



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119631160 A

(43) 申请公布日 2025.03.14

(21) 申请号 202380057101.X

(22) 申请日 2023.08.28

(30) 优先权数据

2022-135765 2022.08.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/030881 2023.08.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048493 JA 2024.03.07

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 福田拓也 新城彻也

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.

H01L 21/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 61/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书47页 附图6页

(54) 发明名称

光照射剥离用的剥离剂组合物、层叠体以及  
经加工的半导体基板的制造方法

(57) 摘要

一种剥离剂组合物,其是光照射剥离用的剥  
离剂组合物,含有:酚醛清漆树脂、(甲基)丙烯酸  
酯系聚合物以及溶剂。

1. 一种剥离剂组合物,其是光照射剥离用的剥离剂组合物,含有:酚醛清漆树脂、(甲基)丙烯酸酯系聚合物以及溶剂。

2. 根据权利要求1所述的剥离剂组合物,其中,

所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物包含源自碳原子数4~20的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元。

3. 根据权利要求1所述的剥离剂组合物,其中,

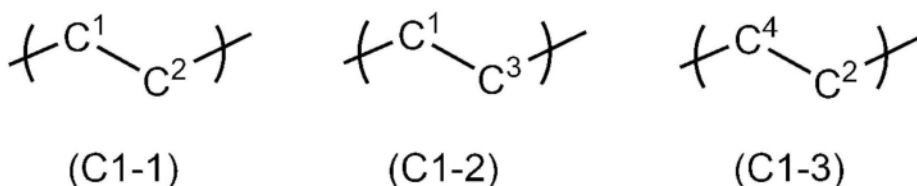
所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物包含源自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。

4. 根据权利要求1所述的剥离剂组合物,其中,

所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物包含聚甲基丙烯酸甲酯。

5. 根据权利要求1所述的剥离剂组合物,其中,

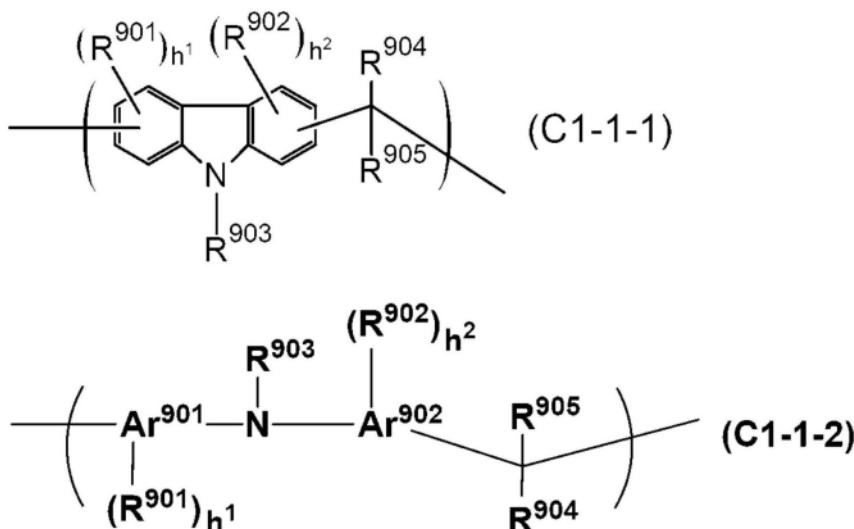
所述酚醛清漆树脂包含下述式(C1-1)所示的结构单元、下述式(C1-2)所示的结构单元以及下述式(C1-3)所示的结构单元中的至少任意结构单元,



式(C1-1)~(C1-3)中,C<sup>1</sup>表示源自包含氮原子的芳香族化合物的基团,C<sup>2</sup>表示侧链具有选自由仲碳原子、季碳原子以及芳香族环构成的组中的至少一种的、包含叔碳原子或季碳原子的基团或表示亚甲基,C<sup>3</sup>表示源自脂肪族多环化合物的基团,C<sup>4</sup>表示源自苯酚的基团、源自双酚的基团、源自萘酚的基团、源自联苯的基团或源自联苯酚的基团。

6. 根据权利要求5所述的剥离剂组合物,其中,

所述酚醛清漆树脂包含下述式(C1-1-1)所示的结构单元和下述式(C1-1-2)所示的结构单元中的至少任意结构单元作为所述式(C1-1)所示的结构单元,



式(C1-1-1)和式(C1-1-2)中,R<sup>901</sup>和R<sup>902</sup>表示在环上取代的取代基,各自独立地表示卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基或任选地被取代的芳基,

R<sup>903</sup>表示氢原子、任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基或任选地被取代的芳基,

