

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-13311

(P2017-13311A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/08 (2006.01)	B 3 2 B 27/08	4 F 1 0 0
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304	6 3 1 4 J O 4 O
H O 1 L 21/02 (2006.01)	H O 1 L 21/304	6 2 1 B 5 F O 5 7
C O 9 J 201/00 (2006.01)	H O 1 L 21/304	6 2 2 J
C O 9 J 183/04 (2006.01)	H O 1 L 21/02	C

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-131064 (P2015-131064)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成27年6月30日 (2015.6.30)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(74) 代理人	100157831
			弁理士 正木 克彦

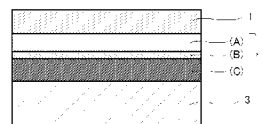
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウエハ加工用仮接着材、ウエハ加工体、及び薄型ウエハの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】段差の埋め込み不良などの異常が発生することなく膜厚均一性の高い接着材層を形成でき、膜厚均一性のため容易に50 μm以下の均一な薄型ウエハを得ることが可能となるウエハ加工用仮接着材の提供。

【解決手段】表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハ1を支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着材であって、前記ウエハ加工用仮接着材が、熱可塑性樹脂層(A)からなる第一仮接着材層(A)と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シリキサン重合体層(B)からなる第二仮接着材層(B)と、該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層(C)からなる第三仮接着材層(C)とを有する複合仮接着材層2を備えたものであり、前記(A)が、(A-1)熱可塑性樹脂、(A-2)硬化触媒を含有する組成物の樹脂層であり、前記(B)が、(B)層に隣接して積層された(A)層の硬化触媒によって硬化する樹脂層であるウエハ加工用仮接着材。



【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハを支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着材であって、

前記ウエハ加工用仮接着材が、熱可塑性樹脂層(A)からなる第一仮接着材層と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シロキサン重合体層(B)からなる第二仮接着材層と

、
該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層(C)からなる第三仮接着材層とを有する複合仮接着材層を備えたものであり、

前記熱可塑性樹脂層(A)が、

(A-1)熱可塑性樹脂：100質量部、

(A-2)硬化触媒：前記(A-1)成分100質量部に対して、有効成分(質量換算)として0質量部を超え1質量部以下

を含有する組成物の樹脂層であり、

前記熱硬化性シロキサン重合体層(B)が、(B)層に隣接して積層された(A)層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とするウエハ加工用仮接着材。

【請求項 2】

前記ウエハが表面に10~80μmの段差を有する基板に用いられることを特徴とする請求項1記載のウエハ加工用仮接着材。

【請求項 3】

前記(A-2)成分が、白金系触媒であることを特徴とする請求項1又は2記載のウエハ加工用仮接着材。

【請求項 4】

前記熱硬化性シロキサン重合体層(B)が

(B-1)分子中にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、

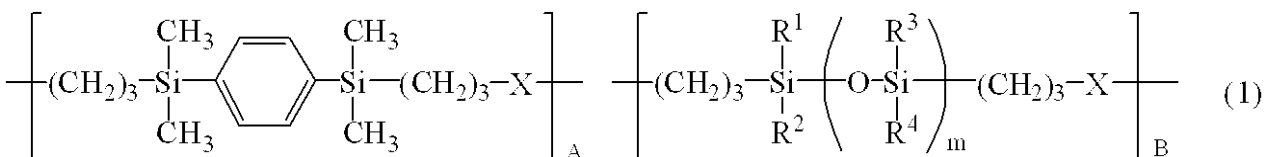
(B-2)1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：前記(B-1)成分中のアルケニル基に対する(B-2)成分中のSi-H基のモル比が0.3~1.5となる量

を含有する組成物であり、(B)層に隣接して積層された(A)層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載のウエハ加工用仮接着材。

【請求項 5】

前記熱硬化性重合体層(C)が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が3,000~500,000のシロキサン結合含有重合体100質量部に対して、架橋剤としてホルマリン又はホルマリン-アルコールにより変性されたアミノ縮合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか1種以上を0.1~50質量部含有する組成物からなる重合体層であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載のウエハ加工用仮接着材。

【化 1】



[式中、R¹~R⁴は同一でも異なってもよい炭素原子数1~8の1価炭化水素基を示す。また、mは1~100の整数であり、Bは正数、Aは0又は正数である。但しA+B=1である。Xは下記一般式(2)で示される2価の有機基、もしくは1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンであって、下記一般式(2)で示される2価の有機基を必ず含

10

20

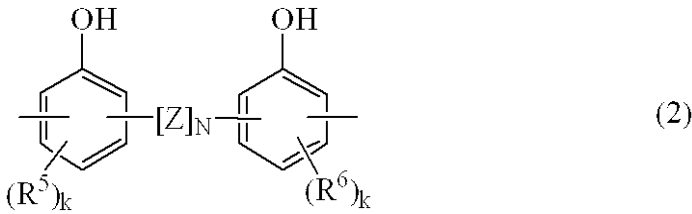
30

40

50

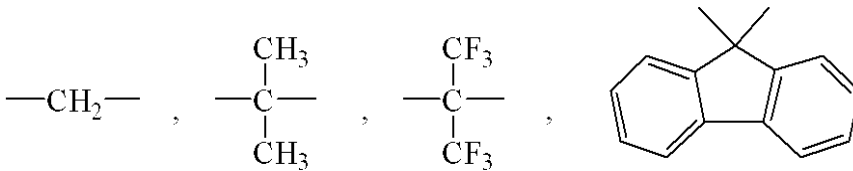
む。

【化 2】



(式中、Zは

【化 3】



10

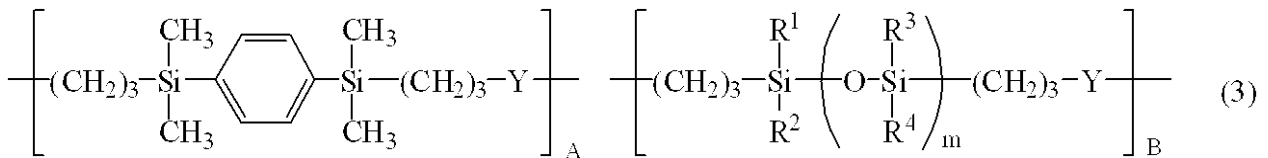
のいずれかより選ばれる 2 価の有機基であり、N は 0 又は 1 である。また、 R^5 、 R^6 はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。k は 0、1、2 のいずれかである。)

【請求項 6】

前記熱硬化性重合体層 (C) が、下記一般式 (3) で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が 3,000 ~ 500,000 のシロキサン結合含有重合体 100 質量部に対して、架橋剤として 1 分子中に平均して 2 個以上のフェノール基を有するフェノール化合物、及び 1 分子中に平均して 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか 1 種以上を 0.1 ~ 50 質量部含有する組成物からなる重合体層であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のウエハ加工用仮接着材。

20

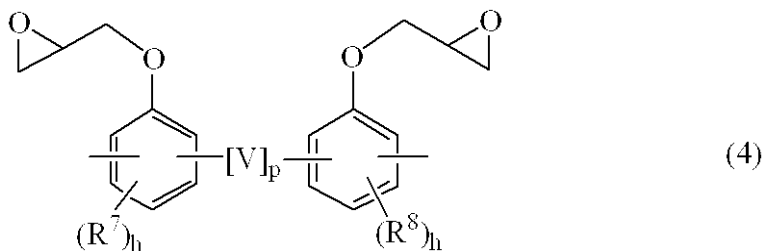
【化 4】



30

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい炭素原子数 1 ~ 8 の 1 価炭化水素基を示す。また、m は 1 ~ 100 の整数であり、B は正数、A は 0 又は正数である。但し、 $A + B = 1$ である。更に、Y は下記一般式 (4) で示される 2 価の有機基、もしくは 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンであって、下記一般式 (4) で示される 2 価の有機基を必ず含む。

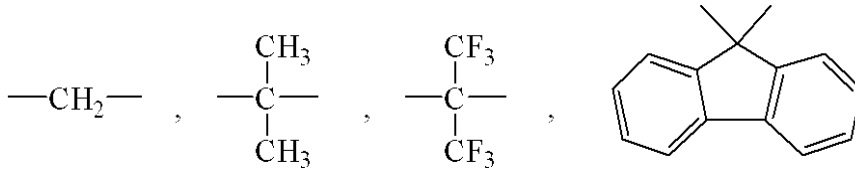
【化 5】



40

(式中、Vは

【化 6】



のいずれかより選ばれる 2 価の有機基であり、p は 0 又は 1 である。また、R⁷、R⁸ はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。h は 0、1、2 のいずれかである。)]

【請求項 7】

(a) 表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハの前記回路形成面を、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のウエハ加工用仮接着材を介して、支持体に接合する際に、前記支持体上に形成された前記熱硬化性重合体層 (C) の上に前記熱硬化性シロキサン重合体層 (B) を形成した後、該重合体層 (C) と (B) の形成された支持体と、前記樹脂層 (A) の形成されたウエハを減圧下で貼り合わせる工程と、

(b) 前記重合体層を熱硬化させる工程と、

(c) 前記支持体と接合した前記ウエハの回路非形成面を研削又は研磨する工程と、

(d) 前記ウエハの回路非形成面に加工を施す工程と、

(e) 前記加工を施したウエハを前記支持体から剥離する工程と

(f) 前記剥離したウエハの回路形成面に残存する仮接着材料を洗浄する工程と

を含むことを特徴とする薄型ウエハの製造方法。

【請求項 8】

支持体上に仮接着材層が形成され、かつ仮接着材層上に、表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハが積層されてなるウエハ加工体であって、

前記仮接着材層が、熱可塑性樹脂層 (A) からなる第一仮接着材層と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シロキサン重合体層 (B) からなる第二仮接着材層と、該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層 (C) からなる第三仮接着材層とを有する複合仮接着材層を備えたものであり、

前記熱可塑性樹脂層 (A) が、

(A - 1) 熱可塑性樹脂：100 質量部、

(A - 2) 硬化触媒：前記 (A - 1) 成分 100 質量部に対して、有効成分 (質量換算) として 0 質量部を超え 1 質量部以下を含有する組成物の樹脂層であり、

前記熱硬化性シロキサン重合体層 (B) が、(B) 層に隣接して積層された (A) 層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とするウエハ加工体。

【請求項 9】

前記 (A - 2) 成分が、白金系触媒であることを特徴とする請求項 8 記載のウエハ加工体。

【請求項 10】

前記熱硬化性シロキサン重合体層 (B) が

(B - 1) 分子中にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100 質量部、

(B - 2) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合した水素原子 (Si - H 基) を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：前記 (B - 1) 成分中のアルケニル基に対する (B - 2) 成分中の Si - H 基のモル比が 0.3 ~ 1.5 となる量、

を含有する組成物であり、(B) 層に隣接して積層された (A) 層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載のウエハ加工体。

【請求項 11】

前記熱硬化性重合体層 (C) が、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が 3,000 ~ 500,000 のシロキサン結合含有重合体 100 質量部に対して、架橋剤としてホルマリン又はホルマリン - アルコールにより変性されたアミノ縮

10

20

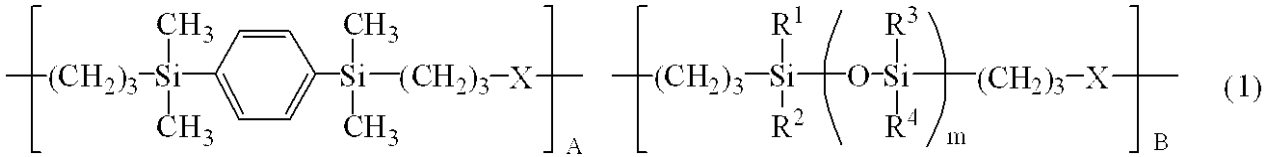
30

40

50

合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか1種以上を0.1~50質量部含有する組成物からなる重合体層であることを特徴とする請求項8~10のいずれか1項記載のウエハ加工体。

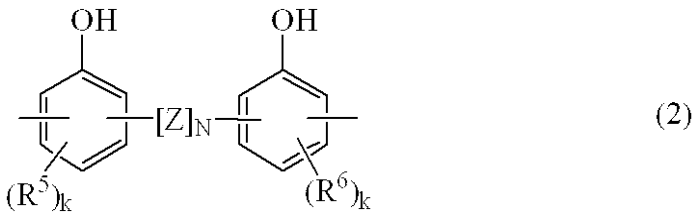
【化7】



10

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい炭素原子数1~8の1価炭化水素基を示す。また、 m は1~100の整数であり、 B は正数、 A は0又は正数である。但し $A+B=1$ である。 X は下記一般式(2)で示される2価の有機基、もしくは1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンであって、下記一般式(2)で示される2価の有機基を必ず含む。]

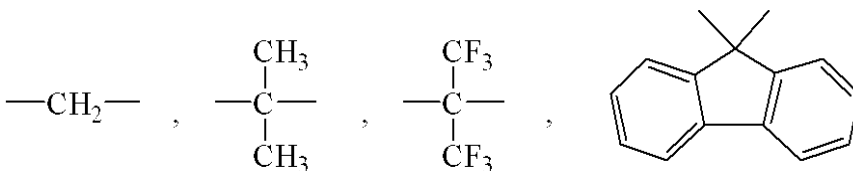
【化8】



20

(式中、 Z は

【化9】



30

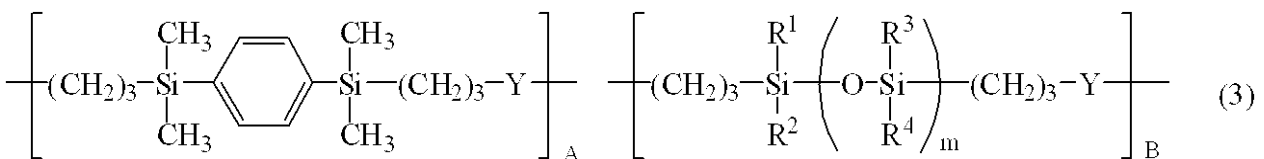
のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、 N は0又は1である。また、 R^5 、 R^6 はそれぞれ炭素原子数1~4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。 k は0、1、2のいずれかである。)]

