(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/017294 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 4/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068811

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 10 日(10.07.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-162420 2012 年 7 月 23 日(23.07.2012) JP
特願 2012-162431 2012 年 7 月 23 日(23.07.2012) JP
特願 2013-142537 2013 年 7 月 8 日(08.07.2013) JP
特願 2013-142538 2013 年 7 月 8 日(08.07.2013) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 小川 毅(OGAWA, Tsuyoshi); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 佐藤 公法(SATO, Kiminori); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 久保田 能徳(KUBOTA, Yoshinori); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山中 一広(YAMANAKA, Kazuhiro); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP).

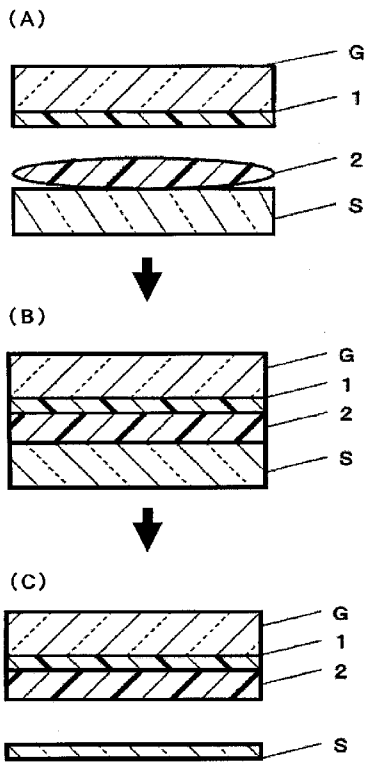
(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

[続葉有]

(54) **Title**: ADHESIVE COMPOSITION, BONDING METHOD THEREOF, AND SEPARATION METHOD AFTER BONDING

(54) 発明の名称 : 接着性組成物およびその接着方法、および接着後の剥離方法



(57) **Abstract**: This adhesive composition contains a siloxane compound having a photopolymerizable group, a photopolymerization initiator and a foaming agent. The photopolymerizable group of the siloxane compound is preferably a photopolymerizable group that contains at least one group selected from the group consisting of an acryloyl group, a methacryloyl group, a vinyl group, an epoxy group, an oxetane group and a vinyl ether group. Substrates can be bonded with each other by providing the adhesive composition between the substrates and curing the adhesive composition by light irradiation, thereby forming an adhesive layer between the substrates. Each substrate and the adhesive layer in the thus-obtained bonded material can be divided (separated) from each other by causing the foaming agent in the adhesive composition to foam by heating.

(57) 要約: 本発明の接着性組成物は、光重合性基を有するシロキサン化合物と、光重合開始剤と、発泡剤と、を含む。シロキサン化合物の光重合性基は、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタン基およびビニルエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を含む光重合性基であることが好ましい。該接着性組成物を基板間に設けて光照射により硬化させて接着剤層を形成し、基板同士を接着させることができる。得られた接着物は、加熱により接着性組成物中の発泡剤を発泡させて、基板と接着剤層を離間（剥離）させることができる。

WO 2014/017294 A1

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

接着性組成物およびその接着方法、および接着後の剥離方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着性組成物およびその接着方法、および接着後の剥離方法に関する。特に、集積回路（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔ、以下、ＩＣと呼ぶことがある）パターンが形成された半導体デバイス製造用の接着性組成物およびその接着方法、および接着後の剥離方法に関し、さらに、半導体チップを厚み方向に積層させて半導体デバイスの高集積化をはかる３次元実装技術に有用な接着性組成物およびその接着方法、および接着後の剥離方法に関する。特に好ましくは、積層する半導体チップ間を電気的に接続するためのシリコン貫通電極（Ｔｈｒｏｕｇｈ Ｓｉｌｉｃｏｎ Ｖｉａ、以下、ＴＳＶと呼ぶことがある）を用いた半導体デバイスの製造において、半導体チップが形成されたシリコン基板を研磨する際にシリコン基板を支持するためにガラス基板と貼り合わせる、接着性組成物およびその接着方法、および接着後の剥離方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスにおいて、ＩＣパターンを微細化することで、小型化、多機能化および高速化等の高性能化がなされてきた。しかしながら、ＩＣパターンの微細化は技術的限界が懸念されており、２次元配置の半導体チップを厚み方向へ積層させ３次元配置とし、半導体チップを３次元実装することで、微細化によらずに半導体デバイスの高集積化をはかる３次元実装技術が注目されており、例えば、非特許文献１に３次元Ｌａｒｇｅ Ｓｃａｌｅ Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ（以下、ＬＳＩと呼ぶことがある）実装のためのＴＳＶ技術の研究開発動向が報告されている。

[0003] ３次元実装において、ＬＳＩ等の集積度の高い半導体デバイスにおいては、複数の半導体チップを金属細線のワイヤボンディングによって電気的に接

続させて１つの半導体デバイスとしてパッケージングする、Ｓｙｓｔｅｍ ｉｎ Ｐａｃｋａｇｅ（以下、ＳｉＰと呼ぶことがある）と呼ばれる３次元実装技術が実用化されている。しかしながら、ＳｉＰによる半導体チップの３次元実装において、半導体チップの外側にワイヤボンディングを行うためのスペースが必要となる。スペースを必要とすることは、半導体チップの小型化に不利である。当該スペースをなくして、さらに集積度を高める技術として、半導体チップ内を縦方向に貫通したシリコン貫通電極（ＴＳＶ）を用いた３次元実装技術がある。

[0004] ＴＳＶを用いた３次元実装技術において、半導体チップを積層させた半導体デバイスにＴＳＶを得るための基板加工は、例えば、ＩＣパターンが形成されたシリコン基板に穴溝を掘る工程、次いでシリコン基板の裏面を薄く研磨し、穴溝が貫通した貫通孔を得る工程、その後、貫通孔を得たシリコン基板を貼り合わせ積層した半導体デバイスを得る工程を有する。その後、貫通孔にシリコン貫通電極（ＴＳＶ）を形成する。このうち、シリコン基板の裏面を薄く研磨し貫通孔を得る工程では、ＩＣパターンが形成されたシリコン基板を、サポート基板とよばれる支持体上に接着剤で貼りつけた状態で研磨する必要がある。サポート基板には、通常、入手しやすく安価なことよりガラス基板が用いられる。裏面を研磨し薄くなったシリコン基板を、サポート基板より取り外し積層させて、貫通孔にＴＳＶを加工して半導体チップが３次元実装される。このようして、ＩＣパターンを形成した半導体チップを積層させた半導体デバイスが得られる。

[0005] 前記工程で用いられる接着剤に要求される特性としては、シリコン基板とサポート基板を良好に接着させること、耐熱性があること、およびシリコン基板を研磨し穴溝加工部を貫通孔とした後に、シリコン基板からサポート基板を剥離させた後に、シリコン基板側に接着剤の付着した接着残渣がないこと、またはあったとしても容易に除去できることが挙げられる。この際、シリコン基板からサポート基板を剥離させる剥離方法は、簡便であることが好ましい。

[0006] 特許文献１～３に、ＴＳＶ形成に使用可能な接着剤が開示されている。

[0007] 例えば、特許文献１には、特定の熱可塑性組成物を溶媒に分散または溶解させたものであり、アクティブウエハをキャリアウエハまたは基板に接合して、その後の処理や取り扱い中にアクティブウエハまたはその活性部位を保護するのに有用である、接合用組成物の使用方法が開示される。接着性組成物は接合層を形成し、当該接合層は、耐薬品性および耐熱性を有するが、製造工程の適切な段階でウエハをスライドさせて離間させることができるように軟化させることができるとされる。離間（剥離）時には接着剤を高温で軟化させたまま、機械的な力で２枚の基板を剥離させ、最後にシリコン基板に付着した接着残渣を溶剤で洗浄している。

[0008] 特許文献２には、マレイミド基を有するモノマーを含んでいる単量体組成物を共重合してなるポリマーを主成分とする接着剤組成物であって、熱重合禁止剤をさらに含んでいることを特徴とする接着剤組成物が開示されており、剥離時に２枚の基板を有機溶剤へ浸漬させ、剥離すると同時に接着剤を溶解させている。

