



(10) 申请公布号 CN 118160066 A

(43) 申请公布日 2024.06.07

(21) 申请号 202280072282.9

(22) 申请日 2022.10.07

(30) 优先权数据

2021-177168 2021.10.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/037649 2022.10.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/074324 JA 2023.05.04

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 奥野贵久 岸冈高广 新城彻也

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.

H01L 21/02 (2006.01)

B32B 7/023 (2006.01)

B32B 7/025 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

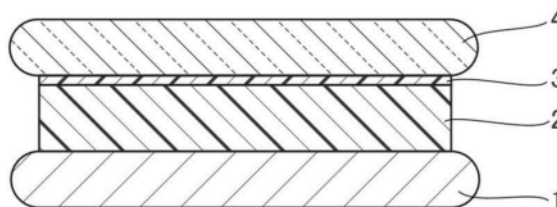
权利要求书2页 说明书37页 附图1页

(54) 发明名称

层叠体、剥离剂组合物以及经加工的半导体基板的制造方法

(57) 摘要

一种层叠体,其具有:半导体基板、透光性的支承基板、以及设于所述半导体基板与所述支承基板之间的粘接层和剥离层,所述层叠体用于:在所述剥离层吸收了从所述支承基板侧照射的光后所述半导体基板与所述支承基板分离,所述剥离层是由剥离剂组合物形成的层,所述剥离剂组合物含有分子量为2000以下的光吸收性化合物,在对所述光吸收性化合物测定出250nm~800nm的范围的吸收光谱时,所述吸收光谱在250nm~800nm的范围内在250nm~350nm之间具有吸光度最大的极大值。



1. 一种层叠体,其具有:
半导体基板、
透光性的支承基板、以及
设于所述半导体基板与所述支承基板之间的粘接层和剥离层,
所述层叠体用于:在所述剥离层吸收了从所述支承基板侧照射的光后所述半导体基板与
所述支承基板分离,
所述剥离层是由剥离剂组合物形成的层,
所述剥离剂组合物含有分子量为2000以下的光吸收性化合物,
在对所述光吸收性化合物测定出250nm~800nm的范围的吸收光谱时,所述吸收光谱在
250nm~800nm的范围内在250nm~350nm之间具有吸光度最大的极大值。
2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,
在对200nm厚度的所述光吸收性化合物的膜测定出透射光谱时,示出所述极大值的波
长下的透射率为30%以下。
3. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,
所述光吸收性化合物具有芳香族烃环,该芳香族烃环具有羟基和烷氧基中的至少任意
种。
4. 根据权利要求3所述的层叠体,其中,
所述光吸收性化合物中的所述芳香族烃环的数量相对于每1000分子量为4以上且10以
下。
5. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,
所述剥离剂组合物中的所述光吸收性化合物的含量相对于所述剥离剂组合物中的非
挥发成分为90质量%以上。
6. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,
所述粘接层是由粘接剂组合物形成的层,所述粘接剂组合物含有具有硅氧烷结构的化
合物。
7. 根据权利要求6所述的层叠体,其中,
所述粘接剂组合物含有固化的成分A。
8. 根据权利要求7所述的层叠体,其中,
所述成分A是通过氢化硅烷化反应而固化的成分。
9. 根据权利要求7所述的层叠体,其中,
所述成分A含有:
具有与硅原子键合的碳原子数2~40的烯基的聚有机硅氧烷a1、
具有Si-H基的聚有机硅氧烷a2、以及
铂族金属系催化剂A2。
10. 一种剥离剂组合物,其用于形成层叠体的下述剥离层,所述层叠体具有:半导体基
板、支承基板、以及设于所述半导体基板与所述支承基板之间的粘接层和剥离层,并且所述
层叠体用于:在所述剥离层吸收了从所述支承基板侧照射的光后所述半导体基板与所述支
承基板分离,
所述剥离剂组合物含有分子量为2000以下的光吸收性化合物,

在对所述光吸收性化合物测定出250nm~800nm的范围的吸收光谱时,所述吸收光谱在250nm~800nm的范围内在250nm~350nm之间具有吸光度最大的极大值。

11. 根据权利要求10所述的剥离剂组合物,其中,

在对200nm厚度的所述光吸收性化合物的膜测定出透射光谱时,示出所述极大值的波长下的透射率为30%以下。

12. 根据权利要求10所述的剥离剂组合物,其中,

所述光吸收性化合物具有芳香族烃环,该芳香族烃环具有羟基和烷氧基中的至少任意种。

13. 根据权利要求12所述的剥离剂组合物,其中,

所述光吸收性化合物中的所述芳香族烃环的数量相对于每1000分子量为4以上且10以下。

14. 根据权利要求10所述的剥离剂组合物,其中,

所述光吸收性化合物的含量相对于所述剥离剂组合物中的非挥发成分为90质量%以上。

15. 一种经加工的半导体基板的制造方法,其包括:

第一工序,对如权利要求1~9中任一项所述的层叠体的所述半导体基板进行加工;以及

第二工序,通过所述第一工序加工出的所述半导体基板与所述支承基板分离。

16. 根据权利要求15所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,

所述第二工序包括对所述剥离层照射光的工序。

层叠体、剥离剂组合物以及经加工的半导体基板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层叠体、剥离剂组合物以及经加工的半导体基板的制造方法。

背景技术

[0002] 就以往在二维的平面方向上集成而得到的半导体晶片而言,以更进一步的集成化为目的,追求将平面进一步向三维方向集成(层叠)的半导体集成技术。该三维层叠是通过硅贯通电极(TSV:through silicon via)一边接线一边集成为多层的技术。在集成为多层时,通过研磨使待集成的各个晶片的与所形成的电路面相反一侧(即背面)薄化,层叠经薄化的半导体晶片。

[0003] 薄化前的半导体晶片(在此也简称为晶片)为了利用研磨装置进行研磨而粘接于支撑体。此时的粘接必须在研磨后容易剥离,因此称为临时粘接。该临时粘接必须容易从支撑体拆卸,当对拆卸施加较大的力时,有时经薄化的半导体晶片被切断或发生变形,为了不产生这样的情况,容易拆卸。但是,在半导体晶片的背面研磨时,因研磨应力而脱离或偏移,这是不优选的。因此,临时粘接所追求的性能是:耐受研磨时的应力,研磨后容易拆卸。

[0004] 例如,追求如下性能:相对于研磨时的平面方向具有高应力(强粘接力),相对于拆卸时的纵向具有低应力(弱粘接力)。

[0005] 为了这样的粘接和分离工艺,公开了利用激光照射的方法(例如参照专利文献1、2),但随着近年来的半导体领域中的进一步的进展,始终谋求与利用激光等光的照射实现的剥离相关的新技术。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2004—64040号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2012—106486号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于,提供一种层叠体、剥离剂组合物以及使用了这样的层叠体的经加工的半导体基板的制造方法,所述层叠体能在分离支撑基板与半导体基板时容易地分离,并且能通过清洗剂组合物将光照射后的剥离层的残渣容易地去除,所述剥离剂组合物提供适合作为这样的剥离层的膜。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等为了解决所述的技术问题而进行了深入研究,结果发现能解决所述的技术问题,从而完成了具有以下主旨的本发明。

[0014] 即,本发明包含以下内容。

[0015] [1]一种层叠体,其具有:半导体基板、透光性的支撑基板、以及设于所述半导体基板与所述支撑基板之间的粘接层和剥离层,所述层叠体用于:在所述剥离层吸收了从所述

支承基板侧照射的光后所述半导体基板与所述支承基板分离,所述剥离层是由剥离剂组合物形成的层,所述剥离剂组合物含有分子量为2000以下的光吸收性化合物,在对所述光吸收性化合物测定出250nm~800nm的范围的吸收光谱时,所述吸收光谱在250nm~800nm的范围内在250nm~350nm之间具有吸光度最大的极大值。

[0016] [2]根据[1]所述的层叠体,其中,在对200nm厚度的所述光吸收性化合物的膜测定出透射光谱时,示出所述极大值的波长下的透射率为30%以下。

[0017] [3]根据[1]或[2]所述的层叠体,其中,所述光吸收性化合物具有芳香族烃环,该芳香族烃环具有羟基和烷氧基中的至少任意种。

[0018] [4]根据[3]所述的层叠体,其中,所述光吸收性化合物中的所述芳香族烃环的数量相对于每1000分子量为4以上且10以下。

[0019] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的层叠体,其中,所述剥离剂组合物中的所述光吸收性化合物的含量相对于所述剥离剂组合物中的非挥发成分为90质量%以上。

[0020] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的层叠体,其中,所述粘接层是由粘接剂组合物形成的层,所述粘接剂组合物含有具有硅氧烷结构的化合物。

[0021] [7]根据[6]所述的层叠体,其中,所述粘接剂组合物含有固化的成分(A)。

[0022] [8]根据[7]所述的层叠体,其中,所述成分(A)是通过氢化硅烷化反应而固化的成分。

[0023] [9]根据[7]或[8]所述的层叠体,其中,所述成分(A)含有:具有与硅原子键合的碳原子数2~40的烯基的聚有机硅氧烷(a1)、具有Si-H基的聚有机硅氧烷(a2)、以及铂族金属系催化剂(A2)。

[0024] [10]一种剥离剂组合物,其用于形成层叠体的下述剥离层,所述层叠体具有:半导体基板、支承基板、以及设于所述半导体基板与所述支承基板之间的粘接层和剥离层,并且所述层叠体用于:在所述剥离层吸收了从所述支承基板侧照射的光后所述半导体基板与所述支承基板分离,所述剥离剂组合物含有分子量为2000以下的光吸收性化合物,在对所述光吸收性化合物测定出250nm~800nm的范围的吸收光谱时,所述吸收光谱在250nm~800nm的范围内在250nm~350nm之间具有吸光度最大的极大值。

[0025] [11]根据[10]所述的剥离剂组合物,其中,在对200nm厚度的所述光吸收性化合物的膜测定出透射光谱时,示出所述极大值的波长下的透射率为30%以下。

[0026] [12]根据[10]或[11]所述的剥离剂组合物,其中,所述光吸收性化合物具有芳香族烃环,该芳香族烃环具有羟基和烷氧基中的至少任意种。

[0027] [13]根据[12]所述的剥离剂组合物,其中,所述光吸收性化合物中的所述芳香族烃环的数量相对于每1000分子量为4以上且10以下。

[0028] [14]根据[10]~[13]中任一项所述的剥离剂组合物,其中,所述光吸收性化合物的含量相对于所述剥离剂组合物中的非挥发成分为90质量%以上。

[0029] [15]一种经加工的半导体基板的制造方法,其包括:第一工序,对如[1]~[9]中任一项所述的层叠体的所述半导体基板进行加工;以及第二工序,将通过所述第一工序加工出的所述半导体基板与所述支承基板分离。

[0030] [16]根据[15]所述的经加工的半导体基板的制造方法,其中,所述第二工序包括对所述剥离层照射光的工序。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,能提供一种层叠体、剥离剂组合物以及使用了这样的层叠体的经加工的半导体基板的制造方法,所述层叠体能在分离支承基板与半导体基板时容易地分离,并且能通过清洗剂组合物将光照射后的剥离层的残渣容易地去除,所述剥离剂组合物提供适合作为这样的剥离层的膜。

附图说明

[0033] 图1是层叠体的一个例子的概略剖视图。

具体实施方式

[0034] (层叠体)

[0035] 本发明的层叠体具有:半导体基板、支承基板、粘接层以及剥离层。

[0036] 支承基板具有透光性。

[0037] 粘接层和剥离层设于半导体基板与支承基板之间。

[0038] 层叠体用于:在剥离层吸收了从支承基板侧照射的光后半导体基板与支承基板分离。

[0039] 剥离层是由剥离剂组合物形成的层。

[0040] 剥离剂组合物含有分子量为2000以下的光吸收性化合物。

[0041] 在对光吸收性化合物测定出250nm~800nm的范围的吸收光谱时,吸收光谱在250nm~800nm的范围内在250nm~350nm之间具有吸光度最大的极大值(以下,有时称为“最大的极大值”)。

[0042] 以下,有时将具有上述特征的光吸收性化合物称为“特定的光吸收性化合物”。

[0043] 本发明的层叠体能适当用于半导体基板的薄化等加工。

[0044] 在本发明的层叠体中,在对半导体基板实施薄化等加工的期间,半导体基板隔着粘接层和剥离层被支承基板支承。

[0045] 另一方面,通过剥离剂组合物所含有的特定的光吸收性化合物,在由所述剥离剂组合物形成的剥离层中,特定的光吸收性化合物吸收光(例如激光)而使剥离层变质(例如分离或分解)。其结果是,对剥离层照射了光后,半导体基板与支承基板变得容易分离。而且,在半导体基板与支承基板分离后,残留于半导体基板或支承基板的剥离层的残渣能通过用于清洗半导体基板的清洗剂组合物容易地去除。

[0046] 用于剥离的光的波长优选为在特定的光吸收性化合物的吸收光谱中示出最大的极大值的波长(250nm~350nm)附近的波长。例如,适当的波长为250nm~370nm的波长,更适当的波长为308nm、343nm、355nm或365nm。剥离所需的光的照射量是能引起特定的光吸收性化合物的适当的变质,例如能引起分解的照射量。

[0047] 用于剥离的光可以是激光,也可以是从灯等光源发出的非激光。

[0048] <半导体基板>

[0049] 作为构成半导体基板整体的主要的材质,只要能用于此种用途,就没有特别限定,例如可列举出:硅、碳化硅、化合物半导体等。

[0050] 半导体基板的形状没有特别限定,例如为圆盘状。需要说明的是,圆盘状的半导体

基板无需其面的形状为完整的圆形,例如,半导体基板的外周可以具有被称为定向平面(orientation flat)的直线部,也可以具有被称为凹槽(notch)的切口。

[0051] 作为圆盘状的半导体基板的厚度,只要根据半导体基板的使用目的等来适当确定即可,没有特别限定,例如为 $500 \sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0052] 作为圆盘状的半导体基板的直径,只要根据半导体基板的使用目的等来适当确定即可,没有特别限定,例如为 $100 \sim 1000\text{mm}$ 。

[0053] 半导体基板也可以具有凸块。凸块是指突起状的端子。

[0054] 在层叠体中,在半导体基板具有凸块的情况下,半导体基板在支承基板侧具有凸块。

[0055] 在半导体基板中,凸块通常在形成有电路的面上形成。电路可以是单层,也可以是多层。作为电路的形状,没有特别限制。

[0056] 在半导体基板中,与具有凸块的面相反一侧的面(背面)是供于加工的面。

[0057] 作为半导体基板所具有的凸块的材质、大小、形状、结构、密度,没有特别限定。

[0058] 作为凸块,例如可列举出:球形凸块、印刷凸块、柱状凸块(stud bump)、镀敷凸块等。

[0059] 通常,根据凸块高度 $1 \sim 200\mu\text{m}$ 左右、凸块半径 $1 \sim 200\mu\text{m}$ 、凸块间距 $1 \sim 500\mu\text{m}$ 的条件来适当确定凸块的高度、半径以及间距。

[0060] 作为凸块的材质,例如可列举出:低熔点焊料、高熔点焊料、锡、铟、金、银、铜等。凸块可以仅由单一成分构成,也可以由多种成分构成。更具体而言,可列举出:SnAg凸块、SnBi凸块、Sn凸块、AuSn凸块等以Sn为主体的合金镀敷等。

[0061] 此外,凸块也可以具有层叠结构,该层叠结构包括由这些成分中的至少任意种构成的金属层。

[0062] 半导体基板的一个例子是直径 300mm 、厚度 $770\mu\text{m}$ 左右的硅晶片。

[0063] <支承基板>

[0064] 作为支承基板,只要是对于对剥离层照射的光具有透光性,在加工半导体基板时能支承半导体基板的构件,就没有特别限定,例如可列举出玻璃制支承基板等。

[0065] 作为支承基板的形状,没有特别限定,例如可列举出圆盘状。

[0066] 作为圆盘状的支承基板的厚度,只要根据半导体基板的大小等来适当确定即可,没有特别限定,例如为 $500 \sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0067] 作为圆盘状的支承基板的直径,只要根据半导体基板的大小等来适当确定即可,没有特别限定,例如为 $100 \sim 1000\text{mm}$ 。