【請求項12】

前記熱硬化性重合体層(C)が、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が3,000~500,000のシロキサン結合含有重合体100質量部に対して、架橋剤として1分子中に平均して2個以上のフェノール基を有するフェノール化合物、及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか1種以上を0.1~50質量部含有する組成物からなる重合体層であることを特徴とする請求項8~11のいずれか1項記載のウエハ加工体。

40

【化10】

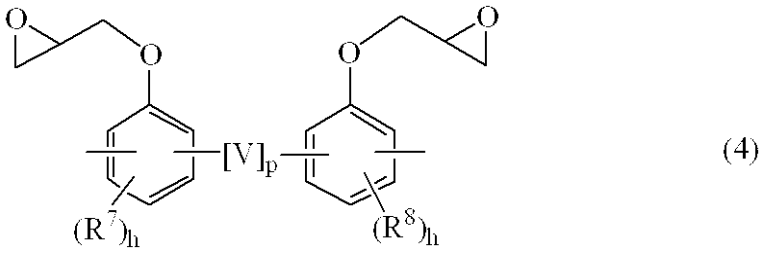


[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい炭素原子数1~8の1価炭化水素基を示す。また、 m は1~100の整数であり、 B は正数、 A は0又は正数である。但し、 $A+B=1$ である。更に、 Y は下記一般式(4)で示される2価の有機基、もしくは1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンであって、下記一般式(4)で示される2価の有機基

50

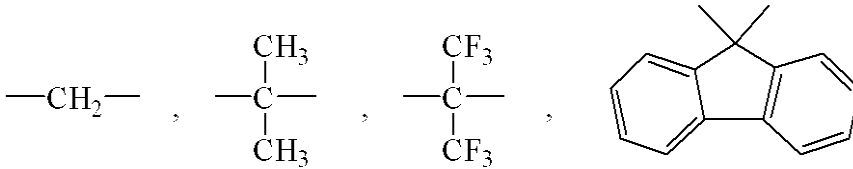
を必ず含む。

【化 1 1】



(式中、Vは

【化 1 2】



のいずれかより選ばれる 2 価の有機基であり、p は 0 又は 1 である。また、R⁷、R⁸ はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。h は 0、1、2 のいずれかである。)]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄型ウエハを効果的に得ることを可能にするウエハ加工用仮接着材、ウエハ加工体、及び薄型ウエハの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

3次元の半導体実装は、より一層の高密度、大容量化を実現するために必須となってきている。3次元実装技術とは、1つの半導体チップを薄型化し、更にこれをシリコン貫通電極(TSV; through silicon via)によって結線しながら多層に積層していく半導体作製技術である。これを実現するためには、半導体回路を形成した基板を非回路形成面(「裏面」ともいう)研削によって薄型化し、更に裏面にTSVを含む電極形成を行う工程が必要である。

従来、シリコン基板の裏面研削工程では、研削面の反対側に裏面保護テープを貼り、研削時のウエハ破損を防いでいる。しかし、このテープは有機樹脂フィルムを支持基材に用いており、柔軟性がある反面、強度や耐熱性が不十分であり、TSV形成工程や裏面での配線層形成工程を行うには適しない。

【0003】

そこで、半導体基板をシリコン、ガラス等の支持体に接着層を介して接合することによって、裏面研削、TSVや裏面電極形成の工程に十分耐えうるシステムが提案されている。この際に重要なのが、基板を支持体に接合する際の接着層である。これは基板を支持体に隙間なく接合でき、後の工程に耐えるだけの十分な耐久性が必要で、更に最後に薄型ウエハを支持体から簡便に剥離できることが必要である。このように、最後に剥離することから、本明細書では、この接着層を仮接着層(又は仮接着材層)と呼ぶことにする。

【0004】

これまでに公知の仮接着層とその剥離方法としては、光吸収性物質を含む接着材に高強度の光を照射し、接着材層を分解することによって支持体から接着材層を剥離する技術(特許文献1)、及び、熱溶解性の炭化水素系化合物を接着材に用い、加熱溶解状態で接合・剥離を行う技術(特許文献2)が提案されている。前者の技術はレーザ等の高価な装置が必要であり、かつ基板1枚あたりの処理時間が長くなるなどの問題があった。また後者の技術は加熱だけで制御するため簡便である反面、200 を超える高温での熱安定性が

10

20

30

40

50

不十分であるため、適用範囲は狭かった。更にこれらの仮接着層では、高段差基板の均一な膜厚形成と、支持体への完全接着にも適さなかった。

【0005】

また、シリコン粘着剤を仮接着材層に用いる技術が提案されている（特許文献3及び4）。これは基板を支持体に付加硬化型のシリコン粘着剤を用いて接合し、剥離の際にはシリコン樹脂を溶解、或いは分解するような薬剤に浸漬して基板を支持体から分離するものである。そのため剥離に非常に長時間を要し、実際の製造プロセスへの適用は困難であった。

特許文献4には、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂で積層された仮接着剤層が記載されているが、プロセス中の温度領域において流動性を有する樹脂層を用いているため、特に高温領域において適用に問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-64040号公報

【特許文献2】特開2006-328104号公報

【特許文献3】米国特許第7541264号公報

【特許文献4】特開2014-131004号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、仮接着が容易であり、かつ、高段差基板の均一な膜厚での形成も可能であり、TSV形成、ウエハ裏面配線工程に対する工程適合性が高く、更には、CVD（化学的気相成長）といったウエハ熱プロセス耐性に優れ、剥離も容易で、薄型ウエハの生産性を高めることができるウエハ加工用仮接着材、ウエハ加工体、及びこれを使用する薄型ウエハの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明では、表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハを支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着材であって、

前記ウエハ加工用仮接着材が、熱可塑性樹脂層（A）からなる第一仮接着材層と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シロキサン重合体層（B）からなる第二仮接着材層と、

該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層（C）からなる第三仮接着材層とを有する複合仮接着材層を備えたものであり、

前記熱可塑性樹脂層（A）が、

（A-1）熱可塑性樹脂：100質量部、

（A-2）硬化触媒：前記（A-1）成分100質量部に対して、有効成分（質量換算）として0質量部を超え1質量部以下

を含有する組成物の樹脂層であり、

前記熱硬化性シロキサン重合体層（B）が、（B）層に隣接して積層された（A）層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とするウエハ加工用仮接着材を提供する。

【0009】

また、本発明では、支持体上に仮接着材層が形成され、かつ仮接着材層上に、表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハが積層されてなるウエハ加工体であって、

前記仮接着材層が、熱可塑性樹脂層（A）からなる第一仮接着材層と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シロキサン重合体層（B）からなる第二仮接着材層と、該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層（C）からなる第三仮接着材層とを有する複合仮接着材層を備えたものであり、

10

20

30

40

50

前記熱可塑性樹脂層 (A) が、

(A - 1) 熱可塑性樹脂：100質量部、

(A - 2) 硬化触媒：前記 (A - 1) 成分100質量部に対して、有効成分 (質量換算) として0質量部を超え1質量部以下

を含有する組成物の樹脂層であり、

前記熱硬化性シロキサン重合体層 (B) が、(B) 層に隣接して積層された (A) 層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とするウエハ加工体を提供する。

【0010】

このような、ウエハ加工用仮接着材、ウエハ加工体を用いれば、ウエハと支持体との仮接着が容易であり、かつ、高段差基板の均一な膜厚での形成も可能であり、TSV形成、ウエハ裏面配線工程に対する工程適合性が高く、更には、CVD等の熱プロセス耐性も良好かつ剥離も容易で、薄型ウエハの生産性を高めることができる。

【0011】

これらの場合、前記 (A - 2) 成分が、白金系触媒であることが好ましい。

【0012】

更に、これらの場合、前記熱硬化性シロキサン重合体層 (B) が

(B - 1) 分子中にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B - 2) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子 (Si - H基) を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：前記 (B - 1) 成分中のアルケニル基に対する (B - 2) 成分中の Si - H基のモル比が0.3 ~ 1.5となる量、

を含有する組成物であり、(B) 層に隣接して積層された (A) 層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることが好ましい。

【0013】

このような熱硬化性シロキサン重合体層 (B) であれば、前記熱可塑性樹脂層 (A) における (A - 2) 成分によって、効率よく (B) 層を硬化させることができるため好ましい。

【0014】

また、これらの場合、前記熱可塑性樹脂層 (A) に積層された、前記熱硬化性シロキサン重合体層 (B) の熱硬化後に、25mm幅の試験片で180°ピール剥離を行う際の (A) 層と (B) 層の間の剥離力が、25 時において2gf以上50gf以下であることが好ましい。

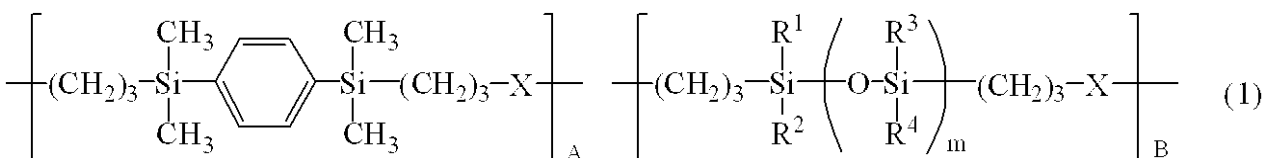
【0015】

このようなピール剥離力を有する熱硬化性シロキサン重合体層 (B) であれば、後加工のCVDに対する耐性により優れ、ウエハ研削時にウエハのズレが生じるおそれがなく、剥離が容易なため好ましい。

【0016】

更にこれらの場合、前記熱硬化性重合体層 (C) が、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が3,000 ~ 500,000のシロキサン結合含有重合体100質量部に対して、架橋剤としてホルマリン又はホルマリン - アルコールにより変性されたアミノ縮合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか1種以上を0.1 ~ 50質量部含有する組成物からなる重合体層であることが好ましい。

【化1】



[式中、R¹ ~ R⁴は同一でも異なってもよい炭素原子数1 ~ 8の1価炭化水素基を示

10

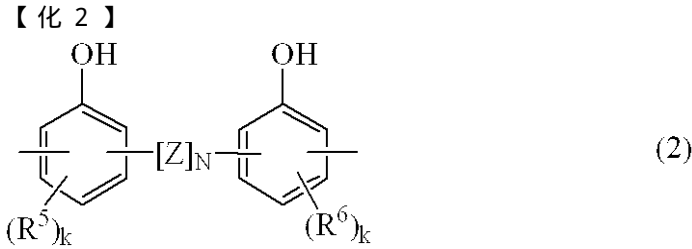
20

30

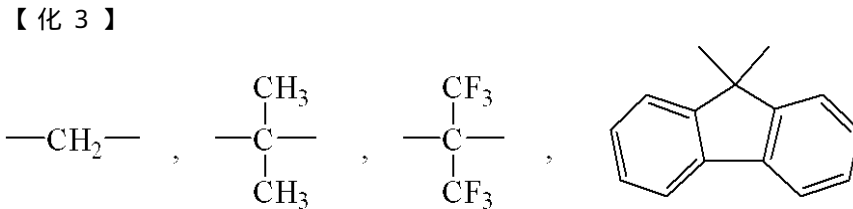
40

50

す。また、 m は1～100の整数であり、 B は正数、 A は0又は正数である。但し $A + B = 1$ である。 X は下記一般式(2)で示される2価の有機基、もしくは1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンであって、下記一般式(2)で示される2価の有機基を必ず含む。



(式中、 Z は



のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、 N は0又は1である。また、 R^5 、 R^6 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。 k は0、1、2のいずれかである。)]

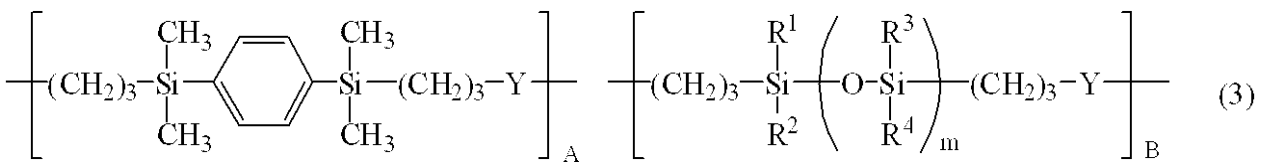
【0017】

このような熱硬化性重合体層(C)であれば、耐熱性により一層優れるため好ましい。

【0018】

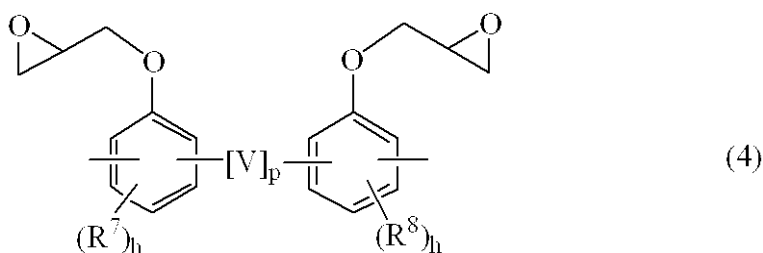
更にこれらの場合、前記熱硬化性重合体層(C)が、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が3,000～500,000のシロキサン結合含有重合体100質量部に対して、架橋剤として1分子中に平均して2個以上のフェノール基を有するフェノール化合物、及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか1種以上を0.1～50質量部含有する組成物からなる重合体層であることが好ましい。

