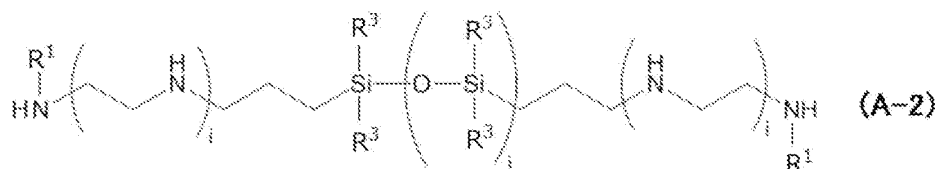
シロキサン化合物（A）である1, 3-ビス（3-アミノプロピル）-テトラメチルジシロキサン（BATDS、下記一般式（A-2）で表される化合物（ R^1 は水素原子、 R^3 はメチル基、 $i=0$ 、 $j=1$ ））、シラン化合物（B）である3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン（3APDES）及び架橋剤（C）である対称オキシジフタル酸エチルハーフエステル（ODPAeh e）を準備した。

ODAPeh eは、エタノール中に対称オキシジフタル酸無水物（ODPA）を加えて、透明な液体が得られるまで4時間加熱還流することで得た。さらに、プロトンNMRにより、製造されたODPAeh eにエステル基が形成されていることを確認した。エバポレーターを用いてエタノールの除去を行い、ハーフエステル化合物の濃度が70%～75%となるまで濃縮した液体を製造し、この液体を架橋剤（C）として使用した。

シラン化合物（B）25gを水25gに滴下し、50質量%となるように溶解後、室温で一晩静置した。その後、プロトンNMRスペクトルでエトキシシランが加水分解されたことを確認した。次いで、表1に示す濃度となるように、配合液に水を加えて、シラン化合物（B）の濃度を調製した。さらに、表1中のモル比となるように、シロキサン化合物（A）にシラン化合物

(B) の配合液を加え、続いて架橋剤 (C) を加えて一晩室温で攪拌すること
で半導体用の膜を形成するための組成物を調製した。

[0160] [化6]



[0161] [実施例 2 ～ 実施例 6]

表 1 に示すモル比となるように各成分を用い、実施例 1 と同様にして実施
例 2 ～ 実施例 6 の半導体用の膜を形成するための組成物を調製した。

表 1 中の a O D P A e h e は、非対称オキシジフタル酸エチルハーフエ
ステルを意味し、非対称オキシジフタル酸無水物 (a O D P A) をエタノール
と反応させることで a O D P A e h e を製造した。エバポレーターを用いて
エタノールの除去を行い、ハーフエステル化合物の濃度が 70% ～ 75% と
なるまで濃縮した液体を製造し、この液体を実施例 5 で架橋剤 (C) として
使用した。

表 1 中の B P D A e h e は、ビフェニルテトラカルボン酸エチルハーフエ
ステルを意味し、B P D A e h e は、ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (B
P D A) をエタノールと反応させることで B P D A e h e を製造した。エ
バポレーターを用いてエタノールの除去を行い、ハーフエステル化合物の濃
度が 70% ～ 75% とするまで濃縮した液体を製造し、この液体を実施例 6
で架橋剤 (C) として使用した。

[0162] [比較例 1 ～ 比較例 3]

シロキサン化合物 (A) を使用しなかった以外は実施例 1 と同様に表 1 に
示すモル比となるように各成分を用い、実施例 1 と同様に比較例 1 ～ 比
較例 3 の半導体用の膜を形成するための組成物を調製した。

表 1 中の p X D A は、パラキシリレンジアミンを意味する。

[0163] [比較例 4]

シラン化合物（Ｂ）を使用しなかった以外は実施例１と同様に表１に示すモル比となるように各成分を用い、実施例１と同様にして比較例４の半導体用の膜を形成するための組成物を調製した。

[0164] ＜接合層の形成＞

各実施例及び各比較例にて得られた組成物を用いて表１に記載の膜厚の接合層を形成するため、各実施例及び各比較例にて得られた組成物に水を加えて濃度を調整した。濃度調整後の組成物を塗布する基板として４インチφシリコン基板（シリコンウェハ）を準備した。シリコンウェハをＵＶ（紫外線）オゾンで５分間処理した後、シリコンウェハをスピナーの上ののせ、濃度調整後の組成物約５ｍＬをシリコンウェハ上に滴下した。次いで、シリコンウェハを１３秒間保持した後、２０００ｒｐｍ（ｒｐｍは１分間当たりの回転速度）で１秒間、６００ｒｐｍで３０秒間回転させ、そして２０００ｒｐｍで１０秒間回転させて乾燥させた。一晩静置後、さらに、イナートオープン中、２００℃で１時間加熱することで硬化した接合層を得た。