[0068] 支承基板的一个例子是直径 300mm 、厚度 $700\mu\text{m}$ 左右的玻璃晶片。

[0069] <剥离层>

[0070] 剥离层是由剥离剂组合物形成的层。

[0071] 剥离层设于半导体基板与支承基板之间。

[0072] 剥离层可以与支承基板相接,也可以与半导体基板相接。

[0073] 作为由剥离剂组合物形成剥离层的方法,没有特别限定,例如可列举出后述的形成方法。

[0074] 由剥离剂组合物形成剥离层时,只要能得到本发明的效果,特定的光吸收性化合

物可以其本身交联或与其他成分反应而形成交联结构,也可以不交联或不反应而维持其结构。

[0075] 换言之,在剥离层中,特定的光吸收性化合物可以其本身交联或与其他成分反应而形成交联结构,也可以维持其结构而存在。

[0076] <<剥离剂组合物>>

[0077] 剥离剂组合物含有特定的光吸收性化合物。

[0078] 剥离剂组合物可以含有溶剂等其他成分。

[0079] <<<特定的光吸收性化合物>>>

[0080] 剥离剂组合物所含有的特定的光吸收性化合物是分子量为2000以下的化合物。作为所述化合物的分子量的下限值,没有特别限制,例如,所述化合物的分子量为400以上。

[0081] 在对特定的光吸收性化合物测定出250nm~800nm的范围的吸收光谱时,吸收光谱在250nm~800nm的范围内在250nm~350nm之间具有吸光度最大的极大值。吸收光谱例如可以在260nm~315nm之间具有最大的极大值。

[0082] 通过特定的光吸收性化合物具有这样的光吸收特性,能实现半导体基板与支承基板的良好分离性。

[0083] 吸收光谱可以使用分光光度计(例如紫外可见近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计)来测定。

[0084] 测定范围只要包括250nm~800nm,就也可以是比其大的范围。

[0085] 在吸收光谱的测定中,作为测定样品,优选形成能判断存在极大值的程度的厚度的膜。例如,测定样品的膜的厚度为200nm左右。

[0086] 关于特定的光吸收性化合物,作为其光吸收性的高度,在对200nm厚度的光吸收性化合物的膜测定出透射光谱时,示出极大值的波长下的透射率优选为30%以下。作为透射率的下限值,没有特别限制,可以为0%。

[0087] 特定的光吸收性化合物优选具有芳香族烃环,该芳香族烃环具有羟基和烷氧基中的至少任意种。作为烷氧基,可列举出碳原子数1~6的烷氧基。

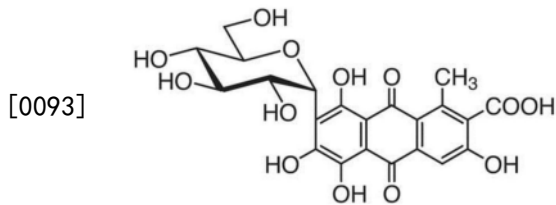
[0088] 作为芳香族烃环,例如可列举出苯环、萘环。

[0089] 具有羟基和烷氧基中的至少任意种的芳香族烃环也可以是多环芳香族环的一部分(例如多环芳香族杂环的一部分)。

[0090] 具有羟基和烷氧基中的至少任意种的芳香族烃环可以具有也可以不具有其他取代基。

[0091] 作为特定的光吸收性化合物中的具有羟基和烷氧基中的至少任意种的芳香族烃环的数量,没有特别限制,优选相对于每1000分子量为4以上且10以下。

[0092] 例如,作为特定的光吸收性化合物的一个例子的、分子量492.4的以下的胭脂红酸具有两个芳香族烃环,该芳香族烃环具有羟基和烷氧基中的至少任意种。因此,所述胭脂红酸中的具有羟基和烷氧基中的至少任意种的芳香族烃环的数量相对于每1000分子量为4.1(2×1000/492.4)。



[0094] 作为剥离剂组合物中的特定的光吸收性化合物的含量,没有特别限制,相对于剥离剂组合物中的非挥发成分优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上。

[0095] 剥离剂组合物所含的特定的光吸收性化合物的量根据采用的涂布方法、期望的膜厚等不同,因此无法笼统地规定,但通常为0.1~80质量%,从再现性良好地得到半导体基板与支承基板能良好地分离的层叠体的观点考虑,优选为0.5质量%以上,更优选为1.0质量%以上,更进一步优选为5.0质量%以上,优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,更进一步优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0096] <<<表面活性剂>>>

[0097] 以调整组合物本身的液体物性、所得到的膜的膜物性;再现性良好地制备均匀性高的剥离剂组合物等为目的,剥离剂组合物也可以包含表面活性剂。

[0098] 作为表面活性剂,例如可列举出:聚氧亚乙基月桂基醚、聚氧亚乙基硬脂基醚、聚氧亚乙基鲸蜡基醚、聚氧亚乙基油基醚等聚氧亚乙基烷基醚类;聚氧亚乙基辛基酚醚、聚氧亚乙基壬基酚醚等聚氧亚乙基烷基芳基醚类;聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物类;山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯类;聚氧亚乙基山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧亚乙基山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧亚乙基山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧亚乙基山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧亚乙基山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧亚乙基山梨糖醇酐脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂;EFTOP EF301、EF303、EF352((株)Tohkem Products制,商品名)、MEGAFACE F171、F173、R-30、R-30N(DIC(株)制,商品名)、Fluorad FC430、FC431(住友3M(株)制,商品名)、AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)制,商品名)等氟系表面活性剂;有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)等。

[0099] 表面活性剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0100] 表面活性剂的量相对于剥离剂组合物的膜构成成分通常为2质量%以下。需要说明的是,在本发明中,膜构成成分是指组合物所含的溶剂以外的成分。

[0101] <<<溶剂>>>

[0102] 剥离剂组合物优选包含溶剂。

[0103] 作为这样的溶剂,例如可以使用能良好地溶解特定的光吸收性化合物等膜构成成分的溶剂,根据需要,以粘度、表面张力等的调整等为目的,也可以并用两种以上溶剂。作为两种以上溶剂的并用,例如可列举出高极性溶剂与低极性溶剂的并用。

[0104] 需要说明的是,在本发明中,低极性溶剂是指定义为频率100kHz下的相对介电常数小于7的溶剂,高极性溶剂是指定义为频率100kHz下的相对介电常数为7以上的溶剂。溶剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0105] 此外,作为高极性溶剂,例如可列举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、

N,N-二甲基异丁酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等酰胺系溶剂;乙基甲基酮、异佛尔酮、环己酮等酮系溶剂;乙腈、3-甲氧基丙腈等氰基系溶剂;乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇等多元醇系溶剂;丙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单苯基醚、三乙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、苄醇、2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、3-苯氧基苄醇、四氢糠醇等脂肪族醇以外的一元醇系溶剂;二甲基亚砜等亚砜系溶剂等。

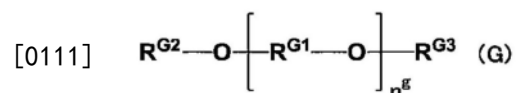
[0106] 作为低极性溶剂,例如可列举出:氯仿、氯苯等氯系溶剂;甲苯、二甲苯、四氢萘、环己基苯、癸基苯等烷基苯等芳香族烃系溶剂;1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇等脂肪族醇系溶剂;四氢呋喃、二噁烷、苯甲醚、4-甲氧基甲苯、3-苯氧基甲苯、二苄基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚等醚系溶剂;苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异戊酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯、马来酸二丁酯、草酸二丁酯、乙酸己酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯等酯系溶剂等。

[0107] 溶剂的含量考虑期望的组合物的粘度、采用的涂布方法、制作的膜的厚度等来适当确定,例如为组合物整体的99质量%以下,优选相对于组合物整体为70~99质量%,即该情况下的膜构成成分的量相对于组合物整体为1~30质量%。

[0108] 剥离剂组合物的粘度和表面张力通过考虑使用的涂布方法、期望的膜厚等各种要素,变更使用的溶剂的种类、它们的比率;膜构成成分浓度等来适当调整。

[0109] 在本发明的某一方案中,从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,剥离剂组合物包含二醇系溶剂。需要说明的是,在此所说的“二醇系溶剂”是指二醇类、二醇单醚类、二醇二醚类、二醇单酯类、二醇二酯类以及二醇酯醚类的总称。

[0110] 优选的二醇系溶剂的一个例子由式(G)表示。



[0112] 式(G)中, R^{G1} 各自独立地表示碳原子数2~4的直链状或支链状亚烷基, R^{G2} 和 R^{G3} 各自独立地表示氢原子、直链状或支链状的碳原子数1~8的烷基、或者烷基部分为碳原子数1~8的直链状或支链状烷基的烷基酰基, n^g 为1~6的整数。

[0113] 作为碳原子数2~4的直链状或支链状亚烷基的具体例子,可列举出:亚乙基、三亚甲基、1-甲基亚乙基、四亚甲基、2-甲基丙烷-1,3-二基、五亚甲基、六亚甲基等,但不限定于此。

[0114] 其中,从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,优选碳原子数2~3的直链状或支链状亚烷基,更优选碳原子数3的直链状或支链状亚烷基。

[0115] 作为直链状或支链状的碳原子数1~8的烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正

丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基、1-乙基-2-甲基正丙基等,但不限于此。

[0116] 其中,从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,优选甲基、乙基,更优选甲基。

[0117] 作为烷基部分为碳原子数1~8的直链状或支链状烷基的烷基酰基中的碳原子数1~8的直链状或支链状烷基的具体例子,可列举出与上述的具体例子相同的基团。

[0118] 其中,从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,优选甲基羰基、乙基羰基,更优选甲基羰基。

[0119] 从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑, n^s 优选为4以下,更优选为3以下,更进一步优选为2以下,最优选为1。

[0120] 从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,在式(G)中,优选 R^{G2} 和 R^{G3} 中的至少任一方为直链状或支链状的碳原子数1~8的烷基,更优选 R^{G2} 和 R^{G3} 中的一方为直链状或支链状的碳原子数1~8的烷基,另一方为氢原子或烷基部分为碳原子数1~8的直链状或支链状烷基的烷基酰基。

[0121] 从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,二醇系溶剂的含量相对于剥离剂组合物所含的溶剂优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,再进一步优选为95质量%以上。

[0122] 从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,在剥离剂组合物中,膜构成成分均匀分散或溶解于溶剂中,优选溶解。

[0123] 本发明的层叠体所具备的剥离层的厚度没有特别限定,通常为5nm~100 μ m,在某一方案中为10nm~10 μ m,在另一方案中为50nm~1 μ m,在又一方案中为100nm~700nm。

[0124] 上述的剥离剂组合物也是本发明的对象,相关的各条件(适当的条件、制造条件等)如上所述。通过使用本发明的剥离剂组合物,例如能再现性良好地制造适合作为能用于制造半导体元件的剥离层的膜。

[0125] 本发明的剥离剂组合物能适当用于形成层叠体的剥离层,所述层叠体具有:半导体基板、支承基板、以及设于半导体基板与支承基板之间的粘接层和剥离层。层叠体用于:在剥离层吸收了从支承基板侧照射的光后半导体基板与支承基板分离。

[0126] 由本发明的剥离剂组合物得到的剥离层的特征之一在于,光照射后,在半导体基板与支承基板分离后,残留于半导体基板或支承基板的剥离层的残渣能通过清洗剂组合物适当去除。

[0127] <<<清洗剂组合物>>>

[0128] 光照射后,在半导体基板与支承基板分离后,残留于半导体基板或支承基板的剥

离层的残渣能通过清洗剂组合物适当去除,这样的清洗剂组合物通常包含溶剂。

[0129] 作为溶剂,例如可列举出:内酯类、酮类、多元醇类、具有酯键的化合物、多元醇类的衍生物、环式醚类、酯类、芳香族系有机溶剂等。

[0130] 作为内酯类,例如可列举出 γ -丁内酯等。

[0131] 作为酮类,例如可列举出:丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基正戊基酮、甲基异戊基酮、2-庚酮等。

[0132] 作为多元醇类,例如可列举出:乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等。

[0133] 作为具有酯键的化合物,例如可列举出:乙二醇单乙酸酯、二乙二醇单乙酸酯、丙二醇单乙酸酯、二丙二醇单乙酸酯等。

[0134] 作为多元醇类的衍生物,例如可列举出:上述多元醇类或上述具有酯键的化合物的单甲基醚、单乙基醚、单丙基醚、单丁基醚等单烷基醚或单苯基醚等具有醚键的化合物。其中,优选丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲基醚(PGME)。

[0135] 作为环式醚类,例如可列举出二噁烷等。

[0136] 作为酯类,例如可列举出:乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等。

[0137] 作为芳香族系有机溶剂,例如可列举出:苯甲醚、苄基乙醚、甲基苯甲醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚、苯丁醚、乙基苯、二乙基苯、戊基苯、异丙基苯、甲苯、二甲苯、异丙基甲苯、均三甲苯等。

[0138] 它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0139] 其中,优选丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲基醚(PGME)、环己酮、乳酸乙酯(EL)。

[0140] 此外,也优选将PGMEA与极性溶剂混合而成的混合溶剂。其配合比(质量比)考虑PGMEA与极性溶剂的相容性等来适当确定即可,优选的是,优选设为1:9~9:1的范围内,更优选设为2:8~8:2的范围内。

[0141] 例如在配合EL作为极性溶剂的情况下,PGMEA:EL的质量比优选为1:9~9:1,更优选为2:8~8:2。此外,在配合PGME作为极性溶剂的情况下,PGMEA:PGME的质量比优选为1:9~9:1,更优选为2:8~8:2,进一步优选为3:7~7:3。此外,在配合PGME和环己酮作为极性溶剂的情况下,PGMEA:(PGME+环己酮)的质量比优选为1:9~9:1,更优选为2:8~8:2,进一步优选为3:7~7:3。

[0142] 清洗剂组合物可以包含盐,也可以不包含盐,从使用了层叠体的半导体基板的加工时的通用性变高的方面和抑制成本的方面考虑,优选不包含盐。

[0143] 作为清洗剂组合物包含盐的情况的一个例子,可列举出包含季铵盐和溶剂的清洗剂组合物。

[0144] 季铵盐由季铵阳离子和阴离子构成,只要用于此种用途,就没有特别限定。

[0145] 作为这样的季铵阳离子,典型而言可列举出四(烃)铵阳离子。另一方面,作为与其成对的阴离子,可列举出:氢氧根离子(OH⁻);氟离子(F⁻);氯离子(Cl⁻);溴离子(Br⁻);碘离子(I⁻)等卤素离子;四氟硼酸根离子(BF₄⁻);六氟磷酸根离子(PF₆⁻)等,但不仅限于此。

[0146] 季铵盐优选为含卤素的季铵盐,更优选为含氟的季铵盐。

[0147] 季铵盐中,卤素原子可以包含在阳离子中,也可以包含在阴离子中,优选包含在阴

离子中。

[0148] 在优选的一个方案中,含氟的季铵盐为四(烃)氟化铵。

[0149] 作为四(烃)氟化铵中的烃基的具体例子,可列举出:碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数2~20的炔基、碳原子数6~20的芳基等。

[0150] 在更优选的一个方案中,四(烃)氟化铵包含四烷基氟化铵。

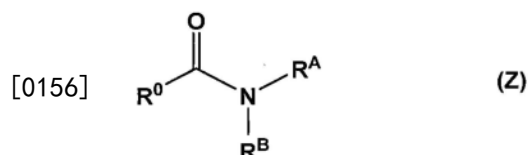
[0151] 作为四烷基氟化铵的具体例子,可列举出:四甲基氟化铵、四乙基氟化铵、四丙基氟化铵、四丁基氟化铵(也称为氟化四丁基铵)等,但不仅限于此。其中,优选四丁基氟化铵。

[0152] 四(烃)氟化铵等季铵盐也可以使用水合物。此外,四(烃)氟化铵等季铵盐可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0153] 季铵盐的量只要溶解于清洗剂组合物所含的溶剂中,就没有特别限制,相对于清洗剂组合物通常为0.1~30质量%。

[0154] 在清洗剂组合物包含盐的情况下,作为并用的溶剂,只要用于此种用途并且溶解季铵盐等盐,就没有特别限定,从再现性良好地得到具有优异的清洗性的清洗剂组合物的观点、良好地溶解季铵盐等盐,得到均匀性优异的清洗剂组合物的观点等考虑,清洗剂组合物优选包含一种或两种以上酰胺系溶剂。

[0155] 作为酰胺系溶剂的适当的一个例子,可列举出式(Z)所示的酰胺衍生物。

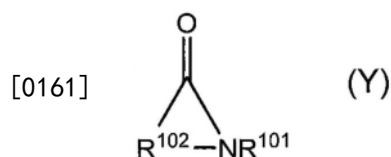


[0157] 式中, R^0 表示乙基、丙基或异丙基,优选乙基、异丙基,更优选乙基。 R^A 和 R^B 各自独立地表示碳原子数1~4的烷基。碳原子数1~4的烷基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,具体而言可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基等。其中,作为 R^A 和 R^B ,优选甲基或乙基,更优选均为甲基或乙基,更进一步优选均为甲基。

[0158] 作为式(Z)所示的酰胺衍生物,可列举出:N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二乙基丙酰胺、N-乙基-N-甲基丙酰胺、N,N-二甲基丁酰胺、N,N-二乙基丁酰胺、N-乙基-N-甲基丁酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、N,N-二乙基异丁酰胺、N-乙基-N-甲基异丁酰胺等。其中,特别优选N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺,更优选N,N-二甲基丙酰胺。

