

(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
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190702 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 183/04 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009178

(22) 国際出願日: 2024年3月8日(08.03.2024)

(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 2023-037813 2023年3月10日(10.03.2023) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 武藤 光夫 (MUTO Mitsuo); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 菅生 道博 (SUGO Michihiro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (YOSHIMIYA Mikio et al.); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号 第一下谷ビル8F 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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))

(54) Title: TEMPORARY ADHESIVE FOR WAFER PROCESSING, WAFER LAMINATE, AND METHOD FOR PRODUCING THIN WAFER

(54) 発明の名称: ウエハ加工用仮接着剤、ウエハ積層体及び薄型ウエハの製造方法

(57) Abstract: The present invention is a temporary adhesive for wafer processing for temporarily bonding a wafer to a support, said temporary adhesive for wafer processing being composed of a curable silicone resin composition that can be cured by means of a hydrosilylation reaction. The curable silicone resin composition contains a phenolic antioxidant not containing either of a phosphorus atom and a sulfur atom. In this way, a temporary adhesive for wafer processing is provided that has sufficient substrate-holding properties after wafer bonding, even when using a heavily stepped substrate, and has excellent wafer processing tolerance thereafter, excellent wafer releasability and particularly thermal stability of the wafer releasability after processing, and excellent cleaning removability after release. Also provided are a wafer laminate and a method for producing a thin wafer.

(57) 要約: 本発明は、ウエハを支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着剤であって、前記ウエハ加工用仮接着剤は、ヒドロシリル化反応により硬化が可能な硬化性シリコン樹脂組成物からなるものであり、前記硬化性シリコン樹脂組成物は、リン原子及び硫黄原子を含まないフェノール系酸化防止剤を含むものであるウエハ加工用仮接着剤である。これにより、高段差基板を用いた場合でもウエハ接合後の基板保持性が十分にあり、その後のウエハ加工耐性にも優れ、加工後のウエハ剥離性、特にウエハ剥離性の熱安定性に優れ、かつ剥離後の洗浄除去性にも優れるウエハ加工用仮接着剤、ウエハ積層体及び薄型ウエハの製造方法が提供される。



WO 2024/190702 A1

明 細 書

発明の名称：

ウエハ加工用仮接着剤、ウエハ積層体及び薄型ウエハの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ウエハ加工用仮接着剤、ウエハ積層体及び薄型ウエハの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 3次元の半導体実装は、より一層の高密度、大容量化を実現するために必須となってきている。3次元実装技術とは、1つの半導体チップを薄型化し、更にこれをシリコン貫通電極（TSV：through silicon via）によって結線しながら多層に積層していく半導体作製技術である。これを実現するためには、半導体回路を形成した基板を回路非形成面（「裏面」ともいう。）研削によって薄型化し、更に裏面にTSVを含む電極形成を行う工程が必要である。従来、シリコン基板の裏面研削工程では、研削面の反対側に裏面保護テープを貼り、研削時のウエハ破損を防いでいる。しかし、このテープは有機樹脂フィルムを支持基材に用いており、柔軟性がある反面、強度や耐熱性が不十分であり、TSV形成工程や裏面での配線層形成工程を行うには適しない。

[0003] そこで、半導体基板をシリコン、ガラス等の支持体に接着剤層を介して接合することによって、裏面研削、TSVや裏面電極形成の工程に十分耐え得るシステムが提案されている。このとき重要なのが、基板を支持体に接合する際の接着剤層である。これは基板を支持体に隙間なく接合でき、後の工程に耐えるだけの十分な耐久性が必要で、更に最後に薄型ウエハを支持体から簡便に剥離できることが必要である。このように、最後に剥離することから、本明細書では、この接着剤層を仮接着剤層ともいう。

[0004] これまでに公知の仮接着剤層とその剥離方法としては、光吸収性物質を含む接着剤に高強度の光を照射し、接着剤層を分解することによって支持体が

ら接着剤層を剥離する技術（特許文献1）、及び、熱溶融性の炭化水素系化合物を接着剤に用い、加熱溶融状態で接合・剥離を行う技術（特許文献2）が提案されている。前者の技術はレーザ等の高価な装置が必要であり、かつ基板1枚あたりの処理時間が長くなるなどの問題があった。また後者の技術は加熱だけで制御するため簡便である反面、200℃を超える高温での熱安定性が不十分であるため、適用範囲は狭かった。更にこれらの仮接着剤層では、高段差基板の均一な膜厚形成と、支持体への完全接着にも適さなかった。

[0005] また、シリコン粘着剤を仮接着剤層に用いる技術が提案されている。これは、付加硬化型のシリコン粘着剤を用いて基板を支持体に接着し、剥離の際にはシリコン樹脂を溶解あるいは分解するような薬剤に浸漬して基板を支持体から分離するものである（特許文献3）。そのため、剥離に非常に長時間を要し、実際の製造プロセスへの適用は困難であった。また剥離後、基板上に残渣として残ったシリコン粘着剤を洗浄するのにも長時間が必要となり、洗浄除去性という点からも課題を有していた。

[0006] 上記課題に対し、無官能性ポリオルガノシロキサンを含む硬化性シリコン組成物を仮接着剤層に用いる技術が従来公知である（特許文献4、5）。この組成物によると、基板と支持体とを仮接着剤層を介して接合することで、基板の加工に耐えうる基板－仮接着剤層間の密着性が得られる一方、基板から支持体を剥離する際には、仮接着剤層は選択的に支持体側に接着した状態で剥離可能なため、剥離後、基板上には仮接着剤層がほとんど残らない。これによって、剥離後の基板の洗浄除去性は大幅に改善可能となり、上記、剥離性と洗浄除去性の両方の課題を満足することが可能となった。

[0007] しかし、基板と支持体とを接合後、剥離前の基板加工プロセスにおいて、空气中で200℃を超える高温に長時間曝された場合、空气中の酸素によって仮接着剤層のシリコンが酸化劣化を起し、特に接合基板の外周部付近において基板と仮接着剤層が接着してしまうという問題が発生した。これは、剥離後の基板上に仮接着剤層の一部が残ってしまう（糊残りが発生する）

異常や、薄化された基板で、剥離時に基板が割れてしまう異常に繋がるため、早急な解決が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-64040号公報
特許文献2：特開2006-328104号公報
特許文献3：米国特許第7541264号明細書
特許文献4：国際公開第WO2021/112070号
特許文献5：国際公開第WO2021/220929号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、前記課題に鑑みなされたもので、高段差基板を用いた場合でも接合後の基板保持性が十分にあり、ウエハ裏面研削工程、TSV形成工程、ウエハ裏面配線工程に対する工程適合性が高く、かつ接合後に空气中で高温かつ長時間の熱プロセスを経た後であっても剥離工程における剥離が容易であり、また剥離後の基板の残渣洗浄性にも優れる等、薄型ウエハの生産性向上に繋がるウエハ加工用仮接着剤、ウエハ積層体、及びこれを使用する薄型ウエハの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決するために、本発明では、ウエハを支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着剤であって、前記ウエハ加工用仮接着剤は、ヒドロシリル化反応により硬化が可能な硬化性シリコーン樹脂組成物からなるものであり、前記硬化性シリコーン樹脂組成物は、リン原子及び硫黄原子を含まないフェノール系酸化防止剤を含むものであることを特徴とするウエハ加工用仮接着剤を提供する。
- [0011] 本発明のウエハ加工用仮接着剤であれば、高段差基板を用いた場合でも接合後の基板保持性が十分にあり、ウエハ裏面研削工程、TSV形成工程

、ウエハ裏面配線工程に対する工程適合性が高いものとする事ができる。
また、このようなウエハ加工用仮接着剤は、接合後に空気中で高温かつ長時間の熱プロセスを経た後であっても剥離工程における剥離が容易であり、また剥離後の基板の残渣洗浄性にも優れる等、薄型ウエハの生産性向上に繋がる。

- [0012] また、本発明では、前記硬化性シリコーン樹脂組成物が、
- (A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、
 - (B) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子（SiH基）を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：(A)成分中のアルケニル基の合計に対する(B)成分中のSiH基の合計が、モル比で0.3～1.0となる量、
 - (C) 無官能性オルガノポリシロキサン：0.1～200質量部、
 - (D) ヒドロシリル化反応触媒：(A)、(B)及び(C)成分の合計質量に対し、金属原子量換算で0.1～5,000ppm、並びに、
 - (E) 前記フェノール系酸化防止剤：(A)、(B)及び(C)成分の合計質量に対し、1～100,000ppm
- を含むものであることが好ましい。
- [0013] 本発明のウエハ加工用仮接着剤では、より具体的には、硬化性シリコーン樹脂組成物がこれらの成分を含むものとする事ができる。
- [0014] このとき、前記(B)成分の量が、(A)成分中のアルケニル基の合計に対する(B)成分中のSiH基の合計が、モル比で0.3～5.0となる量であることがさらに好ましい。
- [0015] また、前記硬化性シリコーン樹脂組成物が、光及び／又は加熱によって硬化可能なものであることが好ましい。
- [0016] このように、硬化性シリコーン樹脂組成物を、光及び／又は加熱によって硬化可能なものとする事により、より簡便で効果的に硬化可能とすることができ。

- [0017] また、前記（E）成分のフェノール系酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であることが好ましい。
- [0018] このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤は、酸化防止効果が得られやすく好ましい。
- [0019] また、前記（C）成分の無官能性オルガノポリシロキサンがジメチルポリシロキサンであり、該（C）成分の30質量%トルエン溶液の25℃における粘度が、100～500,000 mPa・sであることが好ましい。
- [0020] このような粘度の範囲であれば、適切な分子量を有しているため、シリコーン樹脂組成物を加熱硬化させる際に揮発して効果が得られにくくなってしまったり、CVD等のウエハ熱プロセスにおいてウエハ割れを引き起こしたりすることがなく、作業性や塗工性も良好であるため好ましい。
- [0021] また、前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物が、更に（F）成分としてヒドロシリル化反応制御剤を前記（A）、（B）及び（C）成分の合計質量に対し、0.001～10質量部含むことが好ましい。
- [0022] このような（F）成分の含有量をこの範囲とすることにより、組成物の使用可能時間が長く、長期保存安定性が得られ、硬化性や作業性が良好である。
- [0023] また、前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化後、25℃でのシリコン基板に対する25mm幅の試験片の180°ピール剥離力が2gf以上100gf以下であることが好ましい。
- [0024] このようなピール剥離力の範囲とすることにより、ウエハ研削時にウエハのズレが生じる恐れがなく、また剥離が容易になる。
- [0025] また、前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化後、25℃での貯蔵弾性率が1,000Pa以上1,000MPa以下であることが好ましい。
- [0026] 硬化後にこのような貯蔵弾性率を有する硬化性シリコーン樹脂組成物であれば、ウエハ研削時にウエハのズレが生じる恐れがなく、またウエハへの熱

プロセス時にも安定である。

[0027] また、前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物を前記ウエハに塗布して積層体を作製することで、該積層体を剥離する際の剥離界面が、前記ウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と前記ウエハの界面となるようにコントロールすることが可能なものであることが好ましい。

