



(21)申請案號：111132153

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C09J183/05 (2006.01)

C09J5/00 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09J183/07 (2006.01)

C09J183/14 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

B32B37/12 (2006.01)

B32B43/00 (2006.01)

H01L21/683 (2006.01)

(30)優先權：2021/08/30 日本

2021-139880

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司(日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：奧野貴久 OKUNO, TAKAHISA (JP)；白井友輝 USUI, YUKI (JP)；柳井昌樹

YANAI, MASAKI (JP)；新城徹也 SHINJO, TETSUYA (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 85 頁

(54)名稱

接著劑組成物、積層體、及加工後之半導體基板之製造方法

(57)摘要

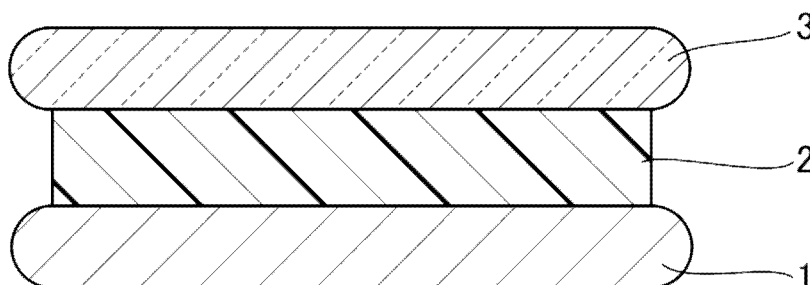
本發明係一種積層體，其係具有半導體基板、支撐基板、及設於前述半導體基板與前述支撐基板之間之接著層；

前述接著層，係由接著劑組成物之硬化物所形成；

前述接著劑組成物，係含有具有與矽原子鍵結之碳數 2~40 之烯基的聚有機矽氧烷、具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷、鉑族金屬系觸媒、及交聯抑制劑；

前述交聯抑制劑，係含有含吡啶環之化合物、及含磷之有機化合物中至少任一者。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:半導體基板

2:接著層

3:支撐基板

【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

接著劑組成物、積層體、及加工後之半導體基板之製造方法

【中文】

本發明係一種積層體，其係具有半導體基板、支撐基板、及設於前述半導體基板與前述支撐基板之間之接著層；

前述接著層，係由接著劑組成物之硬化物所形成；

前述接著劑組成物，係含有具有與矽原子鍵結之碳數 2~40 之烯基的聚有機矽氧烷、具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷、鉑族金屬系觸媒、及交聯抑制劑；

前述交聯抑制劑，係含有含吡啶環之化合物、及含磷之有機化合物中至少任一者。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:半導體基板

2:接著層

3:支撐基板

【發明說明書】

【中文發明名稱】

接著劑組成物、積層體、及加工後之半導體基板之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種接著劑組成物、積層體、積層體之製造方法、及加工後之半導體基板之製造方法。

【先前技術】

【0002】 一直以來於二維平面方向上集積之半導體晶圓，以更進一步之集積化為目的，不斷追求一種亦將平面進一步集積(積層)於三維方向上之半導體集積技術。此三維積層係藉由矽穿孔電極(TSV：through silicon via)進行接線並集積為多層之技術。集積為多層時，被集積之各晶圓係藉由對與已形成之電路面為相反之側(即背面)進行研磨而薄化，再積層薄化後之半導體晶圓。

【0003】 薄化前之半導體晶圓(在此亦簡稱為晶圓)，為了以研磨裝置進行研磨而接著於支撐體。此時之接著須於研磨後可輕易地剝離，因此被稱為暫時接著。此暫時接著須可輕易地從支撐體拆除，若為了拆除而施加很大的力，則薄化後之半導體晶圓可能會有被切斷或變形之情形，為了避免發生該種情形，須可輕易地被拆除。然而，在研磨半導體晶圓之背面時因研磨應力而脫落或偏離之情形並不理想。因此，暫時接著所要求之性能係可承受研磨時之應力，並於研磨後可輕易地被拆除。

【0004】 用於該種暫時接著之暫時接著劑，可使用含有藉由矽氫化反應

而硬化之成分的暫時接著劑。暫時接著劑，例如已提案有一種暫時接著劑，其含有藉由矽氫化反應而硬化之成分(A)、Tg-DTA 中 5%質量減少溫度為 80°C以上之聚合抑制劑(B)、及溶劑(C)(參照專利文獻 1)。此提案之技術中，聚合抑制劑(B)係使用 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇等炔屬醇(acetylenic alcohol)。又，聚合抑制劑亦稱為交聯抑制劑。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0005】

〔專利文獻 1〕國際公開第 2019/212008 號小冊子

【發明內容】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0006】 使用暫時接著劑暫時接著半導體晶圓與支撐體之情形時，使用暫時接著劑貼合半導體晶圓與支撐體所獲得之積層體可能會發生翹曲。

本發明人於利用矽氫化反應之暫時接著劑(接著劑組成物)中使用 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇作為交聯抑制劑之情形時，作為其中一例，使用該暫時接著劑所獲得之積層體發生 531 μm 之翹曲(參照本說明書之比較例 1)。

若翹曲較大，則可能有變得難以藉由機械手臂之真空夾頭等搬送基板而無法製作目標之電子裝置之情形、或因電子裝置內所產生之內部應力變大而損害裝置之情形。

【0007】 本發明係鑒於前述情事所成者，目的在於提供一種相較於使用

1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇作為交聯抑制劑之情形可減少翹曲之積層體、使用該積層體之加工後之半導體基板之製造方法、用於形成該積層體中之接著層之接著劑組成物、及使用該接著劑組成物之接著層之製造方法。

〔技術手段〕

【0008】 本發明人為了解決前述課題進行深入研究後，發現可解決前述課題，從而完成具有以下宗旨之本發明。

【0009】 亦即，本發明係包含如下。

[1] 一種積層體，其係具有半導體基板、支撐基板、及設於前述半導體基板與前述支撐基板之間之接著層；

前述接著層，係由接著劑組成物之硬化物所形成；

前述接著劑組成物，係含有具有與矽原子鍵結之碳數 2~40 之烯基的聚有機矽氧烷、具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷、鉑族金屬系觸媒、及交聯抑制劑；

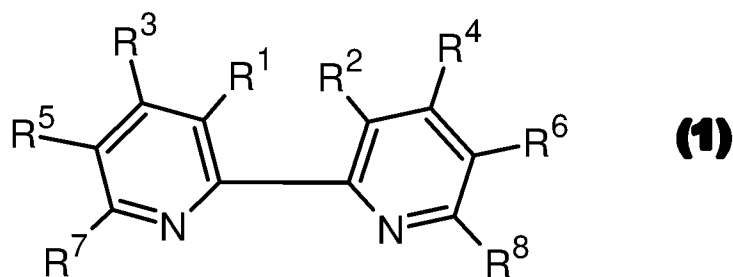
前述交聯抑制劑，係含有含吡啶環之化合物、及含磷之有機化合物中至少任一者。

[2] 如[1]所述之積層體，其中，

前述含吡啶環之化合物，係含有下述式(1)所表示之化合物；

前述含磷之有機化合物，係含有下述式(2)所表示之化合物；

〔化 1〕



(前述式(1)中， R^1 及 R^2 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基，或者 R^1 及 R^2 一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基、或形成-O-；

R^3 及 R^4 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

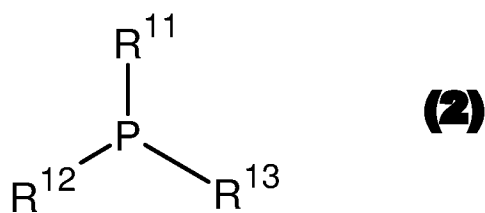
R^5 及 R^6 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

R^7 及 R^8 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

但 R^5 及 R^7 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基；

但 R^6 及 R^8 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基)

〔化2〕



(前述式(2)中， R^{11} ~ R^{13} 係分別獨立地表示可具有取代基之烴基)。

[3] 如[2]所述之積層體，其中，前述交聯抑制劑，係含有前述式(1)所表示之化合物。

[4] 如[2]或[3]所述之積層體，其中，前述式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^7 、及 R^8 係表示氫原子； R^3 ~ R^6 係分別獨立地表示氫原子、或烷基。

[5] 如[2]至[4]中任一項所述之積層體，其中，前述式(1)中之烷基之碳數，分別獨立地為 1~12。

[6] 如[2]所述之積層體，其中，前述交聯抑制劑，係含有前述式(2)所表示之化合物。

[7] 如[2]或[6]所述之積層體，其中，前述式(2)中， $R^{11}\sim R^{13}$ 係分別獨立地表示可具有取代基之烷基、或者表示可具有取代基之苯基。

[8] 如[7]所述之積層體，其中，前述式(2)中之烷基之碳數，分別獨立地為 1~12。

[9] 一種加工後之半導體基板之製造方法，其係包含：

第一步驟，對如[1]至[8]中任一項所述之積層體之前述半導體基板進行加工；及

第二步驟，將經前述第一步驟加工之前述半導體基板與前述支撐基板分離。

[10] 一種接著劑組成物，其係具有半導體基板、支撐基板、及設於前述半導體基板與前述支撐基板之間之接著層的積層體中用於形成前述接著層之接著劑組成物；且

其含有具有與矽原子鍵結之碳數 2~40 之烯基的聚有機矽氧烷、具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷、鉑族金屬系觸媒、及交聯抑制劑；

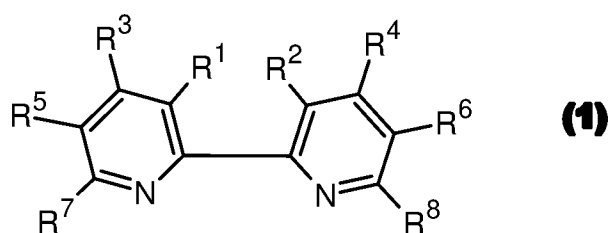
前述交聯抑制劑，係含有含吡啶環之化合物、及含磷之有機化合物中至少任一者。

[11] 如[10]所述之接著劑組成物，其中，

前述含吡啶環之化合物，係含有下述式(1)所表示之化合物；

前述含磷之有機化合物，係含有下述式(2)所表示之化合物；

〔化3〕



(前述式(1)中， R^1 及 R^2 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基，或者 R^1 及 R^2 一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基、或形成-O-；

R^3 及 R^4 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

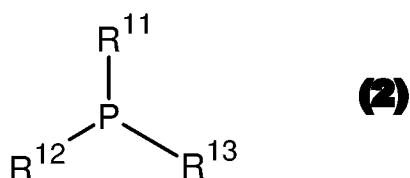
R^5 及 R^6 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

R^7 及 R^8 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

但 R^5 及 R^7 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基；

但 R^6 及 R^8 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基)

〔化4〕



(前述式(2)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係分別獨立地表示可具有取代基之烴基)。

[12] 如[11]所述之接著劑組成物，其中，前述交聯抑制劑，係含有前述式(1)所表示之化合物。

[13] 如[11]或[12]所述之接著劑組成物，其中，前述式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^7 、及 R^8 係表示氫原子； R^3 ~ R^6 係分別獨立地表示氫原子、或烷基。

[14] 如[11]至[13]中任一項所述之接著劑組成物，其中，前述式(1)中之烷基之碳數，分別獨立地為 1~12。

[15] 如[11]所述之接著劑組成物，其中，前述交聯抑制劑，係含有前述式(2)所表示之化合物。

[16] 如[11]或[15]所述之接著劑組成物，其中，
前述式(2)中， R^{11} ~ R^{13} 係分別獨立地表示可具有取代基之烷基、或者表示可具有取代基之苯基。

[17] 如[16]所述之接著劑組成物，其中，前述式(2)中之烷基之碳數，分別獨立地為 1~12。

[18] 一種積層體之製造方法，其係包含：
於半導體基板上或支撐基板上塗布如[10]至[17]中任一項所述之接著劑組成物，而形成接著劑塗布層之步驟；
將前述半導體基板與前述支撐基板經由前述接著劑塗布層貼合之步驟；及
對前述半導體基板、前述接著劑塗布層、及前述支撐基板進行加熱，由前述接著劑塗布層形成接著層之步驟。

[19] 如[18]所述之積層體之製造方法，其中，前述加熱係從前述半導體基板側、或前述支撐基板側進行。

〔發明之效果〕

【0010】 根據本發明，可提供一種相較於使用 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇作

為交聯抑制劑之情形可減少翹曲之積層體、使用該積層體之加工後之半導體基板之製造方法、用於形成該積層體中之接著層之接著劑組成物、及使用該接著劑組成物之接著層之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0011】

〔圖1〕為本發明之積層體之一例之概略斷面圖。

〔圖2〕為本發明之積層體之另一例之概略斷面圖。

【實施方式】

【0012】 (積層體)

本發明之積層體，係至少具有半導體基板、支撐基板、及接著層，並視需要具有其他層。

【0013】 <半導體基板>

構成半導體基板整體之主要材質，只要係用於此種用途者則無特別限定，可列舉例如：矽、碳化矽、化合物半導體等。

半導體基板之形狀無特別限定，例如為圓盤狀。又，圓盤狀之半導體基板，其面之形狀不需為完整之圓形，例如，半導體基板之外周可具有被稱為定向平面(orientation flat)之直線部，亦可具有被稱為缺口(notch)之切口。

圓盤狀之半導體基板之厚度，可視半導體基板之使用目的等而適宜決定，並無特別限定，例如為 500~1,000 μm 。

圓盤狀之半導體基板之直徑，可視半導體基板之使用目的等而適宜決定，

並無特別限定，例如為 100~1,000mm。

【0014】 半導體基板可具有凸塊。凸塊，係指突起狀之端子。

積層體中，半導體基板具有凸塊之情形時，半導體基板係於支撐基板側具有凸塊。

半導體基板中，凸塊通常形成於形成有電路之面上。電路可為單層，亦可為多層。電路之形狀無特別限制。

半導體基板中，與具有凸塊之面為相反側之面(背面)係施予加工之面。

半導體基板所具有之凸塊之材質、大小、形狀、結構、密度，並無特別限定。

凸塊，可列舉例如：球凸塊、印刷凸塊、柱形凸塊(stud bump)、鍍凸塊等。

通常從凸塊高度 1~200 μm 左右、凸塊半徑 1~200 μm 、凸塊間距(bump pitch)1~500 μm 之條件中適宜決定凸塊之高度、半徑及間距。

凸塊之材質，可列舉例如：低熔點焊料、高熔點焊料、錫、銮、金、銀、銅等。凸塊，可僅由單一成分構成，亦可由複數成分構成。更具體而言，可列舉：SnAg 凸塊、SnBi 凸塊、Sn 凸塊、AuSn 凸塊等以 Sn 為主體之合金鍍等。

此外，凸塊，亦可具有包含由此等成分中至少任一種所成之金屬層之積層結構。

【0015】 半導體基板之一例，為直徑 300mm、厚度 770 μm 左右之矽晶圓。

【0016】 <支撐基板>

支撐基板，只要係可在對半導體基板進行加工時支撐半導體基板之部件則

無特別限定，可列舉例如：玻璃製支撐基板、矽製支撐基板等。

【0017】 支撐基板之形狀，無特別限定，可列舉例如圓盤狀。又，圓盤狀之支撐基板，其面之形狀不需為完整之圓形，例如，支撐基板之外周可具有被稱為定向平面之直線部，亦可具有被稱為缺口之切口。

圓盤狀之支撐基板之厚度，可視半導體基板之大小等而適宜決定，並無特別限定，例如為 500~1,000 μm 。

圓盤狀之支撐基板之直徑，可視半導體基板之大小等而適宜決定，並無特別限定，例如為 100~1,000mm。

【0018】 支撐基板之一例，為直徑 300mm、厚度 700 μm 左右之玻璃晶圓或矽晶圓。

【0019】 又，於積層體中之剝離係藉由照射光而進行之情形時，支撐基板，例如使用對所使用之光具有透光性之基板。

【0020】 <接著層>

接著層，係由接著劑組成物之硬化物所形成。

【0021】 <<接著劑組成物>>

接著劑組成物，係至少含有聚有機矽氧烷(a1)、聚有機矽氧烷(a2)、鉑族金屬觸媒(A2)、及交聯抑制劑(A3)，並視需要含有其他成分。

又，接著劑組成物亦為本發明之標的。

【0022】 <<<聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)>>>

聚有機矽氧烷(a1)，係具有與矽原子鍵結之碳數 2~40 之烯基的聚有機矽氧烷。

聚有機矽氧烷(a2)，係具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷。

在此，碳數 2~40 之烯基亦可經取代。取代基，可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

具有與矽原子鍵結之碳數 2~40 之烯基的聚有機矽氧烷(a1)之一例，係聚有機矽氧烷(a1')，其含有選自 SiO_2 所表示之矽氧烷單元(Q'單元)、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之矽氧烷單元(M'單元)、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之矽氧烷單元(D'單元)及 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 所表示之矽氧烷單元(T'單元)所成群中一種或二種以上之單元，並同時含有選自 M'單元、D'單元及 T'單元所成群中至少一種。

具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷(a2)之一例，係聚有機矽氧烷(a2')，其含有選自 SiO_2 所表示之矽氧烷單元(Q''單元)、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之矽氧烷單元(M''單元)、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之矽氧烷單元(D''單元)及 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 所表示之矽氧烷單元(T''單元)所成群中一種或二種以上之單元，並同時含有選自 M''單元、D''單元及 T''單元所成群中至少一種。

【0023】 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 係與矽原子鍵結之基團，分別獨立地表示可經取代之烷基或可經取代之烯基，惟 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 中至少一個係可經取代之烯基。取代基，可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0024】 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 係與矽原子鍵結之基團或原子，分別獨立地表示可經取代之烷基或氫原子，惟 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 中至少一個係氫原子。取代基，可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0025】 烷基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者，理想為直鏈狀或支鏈狀烷基；其碳數無特別限定，通常為 1~40，理想為 30 以下，更理想為 20 以下，更加理想為 10 以下。

【0026】 可經取代之直鏈狀或支鏈狀烷基之具體例，可列舉：甲基、乙

基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、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，但不限於此等；其碳數通常為 1~14，理想為 1~10，更理想為 1~6。其中，特別理想為甲基。