[0009] また、特許文献３には、逆に装着されたデバイスウエハをキャリヤー基板から分離する方法および装置が開示されている。本方法は、ウエハであるシリコン基板の外周部分のみに接着剤を使用し、シリコン基板の内側は接着力を発現しない樹脂を用い支持して、接着残渣が内側には発生しないようにしている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特表２０１０－５３１３８５号公報

特許文献2：特開２０１０－２４４３５号公報

特許文献3：特開２０１２－４５２２号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：吉永孝司、Science & Technology Trends, April, 2010, p.23～p.34

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 半導体デバイス製造時、特にＴＳＶ加工時に、シリコン基板をサポート基板に接着し、所定の加工後に剥離させた場合に、シリコン基板上に接着残渣が残り、接着残渣を除去する必要の生じることがあった。接着剤には、接着が迅速に行え、接着後の基板研磨等の機械的処理に耐える接着力および耐熱性、所定の加工後には容易に剥離可能なことが要求される。

[0013] 本発明は、上記要求を満たす接着性組成物およびその接着方法、および接着後の剥離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

[0014] 本発明は以下の発明１～６を含む。

[0015] ［発明１］

光重合性基を有するシロキサン化合物と、光重合開始剤と、発泡剤と、を含む、接着性組成物。

[0016] ［発明２］

光重合性基が、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタン基およびビニルエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を含む光重合性基である、発明１の接着性組成物。

[0017] ［発明３］

シロキサン化合物が、アルコキシシランの加水分解縮合物である、発明１または発明２の接着性組成物。

[0018] ［発明４］

シロキサン化合物が、かご型シルセスキオキサンである、発明１または発明２の接着性組成物。

[0019] ［発明５］

発明１～４の接着性組成物を基板間に挟み、接着性組成物に光を照射して接着性組成物を硬化させ基板同士を接着させる、接着方法。

[0020] ［発明６］

基板同士を接着させることが、シリコン基板とガラス基板を接着させることである、発明５の接着方法。

[0021] ［発明７］

光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物をガラス基板の接着面に塗布する工程を含む、発明５または発明６の接着方法。

[0022] ［発明８］

発明１～４の接着性組成物を用いて接着された基板を、加熱して剥離する、剥離方法。

[0023] 本発明の接着性組成物による接着は、光照射によって迅速に行うことができる。例えば、ガラス基板とシリコン基板の間に接着性組成物を配置させた後、ガラス基板側より光を照射し接着性組成物を硬化させることで、ガラス基板とシリコン基板を接着させる。本発明の接着性組成物により接着された接着物は、加熱することで接着性組成物中の発泡剤を発泡させて、シリコン基板と接着剤層を離間（剥離）させることが可能であり、剥離後に接着残渣がシリコン基板上に残らないという効果がある。また、本発明の接着性組成物は、接着後の基板研磨等の機械的処理に耐える接着力および耐熱性を有し、所定の加工後には容易に剥離可能である。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]ガラス基板とシリコン基板の接着および剥離工程の説明図であり、（Ａ）が接着前の概略図であり、（Ｂ）接着後の概略図であり、（Ｃ）剥離後の概略図である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の接着性組成物およびその使用方法、接着後の剥離方法は、光照射によって迅速な接着を行うことができ、接着後の基板研磨等に耐える接着力および耐熱性を有し、さらに不要時には剥離することができるので、例えば、半導体デバイス製造用途に適し、好ましくは半導体デバイス製造用の接着性組成物およびその接着方法、および接着後の剥離方法に採用される。さらに好ましくは、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を有する半導体デバイス製造用

の接着性組成物およびその使用方法、接着後の剥離方法に採用される。本発明の接着性組成物およびその使用方法、接着後の剥離方法について、以下に説明する。

[0026] １．接着性組成物

本発明の接着性組成物は、光重合性基を有するシロキサン化合物を含む。シロキサン化合物の光重合性基は、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタン基およびビニルエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を含む光重合性基であることが好ましい。また、本発明の接着性組成物は、光照射によって重合を開始するための光重合開始剤、および加熱により気体を発生する発泡剤を含む。尚、本発明によって、シロキサン化合物とは、珪素と酸素を骨格とする化合物で、シロキサン結合（－Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ－）を有するものであり、環状シロキサン化合物も含まれる。

[0027] 以下、本発明の接着性組成物の要素について、それぞれ説明する。

[0028] １－１．光重合性基を有するシロキサン化合物

１－１－１．光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物

光重合性基を有するシロキサン化合物として、従来知られているゾルゲル法によって製造することができ、原料化合物が入手しやすいことから、光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物が好適に用いられる。光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物とは、以下の一般式（１）または一般式（２）で表わされるアルコキシシランを、各々少なくとも１種類以上用い、加水分解縮合して得られる縮合物である。

[化1]

$$(R^1)_xSi(OR^2)_{4-x} \qquad (1)$$

（式（１）中、R^1はそれぞれ独立にメチル基またはフェニル基であり、R^2はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基であり、ｘは０～３の整数である。）

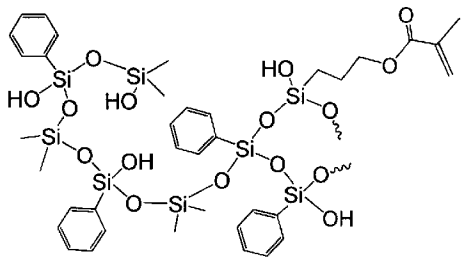
[化2]

$$(R^3)_xSi(OR^4)_{4-x} \qquad (2)$$

（式（２）中、R^3は光重合性基であり、R^4はそれぞれ独立にメチル基またはエチル基であり、R^3はそれぞれ独立にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタン基およびビニルエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基を含む光重合性基であり、ｘは１～３の整数である。）

[0029] 例えば、式（１）で表わされるアルコキシシランとしてのフェニルトリメトキシシラン（R^1＝フェニル基、R^2＝メチル基、ｘ＝１）またはジメチルジエトキシシラン（R^1＝メチル基、R^2＝エチル基、ｘ＝２）、および式（２）で表わされるアルコキシシランとしての３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（R^3＝プロピルメタクリレート基、R^4＝メチル基、ｘ＝１）から得られる加水分解縮合物は、以下に示した部分構造を有しているものと考えられる。尚、図中の波線は、その先も結合が連続していることを意味する。

[化3]

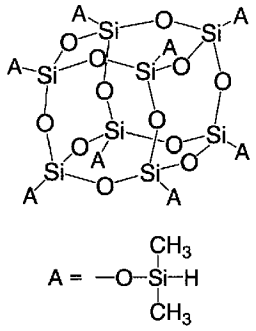


[0030] １－１－２．光重合基を有するかご型シルセスキオキサン

光重合性基を有するシロキサン化合物として、光重合基を有するかご型シルセスキオキサンもまた好適に用いられる。かご型シルセスキオキサンは、球状シリケート（Ｓｐｈｅｒｏｓｉｌｉｃａｔｅ）とも呼ばれる化合物である。光重合基を有するかご型シルセスキオキサンは、以下の構造を有するオクタ（ジメチルシリル）オクタシルセスキオキサンをヒドロシリル化反応さ

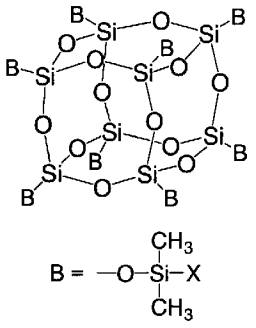
せるによって得ることができる。

[化4]