なお、比較例３にて得られた組成物はゲル化してしまい、成膜することができなかった。

[0165] ＜接合層の膜厚＞

シリコンウェハ上に形成した接合層の膜厚を測定した。具体的には、シリコンウェハ中心、シリコンウェハ中心よりオリフラ（オリエンテーション・フラット）側へ３センチ離れた箇所、シリコンウェハ中心からオリフラとは逆側へ３センチ離れた箇所の膜厚を、接触式の膜厚計で測定した。表１には３点の膜厚の平均値を記載した。

[0166] ＜残留応力の測定＞

接合層の残留応力 σ を、レーザー式反り測定機ＤＹ－３０００（神津精機社製）を用いて測定した接合層付きシリコンウェハの曲率 X 及び予め測定しておいた接合層なしシリコンウェハの曲率 Y から、下記（式）により算出した。

$$\sigma = [E \times t^2 / ((1 - \nu) \times 6 \times t_{\text{film}})] (1/X - 1/Y) \quad ($$

式)

接合層の残留応力 σ が大きいことは、基板の反りが大きく、基板同士の接合時の位置ずれが発生しやすいことを意味する。

なお、上記式中、 E はシリコンウェハの弾性率、 t はシリコンウェハの厚さ、 ν はシリコンウェハのポアソン比、 t_{film} は接合層の厚さを表す。

なお、比較例2では、接合層のひび割れが生じており、接合層として使用できないため残留応力の算出を行わなかった。

結果を表1に示す。

[0167] <接合界面の表面エネルギーの測定>

各実施例及び各比較例にて得られた組成物に水及び1-プロパノールを加えて、シリコンウェハ上での接合層の膜厚が凡そ $1\mu\text{m}$ となるように濃度の調整を行った。濃度の調整を行った組成物を用いて、前記と同じ手法により、第1の基板であるシリコンウェハ上に接合層を形成した。濃度調整を行った組成物中に含まれる1-プロパノールの濃度は20質量%である。また接合層の形成において、一晚静置及び乾燥の代わりに、 125°C に加熱したホットプレート上で塗布膜の乾燥を1分実施した。

上記で得た凡そ $1\mu\text{m}$ 厚の接合層側に、第2の基板であるシリコンウェハを室温で貼り合わせて仮固定した後、イナートオーブン中 200°C で1時間加熱することで、第1の基板／接合層／第2の基板からなる基板積層体を製造した。

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、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。基板積層体の接合界面に、厚さ $0.1\text{mm}\sim 0.3\text{mm}$ 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ウェハのヤング率 (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基板積層体の剥離距離 (m)を表す。

結果を表1に示す。なお、表1中の「-」は、データが無いことを意味する。

[0168] <ガラス転移温度の測定>

各実施例及び各比較例にて残留応力測定時の接合層の形成に用いた組成物を樹脂フィルム上にアプリケーターを用いてギャップ $250\text{ }\mu\text{m}$ の条件で塗布し、窒素雰囲気中、 200°C 、1時間でベークすることで硬化させた。続いて樹脂フィルムから硬化させた膜を剥離し、膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ の自立膜を得た。

上記で得た自立膜の動的粘弾性特性を動的粘弾性測定装置RSA-II (TAインスツルメント社製)を用いて測定を行い、 $\tan\delta$ ピークよりガラス転移温度を求めた。

結果を表1に示す。

[0169]

[表1]

	シロキサン化合物(A)	シラン化合物(B)	架橋剤 (C)	他のアミノ基含有成分	シロキサン化合物 (A)		架橋剤 (C)	他のアミノ基含有成分	COO X / アミノ基	膜厚 (μm)	剥離応力 (MPa)	接合界面の、表面エネルギー (J/m ²)	ガラス転移温度 (°C)
					(モル比)	(モル比)							
実施例 1	BAIDS	3APDES	ODPAeHe	無し	0.5	1	1	0	2	11	15	>2.5	>70
実施例 2	BAIDS	3APDES	ODPAeHe	無し	0.25	1	0.75	0	2	14	22	>2.5	>70
実施例 3	BAIDS	3APDES	ODPAeHe	無し	4.5	1	5	0	2	24	10	>2.5	>70
実施例 4	BAIDS	3APDES	ODPAeHe	無し	2	1	2.5	0	2	20	12	>2.5	>70
実施例 5	BAIDS	3APDES	aODPAeHe	無し	0.25	1	0.75	0	2	16	15	>2.5	>70
実施例 6	BAIDS	3APDES	BPDAeHe	無し	0.5	1	1	0	2	12	18	>2.5	>70
比較例 1	無し	3APDES	ODPAeHe	無し	0	1	0.5	0	2	2.7	25	>2.5	>70
比較例 2	無し	3APDES	BPDAeHe	無し	0	1	0.5	0	2	19	ひび割れ	>2.5	—
比較例 3	無し	3APDES	ODPAeHe	pXDA	0	1	1	0.5	2	—	—	—	—
比較例 4	BAIDS	無し	ODPAeHe	無し	1	0	1	0	2	12	3	>2.5	<70