【0027】 可經取代之環狀烷基之具體例，可列舉：環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-正丙基-環丙基、2-正丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等環烷基；雙環丁基、雙環戊基、雙環己基、雙環庚基、雙環辛基、雙環壬基、雙環癸基等雙環烷基等，但不限於此等；其碳數通常為 3~14，理想為 4~10，更理想為 5~6。

【0028】 烯基，可為直鏈狀、支鏈狀之任一者；其碳數無特別限定，通常為 2~40，理想為 30 以下，更理想為 20 以下，更加理想為 10 以下。

【0029】 可經取代之直鏈狀或支鏈狀烯基之具體例，可列舉：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基等，但不限於此等；其碳數通常為 2~14，理想為 2~10，更理想為 1~6。其中，特別理想為乙烯基、2-丙烯基。

可經取代之環狀烯基之具體例，可列舉：環戊烯基、環己烯基等，但不限於此等；其碳數通常為 4~14，理想為 5~10，更理想為 5~6。

【0030】 聚有機矽氧烷(a1')，係含有選自 Q'單元、M'單元、D'單元及 T'單元所成群中一種或二種以上之單元，並同時含有選自 M'單元、D'單元及 T'單元所成群中至少一種。聚有機矽氧烷(a1')，亦可組合使用二種以上滿足此種條件之聚有機矽氧烷。

【0031】 選自 Q'單元、M'單元、D'單元及 T'單元所成群中二種以上之理想組合，可列舉：(Q'單元及 M'單元)、(D'單元及 M'單元)、(T'單元及 M'單元)、(Q'單元、T'單元及 M'單元)，但不限於此等。

【0032】 此外，於含有二種以上聚有機矽氧烷(a1')所包含之聚有機矽氧烷之情形時，理想為(Q'單元及 M'單元)與(D'單元及 M'單元)之組合、(T'單元及 M'單元)與(D'單元及 M'單元)之組合、(Q'單元、T'單元及 M'單元)與(T'單元及 M'單元)之組合，但不限於此等。

【0033】 聚有機矽氧烷(a2')，係含有選自 Q''單元、M''單元、D''單元及 T''單元所成群中一種或二種以上之單元，並同時含有選自 M''單元、D''單元及 T''單元所成群中至少一種。聚有機矽氧烷(a2')，亦可組合使用二種以上滿足此種條件之聚有機矽氧烷。

【0034】 選自 Q''單元、M''單元、D''單元及 T''單元所成群中二種以上之理想組合，可列舉：(M''單元及 D''單元)、(Q''單元及 M''單元)、(Q''單元、T''單

元及 M''單元)，但不限於此等。

【0035】 聚有機矽氧烷(a1')，係由其矽原子鍵結有烷基及/或烯基之矽氧烷單元所構成，而 R^{1'}~R^{6'}所表示之所有取代基中烯基之比例，理想為 0.1~50.0 莫耳%，更理想為 0.5~30.0 莫耳%，其餘之 R^{1'}~R^{6'}可為烷基。

【0036】 聚有機矽氧烷(a2')，係由其矽原子鍵結有烷基及/或氫原子之矽氧烷單元所構成，而 R^{1''}~R^{6''}所表示之所有取代基及取代原子中氫原子之比例，理想為 0.1~50.0 莫耳%，更理想為 10.0~40.0 莫耳%，其餘之 R^{1''}~R^{6''}可為烷基。

【0037】 聚有機矽氧烷(a1)、聚有機矽氧烷(a2)等聚矽氧烷之重量平均分子量無特別限定，通常分別為 500~1,000,000，從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，分別理想為 5,000~50,000。

又，聚有機矽氧烷之重量平均分子量及數平均分子量以及分散度，例如可使用凝膠滲透層析(GPC)裝置(東曹(股)製之 EcoSEC，HLC-8320GPC)及 GPC 管柱(東曹(股)之 TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H)，將管柱溫度設為 40°C，使用四氫呋喃作為溶離液(溶出溶劑)，將流量(流速)設為 0.35mL/min，並使用聚苯乙烯(昭和電工(股)製，Shodex)作為標準樣品而進行測定。

【0038】 聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)之黏度無特別限定，通常分別為 10~1000000(mPa·s)，從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，分別理想為 50~10000(mPa·s)。又，聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)之黏度係在 25°C下以 E 型旋轉黏度計測定之值。

【0039】 聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，係藉由矽氫化反應互相反應而形成膜。因此，其硬化機制，與例如經由矽醇基之機制不同，故任何一

個矽氧烷均不需含有矽醇基、或如烷氧基之藉由水解而形成矽醇基之官能基。

【0040】 接著劑組成物中，聚有機矽氧烷(a1)所含之烯基、與聚有機矽氧烷(a2)所含之構成 Si-H 鍵結之氫原子之莫耳比(烯基：構成 Si-H 鍵結之氫原子)，理想在 1.0：0.5~1.0：0.66 之範圍。

【0041】 <<<鉑族金屬系觸媒(A2)>>>

鉑族金屬系觸媒(A2)係鉑系之金屬觸媒。

此種鉑系之金屬觸媒，係用以促進聚有機矽氧烷(a1)之烯基與聚有機矽氧烷(a2)之 Si-H 基之矽氫化反應之觸媒。

【0042】 鉑系之金屬觸媒之具體例，可使用習知之鉑系化合物(鉑或含有鉑之化合物)。

其具體例，可列舉：鉑微細粉末、鉑黑、氯鉑酸、氯鉑酸之醇改性物、氯鉑酸與二烯烴之錯合物、鉑-烯烴錯合物、鉑-羰基錯合物[雙(乙醯乙酸)鉑、雙(乙醯丙酮)鉑等]、氯鉑酸-烯基矽氧烷錯合物(氯鉑酸-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、氯鉑酸-四乙烯基四甲基環四矽氧烷錯合物等)、鉑-烯基矽氧烷錯合物(鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-四乙烯基四甲基環四矽氧烷錯合物等)、氯鉑酸與炔屬醇(acetylene alcohol)類之錯合物等。此等中，鉑-烯基矽氧烷錯合物由於促進矽氫化反應之效果較高，因此特別理想。

此等矽氫化反應用觸媒，可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0043】 用於鉑-烯基矽氧烷錯合物之烯基矽氧烷無特別限定，可列舉例如：1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷；此等烯基矽氧烷之甲基中一部分被乙基、苯基等取代之烯基矽氧烷低聚物；及此等烯基矽氧烷之乙烯基被烯丙基、己烯基等取代之烯基矽氧烷低

聚物等。尤其，由於 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷，其生成之鉑-烯基矽氧烷錯合物之穩定性良好，因此為理想。

【0044】 接著劑組成物中鉑族金屬系觸媒(A2)之含量無特別限定，通常相對於聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)之合計質量量，在 1.0~50.0ppm 之範圍。

【0045】 <<<交聯抑制劑(A3)>>>

接著劑組成物所含有之交聯抑制劑(A3)，係含有含吡啶環之化合物、及含磷之有機化合物中至少任一者。

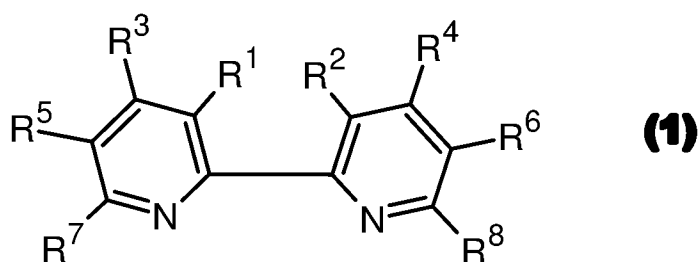
藉由交聯抑制劑(A3)含有含吡啶環之化合物及含磷之有機化合物中至少任一者，相較於使用 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇作為交聯抑制劑之情形，可減少積層體之翹曲。本發明人推測，此乃因能夠控制利用矽氫化反應之接著劑組成物之硬化速度，從而使積層體之應力有所緩和。

本發明人推測，此係與相較於 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇，含吡啶環之化合物及含磷之有機化合物對鉑族金屬系觸媒具有較高之配位能力有關。

【0046】 含吡啶環之化合物無特別限定，惟從減少翹曲之效果更為優異之觀點而言，理想係含有下述式(1)所表示之化合物。

含磷之有機化合物無特別限定，惟從減少翹曲之效果更為優異之觀點而言，理想係含有下述式(2)所表示之化合物。

【0047】 [化5]



【0048】 (前述式(1)中， R^1 及 R^2 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基，或者 R^1 及 R^2 一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基、或形成-O-。

R^3 及 R^4 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基。

R^5 及 R^6 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基。

R^7 及 R^8 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基。

但 R^5 及 R^7 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基。

但 R^6 及 R^8 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基。)

【0049】 式(1)中之烷基之碳數無特別限定，例如，可分別獨立地列舉 1~12。

式(1)中之烷基，可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

式(1)中之烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、辛基、壬基等。

式(1)中之可具有取代基之烷基之取代基，可列舉例如：鹵素原子、烷氧基、醯基、羥基、羧基、胺基、亞胺基、氰基、苯基、硫醇基、磺基、硝基、芳基、雜芳基等。烷氧基，可列舉例如碳數 1~6 之烷氧基。醯基，可列舉例如

碳數 2~7 之醯基。

【0050】 R^1 及 R^2 所一同形成之芳香族烴環，可列舉例如苯環。

R^5 及 R^7 所一同形成之芳香族烴環，可列舉例如苯環。

R^6 及 R^8 所一同形成之芳香族烴環，可列舉例如苯環。

【0051】 式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^7 、及 R^8 理想係表示氫原子； R^3 ~ R^6 理想係分別獨立地表示氫原子、或烷基。

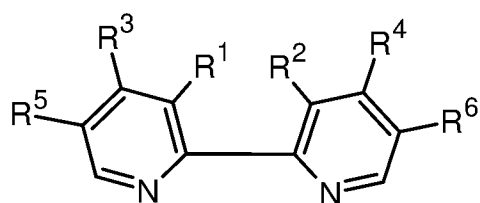
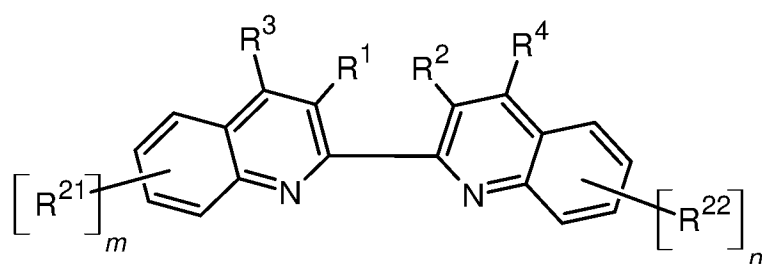
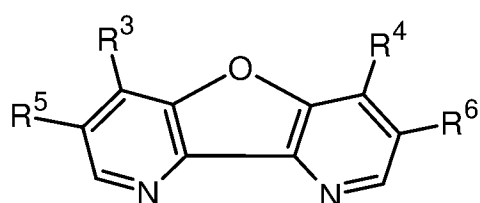
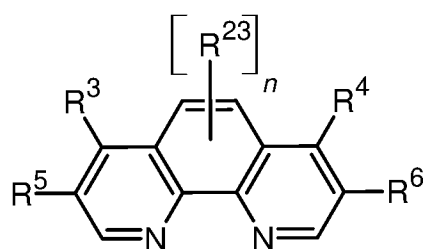
【0052】 例如， R^2 及 R^4 皆為氫原子、或為相同基團。

例如， R^5 及 R^6 皆為氫原子、或為相同基團。

例如，於 R^5 及 R^7 一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基之情形時， R^6 及 R^8 一同形成相同之芳香族烴環。

【0053】 式(1)所表示之化合物，可列舉例如：下述式(1-1)所表示之化合物、下述式(1-2)所表示之化合物、下述式(1-3)所表示之化合物、下述式(1-4)所表示之化合物等。此等中，從可更加減少翹曲之觀點而言，理想係下述式(1-1)所表示之化合物、及下述式(1-2)所表示之化合物。

【0054】 〔化 6〕

**(1-1)****(1-2)****(1-3)****(1-4)**

(式(1-1)中， $R^1 \sim R^6$ 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基。

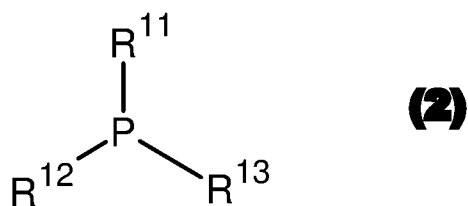
式(1-2)中， $R^1 \sim R^4$ 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基。 R^{21} 及 R^{22} 係分別獨立地表示可具有取代基之烷基。 m 及 n 係分別獨立地表示0~4之整數。於 m 為2以上之情形時，複數之 R^{21} 可相同亦可不同。於 n 為2以上之

情形時，複數之 R^{22} 可相同亦可不同。

式(1-3)中， $R^3 \sim R^6$ 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基。

式(1-4)中， $R^3 \sim R^6$ 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基。 R^{23} 係表示可具有取代基之烷基。 n 係表示 0~2 之整數。於 n 為 2 之情形時，複數之 R^{23} 可相同亦可不同。)

【0055】 [化7]



【0056】 (式(2)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係分別獨立地表示可具有取代基之烴基。)

又，P 係表示磷原子。

【0057】 例如， $R^{11} \sim R^{13}$ 係分別獨立地表示可具有取代基之烷基、或者表示可具有取代基之苯基。

【0058】 $R^{11} \sim R^{13}$ 中之可具有取代基之烷基中烷基之碳數無特別限定，例如，可分別獨立地列舉 1~12。

烷基，可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、辛基、壬基等。

【0059】 $R^{11} \sim R^{13}$ 中之可具有取代基之烴基中之取代基，可列舉例如：鹵素原子、烷氧基、醯基、羥基、羧基、胺基、亞胺基、氰基、苯基、硫醇基、磺基、硝基、芳基、雜芳基等。烷氧基，可列舉例如碳數 1~6 之烷氧基。醯基，可列舉例如碳數 2~7 之醯基。

【0060】 例如， $R^{11}\sim R^{13}$ 為相同基團。

【0061】 接著劑組成物中之含吡啶環之化合物及含磷之有機化合物中至少任一者之含量無特別限定，惟從再現性良好地實現本發明之效果之觀點而言，相對於不揮發成分理想為 0.01~10 質量%，更理想為 0.1~0.5 質量%。

【0062】 <<<<其他成分>>>>

其他成分無特別限定，可列舉例如：溶劑、剝離劑成分等。

【0063】 <<<<溶劑>>>>

接著劑組成物，以黏度之調整等為目的，亦可含有溶劑；其具體例可列舉：脂肪族烴、芳香族烴、酮等，但不限於此等。

【0064】 更具體而言，溶劑可列舉：己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、異十二烷、薄荷烷、檸檬烯、甲苯、二甲苯、對稱三甲苯、異丙苯、MIBK(甲基異丁基酮)、乙酸丁酯、二異丁基酮、2-辛酮、2-壬酮、5-壬酮等，但不限於此等。此種溶劑，可單獨使用一種或組合使用二種以上。

【0065】 於接著劑組成物含有溶劑之情形時，其含量，雖係考慮所期望之組成物之黏度、所採用之塗布方法、所製作之膜之厚度等而適宜決定，惟相對於組成物整體，在 10~90 質量%左右之範圍。

【0066】 <<<<剝離劑成分>>>>

接著劑組成物，亦可含有剝離劑成分。例如，於積層體不具剝離層之情形時，接著劑組成物係含有剝離劑成分。

藉由使接著劑組成物含有剝離劑成分，可再現性良好地理想地剝離所獲得之接著層。

剝離劑成分，典型而言，可列舉非硬化性之聚有機矽氧烷，其具體例可列

舉：含環氧基之聚有機矽氧烷、含甲基之聚有機矽氧烷、含苯基之聚有機矽氧烷等，但不限於此等。

在此，於本說明書中，非硬化性係意指不會發生矽氫化反應。

此外，剝離劑成分，可列舉聚二甲基矽氧烷。該聚二甲基矽氧烷亦可經改性。可經改性之聚二甲基矽氧烷，可列舉例如：含環氧基之聚二甲基矽氧烷、無改性之聚二甲基矽氧烷、含苯基之聚二甲基矽氧烷等，但不限於此等。

【0067】 作為剝離劑成分之聚有機矽氧烷之理想例，可列舉：含環氧基之聚有機矽氧烷、含甲基之聚有機矽氧烷、含苯基之聚有機矽氧烷等，但不限於此等。

【0068】 作為剝離劑成分之聚有機矽氧烷之重量平均分子量無特別限定，通常為 100,000~2,000,000，理想為 200,000~1,200,000，更理想為 300,000~900,000。此外，其分散度無特別限定，通常為 1.0~10.0；從再現性良好地實現理想的剝離之觀點等而言，理想為 1.5~5.0，更理想為 2.0~3.0。又，重量平均分子量及分散度，可以有關聚有機矽氧烷之上述方法進行測定。

作為剝離劑成分之聚有機矽氧烷之黏度無特別限定，通常為 1,000~2,000,000mm²/s。又，作為剝離劑成分之聚有機矽氧烷之黏度之值，係以動黏度表示，為厘司(cSt)=mm²/s。亦可將黏度(mPa·s)除以密度(g/cm³)而求得。亦即，該值可由在 25°C 下測定之 E 型旋轉黏度計所測定之黏度及密度求得，可由動黏度(mm²/s)=黏度(mPa·s)/密度(g/cm³)之算式算出。

【0069】 含環氧基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有 R¹¹¹R¹¹²SiO_{2/2} 所表示之矽氧烷單元(D¹⁰單元)者。