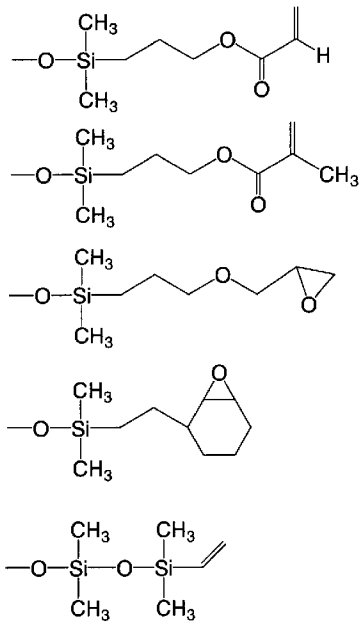
[0031] 光重合基を有するかご型シルセスキオキサンの一例として、以下の一般式で表わされるシロキサン化合物が挙げられる。

[化5]



光重合性基は基ＢのＸの部位に含まれている。光重合性基は、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタン基およびビニルエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を含む光重合性基であり、このような光重合性基を含む基Ｂとして、例えば以下の構造を有するものを例示することができる。

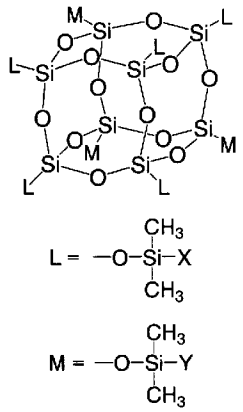
[化6]



これらの構造を有する光重合性のかご型シルセスキオキサンは室温で液体であり、本発明の接着性組成物として使用することができる。

[0032] 光重合基を有するかご型シルセスキオキサンの別の例としては、以下の一般式で表わされる化合物が挙げられる。

[化7]

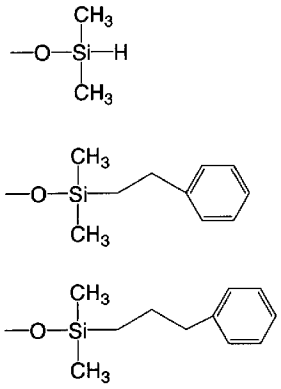


基Ｌは１個以上、８個以下であり、基Ｌと基Ｍの総和は８である。光重合性基は基ＬのＸ部分に含まれており、具体的には先述したアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタン基およびビニルエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を含む光重合性基である

。

基Ｍは光照射によってラジカル等を発生し化学変化する光重合開始剤に対して不活性な基であり、例えば、Ｙの部位に水素原子、または二重結合を含まない、アルキル基もしくはアリール基を含む基等が挙げることができる。このような基Ｍとして、例えば以下の構造を有するものを例示することができる。

[化8]



[0033] １－２．光重合開始剤

本発明の接着性組成物が含む光重合開始剤は、可視光または紫外光の照射により、ラジカルまたはカチオンを発生するものである。発生したラジカルまたはカチオンを開始点として、重合が開始し接着性組成物を高分子化し硬化させることで、基板等を接着することができる。

[0034] 光重合開始剤には、光ラジカル重合開始剤または光カチオン重合開始剤を用いることが好ましい。当該光重合性開始剤は、シロキサン化合物が含む光重合基の種類により選択される。重合性基がアクリロイル基、メタクリロイル基およびビニル基である場合は、光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましく、重合性基がエポキシ基、オキセタン基およびビニルエーテル基である場合は光カチオン重合開始剤を用いることが好ましい。

[0035] 光ラジカル重合開始剤には、分子内の結合が高エネルギー線の吸収によって開裂してラジカルを生成する分子内開裂型と、３級アミンやエーテル等の水素供与体を併用することによってラジカルを生成する水素引き抜き型等が

ある。本発明の接着性組成物において、光ラジカル重合開始剤は、光を吸収することでラジカルを発生し、前記の光重合性基を有するシロキサン化合物を重合することができればよい。

[0036] 例えば、分子内開裂型である２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名Ｄａｒｏｃｕｒ １１７３）は、光照射（特に波長２００ｎｍ以上、４２０ｎｍ以下の紫外線領域の光）によって、炭素－炭素結合が開裂することでラジカルを生成する。

[0037] また、水素引き抜き型としては、ベンゾフェノン、オルソベンゾイン安息香酸メチル、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルサルファイドまたはカンファーキノン等が、水素供与体との２分子反応によって、ラジカルを生成する。

[0038] これらのラジカルの作用によって、アクリロイル基、メタクリロイル基またはビニル基の二重結合が開裂して重合する。

[0039] その他、市販の光ラジカル重合開始剤を用いることができる。例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製の光ラジカル重合開始剤Ｄａｒｏｃｕｒシリーズから、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン（商品名、Ｄａｒｏｃｕｒ １１７３）、Ｄａｒｏｃｕｒ ＴＰＯまたはＩｒｇａｃｕｒｅシリーズから、２－ヒロドキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）－ベンジル］フェニル｝－２－メチル－プロパン－１－オン（商品名Ｉｒｇａｃｕｒｅ １２７）、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １８４）、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ２９５９）、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３６９、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３７９）、２－（ジメチルアミノ）－２－［（４－メチルフェニル）メチル］－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノ

ン（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ３７９ＥＧ）、オキシフェニル酢酸と２－［２－オキソ－２－フェニルアセトキシエトキシ］エチルエステルとオキシフェニル酢酸と２－（２－ヒドロキシエトキシ）エチルエステルの混合物（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ７５４）、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ９０７、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １７００、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １８００、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １８５０、Ｉｒｇａｃｕｒｅ １８７０）、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ８１９）、ビス（η５－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）－フェニル）チタニウム（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ７８４、Ｉｒｇａｃｕｒｅ ４２６５）を使用することができる。

[0040] 光カチオン重合開始剤は、高エネルギー線の照射によって、カチオン重合を開始させる酸触媒を発生させる化合物であり、特にオニウム塩の化学構造を有するものが保存安定性および耐熱性の面で有用である。

[0041] 市販の光カチオン重合開始剤としては、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート（みどり化学株式会社製、商品名ＴＰＳ１０３）またはビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート（みどり化学株式会社製、商品名ＢＢＩ－１０３）を挙げることができる。

[0042] 本発明の接着性組成物において、光重合開始剤の光の吸収効率を向上させる目的で、光増感剤を添加することもできる。光増感剤として、例えばアントラセン、２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセンまたは２－イソプロピルチオキサントンを使用することができる。また市販の増感剤として、日本化薬株式会社製、商品名、ＫＡＹＡＣＵＲＥ ＤＥＴＸ－Ｓを挙げることができる。

[0043] １－３．発泡剤

本発明の接着性組成物には、加熱により気体を発生する発泡剤を用いるこ

とが好ましい。当該発泡剤には、加熱によって化学構造が変わり気体を発生する化合物、吸着成分が脱離して気体を発生する化合物、または、熱的に不安定な化学結合を有し加熱により分解して気体を発生する有機化合物が挙げられる。所望の発泡温度を有する発泡剤を選択することで、基板が剥離する際の温度を、所望の温度に調整できる。特に、ＴＳＶ用貫通孔の加工において本発明の接着性組成物により接着してなるサポート基板からシリコン基板が、自発的に剥離する際の温度を、所望の温度に調整できる。

[0044] 加熱によって化学構造が変わり発泡する発泡剤は、有機化合物と無機化合物とに分けられる。有機化合物の例としては、約２４５℃で窒素およびアンモニア等を発生するヒドラゾジカルボンアミド（三協化成株式会社製、商品名セルマイク１４２）、２００℃近傍で窒素および二酸化炭素等を発生するアゾジカルボンアミド（三協化成株式会社製、商品名セルマイクＣＥ）、２００℃近傍で窒素等を発生するＮ、Ｎ’－ジニトロソペンタメチレンテトラミン（永和化成工業株式会社製、商品名セルラーＤ）、１６０℃近傍で窒素等を発生する４、４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）（永和化成工業株式会社製、商品名ネオセルボン）を挙げることができる。無機化合物の例としては、１４０℃以上で二酸化炭素を発生する炭酸水素ナトリウムが挙げられる。また市販の発泡剤として、３２５℃近傍で窒素を発生する永和化成工業株式会社製、商品名セルテトラＢＨＴ－２ＮＨ３、または３５０℃近傍で窒素を発生する永和化成工業株式会社製、商品名セルテトラＢＨＴ－ＰＩＰＥを挙げることができる。