【化4】



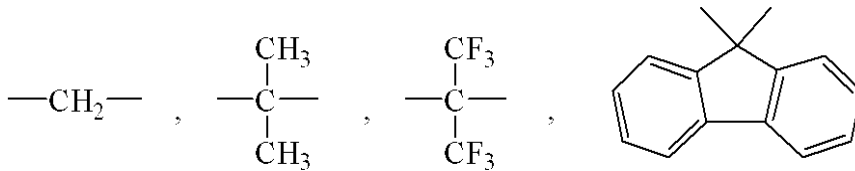
[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい炭素原子数1～8の1価炭化水素基を示す。また、 m は1～100の整数であり、 B は正数、 A は0又は正数である。但し、 $A + B = 1$ である。更に、 Y は下記一般式(4)で示される2価の有機基、もしくは1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンであって、下記一般式(4)で示される2価の有機基を必ず含む。

【化5】



(式中、 V は

【化6】



のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、pは0又は1である。また、R⁷、R⁸はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。hは0、1、2のいずれかである。)]

【0019】

このような熱硬化性重合体層(C)であれば、耐熱性により一層優れるため好ましい。

【0020】

更に本発明では、(a)表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハの前記回路形成面を、上記のウエハ加工用仮接着材を介して、支持体に接合する際に、前記支持体上に形成された前記熱硬化性重合体層(C)の上に前記熱硬化性シロキサン重合体層(B)を形成した後、該重合体層(C)と(B)の形成された支持体と、前記樹脂層(A)の形成されたウエハを減圧下で貼り合わせる工程と、

(b)前記重合体層を熱硬化させる工程と、

(c)前記支持体と接合した前記ウエハの回路非形成面を研削又は研磨する工程と、

(d)前記ウエハの回路非形成面に加工を施す工程と、

(e)前記加工を施したウエハを前記支持体から剥離する工程と

(f)前記剥離したウエハの回路形成面に残存する仮接着材料を洗浄する工程とを含むことを特徴とする薄型ウエハの製造方法を提供する。

【0021】

このような薄型ウエハの製造方法であれば、本発明における仮接着材層を、ウエハと支持体の接合に使用することで、この仮接着材層を使用して貫通電極構造や、パンプ接続構造を有する薄型ウエハを、容易に製造することができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明における仮接着材層を用いたウエハ加工体の製造方法は、特に熱硬化性シロキサン重合体(重合体層(B))を熱可塑性樹脂層(A)に添加された硬化触媒によって硬化させることで、ウエハ表面に形成されている段差が40μm以上のように大きい場合においても、段差の埋め込み不良などの異常が発生することなく膜厚均一性の高い接着材層を形成でき、この膜厚均一性のため容易に50μm以下の均一な薄型ウエハを得ることが可能となり、更には、薄型ウエハ作製後、このウエハを支持体より例えば室温で容易に剥離することができるため、割れ易い薄型ウエハを容易に製造することができる。更に、本発明は、剥離後の薄型ウエハ上に、熱硬化性シロキサン重合体層(B)が残存せず、熱可塑性樹脂層(A)のみが残存するため、洗浄性により優れる。

更に、本発明では、いずれの仮接着材層も未硬化の状態では仮接着を行うため、高段差を有する基板の仮接着により優れる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明のウエハ加工体の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明をより詳細に説明する。

上記のように、仮接着が容易であり、かつ、高段差基板の均一な膜厚での形成も可能であり、TSV形成、ウエハ裏面配線工程に対する工程適合性が高く、更には、CVDといったウエハ熱プロセス耐性に優れ、剥離も容易で、薄型ウエハの生産性を高めることができるウエハ加工用仮接着材が求められている。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、
 (A)の熱可塑性樹脂層からなる熱可塑性仮接着層と
 (B)の熱硬化性シロキサン重合体層からなる熱硬化性仮接着層と
 (C)の熱硬化性重合体層からなる熱硬化性仮接着層
 を有する複合仮接着材層を使用することで、貫通電極構造や、パンプ接続構造を有する薄型ウエハを、簡単に製造する方法を見出した。

【 0 0 2 6 】

図1は、本発明のウエハ加工体の製造方法によって得られるウエハ加工体の一例を示す断面図である。図1に示すように、本発明のウエハ加工体の製造方法によって得られるウエハ加工体は、表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハ(デバイスウエハ)1と、ウエハ1の加工時にウエハ1を支持する支持体3と、これらウエハ1と支持体3との間に介在する仮接着材層2を備え、この仮接着材層2が、後述する(A-1)~(A-2)成分を含有する組成物である熱可塑性樹脂層(A)(第一仮接着材層)と熱硬化性シロキサン重合体層(B)(第二仮接着材層)と熱硬化性重合体層(C)(第三仮接着材層)を備えているものである。

10

【 0 0 2 7 】

以下では、図1に示すウエハ加工体、即ち、仮接着層をウエハ側から仮接着層(A)、(B)、(C)の順で形成した構造を中心に説明するが、本発明のウエハ加工体の製造方法によって得られるウエハ加工体は、その他の層を形成し備えていてもよい。

20

【 0 0 2 8 】

また、本発明のウエハ加工用仮接着材は、上記仮接着層(A)、(B)及び(C)を少なくとも有する積層体からなるものである。

【 0 0 2 9 】

[仮接着材層]

- 第一仮接着層(A)/熱可塑性樹脂層(熱可塑性重合体層) -

本発明のウエハ加工用仮接着材及びウエハ加工体の構成要素である熱可塑性樹脂層(A)は、熱可塑性の樹脂(重合体)からなるものであり、下記(A-1)、(A-2)成分を含有する組成物の樹脂層である。

30

(A-1)熱可塑性樹脂：100質量部、

(A-2)硬化触媒：前記(A-1)成分100質量部に対して、有効成分(質量換算)として0質量部を超え1質量部以下。

【 0 0 3 0 】

以下各成分について説明する。

[(A-1)成分]

(A-1)成分は、熱可塑性樹脂から構成される。段差を有するシリコンウエハなどへの適用性から、良好なスピコート性を有する熱可塑性樹脂が第一仮接着層(A)を形成する材料として好適に使用される。特にガラス転移温度-80~120程度の熱可塑性樹脂が好ましく、例えばオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエン系熱可塑性エラストマー、スチレン・ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーなどが挙げられ、特に耐熱性に優れた水素添加ポリスチレン系エラストマーが好適である。このような熱可塑性樹脂としては市販品を使用し得、具体的にはタフテック(旭化成ケミカルズ)、エスポレックスSBシリーズ(住友化学)、ラバロン(三菱化学)、セプトン(クラレ)、DYNARON(JSR)などが挙げられる。またゼオネックス(日本ゼオン)に代表されるシクロオレフィンポリマー及びTOPAS(日本ポリプラスチック)に代表される環状オレフィンコポリマーが挙げられる。

40

【 0 0 3 1 】

上記のように、熱可塑性樹脂層(A)が、熱可塑性エラストマーであることが好ましい。また、(A-1)成分は、2種以上の樹脂を併用してもよい。

50

【0032】

このようなものであれば、薄型ウエハ作製後、このウエハを支持体から、容易に剥離することができるため、割れ易い薄型ウエハをより容易に扱うことができる。

【0033】

〔(A-2)成分〕

(A-2)成分は、硬化触媒であり、隣接する熱硬化性シロキサン重合体層(B)の硬化を行う。

【0034】

(A-2)成分の添加量は前記(A-1)成分100質量部に対して、有効成分(質量換算)として0質量部を超え1質量部以下であり、1~5,000ppmであることが好ましい。1ppm以上であれば熱硬化性シロキサン重合体層(B)の硬化性が低下することもなく、好ましい。また、1質量部を超えてしまうと、処理浴の使用可能時間が短くなるため好ましくない。なお、(A-2)成分は、(A-1)成分を含む溶液中に均一に配合させるものである。

10

【0035】

また、前記(A-2)成分は、白金系触媒(即ち、白金族金属触媒)であることが好ましい。例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン化合物との反応物、塩化白金酸とビニル基含有シロキサンとの反応物などが挙げられる。

20

【0036】

B層を硬化させる触媒(A-2)成分をA層へ添加することで、B層が未硬化の状態では仮接着を行うことができるため、高段差を有する基板の仮接着により優れる。

【0037】

上記熱可塑性樹脂層は、溶剤に溶解して、スピンコートやスプレーコート等の手法で、シリコンウエハ等の半導体基板等の上に形成される。溶剤としては、炭化水素系溶剤、好ましくは、ノナン、p-メンタン、ピネン、イソオクタン等が挙げられるが、そのコーティング性より、ノナン、p-メンタン、イソオクタンがより好ましい。溶剤量は、熱可塑性樹脂100質量部に対し300~3,500質量部が好ましい。

【0038】

このとき、形成される膜厚に制約はないが、その基板上の段差に応じて樹脂皮膜を形成することが望ましく、好適には、0.5~50 μ m、更に好ましくは0.5~20 μ mの膜厚で形成される。また、この熱可塑性樹脂には、その耐熱性向上の目的で、酸化防止剤や、コーティング性向上のため、界面活性剤を添加することができる。酸化防止剤の具体例としては、ジ-t-ブチルフェノールなどが好適に使用される。界面活性剤の例としては、フッ素シリコン系界面活性剤X-70-1102(信越化学工業株式会社製)等が好適に使用される。

30

【0039】

- 第二仮接着層(B)/熱硬化性シロキサン重合体層 -

本発明のウエハ加工体及びウエハ加工用仮接着材の構成要素である熱硬化性シロキサン重合体層(B)は、熱硬化性のシロキサン重合体からなるものであり、下記(B-1)、(B-2)成分を含有する組成物であり、(B)層に隣接して積層された(A)層の硬化触媒によって硬化する重合体層である。必要に応じて、(B-3)成分を含有する。

40

(B-1)分子中にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン:100質量部、
(B-2)1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン:前記(B-1)成分中のアルケニル基に対する(B-2)成分中のSi-H基のモル比が0.3~1.5となる量。

【0040】

以下、各成分について説明する。

〔(B-1)成分〕

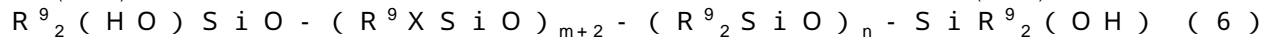
(B-1)成分は、分子中にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(

50

B - 1) 成分は、好ましくは、1分子中のSiモル数に対するアルケニル基のモル数(アルケニル基モル数/Siモル数)が0.3~10mol%であるアルケニル基を含有する直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサンである。特に好ましくは、上記Siモル数に対するアルケニル基のモル数が0.6~9mol%のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンである。

【0041】

このようなオルガノポリシロキサンとして、具体的には下記式(5)及び/又は(6)で示されるものを挙げるができる。



(式中、 R° は夫々独立して脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基、 X は夫々独立してアルケニル基含有1価有機基、 a は0~3の整数である。また、式(5)において、 $2a+m$ は1分子中にアルケニル基含有量が0.3~10mol%となる数である。式(6)において、 $m+2$ は1分子中にアルケニル基含有量が0.3~10mol%となる数である。 m は0又は500以下の正数であり、 n は1~10,000の正数である。)

【0042】

上記式中、 R° としては、炭素原子数1~10の1価炭化水素基が好ましく、例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基などであり、特にメチル基等のアルキル基又はフェニル基が好ましい。

【0043】

X のアルケニル基含有1価有機基としては、炭素原子数2~10の有機基が好ましく、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基；アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基等の(メタ)アクリロイルアルキル基；アクリロキシプロピル基、アクリロキシメチル基、メタクリロキシプロピル基、メタクリロキシメチル基等の(メタ)アクリロキシアルキル基；シクロヘキセニルエチル基、ビニルオキシプロピル基などのアルケニル基含有1価炭化水素基が挙げられ、特に、工業的にはビニル基が好ましい。

【0044】

上記一般式(5)中、 a は0~3の整数であるが、 a が1~3であれば、分子鎖末端がアルケニル基で封鎖されるため、反応性のよいこの分子鎖末端アルケニル基により、短時間で反応を完結することができ好ましい。更には、コスト面において、 $a=1$ が工業的に好ましい。このアルケニル基含有オルガノポリシロキサンの性状はオイル状又は生ゴム状であることが好ましい。このアルケニル基含有オルガノポリシロキサンは直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、(B-1)成分は2種以上を併用してもよい。

【0045】

[(B-2)成分]

(B-2)成分は架橋剤であり、1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。(B-2)成分は、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を少なくとも2個、好ましくは2個以上100個以下、更に好ましくは3個以上50個以下有するものであり、直鎖状、分岐状、又は環状のものを使用できる。

【0046】

(B-2)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンの25における粘度は、1~5,000mPa·sであることが好ましく、5~500mPa·sであるのが更に好ましい。このオルガノヒドロジェンポリシロキサンは2種以上の混合物でもよい。なお、粘度は回転粘度計により測定される。