【0070】 R¹¹¹ 係與矽原子鍵結之基團，表示烷基；R¹¹² 係與矽原子鍵結之

基團，表示環氧基或含有環氧基之有機基；烷基之具體例，可列舉有關 $R^1 \sim R^6$ 之上述例示。

含有環氧基之有機基中之環氧基，可不與其他環縮合而為獨立之環氧基，亦可如 1,2-環氧環己基，為與其他環形成縮合環之環氧基。

含有環氧基之有機基之具體例，可列舉：3-環氧丙氧基丙基(3-glycidoxypropyl)、2-(3,4-環氧環己基)乙基，但不限於此等。

含環氧基之聚有機矽氧烷之一理想例，可列舉含環氧基之聚二甲基矽氧烷，但不限於此。

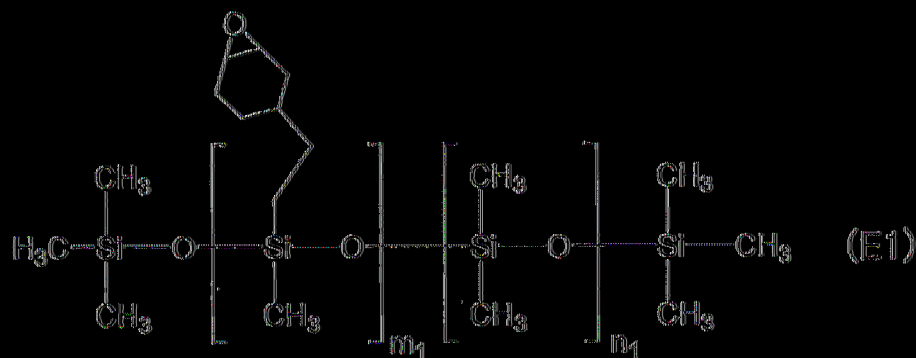
【0071】 含環氧基之聚有機矽氧烷，係含有上述之矽氧烷單元(D^{10} 單元)，惟除了 D^{10} 單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

含環氧基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：僅由 D^{10} 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{10} 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷等。

【0072】 含環氧基之聚有機矽氧烷，理想係環氧值為 0.1~5 之含環氧基之聚二甲基矽氧烷。此外，其重量平均分子量無特別限定，通常為 1,500~500,000；從抑制組成物中之析出之觀點而言，理想為 100,000 以下。

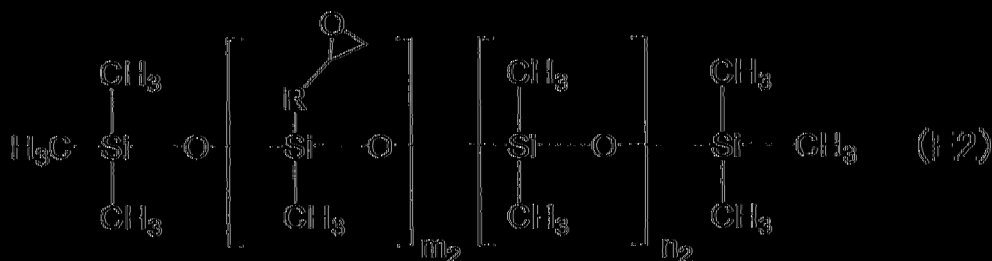
【0073】 含環氧基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉式(E1)~(E3)所表示者，但不限於此等。

【0074】 [化 8]



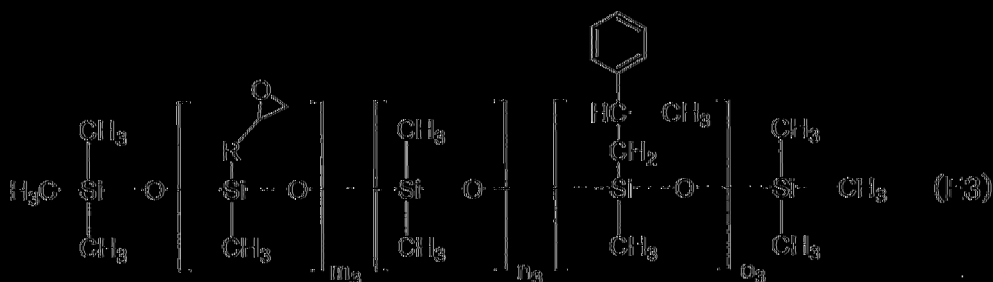
(m_1 及 n_1 係表示各重複單元之數量，為正整數。)

(0075) [化:9]



(m_2 及 n_2 係表示各重複單元之數量，為正整數；R 係碳數 1~10 之仲烷基。)

(0076) [化:10]



(m_3 、 n_3 及 o_3 係表示各重複單元之數量，為正整數；R 係碳數 1~10 之仲烷基。)

(0077) 含甲基之聚有機矽氧烷，可列舉例如：含有 $\text{R}^{210}\text{R}^{220}\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之矽氧烷單元(D^{200} 單元)者、理想為含有 $\text{R}^{221}\text{R}^{221}\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之矽氧烷單元(D^{20} 單元)者。

【0078】 R^{210} 及 R^{220} 係與矽原子鍵結之基團，分別獨立地表示烷基，惟至少一者係甲基；烷基之具體例，可列舉上述例示。

R^{221} 係與矽原子鍵結之基團，表示烷基；烷基之具體例，可列舉上述例示。其中， R^{221} 理想係甲基。

含甲基之聚有機矽氧烷之一理想例，可列舉聚二甲基矽氧烷，但不限於此。

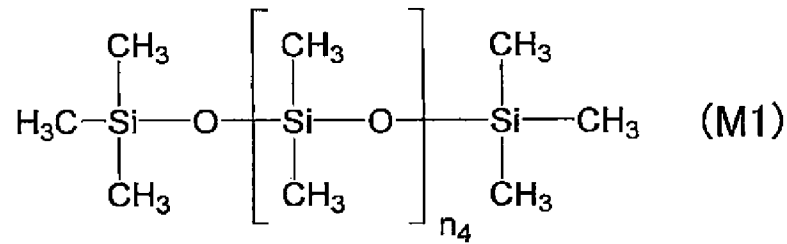
【0079】 含甲基之聚有機矽氧烷，係含有上述之矽氧烷單元(D^{200} 單元或 D^{20} 單元)，惟除了 D^{200} 單元及 D^{20} 單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

【0080】 某一態樣中，含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：僅由 D^{200} 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

【0081】 含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：僅由 D^{20} 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{20} 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

【0082】 含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉式(M1)所表示者，但不限於此。

【0083】〔化 11〕



(n_4 係表示重複單元之數量，為正整數。)

【0084】 含苯基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有 $\text{R}^{31}\text{R}^{32}\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之矽氧烷單元(D^{30} 單元)者。

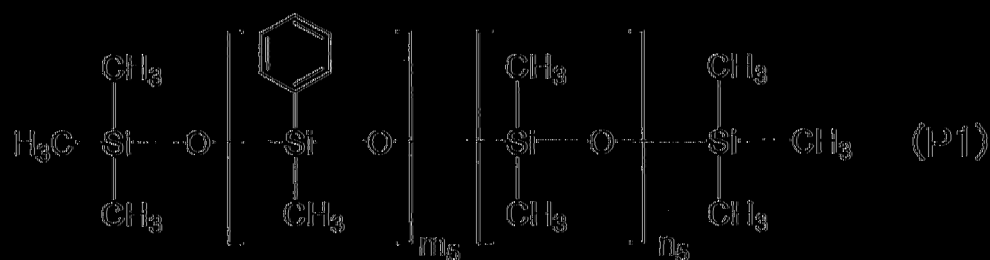
【0085】 R^{31} 係與矽原子鍵結之基團，表示苯基或烷基； R^{32} 係與矽原子鍵結之基團，表示苯基；烷基之具體例，可列舉上述例示，惟理想為甲基。

【0086】 含苯基之聚有機矽氧烷，係含有上述之矽氧烷單元(D^{30} 單元)，惟除了 D^{30} 單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及/或 T 單元。

【0087】 含苯基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉：僅由 D^{30} 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{30} 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

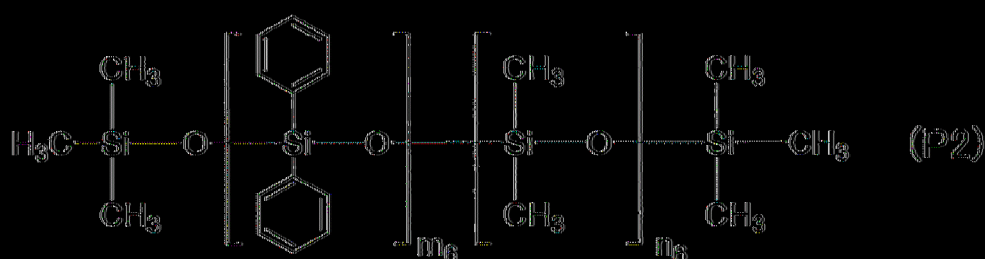
【0088】 含苯基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉式(P1)或(P2)所表示者，但不限於此等。

【0089】〔化 12〕



(m_5 及 n_5 係表示各重複單元之數量，為正整數。)

[(0090)] [化：13]



(m_6 及 n_6 係表示各重複單元之數量，為正整數。)

[(0091)] 作為剝離劑成分之聚有機矽氧烷，可為市售品亦可為合成者。

聚有機矽氧烷之市售品，可列舉例如：瓦克化學公司製之產品之 WACKERSILICONE FLUID AK 系列(AK50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 1000000)及 GENIOPLAST GUM，信越化學工業(股)製之二甲基矽油(KF 96L、KF 96A、KF 96、KF 96II、KF 69、KF 965、KF 968)、環狀二甲基矽油(KF 995)；Gelest 公司製之含環氧基之聚有機矽氧烷(商品名 CMS 227、ECMS 327)，信越化學工業(股)製之含環氧基之聚有機矽氧烷(KF 101、KF 1001、KF 1005、X 22 343)，道康寧公司製之含環氧基之聚有機矽氧烷(BY16 839)；Gelest 公司製之含苯基之聚有機矽氧烷(PMM 1043、PMM 1025、PDM 042.1、PDM 082.1)，信越化學工業(股)製之含苯基之聚有機矽氧烷(KF50 3000CS)，邁岡(MOMENTIVE)公司製之含苯基之聚有機矽氧烷(TSF431、TSF433)等，但不

第 7 / 頁，共 78 頁(發明說明書)

N00022.P60

限於此等。

【0092】 接著劑組成物中剝離劑成分之含量無特別限定。

【0093】 接著劑組成物之黏度無特別限定，在 25°C下，通常為 500~20,000mPa·s，理想為 1,000~5,000mPa·s。接著劑組成物之黏度，可考慮所使用之塗布方法、所期望之膜厚等各種要素，藉由變更所使用之溶劑之種類或其等之比率、膜構成成分濃度等而調整。

【0094】 基於除去異物之目的，亦可於製造接著劑組成物之過程中或於混合所有成分後，使用過濾器過濾所使用之溶劑或溶液等。

【0095】 接著層之厚度無特別限定，通常為 5~500 μm ；從保持膜強度之觀點而言，理想為 10 μm 以上，更理想為 20 μm 以上，更加理想為 30 μm 以上；從避免起因於厚膜之不均一性之觀點而言，理想為 200 μm 以下，更理想為 150 μm 以下，更加理想為 120 μm 以下，更進一步理想為 70 μm 以下。

【0096】 由接著劑組成物形成接著層之方法無特別限定，可列舉例如後述之積層體之製造方法所記載之方法。

【0097】 <剝離層>

積層體亦可具有剝離層。

具有剝離層之積層體中，例如藉由對剝離層照射光而進行半導體基板與支撐基板之分離。

剝離層，例如由剝離劑組成物所形成。

【0098】 <<剝離劑組成物>>

剝離劑組成物，例如至少含有有機樹脂或多核酚衍生物，並視需要含有其他成分。

有機樹脂，理想係可發揮理想的剝離能力，於藉由對剝離層照射光而進行半導體基板與支撐基板之分離之情形時，該有機樹脂會吸收光而適當地產生提升剝離能力所需之變質，例如分解。

【0099】 具有由剝離劑組成物所形成之剝離層之積層體，可藉由例如對剝離層照射雷射，而在不施加用以剝離之過度之荷重之情況下剝離。

積層體所具備之剝離層，會因例如照射雷射而相較於照射前接著強度降低。亦即，積層體中，例如，於對半導體基板施予薄化等加工之期間，該半導體基板係經由接著層及剝離層理想地支撐於可透射雷射之支撐基板上，並於加工結束後，藉由從支撐基板側照射雷射，透射支撐基板之雷射會被剝離層吸收，而在剝離層與接著層之界面、剝離層與支撐基板之界面或剝離層之內部產生剝離層之變質(例如分離)，其結果，可在不施加用以剝離之過度之荷重之情況下實現理想的剝離。

【0100】 有機樹脂，可列舉例如酚醛清漆樹脂體等。此等之細節將於後述。

【0101】 作為理想實施態樣，剝離劑組成物，係至少含有酚醛清漆樹脂，並視需要含有交聯劑、酸產生劑、酸、界面活性劑、溶劑等其他成分。

作為另一理想實施態樣，剝離劑組成物，係至少含有多核酚衍生物、及交聯劑，並視需要含有酸產生劑、酸、界面活性劑、溶劑等其他成分。

作為另一理想實施態樣，剝離劑組成物，係至少含有有機樹脂、及支鏈狀聚矽烷，並視需要含有交聯劑、酸產生劑、酸、界面活性劑、溶劑等其他成分。

【0102】 <<<酚醛清漆樹脂>>>

酚醛清漆樹脂，例如係酚性化合物、咪唑化合物及芳香族胺化合物中至少任一者、與醛化合物、酮化合物及二乙烯基化合物中至少任一者在酸觸媒下進行縮合反應所獲得之樹脂。

【0103】 酚性化合物，可列舉例如：酚類、萘酚類、蔥酚類、羥基萘類等。酚類，可列舉例如：苯酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、雙酚 A、對三級丁基苯酚、對辛基苯酚、9,9-雙(4-羥苯基)蒾、1,1,2,2-肆(4-羥苯基)乙烷等。萘酚類，可列舉例如：1-萘酚、2-萘酚、1,5-二羥基萘、2,7-二羥基萘、9,9-雙(6-羥萘基)蒾等。蔥酚類，可列舉例如 9-蔥酚等。羥基萘類，可列舉例如：1-羥基萘、2-羥基萘等。

咪唑化合物，可列舉例如：咪唑、1,3,6,8-四硝基咪唑、3,6-二胺基咪唑、3,6-二溴-9-乙基咪唑、3,6-二溴-9-苯基咪唑、3,6-二溴咪唑、3,6-二氯咪唑、3-胺基-9-乙基咪唑、3-溴-9-乙基咪唑、4,4'雙(9H-咪唑-9-基)聯苯、4-縮水甘油基咪唑、4-羥基咪唑、9-(1H-苯并三唑-1-基甲基)-9H-咪唑、9-乙醯基-3,6-二碘咪唑、9-苯甲醯基咪唑、9-苯甲醯基咪唑-6-二甲醛、9-苄基咪唑-3-甲醛、9-甲基咪唑、9-苯基咪唑、9-乙基咪唑、咪唑鉀、咪唑-N-甲醯氯、N-乙基咪唑-3-甲醛、N-((9-乙基咪唑-3-基)亞甲基)-2-甲基-1-吡啶基胺等。

芳香族胺化合物，可列舉例如：二苯胺、N-苯基-1-萘胺等。

此等可單獨使用一種或組合使用二種以上。

此等亦可具有取代基。例如，此等亦可在芳香族環上具有取代基。

【0104】 醛化合物，可列舉例如：甲醛、多聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、異丁醛、戊醛、己醛(capronaldehyde)、2-甲基丁醛、己醛(hexyl aldehyde)、十一醛、7-甲氧基-3,7-二甲基辛醛、環己烷甲醛、3-甲基-2-丁醛、

乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、己二醛等飽和脂肪族醛類；丙烯醛、甲基丙烯醛等不飽和脂肪族醛類；糠醛、吡啶甲醛等雜環式醛類；苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、水楊醛、苯乙醛、3-苯丙醛、甲苯甲醛、(N,N-二甲胺基)苯甲醛、乙醯氧基苯甲醛等芳香族醛類等。其中，理想係芳香族醛。

酮化合物，可列舉例如：二苯基酮、苯基萘基酮、二萘基酮、苯基甲苯基酮、二甲苯基酮等二芳基酮化合物。

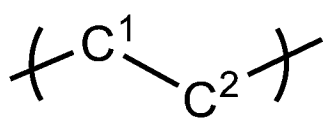
二乙烯基化合物，可列舉例如：二乙烯基苯、雙環戊二烯、四氫茛、4-乙烯基環己烯、5-乙烯基降莖-2-烯、二乙烯基茈、檸檬烯、5-乙烯基降莖二烯(5-vinyl norbornadiene)等。

此等可單獨使用一種或組合使用二種以上。

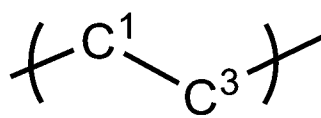
【0105】 酚醛清漆樹脂，例如係吸收從支撐基板側照射之光並變質之酚醛清漆樹脂。該變質，例如為光分解。

【0106】 酚醛清漆樹脂，例如含有下述式(C1-1)所表示之結構單元、下述式(1-2)所表示之結構單元、及下述式(C1-3)所表示之結構單元中至少任一者。

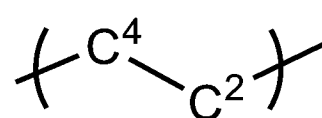
【0107】 [化 14]



(C1-1)



(C1-2)



(C1-3)

【0108】 式中，C¹ 係表示源自含有氮原子之芳香族化合物之基團；C² 係表示含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團；C³ 係表示源自脂肪族多環化合物之基團；C⁴ 係表示源

自苯酚之基團、源自雙酚之基團、源自萘酚之基團、源自聯苯之基團或源自聯苯酚之基團。

【0109】 亦即，酚醛清漆樹脂，例如含有以下之結構單元之一種或二種以上。

·具有源自含有氮原子之芳香族化合物之基團、與含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團的鍵結之結構單元(式(C1-1))

·具有源自含有氮原子之芳香族化合物之基團、與源自脂肪族多環化合物之基團之鍵結之結構單元(式(C1-2))