[0028] また、前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物を前記支持体に塗布して積層体を作製することで、該積層体を剥離する際の剥離界面が、前記ウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と前記支持体の界面となるようにコントロールすることが可能なものであることが好ましい。

[0029] また、本発明は、(a) 表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハの前記回路形成面を、上記のいずれかのウエハ加工用仮接着剤を用いて支持体に剥離可能に接着し、ウエハ積層体を形成する工程と、
(b) 前記仮接着剤を硬化させる工程と、
(c) 前記ウエハ積層体のウエハの回路非形成面を研削又は研磨する工程と、
(d) 前記ウエハの回路非形成面に加工を施す工程と、
(e) 前記加工を施したウエハを前記支持体から剥離する工程とを含む薄型ウエハの製造方法を提供する。

[0030] このような薄型ウエハの製造方法であれば、仮接着材層を使用して貫通電極構造や、 bumps 接続構造を有する薄型ウエハを、容易に製造することができる。

[0031] また、本発明は、支持体と、該支持体の上に積層された上記のいずれかのウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と、表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハとを備えるウエハ積層体であって、前記仮接着剤層が、前記ウエハの表面に剥離可能に接着されたものであるウエハ積層体を提供する。

[0032] このようなウエハ積層体であれば、基板と支持体の剥離性が安定し、特に接合後に200℃以上の高温で長時間曝された場合であっても基板を容易に支持体から剥離することが可能となる。そのため、幅広い半導体成膜プロセスに適用でき、CVD（化学気相成長）耐性にも優れ、また、段差を有するウエハに対しても、膜厚均一性の高い仮接着剤層を形成でき、割れやすい薄型ウエハを容易に製造することが可能となる。また、仮接着剤が、支持体と選択的に接着可能なため、剥離後、基板上には仮接着剤由来の残渣が残らず、その後の洗浄除去性にも優れる。

発明の効果

[0033] 本発明のウエハ加工用仮接着剤は、酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物を使用することで樹脂の耐熱性を向上させることができる。それによって基板と支持体の剥離性が安定し、特に接合後に200℃以上の高温で長時間曝された場合であっても基板を容易に支持体から剥離することが可能となる。そのため、幅広い半導体成膜プロセスに適用でき、CVD（化学気相成長）耐性にも優れ、また、段差を有するウエハに対しても、膜厚均一性の高い仮接着剤層を形成でき、割れやすい薄型ウエハを容易に製造することが可能となる。また、本発明の仮接着剤は、支持体と選択的に接着可能なため、剥離後、基板上には仮接着剤由来の残渣が残らず、その後の洗浄除去性にも優れる。本発明の薄型ウエハの製造方法によれば、貫通電極構造や、バンプ接続構造を有する薄型ウエハを容易に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、リン原子、硫黄原子を含まないフェノール系酸化防止剤を含むヒドロシリル化反応により硬化が可能な硬化性シリコーン樹脂組成物を仮接着剤に使用することで前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0035] すなわち、本発明のウエハ加工用仮接着剤は、ウエハを支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着剤であって、前記ウエハ加工用仮接着剤は、ヒドロシリル化反応により硬化が可能な硬化性シリコーン樹脂組成物からなる

ものであり、前記硬化性シリコーン樹脂組成物は、リン原子及び硫黄原子を含まないフェノール系酸化防止剤を含むものであることを特徴とするウエハ加工用仮接着剤である。

[0036] [ウエハ加工用仮接着剤]

本発明のウエハ加工用仮接着剤は、上記のように、酸化防止剤含む硬化性シリコーン樹脂組成物からなるものである。段差を有するシリコンウエハ等への適用性から、良好なスピコート性を有するシリコーン樹脂組成物がウエハ加工用仮接着剤として好適に使用される。

[0037] このような硬化性シリコーン樹脂組成物としては、例えば、下記 (A) ~ (E) 成分を含むものであることが好ましい。ここで、使用する (D) 成分のヒドロシリル化反応触媒によって熱及び／又は光で硬化可能な組成物とすることができる。

(A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：
100質量部、

(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子 (SiH基) を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：(A) 成分中のアルケニル基の合計に対する (B) 成分中のSiH基の合計が、モル比で0.3~1.0となる量、

(C) 無官能性オルガノポリシロキサン：0.1~200質量部、

(D) 前記フェノール系ヒドロシリル化反応触媒：(A)、(B) 及び (C) 成分の合計質量に対し、金属原子量換算で0.1~5,000ppm、並びに、

(E) 酸化防止剤：(A)、(B) 及び (C) 成分の合計質量に対し、1~100,000ppm

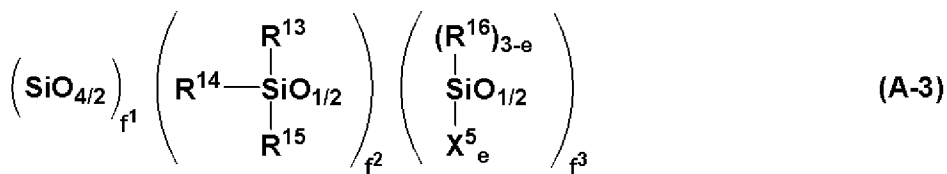
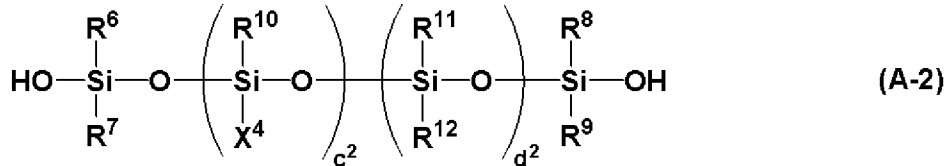
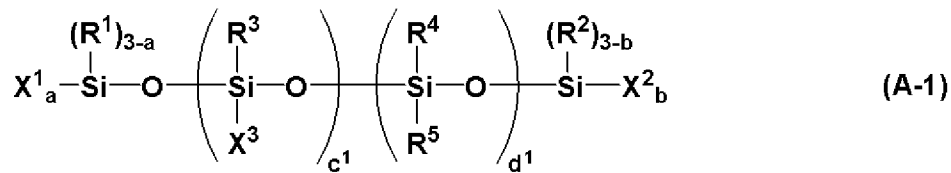
[0038] [(A) 成分]

(A) 成分は、1分子中に2個以上のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(A) 成分としては、1分子中に2個以上のアルケニル基を含む直鎖状又は分岐状のジオルガノポリシロキサン、1分子中に2個以

上のアルケニル基を含み、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位で表されるシロキサン単位（Q単位）を有する三次元網目構造のオルガノポリシロキサン等が挙げられる。これらのうち、アルケニル基含有率が0.6～9モル%である、ジオルガノポリシロキサン又は三次元網目構造のオルガノポリシロキサンが好ましい。なお、本発明においてアルケニル基含有率とは、全シロキサン単位中のアルケニル基を含有するシロキサン単位の割合である。

[0039] このようなオルガノポリシロキサンとしては、下記式（A-1）、（A-2）又は（A-3）で表されるものが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[化1]



[0040] 式（A-1）～（A-3）中、 $\text{R}^1\sim\text{R}^{16}$ は、それぞれ独立に、脂肪族不飽和炭化水素基以外の1価炭化水素基である。 $\text{X}^1\sim\text{X}^5$ は、それぞれ独立に、アルケニル基含有1価有機基である。

[0041] 式（A-1）中、 a 及び b は、それぞれ独立に、0～3の整数である。式（A-1）及び（A-2）中、 c^1 、 c^2 、 d^1 及び d^2 は、 $0\leq c^1\leq 10$ 、 $2\leq c^2\leq 10$ 、 $0\leq d^1\leq 100$ 及び $0\leq d^2\leq 100$ を満たす整数である。ただし、 $a+b+c^1\geq 2$ である。 a 、 b 、 c^1 、 c^2 、 d^1 及び d^2 は、アルケニ

ル基含有率が0.6～9モル%となるような数の組み合わせであることが好ましい。

[0042] 式(A-3)中、 e は、1～3の整数である。 f^1 、 f^2 及び f^3 は、 $(f^2 + f^3) / f^1$ が0.3～3.0となり、 $f^3 / (f^1 + f^2 + f^3)$ が0.01～0.6となるような数である。

[0043] 前記脂肪族不飽和炭化水素基以外の1価炭化水素基としては、炭素数1～10のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。これらのうち、メチル基等のアルキル基又はフェニル基が好ましい。

[0044] 前記アルケニル基含有1価有機基としては、炭素数2～10のものが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基；アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基等の(メタ)アクリロイルアルキル基；アクリロキシプロピル基、アクリロキシメチル基、メタクリロキシプロピル基、メタクリロキシメチル基等の(メタ)アクリロキシアルキル基；シクロヘキセニルエチル基、ビニルオキシプロピル基等のアルケニル基含有1価炭化水素基が挙げられる。これらのうち、工業的観点から、ビニル基が好ましい。

[0045] 式(A-1)中、 a 及び b は、それぞれ独立に、0～3の整数であるが、 a が1～3であれば、分子鎖末端がアルケニル基で封鎖されるため、反応性のよい分子鎖末端アルケニル基により短時間で反応を完結することができるため好ましい。また、コスト面から、 a が1であることが工業的に好ましい。式(A-1)又は(A-2)で表されるアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサンの性状は、オイル状又は生ゴム状であることが好ましい。

[0046] 式(A-3)で表されるオルガノポリシロキサンは、 $SiO_{4/2}$ 単位を含み、三次元網目構造を有するものである。式(A-3)中、 e は、それぞれ独立に、1～3の整数であるが、コスト面から1であることが工業的に好まし

い。また、 e の平均値と $f^3 / (f^1 + f^2 + f^3)$ との積が、 $0.02 \sim 1.5$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 1.0$ であることがより好ましい。式(A-3)で表されるオルガノポリシロキサンは、有機溶剤に溶解させた溶液として使用してもよい。

[0047] (A)成分のオルガノポリシロキサンの数平均分子量(M_n)は、 $100 \sim 1000$ 、 000 が好ましく、 $1,000 \sim 100,000$ がより好ましい。 M_n が前記範囲であれば、組成物粘度に伴う作業性や硬化後の貯蔵弾性率に伴う加工性の点において好ましい。なお、本発明において M_n は、トルエンを溶剤として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算測定値である。

[0048] (A)成分は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。特に、式(A-1)で表されるオルガノポリシロキサンと式(A-3)で表されるオルガノポリシロキサンとを組み合わせ使用することが好ましい。このとき、式(A-3)で表されるオルガノポリシロキサンの使用量は、式(A-1)で表されるオルガノポリシロキサン 100 質量部に対し、 $1 \sim 1,000$ 質量部が好ましく、 $10 \sim 500$ 質量部がより好ましい。

[0049] [(B)成分]

(B)成分は、架橋剤であり、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子($Si-H$ 基)を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。また、前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] (B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンの $25^\circ C$ における粘度は、 $1 \sim 5,000$ $mPa \cdot s$ が好ましく、 $5 \sim 500$ $mPa \cdot s$ がより好ましい。なお、本発明において粘度は、回転粘度計による $25^\circ C$ における測定値である。