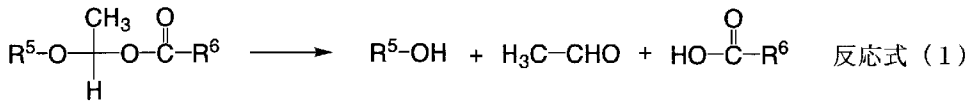
[0045] また、発泡剤に、アルコキシシランの加水分解縮合物を使用することもできる。当該加水分解縮合物は、組成中に未反応のシラノール基（Ｓｉ－ＯＨ）が多数存在していることから、加熱による脱水縮合反応によって、水が発生する。水の沸点（１００℃）以上に加熱すると、水が蒸発し水蒸気となるため、加水分解縮合物は発泡剤として機能し得る。

[0046] 加熱によって吸着成分が脱離して気体を発生する化合物としては、例えば、約３００℃で吸着水を分離し水蒸気を発生するホウ酸亜鉛（早川商事株式

会社製、商品名ＦｉｒｅＢｒｅａｋ ＺＢ）が挙げられ発泡剤として使用することができる。

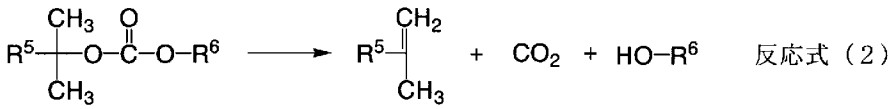
[0047] 熱的に不安定な化学結合を有し加熱により分解して気体を発生する有機化合物には、ヘミアセタール結合、３級カーボネート結合、３級カルボキシレート結合、アセタール結合またはスルホン酸エステルを有する化合物が挙げられる。これらの結合を有する有機化合物は、所定の温度で熱分解することから、その熱分解生成物を発泡剤として使用することができる。当該有機化合物とは、例えば、以下に示す反応式（１）～（５）に従って、熱分解する有機化合物である。尚、R^5、R^6は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を示す。

[化9]



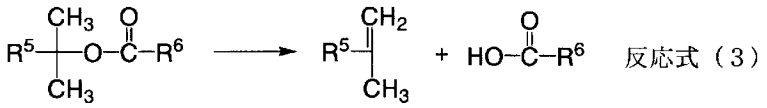
反応式（１）

[化10]



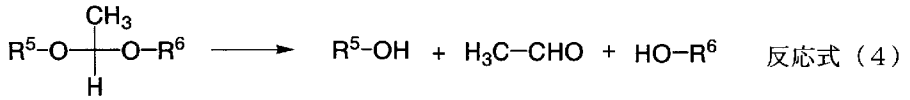
反応式（２）

[化11]



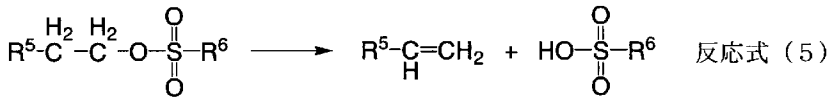
反応式（３）

[化12]



反応式（４）

[化13]



[0048] １－４．その他、添加物

本発明の接着性組成物に、シリコン基板と接着性組成物の接着力を向上させる等、接着力を制御する目的で、極性基を有する化合物を添加しても良い。例えば、メタクリル酸（２－ヒドロキシエチル）、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製、商品名ビスコート＃３００）、エポキシアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製、商品名ビスコート＃５４０）、トリ（２－アクリロイルオキシエチル）ホスフェート（大阪有機化学工業株式会社製、商品名ビスコート３ＰＡ）またはビス（２－メタクリロイルオキシエチル）リン酸エステル（日本化薬株式会社製、商品名ＫＡＹＡＭＥＲ ＰＭ－２）等の極性基を有する化合物を添加することで、より強固な接着が可能になる。

[0049] 当該化合物は、接着性組成物の全質量に対して、１質量％以上、４０質量％以下で添加することが好ましい。１質量％より少ないと接着力を向上させる効果がなく、４０質量％を超えて加える必要はなく、光重合性基を有するシロキサン化合物、光重合開始剤、発泡剤の作用を阻害する虞がある。

[0050] １－５．接着性組成物の組成比

本発明の接着性組成物は、光重合性基を有するシロキサン化合物、光重合開始剤および発泡剤を含有しており、質量比で表して、アルコキシシランの光重合性基を有する加水分解縮合物、光重合開始剤および発泡剤が、加水分解縮合物：光重合開始剤：発泡剤＝５０質量％～９８％質量：１質量％～１０質量％：１質量％～質量４９％の範囲内であることが好ましい。この範囲外では接着力が弱い、発泡し過ぎる等の不具合を生じやすい。

[0051] ２．接着方法

本発明の接着性組成物の用途として、基板同士を接着させる接着方法が挙

げられる。当該接着方法をＴＳＶによる３次元実装技術における貫通孔加工用いる場合、接着させる基板同士とはＩＣパターン加工のためのシリコン基板と、シリコン基板を研磨する際の支えのためのサポート基板であり、サポート基板には入手しやすく安価なガラス基板を用いることが好ましい。これら基板間に配置された接着性組成物に光を照射して接着性組成物を硬化させ、基板同士を接着させることが好ましい。この際、接着性組成物との接着強度を向上させるために、ガラス基板の接着面に光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物を予め塗布してあることが好ましい。

[0052] 以下、図１を用いて、ＴＳＶによる半導体チップの３次元実装技術における、本発明の接着性組成物を用いた接着方法を説明するが、本発明の接着性組成物を用いた接着方法の実施形態は図１に限定されるものではない。

[0053] 図１は、ガラス基板とシリコン基板の接着および剥離工程の説明図であり、（Ａ）が接着前の概略図であり、（Ｂ）が接着後の概略図であり、（Ｃ）が剥離後の概略図である。ＴＳＶによる半導体チップの３次元実装技術における、本発明の接着性組成物を用いた接着方法の好ましい実施形態は、図１（Ａ）に示すように、光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物をあらかじめ片面に塗布し塗布層１としたサポート基板としてのガラス基板Ｇの塗布面と、本発明の接着性組成物の塗布層（以下、接着性組成物層と呼ぶ）２を有するシリコン基板Ｓを重ね合わせ、図１（Ｂ）に示す積層状態とした後、塗布層１および接着性組成物２に光を照射して、ガラス基板Ｇとシリコン基板Ｓを接着する接着方法である。尚、接着において、ガラス基板Ｇとおよびシリコン基板Ｓの表面は清浄であることが好ましい。

[0054] ２－１．サポート基板

ＴＳＶによる３次元実装技術において、シリコン基板Ｓと貼り合わせるためのサポート基板は、通常、ガラス基板または石英等を用いる。ガラスの種類としては、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラスまたは石英のいずれを使用してもよい。半導体チップを浸す可能性のあるアルカリ分を含まず、半導体製造における使用実績があること、価格が安いこと

等を考慮すると、無アルカリガラスの使用が好ましい。

[0055] ２－２．予備接着工程［予めガラス基板に塗布層を形成する工程］

ＴＳＶによる３次元実装技術においては、図１に示すように、本発明の接着剤組成物により接着する際に、サポート基板、例えば、ガラス基板Ｇに、光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物を有機溶剤に溶解させたキャスト溶液を予め塗布した、塗布層１を形成することが好ましい。さらに、塗布後、加熱して塗布層１から有機溶剤を除去し、そのまま当該縮合物を硬化させることで、ガラス基板Ｇの表面に塗布層１を形成することが好ましい。