·具有源自苯酚之基團、源自雙酚之基團、源自萘酚之基團、源自聯苯之基團或源自聯苯酚之基團、與含有於側鏈具有選自四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團的鍵結之結構單元(式(C1-3))

【0110】 一理想態樣中，酚醛清漆樹脂係含有：具有源自含有氮原子之芳香族化合物之基團、與含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團的鍵結之結構單元(式(C1-1))，以及具有源自含有氮原子之芳香族化合物之基團、與源自脂肪族多環化合物之基團之鍵結之結構單元(式(C1-2))中任一者或兩者。

【0111】 C¹ 之源自含有氮原子之芳香族化合物之基團，例如可為：源自呋唑之基團、源自 N-苯基-1-萘胺之基團、源自 N-苯基-2-萘胺之基團等，但不限於此等。

C² 之含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團，例如可為：源自 1-萘甲醛之基團、源自 1-萘甲醯

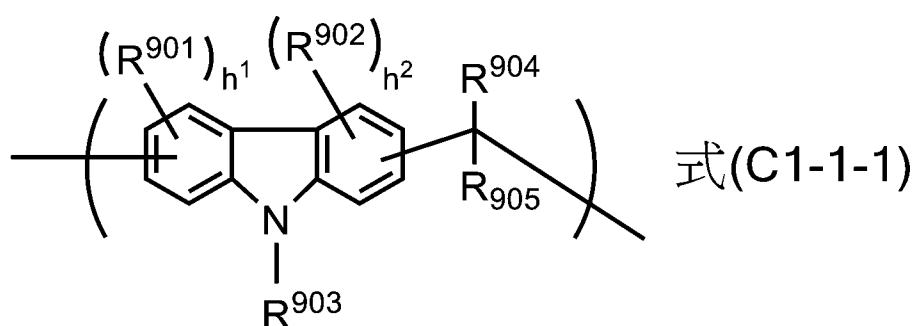
之基團、源自 4-(三氟甲基)苯甲醛之基團、源自乙醛之基團等，但不限於此等。

C³ 之源自脂肪族多環化合物之基團，可為源自雙環戊二烯之基團，但不限於此。

C⁴ 係源自苯酚之基團、源自雙酚之基團、源自萘酚之基團、源自聯苯之基團或源自聯苯酚之基團。

【0112】 理想態樣中，酚醛清漆樹脂，例如含有下述式(C1-1-1)所表示之結構單元作為式(C1-1)所表示之結構單元。

【0113】 〔化 15〕



【0114】 式(C1-1-1)中，R⁹⁰¹ 及 R⁹⁰² 係表示在環進行取代之取代基，分別獨立地表示鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、可經取代之烷基、可經取代之烯基或可經取代之芳基。

R⁹⁰³ 係表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基或可經取代之芳基。

R⁹⁰⁴ 係表示氫原子、可經取代之芳基或可經取代之雜芳基。

R⁹⁰⁵ 係表示可經取代之烷基、可經取代之芳基或可經取代之雜芳基。

R⁹⁰⁴ 之基團及 R⁹⁰⁵ 之基團，亦可互相鍵結形成二價基團。

烷基及烯基之取代基，可列舉：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧

基、芳基、雜芳基等。

芳基及雜芳基之取代基，可列舉：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、烷基、烯基等。

h^1 及 h^2 係分別獨立地表示 0~3 之整數。

【0115】 可經取代之烷基及可經取代之烯基之碳數，通常為 40 以下；從溶解性之觀點而言，理想為 30 以下，更理想為 20 以下。

可經取代之芳基及雜芳基之碳數，通常為 40 以下；從溶解性之觀點而言，理想為 30 以下，更理想為 20 以下。

【0116】 鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0117】 可經取代之烷基之具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、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，但不限於此等。

【0118】 可經取代之烯基之具體例，可列舉：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-

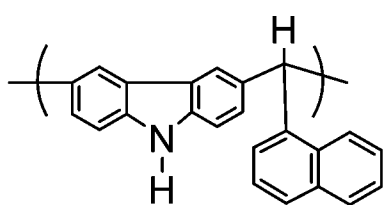
丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-異丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-二級丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-異丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-異丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-三級丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-異丙基-1-丙烯基、1-異丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-環戊烯基、1-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-4-環戊烯基、2-甲基-5-環戊烯基、2-亞甲基-環戊基、3-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-4-環戊烯基、3-甲基-5-環戊烯基、3-亞甲基-環戊基、1-環己烯基、2-環己烯基、3-環己烯基等，但不限於此等。

【0119】 可經取代之芳基之具體例，可列舉：苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-氯苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、4-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-硝基苯基、4-氰基苯基、1-萘基、2-萘基、聯苯-4-基、聯苯-3-基、聯苯-2-基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基等，但不限於此等。

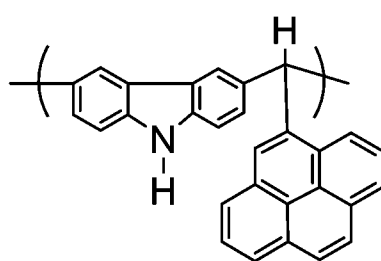
【0120】 可經取代之雜芳基之具體例，可列舉：2-噻吩基、3-噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、3-異噁唑基、4-異噁唑基、5-異噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、3-異噻唑基、4-異噻唑基、5-異噻唑基等，但不限於此等。

【0121】 以下列舉式(C1-1-1)所表示之結構單元之具體例，但不限於此等。

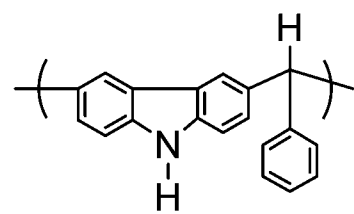
【0122】 [化 16]



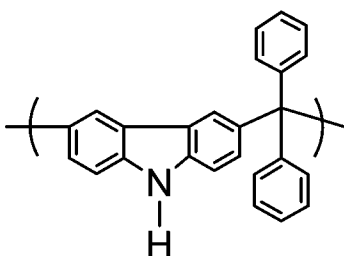
(C1-1-1-1)



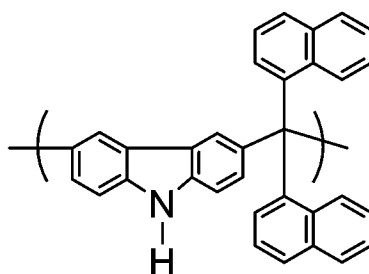
(C1-1-1-2)



(C1-1-1-3)



(C1-1-1-4)

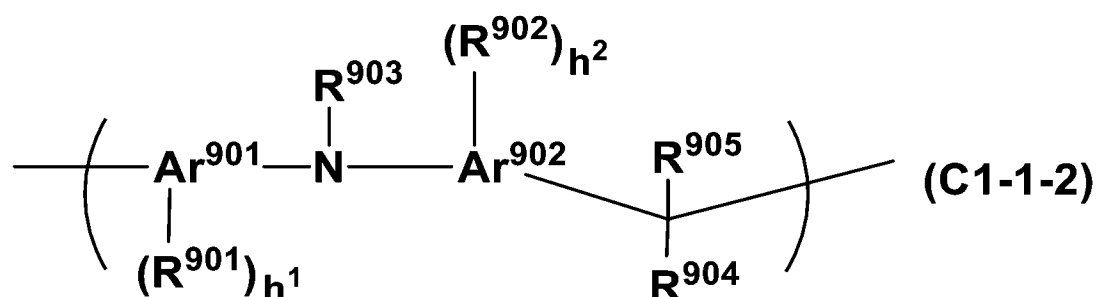


(C1-1-1-5)

【0123】 理想態樣中，酚醛清漆樹脂，例如含有下述式(C1-1-2)所表示之

結構單元作為式(C1-1)所表示之結構單元。

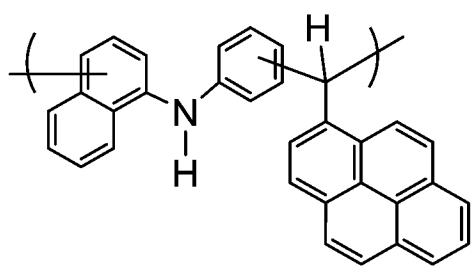
【0124】〔化 17〕



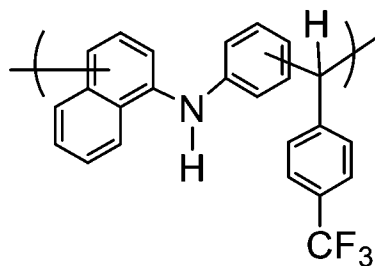
【0125】式(C1-1-2)中， Ar^{901} 及 Ar^{902} 係分別獨立地表示苯環、萘環等芳香環； $\text{R}^{901} \sim \text{R}^{905}$ 以及 h^1 及 h^2 係表示與上述相同之意涵。

【0126】以下列舉式(C1-1-2)所表示之結構單元之具體例，但不限於此等。

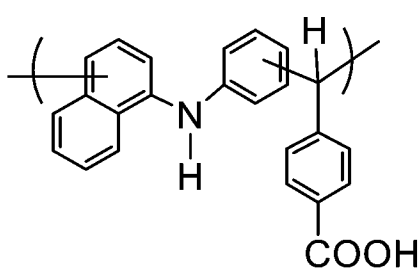
【0127】〔化 18〕



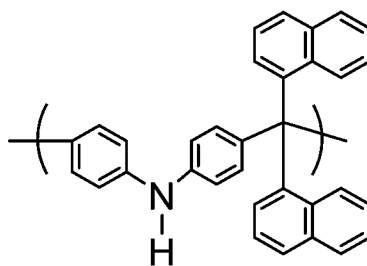
(C1-1-2-1)



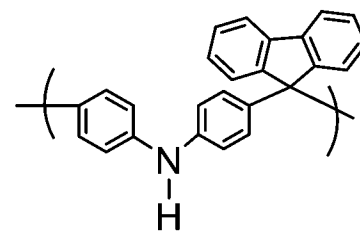
(C1-1-2-2)



(C1-1-2-3)



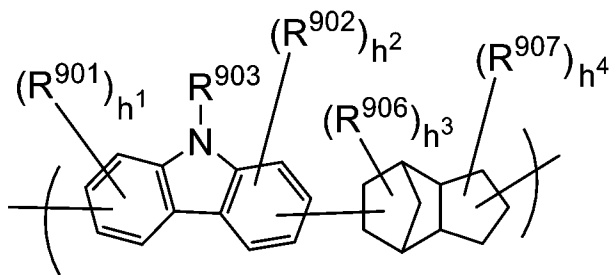
(C1-1-2-4)



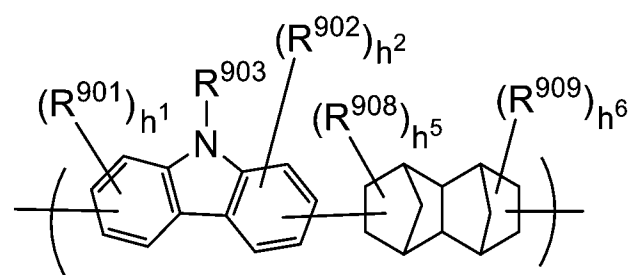
(C1-1-2-5)

【0128】理想態樣中，酚醛清漆樹脂，例如含有下述式(C1-2-1)或(1-2-2)所表示之結構單元作為式(C1-2)所表示之結構單元。

【0129】〔化 19〕



(C1-2-1)

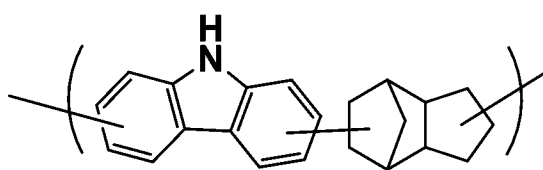


(C1-2-2)

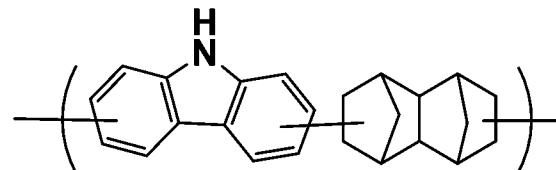
【0130】 上述式中， $R^{906}\sim R^{909}$ 係與環鍵結之取代基，分別獨立地表示鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、可經取代之烷基、可經取代之烯基或可經取代之芳基；鹵素原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基及可經取代之芳基之具體例及理想碳數，可列舉與上述相同者； $h^3\sim h^6$ 係分別獨立地表示 0~3 之整數； $R^{901}\sim R^{903}$ 以及 h^1 及 h^2 係表示與上述相同之意涵。

【0131】 以下列舉式(C1-2-1)及(C1-2-2)所表示之結構單元之具體例，但不限於此等。

【0132】〔化 20〕



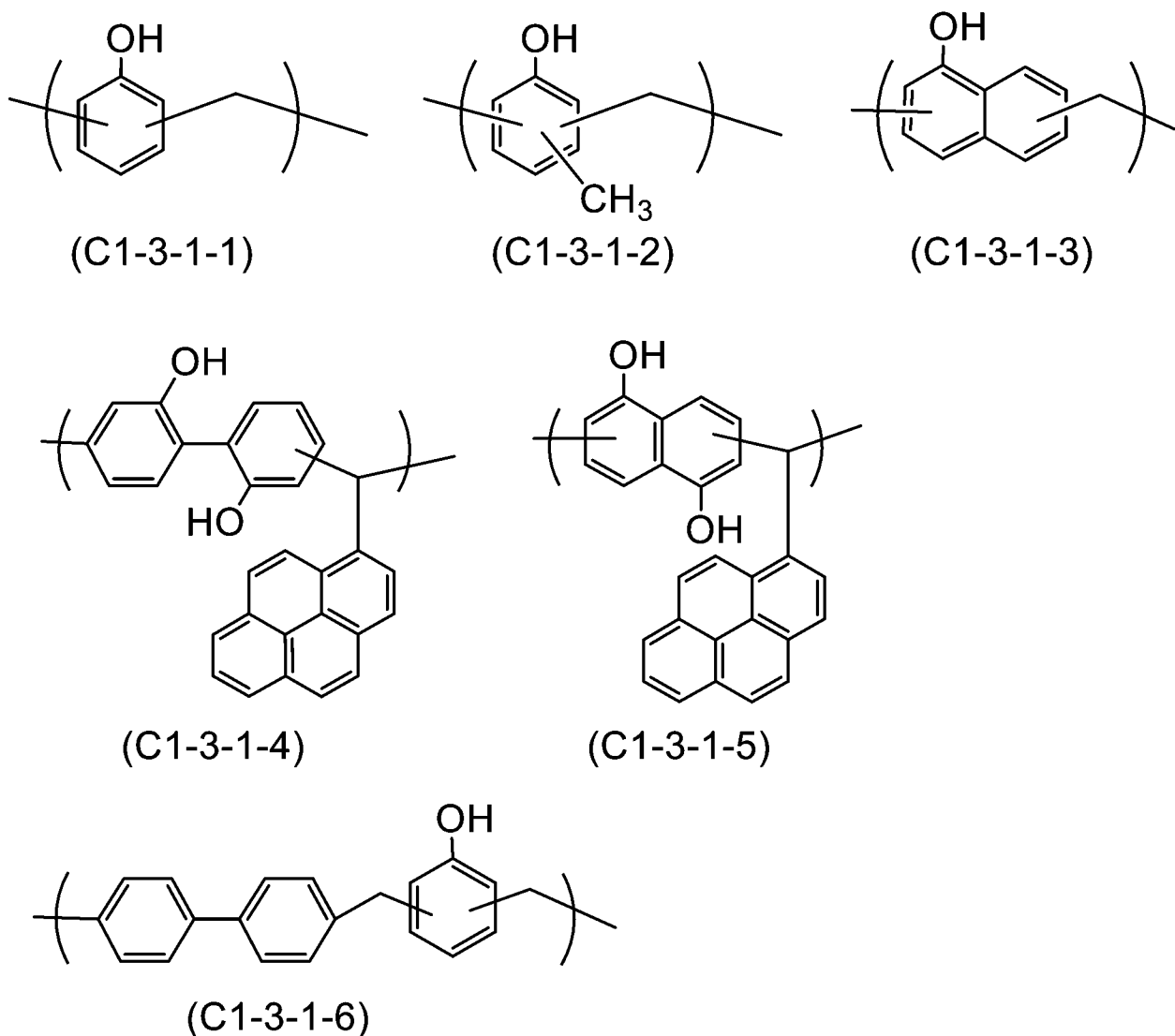
(C1-2-1-1)



(C1-2-2-1)

【0133】 以下列舉式(C1-3)所表示之結構單元之具體例，但不限於此等。

【0134】〔化 21〕



【0135】 如前所述，酚醛清漆樹脂，例如係酚性化合物、呋啞化合物及芳香族胺化合物中至少任一者、與醛化合物、酮化合物及二乙烯基化合物中至少任一者在酸觸媒下進行縮合反應所獲得之樹脂。

此縮合反應中，例如相對於構成呋啞化合物之環之苯環 1 當量，通常以 0.1~10 當量之比例使用醛化合物或酮化合物。

【0136】 上述縮合反應中，通常使用酸觸媒。

酸觸媒，可列舉例如：硫酸、磷酸、過氯酸等無機酸；對甲苯磺酸、對甲苯磺酸一水合物等有機磺酸；蟻酸、草酸等羧酸，但不限於此等。

酸觸媒之量，係視所使用之酸之種類等而適宜決定，故無法一概規定，惟

相對於呋啞化合物 100 質量份，通常從 0.001~10000 質量份之範圍中適宜決定。

【0137】 上述縮合反應，於所使用之原料化合物及酸觸媒之任一者為液體之情形時，有時亦可在不使用溶劑之情況下進行，惟通常係使用溶劑進行。

此種溶劑，只要不會阻礙反應則無特別限定，典型而言可列舉：四氫呋喃、二噁烷等環狀醚化合物等醚化合物。

【0138】 反應溫度通常從 40°C~200°C 之範圍中適宜決定；反應時間則因反應溫度而異，故無法一概規定，惟通常從 30 分鐘~50 小時之範圍中適宜決定。