[0051] (B) 成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、 M_n は、100～100,000が好ましく、500～10,000がより好ましい。 M_n が前記範囲であれば、組成物粘度に伴う作業性や硬化後の貯蔵弾性率に伴う加工性の点において好ましい。

[0052] (B) 成分は、(A) 成分中のアルケニル基の合計に対する(B)成分中のSiH基の合計が、モル比(SiH基/アルケニル基)で0.3～1.0の範囲となるように配合することが好ましく、0.3～5.0の範囲となるように配合することがより好ましく、0.5～3.0の範囲となるように配合することがより好ましい。前記モル比が0.3以上であれば、架橋密度が低くなることもなく、仮接着剤層が十分に硬化する。また、前記モル比が1.0以下であれば、架橋密度が高くなりすぎることもなく、十分な粘着力及びタックが得られ、処理液の使用可能時間を長くすることができる。

[0053] [(C) 成分]

(C) 成分は、無官能性オルガノポリシロキサンである。ここで「無官能性」とは、分子内にケイ素原子に直接結合した水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基等の反応性基を有さず、ケイ素原子に直接又は任意の基を介して結合したアルケニル基、エポキシ基等の反応性基を有しないという意味である。

[0054] このような無官能性オルガノポリシロキサンとしては、例えば、非置換又は置換の、炭素数1～12、好ましくは1～10の、脂肪族不飽和炭化水素基以外の1価炭化水素基を有するオルガノポリシロキサンが挙げられる。このような1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、塩素原子、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよく、このような基としては、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリ

フロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。前記1価炭化水素基としては、好ましくはアルキル基、アリアル基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基である。

[0055] (C) 成分の無官能性オルガノポリシロキサンの分子構造は、特に限定されず、直鎖状、分岐状、環状等のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサンが好ましく、主鎖が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された、直鎖状ジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0056] (C) 成分、無官能性オルガノポリシロキサンは、その30質量%トルエン溶液における粘度(25℃)が、組成物の作業性、基材への塗工性、硬化物の力学特性、支持体の剥離性等の観点から、100~500,000 mPa·sであるものが好ましく、200~100,000 mPa·sであるものがより好ましい。前記範囲であれば、適切な分子量を有しているため、シリコーン樹脂組成物を加熱硬化させる際に揮発して効果が得られにくくなってしまったり、CVD等のウエハ熱プロセスにおいてウエハ割れを引き起こしたりすることがなく、作業性や塗工性も良好であるため好ましい。

[0057] 前記無官能性オルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖フェニルメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖3,3,3-トリフロロプロピルメチルシロキサン重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・3,3,3-トリフロロプロピルメチル共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルシロキサン・3,3,3-トリフロロプロピルメチル共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・3,3,3-トリフロロプロピルメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルフェニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルフェニルシロキシ基封鎖メチル

フェニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルフェニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等が挙げられる。

[0058] (C) 成分の無官能性オルガノポリシロキサンは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、その性状はオイル状又は生ゴム状であることが好ましい。

[0059] (C) 成分は、(A) 成分100質量部に対して0.1~200質量部に配合することが好ましく、1~100質量部に配合することがさらに好ましい。この配合比が0.1質量部以上であれば、特に支持体を基板から剥離する工程において、容易に剥離することが可能となるため好ましい。また、この配合比が200質量部以下であれば、ウエハ裏面研削やその後の熱処理等のウエハ加工時にウエハが剥離することなく、ウエハ加工耐久性が得られるため好ましい。

[0060] [(D) 成分]

(D) 成分はヒドロシリル化反応触媒であり、好ましくは白金族金属系ヒドロシリル化反応触媒である。(D) 成分は(A)成分中のアルケニル基と、(B)成分中のヒドロシリル基との付加反応を促進する触媒であり、熱により活性化する熱活性型ヒドロシリル化反応触媒(D-1)と、光により活性化する光活性型ヒドロシリル化反応触媒(D-2)とがある。このヒドロシリル化反応触媒は、いずれも一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金又は白金化合物がよく用いられる。

[0061] (D-1) 熱活性型ヒドロシリル化反応触媒

白金化合物としては、例えば、塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、シリカ、アルミナ、カーボン等に担持した金属白金等を挙げることができる。白金化合物以外の白金族金属触媒として、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えば、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 等が挙げられる。なお、前記式中、Phはフェニル基で

ある。

[0062] (D-2) 光活性型ヒドロシリル化反応触媒

この光活性型ヒドロシリル化反応触媒は、光、特に波長300~400nmの紫外線の照射によって活性化され、(A)成分中のアルケニル基と、(B)成分中のSi-H基との付加反応を促進する触媒である。この促進効果には温度依存性があり、より高温で高い促進効果が得られる。よって、好ましい光照射後は0~200℃、より好ましくは10~100℃の環境温度下で使用することが、適切な反応時間内に反応を完結させる点で好ましい。

[0063] この触媒の配位子としてはUV-B~UV-Aの中~長波長のUV光で触媒活性を示すものが、ウエハへのダメージを抑える点で好ましい。そのような配位子としては環状ジエン配位子、 β -ジケトナト配位子などが挙げられる。

[0064] 以上より、光活性型ヒドロシリル化反応触媒の好ましい例として、環状ジエン配位子型としては、例えば、(η^5 -シクロペンタジエニル)トリ(σ -アルキル)白金(IV)錯体、特に具体的には(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(シクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(シクロペンタジエニル)ジメチルエチル白金(IV)、(シクロペンタジエニル)ジメチルアセチル白金(IV)、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(メトキシカルボニルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(ジメチルフェニルシリルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)などが挙げられ、また β -ジケトナト配位子型としては、 β -ジケトナト白金(II)若しくは白金(IV)錯体、特に具体的にはトリメチル(アセチルアセトナト)白金(IV)、トリメチル(3,5-ヘプタンジオネート)白金(IV)、トリメチル(メチルアセトアセテート)白金(IV)、ビス(2,4-ペンタンジオナト)白金(II)、ビス(2,4-ヘキサジオナト)白金(II)、ビス(2,4-ヘプタンジオナト)白金(II)、ビス(3,5-ヘプ

タンジオナト)白金(11)、ビス(1-フェニル-1,3-ブタンジオナト)白金(11)、ビス(1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト)白金(11)、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)白金(11)などが挙げられる。

[0065] これらの触媒の使用にあたっては、それが固体触媒であるときには固体状で使用することも可能であるが、より均一な硬化物を得るためには適切な溶剤に溶解させたものを使用することが好ましい。ここでの適切な溶剤とは、(A)、(B)及び(C)成分のいずれか、またはすべてに可溶であり、かつ作業環境やプロセスに適した溶剤という意味である。

[0066] (D)成分の添加量は有効量であり、通常(A)、(B)及び(C)成分の合計質量に対し、金属原子量換算で0.1~5,000ppmであり、1~1,000ppmであることが好ましい。0.1ppm以上であれば組成物の硬化性が低下することもなく、架橋密度が低くなることも、保持力が低下することもない。5,000ppm以下であれば、硬化時の脱水素等の副反応を抑えることができ、また、処理液の使用可能時間を長くすることもできる。

[0067] [(E)成分]

(E)成分はフェノール系酸化防止剤であり、化学構造式中にリン原子や硫黄原子を含まないことがヒドロシリル化反応の阻害を回避するうえで好ましい。そのため、本発明では、硬化性シリコーン樹脂組成物は、リン原子及び硫黄原子を含まないフェノール系酸化防止剤を含むものであることが必須である。

[0068] このような酸化防止剤の好ましい例としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシー-3,3',5,5'-テトライソプロピルビフェニル、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-N'-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパノイル]プロパンヒドラジド、4,6-ジ-tert-ブチルベンゼン-1,3-ジオール、ビス[3-[3-(tert-ブチル)-4-ヒドロキシ-5-メチ

ルフェニル] プロパン酸] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン-3, 9-ジイルビス (2-メチルプロパン-2, 1-ジイル)、2, 2'-メチレンビス [6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール]、3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸オクタデシル、トリエチレングリコールビス [3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオナート]、2, 4, 6-トリス (2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、4, 4'-ブチリデンビス (6-tert-ブチル-m-クレゾール)、6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール、3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルビフェニル、2, 5-ビス (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) ヒドロキノン、N, N'-(ヘキサン-1, 6-ジイル) ビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンアミド]、ペンタエリトリールテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナート]、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 2'-メチレンビス (6-シクロヘキシル-p-クレゾール)、4-(ヘキシルオキシ)-2, 3, 6-トリメチルフェノール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、2, 2', 6, 6'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4, 6-トリス (2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3

H, 5 H) -トリオン、エチレン ビス (オキシエチレン) ビス- (3- (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート) などが挙げられ、その中でも4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルビフェニル、3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -N'- [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパノイル] プロパンヒドラジド、ビス [3- [3- (tert-ブチル) -4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル] プロパン酸] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン-3, 9-ジイルビス (2-メチルプロパン-2, 1-ジイル)、2, 2'-メチレンビス [6- (1-メチルシクロヘキシル) -p-クレゾール]、3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸オクタデシル、トリエチレングリコールビス [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオナート]、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール、3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルビフェニル、N, N'- (ヘキサン-1, 6-ジイル) ビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンアミド]、ペンタエリトリールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナート]、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 2'-メチレンビス (6-シクロヘキシル-p-クレゾール)、4- (ヘキシルオキシ) -2, 3, 6-トリメチルフェノール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、2, 2', 6, 6'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4, 6-トリス (2,

4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、エチレンビス(オキシエチレン)ビス-(3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート)などのヒンダードフェノール系酸化防止剤が、酸化防止効果が得られやすく好ましい。

[0069] これらの酸化防止剤の使用にあたっては、それが固体であるときには固体状で使用することも可能であるが、より均一な硬化物を得るために、適切な溶剤に溶解させて使用することが好ましい。

[0070] (E)成分の添加量は有効量であり、通常(A)、(B)及び(C)成分の合計質量に対し、1~100,000ppmであり、10~10,000ppmであることが好ましい。1ppm以上であれば硬化物の耐熱安定性を向上することができ、100,000ppm以下であれば、硬化性や硬化後の物性に影響を与えること無く耐熱安定性を向上することができる。

[0071] [(F)成分]

前記硬化性シリコーン樹脂組成物は、更に(F)成分として反応制御剤(ヒドロシリル化反応制御剤)を含んでもよい。この反応制御剤は、組成物を調製したり、基材に塗布したりする際に、組成物が増粘やゲル化を起こさないようにするために必要に応じて任意に添加するものである。

[0072] 前記反応制御剤としては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニルシクロヘキサノール、3-メチル-3-トリメチルシロキシー-1-ブチン、3-メチル-3-トリメチルシロキシー-1-ペンチン、3,5-ジメチル-3-トリメチルシロキシー-1-ヘキシン、1-エチニル-1-トリメチルシロキシシクロヘキサン、ビス(2,2-ジメチル-3-ブチニルオキシ)ジメチルシラン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3-テト