[0159] 式(Z)所示的酰胺衍生物可以通过对应的羧酸酯与胺的取代反应来合成,也可以使用市售品。

[0160] 作为优选的酰胺系溶剂的另一例子,可列举出式(Y)所示的内酰胺化合物。



[0162] 在式(Y)中, R^{101} 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基, R^{102} 表示碳原子数1~6的亚烷基。作为碳原子数1~6的烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基等,作为碳原子数1~6的亚烷基的具体例子,可列举出:亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等,但不仅限于此。

[0163] 作为式(Y)所示的内酰胺化合物的具体例子,可列举出: α -内酰胺化合物、 β -内酰胺化合物、 γ -内酰胺化合物、 δ -内酰胺化合物等,它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0164] 在本发明的优选的一个方案中,式(Y)所示的内酰胺化合物包含1-烷基-2-吡咯烷酮(N-烷基- γ -丁内酰胺),在更优选的一个方案中,包含N-甲基吡咯烷酮(NMP)或N-乙基吡咯烷酮(NEP),在更进一步优选的一个方案中,包含N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0165] 需要说明的是,在本发明中使用的清洗剂组合物也可以包含水作为溶剂,但从避免基板的腐蚀等观点等考虑,通常意图仅使用有机溶剂作为溶剂。需要说明的是,在该情况下,会在清洗剂组合物中包含盐的水合水、有机溶剂所含的微量包含的水,并非对此都予以否定。在本发明中使用的清洗剂组合物的含水量通常为5质量%以下。

[0166] <粘接层>

[0167] 粘接层设于支承基板与半导体基板之间。

[0168] 粘接层例如与半导体基板相接。粘接层例如也可以与支承基板相接。

[0169] 作为粘接层,没有特别限定,优选为由粘接剂组合物形成的层。

[0170] <<粘接剂组合物>>

[0171] 作为粘接剂组合物,例如可列举出:聚硅氧烷系粘接剂、丙烯酸树脂系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、聚酰胺系粘接剂、聚苯乙烯系粘接剂、聚酰亚胺粘接剂、酚醛树脂系粘接剂等,但不限于此。

[0172] 其中,半导体基板等的加工时示出适当的粘接能力,加工后能适当剥离,而且耐热性也优异,并且能通过清洗剂组合物适当去除,因此作为粘接剂组合物,优选聚硅氧烷系粘接剂。

[0173] 此外,粘接剂组合物可以是热固性粘接剂组合物,也可以是热塑性粘接剂组合物。

[0174] 在优选的方案中,粘接剂组合物含有聚有机硅氧烷。

[0175] 此外,在另一优选的方案中,粘接剂组合物包含通过氢化硅烷化反应而固化的成分。

[0176] 作为在本发明中使用的热固性粘接剂组合物的更具体的实施方案,例如可列举出下述<<第一实施方案>>至<<第三实施方案>>。

[0177] 此外,作为在本发明中使用的热塑性粘接剂组合物的更具体的实施方案,例如可列举出<<第四实施方案>>。

[0178] <<第一实施方案>>

[0179] 作为优选的实施方案,在本发明中使用的粘接剂组合物含有聚有机硅氧烷。

[0180] 例如,在本发明中使用的粘接剂组合物含有成为粘接剂成分的固化的成分(A)。在本发明中使用的粘接剂组合物也可以含有成为粘接剂成分的固化的成分(A)和不引起固化反应的成分(B)。在此,作为不引起固化反应的成分(B),例如可列举出聚有机硅氧烷。需要说明的是,在本发明中“不引起固化反应”并非是指不引起任何固化反应,而是指不引起固化的成分(A)所发生的固化反应。

[0181] 在另一优选的方案中,成分(A)可以通过氢化硅烷化反应而固化的成分,也可以是通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')。

[0182] 在另一优选的方案中,成分(A)例如作为成分(A')的一个例子含有:具有与硅原子

键合的碳原子数2~40的烯基的聚有机硅氧烷(a1)、具有Si—H基的聚有机硅氧烷(a2)、以及铂族金属系催化剂(A2)。其中,碳原子数2~40的烯基任选地被取代。作为取代基,例如可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0183] 在另一优选的方案中,通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')包含聚硅氧烷(A1)和铂族金属系催化剂(A2),所述聚硅氧烷(A1)包含选自由 SiO_2 所示的硅氧烷单元(Q单元)、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M单元)、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D单元)以及 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元(T单元)构成的组中的一种或两种以上单元,聚硅氧烷(A1)包含聚有机硅氧烷(a1')和聚有机硅氧烷(a2'),所述聚有机硅氧烷(a1')包含选自由 SiO_2 所示的硅氧烷单元(Q'单元)、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M'单元)、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D'单元)以及 $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元(T'单元)构成的组中的一种或两种以上单元,并且包含选自由M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的至少一种,所述聚有机硅氧烷(a2')包含选自由 SiO_2 所示的硅氧烷单元(Q''单元)、 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M''单元)、 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D''单元)以及 $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元(T''单元)构成的组中的一种或两种以上单元,并且包含选自由M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的至少一种。

[0184] 需要说明的是,(a1')是(a1)的一个例子,(a2')是(a2)的一个例子。

[0185] $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 为与硅原子键合的基团或原子,各自独立地表示任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基、或氢原子。作为取代基,例如可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0186] $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ 为与硅原子键合的基团,各自独立地表示任选地被取代的烷基或任选地被取代的烯基, $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ 中的至少一个为任选地被取代的烯基。作为取代基,例如可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0187] $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{6''}$ 为与硅原子键合的基团或原子,各自独立地表示任选地被取代的烷基、或氢原子, $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{6''}$ 中的至少一个为氢原子。作为取代基,例如可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0188] 烷基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,优选直链状或支链状烷基,其碳原子数没有特别限定,通常为1~40,优选为30以下,更优选为20以下,更进一步优选为10以下。

[0189] 作为任选地被取代的直链状或支链状烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基、1-乙基-2-甲基正丙基等,但不仅限于此,其碳原子数通常为1~14,优选为1~10,更优选为1~6。其中,特别优选甲基。

[0190] 作为任选地被取代的环状烷基的具体例子,可列举出:环丙基、环丁基、1-甲基-环丙基、2-甲基-环丙基、环戊基、1-甲基-环丁基、2-甲基-环丁基、3-甲基-环丁基、1,2-二甲基-环丙基、2,3-二甲基-环丙基、1-乙基-环丙基、2-乙基-环丙基、环

己基、1-甲基-环戊基、2-甲基-环戊基、3-甲基-环戊基、1-乙基-环丁基、2-乙基-环丁基、3-乙基-环丁基、1,2-二甲基-环丁基、1,3-二甲基-环丁基、2,2-二甲基-环丁基、2,3-二甲基-环丁基、2,4-二甲基-环丁基、3,3-二甲基-环丁基、1-正丙基-环丙基、2-正丙基-环丙基、1-异丙基-环丙基、2-异丙基-环丙基、1,2,2-三甲基-环丙基、1,2,3-三甲基-环丙基、2,2,3-三甲基-环丙基、1-乙基-2-甲基-环丙基、2-乙基-1-甲基-环丙基、2-乙基-2-甲基-环丙基、2-乙基-3-甲基-环丙基等环烷基；二环丁基、二环戊基、二环己基、二环庚基、二环辛基、二环壬基、二环癸基等二环烷基等，但不限于此，其碳原子数通常为3~14，优选为4~10，更优选为5~6。

[0191] 烯基可以为直链状、支链状中的任意种，其碳原子数没有特别限定，通常为2~40，优选为30以下，更优选为20以下，更进一步优选为10以下。

[0192] 作为任选地被取代的直链状或支链状烯基的具体例子，可列举出：乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基等，但不限于此，其碳原子数通常为2~14，优选为2~10，更优选为1~6。其中，特别优选乙烯基、2-丙烯基。

[0193] 作为任选地被取代的环状烯基的具体例子，可列举出：环戊烯基、环己烯基等，但不限于此，其碳原子数通常为4~14，优选为5~10，更优选为5~6。

[0194] 如上所述，聚硅氧烷(A1)包含聚有机硅氧烷(a1')和聚有机硅氧烷(a2')，聚有机硅氧烷(a1')所含的烯基与聚有机硅氧烷(a2')所含的氢原子(Si-H基)通过利用铂族金属系催化剂(A2)的氢化硅烷化反应形成交联结构而固化。其结果是形成固化膜。

[0195] 聚有机硅氧烷(a1')包含选自Q'单元、M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的一种或两种以上单元，并且包含选自M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的至少一种。作为聚有机硅氧烷(a1')，也可以组合使用两种以上满足这样的条件的聚有机硅氧烷。

[0196] 作为选自Q'单元、M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的两种以上的优选的组合，可列举出：(Q'单元和M'单元)、(D'单元和M'单元)、(T'单元和M'单元)、(Q'单元、T'单元以及M'单元)，但不限于此。

[0197] 此外，在聚有机硅氧烷(a1')所包含的聚有机硅氧烷包括两种以上的情况下，优选(Q'单元和M'单元)和(D'单元和M'单元)的组合、(T'单元和M'单元)和(D'单元和M'单元)的组合、(Q'单元、T'单元以及M'单元)和(T'单元和M'单元)的组合，但不限于此。

[0198] 聚有机硅氧烷(a2')包含选自Q''单元、M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的一种或两种以上单元，并且包含选自M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的至少一种。作为聚有机硅氧烷(a2')，也可以组合使用两种以上满足这样的条件的聚有机硅氧烷。

[0199] 作为选自Q''单元、M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的两种以上的优选的组合，可列举出：(M''单元和D''单元)、(Q''单元和M''单元)、(Q''单元、T''单元以及M''单元)，但不限于此。

[0200] 聚有机硅氧烷(a1')由烷基和/或烯基与其硅原子键合而成的硅氧烷单元构成，R^{1'}~R^{6'}所示的全部取代基中的烯基的比例优选为0.1~50.0摩尔%，更优选为0.5~30.0摩尔%，其余R^{1'}~R^{6'}可以设为烷基。

[0201] 聚有机硅氧烷(a2')由烷基和/或氢原子与其硅原子键合而成的硅氧烷单元构成，R^{1''}~R^{6''}所示的全部取代基和取代原子中的氢原子的比例优选为0.1~50.0摩尔%，更优选为10.0~40.0摩尔%，其余R^{1''}~R^{6''}可以设为烷基。

[0202] 在成分(A)包含(a1)和(a2)的情况下,在本发明的优选的方案中,聚有机硅氧烷(a1)所含的烯基与聚有机硅氧烷(a2)所含的构成Si—H键的氢原子的摩尔比在1.0:0.5~1.0:0.66的范围内。

[0203] 聚有机硅氧烷(a1)、聚有机硅氧烷(a2)等聚硅氧烷的重均分子量没有特别限定,各自通常为500~1000000,从再现性良好地实现本发明的效果的观点考虑,优选为5000~50000。

[0204] 需要说明的是,在本发明中,聚有机硅氧烷(上述有机硅氧烷聚合物除外)的重均分子量和数均分子量以及分散度例如可以使用GPC装置(TOSOH(株)制EcoSEC,HLC-8320GPC)和GPC色谱柱(TOSOH(株)TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H),将色谱柱温度设为40°C,将四氢呋喃用作洗脱液(溶出溶剂),将流量(流速)设为0.35mL/分钟,将聚苯乙烯(昭和电工(株)制,Shodex)用作标准试样来测定。

[0205] 聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的粘度没有特别限定,各自通常为10~1000000(mPa·s),从再现性良好地实现本发明的效果的观点考虑,优选为50~10000(mPa·s)。需要说明的是,聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的粘度是在25°C下利用E型旋转粘度计测定出的值。

[0206] 聚有机硅氧烷(a1)与聚有机硅氧烷(a2)通过氢化硅烷化反应,相互反应而成为膜。因此,其固化的机理例如与经由硅烷醇基的机理不同,因此,任意的硅氧烷均无需包含硅烷醇基、如烷氧基那样的通过水解而形成硅烷醇基的官能团。

[0207] 在本发明的优选的方案中,粘接剂组合物与聚有机硅氧烷成分(A')一并包含铂族金属系催化剂(A2)。

[0208] 这样的铂系的金属催化剂是用于促进聚有机硅氧烷(a1)的烯基与聚有机硅氧烷(a2)的Si—H基的氢化硅烷化反应的催化剂。

[0209] 作为铂系的金属催化剂的具体例子,可列举出:铂黑、四氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应物、氯铂酸与烯烃类的络合物、双乙酰乙酸铂等铂系催化剂,但不仅限于此。

[0210] 作为铂与烯烃类的络合物,例如可列举出二乙烯基四甲基二硅氧烷与铂的络合物,但不仅限于此。

[0211] 铂族金属系催化剂(A2)的量没有特别限定,通常,相对于聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量在1.0~50.0ppm的范围内。

[0212] 出于抑制氢化硅烷化反应的进行的目的,聚有机硅氧烷成分(A')也可以包含聚合抑制剂(A3)。

[0213] 聚合抑制剂只要能抑制氢化硅烷化反应的进行,就没有特别限定,作为其具体例子,可列举出1-乙炔基-1-环己醇、1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇等炔基醇等。

[0214] 聚合抑制剂(A3)的量没有特别限定,相对于聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量,通常从得到其效果的观点考虑为1000.0ppm以上,从防止氢化硅烷化反应的过度抑制的观点考虑为10000.0ppm以下。

[0215] 在本发明中使用的粘接剂组合物(一个例子也可以一并包含固化的成分(A)和成为剥离剂成分的不引起固化反应的成分(B))。通过在粘接剂组合物中包含这样的成分(B),能再现性良好地适当剥离所得到的粘接层。

[0216] 作为这样的成分(B),典型而言可列举出非固化性的聚有机硅氧烷,作为其具体例

子,可列举出:含环氧基的聚有机硅氧烷、含甲基的聚有机硅氧烷、含苯基的聚有机硅氧烷等,但不限定于此。

[0217] 此外,作为成分(B),可列举出聚二甲基硅氧烷。所述聚二甲基硅氧烷任选地被改性。作为任选地被改性的聚二甲基硅氧烷,例如可列举出:含环氧基的聚二甲基硅氧烷、未改性的聚二甲基硅氧烷、含苯基的聚二甲基硅氧烷等,但不限定于此。

[0218] 就作为成分(B)的聚有机硅氧烷的优选的例子而言,可列举出:含环氧基的聚有机硅氧烷、含甲基的聚有机硅氧烷、含苯基的聚有机硅氧烷等,但不限定于此。

[0219] 作为成分(B)的聚有机硅氧烷的重均分子量虽然没有特别限定,但通常为100000~2000000,从再现性良好地实现本发明的效果的观点考虑,优选为200000~1200000,更优选为300000~900000。此外,其分散度虽然没有特别限定,但通常为1.0~10.0,从再现性良好地实现适当的剥离的观点等考虑,优选为1.5~5.0,更优选为2.0~3.0。需要说明的是,重均分子量和分散度可以通过与聚有机硅氧烷相关的上述的方法来测定。

[0220] 作为成分(B)的聚有机硅氧烷的粘度没有特别限定,通常为1000~2000000 mm^2/s 。需要说明的是,作为成分(B)的聚有机硅氧烷的粘度的值由运动粘度表示,为厘斯(cSt)= mm^2/s 。也可以通过粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)除以密度(g/cm^3)来求出。即,其值可以根据在25 $^{\circ}\text{C}$ 下测定出的、利用E型旋转粘度计测定出的粘度和密度来求出,可以根据运动粘度(mm^2/s)= $\text{粘度}(\text{mPa}\cdot\text{s})/\text{密度}(\text{g}/\text{cm}^3)$ 这一式计算出。

[0221] 作为含环氧基的聚有机硅氧烷,例如可列举出包含 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D^{10} 单元)的聚有机硅氧烷。

[0222] R^{11} 为与硅原子键合的基团,表示烷基, R^{12} 为与硅原子键合的基团,表示环氧基或包含环氧基的有机基团,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。

[0223] 包含环氧基的有机基团中的环氧基可以为不与其他环缩合而独立的环氧基,也可以如1,2-环氧环己基那样,为与其他环形成缩合环的环氧基。

[0224] 作为包含环氧基的有机基团的具体例子,可列举出3-环氧丙氧基丙基、2-(3,4-环氧环己基)乙基,但不限定于此。

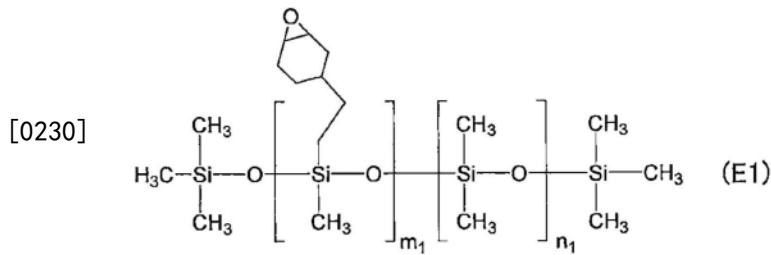
[0225] 在本发明中,作为含环氧基的聚有机硅氧烷的优选的一个例子,可列举出含环氧基的聚二甲基硅氧烷,但不限定于此。