【0139】 反應結束後，如有需要，遵照常規方法進行精製及單離，並將所獲得之酚醛清漆樹脂用於剝離劑組成物之調製。

本發明所屬技術領域中具有通常知識者可根據上述說明及技術常識，在無過度負擔之情況下決定酚醛清漆樹脂之製造條件，因此可製造酚醛清漆樹脂。

【0140】 酚醛清漆樹脂等有機樹脂之重量平均分子量，通常為 500~200,000；從確保對溶劑之溶解性之觀點、製成膜時與支鏈狀聚矽烷良好地混合並獲得均一之膜之觀點等而言，理想為 100,000 以下，更理想為 50,000 以下，更加理想為 10,000 以下，更進一步理想為 5,000 以下，再進一步理想為 3,000 以下；從提升膜之強度之觀點等而言，理想為 600 以上，更理想為 700 以上，更加理想為 800 以上，更進一步理想為 900 以上，再進一步理想為 1,000 以上。

又，本發明中，作為聚合物之酚醛清漆樹脂等有機樹脂之重量平均分子量及數平均分子量以及分散度，例如可使用 GPC 裝置(東曹(股)製之 EcoSEC，HLC-8320GPC)及 GPC 管柱(東曹(股)之 TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel

SuperMultiporeHZ-H)，將管柱溫度設為 40°C，使用四氫呋喃作為溶離液(溶出溶劑)，將流量(流速)設為 0.35mL/min，使用聚苯乙烯(Sigma-Aldrich 公司製)作為標準樣品而進行測定。

【0141】 上述剝離劑組成物所含之有機樹脂，理想係酚醛清漆樹脂，因此，上述剝離劑組成物，理想係僅含有酚醛清漆樹脂作為有機樹脂，惟以膜物性之調整等為目的，亦可於含有酚醛清漆樹脂之同時含有其他聚合物。

此種其他聚合物，可列舉例如：聚丙烯酸酯化合物、聚甲基丙烯酸酯化合物、聚丙烯醯胺化合物、聚甲基丙烯醯胺化合物、聚乙烯基化合物(polyvinyl compound)、聚苯乙烯化合物、聚馬來醯亞胺化合物、聚馬來酸酐、聚丙烯腈化合物等。

【0142】 剝離劑組成物中酚醛清漆樹脂之含量無特別限定，惟相對於剝離劑組成物所含之聚合物總量，理想係 70 質量%以上。

剝離劑組成物中酚醛清漆樹脂之含量無特別限定，惟相對於膜構成成分，理想係 50~100 質量%。又，本發明中，膜構成成分係意指組成物所含之溶劑以外之成分。

【0143】 <<<多核酚衍生物>>>

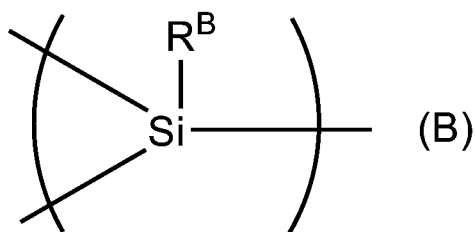
多核酚衍生物，例如以下述式(P)表示。

【0144】 [化 22]

性、及可藉由洗淨劑組成物適當地除去之特性。

【0150】 支鏈狀聚矽烷，理想係含有式(B)所表示之結構單元。

【0151】 〔化 24〕



【0152】 式(B)中， R^B 係表示氫原子、羥基、矽基或有機基；此種有機基之具體例，可列舉：烴基(可經取代之烷基、可經取代之烯基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基)、與此等烴基對應之醚基(可經取代之烷氧基、可經取代之芳氧基、可經取代之芳烷氧基等)等，惟該有機基，通常多為烷基、烯基、芳基、芳烷基等烴基。此外，氫原子及羥基、烷氧基、矽基等，多在末端上進行取代。

【0153】 可經取代之烷基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。

可經取代之直鏈狀或支鏈狀烷基之具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、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，但不限於此等；其碳數，通常為 1~14，理想為 1~10，更理想為 1~6。

可經取代之環狀烷基之具體例，可列舉：環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-正丙基-環丙基、2-正丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等環烷基；雙環丁基、雙環戊基、雙環己基、雙環庚基、雙環辛基、雙環壬基、雙環癸基等雙環烷基等，但不限於此等；其碳數，通常為3~14，理想為4~10，更理想為5~6。

【0154】 烯基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。

可經取代之直鏈狀或支鏈狀烯基之具體例，可列舉：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基等，但不限於此等；其碳數，通常為2~14，理想為2~10，更理想為1~6。

可經取代之環狀烯基之具體例，可列舉：環戊烯基、環己烯基等，但不限於此等；其碳數，通常為4~14，理想為5~10，更理想為5~6。

【0155】 可經取代之芳基之具體例，可列舉：苯基、4-甲基苯基、3-甲基苯基、2-甲基苯基、3,5-二甲基苯基、1-萘基、2-萘基等，但不限於此等；其碳數，通常為6~20，理想為6~14，更理想為6~12。

【0156】 可經取代之芳烷基之具體例，可列舉：苄基、苯乙基、苯丙基

等，但不限於此等。可經取代之芳烷基，理想係碳數 1~4 之烷基之一個氫原子被碳數 6~20 之芳基取代之基團。

【0157】 可經取代之烷氧基，其烷基部位可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者。

可經取代之直鏈狀或支鏈狀烷氧基之具體例，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、三級丁氧基、戊氧基等，但不限於此等；其碳數，通常為 1~14，理想為 1~10，更理想為 1~6。

可經取代之環狀烷氧基之具體例，可列舉：環戊氧基、環己氧基等，但不限於此等；其碳數，通常為 3~14，理想為 4~10，更理想為 5~6。

【0158】 可經取代之芳氧基之具體例，可列舉：苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基等，但不限於此等；其碳數，通常為 6~20，理想為 6~14，更理想為 6~10。

【0159】 可經取代之芳烷基之具體例，可列舉：苄氧基、苯乙氧基、苯丙氧基等，但不限於此等。可經取代之芳烷基，理想係碳數 1~4 之烷基之一個氫原子被碳數 6~20 之芳基取代之基團。

【0160】 矽基之具體例，可列舉：矽基、二矽烷基、三矽烷基等，但不限於此等；其矽數，通常為 1~10，理想為 1~6。

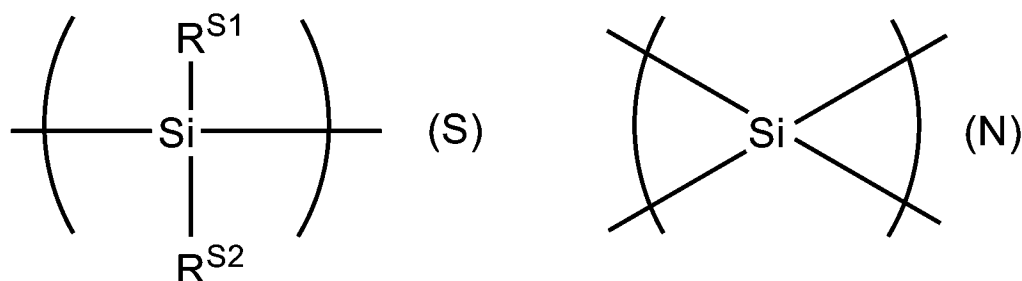
【0161】 於 R^B 為上述有機基或矽基之情形時，其至少一個氫原子可被取代基取代。此種取代基之具體例，可列舉羥基、烷基、芳基、烷氧基等。

【0162】 從抑制積層體接觸有機溶劑、酸、半導體元件之製造中所使用之藥液(鹼顯影液、過氧化氫水等)中任一者時之意外剝離之觀點、及在將積層體之半導體基板與支撐基板分離後以洗淨劑組成物洗淨各基板之情形下適當地

除去基板上之剝離層之殘渣之觀點等而言， R^B 理想係烷基或芳基，更理想係芳基，更加理想係苯基、1-萘基或 2-萘基，更進一步理想係苯基。

【0163】 支鏈狀聚矽烷，亦可於含有式(B)所表示之結構單元之同時含有下述式(S)所表示之結構單元及下述式(N)所表示之結構單元，惟從抑制積層體接觸有機溶劑、酸、半導體元件之製造中所使用之藥液(鹼顯影液、過氧化氫水等)中任一者時之意外剝離之觀點、及在將積層體之半導體基板與支撐基板分離後以洗淨劑組成物洗淨各基板之情形下適當地除去基板上之剝離層之殘渣之觀點等而言，支鏈狀聚矽烷中式(B)所表示之結構單元之含量，於所有結構單元中，通常為 50 莫耳%以上，理想為 60 莫耳%以上，更理想為 70 莫耳%以上，更加理想為 80 莫耳%以上，更進一步理想為 90%以上，再進一步理想為 95 莫耳%以上。

【0164】 [化 25]



($R^{\text{S}1}$ 及 $R^{\text{S}2}$ 係表示與 R^B 相同之意涵。)

【0165】 支鏈狀聚矽烷之末端基團(末端取代基(原子))，通常可為氫原子、羥基、鹵素原子(氯原子等)、烷基、芳基、烷氧基、矽基等。其中，多為羥基、甲基、苯基，尤其理想為甲基，末端基團亦可為三甲基矽基。

【0166】 某一態樣中，支鏈狀聚矽烷之平均聚合度，以矽原子換算(亦即，每一分子之矽原子之平均數)計，通常為 2~100，理想為 3~80，更理想為

5~50，更加理想為 10~30。

某一態樣中，支鏈狀聚矽烷之重量平均分子量之上限值，通常為 30,000，理想為 20,000，更理想為 10,000，更加理想為 5,000，更進一步理想為 2,000，再進一步理想為 1,500；其下限值，通常為 50，理想為 100，更理想為 150，更加理想為 200，更進一步理想為 300，再進一步理想為 500。

支鏈狀聚矽烷之平均聚合度及重量平均分子量，例如可使用 GPC 裝置(東曹(股)製之 EcoSEC，HLC-8220GPC)及 GPC 管柱(依序使用昭和電工(股)製之 Shodex KF-803L、KF-802 及 KF-801)，將管柱溫度設為 40°C，使用四氫呋喃作為溶離液(溶出溶劑)，將流量(流速)設為 1.00mL/min，使用聚苯乙烯(Sigma-Aldrich 公司製)作為標準樣品而進行測定。

若所使用之支鏈狀聚矽烷之聚合度及重量平均分子量過小，則可能因形成作為剝離層之膜時或對具備所獲得之剝離層之積層體施予加工時等之加熱而使支鏈狀聚矽烷汽化，或因膜之強度不佳而發生問題；若所使用之支鏈狀聚矽烷之聚合度及分子量過大，則根據用於調製剝離劑組成物之溶劑之種類可能無法確保足夠的溶解性進而於組成物中發生析出，或可能與樹脂之混合不充分而無法再現性良好地獲得均一性高之膜。

因此，從再現性更加良好地獲得具備有助於半導體元件之理想製造之剝離層的積層體之觀點而言，支鏈狀聚矽烷之聚合度及重量平均分子量理想係滿足上述範圍。

【0167】 支鏈狀聚矽烷之 5%重量減少溫度，從再現性良好地獲得耐熱性優異之剝離層之觀點而言，通常為 300°C 以上，理想為 350°C 以上，更理想為 365°C 以上，更加理想為 380°C 以上，更進一步理想為 395°C 以上，再進一步理

想為 400°C 以上。

支鏈狀聚矽烷之 5% 重量減少溫度，例如可藉由使用 NETZSCH 公司製之 2010SR，在空氣下以 10°C/min 從常溫(25°C)升溫至 400°C 而進行測定。

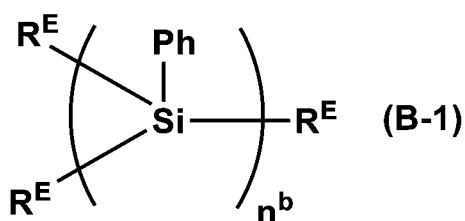
【0168】 從在將積層體之半導體基板與支撐基板分離後以洗淨劑組成物洗淨各基板之情形下適當地除去基板上之剝離層之殘渣之觀點、及再現性良好地調製均一性優異之剝離劑組成物之觀點等而言，支鏈狀聚矽烷，理想係可溶解於四氫呋喃等醚化合物，甲苯等芳香族化合物，丙二醇單甲醚乙酸酯等二醇醚酯化合物，環己酮、甲基乙基酮等酮化合物及丙二醇單甲醚等二醇醚化合物中任一者。又，此情形下之溶解，係意指在常溫(25°C)下使用振盪機嘗試溶解使其成為 10 質量%之溶液時，可於 1 小時內以目視確認到其溶解之情形。

【0169】 支鏈狀聚矽烷，在常溫下可為固體狀、液體狀之任一者。

【0170】 支鏈狀聚矽烷，例如可參考日本特開 2011-208054 公報、日本特開 2007-106894 公報、日本特開 2007-145879 公報、國際 WO2005/113648 公報等所記載之習知方法製造，此外，亦可以市售品形式取得。市售品之具體例，可列舉大阪瓦斯化學(股)製之矽材料：聚矽烷 OGSOL SI-20-10，SI-20-14 等，但不限於此等。

【0171】 支鏈狀聚矽烷之一理想例可列舉如下，但不限於此。

[化 26]



(Ph 係表示苯基；R^E 係分別獨立地表示末端取代基、表示原子或基團；n^b

係表示重複單元數。)

【0172】 上述剝離劑組成物中支鏈狀聚矽烷之含量，相對於膜構成成分，通常為 10~90 量%，惟從再現性良好地實現無法藉由有機溶劑、酸或半導體元件之製造中所使用之藥液(顯影液、過氧化氫水等)適當地除去，但可藉由洗淨劑組成物適當地除去之膜之觀點等而言，理想為 15~80 質量%，更理想為 20~70 質量%，更加理想為 25~60 質量%，更進一步理想為 30~50 質量%。

【0173】 <<<交聯劑>>>

剝離劑組成物亦可含有交聯劑。

交聯劑亦可能因自縮合發生交聯反應，惟於酚醛清漆樹脂中存在交聯性取代基之情形時，係可與該等交聯性取代基發生交聯反應。

【0174】 交聯劑之具體例無特別限定，典型而言可列舉：於分子內具有羥甲基、甲氧基甲基、丁氧基甲基等烷氧基甲基等交聯形成基之酚系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑、脲系交聯劑、硫脲系交聯劑等，此等可為低分子化合物，亦可為高分子化合物。

剝離劑組成物所含之交聯劑，通常具有二個以上交聯形成基，惟從再現性良好地實現更適當之硬化之觀點而言，作為交聯劑之化合物所含之交聯形成基之數量，理想為 2~10，更理想為 2~6。

剝離劑組成物所含之交聯劑，從實現更高之耐熱性之觀點而言，理想係於分子內具有芳香族環(例如苯環、萘環)；該種交聯劑之典型例，雖不限於此，但可列舉酚系交聯劑。

【0175】 具有交聯形成基之酚系交聯劑，係指具有與芳香族環鍵結之交聯形成基、並且具有酚性羥基及衍生自酚性羥基之烷氧基中至少一者之化合

物；此種衍生自酚性羥基之烷氧基，可列舉甲氧基、丁氧基等，但不限於此等。

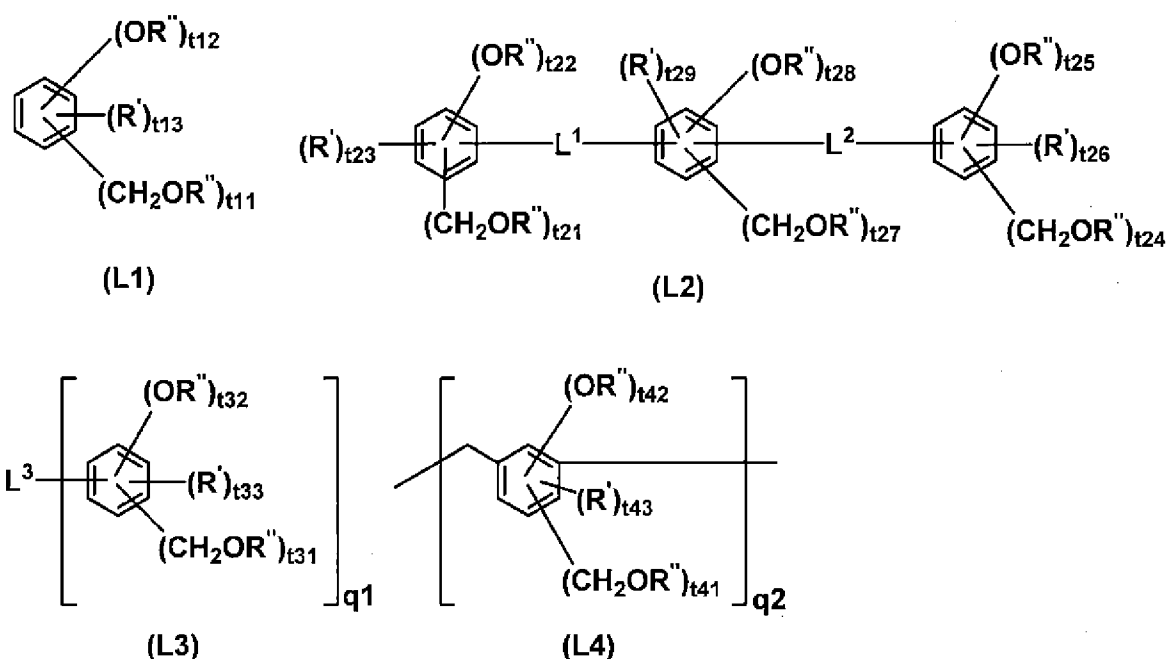
交聯形成基所鍵結之芳香族環、以及酚性羥基及/或衍生自酚性羥基之烷氧基所鍵結之芳香族環，皆不限於苯環等非縮環型芳香族環，亦可為萘環、蒽等縮環型芳香族環。