ラメチルー 1, 3-ジビニルジシロキサン等が挙げられる。これらのうち、1-エチニルシクロヘキサノール及び3-メチルー 1-ブチン-3-オールが好ましい。

[0073] 前記硬化性シリコーン樹脂組成物が (F) 成分を含む場合、化学構造によって制御能力が異なるため、その含有量は、それぞれ最適な量に調整すべきであるが、硬化性、保存安定性、硬化後物性への影響等を鑑みれば、前記 (A)、(B) 及び (C) 成分の合計質量に対し、好ましくは 0.001~10 質量部、より好ましくは 0.01~10 質量部である。(F) 成分の含有量が前記範囲であれば、組成物の使用可能時間が長く、長期保存安定性が得られ、硬化性や作業性が良好である。

[0074] 前記硬化性シリコーン樹脂組成物には、更に $R^A_3SiO_{0.5}$ 単位 (式中、 R^A は、それぞれ独立に、炭素数 1~10 の非置換又は置換の 1 価炭化水素基である。) 及び SiO_2 単位を含み、 SiO_2 単位に対する $R^A_3SiO_{0.5}$ 単位のモル比 ($R^A_3SiO_{0.5}/SiO_2$) が 0.3~1.8 であるオルガノポリシロキサンを添加してもよい。その添加量は、(A) 成分 100 質量部に対し、0~500 質量部が好ましい。

[0075] 前記硬化性シリコーン樹脂組成物には、これから得られる仮接着剤層の物理強度を更に高めるため、シリカ等のフィラーを添加してもよい。

[0076] 硬化性シリコーン樹脂組成物は、該組成物の低粘度化による作業性向上や混合性の向上、仮接着剤層の膜厚調整等の理由から、溶剤を添加して溶液化して使用してもよい。用いる溶剤は、前記成分を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタン、ノナン、デカン、p-メンタン、ピネン、イソドデカン、リモネン等の炭化水素系溶剤が好ましい。

[0077] 溶液化の方法としては、前記硬化性シリコーン樹脂組成物を調製した後、最後に溶剤を添加して所望の粘度に調整する方法や、高粘度の (A)、(B) 及び/又は (C) 成分を予め溶剤で希釈し、作業性や混合性を改善した上で残りの成分を混合する方法が挙げられる。また、溶液化する際の混合方法

としては、振とう混合機、マグネチックスターラー、各種ミキサー等、組成物粘度と作業性から適宜混合方法を選択して実施すればよい。

[0078] 溶剤の配合量は、組成物の粘度や作業性、仮接着剤層の膜厚を調整する観点等から適宜設定すればよいが、例えば硬化性シリコーン樹脂組成物100質量部に対し、好ましくは5~900質量部、より好ましくは10~400質量部である。

[0079] 仮接着剤層は、前記硬化性シリコーン樹脂組成物をスピンコート、ロールコート等の方法によって基板上に塗布することで、形成することができる。このうち、スピンコート等の方法によって仮接着剤層を基板上に形成する場合は、前記硬化性シリコーン樹脂組成物を溶液化してコートすることが好ましい。

[0080] 溶液化した硬化性シリコーン樹脂組成物は、その25℃における粘度が、塗布性の観点から、1~100,000 mPa·sが好ましく、10~10,000 mPa·sがより好ましい。

[0081] 前記硬化性シリコーン樹脂組成物は、硬化後における25℃でのシリコン基板に対する25mm幅の試験片（例えば、ガラス試験片）の180°ピール剥離力が、通常2~100gfであるが、好ましくは3~50gfであり、更に好ましくは5~30gfである。2gf以上であれば、ウエハ研削時にウエハのズレが生じるおそれがなく、100gf以下であれば、ウエハの剥離が容易となる。

[0082] 硬化性シリコーン樹脂組成物は、硬化後における25℃での貯蔵弾性率が1,000Pa以上1,000MPa以下、好ましくは10,000Pa以上100MPa以下である。貯蔵弾性率が1,000Pa以上であれば、形成される膜が強靱であり、ウエハ研削時にウエハのズレやそれに伴うウエハ割れが生じるおそれなく、1,000MPa以下であれば、CVD等のウエハ熱プロセス中の変形応力を緩和することができ、ウエハへの熱プロセス時にも安定である。

[0083] 硬化性シリコーン樹脂組成物は、ウエハ（基板）／仮接着剤層／支持体の

積層体を形成する際、硬化性シリコン樹脂組成物をウエハ（基板）側に塗布するか、支持体側に塗布するかで、積層体形成後、剥離する際の界面を選択的にコントロールすることが可能である。つまり、ウエハ（基板）に塗布し支持体と接合体を形成し剥離する場合には、ウエハ（基板）／仮接着剤層間で選択的に剥離することが可能であり、この場合、仮接着剤層は支持体に残渣として残るため、続くウエハ（基板）洗浄工程を簡略化することが可能となり、作業性向上の点で好ましい。一方で硬化性シリコン樹脂組成物を塗布する対象を支持体に変更し、ウエハ（基板）との接合体を剥離する場合、仮接着剤層／支持体界面で選択的に剥離することが可能となる。この場合、仮接着剤層の残渣はウエハ（基板）側に残るため、続くウエハ（基板）洗浄工程で作業性の低下を招く恐れがある。しかし支持体側に塗布する場合、例えばヒドロシリル化反応に対する硬化阻害など、用いるウエハ（基板）によって影響を受けるような場合、その影響を受けにくくなり、安定した仮接着剤としての機能が得られやすくなる点で好ましい。

[0084] [薄型ウエハの製造方法]

本発明の薄型ウエハの製造方法は、半導体回路等を有するウエハと支持体との仮接着に、前記ウエハ加工用仮接着剤を用いることを特徴とするものである。

[0085] 本発明の薄型ウエハの製造方法は、下記工程（a）～（e）を含むものである。

[工程（a）]

工程（a）は、仮接着工程であり、表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハの回路形成面を、前記ウエハ加工用仮接着剤を用いて支持体に剥離可能に接着し、ウエハ積層体を形成する工程である。

[0086] 具体的には、前記ウエハの表面に前記ウエハ加工用仮接着剤を用いて仮接着剤層を形成し、該仮接着剤層を介して支持体と前記ウエハの表面とを貼り合わせる方法、支持体の表面に前記ウエハ加工用仮接着剤を用いて仮接着剤層を形成し、該仮接着剤層を介して支持体と前記ウエハの表面とを貼り合わ

せる方法、前記ウエハの表面と支持体の表面の両方に前記ウエハ加工用仮接着剤を用いて仮接着剤層を形成し、該仮接着剤層を介して支持体と前記ウエハの表面とを貼り合わせる方法のいずれかの方法が適用される。

[0087] 本発明に適用できるウエハは、通常、半導体ウエハである。前記半導体ウエハの例としては、シリコンウエハのみならず、ゲルマニウムウエハ、ガリウムヒ素ウエハ、ガリウムリンウエハ、ガリウムヒ素アルミニウムウエハ等が挙げられる。前記ウエハの厚さは、特に限定されないが、典型的には600~800 μm 、より典型的には625~775 μm である。

[0088] 前記支持体としては、シリコンウエハ、ガラス板、石英ウエハ等の基板が使用可能であるが、これらに限定されない。本発明において、支持体越しの光照射を行わずに硬化性シリコン樹脂組成物を硬化させる場合、支持体は光線透過性を有しないものであってもよい。一方、支持体越しに光照射を行い硬化性シリコン樹脂組成物を硬化させる場合は、支持体は光線透過性を有するものを使用することが好ましい。

[0089] 仮接着剤層は、前記硬化性シリコン樹脂組成物をフィルム状に成形したものをウエハや支持体に積層することで形成してもよく、前記硬化性シリコン樹脂組成物をスピコート、ロールコート等の方法で塗布することで形成してもよい。前記硬化性シリコン樹脂組成物が溶剤を含む溶液である場合、塗布後、その溶剤の揮発条件に応じ、好ましくは40~200 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは50~150 $^{\circ}\text{C}$ の温度で予めプリベークを行った後、使用に供される。

[0090] 前記仮接着剤層は、膜厚が0.1~500 μm 、好ましくは1.0~200 μm の間で形成されて使用されることが好ましい。膜厚が0.1 μm 以上であれば、基材上に塗布する場合に、塗布しきれない部分を生じることなく全体に塗布することができる。一方、膜厚が500 μm 以下であれば、薄型ウエハを形成する場合の研削工程に耐えることができる。

[0091] 前記仮接着剤層を介して支持体とウエハの表面とを貼り合わせる方法としては、好ましくは10~200 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは20~150 $^{\circ}\text{C}$ の温度領

域で、減圧下、均一に圧着する方法が挙げられる。

[0092] 仮接着剤層が形成されたウエハ及び支持体を圧着するときの圧力は、仮接着剤層の粘度にもよるが、好ましくは0.01~10MPa、より好ましくは0.1~1.0MPaである。圧力が0.01MPa以上であれば、回路形成面やウエハ-支持体間を仮接着剤層で満たすことができ、10MPa以下であれば、ウエハの割れや、ウエハ及び仮接着剤層の平坦性の悪化を招くおそれがなく、その後のウエハ加工が良好である。

[0093] ウエハの貼り合わせは、市販のウエハボンダー、例えばEVG社のEVG5201S、850TB、SUSS MicroTec社のXBS300等を用いて行うことができる。

[0094] [工程(b)]

工程(b)は、仮接着剤層を硬化させる工程である。熱硬化性シリコーン樹脂組成物の場合、前記ウエハ積層体を形成した後、好ましくは50~300℃、より好ましくは100~200℃で、好ましくは1分~4時間、より好ましくは5分~2時間加熱することによって、仮接着剤層の硬化を行う。

[0095] 光硬化性樹脂組成物の場合、上記積層体基板が形成された後、光透過性のある支持体側から光照射を行い仮接着剤層を光硬化させてもよいし、あらかじめ光照射を行った光硬化性シリコーン樹脂組成物で上記積層体基板を形成した後、硬化させてもよい。その際の活性光線種は特に限定はされないが、紫外線が好ましく、さらに波長300~400nmの紫外線であることが好ましい。紫外線照射量(照度)は、積算光量として100mJ/cm²~100,000mJ/cm²、好ましくは500mJ/cm²~10,000mJ/cm²、より好ましくは1,000~5,000mJ/cm²であることが良好な硬化性を得る上で望ましい。紫外線照射量(照度)が上記範囲の下限以上であれば、仮接着剤層中の光活性型ヒドロシリル化反応触媒を活性化するのに十分なエネルギーが得られ、十分な硬化物を得ることができる。一方、紫外線照射量(照度)が上記範囲の上限以下であれば、組成物に十分なエネルギーが照射され、重合体層中の成分の分解が起こったり、触媒の一部が

失活したりすることなく、十分な硬化物を得ることができる。

[0096] 紫外線照射は複数の発光スペクトルを有する光であっても、単一の発光スペクトルを有する光であってもよい。また、単一の発光スペクトルは300 nmから400 nmの領域にブロードなスペクトルを有するものであってもよい。単一の発光スペクトルを有する光は、300 nmから400 nm、好ましくは350 nmから380 nmの範囲にピーク（即ち、最大ピーク波長）を有する光である。このような光を照射する光源としては、紫外線発光ダイオード（紫外線LED）や、紫外線発光半導体レーザー等の紫外線発光半導体素子光源が挙げられる。