[0226] 含环氧基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元(D^{10} 单元),但除了包含 D^{10} 单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

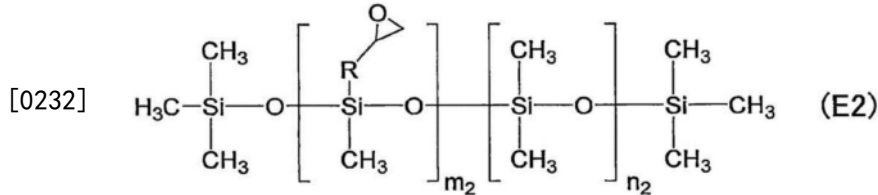
[0227] 在本发明的优选的方案中,作为含环氧基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由 D^{10} 单元构成的聚有机硅氧烷;包含 D^{10} 单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{10} 单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{10} 单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{10} 单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{10} 单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{10} 单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷等。

[0228] 含环氧基的聚有机硅氧烷优选环氧值为0.1~5的含环氧基的聚二甲基硅氧烷。此外,其重均分子量虽然没有特别限定,但通常为1500~500000,从抑制组合物中的析出的观点考虑,优选为100000以下。

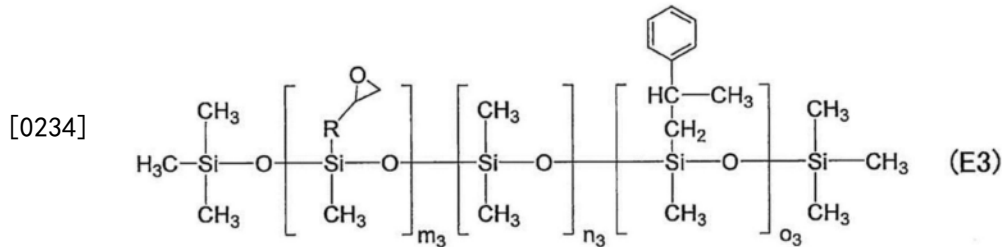
[0229] 作为含环氧基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(E1)~(E3)所示的聚有机硅氧烷,但不限定于此。



[0231] (m_1 和 n_1 表示各重复单元的数量,为正整数。)



[0233] (m_2 和 n_2 表示各重复单元的数量,为正整数,R为碳原子数1~10的亚烷基。)



[0235] (m_3 、 n_3 以及 o_3 表示各重复单元的数量,为正整数,R为碳原子数1~10的亚烷基。)

[0236] 作为含甲基的聚有机硅氧烷,例如可列举出:包含 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D^{200} 单元)的聚有机硅氧烷,优选为包含 $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D^{20} 单元)的聚有机硅氧烷。

[0237] R^{210} 和 R^{220} 为与硅原子键合的基团,各自独立地表示烷基,至少一方为甲基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。

[0238] R^{21} 为与硅原子键合的基团,表示烷基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。其中,作为 R^{21} ,优选甲基。

[0239] 在本发明中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的优选的一个例子,可列举出聚二甲基硅氧烷,但不限于于此。

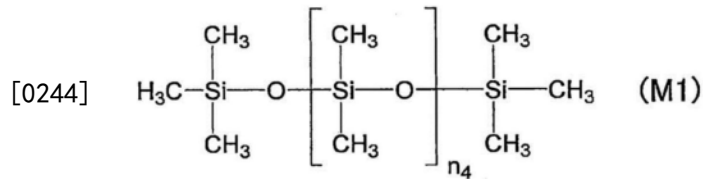
[0240] 含甲基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元(D^{200} 单元或 D^{20} 单元),但除了包含 D^{200} 单元和 D^{20} 单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

[0241] 在本发明的某一方案中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由 D^{200} 单元构成的聚有机硅氧烷;包含 D^{200} 单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{200} 单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{200} 单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{200} 单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{200} 单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{200} 单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷。

[0242] 在本发明的优选的方案中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由 D^{20} 单元构成的聚有机硅氧烷;包含 D^{20} 单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{20} 单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{20} 单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{20} 单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{20} 单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{20} 单元、Q单元、M单元以

及T单元的聚有机硅氧烷。

[0243] 作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(M1)所示的聚有机硅氧烷,但不限于于此。



[0245] (n_4 表示重复单元的数量,为正整数。)

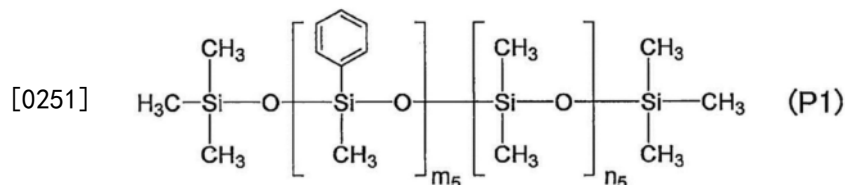
[0246] 作为含苯基的聚有机硅氧烷,例如可列举出包含 $\text{R}^{31}\text{R}^{32}\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D^{30} 单元)的聚有机硅氧烷。

[0247] R^{31} 为与硅原子键合的基团,表示苯基或烷基, R^{32} 为与硅原子键合的基团,表示苯基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例,优选甲基。

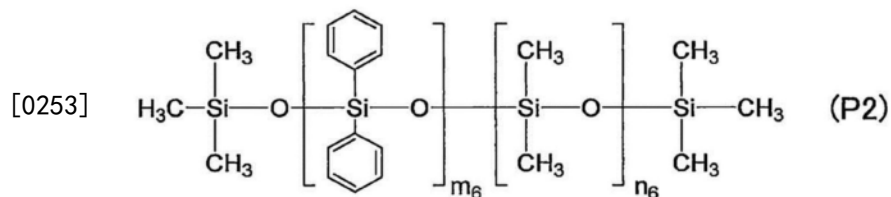
[0248] 含苯基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元(D^{30} 单元),但除了包含 D^{30} 单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

[0249] 在本发明的优选的方案中,作为含苯基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由 D^{30} 单元构成的聚有机硅氧烷;包含 D^{30} 单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{30} 单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{30} 单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{30} 单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{30} 单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含 D^{30} 单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷。

[0250] 作为含苯基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(P1)或(P2)所示的聚有机硅氧烷,但不限于于此。



[0252] (m_5 和 n_5 表示各重复单元的数量,为正整数。)



[0254] (m_6 和 n_6 表示各重复单元的数量,为正整数。)

[0255] 作为剥离剂成分(B)的聚有机硅氧烷可以是市售品,也可以是合成出的聚有机硅氧烷。

[0256] 作为聚有机硅氧烷的市售品,例如可列举出:作为Wacker Chemie公司制的产品的WACKERSILICONE FLUID AK系列(AK 50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 1000000)、GENIOPLAST GUM、信越化学工业(株)制二甲基硅油(KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、环状二甲基硅油(KF-995);Gelest公司制含环氧基的聚有机硅氧烷(商品名CMS-227、ECMS-327)、信越化学工业(株)制含环氧基的聚有机硅氧烷

(KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343)、Dow Corning公司制含环氧基的聚有机硅氧烷(BY16-839);Gelest公司制含苯基的聚有机硅氧烷(PMM-1043、PMM-1025、PDM-0421、PDM-0821)、信越化学工业(株)制含苯基的聚有机硅氧烷(KF50-3000CS)、MOMENTIVE公司制含苯基的聚有机硅氧烷(TSF431、TSF433)等,但不限于于此。

[0257] 在某一方案中,在本发明中使用的粘接剂组合物一并包含固化的成分(A)和不引起固化反应的成分(B),在另一方案中,包含聚有机硅氧烷作为成分(B)。

[0258] 在本发明中使用的粘接剂组合物的一个例子可以按任意的比率包含成分(A)和成分(B),若考虑粘接性与剥离性的平衡,则成分(A)与成分(B)的比率按质量比(A):(B)计优选为99.995:0.005~30:70,更优选为99.9:0.1~75:25。

[0259] 即,在包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')的情况下,成分(A')与成分(B)的比率按质量比(A):(B)计优选为99.995:0.005~30:70,更优选为99.9:0.1~75:25。

[0260] 在本发明中使用的粘接剂组合物的粘度没有特别限定,在25°C下通常为500~20000mPa·s,优选为1000~10000mPa·s。

[0261] <<第二实施方案>>

[0262] 作为优选的实施方案,在本发明中使用的粘接剂组合物例如含有以下记载的固化性粘接剂材料、或该固化性粘接剂材料和剥离添加剂。

[0263] 作为固化性粘接剂材料,例如选自聚亚芳基低聚物、环状烯烃低聚物、芳基环丁烯低聚物、乙烯基芳香族低聚物、以及它们的混合物中。

[0264] 作为剥离添加剂,例如可列举出聚醚化合物。

[0265] 聚醚化合物优选包含选自自由羟基、烷氧基、芳氧基、以及它们的混合物构成的组中的末端基团。

[0266] 聚醚化合物优选选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚(1,3-丙二醇)、聚丁二醇、聚(四氢呋喃)、乙二醇-丙二醇共聚物、以及它们的混合物中。

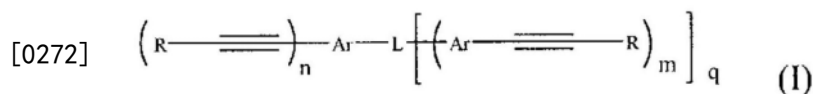
[0267] 剥离添加剂优选选自自由聚环氧烷均聚物和聚环氧烷共聚物构成的组中。

[0268] 作为第二实施方案的粘接剂组合物,例如可以使用日本特开2014-150239号公报中记载的暂时性结合组合物。

[0269] 关于第二实施方案的粘接剂组合物,以下进一步详细地进行说明。

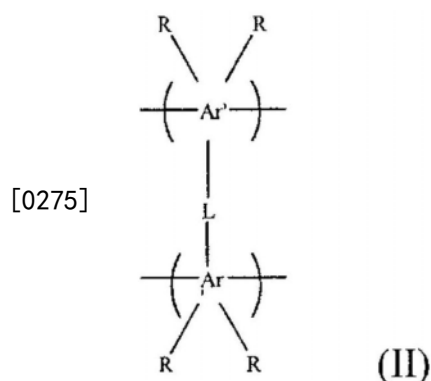
[0270] 在本发明中使用的粘接剂组合物包含固化性粘接剂材料和剥离添加剂。通常,固化性粘接剂材料在被固化的情况下具有>1GPa的模量。作为示例性的固化性粘接剂材料,不限于于此,可列举出:聚亚芳基低聚物、环状烯烃低聚物、芳基环丁烯低聚物、乙烯基芳香族低聚物、以及它们的混合物。为了提供追加的疏水性,固化性粘接剂材料可以被某些适当的部分例如含氟的基团取代,但其仅限于这样的部分不会对固化后的粘接剂材料的机械特性造成不良影响的情况。固化性粘接剂材料优选选自聚亚芳基低聚物、环状烯烃低聚物、芳基环丁烯低聚物、乙烯基芳香族低聚物、以及它们的混合物中,更优选选自芳基环丁烯低聚物、乙烯基芳香族低聚物或它们的混合物中的一种以上。在不同的固化性粘接剂材料的混合物用于本发明的情况下,这样的材料以在固化工序中相互固化的方式选择。在使用不同的固化性材料的混合物的情况下,这样的固化性材料按99:1~1:99,优选按95:5~5:95,更优选按90:10~10:90,进一步更优选按75:25~25:75的质量比使用。

[0271] 各种广泛的聚亚芳基低聚物可以在本发明中使用。在本说明书中使用的情况下，“聚亚芳基”这一术语包括聚亚芳基醚。适当的聚亚芳基低聚物可以由前体例如下式的乙炔基芳香族化合物合成。

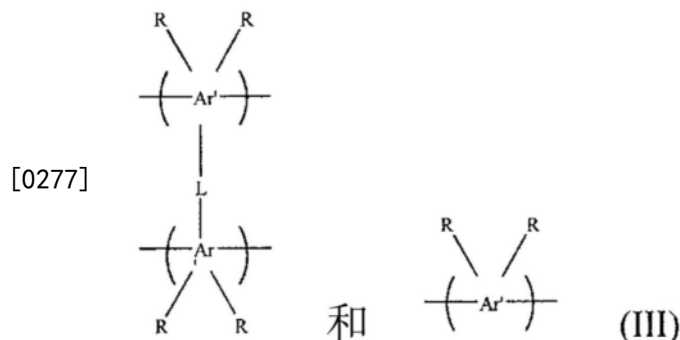


[0273] 式中,各Ar为芳香族基团或经惰性取代的芳香族基团;各R独立地为氢、烷基、芳基或者经惰性取代的烷基或芳基;L为共价键、或将一个Ar与至少一个其他Ar连结的基团;n和m为至少2的整数;以及q为至少1的整数。作为这样的物质,乙炔基芳香族化合物通常具有四个以上乙炔基(例如四乙炔基芳香族化合物)。

[0274] 在作为第二实施方案的粘接剂组合物的暂时性结合组合物中使用的适当的聚亚芳基低聚物也可以包含如下聚合物,该聚合物包含以下作为聚合单元。



[0276] 式中,Ar'为反应产物的(C≡C)_n-Ar或Ar-(C≡C)_m部分的残基,R、L、n以及m如所述定义的那样。作为在本发明中有用的聚亚芳基共聚物,包含如下单体,该单体具有下式作为聚合单元。



[0278] 式中,Ar'和R如所述定义的那样。

[0279] 作为示例性的聚亚芳基,可列举出Ar-L-Ar为如下的物质,但不限于此:联苯;2,2-二苯基丙烷;9,9'-二苯基芴;2,2-二苯基六氟丙烷;二苯硫醚;氧代联苯烯(oxydiphenylene);二苯基醚;双(亚苯基)二苯基硅烷;双(亚苯基)氧化磷;双(亚苯基)苯;双(亚苯基)萘;双(亚苯基)蒽;硫代联苯烯;1,1,1-三亚苯基乙烷;1,3,5-三亚苯基苯;1,3,5-(2-亚苯基-2-丙基)苯;1,1,1-三亚苯基甲烷;1,1,2,2-四亚苯基-1,2-二苯基乙烷;双(1,1-二亚苯基乙基)苯;2,2'-二亚苯基-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷;1,1-二亚苯基-1-苯基乙烷;萘;蒽;或双(亚苯基)并四苯;更优选为联苯烯;联萘烯;p,p'-(2,2-二亚苯基丙烷)(或C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-);p,p'-(2,2-二亚苯基-1,1,1,3,3,3-六氟

丙烯)以及 $(-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-)$ 。作为有用的双苯基衍生物,可列举出:2,2-二苯基丙烷;9,9'-二苯基芴;2,2-二苯基六氟丙烷;二苯硫醚;二苯基醚;双(亚苯基)二苯基硅烷;双(亚苯基)氧化磷;双(亚苯基)苯;双(亚苯基)萘;双(亚苯基)蒽;或双(亚苯基)并四苯。

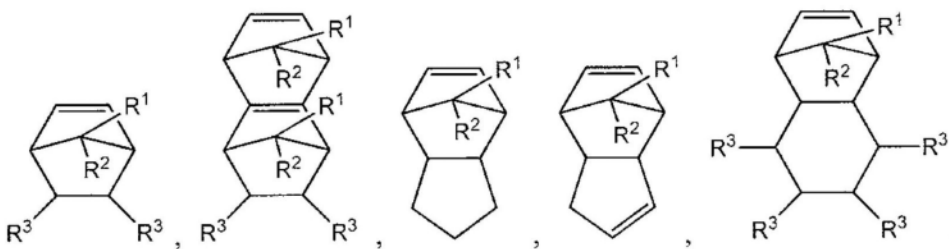
[0280] 聚亚芳基前体单体可以通过在本领域中公知的各种方法,例如通过如下工序来制备:(a)在溶剂中,将多酚(优选双酚)选择性地卤化,优选溴化(在此,各酚性环在相对于酚性羟基邻位的两个位置中的一处被一个卤素卤化);(b)将所得到的聚(邻卤代酚)上的酚性羟基优选在溶剂中转换为与末端乙炔基化合物为反应性,能被它们取代的磺酸酯那样的离去基团(例如由三氟甲烷磺酰卤或三氟甲磺酸酐制备出的三氟甲烷磺酸酯);以及(c)在芳基乙炔基化催化剂,优选在钨催化剂和酸受体的存在下,使含乙炔基的化合物或乙炔基合成子(synthon)与工序(b)的反应产物反应,将卤素和三氟甲基磺酸酯同时用含乙炔基的基团(例如乙炔、苯乙炔、经取代的苯乙炔或经取代的乙炔)取代。该合成的进一步的说明在国际公开第W097/10193号(Babb)中提供。