於酚系交聯劑之分子內存在複數個芳香族環之情形時，交聯形成基、以及酚性羥基及衍生自酚性羥基之烷氧基，可與分子內之同一芳香族環鍵結，亦可與不同芳香族環鍵結。

交聯形成基、以及酚性羥基及衍生自酚性羥基之烷氧基所鍵結之芳香族環，亦可進一步經甲基、乙基、丁基等烷基、苯基等芳基等之羥基，氟原子等之鹵素原子等取代。

【0176】 例如，具有交聯形成基之酚系交聯劑之具體例，可列舉式(L1)~(L4)中任一者所表示之化合物。

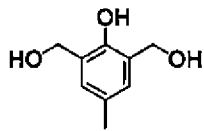
【0177】 〔化 27〕



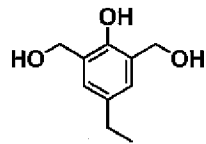
【0178】 各式中，各R'係分別獨立地表示氟原子、芳基或烷基；各R''係分別獨立地表示氫原子或烷基；L¹及L²係分別獨立地表示單鍵、亞甲基或丙-2,2-二基；L³係視q₁而定，表示單鍵、亞甲基、丙-2,2-二基、甲三基或乙-1,1,1-三基；t₁₁、t₁₂及t₁₃係滿足 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 $1 \leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 、及 $t_{11}+t_{12}+t_{13} \leq 6$ 之整數；t₂₁、t₂₂及t₂₃係滿足 $2 \leq t_{21} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{22} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{23} \leq 2$ 、及 $t_{21}+t_{22}+t_{23} \leq 5$ 之整數；t₂₄、t₂₅及t₂₆係滿足 $2 \leq t_{24} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{25} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{26} \leq 2$ 、及 $t_{24}+t_{25}+t_{26} \leq 5$ 之整數；t₂₇、t₂₈及t₂₉係滿足 $0 \leq t_{27} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{28} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{29} \leq 4$ 、及 $t_{27}+t_{28}+t_{29} \leq 4$ 之整數；t₃₁、t₃₂及t₃₃係滿足 $2 \leq t_{31} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{32} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{33} \leq 2$ 、及 $t_{31}+t_{32}+t_{33} \leq 5$ 之整數；t₄₁、t₄₂及t₄₃係滿足 $2 \leq t_{41} \leq 3$ 、 $1 \leq t_{42} \leq 2$ 、 $0 \leq t_{43} \leq 1$ 、及 $t_{41}+t_{42}+t_{43} \leq 4$ 之整數；q₁係2或3；q₂係表示重複次數，為0以上之整數；芳基及烷基之具體例，可列舉與下述之具體例相同者，惟芳基理想係苯基，烷基理想係甲基、三級丁基。

【0179】 以下列舉式(L1)~(L4)所表示之化合物之具體例，但不限於此等。又，此等化合物，可利用習知方法合成，亦可例如以旭有機材工業(股)及本州化學工業(股)之產品之形式取得。

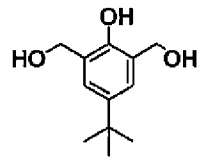
【0180】 [化 28]



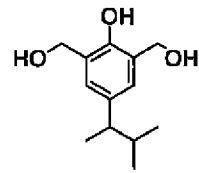
(L1)



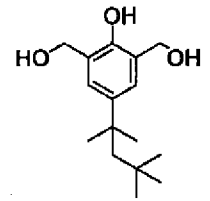
(L2)



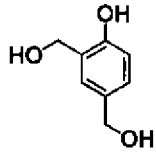
(L3)



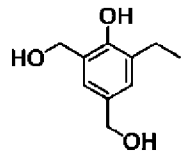
(L4)



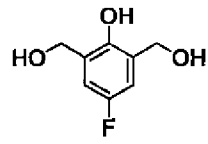
(L5)



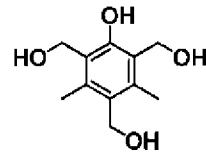
(L6)



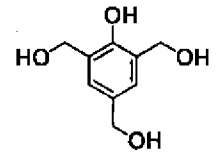
(L7)



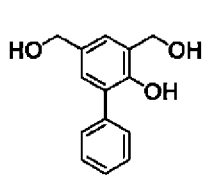
(L8)



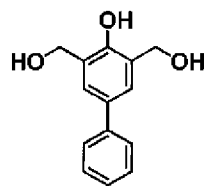
(L9)



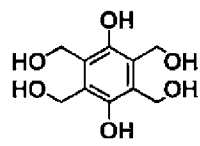
(L10)



(L11)

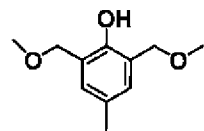


(L12)

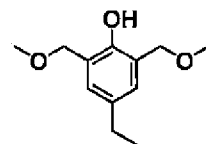


(L13)

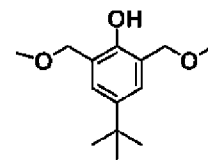
【0181】〔化 29〕



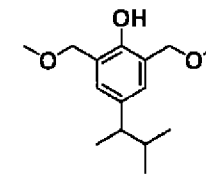
(L11M)



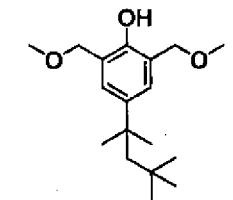
(L12M)



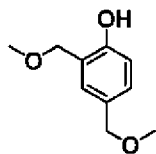
(L13M)



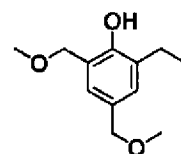
(L14M)



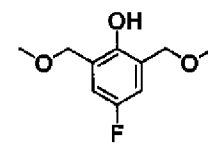
(L15M)



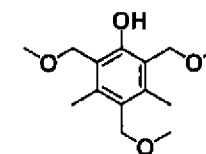
(L16M)



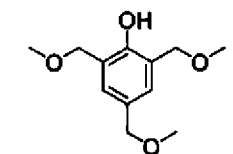
(L17M)



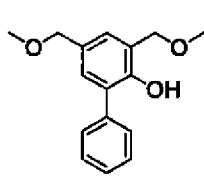
(L18M)



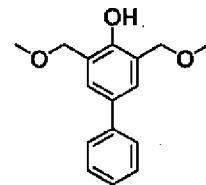
(L19M)



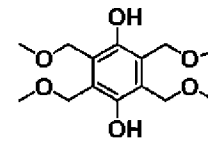
(L20M)



(L111M)

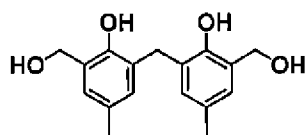


(L112M)

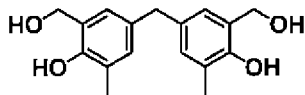


(L113M)

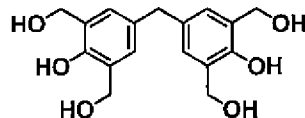
【0182】〔化 30〕



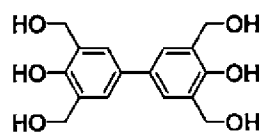
(L14)



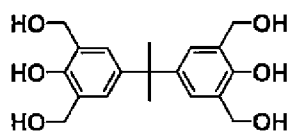
(L15)



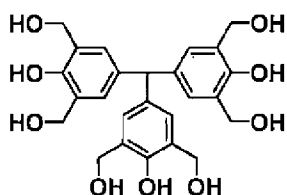
(L16)



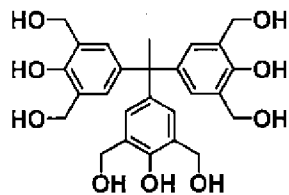
(L17)



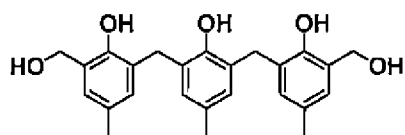
(L18)



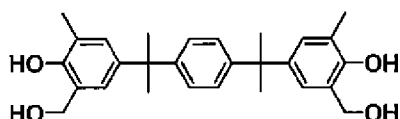
(L19)



(L20)

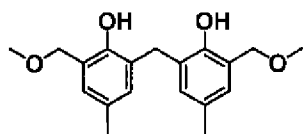


(L21)

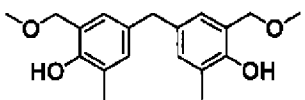


(L22)

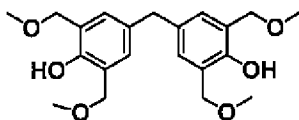
【0183】〔化31〕



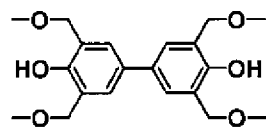
(L14M)



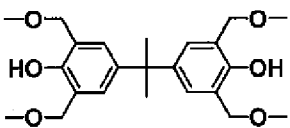
(L15M)



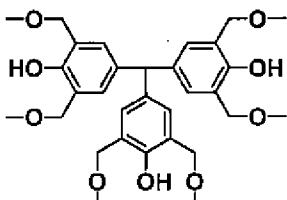
(L16M)



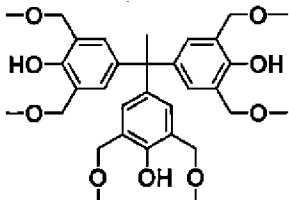
(L17M)



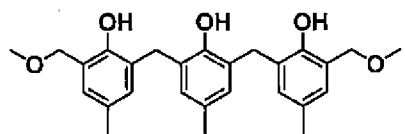
(L18M)



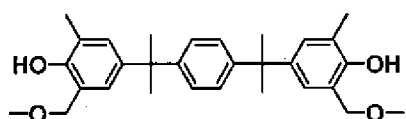
(L19M)



(L20M)



(L21M)



(L22M)

【0184】 具有交聯形成基之三聚氰胺系交聯劑，係指與其三嗪環鍵結之

胺基中至少一個氫原子被交聯形成基取代之三聚氰胺衍生物、2,4-二胺基-1,3,5-三嗪衍生物或 2-胺基-1,3,5-三嗪衍生物，且該三嗪環可進一步具有苯基等芳基等之取代基。

具有交聯形成基之三聚氰胺系交聯劑之具體例，可列舉：N,N,N',N',N'',N''-陸(甲氧基甲基)三聚氰胺、N,N,N',N',N'',N''-陸(丁氧基甲基)三聚氰胺等單、雙、參、肆、伍或陸烷氧基甲基三聚氰胺；N,N,N',N'-肆(甲氧基甲基)苯代三聚氰胺、N,N,N',N'-肆(丁氧基甲基)苯代三聚氰胺等單、雙、參或肆烷氧基甲基苯代三聚氰胺等，但不限於此等。

【0185】 具有交聯形成基之脲系交聯劑，係指為含脲鍵之化合物之衍生物、且具有構成脲鍵之 NH 基中至少一個氫原子被交聯形成基取代之結構者。

具有交聯形成基之脲系交聯劑之具體例，可列舉：1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(丁氧基甲基)乙炔脲等單、雙、參或肆烷氧基甲基乙炔脲；1,3-雙(甲氧基甲基)脲、1,1,3,3-肆甲氧基甲基脲等單、雙、參或肆烷氧基甲基脲等，但不限於此等。

【0186】 具有交聯形成基之硫脲系交聯劑，係指為含硫脲鍵之化合物之衍生物、且具有構成硫脲鍵之 NH 基中至少一個氫原子被交聯形成基取代之結構者。

具有交聯形成基之硫脲系交聯劑之具體例，可列舉：1,3-雙(甲氧基甲基)硫脲、1,1,3,3-肆甲氧基甲基硫脲等單、雙、參或肆烷氧基甲基硫脲等，但不限於此等。

【0187】 剝離劑組成物所含之交聯劑之量，係視所採用之塗布方法、所期望之膜厚等而異，故無法一概規定，惟相對於有機樹脂或多核酚衍生物，通

常為 0.01~50 質量%；從實現適當的硬化、並再現性良好地獲得半導體基板與支撐基板可良好地分離之積層體之觀點而言，理想為 0.1 質量%以上，更理想為 1 質量%以上，更加理想為 3 質量%以上，更進一步理想為 5 質量%以上；理想為 45 質量%以下，更理想為 40 質量%以下，更加理想為 35 質量%以下，更進一步理想為 30 質量%以下。

【0188】 <<<酸產生劑、及酸>>>

以促進交聯反應等為目的，剝離劑組成物亦可含有酸產生劑及酸。

【0189】 酸產生劑，可列舉例如：熱酸產生劑及光酸產生劑。

熱酸產生劑，只要可藉由熱產生酸則無特別限定，其具體例可列舉：2,4,4,6-四溴環己二烯酮、甲苯磺酸安息香酯、甲苯磺酸 2-硝基苄酯、K-PURE[註冊商標]CXC-1612、K-PURE CXC-1614、K-PURE TAG-2172、K-PURE TAG-2179、K-PURE TAG-2678、K-PURE TAG2689、K-PURE TAG2700 (King Industries 公司製)、及 SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(三新化學工業(股)製)、其他有機磺酸烷酯等，但不限於此等。

【0190】 光酸產生劑，可列舉例如：鎘鹽化合物、磺醯亞胺化合物、及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0191】 鎘鹽化合物之具體例，可列舉：六氟磷酸二苯基鎘鎘、三氟甲磺酸二苯基鎘鎘、九氟正丁磺酸二苯基鎘鎘、全氟正辛磺酸二苯基鎘鎘、樟腦磺酸二苯基鎘鎘、樟腦磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎘鎘、三氟甲磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎘鎘等鎘鎘鹽化合物；硝酸三苯基鎘、六氟鎘酸三苯基鎘、九氟正丁磺酸三苯基鎘、樟腦磺酸三苯基鎘、三氟甲磺酸三苯基鎘等鎘鹽化合物等，但不限於此等。

【0192】 磺醯亞胺化合物之具體例，可列舉：N-(三氟甲磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(三氟甲磺醯氧基)萘二甲醯亞胺等，但不限於此等。

【0193】 二磺醯基重氮甲烷化合物之具體例，可列舉：雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲苯磺醯基)重氮甲烷、甲磺醯基-對甲苯磺醯基重氮甲烷等，但不限於此等。

【0194】 酸之具體例，可列舉：對甲苯磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎊(pyridinium p-toluenesulfonate)、三氟甲磺酸吡啶鎊、苯酚磺酸吡啶鎊、5-磺基水楊酸、4-苯酚磺酸、4-氯苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸等芳基磺酸及吡啶鎊鹽等及其鹽；水楊酸、安息香酸、羥基安息香酸、萘甲酸等芳基羧酸及其鹽；三氟甲磺酸、樟腦磺酸等鏈狀或環狀烷基磺酸及其鹽；檸檬酸等鏈狀或環狀烷基羧酸及其鹽等，但不限於此等。

【0195】 剝離劑組成物所含之酸產生劑及酸之量，係視一同使用之交聯劑之種類、形成膜時之加熱溫度等而異，故無法一概規定，惟相對於膜構成成分，通常為 0.01~5 質量%。

【0196】 <<<界面活性劑>>>

剝離劑組成物，以調整組成物本身之液體物性及所獲得之膜之膜物性、以及再現性良好地調製均一性高之剝離劑組成物等為目的，亦可含有界面活性劑。

界面活性劑，可列舉例如：聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類，聚氧乙烯辛基酚醚、聚

氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烷烷基烯丙基醚類，聚氧乙烷·聚氧丙烷嵌段共聚物類，山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、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類，聚氧乙烷山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烷山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烷山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烷山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烷山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烷山梨糖醇酐脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑；EFTOP EF301、EF303、EF352((股)TOHKEM PRODUCTS製，商品名)、MEGAFACE F171、F173、R-30、R-30N(DIC(股)製，商品名)、Fluorad FC430、FC431(住友 3M(股)製，商品名)、AsahiGuard AG710、SURFLO N S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(股)製，商品名)等氟系界面活性劑；有機矽氧烷聚合物 KP341(信越化學工業(股)製)等。

界面活性劑，可單獨使用一種或組合使用二種以上。

界面活性劑之量，相對於剝離劑組成物之膜構成成分，通常為 2 質量%以下。

【0197】 <<<溶劑>>>

剝離劑組成物，理想係含有溶劑。

此種溶劑，例如可使用可良好地溶解前述之有機樹脂、多核酚衍生物、支鏈狀聚矽烷、交聯劑等之膜構成成分之高極性溶劑，亦可視需要，以黏度、表面張力等之調整等為目的使用低極性溶劑。又，本發明中，低極性溶劑係定義為在頻率 100kHz 下相對介電常數小於 7 者，高極性溶劑係定義為在頻率 100kHz 下相對介電常數在 7 以上者。溶劑，可單獨使用一種或組合使用二種以上。

【0198】 此外，高極性溶劑，可列舉例如：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二

甲基乙醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等醯胺系溶劑；甲基乙基酮、異佛爾酮、環己酮等酮系溶劑；乙腈、3-甲氧基丙腈等氰基系溶劑；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劑；丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單苯醚、三乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、苄醇、2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、3-苯氧基苄醇、四氫糠醇等脂肪族醇以外之一元醇系溶劑；二甲基亞砷等亞砷系溶劑等。

【0199】 低極性溶劑，可列舉例如：氯仿、氯苯等氯系溶劑；甲苯、二甲苯、四氫萘、環己苯、癸苯等烷基苯等芳香族烴系溶劑；1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇等脂肪族醇系溶劑；四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚、4-甲氧基甲苯、3-苯氧基甲苯、二苄醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇丁基甲基醚等醚系溶劑；安息香酸甲酯、安息香酸乙酯、安息香酸丁酯、安息香酸異戊酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、馬來酸二丁酯、草酸二丁酯、乙酸己酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯等酯系溶劑等。

【0200】 溶劑之含量，雖係考慮所期望之組成物之黏度、所採用之塗布方法、所製作之膜之厚度等而適宜決定，惟在組成物整體之 99 質量%以下，理想係相對於組成物整體為 70~99 質量%，亦即，該情形下之膜構成成分之量，相對於組成物整體係 1~30 質量%。

【0201】 剝離劑組成物之黏度及表面張力，係考慮所使用之塗布方法、所期望之膜厚等各種要素，藉由變更所使用之溶劑之種類及其等之比率、膜構成成分濃度等而適宜調整。

乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、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，但不限於此等。

其中，從再現性良好地獲得均一性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高之膜之組成物之觀點等而言，理想係甲基、乙基，更理想係甲基。