[0097] 複数の発光スペクトルを有する光を照射する光源としては、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、ナトリウムランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ等のランプ等、窒素等の気体レーザー、有機色素溶液の液体レーザー、無機単結晶に希土類イオンを含有させた固体レーザー等が挙げられる。

[0098] 前記光が発光スペクトルにおいて300 nmより短い波長領域にピークを有する場合、あるいは、300 nmより短い波長領域に前記発光スペクトルにおける最大ピーク波長の放射照度の5%より大きい放射照度を有する波長が存在する場合（例えば、発光スペクトルが広域波長領域に渡ってブロードである場合）、かつ支持体に石英ウエハ等の300 nmより短い波長に対しても光透過性を有する基板を用いる場合、光学フィルターにより300 nmより短い波長領域にある波長の光を除去することが、十分な硬化物を得る上で好ましい。これにより、300 nmより短い波長領域にある各波長の放射照度を最大ピーク波長の放射照度の5%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.1%以下、さらに好ましくは0%にする。尚、発光スペクトルにおいて300 nmから400 nmの波長領域に複数のピークが存在する場合には、その中で最大の吸光度を示すピーク波長を最大ピーク波長とする。光学フィルターは300 nmより短い波長をカットするものであれば特に制限されず公知の物を使用すればよい。例えば365 nmバンドパスフィルタ

一等を使用することができる。なお、紫外線の照度、スペクトル分布は分光放射照度計、例えばUSR-45D（ウシオ電機）にて測定することができる。

[0099] 光照射装置としては、特に限定はされないが、例えばスポット式照射装置、面式照射装置、ライン式照射装置、コンベア式照射装置等の照射装置が使用できる。

[0100] 光硬化性シリコン樹脂組成物を硬化させる際、光照射時間は照度にもよるため一概に規定はできないが、例えば1～300秒、好ましくは10～200秒、より好ましくは30～150秒となるように照度調整を行えば、照射時間も適度に短く、作業工程上で特に問題になることは無い。また、光照射を行った光硬化性シリコン樹脂組成物は、照射の1～120分後、特に5～60分後にはゲル化する。なお、本発明においてゲル化とは光硬化性シリコン樹脂組成物の硬化反応が一部進行し組成物が流動性を失った状態のことを意味する。

[0101] また光照射後の光硬化性シリコン樹脂組成物の硬化速度は環境温度に依存するため、好ましくは20～150℃、より好ましくは30～100℃で上記ウエハ加工体（積層体基板）を静置することが作業性向上の観点から好ましい。

[0102] このようにして、支持体と、該支持体の上に積層されたウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と、表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハとを備えるウエハ積層体であって、仮接着剤層が、ウエハの表面に剥離可能に接着されたものであるウエハ積層体を得られる。

[0103] [工程(c)]

工程(c)は、支持体と仮接着したウエハ（すなわち、ウエハ積層体のウエハ）の回路非形成面を研削又は研磨する工程、すなわち、前記工程で得られたウエハ積層体のウエハ裏面側を研削して、該ウエハの厚みを薄くしていく工程である。ウエハ裏面の研削加工の方式には特に制限はなく、公知の研削方式が採用される。研削は、ウエハと砥石（ダイヤモンド等）に水をかけ

て冷却しながら行うことが好ましい。ウエハ裏面を研削加工する装置としては、例えば（株）ディスコ製DAG-810（商品名）等が挙げられる。また、ウエハ裏面側を化学機械研磨（CMP）してもよい。

[0104] [工程（d）]

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

[0105] [工程（e）]

工程（e）は、工程（d）で加工を施したウエハを支持体から剥離する工程、すなわち、薄型化したウエハに様々な加工を施した後、ダイシングする前にウエハを支持体から剥離する工程である。この剥離工程としては、一般に、室温から60℃程度の比較的温和な条件で実施される。剥離方法としては、ウエハ積層体のウエハ又は支持体の一方を水平に固定しておき、他方を水平方向から一定の角度を付けて持ち上げる方法、研削されたウエハの研削面に保護フィルムを貼り、ウエハと保護フィルムをピール方式でウエハ積層体から剥離する方法等が挙げられる。これらの剥離方法で剥離工程を行う場合は、通常、室温で実施される。

[0106] また、工程（e）は、

（e1）加工を施したウエハのウエハ面にダイシングテープを貼付する工程

、

（e2）ダイシングテープ面を吸着面に真空吸着する工程、及び

(e3) 吸着面の温度が10～100℃の範囲で、支持体を、加工を施したウエハからピールオフにて剥離する工程

を含むことが好ましい。このようにすることで、支持体を、加工を施したウエハから容易に剥離することができ、また、後のダイシング工程を容易に行うことができる。

[0107] また、工程(e)後に、

(f) 剥離したウエハの回路形成面に残存する仮接着剤層を除去する工程を行うことが好ましい。工程(e)により支持体より剥離されたウエハの回路形成面には、仮接着剤層が一部残存している場合があり、該仮接着剤層の除去は、例えば、ウエハを洗浄することにより行うことができる。

[0108] この工程(f)では、仮接着剤層のシリコン樹脂を溶解するような洗浄液であればすべて使用可能であり、具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、イソノナン、p-メンタン、ピネン、イソドデカン、リモネン等が挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0109] また、仮接着剤層を除去しにくい場合は、前記洗浄液に塩基類や酸類を添加してもよい。前記塩基類としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、アンモニア等のアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウム塩類が使用可能である。前記酸類としては、酢酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機酸が使用可能である。前記塩基類や酸類の添加量は、洗浄液中の濃度が好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～5質量%となる量である。また、残存物の除去性を向上させるため、既存の界面活性剤を添加してもよい。また、ウエハ洗浄剤として入手可能なSPIS-TA-CLEANERシリーズ(信越化学工業(株)製)も好適に使用可能である。

[0110] ウエハの洗浄方法としては、前記洗浄液を用いてパドルで洗浄を行う方法、スプレー噴霧して洗浄する方法、洗浄液槽に浸漬する方法が挙げられる。

洗浄する際の温度は、好ましくは10～80℃、より好ましくは15～65℃であり、必要があれば、これらの洗浄液で仮接着剤層を溶解した後、最終的に水又はアルコールによるリンスを行い、乾燥処理を行ってもよい。

[0111] 本発明の製造方法により得られる薄型ウエハの厚さは、典型的には5～300μmであり、より典型的には10～100μmである。

実施例

[0112] 以下、調製例、比較調製例、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、粘度は、回転粘度計による25℃における測定値である。

[0113] [1] 硬化性シリコーン樹脂溶液の調製

[調製例1]

(CH₃)₂SiO_{2/2}単位 (D単位) 97.5モル%、(CH₂=CH)(CH₃)SiO_{2/2}単位 (D^{vi}単位) 2.5モル%からなるMnが3万のジメチルポリシロキサン100質量部及びトルエン200質量部からなる溶液に、SiO_{4/2}単位 (Q単位) 50モル%、(CH₃)₃SiO_{1/2}単位 (M単位) 48モル%及び(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO_{1/2}単位 (M^{vi}単位) 2モル%からなるMnが7,000のレジン構造のビニルメチルポリシロキサン50質量部及びトルエン100質量部からなる溶液、(CH₃)₂SiO_{2/2}単位 (D単位) 83.9モル%、(CH₃)HSiO_{2/2}単位 (D^H単位) 16.1モル%からなるMnが2,400のオルガノヒドロジェンポリシロキサン21質量部、30質量%トルエン溶液の粘度(25℃)が30,000mPa·sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン50質量部及びトルエン120質量部からなる溶液、1-エチニルシクロヘキサノール0.6質量部、ならびに下記式(M-1)で表される酸化防止剤0.1質量部及びトルエン0.4質量部からなる溶液を添加し、混合した。さらに、そこへヒドロシリル化反応触媒CAT-PL-5(信越化学工業(株)製、白金濃度1.0質量%)を0.4質量部添加し、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シリコーン樹脂溶液A1を調製し

た。樹脂溶液A1の25℃における粘度は、2,300 mPa・sであった。

[0114] この調製例1における(A)成分中のアルケニル基の合計に対する(B)成分中のSiH基の合計(Si-H/Si-Vi)の値は、下記式より算出される。

[0115] この調製例1における(A)成分中のアルケニル基の合計に対する(B)成分中のSiH基の合計(Si-H/Si-Vi)の値は、下記式より算出される。

(1) PDMSからのSi-Vi量(モル)

$$\left(\frac{\text{PDMS添加量}}{\text{PDMS分子量}} \right) \times \left\langle \frac{\text{PDMS分子量}}{\left\{ \left[\left(\text{D単位分子量} \right) \times \left(\text{D単位モル}\% / 100 \right) \right] + \left[\left(\text{D}^{\text{Vi}}\text{単位分子量} \right) \times \left(\text{D}^{\text{Vi}}\text{単位モル}\% / 100 \right) \right] \right\}} \right\rangle \times \left(\text{D}^{\text{Vi}}\text{単位モル}\% / 100 \right)$$

(2) Vi基を有するレジン構造のPVMSからのSi-Vi量(モル)

$$\left(\frac{\text{PVMS添加量}}{\text{PVMS分子量}} \right) \times \left\langle \frac{\text{PVMS分子量}}{\left\{ \left[\left(\text{Q単位分子量} \right) \times \left(\text{Q単位モル}\% / 100 \right) \right] + \left[\left(\text{M単位分子量} \right) \times \left(\text{M単位モル}\% / 100 \right) \right] + \left[\left(\text{M}^{\text{Vi}}\text{単位分子量} \right) \times \left(\text{M}^{\text{Vi}}\text{単位モル}\% / 100 \right) \right] \right\}} \right\rangle \times \left(\text{M}^{\text{Vi}}\text{単位モル}\% / 100 \right)$$

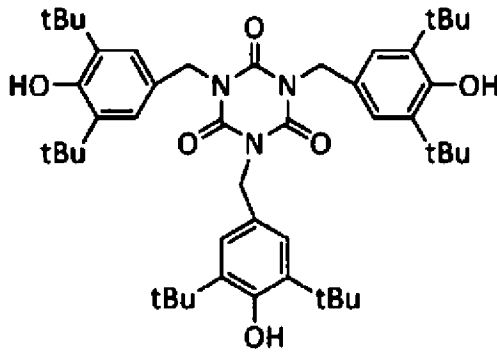
(3) POHSからのSi-H量(モル)

$$\left(\frac{\text{POHS添加量}}{\text{POHS分子量}} \right) \times \left\langle \frac{\text{PVMS分子量}}{\left\{ \left[\left(\text{D単位分子量} \right) \times \left(\text{D単位モル}\% / 100 \right) \right] + \left[\left(\text{D}^{\text{H}}\text{単位分子量} \right) \times \left(\text{D}^{\text{H}}\text{単位モル}\% / 100 \right) \right] \right\}} \right\rangle \times \left(\text{D}^{\text{H}}\text{単位モル}\% / 100 \right)$$

(上記式中、PDMS:ジメチルポリシロキサン、PVMS:レジン構造のビニルメチルポリシロキサン、POHS:オルガノヒドロジェンポリシロキサン)