[0056] 光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物としては、前述の一般式（１）または一般式（２）で表わされるアルコキシシランから得られる加水分解縮合物を用いることができる。その際の光重合性基は、接着性組成物層２中に含まれる光重合性基と同一、もしくは類似の光重合性基であることが好ましい。例えば、その後のガラス基板Ｇとシリコン基板Ｓの接着に使用する、接着性組成物中２に重合性基としてメタクリロイル基が含まれる場合、ガラス基板に予め塗布し塗布層１に用いる、光重合性基を有する前記アルコキシシランの加水分解縮合物には、メタクリロイル基またはアクリロイル基を含むことが好ましい。このように光重合性基に同一、もしくは類似の光重合性基を用いることで、予め光重合性基を有する前記アルコキシシランの加水分解縮合物を塗布してなるガラス基板上の塗布層１と本発明の接着性組成物を塗布してなるシリコン基板の接着性組成物層２に化学結合を形成させ、より強固に接着させることが可能となる。前記塗布層１は多数のシラノール基を有しており、ガラス表面と極めて強固に接着し、接着性組成物層２と化学結合する。具体的には、ガラス基板表面のシラノール基（－ＳｉＯＨ）に、重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物に含まれるシラノール基が結合し強い接着が得られる。

[0057] 塗布層１を形成する際、ガラス基板Ｇの表面を親水化した後、前記キャスト溶液をガラス基板Ｇに塗布することが好ましい。尚、ガラス基板Ｇ表面を

親水化する方法はどのような方法を用いてもよいが、例えば、セリアによるガラス基板Ｇ表面の湿式研磨、紫外光（ＵＶ）照射、オゾンまたは酸素プラズマ接触によるガラス基板Ｇ表面の有機物を分解させる乾式処理、濃硫酸と３０質量％濃度の過酸化水素水を質量比で３：１になるように混合させた溶液でガラス基板Ｇ表面を清浄化するピラニア処理が挙げられ、親水化処理ができれば、いずれの方法を用いてもよい。

[0058] ガラス基板Ｇに塗布層１を形成する際に、キャスト液に用いる有機溶剤としては、加水分解縮合物を溶解させることができる有機溶剤であれば、特に限定はされない。例えばプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（Ｐｒｏｐｙｌｅｎｅ Ｇｌｙｃｏｌ Ｍｅｔｈｙｌ Ｅｔｈｅｒ Ａｃｅｔａｔｅ；以下、ＰＧＭＥＡと呼ぶことがある）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（Ｐｒｏｐｙｌｅｎｅ Ｇｌｙｃｏｌ Ｍｏｎｏｍｅｔｈｙｌ Ｅｔｈｅｒ；以下、ＰＧＭＥと呼ぶことがある。）等が挙げられる。塗布の方法としては、ガラス基板Ｇ上に平坦な薄膜が形成できる方法であればよく、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法またはスリットコート法が挙げられる。これらの方法の中で、半導体プロセスで一般的に使用され、塗布面に良好な平坦性が得られるスピンコート法を用いることが好ましい。塗布層１の厚みは特に限定されないが、スピンコート法で成膜する場合、膜厚０．５μｍ～３μｍの膜が形成しやすく好ましい。

[0059] 尚、キャスト溶液中に光重合開始剤を添加することもでき、接着時の紫外線照射によって、塗布層１と接着性組成物層２の間で、より広範囲に化学結合の形成が行われ、強固な接着が期待でき、光重合開始剤を添加することが好ましい。

[0060] ２－３．接着工程

ガラス基板Ｇの塗布面に本発明の接着性組成物を塗布し接着性組成物層２を設ける際の塗布方法には、スピンコート法、ロールコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法またはインクジェット法が挙げられる。

[0061] 図１に示すように、シリコン基板Ｓとガラス基板Ｇの間に接着性組成物層

２を配し、接着性組成物層２の反対側であるガラス基板Ｇの裏面側より、光を照射させることで接着を行う。接着性組成物層２は、光の照射を行うことで、光重合開始剤の作用により重合反応が進行硬化し、シリコン基板Ｓとガラス基板Ｇとが接着する。

[0062] その際、光の波長は光重合開始剤の吸収波長を考慮して選択すればよく、特に限定されるものではないが、光源である発光装置の価格および入手の容易さ等を考慮すると、好ましくは波長２００ｎｍ以上、４７０ｎｍ以下の光が使いやすい。例えば光重合開始剤に２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社、商品名、Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３）を用いた場合は、波長４２０ｎｍ以下の紫外線を選択すればよい。好ましくは、波長２００ｎｍ以上、４２０ｎｍ以下の紫外線が使いやすく、これらの波長域の紫外線の光源には、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンフラッシュランプまたは紫外発光ダイオード（ＬＥＤ）が挙げられる。或いは光重合開始剤にビス(２,４，６－トリメチルベンゾイル)－フェニルフォスフィンオキサイド（商品名、Ｉｒｇａｃｕｒｅ８１９）を用いた場合は、光重合開始剤の吸収が長波長側にも存在することから、上記の紫外線の他に、４７０ｎｍの青色ＬＥＤ等の光を用いる事もできる。前述のようにガラス基板Ｇには、接着強度を上げるための塗布層１を、予め設けることが好ましい。

[0063] 本発明の接着性組成物を用いれば、ＴＳＶ加工時にシリコン基板Ｓとサポート基板としてのガラス基板Ｇを接着させる場合、ガラス基板Ｇの裏面側より接着性組成物層２に対して光を照射することで、接着性組成物層２を硬化させて接着できるため、室温（２０℃）にてシリコン基板Ｓとガラス基板Ｇを迅速に接着することが可能である。

[0064] ３．剥離方法

本発明の接着性組成物およびそれを用いた接着方法による接着部位は、加熱することで発泡し、剥離することができる。本剥離は、接着性組成物に含

まれる発泡剤の作用による。

本発明の剥離方法は、本発明の接着性組成物を用いて、シリコン基板Ｓとガラス基板Ｇを接着させた後、加熱してシリコン基板Ｓとガラス基板Ｇを剥離する剥離方法である。本発明の接着性組成物は発泡剤を含んでおり、加熱により接着性組成物層２中の発泡剤が発泡することにより、シリコン基板Ｓとガラス基板Ｇが剥離する。

[0065] ３．剥離方法

本発明の接着性組成物による接着部位は、加熱により剥離することができる。すなわち、本発明の接着性組成物を用いて接着させたシリコン基板Ｓとガラス基板Ｇの剥離方法は、接着部位の加熱を特徴とする。本発明の接着性組成物は発泡剤を含んでおり、加熱により接着性組成物層２中の発泡剤が発泡することにより、シリコン基板Ｓとガラス基板Ｇが剥離する。

[0066] 具体的には、図１（Ｃ）に示すように、光照射により硬化した接着性組成物層２中の発泡剤が加熱されることで発泡し、シリコン基板Ｓと接着性組成物層２の間で剥がれて、シリコン基板Ｓとガラス基板Ｇが自発的に剥離する。その際、シリコン基板Ｓ側には接着性組成物の残渣が残らないため、シリコン基板Ｓを洗浄する必要はない。このことは、ガラス基板Ｇと塗布層１との接着力、および塗布層１と接着性組成物層２の結合が、接着性組成物層２とシリコン基板Ｓの接着力より強いことによる。表面にシラノール基を多数有するガラス基板Ｇに比べ、シリコン基板Ｓ表面はシラノール基がないか、または少ない。

[0067] 例えば、ＴＳＶの３次元実装等のためには、シリコン基板Ｓとガラス基板Ｇが接着した状態で、ホットプレートまたはオーブン等を用いて、発泡剤が発泡開始する温度以上に加熱し、本発明の接着性組成物層２を発泡させて、ガラス基板Ｇとシリコン基板Ｓを剥離する。例えば、発泡剤にヒドラゾジカルボンアミド（発泡温度：２４５℃）を使用した場合、剥離温度は、その発泡温度をやや上回る温度が好ましく、具体的には２６０℃が好ましい。発泡剤が発泡することによって、シリコン基板Ｓとガラス基板Ｇが自発的に剥離