【0208】 烷基部為碳數 1~8 之直鏈狀或支鏈狀烷基之烷基鹼基中碳數 1~8 之直鏈狀或支鏈狀烷基之具體例，可列舉與上述具體例相同者。

其中，從再現性良好地獲得均一性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高之膜之組成物之觀點等而言，理想係甲基羰基、乙基羰基，更理想係甲基羰基。

【0209】 n^g 從再現性良好地獲得均一性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高之膜之組成物之觀點等而言，理想為 4 以下，更理想為 3 以下，更加理想為 2 以下，最理想為 1。

【0210】 從再現性良好地獲得均一性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高之膜之組成物之觀點等而言，式(G)中，理想係 R^{G^2} 及 R^{G^3} 中至少任一者為直鏈狀或支鏈

狀之碳數 1~8 之烷基；更理想係 R^{G2} 及 R^{G3} 中一者為直鏈狀或支鏈狀之碳數 1~8 之烷基，另一者為氫原子或烷基部為碳數 1~8 之直鏈狀或支鏈狀烷基之烷基醯基。

【0211】 從再現性良好地獲得均一性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高之膜之組成物之觀點等而言，二醇系溶劑之含量，相對於剝離劑組成物所含之溶劑，理想為 50 質量%以上，更理想為 70 質量%以上，更加理想為 80 質量%以上，更進一步理想為 90 質量%以上，再進一步理想為 95 質量%以上。

從再現性良好地獲得均一性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高之組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高之膜之組成物之觀點等而言，剝離劑組成物中，膜構成成分係均勻地分散或溶解於溶劑中，理想係溶解於溶劑中。

【0212】 剝離劑組成物，例如可藉由混合有機樹脂或多核酚衍生物、溶劑、及視需要之交聯劑而製造。

其混合順序無特別限定，作為可輕易且再現性良好地製造剝離劑組成物之方法之一例，可列舉：將有機樹脂或多核酚衍生物、及交聯劑一次性溶解於溶劑中之方法；以及將一部分之有機樹脂或多核酚衍生物、及交聯劑溶解於溶劑中，並將剩餘部分另外溶解於溶劑中，再將所獲得之各溶液混合之方法，但不限於此等。此外，調製剝離劑組成物時，亦可在成分不會分解或變質之範圍內適宜加熱。

本發明中，基於除去異物之目的，亦可於製造剝離劑組成物之過程中或於混合所有成分後，使用過濾器過濾所使用之溶劑或溶液等。

【0213】 剝離層之厚度無特別限定，通常為 5nm~100 μ m，某一態樣中為 10nm~10 μ m，另一態樣中為 50nm~1 μ m，再另一態樣中為 100nm~700nm。

【0214】 由剝離劑組成物形成剝離層之方法無特別限定，可列舉例如後述之積層體之製造方法所記載之方法。

【0215】 積層體之製造方法無特別限定，可列舉例如後述之積層體之製造方法。

【0216】 以圖說明本發明之積層體之一例。

圖 1 為積層體之一例之概略斷面圖。

圖 1 之積層體，係依序具有半導體基板 1、接著層 2、及支撐基板 3。

接著層 2 係設於半導體基板 1 與支撐基板 3 之間。接著層 2 係與半導體基板 1 相接。剝離層 3 係與接著層 2 及支撐基板 4 相接。

【0217】 圖 2 為積層體之另一例之概略斷面圖。

圖 2 之積層體，係依序具有半導體基板 1、接著層 2、剝離層 4、及支撐基板 3。

接著層 2 及剝離層 4 係設於半導體基板 1 與支撐基板 3 之間。接著層 2 係與半導體基板 1 相接。剝離層 4 係與接著層 2 及支撐基板 3 相接。

又，於積層體具有剝離層之情形時，接著層及剝離層之配置亦可與圖 2 之配置相反。換言之，於積層體具有剝離層之情形時，亦可係剝離層與半導體基板相接，且接著層與剝離層及支撐基板相接。

但於藉由照射光而進行半導體基板與支撐基板之分離之情形時，理想係支撐基板具有透光性，且剝離層設於接著層與支撐基板之間。

【0218】 (積層體之製造方法)

本發明之積層體之製造方法係包含：接著劑塗布層形成步驟、貼合步驟、及接著層形成步驟，並視需要包含其他步驟。

接著劑塗布層形成步驟，係於半導體基板上或支撐基板上塗布本發明之接著劑組成物，而形成接著劑塗布層之步驟。

貼合步驟，係將半導體基板與支撐基板經由接著劑塗布層貼合之步驟。

接著層形成步驟，係對半導體基板、接著劑塗布層、及支撐基板進行加熱，由接著劑塗布層形成接著層之步驟。

【0219】 <接著劑塗布層形成步驟>

接著劑塗布層形成步驟，係於半導體基板上或支撐基板上塗布本發明之接著劑組成物，而形成接著劑塗布層之步驟。

【0220】 由接著劑組成物形成接著劑塗布層之方法，可列舉例如塗布。塗布方法，通常為旋轉塗布。

此外，由接著劑組成物形成接著劑塗布層之另一方法，可採用另以旋轉塗布法等由接著劑組成物形成塗布膜，再將片材狀之塗布膜作為接著劑塗布層貼附於半導體基板或支撐基板之表面之方法。

【0221】 由接著劑組成物形成接著劑塗布層時，會視需要進行加熱。

塗布後之接著劑組成物之加熱溫度，係視接著劑組成物所含之接著劑成分之種類及量、是否含有溶劑、所使用之溶劑之沸點、所期望之接著層之厚度等而異，故無法一概規定，惟通常為 80~150°C；其加熱時間，通常為 30 秒~5 分鐘。

於接著劑組成物含有溶劑之情形時，通常會對塗布後之接著劑組成物進行加熱。

加熱，可使用加熱板、烘箱等進行。

【0222】 <貼合步驟>

貼合步驟，係將半導體基板與支撐基板經由接著劑塗布層貼合之步驟。

又，於積層體具有剝離層之情形時，貼合步驟，係將半導體基板與支撐基板經由接著劑塗布層及剝離劑塗布層貼合之步驟。

【0223】 貼合步驟中，例如於實施加熱處理或減壓處理或此兩者之同時，施加半導體基板及支撐基板之厚度方向之荷重，經由接著劑塗布層將半導體基板及支撐基板貼合。又，要採用加熱處理、減壓處理、兩者併用中之何種處理條件，係考慮接著劑組成物之種類、由接著劑組成物所獲得之膜之膜厚、所求之接著強度等各種情事後適宜決定。

【0224】 加熱處理，從組成物含有溶劑之情形下除去溶劑之觀點、使接著劑塗布層軟化以實現理想貼合之觀點等而言，通常從 20~150°C 之範圍中適宜決定。尤其，從抑制或避免熱硬化成分之過度硬化及不必要之變質之觀點而言，理想為 130°C 以下，更理想為 90°C 以下；其加熱時間，雖係視加熱溫度及接著劑之種類而適宜決定，惟從確實地表現出適當接著之觀點而言，通常為 30 秒以上，理想為 1 分鐘以上，而從抑制接著層及其他部件之變質之觀點而言，通常為 10 分鐘以下，理想為 5 分鐘以下。

【0225】 減壓處理，可暴露於 10~10,000Pa 之氣壓下。減壓處理之時間，通常為 1~30 分鐘。

【0226】 從再現性良好地獲得基板可良好地分離之積層體之觀點而言，半導體基板及支撐基板理想係藉由減壓處理貼合，更理想係藉由併用加熱處理及減壓處理貼合。

【0227】 半導體基板及支撐基板之厚度方向之荷重，只要係不會對半導體基板及支撐基板以及其等間之層產生不良影響、且可使此等確實地密著之荷重則無特別限定，通常在 10~1,000N 之範圍內。

【0228】 <接著層形成步驟>

接著層形成步驟，係對半導體基板、接著劑塗布層、及支撐基板進行加熱，由接著劑塗布層形成接著層之步驟。又，此加熱有時稱為後加熱。

此外，於積層體具有剝離層之情形時，接著層形成步驟，係對半導體基板、接著劑塗布層、剝離劑塗布層及支撐基板進行加熱，由接著劑塗布層形成接著層，並由剝離劑塗布層形成剝離層之步驟。

【0229】 後加熱之溫度，從實現充分之硬化速度之觀點等而言，理想為 120°C 以上；從防止基板及各層變質之觀點等而言，理想為 260°C 以下。

後加熱之時間，從實現構成積層體之基板及層之適當接合之觀點而言，通常為 1 分鐘以上，理想為 5 分鐘以上；從抑制或避免因過度加熱而對各層產生不良影響等之觀點而言，通常為 180 分鐘以下，理想為 120 分鐘以下。

【0230】 後加熱，可使用加熱板、烘箱等進行。

使用加熱板進行後加熱之情形時，可將積層體之半導體基板及支撐基板中任一者朝下進行加熱，惟從再現性良好地實現理想剝離之觀點而言，理想係將半導體基板朝下進行後加熱。換言之，加熱，可從半導體基板側、或支撐基板側進行，理想係從半導體基板側進行。

【0231】 又，後加熱處理之一目的，係實現作為更理想之自立膜之接著層及剝離層，並理想地實現接著劑塗布層之熱硬化(尤其是藉由矽氫化反應之硬化)。

【0232】 <剝離劑塗布層形成步驟>

於積層體具有剝離層之情形時，積層體之製造方法，係包含剝離劑塗布層形成步驟。

剝離劑塗布層形成步驟，係由剝離劑組成物形成剝離劑塗布層之步驟。

【0233】 剝離劑塗布層，可形成於半導體基板上，亦可形成於支撐基板上，亦可形成於接著劑塗布層上。

由剝離劑組成物形成剝離劑塗布層之方法，可列舉例如：於支撐基板之表面塗布剝離劑組成物並進行加熱之方法。

塗布方法無特別限定，通常為旋轉塗布法。

又，由剝離劑組成物形成剝離劑塗布層之另一方法，可採用另以旋轉塗布法等形成由剝離劑組成物所形成之塗布膜，再將片材狀之塗布膜作為剝離劑塗布層貼附於半導體基板、支撐基板、或接著劑塗布層之表面之方法。

【0234】 由剝離劑組成物形成剝離劑塗布層時，會視需要進行加熱。

塗布後之剝離劑組成物之加熱溫度，係視酸產生劑之種類及量、所使用之溶劑之沸點、所期望之剝離層之厚度等而異，故無法一概規定，惟從再現性良好地實現理想剝離層之觀點而言，係 80°C 以上；從抑制酸產生劑之分解之觀點等而言，係 300°C 以下；其加熱時間，視加熱溫度，通常在 10 秒~10 分鐘之範圍中適宜決定。

於剝離劑組成物含有溶劑之情形時，通常會對塗布後之剝離劑組成物進行加熱。

加熱，可使用加熱板、烘箱等進行。

【0235】 塗布剝離劑組成物並視需要對其進行加熱而獲得之剝離劑塗布

層之膜厚，通常為 5nm~100 μ m 左右，適宜決定以於最終成為前述之剝離層之厚度範圍。

【0236】 又，於剝離劑組成物為硬化性組成物之情形時，可在由剝離劑組成物形成剝離劑塗布層時發生硬化，亦可在由剝離劑塗布層形成剝離層時發生硬化。此外，亦可在由剝離劑組成物形成剝離劑塗布層時發生一部分的硬化，並在由剝離劑塗布層形成剝離層時亦發生一部分的硬化。

【0237】 (加工後之半導體基板之製造方法)

本發明之加工後之半導體基板之製造方法，係至少包含第一步驟、及第二步驟，並視需要包含第三步驟等其他步驟。

第一步驟，係對本發明之積層體之半導體基板進行加工之步驟。

第二步驟，係將經第一步驟加工後之半導體基板與支撐基板分離之步驟。

第三步驟，係以洗淨劑組成物洗淨分離後之半導體基板之步驟。

【0238】 第一步驟中施於半導體基板之加工，係指例如對晶圓中電路面之相反側進行之加工，可列舉藉由研磨晶圓背面之晶圓薄化。其後，進行矽穿孔電極(TSV)等之形成，然後從支撐基板剝離薄化晶圓以形成晶圓之積層體，進而實行三維安裝。此外，於其前後亦進行晶圓背面電極之形成等。於晶圓之薄化及 TSV 製程中，係在接著於支撐基板之狀態下負荷 250~350°C 左右之熱。本發明之積層體，例如不僅半導體基板及支撐基板，通常連接著層及剝離層都具備對該負荷之耐熱性。

又，加工不限於上述者，例如亦包含：在為了支撐用以安裝半導體零件之基材而與支撐基板暫時接著之情形下實施半導體零件之安裝製程等。

【0239】 第二步驟，只要係將經第一步驟加工後之半導體基板與支撐基

板分離之步驟，則無特別限定。

可列舉例如：以具有銳部之機材(所謂的剝離機(日文：ディボンダー))進行機械剝離之方法。具體而言，例如將銳部插入半導體基板與支撐基板之間後，將半導體基板與支撐基板分離。

此外，第二步驟中，將半導體基板與支撐基板分離(剝離)之方法，亦可為對剝離層照射光後，在半導體基板與支撐基板之間進行撕揭之剝離等。

藉由從支撐基板側對剝離層照射光，如上所述，使剝離層產生變質(例如：剝離層之分離或分解)，其後，例如拉起任一基板，即可輕易地將半導體基板與支撐基板分離。

【0240】 用於剝離之光之波長，只要會被剝離層吸收則無特別限定，通常為在 100~600nm 之範圍之光，例如理想波長為 308nm、343nm、355nm 或 365nm。剝離所需之光之照射量，係可引發剝離層之適當變質(例如分解)之照射量。

用於剝離之光，可為雷射光，亦可為自燈等光源發出之非雷射光。

【0241】 對剝離層之光之照射，未必要對剝離層之所有區域進行。即使照光區域及未照光區域混合存在，只要剝離層整體之剝離能力充分提升，便可例如藉由拉起支撐基板等之些微外力，將半導體基板與支撐基板分離。照光區域及不照光區域之比率及位置關係，係因所使用之接著劑之種類及其具體組成、接著層之厚度、剝離層之厚度、所照射之光之強度等而異，惟本發明所屬技術領域中具有通常知識者可在不需過度試驗之情況下設定適宜條件。基於如此情事，根據本發明之加工後之半導體基板之製造方法之一例，例如在所使用之積層體之支撐基板具有透光性之情形下藉由從支撐基板側照射光而進行剝離

時，可縮短光照射時間，其結果，不僅可期待產量之改善，亦可避免剝離所致之物理應力等，僅藉由光之照射便輕易且有效率地將半導體基板與支撐基板分離。

用以剝離之光之照射量，通常為 $50\sim 3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。照射時間，則視波長及照射量而適宜決定。

光之照射，可使用雷射光進行，亦可使用來自紫外線燈等光源之非雷射光進行。

【0242】 第三步驟中，在對分離後之半導體基板之表面噴塗洗淨劑組成物，或將分離後之半導體基板浸漬於洗淨劑組成物中進行洗淨後，通常進行使用溶劑之沖洗及乾燥。又，洗淨劑組成物可列舉如下。

【0243】 洗淨劑組成物，通常係含有鹽、及溶劑。

洗淨劑組成物之一理想例，可列舉含有四級銨鹽、及溶劑之洗淨劑組成物。

四級銨鹽，只要係由四級銨陽離子、及陰離子所構成，且係用於此種用途者則無特別限定。

此種四級銨陽離子，典型而言，可列舉四(烴)銨陽離子。另一方面，與其成對之陰離子，可列舉：氫氧離子(OH^-)；氟離子(F^-)、氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等鹵素離子；四氟硼酸離子(BF_4^-)；六氟磷酸離子(PF_6^-)等，但不限於此等。

【0244】 四級銨鹽，理想係含鹵素之四級銨鹽，更理想係含氟之四級銨鹽。

四級銨鹽中，鹵素原子可包含於陽離子中，亦可包含於陰離子中，惟理想

係包含於陰離子中。

【0245】 一理想態樣中，含氟之四級銨鹽係氟化四(烴)銨。

氟化四(烴)銨中之烴基之具體例，可列舉：碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 6~20 之芳基等。

一更理想之態樣中，氟化四(烴)銨係含有氟化四烷銨。

氟化四烷銨之具體例，可列舉：氟化四甲銨、氟化四乙銨、氟化四丙銨、氟化四丁銨(亦稱為四丁基氟化銨)等，但不限於此等。其中，理想係氟化四丁銨。

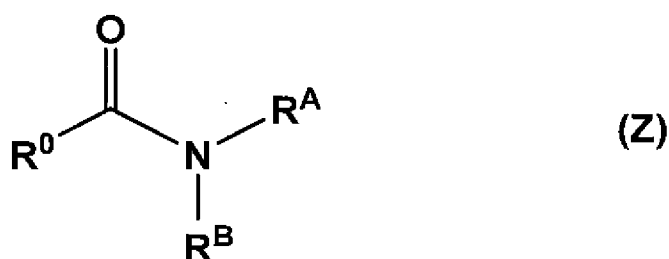
【0246】 氟化四(烴)銨等四級銨鹽亦可使用水合物。此外，氟化四(烴)銨等四級銨鹽，可單獨使用一種或組合使用二種以上。

四級銨鹽之量，只要可溶解於洗淨劑組成物所含之溶劑中則無特別限制，惟相對於洗淨劑組成物，通常為 0.1~30 質量%。

【0247】 洗淨劑組成物所含之溶劑，只要係用於此種用途、且可溶解四級銨鹽等鹽者則無特別限定，惟從再現性良好地獲得具有優異洗淨性之洗淨劑組成物之觀點、使四級銨鹽等鹽良好地溶解從而獲得均一性優異之洗淨劑組成物之觀點等而言，理想係洗淨劑組成物含有一種或二種以上之醯胺系溶劑。

【0248】 醯胺系溶劑之一理想例，可列舉式(Z)所表示之醯胺衍生物。

[化 33]