[0281] 式(I)的乙炔基芳香族单体对制备式(II)或(III)中的任意式的聚合物是有用的。乙炔基芳香族单体的聚合充分在本领域技术人员的能力的范围内。聚合的具体条件依赖于包括待聚合的具体的乙炔基芳香族单体(一种或多种)和所得到的聚合物的期望的特性的各种因素,聚合的通常的条件在国际公开第W097/10193号(Babb)中详述。

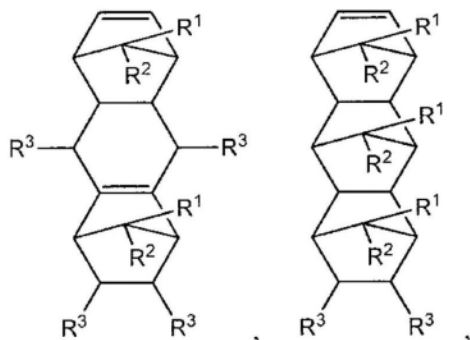
[0282] 作为用于本发明特别适当的聚亚芳基,可列举出作为SiLK(商标)半导体电介质(可以从马萨诸塞州马尔伯勒的Dow Electronic Materials获得)销售的物质。作为其他特别适当的聚亚芳基,可列举出:在国际公开第00/31183号、国际公开第98/11149号、国际公开第97/10193号、国际公开第91/09081号、欧洲专利申请公开第755957号以及美国专利第5115082号;美国专利第5155175号;美国专利第5179188号;美国专利第5874516号;以及美国专利第6093636号中公开的物质。

[0283] 适当的环状烯烃材料为聚(环状烯烃),其可以是热塑性的,可以优选具有2000~200000道尔顿,更优选具有5000~100000道尔顿,进一步更优选具有2000~50000道尔顿的重均分子量(Mw)。优选的聚(环状烯烃)具有至少100°C,更优选具有至少140°C的软化温度(3000PaS下的熔融粘度)。此外,适当的聚(环状烯烃)优选具有至少60°C,更优选具有60~200°C,最优选具有75~160°C的玻璃化转变温度(Tg)。

[0284] 优选的聚(环状烯烃)包含环状烯烃和非环状烯烃的重复单体、或基于环状烯烃的开环聚合物而成。用于本发明适当的环状烯烃选自降冰片烯系烯烃、四环十二烯系烯烃、二环戊二烯系烯烃、狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)聚合物例如由呋喃和马来酰亚胺衍生的物质、以及它们的衍生物中。作为衍生物,可列举出:被烷基(优选 C_1-C_{20} 烷基,更优选 C_1-C_{10} 烷基)、亚烷基(优选 C_1-C_{20} 亚烷基,更优选 C_1-C_{10} 亚烷基)、芳烷基(优选 C_6-C_{30} 芳烷基,更优选 C_6-C_{18} 芳烷基)、环烷基(优选 C_3-C_{30} 环烷基,更优选 C_3-C_{18} 环烷基)、醚、乙酰基、芳香族、酯、羟基、烷氧基、氰基、酰胺、酰亚胺以及硅烷基取代的衍生物。作为用于本发明特别优选的环状烯烃,可列举出选自以下的物质和它们的组合中的物质。



[0285]

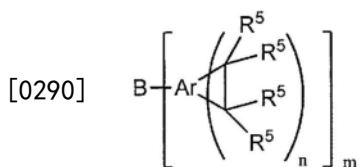


[0286] 式中,各R¹和R²独立地选自H和烷基(优选C₁-C₂₀烷基,更优选C₁-C₁₀烷基)中,以及各R³独立地选自H、经取代和未取代的芳基(优选C₆-C₁₈芳基)、烷基(优选C₁-C₂₀烷基,更优选C₁-C₁₀烷基)、环烷基(优选C₃-C₃₀环烷基,更优选C₃-C₁₈环烷基)、芳烷基(优选C₆-C₃₀芳烷基,更优选C₆-C₁₈芳烷基,例如苄基、苯乙基、苯基丙基等)、酯基、醚基、乙酰基、醇(优选C₁-C₁₀醇)、醛基、酮、腈、以及它们的组合中。

[0287] 优选的非环状烯烃选自支链和非支链C₂-C₂₀烯烃(优选C₂-C₁₀烯烃)中。非环状烯烃更优选具有结构(R⁴)₂C=C(R⁴)₂,其中各R⁴独立地选自H和烷基(优选C₁-C₂₀烷基,更优选C₁-C₁₀烷基)中。作为用于本发明特别优选的非环状烯烃,可列举出选自乙烯、丙烯以及丁烯中的物质,最优选乙烯。

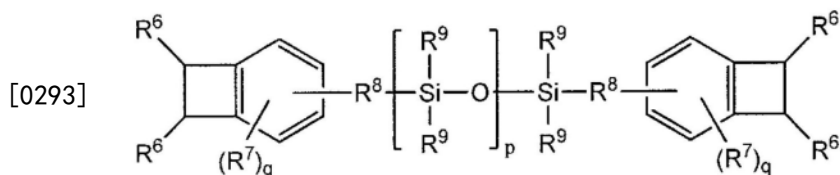
[0288] 制造环状烯烃共聚物的方法在本领域中是公知的。例如环状烯烃共聚物可以通过环状单体与非环状单体的链聚合来制造。在降冰片烯在这样的条件下与乙烯反应的情况下,能得到交替含有降冰片烷二基和亚乙基单元的乙烯-降冰片烯共聚物。作为通过该方法制造的共聚物的例子,可列举出能在TOPAS(商标)(由Topas Advanced Polymers制造)和APEL(商标)(由三井化学株式会社制造)品牌下获得的物质。用于制造这些共聚物的适当的方法在美国专利第6008298号中公开。此外,环烯烃共聚物可以通过各种环状单体的开环易位聚合和之后的氢化来制造。由该类型的聚合得到的聚合物可以概念性地认为是乙烯与环状烯烃单体的共聚物(例如亚乙基和环戊烷-1,3-二基的交替单元)。作为通过该开环方法制造的共聚物的例子,可列举出在ZEONOR(商标)(来自Zeon Chemicals)和ARTON(商标)(JSR株式会社制)品牌下提供的物质。通过该开环方法制造这些共聚物的适当的方法在美国专利第5191026号中公开。

[0289] 作为本发明的固化性粘接剂材料有用的芳基环丁烯低聚物在本领域中是周知的。作为适当的芳基环丁烯低聚物,可列举出具有下式的物质,但不限于于此。

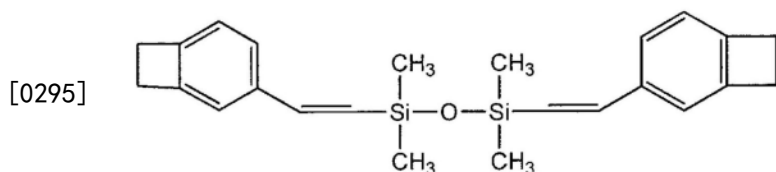


[0291] 式中,B为n价连接基团;Ar为多价芳基,环丁烯环的碳原子与Ar的同一芳香族环上的相邻碳原子键合;m为1以上的整数;n为1以上的整数;以及R⁵为一价基团。多价芳基Ar优选可以由1~3个芳香族碳环式或芳香族杂环构成。芳基优选包含单一芳香族环,更优选包含苯环。芳基根据情况被如下基团取代:(C₁-C₆)烷基、三(C₁-C₆)烷基硅烷基、(C₁-C₆)烷氧基以及卤素中的1~3个基团,优选(C₁-C₆)烷基、三(C₁-C₃)烷基硅烷基、(C₁-C₃)烷氧基以及氯中的一个以上,更优选(C₁-C₃)烷基、三(C₁-C₃)烷基硅烷基以及(C₁-C₃)烷氧基中的一个以上。芳基优选未被取代。优选n=1或2,更优选n=1。优选m=1~4,更优选m=2~4,进一步更优选m=2。R⁵优选选自H和(C₁-C₆)烷基中,更优选选自H和(C₁-C₃)烷基中。B优选包含一个以上碳-碳双键(烯属不饱和)。适当的一价B基团优选具有式-[C(R¹⁰)=CR¹¹]_xZ,其中R¹⁰和R¹¹独立地选自氢、(C₁-C₆)烷基、以及芳基中;Z选自氢、(C₁-C₆)烷基、芳基、硅氧烷基(siloxanyl)、-CO₂R¹²中;各R¹²独立地选自H、(C₁-C₆)烷基、芳基、芳烷基以及烷芳基(alkaryl)中;以及x=1或2。R¹⁰和R¹¹独立地优选选自H、(C₁-C₃)烷基、以及芳基中,更优选选自H和(C₁-C₃)烷基中。R¹²优选为(C₁-C₃)烷基、芳基以及芳烷基。Z优选为硅烷氧基。优选的硅烷氧基具有式-[Si(R¹³)₂-O]_p-Si(R¹³)₂-,其中各R¹³独立地选自H、(C₁-C₆)烷基、芳基、芳烷基以及烷芳基中;p为1以上的整数。R¹³选自(C₁-C₃)烷基、芳基以及芳烷基中。作为适当的芳烷基,可列举出:苄基、苯乙基以及苯基丙基。

[0292] 芳基环丁烯低聚物优选包含下式的一种以上低聚物。



[0294] 式中,各R⁶独立地选自H和(C₁-C₆)烷基中,优选选自H和(C₁-C₃)烷基中;各R⁷独立地选自(C₁-C₆)烷基、三(C₁-C₆)烷基硅烷基、(C₁-C₆)烷氧基以及卤素中;各R⁸独立地为二价的烯属不饱和有机基团;各R⁹独立地选自H、(C₁-C₆)烷基、芳烷基以及苯基中;p为1以上的整数;以及q为0~3的整数。各R⁶独立地优选选自H和(C₁-C₃)烷基中,各R⁶更优选为H。各R⁷独立地优选选自(C₁-C₆)烷基、三(C₁-C₃)烷基硅烷基、(C₁-C₃)烷氧基以及氯中,更优选选自(C₁-C₃)烷基、三(C₁-C₃)烷基硅烷基以及(C₁-C₃)烷氧基中。各R⁸独立地优选选自(C₂-C₆)烯基中,各R⁸更优选为-CH=CH-。各R⁹优选选自(C₁-C₃)烷基中,各R⁹更优选为甲基。优选p=1~5,更优选p=1~3,进一步更优选p=1。优选q=0。特别优选的芳基环丁烯低聚物,1,3-双(2-(二环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-3-基)乙烯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(“DVS-bisBCB”)具有下式。



[0296] 芳基环丁烯低聚物可以通过任意种适当的方法,例如通过美国专利第4812588号;美国专利第5136069号;美国专利第5138081号以及国际公开第W094/25903号中记载的方法来制备。此外,适当的芳基环丁烯低聚物在能从Dow Electronic Materials获得的品牌下市售。芳基环丁烯低聚物可以保持该状态使用,或也可以通过某种

适当的方法进一步纯化。

[0297] 可以固化的乙烯基芳香族低聚物可以在本发明中用作固化性粘接剂材料。这样的乙烯基芳香族低聚物通常是一种以上反应性烯属不饱和共聚单体与乙烯基芳香族单体的低聚物。乙烯基芳香族单体优选含有一个乙烯基。适当的乙烯基芳香族单体是未取代乙烯基芳香族单体和经取代的乙烯基芳香族单体,其中一个以上的氢被选自自由(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、卤素以及氨基构成的组中的取代基取代。作为示例性的乙烯基芳香族单体,不限于于此,可列举出:苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙烯基苯甲醚、乙烯基二甲氧基苯、乙烯基苯胺、卤代苯乙烯例如氟苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲氧基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、乙烯基吡咯、以及它们的混合物。优选的乙烯基芳香族单体为苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙烯基苯甲醚、乙基乙烯基苯、以及它们的混合物。优选的反应性共聚单体除了包含用于形成乙烯基芳香族低聚物的烯烃(或烯属不饱和)部分以外,还包含反应性部分,即能在形成乙烯基芳香族低聚物之后进一步聚合(或交联)的部分,例如烯丙基部分或乙烯基。这样的反应性共聚单体也可以优选是在与乙烯基芳香族单体的低聚物化之后,能通过狄尔斯-阿尔德反应而进一步聚合的任何非对称二烯或三烯。更优选的是,反应性共聚单体除了包含用于形成乙烯基芳香族低聚物的烯属不饱和以外,还包含烯丙基部分,进一步更优选的是,除了包含该烯属不饱和以外,还包含烯丙酯部分。作为形成乙烯基芳香族低聚物有用的示例性的反应性共聚单体,可列举出:乙烯基环己烯、乙烯基醚、非对称二烯或三烯例如萘烯单体、二环戊二烯、马来酸二烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、肉桂酸烯丙酯、富马酸二烯丙酯、惕各酸烯丙酯、二乙烯基苯、以及它们的混合物,但不限于于此。优选的反应性共聚单体为马来酸二烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、肉桂酸烯丙酯、富马酸二烯丙酯、以及它们的混合物,更优选为马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、以及它们的混合物。作为示例性的萘烯单体,不限于于此,可列举出:柠檬烯、双戊烯、月桂烯等。此外,本领域技术人员会理解一种以上第二共聚单体也可以用于形成乙烯基芳香族低聚物。这样的第二共聚单体是烯属不饱和的,但不含有反应性部分。作为示例性的第二共聚单体,可列举出:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₀)烷基酯、(甲基)丙烯酸芳香族酯、经取代的乙烯单体、以及聚(环氧烷)单体,但不限于于此。

[0298] 这样的乙烯基芳香族低聚物中的乙烯基芳香族单体:共聚单体的摩尔比优选为99:1~1:99,更优选为95:5~5:95,进一步更优选为90:10~10:90。这样的乙烯基芳香族低聚物可以通过任意种适当的方法来制备,例如可以通过在本领域中公知的方法中的任意种来制备。通常,乙烯基芳香族低聚物通过乙烯基芳香族单体和共聚单体的自由基聚合来制备。优选的乙烯基芳香族低聚物包含能将这样的低聚物进一步固化的未反应烯丙基部分。

[0299] 在暂时性结合组合物中可以使用各种广泛的材料作为剥离添加剂,其中,这样的材料在储存和使用的条件下不与粘接剂材料反应,以及在用于使粘接剂材料固化的条件下为非固化性。除此以外,剥离添加剂应与暂时性结合组合物为相容性,即剥离添加剂相对于粘接剂材料和用于暂时性结合组合物的任何其他构成成分,例如相对于有机溶剂必须为分散性、混合性或若不为分散性、混合性则必须实质上为相容性。在有机溶剂(或混合溶剂系)用于暂时性结合组合物的情况下,剥离添加剂和固化性粘接剂材料在这样的溶剂中必须为可溶性。在本发明中,剥离添加剂为充分非挥发性以便其在使用条件下实质上不蒸发,即其

实质上在沉积工序,例如在旋涂或者用于去除有机溶剂或用于使粘接剂材料固化的任意种后续的加热工序时不蒸发。在暂时性结合组合物的膜或层例如通过旋涂而流延的情况下,大量(或全部)溶剂蒸发。剥离添加剂在使用的任何有机溶剂中均为可溶性,但优选在固化性粘接剂材料中不完全为可溶性。剥离添加剂为与固化后的粘接剂材料相比优越的亲水性。不受理论约束,可认为在粘接剂材料固化时,剥离添加剂相会分离,优先向晶片的有源表面(与载体表面相比亲水性高的表面)的一方移动。剥离添加剂中的适当的亲水性部分的使用能够实现暂时性结合组合物中的剥离添加剂的完全分散,或优选溶解,以及能随着剥离添加剂向亲水性高的表面移动,在粘接剂材料的固化时实现剥离添加剂的相分离。在固化时不从粘接剂材料相分离的任何材料均不作为按照本发明的剥离添加剂而发挥功能。

[0300] 通常,剥离添加剂含有一个以上相对亲水性的部分,例如含有一个以上含有氧、氮、磷以及硫的部分。作为适当的剥离添加剂,不限于此,可列举出:醚、酯、羧酸酯、醇、硫醚、硫醇、胺、亚胺、酰胺、磷酸酯、磺酸酯、以及它们的混合物。剥离添加剂优选含有一个以上极性末端基团,该极性末端基团含有氧、氮以及硫中的一种以上,优选含有氧。作为示例性的极性末端基团,可列举出:烷氧基、芳氧基、羟基、羧酸酯、烷氧基羰基、巯基、烷基硫基、伯胺、仲胺以及叔胺,优选的末端基团选自(C₁-C₆)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳氧基、羟基、羧酸酯、(C₁-C₆)烷氧基羰基、巯基、(C₁-C₆)烷基硫基、氨基、(C₁-C₆)烷基氨基以及二(C₁-C₆)烷基氨基中,更优选选自(C₁-C₆)烷氧基、(C₆-C₁₀)芳氧基、羟基、羧酸酯以及(C₁-C₆)烷氧基羰基中,进一步更优选选自(C₁-C₆)烷氧基、羟基、羧酸酯以及(C₁-C₆)烷氧基羰基中。特别优选的极性末端基团选自羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、羧基以及乙酰氧基中。剥离添加剂优选不含硅。