する。接着性組成物層２の残渣はシリコン基板Ｓ側には残らず、すべてガラス基板Ｇ側へ付着する。

[0068] 上記理由により、剥離は接着性組成物層２とシリコン基板Ｓの間で選択的に生じ、接着性組成物層２の残渣はシリコン基板Ｓ側に付着しない。

[0069] ４．本発明の接着性組成物の積層半導体への応用

本発明の接着性組成物はＴＳＶによる半導体チップの３次元実装技術に有用であり、本発明の接着性組成物によるＴＳＶによる３次元実装技術は、次世代のマイクロプロセッサー等のロジック半導体、Ｄｙｎａｍｉｃ Ｒａｎｄｏｍ Ａｃｃｅｓｓ Ｍｅｍｏｒｙ（ＤＲＡＭ）等の揮発性メモリー、フラッシュメモリー、またはＭｉｃｒｏ Ｅｌｅｃｔｒｏ Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ Ｓｙｓｔｅｍｓ（ＭＥＭＳ）への応用が考えられる。

実施例

[0070] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0071] 始めに、ガラス基板Ｇに塗布層１を設けるためのアルコキシシランの光重合基を有する加水分解縮合物を合成した。続いて、それをプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）へ溶解させ、キャスト溶液を調整した後、ガラス基板Ｇに無アルカリガラスを用いその表面を塗布した。

[0072] 次に接着性組成物として、以下の３種類の接着性組成物を調整した。実施例１においては、シロキサン化合物として、アルコキシシランの光重合性基を有する加水分解縮合物を用い、そこに光重合開始剤を添加することで接着性組成物２とした。尚、実施例１における発泡剤は、アルコキシシランの光重合性基を有する加水分解縮合物とした。実施例２においては、シロキサン化合物として、光重合性基を有するかご型シルセスキオキサンを合成し、そこへ光重合開始剤、所定の温度で発泡する発泡剤を添加して接着性組成物とし、シリコン基板Ｓへ塗布して接着性組成物層２を得た。実施例３においては、実施例２の接着性組成物中に、無アルカリガラス基板Ｇとシリコン基板Ｓの接着強度を上げるための極性基を有する化合物を添加した。

[0073] 得られた接着性組成物を用いて接着性組成物層２を得、無アルカリガラス基板Ｇとシリコン基板Ｓを紫外線照射にて接着し、その後、加熱によって剥離させた。剥離後のシリコン基板Ｓの表面を目視で観察し、接着性組成物層２の残渣が付着していない結果を良好と判断した。

[0074] 比較例１として、本発明の範疇にない発泡剤を含まない接着性組成物を評価した。次いで、参考例１として、ガラス基板に塗布層１を設けない接着方法を評価した。参考例２として、ガラス基板のセリア研磨を行わない接着方法を評価した。

[0075] 以下、各実施例、比較例、参考例について詳細に説明する。

[0076] ［実施例１］

＜光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物の合成＞

ジムロートと撹拌翼を具備した２Ｌフラスコ内にフェニルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名 ＫＢＭ－１０３）１４０．４０ｇ、ジメチルジエトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名 ＫＢＥ－２２）１３１．１４ｇ、３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（東京化成株式会社製）４８．５６ｇ、イソプロピルアルコール２１３．３２ｇ、水１６０．９６ｇ、酢酸０．１０ｇを採取した後、オイルバスにて９０℃まで昇温した状態で、撹拌速度２００ｒｐｍにて６時間撹拌し反応させた。室温（２０℃）にした後、イソプロピルエーテル４００ｍｌ、水４００ｍｌを加えて、分液ロートにて有機層を分取した。硫酸マグネシウムを用いて脱水した後、エバポレーターにて有機溶媒を留去して、無色透明の固形物を１７０．６８ｇを得た。このようにして光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物を得た。次いで、当該縮合物をＰＧＭＥＡへ溶解させ、縮合物濃度３３質量％のキャスト溶液とした。

[0077] ＜ガラス基板への塗布＞

直径１００ミリ、厚み１．１ミリの無アルカリガラス基板Ｇ（コーニング株式会社製、品名７０５９）の表面を酸化セリウムの微粒子（アルドリッチ株式会社製）で研磨した。続いて上記キャスト液を、スピンコーターを用い

て、無アルカリガラス基板Ｇ表面に１０００ｒｐｍで１０秒間スピンコートした。次いで、２００℃のホットプレート上にて約２０分間加熱乾燥させて、無アルカリガラス基板Ｇの表面に塗布層１を形成した。触針式表面形状測定器（米国Ｖｅｅｃｏ製、形式 Ｄｅｋｔａｋ８）によって塗布層１の厚みを測定したところ、０．７μｍであった。

[0078] ＜接着性組成物の調製＞

前記合成のアルコキシシランの光重合性基を有する加水分解縮合物を１．００ｇ、光ラジカル重合開始剤として、チバ・スペシャリテイ・ケミカルズ株式会社製、商品名Ｄａｃｏｃｕｒ １１７３を０．０２ｇ秤量し、混合させて接着性組成物を得た。尚、当該アルコキシシランの光重合性基を有する加水分解縮合物は、発泡剤としても代用した。

[0079] ＜シリコン基板とガラス基板の接着および剥離評価＞

直径１００ミリのシリコン基板Ｓに前記接着性組成物を０．６ｇスピンコーターで塗布し接着性組成物層２を形成した。次いで、図１（Ｂ）に示すように、このシリコン基板Ｓを、塗布層１と接着性組成物層２が接するように、無アルカリガラス基板Ｇと重ね合わせた。紫外線を、無アルカリガラス基板Ｇから見て、接着性組成物層２の反対側より紫外線照射機（ＨＯＹＡ－ＳＣＨＯＴＴ製、商品名、ＵＶ ＬＩＧＨＴ ＳＯＵＲＣＥ ＥＸ２５０）で紫外線を３０秒間照射して、塗布層１と接着性組成物層２を硬化させ、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇを接着した。次いで、接着したシリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇを、ホットプレートを用いて、室温（２０℃）から１８０℃まで昇温させたところ、１８０℃に到達後、接着性組成物層２中の発泡剤が発泡開始し、２０秒後に、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇが剥離した。剥離はシリコン基板Ｓと接着性組成物層２の間で起こり、接着性組成物層２の残渣はガラス基板Ｇのみに付着しており、シリコン基板Ｓへの残留付着は認められなかった。このことは、剥離は接着性組成物層２とシリコン基板Ｓの間で選択的に生じたことによる。

[0080] ［実施例２］

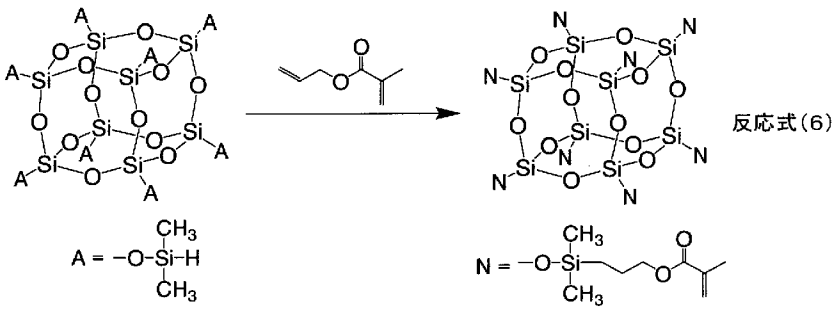
＜ガラス基板への塗布＞

実施例１と同様のキャスト液及び無アルカリガラス基板Ｇを用い、実施例１と同様の手順により無アルカリガラス基板Ｇの表面に塗布層１を形成した。

[0081] ＜光重合性基を有するかご型シルセスキオキサンの合成＞

接着性組成物の要素として、実施例１における光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物の替わりに、メタクリロイル基を有するかご型シルセスキオキサンを以下の反応式（６）にしたがって合成した。具体的には、２００ｍｌナスフラスコ内にオクタ（ジメチルシリル）オクタシルセスキオキサン（米国ハイブリッドプラスチックス社、商品名ＳＨ１３１０）１０．２６ｇ、メタクリル酸アリル１０．８１ｇ（東京化成株式会社製）、トルエン１００ｍｌ、白金触媒として１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン白金（０）錯体のキシレン溶液（白金濃度、２質量％）（アルドリッチ株式会社）３０ｍｇを採取した後、室温（２０℃）で終夜（２４ｈｒ）撹拌した。その後、エバポレーターでトルエンと未反応のメタクリル酸アリルを除去し、光重合性かご型シルセスキオキサンを薄黄色の液体として、１７．６ｇを得た。