$R^{904}$ 表示氢原子、任选地被取代的芳基或任选地被取代的杂芳基，  
 $R^{905}$ 表示任选地被取代的烷基、任选地被取代的芳基或任选地被取代的杂芳基，  
 $R^{904}$ 的基团与 $R^{905}$ 的基团任选地彼此键合而形成二价基团，  
 $Ar^{901}$ 和 $Ar^{902}$ 各自独立地表示芳香族环，  
 $h^1$ 和 $h^2$ 各自独立地表示0~3的整数。

7. 根据权利要求1所述的剥离剂组合物，其中，所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物的含量相对于所述酚醛清漆树脂与所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物的合计为35质量%以上。

8. 一种层叠体，其中，

所述层叠体具有：

半导体基板或电子器件层；

透光性的支承基板；以及

设于所述半导体基板或所述电子器件层与所述支承基板之间的剥离剂层，

所述剥离剂层为由如权利要求1至7中任一项所述的剥离剂组合物形成的剥离剂层。

9. 根据权利要求8所述的层叠体，其中，

所述剥离剂层的厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求8所述的层叠体，其中，

所述层叠体具有设于所述半导体基板或所述电子器件层与所述支承基板之间的粘接剂层。

11. 根据权利要求8所述的层叠体，其中，

所述剥离剂层与所述半导体基板相接。

12. 根据权利要求8所述的层叠体，其中，

所述半导体基板的所述支承基板侧的表面具有凸块。

13. 一种经加工的半导体基板或电子器件层的制造方法，其包括：

第五A工序，对如权利要求8所述的层叠体的所述半导体基板进行加工；或第五B工序，对如权利要求8所述的层叠体的所述电子器件层进行加工；以及

第六A工序，将通过所述第五A工序加工的所述半导体基板与所述支承基板分离；或第六B工序，将通过所述第五B工序加工的所述电子器件层与所述支承基板分离。

14. 根据权利要求13所述的经加工的半导体基板或电子器件层的制造方法，其中，

所述第六A工序或第六B工序包括从所述支承基板侧对所述层叠体照射激光的工序。

## 光照射剥离用的剥离剂组合物、层叠体以及经加工的半导体基板的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光照射剥离用的剥离剂组合物、层叠体以及经加工的半导体基板的制造方法。

### 背景技术

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

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

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

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

[0006] 本申请人提出了一种层叠体,其是在支承体与被加工物之间具有以能够剥离的方式粘接的中间层且用于加工被加工物的层叠体,该中间层至少包含与支承体侧相接的剥离层,剥离层包含吸收经由支承体照射的波长190nm~600nm的光而变质的酚醛清漆树脂(参照专利文献3)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2004—64040号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2012—106486号公报

[0011] 专利文献3:国际公开第2019/088103号小册子

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 在半导体晶片等半导体基板的表面有时由于凸块等而存在凹凸。通常,剥离剂层以200nm左右薄的厚度形成,但在薄的剥离剂层中,有时难以被覆半导体基板的凹凸。

[0014] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供光照射剥离用的剥离剂组合物、和使用该剥离剂组合物的层叠体以及经加工的半导体基板的制造方法,所述光照射剥离用的剥离剂组合物能以外观、剥离性、以及清洗性良好的状态形成厚的剥离剂层。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现能解决上述技术问题,从而完成了具有以下主旨的本发明。

[0017] 即,本发明包括以下内容。

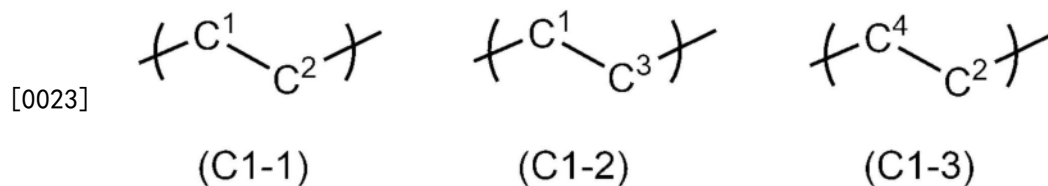
[0018] [1]一种剥离剂组合物,其是光照射剥离用的剥离剂组合物,含有:酚醛清漆树脂、(甲基)丙烯酸酯系聚合物以及溶剂。

[0019] [2]根据[1]所述的剥离剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物包含源自碳原子数4~20的(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元。

[0020] [3]根据[1]或[2]所述的剥离剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物包含源自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。

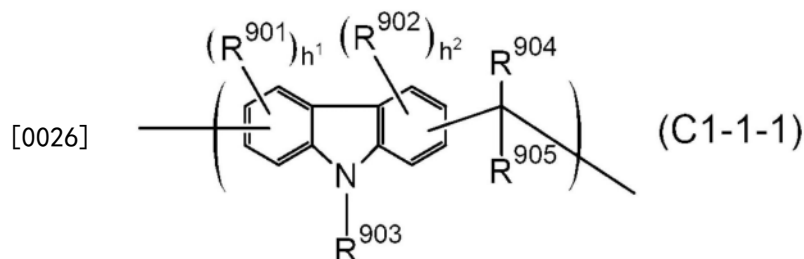
[0021] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的剥离剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物包含聚甲基丙烯酸甲酯。