[0301] 适当的剥离添加剂具有≤10000道尔顿,优选具有≤7500道尔顿,更优选具有≤7000道尔顿的数均分子量(Mn)。剥离添加剂具有在使用条件之间,剥离添加剂实质上成为非挥发性(即<5%,优选为<3%,更优选为≤1%的剥离添加剂在使用时挥发)所需的最小分子量(Mn)。剥离添加剂优选具有≥500道尔顿的Mn。优选的范围的Mn为500~10000道尔顿,更优选为500~7500道尔顿,进一步更优选为500~7000道尔顿。剥离添加剂可以为线状聚合物;支链状聚合物例如树状聚合物、星状聚合物等;聚合物粒子等,剥离添加剂优选为线状聚合物或聚合物粒子,更优选为线状聚合物。不受理论约束,可认为线状聚合物与支链状聚合物相比,能朝向亲水性的晶片表面穿过固化粘接剂材料相而良好地移动。

[0302] 聚醚为优选的剥离添加剂。作为聚醚化合物,可列举出环氧烷均聚物和环氧烷共聚物,这样的共聚物可以为无规或嵌段。聚环氧烷剥离添加剂可以具有各种极性末端基团,这样的极性末端基团优选为羟基、(C₁-C₆)烷氧基以及(C₁-C₆)烷氧基羰基,更优选为羟基、(C₁-C₃)烷氧基以及乙酰氧基。优选的聚醚化合物为聚二醇(或聚环氧烷),例如为聚(C₁-C₄)环氧烷化合物,其可以包含单一种类的环氧烷重复单元或两种以上不同的环氧烷重复单元。作为优选的聚醚化合物,可列举出:聚乙二醇、聚丙二醇、聚(1,3-丙二醇)、聚(四氢呋喃)、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物、环氧乙烷-环氧丁烷共聚物、以及它们的混合物。优选的是,在剥离添加剂包含环氧丁烷作为重复单元的情况下,其为与一种以上不同的环氧烷重复单元的共聚物。本领域技术人员理解剥离添加剂的混合物也可以用于本发明的暂时性结合组合物。作为适当的剥离添加剂,可列举出:在产品名PLURONIC(注册商标)、TETRONIC以及POLYTHF(可以从BASF,路德维希港,德国获得)、产品名FORTEGRA(The Dow

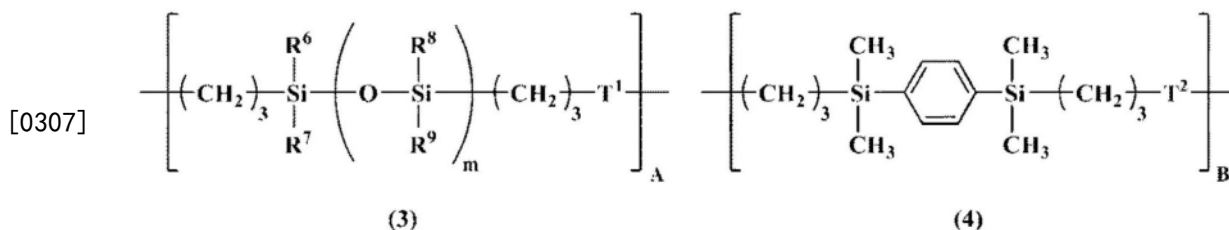
Chemical Company, 密歇根州, 米兰德) 以及产品名 TERATHANE (可以从 Invista, 威奇塔, 堪萨斯州获得) 下销售的聚醚, 它们全部可以不进行进一步的纯化而使用。

[0303] <<第三实施方案>>

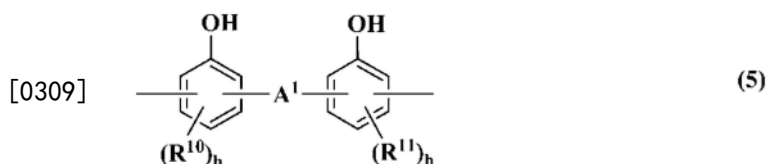
[0304] 作为优选的实施方案, 在本发明中使用的粘接剂组合物例如含有以下记载的热固性聚合物。

[0305] 作为第三实施方案的粘接剂组合物, 例如可以使用日本专利第6528747号公报中记载的热固性聚合物。

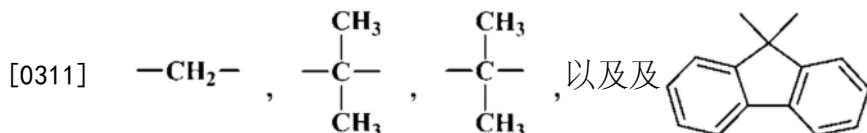
[0306] 作为热固性聚合物, 没有特别限定, 作为优选的例子, 可列举出: 由下述式(3)所示的重复单元和根据需要的下述式(4)所示的重复单元构成的、重均分子量为3000~500000的含硅氧烷键的聚合物(以下也称为有机硅A)。



[0308] [式中, $R^6 \sim R^9$ 各自独立地表示碳原子数1~8的一价烷基。此外, m 表示1~100的整数。 A 和 B 为满足 $0 < A < 1$ 、 $0 < B < 1$ 且 $A+B=1$ 的正数。 T^1 和 T^2 为下述式(5)所示的二价有机基团。



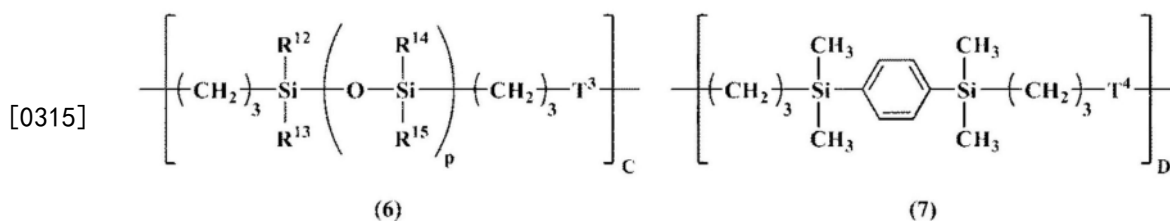
[0310] (式中, A^1 为单键、或选自下述式所示的基团中的二价有机基团。



[0312] R^{10} 和 R^{11} 各自独立地为碳原子数1~4的烷基或烷氧基。 h 各自独立地为0、1或2。)

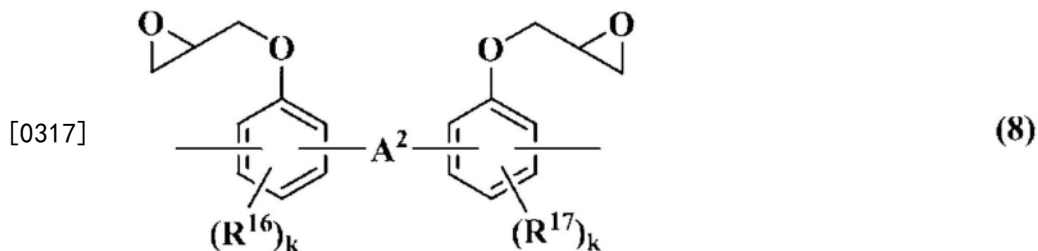
[0313] 作为 $R^6 \sim R^9$ 所示的一价烷基, 可列举出: 甲基、乙基等烷基; 苯基等芳基等。 m 优选为3~60的整数, 更优选为8~40的整数。此外, A 优选为0.3~0.8, B 优选为0.2~0.7, A/B 优选满足0.1~20, 更优选满足0.5~5。

[0314] 此外, 作为热固性聚合物的优选的例子, 也可列举出: 由下述式(6)所示的重复单元和根据需要的下述式(7)所示的重复单元构成的、重均分子量为3000~500000的含硅氧烷键的聚合物(以下也称为有机硅B)。

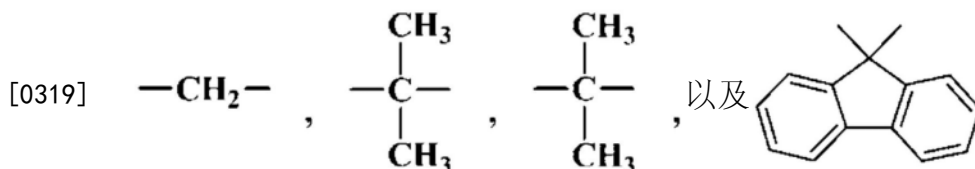


[0316] [式中, $R^{12} \sim R^{15}$ 各自独立地表示碳原子数1~8的一价烷基。 p 表示1~100的整数。 C

和D为满足 $0 < C \leq 1, 0 \leq D < 1$ 且 $C+D=1$ 的正数。 T^3 和 T^4 为下述式(8)所示的二价有机基团。



[0318] (式中, A^2 为单键、或选自下述式所示的基团中的二价有机基团。



[0320] R^{16} 和 R^{17} 各自独立地为碳原子数1~4的烷基或烷氧基。 k 各自独立地为0、1或2。]

[0321] 在该情况下,作为 $R^{11} \sim R^{14}$ 所示的一价烃基,可列举出与作为 $R^5 \sim R^8$ 所示的一价烃基而举例示出的相同的一价烃基。 p 优选为3~60的整数,更优选为8~40的整数。此外, C 优选为0.3~1, D 优选为0~0.7, $C+D=1$ 。

[0322] 使用作为第三实施方案的粘接剂组合物的热固性聚合物形成的粘接层优选为以有机硅A或有机硅B为主要成分的热固性树脂组合物的固化物的层。有机硅A和有机硅B可以并用。该情况下的比例(聚合比)优选为有机硅A:有机硅B=0.1:99.9~99.9:0.1,更优选为有机硅A:有机硅B=20:80~80:20。

[0323] 以有机硅A为主要成分的热固性树脂组合物为了进行其热固化,包含选自如下物质中的一种以上交联剂:利用甲醛或甲醛-醇改性的氨基缩合物;一个分子中平均具有两个以上羟甲基或烷氧基羟甲基的酚化合物;以及一个分子中平均具有两个以上环氧基的环氧化合物。

[0324] 另一方面,以有机硅B为主要成分的热固性树脂组合物为了进行其热固化,包含选自如下物质中的一种以上交联剂:一个分子中平均具有两个以上酚基的酚化合物和一个分子中平均具有两个以上环氧基的环氧化合物。

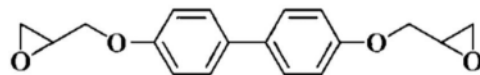
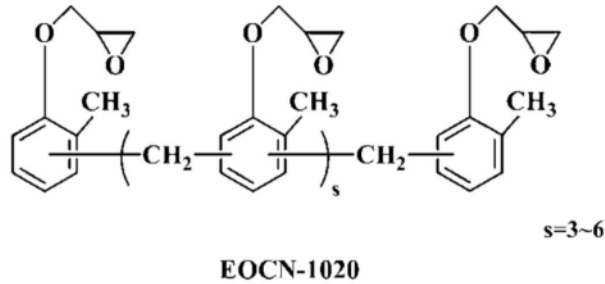
[0325] 此外,包含有机硅A和有机硅B的热固性树脂组合物为了进行其热固化,包含选自一个分子中平均具有两个以上环氧基的环氧化合物中的一种以上交联剂。

[0326] 作为所述氨基缩合物,可列举出三聚氰胺树脂、脲树脂等。作为利用甲醛或甲醛-醇改性的三聚氰胺树脂,可列举出:按照公知的方法,使改性三聚氰胺单体(例如三甲氧基甲基单羟甲基三聚氰胺)或其多聚物(例如二聚物、三聚物等低聚物)与甲醛加成缩聚至成为期望的分子量而得到的物质。需要说明的是,它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

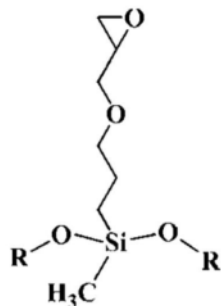
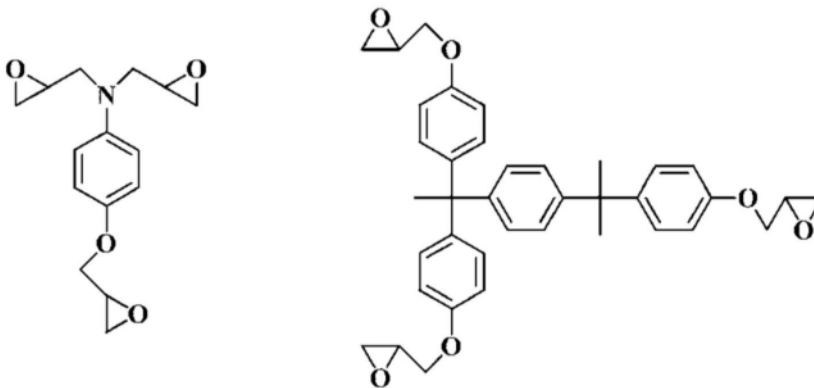
[0327] 作为利用甲醛或甲醛-醇改性的脲树脂,可列举出:甲氧基甲基化脲缩合物、乙氧基甲基化脲缩合物、丙氧基甲基化脲缩合物等。需要说明的是,它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。利用甲醛或甲醛-醇改性的脲树脂例如可以通过如下方式制备:按照公知的方法,利用甲醛对期望的分子量的脲缩合物进行羟甲基化来改性,或进一步利用醇对其进行烷氧基化来改性。

[0328] 此外,作为一个分子中平均具有两个以上羟甲基或烷氧基羟甲基的酚化合物,例如可列举出:(2-羟基-5-甲基)-1,3-苯二甲醇、2,2',6,6'-四甲氧基甲基双酚A等。需要说明的是,它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

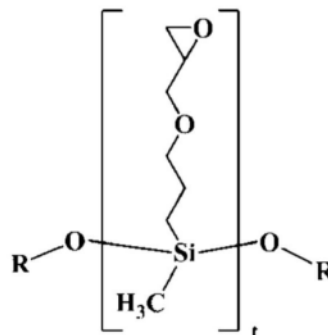
[0329] 作为一个分子中平均具有两个以上环氧基的环氧化合物,没有特别限定,可列举出二官能、三官能或四官能以上的多官能环氧树脂,例如日本化药(株)制的EOCN-1020(参照下述式)、EOCN-102S、XD-1000、NC-2000-L、EPPN-201、GAN、NC6000、下述式所示的物质等。



[0330]



R=甲基或乙基



R=甲基或乙基

t=1 20 wt%
t=2 75 wt%
t≥3 5 wt%

[0331] 作为一个分子中平均具有两个以上酚基的酚化合物,可列举出:间或对系甲酚酚醛清漆树脂(例如旭有机材工业(株)制EP-6030G)、三官能酚化合物(例如本州化学工业(株)制Tris-P-PA)、四官能性酚化合物(例如旭有机材工业(株)制TEP-TPA)等。

[0332] 热固性树脂组合物中的交联剂的配合量相对于热固性聚合物100质量份优选为0.1~50质量份,更优选为0.2~30质量份,进一步优选为1~20质量份。交联剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

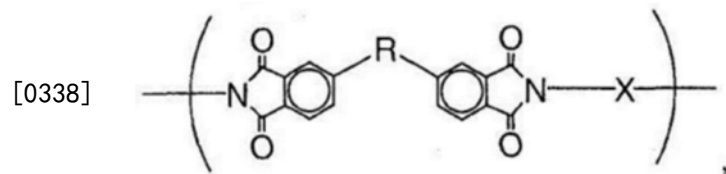
[0333] 此外,在热固性树脂组合物中,也可以相对于热固性聚合物100质量份配合10质量份以下的酸酐等固化催化剂。

[0334] <<第四实施方案>>

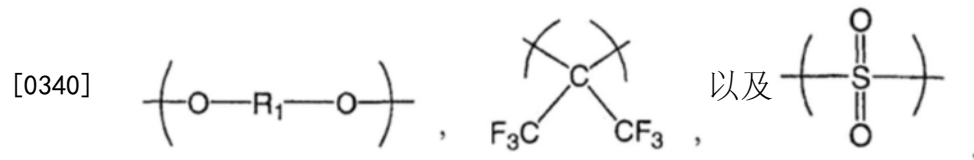
[0335] 作为优选的实施方案,在本发明中使用的粘接剂组合物例如包含选自由用于形成日本专利第5788173号公报中记载的接合用组合物层的热塑性组合物所含的酰亚胺、酰胺酰亚胺以及酰胺酰亚胺-硅氧烷的聚合物和低聚物构成的组中的化合物。