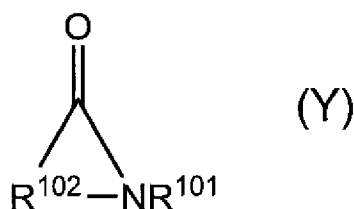
【0249】 式中， R^0 係表示乙基、丙基或異丙基，理想為乙基、異丙基，更理想為乙基。 R^A 及 R^B 係分別獨立地表示碳數 1~4 之烷基。碳數 1~4 之烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者，具體而言可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基等。此等中， R^A 及 R^B 理想係甲基或乙基，更理想係皆為甲基或乙基，更加理想係皆為甲基。

【0250】 式(Z)所表示之醯胺衍生物，可列舉：N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二乙基丙醯胺、N-乙基-N-甲基丙醯胺、N,N-二甲基丁醯胺、N,N-二乙基丁醯胺、N-乙基-N-甲基丁醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、N,N-二乙基異丁醯胺、N-乙基-N-甲基異丁醯胺等。尤其，此等中理想為 N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺，更理想為 N,N-二甲基丙醯胺。

【0251】 式(Z)所表示之醯胺衍生物，可藉由所對應之羧酸酯與胺之取代反應合成，亦可使用市售品。

【0252】 理想之醯胺系溶劑之另一例，可列舉式(Y)所表示之內醯胺化合物。

〔化 34〕



【0253】 式(Y)中， R^{101} 係表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； R^{102} 係表示碳數 1~6 之伸烷基。碳數 1~6 之烷基之具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基等；碳數 1~6 之伸烷基之具體例，可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲

基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等，但不限於此等。

【0254】 式(Y)所表示之內醯胺化合物之具體例，可列舉： α -內醯胺化合物、 β -內醯胺化合物、 γ -內醯胺化合物、 δ -內醯胺化合物等，此等可單獨使用一種或組合使用二種以上。

【0255】 一理想態樣中，式(Y)所表示之內醯胺化合物，係含有 1-烷基-2-吡咯烷酮(N-烷基- γ -丁內醯胺)；一更理想態樣中，係含有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)或 N-乙基吡咯烷酮(NEP)；一更加理想態樣中，係含有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

【0256】 洗淨劑組成物，亦可含有一種或二種以上與上述醯胺化合物不同之其他有機溶劑。

此種其他有機溶劑，只要係用於此種用途，且係與上述醯胺化合物具有相溶性之有機溶劑，則無特別限定。

理想之其他溶劑，可列舉：烷二醇二烷基醚、芳香族烴化合物、含環狀結構之醚化合物等，但不限於此等。

與上述醯胺化合物不同之其他有機溶劑之量，只要洗淨劑組成物所含之四級銨鹽不會析出或分離，且可與上述醯胺化合物均勻地混合，通常在洗淨劑組成物所含之溶劑中 95 質量%以下適宜決定。

又，洗淨劑組成物亦可含有水作為溶劑，惟從避免基板之腐蝕等之觀點等而言，通常係僅有意地使用有機溶劑作為溶劑。又，於此情形，並非連洗淨劑組成物中含有鹽之水合水或有機溶劑所含之微量之水的情形都予以否定。洗淨劑組成物之含水量，通常為 5 質量%以下。

【0257】 本發明之加工後之半導體基板之製造方法中，經第三步驟所製

造之加工後之半導體基板雖已藉由洗淨劑組成物良好地洗淨，惟使用除去膠帶等進一步洗淨加工後之半導體基板之表面亦無妨，如有需要，亦可使用除去膠帶等進一步洗淨表面。

【0258】 針對本發明之加工後之半導體基板之製造方法中有關上述步驟之構成要素及方法要素，只要在不脫離本發明之宗旨之範圍內，亦可進行各種變更。

本發明之加工後之半導體基板之製造方法，亦可包含上述步驟以外之步驟。

〔實施例〕

【0259】 以下列舉實施例更具體地說明本發明，惟本發明並不限於下述實施例。又，所使用之裝置如下。

【0260】 [裝置]

- (1)攪拌機：(股)新基製之自轉公轉攪拌機 ARE-500
- (2)真空貼合裝置：休斯微技術(股)製之 XBS300
- (3)薄膜應力測定裝置：東朋科技(股)之 FLX-3300-T
- (4)光學式膜厚計(膜厚測定)：Filmetrics(股)製之 F-50

【0261】 [1]接著劑組成物之調製

[比較例 1]

於自轉公轉攪拌機專用 600mL 攪拌容器中添加：作為聚矽氧烷(a1)之含乙炔基之 MQ 樹脂(瓦克化學公司製)54.4g、作為溶劑之對薄荷烷(日本萜類化學(Nippon Terpene Chemicals)(股)製)7.3g、作為第二溶劑之丙二醇 1-單甲醚 2-乙酸酯

(東京化成工業(股)製)3.1g、及作為交聯抑制劑之 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(東京化成工業(股)製)0.22g，並以自轉公轉攪拌機攪拌 5 分鐘，從而獲得混合物(I)。

於所獲得之混合物(I)中加入：作為聚矽氧烷(a2)之黏度 100mPa·s 之含 SiH 基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)8.3g、及作為聚矽氧烷(a1)之黏度 200mPa·s 之含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)24.5g，並以自轉公轉攪拌機進一步攪拌 5 分鐘，從而獲得混合物(II)。

於螺紋管 50mL 中放入作為(A2)之鉑觸媒(瓦克化學(股)製)0.44g 及作為聚矽氧烷(a1)之黏度 1000mPa·s 之含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)3.6g，並以自轉公轉攪拌機攪拌 5 分鐘，從而獲得混合物(III)。

於混合物(II)中加入 2.0g 之混合物(III)，並以自轉公轉攪拌機進一步攪拌 5 分鐘，再對所獲得之混合物以尼龍過濾器 300 網目進行過濾，從而獲得接著劑組成物。又，使用旋轉黏度計所測定之接著劑組成物之黏度為 700mPa·s。

【0262】 [實施例 1]

除了將比較例 1 中之 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(東京化成工業(股)製)0.22g 變更為 2,2'-聯吡啶(東京化成工業(股)製)0.22g 以外，以與比較例 1 相同之方式獲得接著劑組成物。

【0263】 [實施例 2]

除了將比較例 1 中之 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(東京化成工業(股)製)0.22g 變更為 4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶(東京化成工業(股)製)0.22g 以外，以與比較例 1 相同之方式獲得接著劑組成物。

【0264】 [實施例 3]

除了將比較例 1 中之 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(東京化成工業(股)製)0.22g 變

更為 5,5'-二甲基-2,2'-聯吡啶(東京化成工業(股)製)0.22g 以外，以與比較例 1 相同之方式獲得接著劑組成物。

【0265】 [實施例 4]

除了將比較例 1 中之 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(東京化成工業(股)製)0.22g 變更為 4,4'-二壬基-2,2'-聯吡啶(東京化成工業(股)製)0.22g 以外，以與比較例 1 相同之方式獲得接著劑組成物。

又，4,4'-二壬基-2,2'-聯吡啶中之壬基為正壬基。

【0266】 [實施例 5]

除了將比較例 1 中之 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(東京化成工業(股)製)0.22g 變更為三丁基膦(東京化成工業(股)製， $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$)0.22g 以外，以與比較例 1 相同之方式獲得接著劑組成物。

【0267】 [實施例 6]

除了將比較例 1 中之 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(東京化成工業(股)製)0.22g 變更為參(4-甲氧基苯基)膦(東京化成工業(股))0.22g 以外，以與比較例 1 相同之方式獲得接著劑組成物。

【0268】 [2]積層體之製造

[實施例]

將實施例 1 至 6 及比較例 1 所獲得之接著劑組成物旋轉塗布於作為裝置側基板之 300mm 之矽晶圓(厚度 775 μm)後，在加熱板上以 90°C 加熱 90 秒鐘，使最終所獲得之積層體中之膜厚為 30 μm ，從而於作為半導體基板之矽晶圓上形成接著劑塗布層。另一方面，載體側基板使用 300mm 之矽晶圓(厚度 775 μm)。

接著，使用貼合裝置，將二片矽晶圓以夾住接著劑塗布層之方式貼合後，

以 200°C 進行 10 分鐘之後加熱處理，藉此製作積層體。又，貼合係在溫度 23 °C、減壓度 1,500Pa 下進行。後加熱處理，係藉由使用加熱板從裝置側基板側對貼合後之積層體進行加熱而進行。

以薄膜應力測定裝置測定所獲得之積層體之翹曲。翹曲之測量，係測量貼合後之晶圓中從缺口至晶圓直徑之部分的高度方向之位移，並將其最大值與最小值之差定義為翹曲之值。晶圓直徑上之高度方向之測量係以 6mm 之寬度實施，且外周附近之兩端之 5mm 不包含在測定範圍內。翹曲之測定結果示於表 1。

【0269】〔表 1〕

組成物	交聯抑制劑	翹曲 [μm]
比較例 1	1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇	531
實施例 1	2,2'-聯吡啶	127
實施例 2	4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶	122
實施例 3	5,5'-二甲基-2,2'-聯吡啶	128
實施例 4	4,4'-二壬基-2,2'-聯吡啶	116
實施例 5	三丁基膦	95
實施例 6	參(4-甲氧基苯基)膦	117

【0270】由表 1 之結果可見，與使用比較例 1 所列舉之交聯抑制劑之情形相比，使用實施例 1 至 6 所使用之交聯抑制劑之情形下，貼合後之晶圓之翹曲之值大幅減少。此應是因為組成物之硬化速度受到交聯抑制劑控制，從而使最終所獲得之積層體之應力有所緩和。

【符號說明】

【0271】

1:半導體基板

2:接著層

3:支撐基板

4:剝離層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種積層體，其係具有半導體基板、支撐基板、及設於該半導體基板與該支撐基板之間之接著層；

該接著層，係由接著劑組成物之硬化物所形成；

該接著劑組成物，係含有具有與矽原子鍵結之碳數2~40之烯基的聚有機矽氧烷、具有Si-H基之聚有機矽氧烷、鉑族金屬系觸媒、及交聯抑制劑；

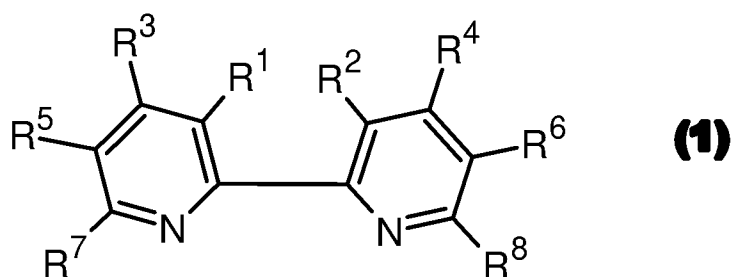
該交聯抑制劑，係含有含吡啶環之化合物、及含磷之有機化合物中至少任一者。

【請求項2】如請求項1所述之積層體，其中，

該含吡啶環之化合物，係含有下述式(1)所表示之化合物；

該含磷之有機化合物，係含有下述式(2)所表示之化合物；

〔化1〕



(該式(1)中，R¹及R²係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基，或者R¹及R²一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基、或形成-O-；

R³及R⁴係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

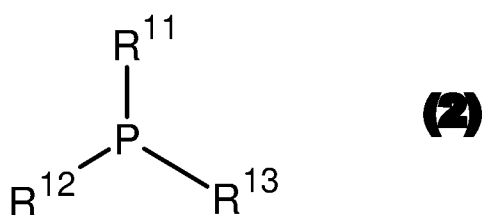
R⁵及R⁶係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

R⁷及R⁸係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

但 R^5 及 R^7 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基；

但 R^6 及 R^8 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基)

〔化2〕



(該式(2)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係分別獨立地表示可具有取代基之烴基)。

【請求項3】如請求項2所述之積層體，其中，該交聯抑制劑，係含有該式(1)所表示之化合物。

【請求項4】如請求項2所述之積層體，其中，該式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^7 、及 R^8 係表示氫原子； $R^3 \sim R^6$ 係分別獨立地表示氫原子、或烷基。

【請求項5】如請求項2所述之積層體，其中，該式(1)中之烷基之碳數，分別獨立地為1~12。

【請求項6】如請求項2所述之積層體，其中，該交聯抑制劑，係含有該式(2)所表示之化合物。

【請求項7】如請求項2所述之積層體，其中，該式(2)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係分別獨立地表示可具有取代基之烷基、或者表示可具有取代基之苯基。

【請求項8】如請求項7所述之積層體，其中，該式(2)中之烷基之碳數，分別獨立地為1~12。

【請求項9】一種加工後之半導體基板之製造方法，其係包含：

第一步驟，對如請求項1至8中任一項所述之積層體之該半導體基板進行加工；
及

第二步驟，將經該第一步驟加工之該半導體基板與該支撐基板分離。

【請求項10】一種接著劑組成物，其係具有半導體基板、支撐基板、及設於該半導體基板與該支撐基板之間之接著層之積層體中用於形成該接著層之接著劑組成物；且

其含有具有與矽原子鍵結之碳數2~40之烯基的聚有機矽氧烷、具有Si-H基之聚有機矽氧烷、鉑族金屬系觸媒、及交聯抑制劑；

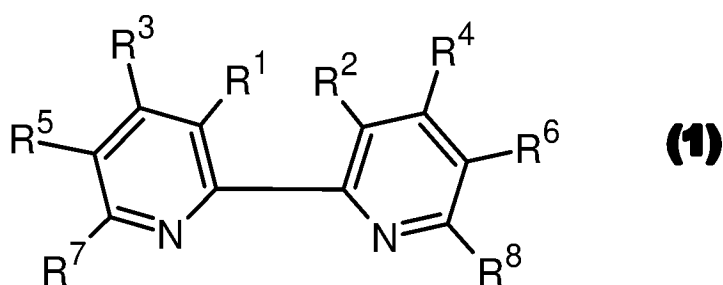
該交聯抑制劑，係含有含吡啶環之化合物、及含磷之有機化合物中至少任一者。

【請求項11】如請求項10所述之接著劑組成物，其中，

該含吡啶環之化合物，係含有下述式(1)所表示之化合物；

該含磷之有機化合物，係含有下述式(2)所表示之化合物；

〔化3〕



(該式(1)中，R¹及R²係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基，或者R¹及R²一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基、或形成-O-；

R³及R⁴係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

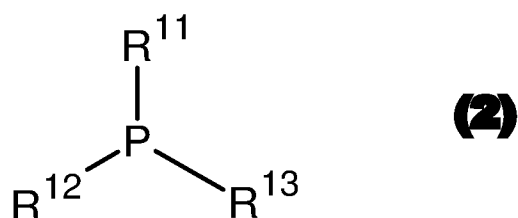
R^5 及 R^6 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

R^7 及 R^8 係分別獨立地表示氫原子、或可具有取代基之烷基；

但 R^5 及 R^7 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基；

但 R^6 及 R^8 ，代替上述定義，亦可一同形成可具有烷基之芳香族烴環且該烷基為可具有取代基之烷基)

〔化4〕



(該式(2)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係分別獨立地表示可具有取代基之烴基)。

【請求項12】如請求項11所述之接著劑組成物，其中，該交聯抑制劑，係含有該式(1)所表示之化合物。

【請求項13】如請求項11所述之接著劑組成物，其中，該式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^7 、及 R^8 係表示氫原子； $R^3 \sim R^6$ 係分別獨立地表示氫原子、或烷基。

【請求項14】如請求項11所述之接著劑組成物，其中，該式(1)中之烷基之碳數，分別獨立地為1~12。

【請求項15】如請求項11所述之接著劑組成物，其中，該交聯抑制劑，係含有該式(2)所表示之化合物。

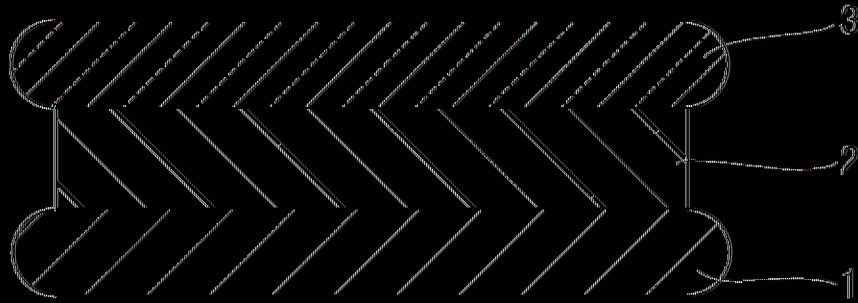
【請求項16】如請求項11所述之接著劑組成物，其中，該式(2)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係分別獨立地表示可具有取代基之烷基、或者表示可具有取代基之苯基。

【請求項17】如請求項16所述之接著劑組成物，其中，該式(2)中之烷基之碳數，分別獨立地為1~12。

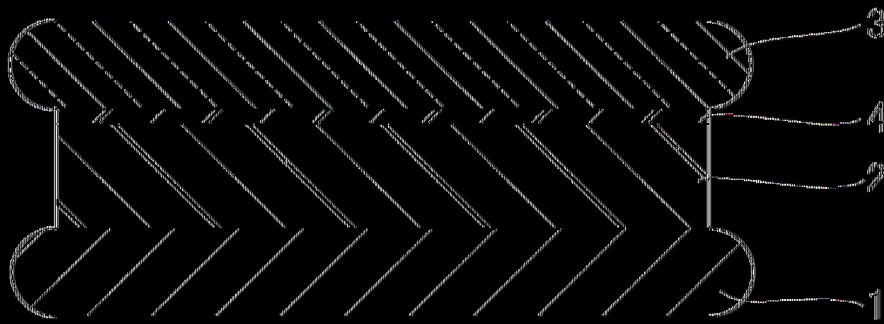
【請求項18】一種積層體之製造方法，其係包含：
於半導體基板上或支撐基板上塗布如請求項10至17中任一項所述之接著劑組成物，而形成接著劑塗布層之步驟；
將該半導體基板與該支撐基板經由該接著劑塗布層貼合之步驟；及
對該半導體基板、該接著劑塗布層、及該支撐基板進行加熱，由該接著劑塗布層形成接著層之步驟。

【請求項19】如請求項18所述之積層體之製造方法，其中，該加熱係從該半導體基板側、或該支撐基板側進行。

|(發明圖式)|



|(圖 1)|



|(圖 2)|