[化14]



[0082] ＜接着性組成物の調製＞

上記光重合性かご型シルセスキオキサンから分取した１．０３ｇに、光ラジカル重合開始剤（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名、Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３）０．０２ｇ、発泡剤として炭酸水素ナトリウム

（和光純薬株式会社製）０．２６ｇ加え、接着性組成物を得た。

[0083] ＜シリコン基板とガラス基板の接着および剥離評価＞

直径１００ミリのシリコン基板Ｓ上に前記接着性組成物０．６ｇをスピンコーターで塗布し接着性組成物層２を形成した。このシリコン基板Ｓを、実施例１と同様に、塗布層１と接着性組成物層２が接するように無アルカリガラス基板Ｇに重ねた。次いで、無アルカリガラス基板Ｇから見て、接着性組成物層２の反対側より紫外線照射機（ＨＯＹＡ－ＳＣＨＯＴＴ製、商品名、ＵＶ ＬＩＧＨＴ ＳＯＵＲＣＥ ＥＸ２５０）で紫外線を３０秒間照射して、塗布層１と接着性組成物層２を硬化させ、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇを接着させた。続いてホットプレートにて室温（２０℃）から１６０℃まで昇温させた。１６０℃に到達後、接着性組成物層２中の発泡剤が発泡開始し、約１分後にシリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇが自発的に剥離した。剥離はシリコン基板Ｓと接着性組成物層２の間で起こり、接着性組成物層２の残渣はガラス基板Ｇのみに付着しており、シリコン基板Ｓへの残留付着は認められなかった。このことは、剥離は接着性組成物層２とシリコン基板Ｓの間で選択的に生じたことによる。

[0084] ［実施例３］

＜ガラス基板への塗布＞

実施例１、２と同様のキャスト液及び無アルカリガラス基板Ｇを用い、実施例１、２と同様の手順により無アルカリガラス基板Ｇの表面に塗布層１を形成した。

[0085] ＜接着性組成物の調製＞

無アルカリガラス基板Ｇとシリコン基板Ｓの接着強度を上げるための極性基を有する化合物である、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製、商品名 ビスコート＃３００）を、前記光重合性シルセスキオキサンに対して２０質量％添加し、さらに発泡剤を炭酸水素ナトリウムからヒドラゾジカルボンアミドに変更した以外は、実施例２と同様に接着性樹脂を得た。

[0086] ＜シリコン基板とガラス基板の接着および剥離評価＞

実施例１と同様にして、シリコン基板Ｓに接着性組成物を０．６ｇ塗布し、無アルカリガラス基板Ｇと重ね合わせ、紫外線を３０秒間照射して、接着させた。続いて剥離を行うため、ホットプレートを用いて、室温（２０℃）から２６０℃まで昇温させた。２６０℃に到達後、接着性組成物層２中の発泡剤が発泡開始し、約４０秒後に、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇが剥離した。剥離はシリコン基板Ｓと接着性組成物層２の間で起こり、接着性組成物層２の残渣はガラス基板Ｇのみに付着しており、シリコン基板Ｓへの残留付着は認められなかった。このことは、剥離は接着性組成物層２とシリコン基板Ｓの間で選択的に生じたことによる。

[0087] 以上、実施例１～３によって、本発明の接着性組成物が、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇを接着させるのに有効に作用し、接着性組成物に含まれる発泡剤が所定の温度で発泡し、シリコン基板Ｓに接着性組成物層２の残渣を残すことなく、シリコン基板Ｓと接着性組成物層２が剥離できることを確かめた。

[0088] ［比較例１］

接着性組成物中に発泡剤を添加しない以外は、実施例３と同様に行った。詳しくは、実施例３と同様の手順で、シリコン基板Ｓの接着面に接着性組成物０．６ｇをスピンコーターにて塗布し接着性組成物層２を設け、塗布層１を設けた無アルカリガラス基板Ｇと貼り合わせた。実施例３と同様の手順で、紫外線を３０秒間照射して、シリコン基板Ｓと無アルカリ基板Ｇを接着させた後、ホットプレートにて室温から１６０℃まで昇温させた。しかしながら、発泡剤が添加されていないため、１６０℃においても剥離しなかった。さらにホットプレートの温度を上げたところ、３２０℃においても、剥離しなかった。３２０℃において、接着性組成物層２に白濁が認められ、接着性組成物層２に変質が生じていた。このように接着性組成物中に発泡剤を添加しない場合、剥離の駆動力に発泡を用いることが出来ないため、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇを自発的に剥離させることはできなかった。

[0089] ［参考例１］

無アルカリガラス基板Ｇに塗布層１を設けず、セリアによる研磨のみで表面処理した無アルカリガラス基板Ｇを使用した以外は、実施例１と同様に行った。詳しくは、実施例１と同様の手順で、シリコン基板Ｓの接着面に接着性組成物０．６ｇをスピンコーターにて塗布し接着性組成物層２を設け、塗布層１を設けていない無アルカリガラス基板Ｇと貼り合わせた。実施例１～３と同様の手順で、紫外線を３０秒間照射して、シリコン基板Ｓと無アルカリ基板Ｇを接着させた後、ホットプレートにて室温から１６０℃まで昇温させた。１６０℃に到達後、約１分後に、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇが剥離した。接着残渣はシリコン基板Ｓとガラス基板Ｇの両方に付着しており、良好な結果は得られなかった。このように無アルカリガラス基板Ｇに塗布層１を設けない場合、アルカリガラス基板Ｇと接着性組成物層２の接着力が低下し、シリコン基板Ｓにも接着残渣が観測された。

[0090] ［参考例２］

接着面のセリア研磨を行わずに塗布層１を設けた無アルカリガラスＧを使用した以外は、実施例１と同様に行った。詳しくは、実施例１と同様の手順で、シリコン基板Ｓの接着面に接着性組成物０．６ｇをスピンコーターにて塗布し接着性組成物層２を設け、塗布層１を設けた無アルカリガラス基板Ｇと貼り合わせた。実施例１と同様の手順で、紫外線を３０秒間照射して、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇを接着させた後、ホットプレートにて室温から１６０℃まで昇温させた。１６０℃に到達後、約１分後に、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板が剥離した。接着残渣はシリコン基板とガラス基板の両方に付着しており、良好な結果は得られなかった。このように無アルカリガラス基板Ｇにセリア研磨処理を行わない場合、アルカリガラス基板Ｇと塗布層１の接着力が低下し、シリコン基板Ｓにも接着残渣が観測された。

[0091] ［評価結果］

表１に実施例１～３の結果を、表２に比較例１、参考例１、２の結果を纏

めた。

[0092] [表1]

		実施例１	実施例２	実施例３
接着性組成物	シロキサン化合物	アルコキシシランの加水分解縮合物	かご型シルセスキオキサン	かご型シルセスキオキサン
	光重合開始剤	Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３	Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３	Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３
	発泡剤	アルコキシシランの加水分解縮合物	炭酸水素ナトリウム	ヒドラゾジカルボンアミド
	その他の化合物	無し	無し	ペンタエリスリトールトリアクリレート
ガラス基板表面の処理	セリア研磨	有り	有り	有り
	加水分解縮合物によるコーティング	有り	有り	有り
剥離後の結果	剥離した温度	１８０℃	１６０℃	２６０℃
	シリコン基板上への接着残渣の有無	無し	無し	無し

[0093] 表１に示すように、実施例１～３においては、無アルカリガラス基板Ｇをセリア研磨した後、加水分解縮合物で塗布した。無アルカリガラス基板Ｇの当該塗布面とシリコン基板Ｓとを、本発明の接着性組成物で接着させた後、発泡剤の作用によって、剥離させた実験の結果である。何れの結果においても所望の温度で剥離し、シリコン基板Ｓに接着残渣は認められず、良好な結果であった。

[0094] [表2]