【0047】

(B-2)成分は、(B-1)成分中のアルケニル基に対する(B-2)成分中のSi-H基のモル比(Si-H基/アルケニル基)が0.3~15、好ましくは0.3~10

10

20

30

40

50

、特に好ましくは1～8の範囲となるように配合する。このSiH基とアルケニル基とのモル比が0.3未満の場合、架橋密度が低くなるおそれがあり、粘着剤層が硬化しないといった問題も起こるおそれがある。15を超えると、架橋密度が高くなりすぎるおそれがあり、十分な粘着力及びタックが得られないおそれがある。また、上記のモル比が15を超えると、処理液の使用可能時間を十分に保つことができなくなるおそれがある。

【0048】

また熱硬化性シロキサン重合体層(B)には(B-3)成分として、 $R^{10}_3SiO_{0.5}$ 単位(ここで、 R^{10} は炭素原子数1～10の非置換もしくは置換の1価炭化水素基である。)と SiO_2 単位とを含有し、 $R^{10}_3SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.5～1.7、好ましくは0.6～1.2であるオルガノポリシロキサンを添加してもよい。添加量としては熱硬化性シロキサン重合体層(B)中の(B-1)成分の0～50質量部が好ましい。

10

【0049】

R^{10} の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロアルキル基；フェニル基；ビニル基、アリル基、ヘキセニル基などのアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した1価の炭化水素基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。

【0050】

(B-3)成分は2種以上を併用してもよい。また、本発明の特性を損なわない範囲で $R^{10}SiO_{1.5}$ 単位及び/又は R^{10}_2SiO 単位を(B-3)成分中に含有させることも可能である。

20

【0051】

熱硬化性シロキサン重合体層(B)は、(B-1)、(B-2)成分の材料を混合した溶液をスピンコート、ロールコートなどの方法によって支持体上に形成された未硬化の熱硬化性重合体層(C)上に形成して使用することができる。スピンコートなどの方法によって、熱硬化性シロキサン重合体層(B)を形成する場合には、重合体層(B)を溶液としてコートすることが好ましいが、このときには、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタン、ノナン、デカン、p-メンタン、ピネン、イソドデカン、リモネンなどの炭化水素系溶剤が好適に使用される。この場合、溶剂量は、熱硬化性シロキサン重合体の各成分(B-1)、(B-2)の混合した合計100質量部に対し100～10,000質量部が好ましい。また、この重合体層(B)の溶液には、公知の酸化防止剤を耐熱性向上のために添加することができる。

30

【0052】

また、熱硬化性シロキサン重合体層(B)は、膜厚が0.1～30 μm 、好ましくは1.0～15 μm の間で形成されて使用されるのが好ましい。膜厚が0.1 μm 以上であれば、塗布しきれない部分を生じることなく全体に塗布することができる。一方、膜厚が30 μm 以下であれば、薄型ウエハを形成する場合の研削工程に耐えることができる。なお、この熱硬化性シロキサン重合体層(B)には、耐熱性を更に高めるため、シリカ等のフィラーを、熱硬化性シロキサン重合体の各成分(B-1)、(B-2)の混合した合計100質量部に対して、50質量部以下添加してもよい。

40

【0053】

また、熱可塑性樹脂層(A)に積層された、前記熱硬化性シロキサン重合体層(B)の熱硬化後に、25mm幅の試験片で180 $^{\circ}$ ピール剥離を行う際の(A)層と(B)層の間の剥離力が、25において2gf以上50gf以下であることが好ましい。このようなピール剥離力を有する熱硬化性シロキサン重合体層(B)であれば、後加工のCVDに対する耐性により優れ、ウエハ研削時にウエハのズレが生じるおそれがなく、剥離が容易なため好ましい。

【0054】

- 第三仮接着層(C)/熱硬化性重合体層 -

本発明のウエハ加工体及びウエハ加工用仮接着材の構成要素である熱硬化性重合体層(C)

50

C) は、熱硬化性重合体層であれば特に限定されないが、下記一般式(1)及び/又は(3)で示される熱硬化性シロキサン変性重合体を主成分とする熱硬化性組成物からなる重合体層が好ましい。なお、重合体層(C)には、下記一般式(1)で示される重合体と、下記一般式(3)で示される重合体を併用することができる。その場合の割合(質量比)は、好ましくは(1):(3)=0.1:99.9~99.9:0.1、より好ましくは(1):(3)=1:99~99:1である。

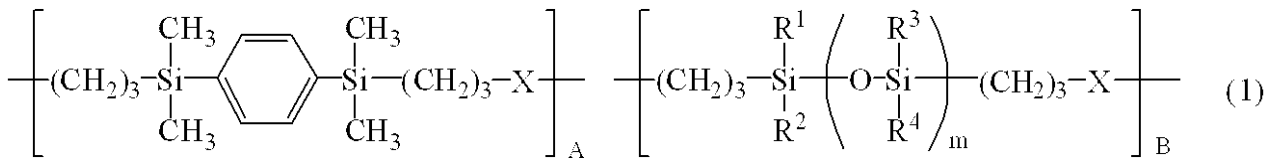
【0055】

一般式(1)の重合体(フェノール性シロキサン重合体)：

下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~500,000、好ましくは10,000~100,000のシロキサン結合含有重合体。

10

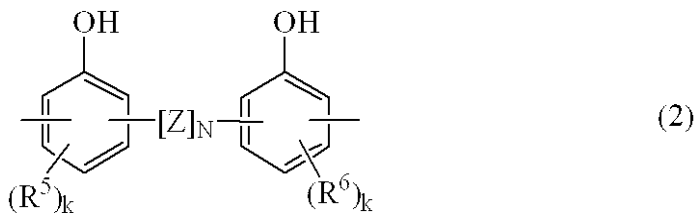
【化7】



[式中、R¹~R⁴は同一でも異なってもよい炭素原子数1~8の1価炭化水素基を示す。また、mは1~100の整数であり、Bは正数、Aは0又は正数である。Xは下記一般式(2)で示される2価の有機基、もしくは1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンであって、下記一般式(2)で示される2価の有機基を必ず含む。この場合、A+B=1である。また、好ましくはAは0~0.9、Bは0.1~1、またAが0より大きい場合には、好ましくはAは0.1~0.7、Bは0.3~0.9である。]

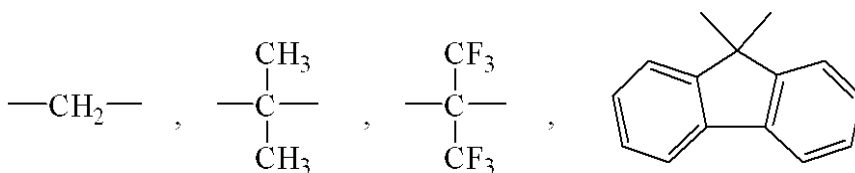
20

【化8】



(式中、Zは

【化9】



のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、Nは0又は1である。また、R⁵、R⁶はそれぞれ炭素原子数1~4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。(kは0、1、2のいずれかである。)]

40

【0056】

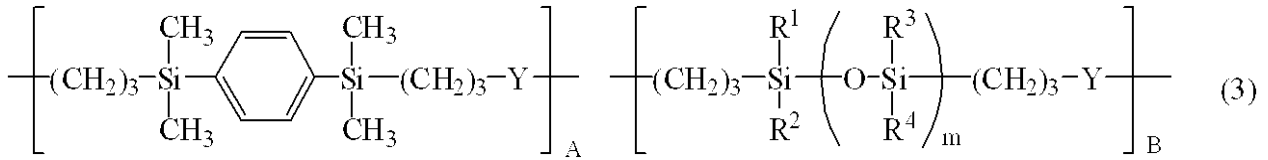
この場合、R¹~R⁴の具体例としては、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられ、mは、好ましくは3~60、より好ましくは8~40の整数である。また、B/Aは0~20、特に0.5~5である。

【0057】

一般式(3)の重合体(エポキシ変性シロキサン重合体)：

下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有するGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~500,000のシロキサン結合含有重合体。

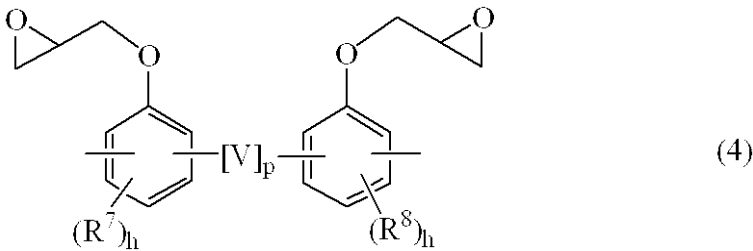
【化10】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい炭素原子数1～8の1価炭化水素基を示す。また、 m は1～100の整数であり、 B は正数、 A は0又は正数である。更に、 Y は下記一般式(4)で示される2価の有機基、もしくは1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンであって、下記一般式(4)で示される2価の有機基を必ず含む。この場合、 $A + B = 1$ である。また、好ましくは A は0～0.9、 B は0.1～1、また A が0より大きい場合には、好ましくは A は0.1～0.7、 B は0.3～0.9である。〕

10

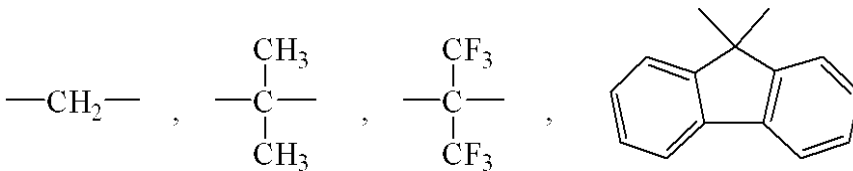
【化11】



20

〔式中、 V は

【化12】



のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、 p は0又は1である。また、 R^7 、 R^8 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。 h は0、1、2のいずれかである。〕

30

【0058】

この場合、 $R^1 \sim R^4$ 、 m の具体例は上記一般式(1)と同様である。

【0059】

上記一般式(1)及び/又は(3)の熱硬化性シロキサン変性重合体を主成分とする熱硬化性組成物は、その熱硬化のために、一般式(1)のフェノール性シロキサン重合体の場合には、ホルマリン又はホルマリン-アルコールにより変性されたアミノ縮合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか1種以上の架橋剤を含有する。

【0060】

ここで、ホルマリン又はホルマリン-アルコールにより変性されたアミノ縮合物、メラミン樹脂、尿素樹脂としては、以下のものを挙げることができる。例えば、ホルマリン又はホルマリン-アルコールにより変性されたメラミン樹脂(縮合物)は、変性メラミンモノマー(例えばトリメトキシメチルモノメチロールメラミン)、又はこの多量体(例えば二量体、三量体等のオリゴマー体)を公知の方法に従ってホルムアルデヒドと所望の分子量になるまで付加縮合重合させて得ることができる。なお、これらは1種又は2種以上を、混合して使用することができる。

40

【0061】

また、ホルマリン又はホルマリン-アルコールにより変性された尿素樹脂(縮合物)の調製は、例えば公知の方法に従って所望の分子量の尿素縮合物をホルマリンでメチロール

50

化して変性し、又はこれを更にアルコールでアルコキシ化して変性して行ってよい。ホルマリン又はホルマリン-アルコールにより変性された尿素樹脂の具体例としては、例えばメトキシメチル化尿素縮合物、エトキシメチル化尿素縮合物、プロポキシメチル化尿素縮合物等が挙げられる。なお、これらは1種又は2種以上を、混合して使用することができる。

【0062】

また、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物としては、例えば(2-ヒドロキシ-5-メチル)-1,3-ベンゼンジメタノール、2,2',6,6'-テトラメトキシメチルビスフェノールA等を挙げることができる。なお、これらフェノール化合物は1種又は2種以上を、混合して使用することができる。

10

【0063】

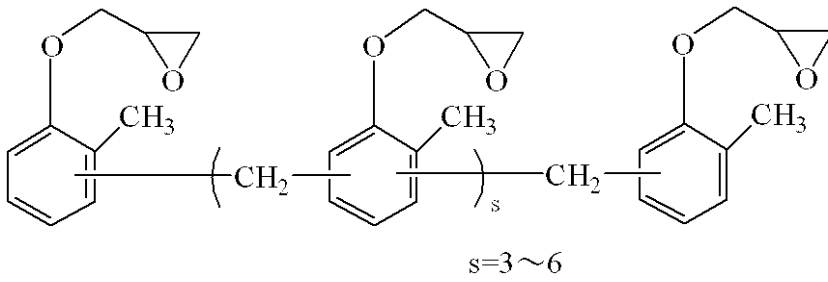
一方、一般式(3)のエポキシ変性シロキサン重合体の場合には、1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、或いは、1分子中に平均して2個以上のフェノール基を有するフェノール化合物のいずれか1種以上を架橋剤として含有する。

【0064】

ここで、一般式(1)及び/又は(3)に用いられる多官能エポキシ基を有するエポキシ化合物としては、特にその制約はないが、2官能、3官能、4官能以上の多官能エポキシ樹脂、例えば、日本化薬(株)製のEOCN-1020、EOCN-102S、XD-1000、NC-2000-L、EPPN-201、GAN、NC6000や下記式のよ