[0116] 上記(1)~(3)より得られる調製例1のSi-H/Si-Vi(モル比)は、1.0である。

[化2]



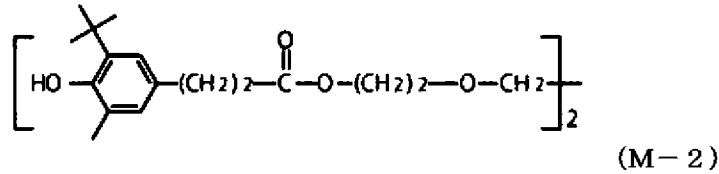
(M-1)

[0117] [調製例2]

(CH₃)₂SiO_{2/2}単位 (D単位) 97.5モル%、(CH₂=CH)(CH₃)SiO_{2/2}単位 (D^{vi}単位) 2.5モル%からなるMnが3万のジメチルポリシロキサン70質量部、(CH₃)₂SiO_{2/2}単位 (D単位) 99.85モル%、(CH₂=CH)(CH₃)SiO_{2/2}単位 (D^{vi}単位) 0.15モル%からなるMnが6万のジメチルポリシロキサン30質量部及びトルエン200質量部からなる溶液に、SiO_{4/2}単位 (Q単位) 50モル%、(CH₃)₃SiO_{1/2}単位 (M単位) 48モル%及び(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO_{1/2}単位 (M^{vi}単位) 2モル%からなるMnが7,000のレジン構造のビニルメチルポリシロキサン50質量部及びトルエン100質量部からなる溶液、(CH₃)HSiO_{2/2}単位 (D^H単位) 16.1モル%からなるMnが2,400のオルガノヒドロジェンポリシロキサン25質量部、30質量%トルエン溶液の粘度(25℃)が5,000mPa·sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン30質量部、1-エチルシクロヘキサノール0.6質量部ならびに下記式(M-2)で表される酸化防止剤0.1質量部及びトルエン0.4質量部からなる溶液を添加し、混合した。さらに、そこへヒドロシリル化反応触媒CAT-PL-5を0.4質量部添加し、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シリコン樹脂溶液A2を調製した。樹脂溶液A2の25℃における粘度は、1,800mPa·sであった。また、この調製例2におけるSi

$-\text{H}/\text{Si}-\text{Vi}$ (モル比) は 1.5 である。

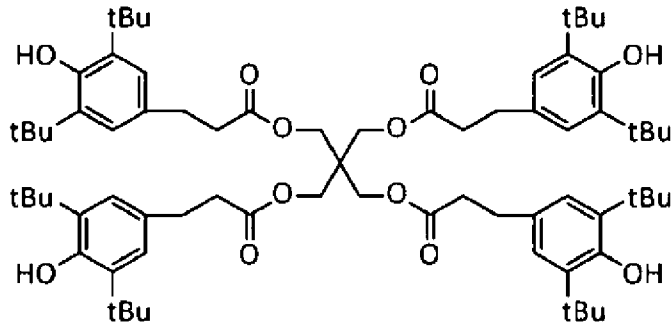
[化3]



[0118] [調製例3]

(CH_3)₂SiO_{2/2} 単位 (D 単位) 97.5 モル%、($\text{CH}_2=\text{CH}$) (CH_3)SiO_{2/2} 単位 (D^{Vi} 単位) 2.5 モル% からなる Mn が 3 万のジメチルポリシロキサン 100 質量部及びトルエン 200 質量部からなる溶液に、SiO_{4/2} 単位 (Q 単位) 50 モル%、(CH_3)₃SiO_{1/2} 単位 (M 単位) 48 モル% 及び ($\text{CH}_2=\text{CH}$) (CH_3)₂SiO_{1/2} 単位 (M^{Vi} 単位) 2 モル% からなる Mn が 7,000 のレジン構造のビニルメチルポリシロキサン 50 質量部及びトルエン 100 質量部からなる溶液、(CH_3)HSiO_{2/2} 単位 (D^H 単位) 16.1 モル% からなる Mn が 2,400 のオルガノハイドロジェンポリシロキサン 15 質量部、30 質量% トルエン溶液の粘度 (25℃) が 100,000 mPa·s である分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 20 質量部及びトルエン 80 質量部からなる溶液、1-エチニルシクロヘキサノール 0.6 質量部ならびに下記式 (M-3) で表される酸化防止剤 0.1 質量部及びトルエン 0.4 質量部からなる溶液を添加し、混合した。さらに、そこへヒドロシリル化反応触媒 CAT-PL-5 を 0.4 質量部添加し、0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過して、熱硬化性シリコーン樹脂溶液 A3 を調製した。樹脂溶液 A3 の 25℃ における粘度は、2,800 mPa·s であった。また、この調製例 3 における Si-H/Si-Vi (モル比) は 0.7 である。

[化4]



(M-3)

[0119] [調製例4]

上記調製例3において、上記式(M-3)で表される酸化防止剤の添加量を、0.1質量部から0.05質量部に、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{2/2}$ 単位(D^H単位)16.1モル%からなるMnが2,400のオルガノヒドロジェンポリシロキサンを15質量部から21質量部にそれぞれ変更した以外は同様にして、熱硬化性シリコーン樹脂溶液A4を調製した。樹脂溶液A4の25℃における粘度は、2,400 mPa·sであった。この調製例4におけるSi-H/Si-Vi(モル比)は1.0である。

[0120] [調製例5]

上記調製例4において、上記式(M-3)で表される酸化防止剤の添加量を、0.1質量部から0.4質量部に変更した以外は同様にして、熱硬化性シリコーン樹脂溶液A5を調製した。樹脂溶液A5の25℃における粘度は、2,400 mPa·sであった。この調製例5におけるSi-H/Si-Vi(モル比)は1.0である。

[0121] [調製例6]

上記調製例1において、ヒドロシリル化反応触媒CAT-PL-5(0.4質量部)の代わりに光活性型ヒドロシリル化反応触媒；(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)のトルエン溶液(白金濃度1.0質量%) (0.4質量部)を添加した以外は同様にして、光硬化性シリコーン樹脂溶液A6を調製した。樹脂溶液A6の25℃における粘度は、2,30

0 mPa・sであった。この調製例6におけるSi-H/Si-Vi（モル比）は1.0である。

[0122] [調製例7]

上記調製例2において、ヒドロシリル化反応触媒CAT-PL-5（0.4質量部）の代わりに光活性型ヒドロシリル化反応触媒；（メチルシクロペンタジエニル）トリメチル白金（IV）のトルエン溶液（白金濃度1.0質量%）（0.4質量部）を添加したこと以外は同様にして、光硬化性シリコーン樹脂溶液A7を調製した。樹脂溶液A7の25℃における粘度は、1,800 mPa・sであった。この調製例7におけるSi-H/Si-Vi（モル比）は1.5である。

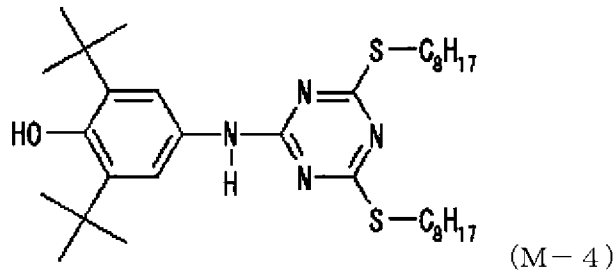
[0123] [比較調製例1]

上記調製例1において、上記式（M-1）で表される酸化防止剤0.1質量部及びトルエン0.4質量部からなる溶液を添加しなかったこと以外は同様にして、熱硬化性シリコーン樹脂溶液CA1を調製した。樹脂溶液CA1の25℃における粘度は、2,400 mPa・sであった。この比較調製例1におけるSi-H/Si-Vi（モル比）は1.0である。

[0124] [比較調製例2]

上記調製例1において、上記式（M-1）で表される酸化防止剤0.1質量部の代わりに下記式（M-4）で表される酸化防止剤0.1質量部を添加したこと以外は同様にして、熱硬化性シリコーン樹脂溶液CA2を調製した。樹脂溶液CA2の25℃における粘度は、2,300 mPa・sであった。この比較調製例2におけるSi-H/Si-Vi（モル比）は1.0である。

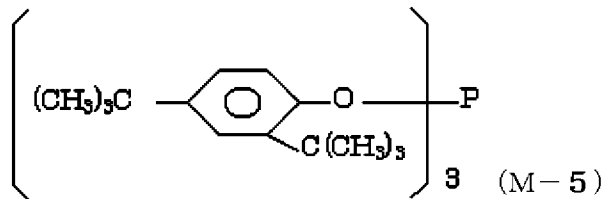
[化5]



[0125] [比較調製例3]

上記調製例6において、上記式(M-1)で表される酸化防止剤0.1質量部の代わりに下記式(M-5)で表される酸化防止剤0.1質量部を添加したこと以外は同様にして、光硬化性シリコン樹脂溶液CA3を調製した。樹脂溶液CA3の25℃における粘度は、2,300 mPa・sであった。この比較調製例3におけるSi-H/Si-Vi(モル比)は1.0である。

[化6]



[0126] [2] ウエハ積層体の作製及びその評価

[実施例1~7及び比較例1~3]

表面に高さ10μm、直径40μmの銅ポストが全面に形成された直径200mmのシリコンウエハ(厚さ:725μm)上に、硬化性シリコン樹脂溶液A1~A7及びCA1~CA3をそれぞれスピコートし、Air中、オープンにて100℃で2分間加熱して、下記表1に示す膜厚で仮接着剤層をウエハバンプ形成面に成膜した。直径200mm(厚さ:500μm)のガラスウエハを支持体として、仮接着剤層を有するシリコンウエハ及びガラスウエハをそれぞれ、仮接着剤層とガラスウエハが合わさるように、EVG社のウエハ接合装置EVG520ISを用いて100℃で2分間、10⁻³

m b a r 以下、荷重 5 k N にて真空貼り合わせを行い、次いで硬化工程の実施によりウエハ積層体を作製した。ここでの硬化条件は、熱硬化性シリコーン樹脂溶液を用いた場合は 180℃ のオープン中で 1 時間の加熱処理にて実施し、光硬化性シリコーン樹脂溶液を用いた場合は面照射タイプ UV-LED (波長 365 nm) 照射器を用いて、23℃ にて 100 mW/cm² の照度で 120 秒間の光照射にて実施した。

[比較例 4、5]

直径 200 mm (厚さ: 500 μm) のガラスウエハ支持体上に硬化性シリコーン樹脂溶液 A1、A6 をスピコートにて塗布し、Air 中、オープンにて 100℃ で 2 分間加熱して、下記表 1 に示す膜厚で仮接着剤層をガラスウエハ支持体上に成膜した。次いで、表面に高さ 10 μm、直径 40 μm の銅ポストが全面に形成された直径 200 mm のシリコンウエハ (厚さ: 725 μm) と仮接着剤層を有するガラスウエハとをそれぞれ、仮接着剤層とシリコンウエハが合わさるように、EVG 社のウエハ接合装置 EVG 520 IS を用いて 100℃ で 2 分間、10⁻³ m b a r 以下、荷重 5 k N にて真空貼り合わせを行い、次いで硬化工程の実施によりウエハ積層体を作製した。ここでの硬化条件は、熱硬化性シリコーン樹脂溶液を用いた場合は 180℃ のオープン中で 1 時間の加熱処理にて実施し、光硬化性シリコーン樹脂溶液を用いた場合は面照射タイプ UV-LED (波長 365 nm) 照射器を用いて、23℃ にて 100 mW/cm² の照度で 120 秒間の光照射にて実施した。