		比較例１	参考例１	参考例２
接着性組成物	シロキサン化合物	かご型シルセスキオキサン	かご型シルセスキオキサン	かご型シルセスキオキサン
	光重合開始剤	Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３	Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３	Ｄａｒｏｃｕｒ１１７３
	発泡剤	無し	炭酸水素ナトリウム	炭酸水素ナトリウム
	その他の化合物	ペンタエリスリトールトリアクリレート	無し	無し
ガラス基板表面の処理	セリア研磨	有り	有り	無し
	加水分解縮合物によるコーティング	有り	無し	有り
剥離後の結果	剥離した温度	剥離できず	１６０℃	１６０℃
	シリコン基板上への接着残渣の有無	剥離できず	有り	有り

[0095] 表２において、比較例１に発泡剤を用いなかった場合の実験結果、参考例１に加水分解縮合物による塗布を行わなかった場合の実験結果、参考例２にアルカリガラスＧ接着面のセリア研磨を行わなかった場合の実験結果を示す。比較例1の発泡剤を用いなかった場合、シリコン基板Ｓと無アルカリガラス基板Ｇは加熱しても剥離しなかった。参考例１の加水分解縮合物による塗布を行わなかった場合、および参考例２の無アルカリガラスＧ接着面のセリア研磨を行わなかった場合、ともにシリコン基板Ｓに接着残渣が認められ、所望の結果が得られなかった。

符号の説明

[0096] Ｇ ガラス基板

Ｓ シリコン基板

１ 塗布層

２ 接着性組成物層（接着性組成物）

請求の範囲

［請求項1］ 光重合性基を有するシロキサン化合物と、光重合開始剤と、発泡剤と、を含む、接着性組成物。

［請求項2］ 光重合性基が、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタン基およびビニルエーテル基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基を含む光重合性基である、請求項１に記載の接着性組成物。

［請求項3］ シロキサン化合物が、アルコキシシランの加水分解縮合物である、請求項１または請求項２に記載の接着性組成物。

［請求項4］ シロキサン化合物が、かご型シルセスキオキサンである、請求項１または請求項２に記載の接着性組成物。

［請求項5］ 請求項１乃至４の何れか一項に記載の接着性組成物を基板間に挟み、接着性組成物に光を照射して接着性組成物を硬化させ基板同士を接着させる、接着方法。

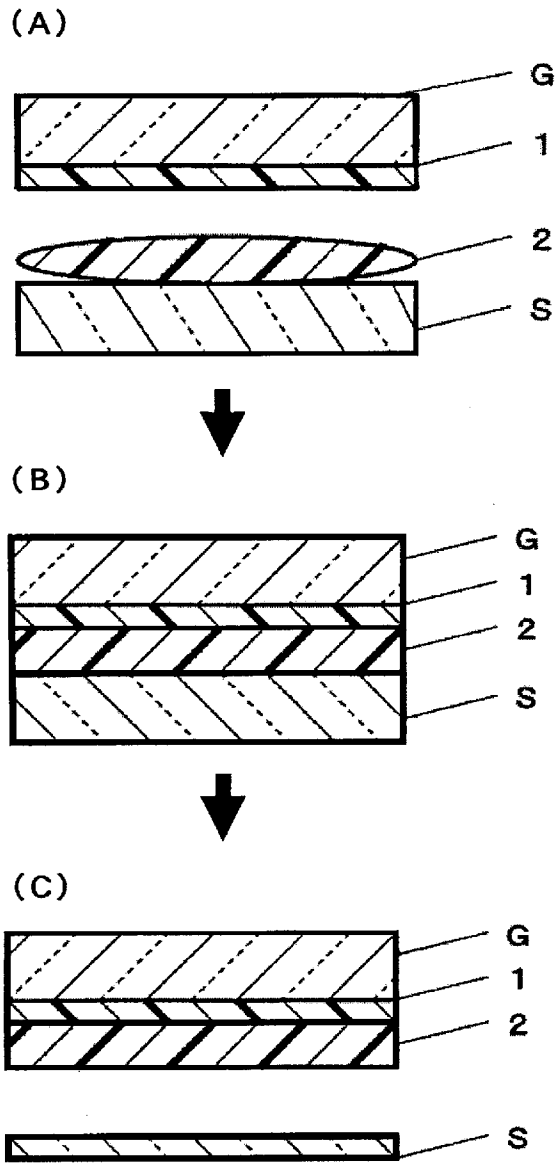
［請求項6］ 基板同士を接着させることが、シリコン基板とガラス基板を接着させることである、請求項５に記載の接着方法。

［請求項7］ 光重合性基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物をガラス基板の接着面に塗布する工程を含む、請求項５または請求項６に記載の接着方法。

［請求項8］ 請求項１乃至４の何れか一項に記載の接着性組成物を用いて接着された基板を、加熱して剥離する、剥離方法。

WO 2014/017294 PCT/JP2013/068811

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/068811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J4/00(2006.01)i, *C09J5/00*(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i, *H01L21/304*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09J1/00-201/10, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-129026 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 08 May 2003 (08.05.2003), claims; paragraphs [0014], [0019] to [0021] (Family: none)	1-3,5-8
Y	JP 57-153066 A (Dentsply International Inc.), 21 September 1982 (21.09.1982), claims & US 4504231 A & EP 58514 A1 & AU 8039382 A & BR 8200862 A	1-3,5-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 September, 2013 (24.09.13)	08 October, 2013 (08.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/068811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-168452 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims; paragraphs [0001], [0002], [0012], [0030], [0037] to [0044] (Family: none)	1-8
Y	JP 2010-180384 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 August 2010 (19.08.2010), claims; paragraphs [0016] to [0019], [0033] (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-226650 A (Nitto Denko Corp.), 21 August 2001 (21.08.2001), claims; paragraphs [0013], [0038] to [0039] & US 2001/0019765 A1 & EP 1126001 A2 & DE 60102949 T & TW 546361 B & KR 10-2001-0082644 A & CN 1312347 A & SG 94755 A	1-8
Y	JP 2003-147282 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), claims & US 2004/0261943 A1 & WO 2003/042318 A1 & DE 10297454 T & KR 10-2005-0044473 A & CN 1585810 A	1-8
Y	JP 2004-066749 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims; paragraphs [0010], [0047] to [0049], [0058] (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-187973 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 July 2002 (05.07.2002), claims; paragraphs [0014], [0015] (Family: none)	1-8
A	JP 2009-215377 A (Nagase Chemtex Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６８８１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J4/00(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J1/00-201/10, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2003-129026 A（日本板硝子株式会社）2003.05.08, 特許請求の範囲、【0014】【0019】-【0021】 （ファミリーなし）	1-3,5-8
Y	JP 57-153066 A（デントスプライ・インターナショナル・インコーポレイテツド）1982.09.21, 特許請求の範囲 &US 4504231 A　&EP 58514 A1　&AU 8039382 A &BR 8200862 A	1-3,5-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０９．２０１３	０８．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　９１５８
澤村　茂実
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2010-168452 A (新日鐵化学株式会社) 2010.08.05, 特許請求の範囲、【0001】【0002】【0012】【0030】【0037】-【0044】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2010-180384 A (昭和電工株式会社) 2010.08.19, 特許請求の範囲、【0016】-【0019】【0033】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-226650 A (日東電工株式会社) 2001.08.21, 特許請求の範囲、【0013】【0038】-【0039】 &US 2001/0019765 A1　&EP 1126001 A2　&DE 60102949 T &TW 546361 B　&KR 10-2001-0082644 A　& CN 1312347 A &SG 94755 A	1-8
Y	JP 2003-147282 A (積水化学工業株式会社) 2003.05.21, 特許請求の範囲 &US 2004/0261943 A1　&WO 2003/042318 A1　&DE 10297454 T &KR 10-2005-0044473 A　&CN 1585810 A	1-8
Y	JP 2004-066749 A (松下電工株式会社) 2004.03.04, 特許請求の範囲、【0010】【0047】-【0049】【0058】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-187973 A (住友化学工業株式会社) 2002.07.05, 特許請求の範囲、【0014】【0015】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-215377 A (ナガセケムテックス株式会社) 2009.09.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8