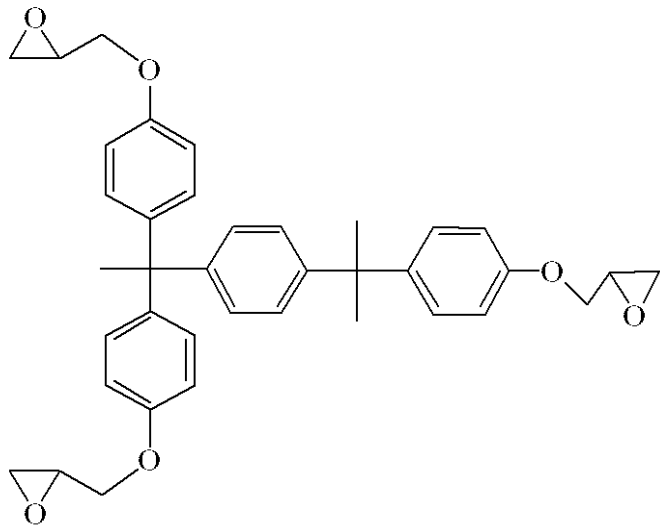
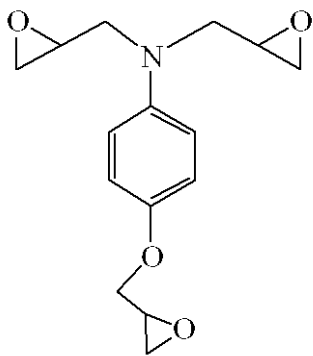
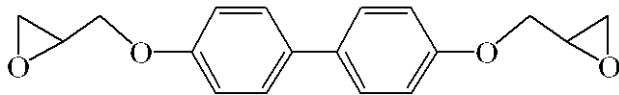
20

【化 1 3】

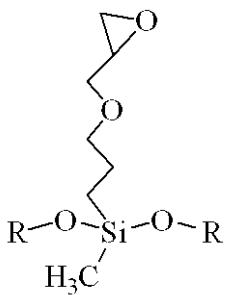


EOCN-1020

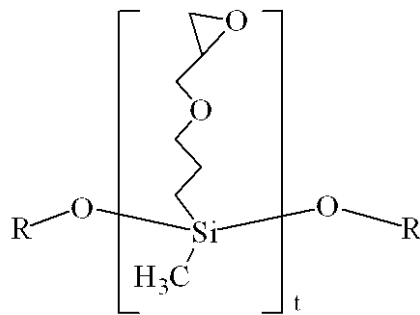
10



20



30



R=メチル基又はエチル基

R=メチル基又はエチル基

40

- t=1 20質量%
- t=2 75質量%
- t≥3 5質量%

【 0 0 6 5】

熱硬化性重合体が、上記一般式(3)のエポキシ変性シロキサン重合体の場合には、その架橋剤として、m、p-系クレゾールノボラック樹脂、例えば、旭有機材工業(株)製EP-6030Gや、3官能フェノール化合物、例えば、本州化学工業(株)製Tris-P-PAや、4官能性フェノール化合物、例えば、旭有機材工業(株)製TEP-TPAなどが挙げられる。

50

【0066】

架橋剤の配合量は、熱硬化性重合体100質量部に対して0.1～50質量部、好ましくは0.1～30質量部、更に好ましくは1～20質量部であり、2種類又は3種類以上を混合して配合してもよい。

【0067】

また、熱硬化性重合体100質量部に対して、酸無水物のような硬化触媒を10質量部以下含有させてもよい。

【0068】

また、この組成物（熱硬化性重合体）を溶液に溶解し、塗布、具体的にはスピコート、ロールコート、ダイコートなどの方法によって支持体上に形成してもよい。その場合には、例えば、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート、
-ブチロラクトン等のエステル類等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用することができる。溶剂量は、熱硬化性重合体100質量部に対し40～150質量部が好ましい。

【0069】

なお、耐熱性を更に高めるため、熱硬化性重合体100質量部に対して、公知の酸化防止剤、シリカ等のフィラーを50質量部以下添加してもよい。更に、塗布均一性を向上させるため、界面活性剤を添加してもよい。

【0070】

重合体層（C）中に添加することができる酸化防止剤の具体例としては、テトラキス[メチレン-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)]メタン（商品名：アデカスタブ AO-60）等のヒンダードフェノール系化合物を挙げることができる。

【0071】

上記の熱硬化性重合体からなる熱硬化性重合体層（C）は、ウエハ側の段差に応じて、硬化時の膜厚が15～150μmとなるように支持体に成膜でき、更に好ましくは20～120μmで成膜することができる。膜厚が15μm以上であれば、ウエハ薄型化の研削工程に十分耐えることができ、150μm以下であれば、TSV形成工程などの熱処理工程で樹脂変形を生じるおそれがなく、実用に耐えることができるため好ましい。

【0072】

[薄型ウエハの製造方法]

本発明の薄型ウエハの製造方法は、半導体回路等を有するウエハと支持体との接着層として、上記本発明のウエハ加工用仮接着材、即ち、熱可塑性樹脂層（A）、熱硬化性シロキサン重合体層（B）及び熱硬化性樹脂層（C）を含む複合仮接着材層を用いることを特徴とする。本発明の製造方法により得られる薄型ウエハの厚さは、典型的には5～300μm、より典型的には10～100μmである。

【0073】

本発明の薄型ウエハの製造方法は（a）～（e）の工程を有する。

[工程（a）]

工程（a）は、表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハの前記回路形成面を、前記複合仮接着材料を介して、支持体に減圧下で接合する工程である。

【0074】

回路形成面及び回路非形成面を有するウエハは、一方の面が回路形成面であり、他方の面が回路非形成面であるウエハである。本発明が適用できるウエハは、通常、半導体ウエハである。該半導体ウエハの例としては、シリコンウエハのみならず、ゲルマニウムウエハ、ガリウム - ヒ素ウエハ、ガリウム - リンウエハ、ガリウム - ヒ素 - アルミニウムウエハ等が挙げられる。該ウエハの厚さは、特に制限はないが、典型的には600～800 μ m、より典型的には625～775 μ mである。

特に本発明では、表面上における回路による段差をウエハが有しており、特に段差が10～80 μ m、好ましくは20～70 μ mにおいて有効である。なお、40 μ m以上一般的に段差の大きい場合で、容易に接着剤を表面に密に形成することが可能である。

10

【0075】

支持体としては、シリコンウエハやガラス板、石英ウエハ等の基板が使用可能であるがなんら制約はない。本発明においては、支持体を通して仮接着材層に放射エネルギー線を照射する必要はなく、支持体は、光線透過性を有さないものであってもよい。

【0076】

仮接着層(A)、(B)及び(C)はそれぞれフィルムで、ウエハや支持体に形成することもでき、或いは、それぞれの溶液をスピンコート、ロールコートなどの方法によりウエハや支持体に形成することができる。この場合、スピンコート後、その溶剤の揮発条件に応じ、80～200、好ましくは100～180の温度で、予めプリベークを行ったのち、使用に供される。

20

【0077】

また、上記したように、本発明では、ウエハ上に仮接着層(A)を積層した積層体と、支持体上に仮接着層を、仮接着層(C)、(B)の順番で積層した積層体を接合する方法を選択することが望ましい。この場合、上記したように、各仮接着層の材料を含む溶液をウエハや支持体にコートしたり、各仮接着層をフィルム状態でウエハや支持体に形成したりすることができる。なお、フィルムで形成する場合には、ポリエチレン、ポリエステル等の保護フィルム上に本発明の構成成分を形成して、保護フィルムを剥離して用いることができる。

【0078】

仮接着層(A)層と(B)層と(C)層が形成されたウエハ及び支持体は、(A)、(B)、(C)層を介して、接合された基板として形成される。このとき、好ましくは40～200、より好ましくは60～180の温度領域で、この温度にて真空下(減圧下)、この基板を均一に圧着し、(A)、(B)、(C)層が接着され、特に(A)層における触媒により、(A)層と(B)層の接着硬化が向上し、ウエハが支持体と接合したウエハ加工体(積層体基板)が形成される。このとき、圧着させる時間は10秒～10分、好ましくは30秒～5分である。

30

【0079】

ウエハ貼り合わせ装置としては、市販のウエハ接合装置、例えばEVG社のEVG520IS、850TB、SUSS社のXBC300等が挙げられる。

【0080】

40

[工程(b)]

工程(b)は、重合体層(B)及び(C)を熱硬化させる工程である。上記ウエハ加工体(積層体基板)が形成された後、120～220、好ましくは150～200で10分～4時間、好ましくは30分～2時間加熱することによって、重合体層(B)及び(C)の硬化を行う。

【0081】

[工程(c)]

工程(c)は、支持体と接合したウエハの回路非形成面を研削又は研磨する工程、即ち、工程(a)にて貼り合わせて得られたウエハ加工体のウエハ裏面側を研削又は研磨して、該ウエハの厚みを薄くしていく工程である。ウエハ裏面の研削加工の方式には特に制限

50

はなく、公知の研削方式が採用される。研削は、ウエハと砥石（ダイヤモンド等）に水をかけて冷却しながら行うことが好ましい。ウエハ裏面を研削加工する装置としては、例えば（株）ディスコ製DAG810（商品名）等が挙げられる。また、ウエハ裏面側をCMP研磨してもよい。

【0082】

[工程(d)]

工程(d)は、回路非形成面を研削したウエハ加工体、即ち、裏面研削によって薄型化されたウエハ加工体の回路非形成面に加工を施す工程である。この工程にはウエハレベルで用いられる様々なプロセスが含まれる。例としては、電極形成、金属配線形成、保護膜形成等が挙げられる。より具体的には、電極等の形成のための金属スパッタリング、金属スパッタリング層をエッチングするウェットエッチング、金属配線形成のマスクとするためのレジストの塗布、露光、及び現像によるパターンの形成、レジストの剥離、ドライエッチング、金属めっきの形成、TSV形成のためのシリコンエッチング、シリコン表面の酸化膜形成など、従来公知のプロセスが挙げられる。

10

【0083】

[工程(e)]

工程(e)は、工程(d)で加工を施したウエハを支持体から剥離する工程、即ち、薄型化したウエハに様々な加工を施した後、ダイシングする前にウエハを支持体から剥離する工程である。この剥離工程は、一般に室温から60程度の比較的低温の条件で実施され、ウエハ加工体のウエハ又は支持体の一方を水平に固定しておき、他方を水平方向から一定の角度を付けて持ち上げる方法、及び、研削されたウエハの研削面に保護フィルムを貼り、ウエハと保護フィルムをピール方式でウエハ加工体から剥離する方法等が挙げられる。

20

【0084】

本発明には、これらの剥離方法のいずれにも適用可能である。もちろん上記の方法には限定されない。これらの剥離方法は、通常、室温で実施される。

【0085】

[工程(f)]

工程(f)は、工程(e)で剥離したウエハの回路形成面に残存する仮接着材料を洗浄する工程である。工程(e)により支持体より剥離されたウエハの回路形成面には、第一仮接着材層が残存しており、該第一仮接着材層の除去は、例えば、ウエハ回路形成面つまり第一仮接着材層が残存する面に保護フィルムを貼り付けピール方式で第一仮接着材層を剥離する方法、又はウエハを洗浄することにより行うことができる。

30

【0086】

工程(f)では、第一仮接着層中の熱可塑性樹脂(A)を溶解するような洗浄液であればすべて使用可能であり、具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、イソノナン、p-メンタン、ピネン、イソドデカン、リモネンなどが挙げられる。これらの溶剤は、1種単独でも2種以上組み合わせ用いてもよい。また、除去しにくい場合は、上記溶剤に、塩基類、酸類を添加してもよい。塩基類の例としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、アンモニア等のアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウム塩類が使用可能である。酸類としては、酢酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機酸が使用可能である。添加量は、洗浄液中濃度で、0.01~10質量%、好ましくは0.1~5質量%である。また、残存物の除去性を向上させるため、既存の界面活性剤を添加してもよい。洗浄方法としては、上記液を用いてパドルでの洗浄を行う方法、スプレー噴霧での洗浄方法、洗浄液槽に浸漬する方法が可能である。温度は10~80、好ましくは15~65が好適であり、必要があれば、これらの溶解液で(A)層を溶解したのち、最終的に水洗又はアルコールによるリンスを行い、乾燥処理させて、薄型ウエハを得ることも可能である。

40

【実施例】

50

【 0 0 8 7 】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記例で部は質量部である。また、Meはメチル基、Viはビニル基を示す。

【 0 0 8 8 】

[樹脂溶液作製例 1]

水素添加スチレン・イソブレン・ブタジエン共重合体である熱可塑性樹脂セプトン4033（クラレ製Tg = 約25℃）24gをイソノナン176gに溶解し、12質量%のセプトン4033のイソノナン溶液を得た。更に熱可塑性樹脂（固形分）100部に対し白金触媒CAT-PL-5（信越化学工業株式会社製）を0.3部添加し、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱可塑性樹脂のイソノナン溶液（A-1）を得た。

10

【 0 0 8 9 】

[樹脂溶液作製例 2]

水素添加スチレン・イソブレン・ブタジエン共重合体である熱可塑性樹脂セプトン4033（クラレ製Tg = 約25℃）30gをイソノナン170gに溶解し、15質量%のセプトン4033のイソノナン溶液を得た。更に熱可塑性樹脂100部に対し白金触媒CAT-PL-5（信越化学工業株式会社製）を0.8部添加し、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱可塑性樹脂のイソノナン溶液（A-2）を得た。

【 0 0 9 0 】

[樹脂溶液作製例 3]

水素添加スチレン・イソブレン・ブタジエン共重合体である熱可塑性樹脂セプトン4033（クラレ製Tg = 約25℃）24gをイソノナン176gに溶解し、12質量%のセプトン4033のイソノナン溶液を得た。更に熱可塑性樹脂100部に対し、白金触媒CAT-PL-5（信越化学工業株式会社製）を0.05部添加し、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱可塑性樹脂のイソノナン溶液（A-3）を得た。