[0127] その後、得られたウエハ積層体に対して下記の試験方法にて各種試験を実施した。その結果を表 1 に併記する。

[0128] (1) 接着性試験

前記ウエハ積層体において、ガラス支持体側からウエハ界面の接着状況を目視確認し、界面に気泡等の異常が確認されなかった場合を良好と評価して「○」で示し、異常が確認された場合を不良と評価して「×」で示した。

[0129] (2) 裏面研削耐性試験

前記ウエハ積層体を用いて、グラインダー（（株）ディスコ製DAG-810）でダイヤモンド砥石を用いてシリコンウエハの裏面研削を行った。基板の厚さが30 μ mになるまでグラインドした後、光学顕微鏡（100倍）にてクラック、剥離等の異常の有無を調べた。異常が発生しなかった場合を良好と評価して「○」で示し、異常が発生した場合を不良と評価して「×」で示した。

[0130] （3）空気中での耐熱性試験

上記（2）裏面研削耐性試験を終えた後のウエハ積層体を空気中250 $^{\circ}$ Cのオーブンで1時間加熱し、その後室温まで冷却した後の外観異常の有無を目視観察によって調べた。外観異常が発生しなかった場合を良好と評価して「○」で示し、ボイド、ウエハ膨れ、ウエハ破損等の外観異常が発生した場合を不良と評価して「×」で示した。

[0131] （4）窒素中での耐熱性試験

上記（2）裏面研削耐性試験を終えた後のウエハ積層体を窒素中250 $^{\circ}$ Cのオーブンで1時間加熱し、その後室温まで冷却した後の外観異常の有無を目視観察によって調べた。外観異常が発生しなかった場合を良好と評価して「○」で示し、ボイド、ウエハ膨れ、ウエハ破損等の外観異常が発生した場合を不良と評価して「×」で示した。

[0132] （5）空気中耐熱試験後の剥離性試験

基板の剥離性は、まず、上記（3）空気中での耐熱性試験を終えたウエハ積層体のウエハ側にダイシングフレームを用いてダイシングテープ（日東電工（株）製ELP UB-3083D）を貼り、このダイシングテープ面を真空吸着によって、吸着板にセットした。その後、室温にて、ガラスの1点をピンセットにて持ち上げることで、ガラスウエハを剥離した。30 μ m厚のウエハを割ることなく剥離できた場合を「○」で示し、割れ等の異常が発生した場合を不良と評価して「×」で示した。またその際、仮接着剤層が基板（シリコンウエハ）側と支持体（ガラスウエハ）側のどちらに残渣として残ったかについても確認した。

[0133] (6) 窒素中での耐熱試験後の剥離性試験

基板の剥離性は、上記(4)窒素中での耐熱性試験を終えたウエハ積層体を用いて、上記(5)空気中での耐熱試験後の剥離性試験と同様に評価を行った。

[0134] (7) 洗浄除去性試験

上記(5)、(6)における剥離性試験終了後のダイシングテープを介してダイシングフレームに装着された直径200mmウエハを、剥離面を上にしてスピコートにセットし、洗浄溶剤としてSPIS-TA-CLEANER 25(信越化学工業(株)製)を5分間噴霧したのち、ウエハを回転させながらイソプロピルアルコール(IPA)を噴霧してリンスを行った。その後、外観を観察して残存する接着剤の有無を目視でチェックした。樹脂の残存が認められないものを良好と評価して「○」で示し、樹脂の残存が認められたものを不良と評価して「×」で示した。

[0135] (8)ピール剥離力試験

表面に高さ10 μ m、直径40 μ mの銅ポストが全面に形成された直径200mmのシリコンウエハ(厚さ:725 μ m)上に硬化性シリコン樹脂溶液A1~A7及びCA1~CA3をそれぞれスピコートし、ホットプレートにて100 $^{\circ}$ Cで2分間加熱することで、表1に示す膜厚でウエハバンプ形成面にシリコン樹脂層を成膜した。その後、表1に示す条件にてシリコン樹脂層を硬化させ、室温まで冷却した後、前記ウエハ上のシリコン樹脂層上に150mm長 \times 25mm幅のポリイミドテープを5本貼り付け、テープが貼られていない部分の仮接着剤層を除去した。(株)島津製作所のAUTOGRAPH (AG-1)を用いて25 $^{\circ}$ C、300mm/分の速度でテープの一端から180 $^{\circ}$ 剥離で120mm剥がし、そのときにかかる力の平均(120mmストローク \times 5回)を、そのシリコン樹脂層の初期剥離力とした。また、上記同様にしてウエハバンプ形成面上にシリコン樹脂層の硬化物を作製し、空気中250 $^{\circ}$ Cのオーブンで1時間熱処理を行った後のテープ剥離力を耐熱後剥離力として測定した。

[0136] (9) 貯蔵弾性率測定

ガラスウエハ上に硬化性シリコン樹脂溶液 A 1 ~ A 7 及び C A 1 ~ C A 3 をそれぞれスピコートし、ホットプレートにて 100℃ で 2 分間加熱することで、表 1 に示す膜厚でガラスウエハ上にシリコン樹脂層を形成した。その後、表 1 に示す条件にてシリコン樹脂層を硬化させ、室温まで冷却した。得られたシリコン樹脂層を含むガラスウエハを、T A インスツルメント社製アレス G 2 を使用し、シリコン樹脂層に 50 g f の荷重がかかるよう 25 mm φ アルミニウムプレートで挟んだ状態で 25℃ での弾性率測定を行い、得られた弾性率の値をシリコン樹脂層の貯蔵弾性率とした。

[0137] (10) 空気中での熱重量測定

表面がテフロン（登録商標）コートされた（H）100 mm x（W）100 mm x（D）1 mm の金型中に硬化性シリコン樹脂溶液 A 1 ~ A 5 及び C A 1 ~ C A 3 を適量流し込み、余分な樹脂溶液をスクレーパーで除去した後、ホットプレートにて 100℃ で 2 分間加熱した。その後、表 1 に示す条件にてそれぞれシリコン樹脂層を硬化させ、室温まで冷却してシリコン樹脂層硬化物を作製した。得られた硬化物のうち 10 mg を使用して空気中での熱重量測定を実施し、硬化物の 1% 重量減少温度を測定した。ここで使用した装置はメトラー・トレド（株）製 TGA 2 であり、測定条件は 40 - 400℃（10℃/min.）にて行った。

[0138]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1 面積付シエハ	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
基材	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	CA1	CA2	CA3	A1	A6
支持体	基板	基板	基板	基板	基板	基板	基板	基板	基板	基板	支持体	支持体
硬化性シリコン樹脂溶液	60	55	62	61	63	61	57	57	58	61	59	60
塗布面												
仮接着剤層厚 (μm)												
硬化条件	180℃x1hr.											
	100mW/cm ² x120sec. (23℃)											
接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
表面研削耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性 250℃x1hr. (空气中)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
空气中 耐熱試験後の剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
仮接着剤層の剥離	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	基板	基板
耐熱性 250℃x1hr. (窒素中)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
窒素中 耐熱試験後の剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
仮接着剤層の剥離	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	支持体	基板	基板
洗浄除去性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
空気中耐熱試験品	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
窒素中耐熱試験品	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
基材	面積付シエハ											
200μm樹脂層 ピール剥離力	23	31	15	14	18	27	35	28	28	28	28	28
耐熱後剥離力 (g)	25	33	18	21	20	30	38	72	72	72	72	72
基材	カラスウエハ											
耐熱性 耐熱剥離率	0.3	0.1	0.4	0.5	0.4	0.5	0.2	0.3	0.01	0.01	0.01	0.01
1%重量減少温度 (℃, 空气中)	340	340	350	330	360	330	330	310	310	310	310	310

面積付シエハ

カラスウエハ

面積付シエハ

カラスウエハ

[0139] 表1で示されたように、本発明の実施例である酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物よりなる仮接着剤は十分な硬化性を示し、かつウエハ加工耐久性や空気中での高温かつ長時間の加熱処理後の剥離安定性、剥離後の洗浄除去性に優れることが確認された。また、空気中での熱重量測定結果からも、耐熱安定性の向上効果が確認された。

[0140] 一方、酸化防止剤を含有しない比較例1では、窒素中における高温かつ長時間の加熱処理ではその影響は見られないものの、空気中における高温かつ長時間の加熱処理を行うと、その後の剥離性に悪影響が確認された。また、硫黄原子やリン原子を構造中に含む酸化防止剤を使用した比較例2や3では、硬化性が不十分となり特にウエハ加工性で不良が発生する結果であった。

[0141] 硬化性シリコーン樹脂組成物を支持体であるガラスキャリアに塗布してシリコンウエハ基板との接合体を作製した比較例4、5では、剥離工程までは実施例と差異は無かったものの、剥離の際に仮接着剤層の残渣が基板上に残ったため、続く洗浄除去性では本実施例と同じプロセスでは完全に洗い落とすことができなかった。しかし、洗浄除去性のプロセスを2回繰り返すことで残渣を完全に除去することが可能であった。

[0142] 本明細書は、以下の態様を包含する。

[1] : ウエハを支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着剤であって、

前記ウエハ加工用仮接着剤は、ヒドロシリル化反応により硬化が可能な硬化性シリコーン樹脂組成物からなるものであり、

前記硬化性シリコーン樹脂組成物は、リン原子及び硫黄原子を含まないフェノール系酸化防止剤を含むものであることを特徴とするウエハ加工用仮接着剤。

[2] : 前記硬化性シリコーン樹脂組成物が、

(A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
: 100質量部、

(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子 (SiH基) を

含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（A）成分中のアルケニル基の合計に対する（B）成分中のSiH基の合計が、モル比で0.3～1.0となる量、

（C）無官能性オルガノポリシロキサン：0.1～200質量部、

（D）ヒドロシリル化反応触媒：（A）、（B）及び（C）成分の合計質量に対し、金属原子量換算で0.1～5,000ppm、並びに、

（E）前記フェノール系酸化防止剤：（A）、（B）及び（C）成分の合計質量に対し、1～100,000ppm

を含むものである上記〔1〕のウエハ加工用仮接着剤。

〔3〕：前記（B）成分の量が、（A）成分中のアルケニル基の合計に対する（B）成分中のSiH基の合計が、モル比で0.3～5.0となる量である上記〔2〕のウエハ加工用仮接着剤。

〔4〕：前記硬化性シリコーン樹脂組成物が、光及び／又は加熱によって硬化可能なものである上記〔1〕から上記〔3〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤。

〔5〕：前記（E）成分のフェノール系酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤である上記〔2〕から上記〔4〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤。

〔6〕：前記（C）成分の無官能性オルガノポリシロキサンがジメチルポリシロキサンであり、該（C）成分の30質量％トルエン溶液の25℃における粘度が、100～500,000mPa・sである上記〔2〕から上記〔5〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤。