[0170] 表 1 に示すように、実施例 1～実施例 6 では、シロキサン化合物 (A) を含まない比較例 1 よりも残留応力が低減された接合層を形成することができ

た。

特に、実施例 1 ～実施例 5 では、シラン化合物（B）を含まない比較例 4 よりもガラス転移温度が高かった。

比較例 2 では、接合層の残留応力が高すぎたために、ひび割れが発生したと推測される。比較例 4 では、残留応力が低すぎるため、弾性率が小さくなりすぎて、位置ずれが生じやすくなることが懸念され、ガラス転移温度が低くなり、耐熱性が低下する可能性もあると推測される。一方、実施例 6 では、残留応力が低減され、かつ接合強度に優れた接合層を形成することができた。

[0171] 2021 年 9 月 6 日に出願された日本国特許出願 2021-144611 の開示は参照により本開示に取り込まれる。

本開示に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及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、本開示中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方、ケイ素原子並びに前記ケイ素原子に結合する非極性基を含み、1級アミノ基及び2級アミノ基の合計が2つ以上であり、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si ≥ 1.8 の関係を満たす線形のシロキサン化合物（A）と、
- 1級アミノ基及び2級アミノ基の少なくとも一方並びにケイ素原子を含み、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で（非極性基）／Si < 1.8 の関係を満たすシラン化合物（B）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つ以上含み、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2000以下である架橋剤（C）と、
- を含む、半導体用の膜を形成するための組成物。
- [請求項2] 前記シラン化合物（B）の重量平均分子量は、130以上10000以下である請求項1に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。
- [請求項3] 半導体用の膜を形成するための組成物中に含まれるアミノ基を有する成分のアミノ基の合計数に対する前記架橋剤（C）中の－C（＝O）OX基の数の比率であるCOOX／アミノ基は、0.1以上5.0以下である請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。
- [請求項4] 前記シラン化合物（B）の含有量に対する前記シロキサン化合物（A）の含有量の比率であるシロキサン化合物（A）／シラン化合物（B）がモル比で0.01以上100以下である請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。
- [請求項5] 前記シロキサン化合物（A）の重量平均分子量は、200以上20

00以下である請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

[請求項6] 前記架橋剤(C)は、前記3つ以上の $-C(=O)OX$ 基において、少なくとも1つのXが炭素数1以上6以下のアルキル基である、請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

[請求項7] 前記シロキサン化合物(A)の主鎖の両末端がそれぞれ独立に1級アミノ基又は2級アミノ基である請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

[請求項8] 前記シロキサン化合物(A)では、前記ケイ素原子と、前記ケイ素原子に結合する非極性基との関係がモル比で(非極性基)/Si ≥ 2 、0の関係を満たす請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物。

[請求項9] 請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、基板と、が積層されてなる積層体。

[請求項10] 第1の基板と、
請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、
第2の基板と、
がこの順に積層されてなる基板積層体。

[請求項11] 第1の基板と、請求項1又は請求項2に記載の半導体用の膜を形成するための組成物から形成された接合層と、第2の基板と、がこの順に積層されてなる第1の積層領域と、

第1の基板と、電極と、第2の基板と、がこの順に積層されてなる第2の積層領域と、

を備え、

積層方向と直交する面方向に、少なくとも1つの第1の積層領域と、少なくとも1つの第2の積層領域とが配置されてなる基板積層体。

[請求項12] 前記第1の積層領域が、前記積層方向に2層以上積層され、かつ、

前記第 2 の積層領域が、積層方向に 2 層以上積層されている、請求項 11 に記載の基板積層体。

[請求項13] 前記第 1 の基板及び前記第 2 の基板の少なくとも一方は、S i、G a、G e 及び A s からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を含む半導体基板である、請求項 10 に記載の基板積層体。