20

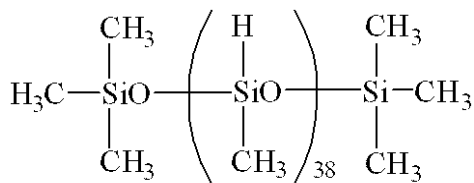
【 0 0 9 1 】

[樹脂溶液作製例 4]

3モル%のビニル基を両末端及び側鎖に有し、分子末端がSiMe₂Vi基で封鎖されており、GPCによる数平均分子量（Mn）が5万のポリジメチルシロキサン100部、及びイソドデカン400部からなる溶液に、下記式（M-6）で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン5部（アルケニル基に対して2モル）を添加し混合した。更に0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シロキサン重合体溶液（B-1）を得た。

30

【 化 1 4 】



(M-6)

40

【 0 0 9 2 】

[樹脂溶液作製例 5]

3モル%のビニル基を両末端及び側鎖に有し、分子末端がSiMe₂Vi基で封鎖されており、GPCによる数平均分子量（Mn）が8万のポリジメチルシロキサン100部、及びイソドデカン400部からなる溶液に、上記式（M-6）で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン16部（アルケニル基に対して6モル）を添加し混合した。更に0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シロキサン重合体溶液（B-2）を得た。

50

【 0 0 9 3 】

[樹脂溶液作製例 6]

3 モル%のビニル基を両末端及び側鎖に有し、分子末端が SiMe_2Vi 基で封鎖されており、GPCによる数平均分子量 (M_n) が5万のポリジメチルシロキサン100部、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位及び SiO_2 単位からなるポリシロキサン ($\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位 / SiO_2 単位 (モル比) = 0.80) 20部、及びイソドデカン400部からなる溶液に、上記式 (M-6) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン10部 (アルケニル基に対して4モル) を添加し混合した。更に $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シロキサン重合体溶液 (B-3) を得た。

【 0 0 9 4 】

[樹脂溶液作製例 7]

8 モル%のビニル基を両末端及び側鎖に有し、分子末端が SiMe_2Vi 基で封鎖されており、GPCによる数平均分子量 (M_n) が6万のポリジメチルシロキサン50部、及び2モル%のビニル基を両末端及び側鎖に有し、分子末端が SiMe_2Vi 基で封鎖されており、GPCによる数平均分子量 (M_n) が3万のポリジメチルシロキサン50部、及びイソドデカン400部からなる溶液に、上記式 (M-6) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン13部 (アルケニル基に対して3モル) を添加し混合した。更に $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シロキサン重合体溶液 (B-4) を得た。

【 0 0 9 5 】

[樹脂溶液作製例 8]

12 モル%のビニル基を両末端及び側鎖に有し、分子末端が SiMe_2Vi 基で封鎖されており、GPCによる数平均分子量 (M_n) が5万のポリジメチルシロキサン100部、及びイソドデカン400部からなる溶液に、上記式 (M-6) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン20部 (アルケニル基に対して2モル) を添加し混合した。更に $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シロキサン重合体溶液 (B-5) を得た。

【 0 0 9 6 】

[樹脂溶液作製例 9]

5 モル%のビニル基を両末端及び側鎖に有し、分子末端が SiMe_2Vi 基で封鎖されており、GPCによる数平均分子量 (M_n) が8万のポリジメチルシロキサン100部、及びイソドデカン300部からなる溶液に、上記式 (M-6) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン13部 (アルケニル基に対して3モル) を添加し混合した。更に $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シロキサン重合体溶液 (B-6) を得た。

【 0 0 9 7 】

[樹脂合成例 1]

攪拌機、温度計、窒素置換装置及び還流冷却器を具備したフラスコ内に9,9'-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン (M-1) 43.1g、平均構造式 (M-3) で示されるオルガノヒドロジェンシロキサン29.5g、トルエン135g、塩化白金酸0.04gを仕込み、 80°C に昇温した。その後、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン (M-5) 17.5gを1時間掛けてフラスコ内に滴下した。このとき、フラスコ内温度は、 85°C まで上昇した。滴下終了後、更に 80°C で2時間熟成した後、トルエンを留去すると共に、シクロヘキサノンを80g添加して、樹脂固形分濃度50質量%のシクロヘキサノンを溶剤とする樹脂溶液を得た。この溶液の樹脂分の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量45,000であった。更に、この樹脂溶液50gに、架橋剤としてエポキシ架橋剤であるEOCN-1020 (日本化薬(株)製)を7.5g、硬化触媒として、和光純薬工業(株)製、BSDM (ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン)を0.2g、更に、酸化防止剤として、テトラキス[メチレン-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート

10

20

30

40

50

メタン（商品名：アデカスタブ AO-60）を0.1g添加し、1μmのメンブレンフィルターで濾過して、樹脂溶液（C-1）を得た。

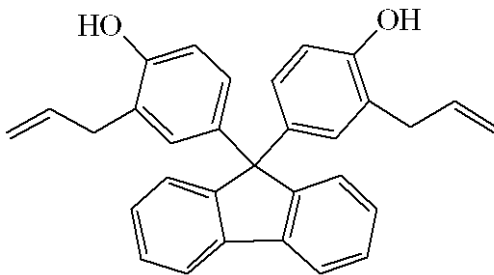
【0098】

[樹脂合成例2]

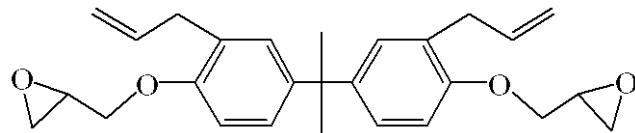
攪拌機、温度計、窒素置換装置及び還流冷却器を具備した5Lフラスコ内にエポキシ化合物（M-2）84.1gをトルエン600gに溶解後、化合物（M-3）294.6g、化合物（M-4）25.5gを加え、60℃に加熱した。その後、カーボン担持白金触媒（5質量%）1gを投入し、内部反応温度が65～67℃に昇温するのを確認後、更に90℃まで加熱し、3時間熟成した。次いで室温まで冷却後、メチルイソブチルケトン（MIBK）600gを加え、本反応溶液をフィルターにて加圧濾過することで白金触媒を取り除いた。この樹脂溶液中の溶剤を減圧留去すると共に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）270gを添加して、固形分濃度60質量%のPGMEAを溶剤とする樹脂溶液を得た。この樹脂溶液中の樹脂の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量28,000であった。更にこの樹脂溶液100gに4官能フェノール化合物であるTEP-TPA（旭有機材工業（株）製）を9g、テトラヒドロ無水フタル酸（新日本理化（株）製、リカシッドHH-A）0.2gを添加して、1μmのメンブレンフィルターで濾過して、樹脂溶液（C-2）を得た。

10

【化15】

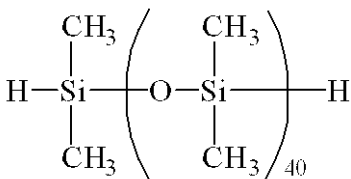


(M-1)

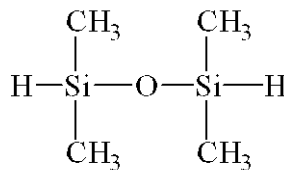


(M-2)

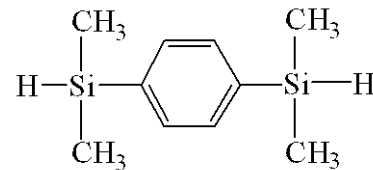
20



(M-3)



(M-4)



(M-5)

30

【0099】

[比較溶液作製例1]

水素添加スチレン・イソプレン・ブタジエン共重合体である熱可塑性樹脂セプトン4033（クラレ製Tg=約25℃）24gをイソノナン176gに溶解し、12質量%のセプトン4033のイソノナン溶液を得た。得られた溶液を、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱可塑性樹脂のイソノナン溶液（A-4）を得た。

40

【0100】

[比較溶液作製例2]

水素添加スチレン・イソプレン・ブタジエン共重合体である熱可塑性樹脂セプトン4033（クラレ製Tg=約25℃）24gをイソノナン176gに溶解し、12質量%のセプトン4033のイソノナン溶液を得た。更に熱可塑性樹脂100部に対し白金触媒CAT-PL-5（信越化学工業株式会社製）を2部添加し、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱可塑性樹脂のイソノナン溶液（A-5）を得た。

【0101】

[比較溶液作製例3]

50

3モル%のビニル基を両末端及び側鎖に有し、分子末端がSiMe₂Vi基で封鎖されており、GPCによる数平均分子量(M_n)が5万のポリジメチルシロキサン100部、及びイソドデカン400部からなる溶液に上記式(M-6)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン8部(アルケニル基に対して3モル)、エチニルシクロヘキサノール0.7部を添加し混合した。更にポリジメチルシロキサン100部に対し白金触媒CAT-PL-5(信越化学工業株式会社製)を0.5部添加し、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シロキサン重合体溶液(B-9)を得た。

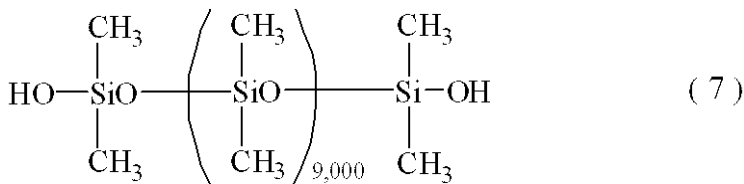
【0102】

[比較合成例1]

4つ口フラスコに、下記式(7)で示される分子鎖両末端が水酸基で封鎖された生ゴム状のジメチルポリシロキサンであって、その30%トルエン溶液の25における粘度が98,000mPa・sであるジメチルポリシロキサン90部と、(CH₃)₃SiO_{0.5}単位0.75モルとSiO₂単位1モルの割合からなり、かつ固形分100部中に1.0モル%の水酸基を含むメチルポリシロキサンレジン10部とを、トルエン900部に溶解した。得られた溶液に、28質量%のアンモニア水を1部添加し、室温にて24時間攪拌して縮合反応させた。次いで、減圧状態で180に加熱し、トルエン、縮合水、アンモニア等を除去させて、固形化された部分縮合物を得た。この部分縮合物100部に、トルエン900部を加えて、溶解させた。この溶液にヘキサメチルジシラザン20部を加え、130にて3時間攪拌して残存する水酸基を封鎖した。次いで、減圧状態で180に加熱し、溶剤等を除去させて、固形化された非反応性部分縮合物を得た。更に、上記非反応性部分縮合物100部にヘキサン900部を加えて溶解させた後、これを2,000部のアセトン中に投入し、析出した樹脂を回収して、その後、減圧下でヘキサン等を除去して、GPCによる分子量740以下の低分子量成分が0.05質量%である重量平均分子量900,000のジメチルポリシロキサン重合体を得た。

この重合体20gをイソドデカン80gに溶解し、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、ジメチルポリシロキサン重合体のイソドデカン溶液(B-8)を得た。

【化16】



【0103】

[実施例1]

表面に高さ40μm、直径40μmの銅ポストが全面に形成された直径200mmシリコンウエハ(厚さ:725μm)に上記(A-1)溶液をスピコート後、ホットプレートにて、150で5分間加熱することにより、(A)層に対応する材料を表1に示す膜厚で、ウエハパンブ形成面に成膜した。一方、直径200mm(厚さ:500μm)のガラス板を支持体とし、この支持体にまず(C)層に対応する重合体溶液(C-1)をスピコート、及びホットプレートにより、やはり、150で5分間加熱することで、表1中に記載された膜厚で、ガラス支持体上に形成した。その後、(B)層に相当する熱硬化性シロキサン重合体の溶液(B-1)を、ガラス支持体上に形成された(C)層上にスピコートすることで、表1中の膜厚で形成した。更にその後150で3分間、ホットプレート上で加熱した。このようにしてこの熱可塑性樹脂からなる(A)層を有するシリコンウエハと、熱硬化性重合体層(C)層と、その(C)層上に(B)層を有するガラス板をそれぞれ、樹脂面が合わされるように、真空貼り合わせ装置内で表1に示す条件にて貼り合わせ、ウエハ加工体を作製した。そして、該ウエハ加工体を120で1分間加熱を行い、接着させ、接合させ、次いで180で1時間オープンを用いて基板(ガラス板)を加熱し、(B)層と(C)層を硬化させて、試料を作成した。

該試料を以下の評価方法によって測定し、評価結果を表1に示す。

【0104】

[実施例 2 ~ 8 及び比較例 1 ~ 4]

表 1 に記載の条件で、実施例 1 と同様に処理し、試料を作成した。評価結果を表 1 に示す。

【0105】

なお、ここで、基板接着後の異常を目視で判別するために支持体としてガラス板を使用した。ウエハなどの光を透過しないシリコン基板も使用可能である。

【0106】

その後、この接合された基板（試料）に対し、下記試験を行い、実施例及び比較例の結果を表 1 に示した。また、下記の順で評価を実施したが、裏面研削耐性試験以降の評価で判定が「×」となった時点で、それ以後の評価を中止した。

【0107】

- 接着性試験 -

200 mm のウエハ接合は、EVG 社のウエハ接合装置 EVG 520 IS を用いて行った。接合温度は表 1 に記載の値、接合時のチャンバー内圧力は 10^{-3} mbar 以下、荷重は 5 kN で実施した。接合後、上述したように、180 °C で 1 時間オープンを用いて基板を加熱し、(B) 及び (C) 層の硬化を実施したのち、室温まで冷却し、その後の (A) 層と (B) 層との界面の接着状況を目視で確認した。界面での気泡などの異常が発生しなかった場合を良好と評価して「○」で示し、異常が発生した場合を不良と評価して「×」で示した。