[0336] 化合物例如选自由具有下述式(I)和下述式(II)中的至少任意式的重复单元的聚合物和低聚物构成的组中。

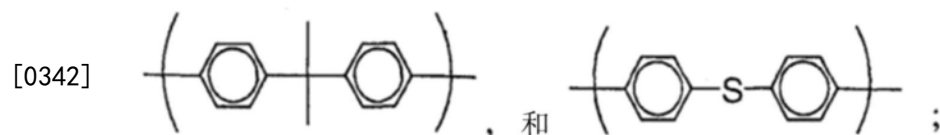
[0337] 式(I)为下式。



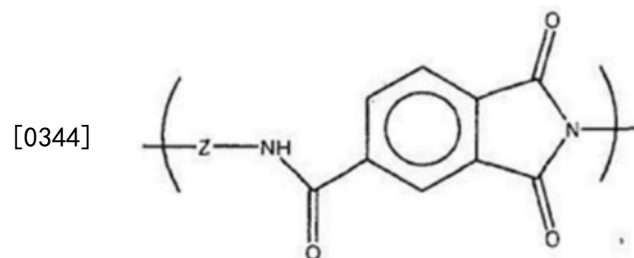
[0339] [式中,R选自由下式构成的组中。]



[0341] (式中,R₁选自由烷基取代苯基、下式构成的组中。)]

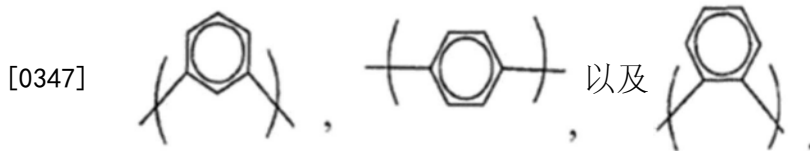


[0343] 式(II)为下式。



[0345] (式中,Z选自由硅氧烷和具有醚桥接的部分构成的组中。)

[0346] 优选的烷基取代苯基为C₁-C₆烷基取代苯基。作为烷基取代苯基的特别优选的例子,可列举出选自由下式构成的组中的基团。

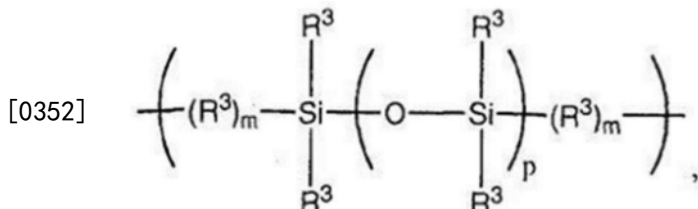


[0348] 式(I)中,X选自苯环、(优选为 C_6-C_{60} ,更优选为 C_6-C_{30} ,进一步优选为 C_6-C_{24} 的)芳香族化合物、(优选为 C_2-C_{15} ,更优选为 C_2-C_{10} ,进一步优选为 C_2-C_6 的)脂肪族化合物以及(优选为 C_4-C_{60} ,更优选为 C_4-C_{20} ,进一步优选为 C_4-C_{12} 的)脂环式化合物构成的组中。

[0349] 在一个实施方式中,X可以为上述的芳香族基团,可以为脂肪族基团,也可以为脂环式基团。在另一实施方式中,X可以包含具有(如关于Z而论述的)醚桥接的芳香族基团、或在间位具有连接基团和/或 $-NH_2$ 基的芳香族基团。

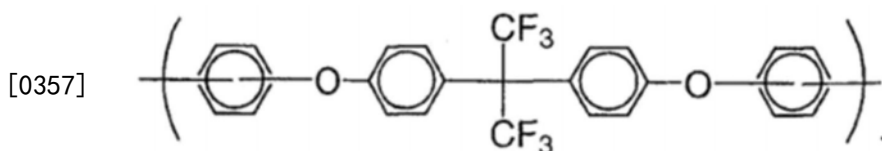
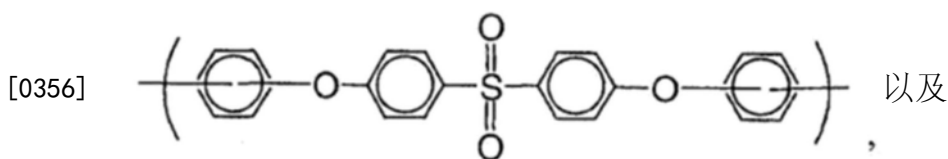
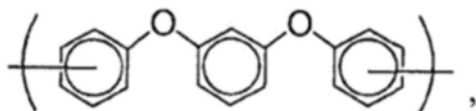
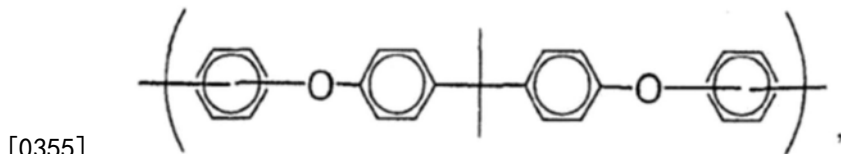
[0350] 特别优选的X基团选自自由(如上所述的)烷基取代苯基、异亚丙基二苯基以及六氟异亚丙基构成的组中。

[0351] 式(II)中,在Z为硅氧烷的实施方式中,优选的硅氧烷由下式表示。

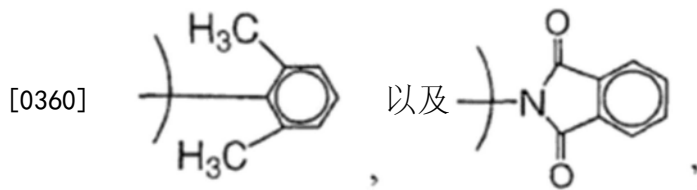
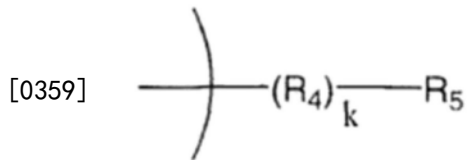


[0353] [式中,各 R^3 各自选自自由氢、(优选为 C_1-C_{10} ,更优选为 C_1-C_2 的)烷基以及苯基构成的组中, m 为1~6, p 为1~50,优选为1~20,更优选为1~10。]

[0354] 式(II)中,Z的具有醚桥接的优选的部分选自自由下式构成的组中。



[0358] 在式(I)的实施方式或式(II)的实施方式中,优选聚合物或低聚物进一步具有封端基团。优选的封端基团源自自由芳香族单胺、脂肪族单胺、脂环式单胺以及苯二甲酸酐构成的组中的化合物。特别优选的封端基团具有选自自由(优选为 C_1-C_{15} ,更优选为 C_1-C_{10} ,进一步优选为 C_1-C_6 的)烷基、下式构成的组中的基团。



[0361] [式中, R_4 为(优选为 C_1-C_{15} , 更优选为 C_1-C_{10} , 进一步优选为 C_1-C_6) 烷基, R_5 为(优选为 C_3-C_{12} , 更优选为 C_5-C_6) 脂环式基团, k 为 $0 \sim 20$, 优选为 $0 \sim 10$, 更优选为 $0 \sim 5$ 。]

[0362] 酰亚胺、酰胺酰亚胺以及酰胺酰亚胺-硅氧烷的聚合物或低聚物化合物为热塑性, 优选具有约3000道尔顿~约300000道尔顿, 更优选具有约6000道尔顿~约50000道尔顿的重均分子量。优选的化合物(在熔融粘度 $3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 下) 优选具有至少约 150°C , 更优选具有至少约 200°C , 进一步优选具有约 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 的软化温度。

[0363] 接合用组合物中的膜构成分量在将组合物的总质量设为100质量%下至少应为约10质量%, 优选应为约10质量%~约40质量%, 更优选应为约10质量%~约30质量%。

[0364] 以粘度的调整等为目的, 在本发明中使用的粘接剂组合物也可以包含溶剂, 作为其具体例子, 可列举出: 脂肪族烃、芳香族烃、酮等, 但不限于于此。

[0365] 更具体而言, 作为溶剂, 可列举出: 己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、异十二烷、薄荷烷、柠檬烯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、异丙苯、MIBK(甲基异丁基酮)、乙酸丁酯、二异丁基酮、2-辛酮、2-壬酮、5-壬酮等, 但不限于于此。这样的溶剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0366] 在本发明中使用的粘接剂组合物包含溶剂的情况下, 其含量考虑期望的组合物的粘度、采用的涂布方法、制作的膜的厚度等来适当确定, 相对于组合物整体在 $10 \sim 90$ 质量%左右的范围内。

[0367] 在本发明中使用的粘接剂组合物的粘度没有特别限定, 在 25°C 下通常为 $500 \sim 20000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 优选为 $1000 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。在本发明中使用的粘接剂组合物的粘度可以通过考虑使用的涂布方法、期望的膜厚等各种要素, 变更使用的溶剂的种类、它们的比率; 膜构成成分浓度等来调整。

[0368] 在本发明中使用的粘接剂组合物的一个例子可以通过将成分(A)与使用的情况下的成分(B)以及溶剂混合来制造。

[0369] 其混合顺序没有特别限定, 作为能容易且再现性良好地制造粘接剂组合物的方法的一个例子, 例如可列举出: 使成分(A)和成分(B)溶解于溶剂中的方法; 使成分(A)和成分(B)的一部分溶解于溶剂中, 使其余部分溶解于溶剂中, 将所得到的溶液混合的方法, 但不限于于此。需要说明的是, 制备粘接剂组合物时, 也可以在成分不分解或不变质的范围内适当加热。

[0370] 在本发明中, 出于去除异物的目的, 也可以在制造粘接剂组合物的中途或将全部成分混合后, 使用过滤器等对使用的溶剂、溶液等进行过滤。

[0371] 本发明的层叠体所具备的粘接层的厚度没有特别限定, 通常为 $5 \sim 500 \mu\text{m}$, 从保持

膜强度的观点考虑,优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上,更进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以上,从避免起因于厚膜的不均匀性的观点考虑,优选为 $200\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $120\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $70\mu\text{m}$ 以下。

[0372] 本发明的层叠体例如通过以下的本发明的层叠体的制造方法来适当制造。

[0373] 以下使用附图对层叠体的一个例子进行说明。

[0374] 图1是层叠体的一个例子的概略剖视图。

[0375] 图1的层叠体依次具有半导体基板1、粘接层2、剥离层3以及支承基板4。

[0376] 粘接层2和剥离层3设于半导体基板1与支承基板4之间。粘接层2与半导体基板1相接。剥离层3与粘接层2和支承基板4相接。

[0377] <层叠体的制造方法>

[0378] 本发明的层叠体例如可以通过包括如下工序的方法来制造:第A1工序,将粘接剂组合物涂布于半导体基板的表面,若需要则对其进行加热,形成粘接剂涂布层;第A2工序,将剥离剂组合物涂布于支承基板的表面,若需要则对其进行加热,形成剥离剂涂布层;以及第A3工序,对半导体基板的粘接剂涂布层和支承基板的剥离剂涂布层一边实施加热处理和减压处理中的至少一方,一边施加半导体基板和支承基板的厚度方向的载荷使其密合,然后,实施后加热处理,由此制成层叠体。

[0379] 此外,本发明的层叠体例如可以通过包括如下工序的方法来制造:第B1工序,将剥离剂组合物涂布于半导体基板的表面,若需要则对其进行加热,形成剥离剂涂布层;第B2工序,将粘接剂组合物涂布于支承基板的表面,若需要则对其进行加热,形成粘接剂涂布层;以及第B3工序,对半导体基板的剥离剂涂布层和支承基板的粘接剂涂布层一边实施加热处理和减压处理中的至少一方,一边施加半导体基板和支承基板的厚度方向的载荷使其密合,然后,实施后加热处理,由此制成层叠体。

[0380] 需要说明的是,只要不损害本发明的效果,也可以在任一方的基板分别依次进行各组合物的涂布和加热。

[0381] 涂布方法没有特别限定,通常为旋涂法。需要说明的是,也可以采用另行通过旋涂法等形成涂布膜,粘贴片状的涂布膜作为粘接剂涂布层或剥离剂涂布层的方法。

[0382] 涂布后的粘接剂组合物的加热温度根据粘接剂组合物所含的粘接剂成分的种类、量;是否包含溶剂;使用的溶剂的沸点;期望的粘接层的厚度等而不同,因此无法笼统地规定,通常为 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$,其加热时间通常为30秒~5分钟。

[0383] 在粘接剂组合物包含溶剂的情况下,通常对涂布后的粘接剂组合物进行加热。

[0384] 涂布后的剥离剂组合物的加热温度根据产酸剂的种类、量;使用的溶剂的沸点;期望的剥离层的厚度等而不同,因此无法笼统地规定,从再现性良好地实现适当的剥离层的观点考虑为 80°C 以上,从抑制产酸剂的分解的观点等考虑为 300°C 以下,其加热时间根据加热温度,通常在10秒~10分钟的范围适当确定。

[0385] 在剥离剂组合物包含溶剂的情况下,通常对涂布后的剥离剂组合物进行加热。

[0386] 加热可以使用加热板、烘箱等进行。

[0387] 涂布粘接剂组合物,若需要则对其进行加热而得到的粘接剂涂布层的膜厚通常为 $5\sim 500\mu\text{m}$ 左右,以最终成为上述的粘接层的厚度的范围的方式适当确定。

[0388] 涂布剥离剂组合物,若需要则对其进行加热而得到的剥离剂涂布层的膜厚通常为

5nm~100 μ m左右,以最终成为上述的剥离层的厚度的范围的方式适当确定。

[0389] 在本发明中,可以将这样的涂布层以彼此相接的方式合在一起,一边实施加热处理或减压处理或者它们双方,一边施加半导体基板和支承基板的厚度方向的载荷使两个层密合,然后,实施后加热处理,由此得到本发明的层叠体。需要说明的是,采用加热处理、减压处理、两者并用中的任意种处理条件在考虑粘接剂组合物的种类、剥离剂组合物的具体组成、由两组合物得到的膜的相性、膜厚、求出的粘接强度等各种情形的基础上适当确定。

[0390] 从在组合物包含溶剂的情况下去除溶剂的观点、使粘接剂涂布层软化而实现与剥离剂涂布层的适当贴合的观点等考虑,加热处理通常从20~150 $^{\circ}$ C的范围内适当确定。特别是,从抑制或避免粘接剂成分(A)的过度的固化、无需的变质的观点考虑,优选为130 $^{\circ}$ C以下,更优选为90 $^{\circ}$ C以下,其加热时间根据加热温度、粘接剂的种类来适当确定,从可靠地体现适当的粘接的观点考虑,通常为30秒以上,优选为1分钟以上,从抑制粘接层、其他构件的变质的观点考虑,通常为10分钟以下,优选为5分钟以下。

[0391] 减压处理只要使彼此相接的粘接剂涂布层和剥离剂涂布层暴露在10~10000Pa的气压下即可。减压处理的时间通常为1~30分钟。

[0392] 从再现性良好地得到基板能良好地分离的层叠体的观点考虑,彼此相接的两个层优选通过减压处理,更优选通过并用加热处理和减压处理来贴合。

[0393] 半导体基板和支承基板的厚度方向的载荷只要不对半导体基板和支承基板以及它们之间的两个层造成不良影响,并且能使它们牢固密合,就没有特别限定,通常在10~1000N的范围内。

[0394] 从实现充分的固化速度的观点等考虑,后加热的温度优选为120 $^{\circ}$ C以上,从防止基板、各层的变质的观点等考虑,后加热的温度优选为260 $^{\circ}$ C以下。

[0395] 从实现构成层叠体的基板与层的适当的接合的观点考虑,后加热的时间通常为1分钟以上,优选为5分钟以上,从抑制或避免由过度的加热对各层造成的不良影响等观点考虑,后加热的时间通常为180分钟以下,优选为120分钟以下。

[0396] 加热可以使用加热板、烘箱等进行。在使用加热板进行后加热的情况下,可以使层叠体的半导体基板和支承基板中的任意方朝下进行加热,从再现性良好地实现适当的剥离的观点考虑,优选使半导体基板朝下进行后加热。

[0397] 需要说明的是,后加热处理的的目的之一是实现作为更适当的自支撑膜的粘接层和剥离层,特别是适当地实现基于氢化硅烷化反应的固化。

[0398] (经加工的半导体基板的制造方法)

[0399] 本发明的经加工的半导体基板的制造方法包括第一工序和第二工序。

[0400] 本发明的经加工的半导体基板的制造方法也可以进一步包括第三工序。

[0401] 第一工序是对本发明的层叠体的半导体基板进行加工的工序。

[0402] 第二工序是将通过第一工序加工出的半导体基板与支承基板分离的工序。

[0403] 第三工序是通过清洗剂组合物清洗分离出的半导体基板和支承基板中的至少任意者的工序。

[0404] 在第一工序中,对半导体基板实施的加工例如是指晶片的电路面的相反一侧的加工,可列举出由晶片背面的研磨实现的晶片的薄化。然后,进行硅贯通电极(TSV)等的形成,然后将薄化晶片从支承基板剥离,形成晶片的层叠体,进行三维安装化。此外,在三维安装