〔7〕：前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物が、更に（F）成分としてヒドロシリル化反応制御剤を前記（A）、（B）及び（C）成分の合計質量に対し、0.001～10質量部含む上記〔2〕から上記〔6〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤。

〔8〕：前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化後、25℃でのシリコン基板に対する25mm幅の試験片の180°

ピール剥離力が2 g f以上100 g f以下である上記〔1〕から上記〔7〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤。

〔9〕： 前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化後、25℃での貯蔵弾性率が1,000 Pa以上1,000 MPa以下である上記〔1〕から上記〔8〕のいずれかの加工用仮接着剤。

〔10〕： 前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物を前記ウエハに塗布して積層体を作製することで、該積層体を剥離する際の剥離界面が、前記ウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と前記ウエハの界面となるようにコントロールすることが可能なものである上記〔1〕から上記〔9〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤。

〔11〕： 前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコーン樹脂組成物を前記支持体に塗布して積層体を作製することで、該積層体を剥離する際の剥離界面が、前記ウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と前記支持体の界面となるようにコントロールすることが可能なものである上記〔1〕から上記〔10〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤。

〔12〕： (a) 表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハの前記回路形成面を、上記〔1〕から上記〔11〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤を用いて支持体に剥離可能に接着し、ウエハ積層体を形成する工程と、

(b) 前記仮接着剤を硬化させる工程と、

(c) 前記ウエハ積層体のウエハの回路非形成面を研削又は研磨する工程と、

(d) 前記ウエハの回路非形成面に加工を施す工程と、

(e) 前記加工を施したウエハを前記支持体から剥離する工程と

を含む薄型ウエハの製造方法。

〔13〕： 支持体と、該支持体の上に積層された上記〔1〕から上記〔11〕のいずれかのウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と、表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハとを備えるウエハ積層体

であって、前記仮接着剤層が、前記ウエハの表面に剥離可能に接着されたものであるウエハ積層体。

[0143] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] ウエハを支持体に仮接着するためのウエハ加工用仮接着剤であって、
- 、
- 前記ウエハ加工用仮接着剤は、ヒドロシリル化反応により硬化が可能な硬化性シリコーン樹脂組成物からなるものであり、
- 前記硬化性シリコーン樹脂組成物は、リン原子及び硫黄原子を含まないフェノール系酸化防止剤を含むものであることを特徴とするウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項2] 前記硬化性シリコーン樹脂組成物が、
- (A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、
- (B) 1分子中に2個以上のケイ素原子に結合した水素原子（SiH基）を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：(A)成分中のアルケニル基の合計に対する(B)成分中のSiH基の合計が、モル比で0.3～1.0となる量、
- (C) 無官能性オルガノポリシロキサン：0.1～200質量部、
- (D) ヒドロシリル化反応触媒：(A)、(B)及び(C)成分の合計質量に対し、金属原子量換算で0.1～5,000ppm、並びに、
- (E) 前記フェノール系酸化防止剤：(A)、(B)及び(C)成分の合計質量に対し、1～100,000ppm
- を含むものであることを特徴とする請求項1に記載のウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項3] 前記(B)成分の量が、(A)成分中のアルケニル基の合計に対する(B)成分中のSiH基の合計が、モル比で0.3～5.0となる量であることを特徴とする請求項2に記載のウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項4] 前記硬化性シリコーン樹脂組成物が、光及び／又は加熱によって硬化可能なものであることを特徴とする請求項1に記載のウエハ加工用

仮接着剤。

- [請求項5] 前記（E）成分のフェノール系酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であることを特徴とする請求項2に記載のウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項6] 前記（C）成分の無官能性オルガノポリシロキサンがジメチルポリシロキサンであり、該（C）成分の30質量%トルエン溶液の25℃における粘度が、100～500,000 mPa・sであることを特徴とする請求項2に記載のウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項7] 前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコン樹脂組成物が、更に（F）成分としてヒドロシリル化反応制御剤を前記（A）、（B）及び（C）成分の合計質量に対し、0.001～10質量部含むことを特徴とする請求項2に記載のウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項8] 前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコン樹脂組成物の硬化後、25℃でのシリコン基板に対する25mm幅の試験片の180°ピール剥離力が2gf以上100gf以下であることを特徴とする請求項1に記載のウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項9] 前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコン樹脂組成物の硬化後、25℃での貯蔵弾性率が1,000Pa以上1,000MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載のウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項10] 前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコン樹脂組成物を前記ウエハに塗布して積層体を作製することで、該積層体を剥離する際の剥離界面が、前記ウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と前記ウエハの界面となるようにコントロールすることが可能なものであることを特徴とする請求項1に記載のウエハ加工用仮接着剤。
- [請求項11] 前記フェノール系酸化防止剤を含む硬化性シリコン樹脂組成物を前記支持体に塗布して積層体を作製することで、該積層体を剥離する際の剥離界面が、前記ウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層

と前記支持体の界面となるようにコントロールすることが可能なものであることを特徴とする請求項 1 に記載のウエハ加工用仮接着剤。

- [請求項12] (a) 表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハの前記回路形成面を、請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載のウエハ加工用仮接着剤を用いて支持体に剥離可能に接着し、ウエハ積層体を形成する工程と、
- (b) 前記仮接着剤を硬化させる工程と、
- (c) 前記ウエハ積層体のウエハの回路非形成面を研削又は研磨する工程と、
- (d) 前記ウエハの回路非形成面に加工を施す工程と、
- (e) 前記加工を施したウエハを前記支持体から剥離する工程とを含む薄型ウエハの製造方法。

- [請求項13] 支持体と、該支持体の上に積層された請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載のウエハ加工用仮接着剤から得られる仮接着剤層と、表面に回路形成面及び裏面に回路非形成面を有するウエハとを備えるウエハ積層体であって、前記仮接着剤層が、前記ウエハの表面に剥離可能に接着されたものであるウエハ積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 183/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/304</i> (2006.01)i FI: C09J183/04; C09J11/06; H01L21/304 622J		
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) C09J183/04; C09J11/06; H01L21/304		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	WO 2021/112070 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, paragraphs [0011]-[0051], [0053]-[0054], examples 1-7	1-13
Y	WO 2021/220929 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 04 November 2021 (2021-11-04) claims, paragraphs [0012]-[0052], [0054]-[0055], examples 1-13	1-13
Y	JP 2003-96429 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 03 April 2003 (2003-04-03) claims, paragraphs [0005]-[0006], [0009]-[0010], [0013]-[0018], examples 1-3, 5	1-13
Y	JP 2006-213810 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 17 August 2006 (2006-08-17) claims, paragraphs [0047]-[0051], example 6	1-13
Y	JP 2005-298550 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 27 October 2005 (2005-10-27) claims, paragraphs [0038]-[0042], example 7	1-13
A	JP 2013-82801 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 May 2013 (2013-05-09) entire text	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 11 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/009178

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/112070	A1	10 June 2021	US 2023/0002647 A1 claims, paragraphs [0023]- [0067], [0070]-[0071], examples 1-7	
				EP 4071223 A1	
				KR 10-2022-0108799 A	
				CN 114868232 A	
				TW 202134386 A	

WO	2021/220929	A1	04 November 2021	US 2023/0088354 A1 claims, paragraphs [0028]- [0073], [0076]-[0077], examples 1-13	
				EP 4144808 A1	
				CN 115485814 A	
				KR 10-2023-0005219 A	
				TW 202204517 A	

JP	2003-96429	A	03 April 2003	US 2003/0091837 A1 claims, paragraphs [0005]- [0006], [0008]-[0010], [0022]- [0025], examples 1-3, 5	
				EP 1295927 A1	

JP	2006-213810	A	17 August 2006	US 2006/0172140 A1 claims, paragraphs [0059]- [0062], example 6	
				KR 10-2006-0089147 A	
				TW 200632061 A	

JP	2005-298550	A	27 October 2005	(Family: none)	

JP	2013-82801	A	09 May 2013	US 2013/0089967 A1 entire text	
				EP 2578656 A1	
				KR 10-2013-0038157 A	
				TW 201331322 A	

JP	2019-186470	A	24 October 2019	US 2019/0318952 A1 entire text	
				EP 3557612 A1	
				CN 110391167 A	
				KR 10-2019-0120706 A	
				TW 202006088 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 183/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: C09J183/04; C09J11/06; H01L21/304 622J		
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）） C09J183/04; C09J11/06; 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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	WO 2021/112070 A1 (信越化学工業株式会社) 10.06.2021 (2021-06-10) 請求の範囲, [0011] - [0051], [0053] - [0054], 実施 例1-7	1-13
Y	WO 2021/220929 A1 (信越化学工業株式会社) 04.11.2021 (2021-11-04) 請求の範囲, [0012] - [0052], [0054] - [0055], 実施 例1-13	1-13
Y	JP 2003-96429 A (信越化学工業株式会社) 03.04.2003 (2003-04-03) 特許請求の範囲, [0005] - [0006], [0009] - [0010], [0013] - [0018], 実施例1-3, 5	1-13
Y	JP 2006-213810 A (信越化学工業株式会社) 17.08.2006 (2006-08-17) 特許請求の範囲, [0047] - [0051], 実施例6	1-13
Y	JP 2005-298550 A (信越化学工業株式会社) 27.10.2005 (2005-10-27) 特許請求の範囲, [0038] - [0042], 実施例7	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵 触するものではなく、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	11.04.2024	国際調査報告の発送日 23.04.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 上坊寺 宏枝 4F 9834 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 2013-82801 A (信越化学工業株式会社) 09.05.2013 (2013 - 05 - 09) 文献全体	1-13
A	JP 2019-186470 A (信越化学工業株式会社) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24) 文献全体	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/009178

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/112070 A1	10.06.2021	US 2023/0002647 A1 特許請求の範囲, [0023] - [0067], [0070] - [0071], 実施例1-7 EP 4071223 A1 KR 10-2022-0108799 A CN 114868232 A TW 202134386 A	
WO 2021/220929 A1	04.11.2021	US 2023/0088354 A1 特許請求の範囲, [0028] - [0073], [0076] - [0077], 実施例1-13 EP 4144808 A1 CN 115485814 A KR 10-2023-0005219 A TW 202204517 A	
JP 2003-96429 A	03.04.2003	US 2003/0091837 A1 特許請求の範囲, [0005] - [0006], [0008] - [0010], [0022] - [0025], 実施例1-3, 5 EP 1295927 A1	
JP 2006-213810 A	17.08.2006	US 2006/0172140 A1 特許請求の範囲, [0059] - [0062], 実施例6 KR 10-2006-0089147 A TW 200632061 A	
JP 2005-298550 A	27.10.2005	(ファミリーなし)	
JP 2013-82801 A	09.05.2013	US 2013/0089967 A1 文献全体 EP 2578656 A1 KR 10-2013-0038157 A TW 201331322 A	
JP 2019-186470 A	24.10.2019	US 2019/0318952 A1 文献全体 EP 3557612 A1 CN 110391167 A KR 10-2019-0120706 A TW 202006088 A	