【0108】

- 裏面研削耐性試験 -

グラインダー（(株)ディスコ製、DAG 810）でダイヤモンド砥石を用いて、上述したように 180 °C で 1 時間オープンで加熱硬化させて得られた積層体（試料）をシリコンウエハの裏面研削を行った。最終基板厚 50 μm までグラインドした後、光学顕微鏡（100 倍）にてクラック、剥離等の異常の有無を調べた。異常が発生しなかった場合を「○」で示し、数か所の異常が発生したが次工程へ進めることが可能な場合を「△」で示し、全面に異常が発生した場合を「×」で示した。

【0109】

- CVD 耐性試験 -

シリコンウエハを裏面研削した後の加工体を CVD 装置に導入し、2 μm の SiO₂ 膜の生成実験を行ない、その際の外観異常の有無を調べた。外観異常が発生しなかった場合を「○」で示し、ポイド、ウエハ膨れ等の外観異常がウエハの一部に発生したが次工程へ進めることが可能な場合を「△」で示し、全面にポイド、ウエハ膨れ、ウエハ破損等が発生した場合を「×」で示した。CVD 耐性試験の条件は、以下の通りである。

装置名：プラズマ CVD PD 270 STL（サムコ（株）製）

RF 500 W、内圧 40 Pa

TEOS（テトラエチルオルソシリケート）：O₂ = 20 sccm : 680 sccm

【0110】

- 剥離性試験 -

基板の剥離性は、以下の方法で評価した。まず、CVD 耐性試験を終えたウエハ加工体の 50 μm まで薄型化したウエハ側にダイシングフレームを用いてダイシングテープを貼り、このダイシングテープ面を真空吸着によって、吸着板にセットした。その後、室温にて、ガラスの 1 点をピンセットにて持ち上げることで、ガラス基板を剥離した。50 μm のウエハを割ることなく剥離できた場合を「○」で示し、割れなどの異常が発生した場合を不良と評価して「×」で示した。また、前処理として、イソノナンに 5 分間浸漬させた後に剥離ができた場合を「△」で示した。

【0111】

- 剥離界面 -

上記剥離性試験において、剥離ができた場合のウエハ側、支持体側の表面に存在する仮

10

20

30

40

50

接着材層を「剥離界面」とする。例えばウエハ側に（Ａ）層、支持体側に（Ｂ）層が存在する場合には「Ａ／Ｂ」と示した。

【０１１２】

- 洗浄除去性試験 -

上記剥離性試験終了後のダイシングテープを介してダイシングフレームに装着された 200 mm ウエハ（耐熱性試験条件に晒されたもの）を、第一仮接着層を上にした状態でスピナーにセットし、洗浄溶剤としてイソノナンを 3 分間噴霧したのち、ウエハを回転させながらイソプロピルアルコール（IPA）を噴霧にてリンスを行った。その後、外観を観察して残存する接着材樹脂の有無を目視でチェックした。樹脂の残存が認められないものを良好と評価して「○」で示し、樹脂の残存が認められたものを不良と評価して「×」で示した。

10

【０１１３】

-ピール剥離力試験-

直径 200 mm シリコンウエハ（厚さ：725 μm）に（Ａ）層に対応する材料をスピナーコート後、ホットプレートにて 150 ° で 3 分間加熱することにより、（Ａ）層に対応する材料を表 1 に示す膜厚で、ウエハパンプ形成面に成膜した。一方、あらかじめ表面上に離形処理が施された、直径 200 mm（厚さ：725 μm）のシリコンウエハを支持体とし（Ｃ）層に対応する重合体溶液をスピナーコート、及びホットプレートにより、やはり、150 ° で 5 分間加熱することで、表 1 中に記載された膜厚で、ガラス支持体上に形成した。その後、（Ｂ）層に相当する熱硬化性シロキサン重合体の溶液を、ガラス支持体上にピンコートすることで、表 1 中の膜厚で形成した。更にその後 150 ° で 3 分間、ホットプレート上で加熱した。このようにしてこの熱可塑性樹脂からなる（Ａ）層を有するシリコンウエハと、（Ｂ）層を有するシリコンウエハをそれぞれ、樹脂面が合わされるように、真空貼り合わせ装置内で表 1 に示す条件にて貼り合わせ、ウエハ加工体を作製した。その後オープンで 180 ° で 1 時間かけて硬化させ、硬化後のウエハ加工体から支持体のシリコンウエハのみを取り除き、シリコンウエハ、（Ａ）層、（Ｂ）層、（Ｃ）層の順に積層された積層体を作製した。

20

その後、上記積層体の（Ｃ）層上に 150 mm 長 × 25 mm 幅のポリイミドテープを 5 本貼り付け、テープが張られていない部分の仮接着材層を除去した。（株）島津製作所製の AUTOGRAPH（AG-1）を用いて 25 mm 雰囲気下で 300 mm / 分の速度でテープの一端から 180 ° 剥離で 120 mm 剥がし、そのときにかかる力の平均（120 mm ストローク × 5 回）を、その（Ａ／Ｂ）層の剥離力とした。

30

【０１１４】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合体層(A)	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1	A-2	A-3	A-1	A-3	A-5
(A)層膜厚	10 μ m	10 μ m	10 μ m	15 μ m	10 μ m	10 μ m	10 μ m	15 μ m	10 μ m	10 μ m	10 μ m	10 μ m
重合体層(B)	B-1	B-2	B-3	B-1	B-1	B-4	B-5	B-6	B-1	B-8	B-9	B-1
(B)層膜厚	5 μ m	10 μ m	8 μ m	5 μ m	5 μ m	5 μ m	3 μ m	25 μ m	5 μ m	10 μ m	5 μ m	5 μ m
樹脂層(C)	C-1	C-1	C-2	C-1	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
(C)層膜厚	60 μ m	60 μ m	50 μ m	60 μ m	50 μ m	50 μ m	60 μ m	60 μ m	60 μ m	60 μ m	60 μ m	60 μ m
接着温度	120 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	140 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	140 $^{\circ}$ C	140 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C
接着時間	1min	1min	3min	1min	3min	3min	1min	1min	1min	1min	1min	1min
硬化温度	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C	180 $^{\circ}$ C
硬化時間	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h
ピール剥離力	5gf	12gf	20gf	5gf	5gf	10gf	40gf	7gf	8gf	10gf	8gf	8gf
接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
裏面研削耐性	○	○	○	○	△	○	○	△	△	△	×	○
CVD耐性	○	○	○	○	△	○	○	△	×	×	-	○
剥離性	○	○	○	○	○	○	△	○	-	-	-	△
剥離界面	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	-	-	-	A/B
洗浄除去性	○	○	○	△	○	○	○	○	-	-	-	×

10

20

【0115】

表 1 に示されるように、本発明の要件を満たす実施例 1 ~ 8 では、仮接着及び剥離が容易であり、特に CVD 耐性、洗浄除去性に優れていることがわかる。一方、(A)層が本発明の要件を満たさない比較例 1 では CVD 耐性が悪化し、(A-2)成分が(B)層に含まれている比較例 2、3 では、接着性に問題があった。

【0116】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

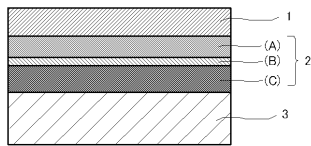
30

【符号の説明】

【0117】

- 1 ウエハ(デバイスウエハ)
- 2 仮接着材層
 - (A) 熱可塑性樹脂層(第一仮接着材層)
 - (B) 熱硬化性シロキサン重合体層(第二仮接着材層)
 - (C) 熱硬化性重合体層(第三仮接着材層)
- 3 支持体

【 図 1 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成28年7月7日(2016.7.7)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハを支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着材であって、

前記ウエハ加工用仮接着材が、熱可塑性樹脂層(A)からなる第一仮接着材層と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シロキサン重合体層(B)からなる第二仮接着材層と、

該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層(C)からなる第三仮接着材層とを有する複合仮接着材層を備えたものであり、

前記熱可塑性樹脂層(A)が、

(A-1)熱可塑性樹脂：100質量部、

(A-2)硬化触媒：前記(A-1)成分100質量部に対して、有効成分(質量換算)として0質量部を超え1質量部以下

を含有する組成物の樹脂層であり、

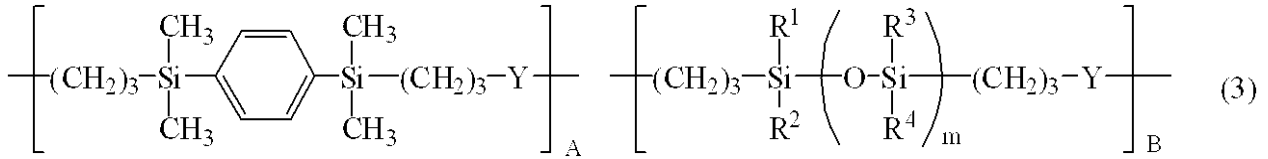
前記熱硬化性シロキサン重合体層(B)が、(B)層に隣接して積層された(A)層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とするウエハ加工用仮接着材。

【 請求項 2 】

前記ウエハが表面に10～80μmの段差を有する基板に用いられることを特徴とする

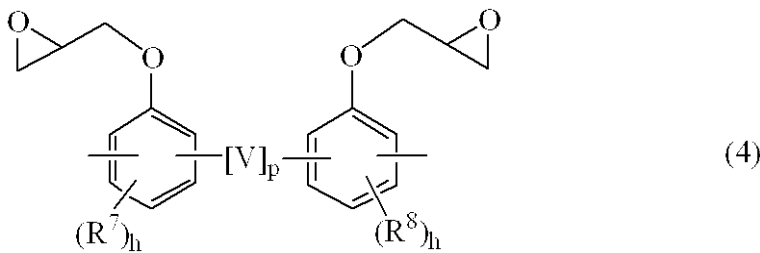
量平均分子量が3,000~500,000のシロキサン結合含有重合体100質量部に対して、架橋剤として1分子中に平均して2個以上のフェノール基を有するフェノール化合物、及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか1種以上を0.1~50質量部含有する組成物からなる重合体層であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項記載のウエハ加工用仮接着材。

【化4】



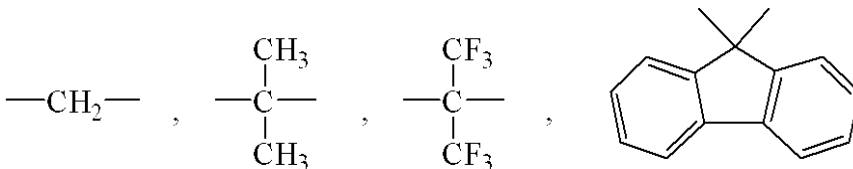
〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい炭素原子数1~8の1価炭化水素基を示す。また、 m は1~100の整数であり、 B は正数、 A は0又は正数である。但し、 $A + B = 1$ である。更に、 Y は下記一般式(4)で示される2価の有機基である。〕

【化5】



〔式中、 V は

【化6】



のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、 p は0又は1である。また、 R^7 、 R^8 はそれぞれ炭素原子数1~4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。 h は0、1、2のいずれかである。〕

【請求項7】

(a) 表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハの前記回路形成面を、請求項1~6のいずれか1項記載のウエハ加工用仮接着材を介して、支持体に接合する際に、前記支持体上に形成された前記熱硬化性重合体層(C)の上に前記熱硬化性シロキサン重合体層(B)を形成した後、該重合体層(C)と(B)の形成された支持体と、前記樹脂層(A)の形成されたウエハを減圧下で貼り合わせる工程と、

(b) 前記重合体層を熱硬化させる工程と、

(c) 前記支持体と接合した前記ウエハの回路非形成面を研削又は研磨する工程と、

(d) 前記ウエハの回路非形成面に加工を施す工程と、

(e) 前記加工を施したウエハを前記支持体から剥離する工程と

(f) 前記剥離したウエハの回路形成面に残存する仮接着材料を洗浄する工程とを含むことを特徴とする薄型ウエハの製造方法。

【請求項8】

支持体上に仮接着材層が形成され、かつ仮接着材層上に、表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハが積層されてなるウエハ加工体であって、

前記仮接着材層が、熱可塑性樹脂層(A)からなる第一仮接着材層と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シロキサン重合体層(B)からなる第二仮接着材層と、該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層(C)からなる第三仮接着材層とを有す

る複合仮接着材層を備えたものであり、

前記熱可塑性樹脂層（A）が、

（A - 1）熱可塑性樹脂：100質量部、

（A - 2）硬化触媒：前記（A - 1）成分100質量部に対して、有効成分（質量換算）として0質量部を超え1質量部以下

を含有する組成物の樹脂層であり、

前記熱硬化性シロキサン重合体層（B）が、（B）層に隣接して積層された（A）層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とするウエハ加工体。

【請求項9】

前記（A - 2）成分が、白金系触媒であることを特徴とする請求項8記載のウエハ加工体。

【請求項10】

前記熱硬化性シロキサン重合体層（B）が

（B - 1）分子中にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、

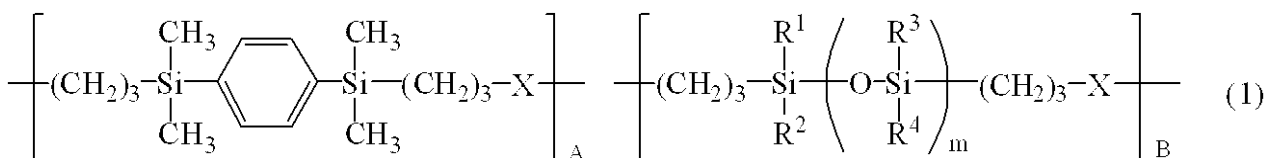
（B - 2）1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子（Si - H基）を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：前記（B - 1）成分中のアルケニル基に対する（B - 2）成分中のSi - H基のモル比が0.3～1.5となる量、