化前后也进行晶片背面电极等的形成。在晶片的薄化和TSV工艺中以粘接于支承基板的状态负载250~350°C左右的热。本发明的层叠体通常包括粘接层和剥离层,具备针对其负载的耐热性。

[0405] 需要说明的是,加工不限于上述加工,例如也包括为了支承用于安装半导体部件的基材而实施与支承基板临时粘接的情况下的半导体部件的安装工艺等。

[0406] 在第二工序中,将半导体基板与支承基板分离(剥离)的方法可列举出:在对剥离层的光照射后,进行利用具有尖锐部的器材的机械剥离、在支承体与晶片之间撕揭的剥离等,但不限于于此。

[0407] 通过从支承基板侧对剥离层照射光,如上所述发生剥离层的变质(例如剥离层的分离或分解),然后,例如拉起任一方的基板,能容易地将半导体基板与支承基板分离。

[0408] 光对剥离层的照射不一定需要对剥离层的全部区域进行。即使照射了光的区域和未照射光的区域混合存在,只要作为剥离层整体的剥离能力充分提高,就能通过例如拉起支承基板等轻微的外力来将半导体基板与支承基板分离。照射光的区域与未照射光的区域的比率和位置关系根据使用的粘接剂的种类、其具体的组成;粘接层的厚度;剥离层的厚度;照射的光的强度等而不同,但若为本领域技术人员,则无需过度的试验就能设定适当条件。由于这样的情形,因此根据本发明的经加工的半导体基板的制造方法,例如在使用的层叠体的支承基板具有透光性的情况下,在通过从支承基板侧的光照射进行剥离时能缩短光照射时间,其结果是,不仅能期待生产量(throughput)的改善,而且能避免用于剥离的物理应力等,仅通过光的照射而容易且高效地将半导体基板与支承基板分离。

[0409] 通常,用于剥离的光的照射量为50~3000mJ/cm²。照射时间根据波长和照射量来适当确定。

[0410] 光的照射可以使用激光进行,也可以使用来自紫外线灯等光源的非激光进行。

[0411] 在第三工序中,在分离出的半导体基板和支承基板中的至少任意者的表面喷涂清洗剂组合物,或将分离出的半导体基板或支承基板浸渍于清洗剂组合物中而清洗后,通常进行使用了溶剂的淋洗和干燥。需要说明的是,清洗剂组合物可列举出上述的清洗剂组合物。

[0412] 在本发明的经加工的半导体基板的制造方法中,经过第三工序而制造的经加工的半导体基板被清洗剂组合物良好地清洗,但不妨碍使用去除胶带等进一步清洗经加工的半导体基板的表面,若需要则也可以使用去除胶带等进一步清洗表面。

[0413] 关于与本发明的经加工的半导体基板的制造方法的上述的工序相关的构成要素和方法要素,只要在不脱离本发明的主旨的范围内,也可以进行各种变更。

[0414] 本发明的经加工的半导体基板的制造方法也可以包括上述的工序以外的工序。

[0415] 本发明的分离方法在本发明的层叠体的半导体基板或支承基板具有透光性的情况下,通过从半导体基板侧或支承基板侧对剥离层照射光,将层叠体的半导体基板与支承基板分离。

[0416] 在本发明的层叠体中,半导体基板与支承基板通过粘接层和剥离层适当且能分离地临时粘接,因此例如在支承基板具有透光性的情况下,通过从层叠体的支承基板侧对剥离层照射光,能容易地将半导体基板与支承基板分离。通常,剥离在对层叠体的半导体基板进行加工后实施。

[0417] 实施例

[0418] 接着,列举出实施例对本发明的内容具体地进行说明,但本发明不限于此。

[0419] [装置]

[0420] (1) 光学式膜厚计:Filmetrics (株) 制F-50。

[0421] (2) 透射率测定装置:(株) 岛津制作所制UV3600Plus。

[0422] (3) 真空贴合装置:SUSS MicroTec (株) 制手动接合机。

[0423] (4) 激光剥离装置:OPTEK (株) 制NC-LD300-EXC。

[0424] [1] 剥离剂组合物的制备

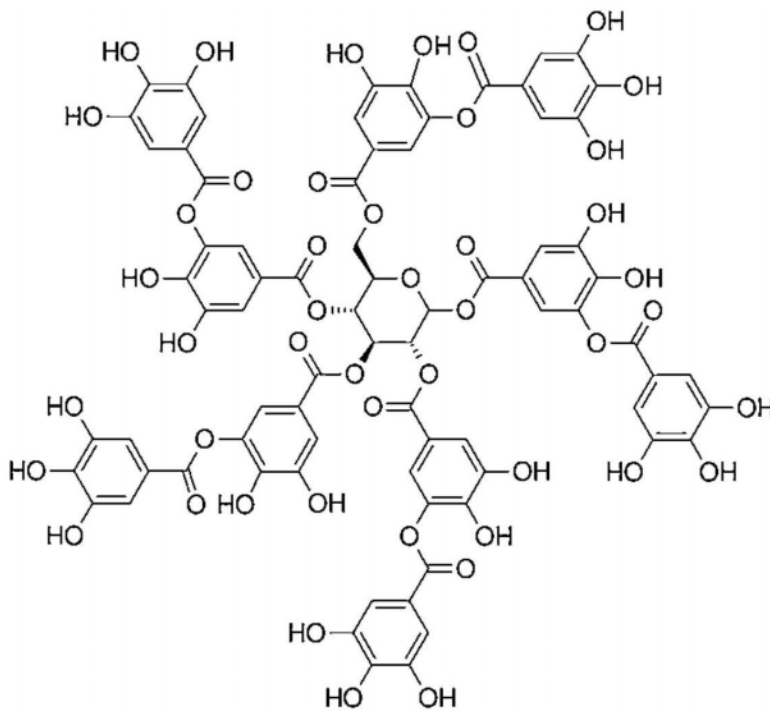
[0425] [制备例1]

[0426] 将单宁酸(关东化学株式会社制) 10g与丙二醇单甲基醚乙酸酯(东京化成工业株式会社制) 90g混合,使用混合转子搅拌5分钟。

[0427] 最后,用300目的尼龙过滤器对所得到的混合物进行过滤,得到了剥离剂组合物—1。

[0428] 单宁酸:下述结构式,分子量1701.2。

[0429]

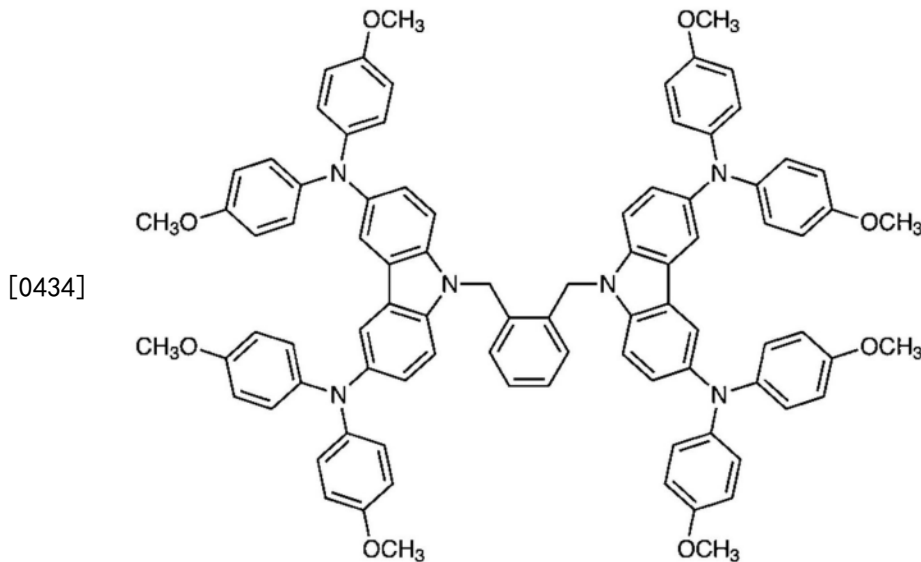


[0430] [制备例2]

[0431] 将V886(东京化成工业株式会社制) 10g与四氢呋喃(东京化成工业株式会社制) 90g混合,使用混合转子搅拌5分钟。

[0432] 最后,用300目的尼龙过滤器对所得到的混合物进行过滤,得到了剥离剂组合物—2。

[0433] V886:下述结构式,9,9'-[1,2-亚苯基双(亚甲基)]双[N3,N3,N6,N6-四(4-甲氧基苯基)-9H-吡唑-3,6-二胺],分子量1345.6。

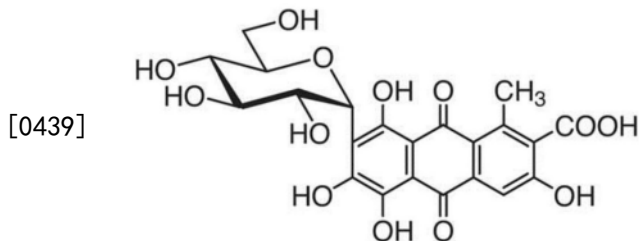


[0435] [制备例3]

[0436] 将胭脂红酸(东京化成工业株式会社制) 10g与四氢呋喃(东京化成工业株式会社制) 90g混合,使用混合转子搅拌5分钟。

[0437] 最后,用300目的尼龙过滤器对所得到的混合物进行过滤,得到了剥离剂组合物—3。

[0438] 胭脂红酸:下述结构式,分子量492.4。



[0440] [2] 粘接剂组合物的制备

[0441] [制备例4]

[0442] 向自转公转搅拌机专用600mL搅拌容器中加入含有聚硅氧烷骨架和乙烯基的MQ树脂(Wacker Chemie公司制) 80g、粘度100mPa·s的含乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制) 2.52g、粘度70mPa·s的含SiH基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制) 5.89g以及1-乙炔基-1-环己醇(Wacker Chemie公司制) 0.22g,用搅拌机搅拌5分钟,得到了混合物I。

[0443] 将铂催化剂(Wacker Chemie公司制) 0.147g和粘度1000mPa·s的含乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制) 5.81g用搅拌机搅拌5分钟,得到了混合物II。

[0444] 将混合物II中的3.96g加入至混合物I中,用搅拌机搅拌5分钟,得到了混合物III。

[0445] 最后,用300目的尼龙过滤器对所得到的混合物III进行过滤,得到了粘接剂组合物。

[0446] [3] 薄膜的形成和透射率测定

[0447] [实施例1-1]

[0448] 使用旋涂机将制备例1中得到的剥离剂组合物—1涂布于石英基板上,在加热板上

在200°C下加热5分钟,形成了厚度200nm的薄膜。

[0449] [实施例1-2]

[0450] 使用了制备例2中得到的剥离剂组合物-2来代替制备例1中得到的剥离剂组合物-1,除此以外,以与实施例1-1同样的顺序实施了操作。

[0451] [实施例1-3]

[0452] 使用了制备例3中得到的剥离剂组合物-3来代替制备例1中得到的剥离剂组合物-1,除此以外,以与实施例1-1同样的顺序实施了操作。

[0453] 为了判断所得到的薄膜能否用作激光剥离用的层,测定出波长308nm的光透射率和示出光吸收的最大值的波长。将结果示于表1。此外,关于各光吸收性化合物的分子量也一并示出。

[0454] 吸收光谱和透射率的测定使用了(株)岛津制作所制UV3600Plus。将实施例1-1~1-3中得到的涂布有剥离剂组合物的石英基板和作为参考的什么都未涂布的石英基板固定于装置内的台,关于190~800nm的波长区域,以每0.5nm测定出涂布于石英基板上的层的吸光度和透射率。

[0455] [表1]

实施例	分子量	308nm下的透射率 (%)	示出光吸收的最大值的波长 (nm)
[0456] 1-1	1701.2	14.5	276
1-2	1345.6	2.1	306
1-3	492.4	27.0	275

[0457] 如表1那样,确认到在任意实施例中在308nm下透射率均为30%以下,示出良好的光吸收性。确认到关于吸收的极大值(极大值)存在于250~350nm附近,在实施例1-1~1-3中示出类似的吸收光谱。此外,各光吸收性化合物的分子量全部为2000以下。

[0458] [4]利用激光(308nm)的剥离的最佳照射量确认和整面照射

[0459] [实施例2-1]

[0460] 利用旋涂机将制备例4中得到的粘接剂组合物涂布于作为器件侧的晶片的100mm硅晶片(厚度500μm),形成了60μm的薄膜。利用旋涂机将制备例1中得到的剥离剂组合物-1涂布于作为载体侧的晶片(支承体)的100mm玻璃晶片(EAGLE-XG,Corning公司制,厚度500μm),在加热板上在200°C下加热5分钟,形成了200nm的薄膜。以夹着所述形成出的两个薄膜的方式在真空贴合装置内贴合,将其以器件侧的晶片朝下的方式在加热板上在200°C下加热10分钟,使所述形成出的薄膜固化,得到了层叠体。贴合在温度25°C、减压度1000Pa下,施加30N的载荷进行。

[0461] [实施例2-2]

[0462] 使用了制备例2中得到的剥离剂组合物-2来代替制备例1中得到的剥离剂组合物-1,除此以外,通过与实施例2-1同样的方法得到了层叠体。

[0463] [实施例2-3]

[0464] 使用了制备例3中得到的剥离剂组合物-3来代替制备例1中得到的剥离剂组合物-1,除此以外,通过与实施例2-1同样的方法得到了层叠体。

[0465] [[最佳照射量确认]]

[0466] 使用激光照射装置从玻璃晶片侧对实施例2-1~2-3中得到的层叠体照射了波长308nm的激光。此时,使输出变化,在输出100~500mJ/cm²的范围内使输出以每50mJ/cm²地变化,一个点一个点地照射激光,确认是否在照射了激光的部分产生气泡,发生局部的剥离。将在照射了激光的部分整面产生气泡时的最小的激光输出设为最佳照射量。将结果示于表2。

[0467] [[整面照射]]

[0468] 此外,使用激光照射装置从玻璃晶片侧对通过与实施例2-1~2-3同样的方法得到的层叠体的晶片的整面照射波长308nm的激光,通过用镊子夹起玻璃晶片来确认能否剥离。此时,激光以前后左右不重叠的方式照射。此外,激光输出设为上述的最佳照射量。将结果示于表2。

[0469] [5]激光剥离后的基板清洗性确认

[0470] 将激光剥离后的玻璃晶片(支承基板)切割为4cm见方,浸渍于OK73稀释剂(东京应化工业株式会社)10ml中5分钟,在加热板上在200°C下对浸渍后的玻璃晶片进行1分钟烧成使其干燥后,用光学显微镜对表面进行了观察。观察时确认玻璃晶片表面的剥离层的分解物是否去除。将结果示于表2。

[0471] [表2]

实施例	最佳照射量 (mJ/cm ²)	整面照射后 能否剥离	通过OK73稀释剂清洗后的 支承基板上残渣
[0472] 2-1	150	能	无
2-2	200	能	局部地存在 (大体能去除)
2-3	200	能	无

[0473] 在实施例2-1中,在整面照射后能容易地剥离,并且激光剥离后的分解物能通过OK73稀释剂去除。

[0474] 关于实施例2-2,在整面照射后能容易地剥离。激光剥离后的分解物能通过OK73稀释剂局部地去除。在以基板整体进行了观察的情况下,也观察到残渣局部残留的部分,但为没有问题的水平。

[0475] 关于实施例2-3,在整面照射后能容易地剥离,并且激光剥离后的分解物能通过OK73稀释剂去除。

[0476] 需要说明的是,在实施例2-1中,在不使用剥离剂组合物-1,仅用粘接剂组合物将硅晶片与玻璃晶片贴合的情况下,即使进行激光照射,也未发生如在实施例2-1~2-3中观察到的剥离。

[0477] 附图标记说明

[0478] 1:半导体基板;2:粘接层;3:剥离层;4:支承基板。

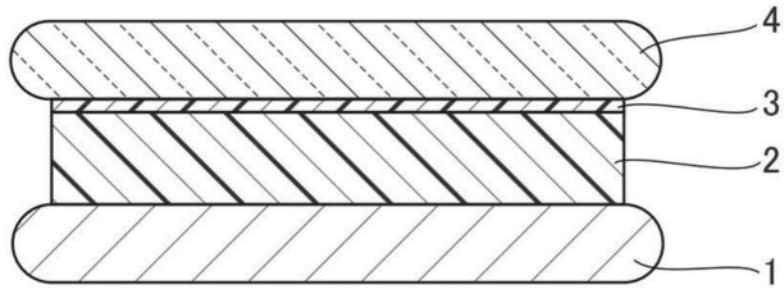


图1