を含有する組成物であり、（B）層に隣接して積層された（A）層の硬化触媒によって硬化する重合体層であることを特徴とする請求項8又は9記載のウエハ加工体。

【請求項11】

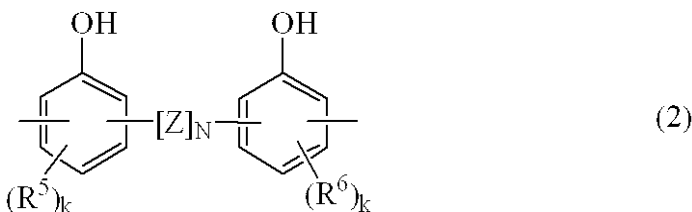
前記熱硬化性重合体層（C）が、下記一般式（1）で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が3,000～500,000のシロキサン結合含有重合体100質量部に対して、架橋剤としてホルマリン又はホルマリン - アルコールにより変性されたアミノ縮合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか1種以上を0.1～50質量部含有する組成物からなる重合体層であることを特徴とする請求項8～10のいずれか1項記載のウエハ加工体。

【化7】



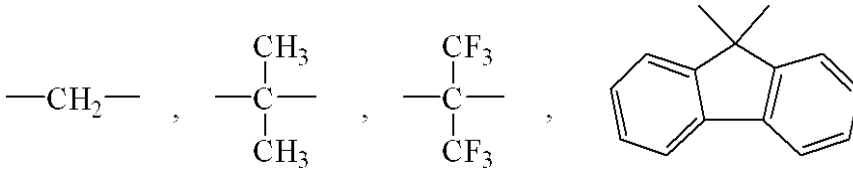
【式中、R¹～R⁴は同一でも異なってもよい炭素原子数1～8の1価炭化水素基を示す。また、mは1～100の整数であり、Bは正数、Aは0又は正数である。但しA + B = 1である。Xは下記一般式（2）で示される2価の有機基である。】

【化8】



（式中、Zは

【化 9】

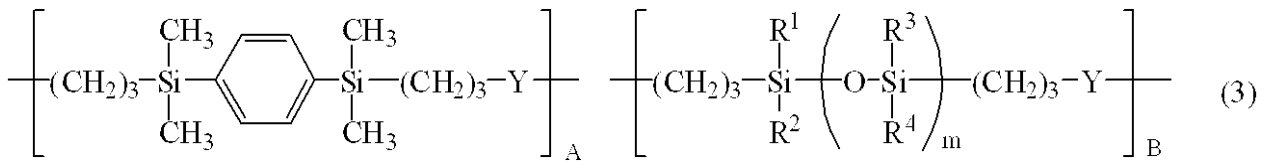


のいずれかより選ばれる 2 価の有機基であり、N は 0 又は 1 である。また、 R^5 、 R^6 はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。k は 0、1、2 のいずれかである。)]

【請求項 1 2】

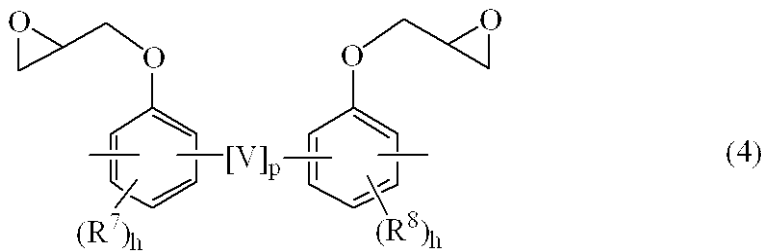
前記熱硬化性重合体層 (C) が、下記一般式 (3) で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が 3,000 ~ 500,000 のシロキサン結合含有重合体 100 質量部に対して、架橋剤として 1 分子中に平均して 2 個以上のフェノール基を有するフェノール化合物、及び 1 分子中に平均して 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれるいずれか 1 種以上を 0.1 ~ 50 質量部含有する組成物からなる重合体層であることを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項記載のウエハ加工体。

【化 1 0】



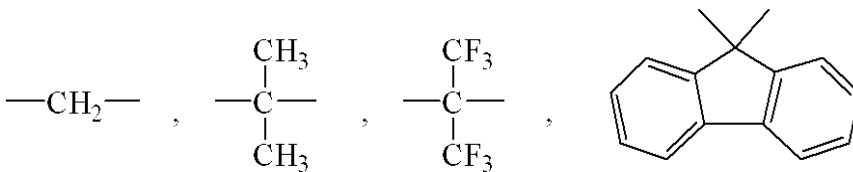
[式中、 R^1 ~ R^4 は同一でも異なってもよい炭素原子数 1 ~ 8 の 1 価炭化水素基を示す。また、m は 1 ~ 100 の整数であり、B は正数、A は 0 又は正数である。但し、 $A + B = 1$ である。更に、Y は下記一般式 (4) で示される 2 価の有機基である。]

【化 1 1】



(式中、V は

【化 1 2】



のいずれかより選ばれる 2 価の有機基であり、p は 0 又は 1 である。また、 R^7 、 R^8 はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。h は 0、1、2 のいずれかである。)]

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

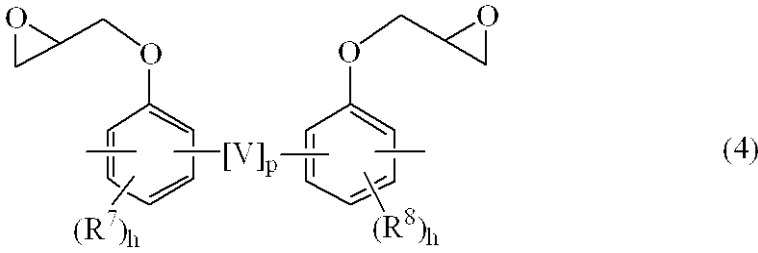
【補正の内容】

【0016】

更にこれらの場合、前記熱硬化性重合体層 (C) が、下記一般式 (1) で示される繰り返し

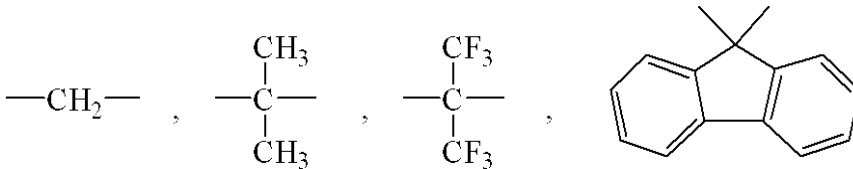
[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい炭素原子数1～8の1価炭化水素基を示す。また、 m は1～100の整数であり、 B は正数、 A は0又は正数である。但し、 $A + B = 1$ である。更に、 Y は下記一般式(4)で示される2価の有機基である。]

【化5】



(式中、 V は

【化6】



のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、 p は0又は1である。また、 R^7 、 R^8 はそれぞれ炭素原子数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。 h は0、1、2のいずれかである。)]

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

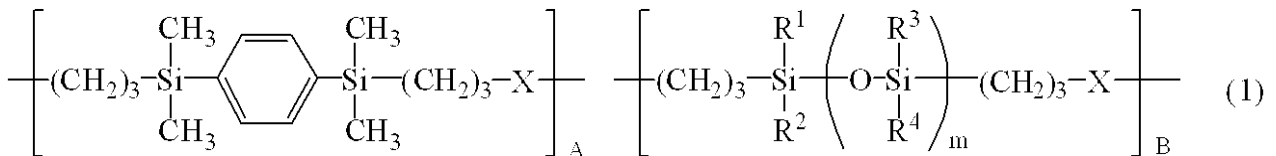
【補正の内容】

【0055】

一般式(1)の重合体(フェノール性シロキサン重合体)：

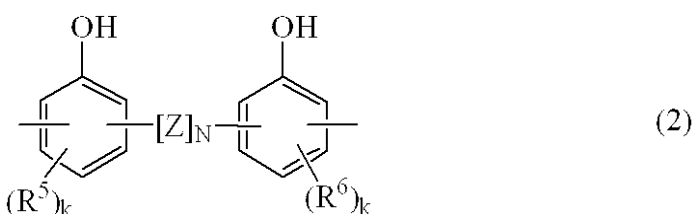
下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が3,000～500,000、好ましくは10,000～100,000のシロキサン結合含有重合体。

【化7】



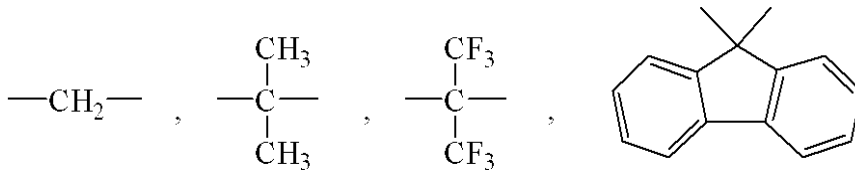
[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一でも異なってもよい炭素原子数1～8の1価炭化水素基を示す。また、 m は1～100の整数であり、 B は正数、 A は0又は正数である。 X は下記一般式(2)で示される2価の有機基である。この場合、 $A + B = 1$ である。また、好ましくは A は0～0.9、 B は0.1～1、また A が0より大きい場合には、好ましくは A は0.1～0.7、 B は0.3～0.9である。]

【化8】



(式中、 Z は

【化 9】



のいずれかより選ばれる 2 価の有機基であり、N は 0 又は 1 である。また、R⁵、R⁶ はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。k は 0、1、2 のいずれかである。)]

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

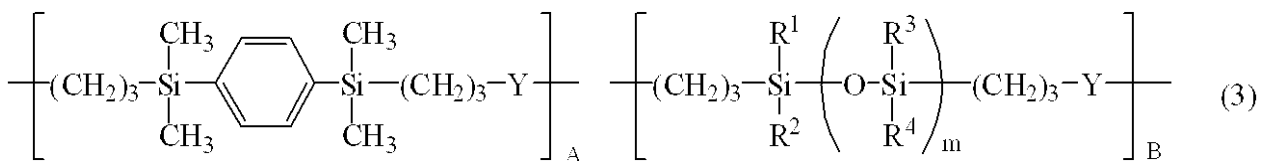
【補正の内容】

【0057】

一般式 (3) の重合体 (エポキシ変性シロキサン重合体) :

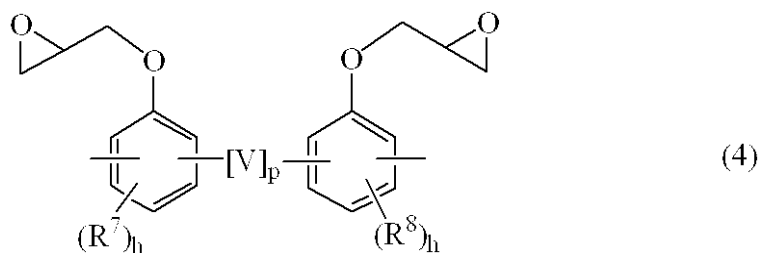
下記一般式 (3) で示される繰り返し単位を有する GPC によるポリスチレン換算重量平均分子量が 3,000 ~ 500,000 のシロキサン結合含有重合体。

【化 10】



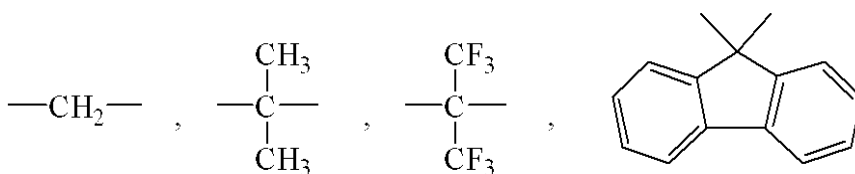
[式中、R¹ ~ R⁴ は同一でも異なってもよい炭素原子数 1 ~ 8 の 1 価炭化水素基を示す。また、m は 1 ~ 100 の整数であり、B は正数、A は 0 又は正数である。更に、Y は下記一般式 (4) で示される 2 価の有機基である。この場合、A + B = 1 である。また、好ましくは A は 0 ~ 0.9、B は 0.1 ~ 1、また A が 0 より大きい場合には、好ましくは A は 0.1 ~ 0.7、B は 0.3 ~ 0.9 である。]

【化 11】



(式中、V は

【化 12】



のいずれかより選ばれる 2 価の有機基であり、p は 0 又は 1 である。また、R⁷、R⁸ はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に同一でも異なってもよい。h は 0、1、2 のいずれかである。)]

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 201/00	
C 0 9 J 183/05	(2006.01)	C 0 9 J 183/04	
		C 0 9 J 11/06	
		C 0 9 J 183/05	

(72)発明者 田辺 正人

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 菅生 道博

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 安田 浩之

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

Fターム(参考) 4F100 AB11E AK11 AK28 AK52B AT00D BA04 CA30A DD01E EC052 EH46
 EJ013 EJ083 EJ242 EJ313 EJ912 GB41 JB13B JB13C JB16A JL11A
 JL11B JL11C
 4J040 EK031 EK041 GA01 GA05 GA11 GA30 KA14 LA08 MA10 MB03
 NA10 NA20 PA20
 5F057 AA11 AA31 BA21 CA14 DA03 DA11 EC20 FA22 FA28 FA30