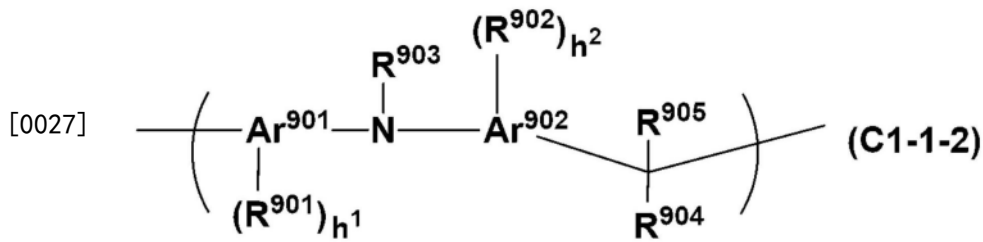
[0022] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的剥离剂组合物,其中,所述酚醛清漆树脂包含下述式(C1-1)所示的结构单元、下述式(C1-2)所示的结构单元以及下述式(C1-3)所示的结构单元中的至少任意结构单元。



[0024] (式中, $\text{C}^1$ 表示源自包含氮原子的芳香族化合物的基团, $\text{C}^2$ 表示侧链具有选自由仲碳原子、季碳原子以及芳香族环构成的组中的至少一种的、包含叔碳原子或季碳原子的基团或表示亚甲基, $\text{C}^3$ 表示源自脂肪族多环化合物的基团, $\text{C}^4$ 表示源自苯酚的基团、源自双酚的基团、源自萘酚的基团、源自联苯的基团或源自联苯酚的基团。)

[0025] [6]根据[5]所述的剥离剂组合物,其中,所述酚醛清漆树脂包含下述式(C1-1-1)所示的结构单元和下述式(C1-1-2)所示的结构单元中的至少任意结构单元作为所述式(C1-1)所示的结构单元。





[0028] (式(C1-1-1)和式(C1-1-2)中,  $R^{901}$ 和 $R^{902}$ 表示在环上取代的取代基,各自独立地表示卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基或任选地被取代的芳基。

[0029]  $R^{903}$ 表示氢原子、任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基或任选地被取代的芳基。

[0030]  $R^{904}$ 表示氢原子、任选地被取代的芳基或任选地被取代的杂芳基。

[0031]  $R^{905}$ 表示任选地被取代的烷基、任选地被取代的芳基或任选地被取代的杂芳基。

[0032]  $R^{904}$ 的基团与 $R^{905}$ 的基团任选地彼此键合而形成二价基团。

[0033]  $Ar^{901}$ 和 $Ar^{902}$ 各自独立地表示芳香族环。

[0034]  $h^1$ 和 $h^2$ 各自独立地表示0~3的整数。)

[0035] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的剥离剂组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物的含量相对于所述酚醛清漆树脂与所述(甲基)丙烯酸酯系聚合物的合计为35质量%以上。

[0036] [8]一种层叠体,其中,所述层叠体具有:

[0037] 半导体基板或电子器件层;

[0038] 透光性的支承基板;以及

[0039] 设于所述半导体基板或所述电子器件层与所述支承基板之间的剥离剂层,

[0040] 所述剥离剂层为由如[1]至[7]中任一项所述的剥离剂组合物形成的剥离剂层。

[0041] [9]根据[8]所述的层叠体,其中,所述剥离剂层的厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0042] [10]根据[8]或[9]所述的层叠体,其中,所述层叠体具有设于所述半导体基板或所述电子器件层与所述支承基板之间的粘接剂层。

[0043] [11]根据[8]或[10]所述的层叠体,其中,所述剥离剂层与所述半导体基板相接。

[0044] [12]根据[8]至[11]中任一项所述的层叠体,其中,所述半导体基板的所述支承基板侧的表面具有凸块。

[0045] [13]一种经加工的半导体基板或电子器件层的制造方法,其包括:

[0046] 第五A工序,对如[8]至[12]中任一项所述的层叠体的所述半导体基板进行加工;或第五B工序,对如[8]至[12]中任一项所述的层叠体的所述电子器件层进行加工;以及

[0047] 第六A工序,将通过所述第五A工序加工的所述半导体基板与所述支承基板分离;或第六B工序,将通过所述第五B工序加工的所述电子器件层与所述支承基板分离。

[0048] [14]根据[13]所述的经加工的半导体基板或电子器件层的制造方法,其中,所述第六A工序或第六B工序包括从所述支承基板侧对所述层叠体照射激光的工序。

[0049] 发明效果

[0050] 根据本发明,能提供光照射剥离用的剥离剂组合物、和使用该剥离剂组合物的层叠体以及经加工的半导体基板的制造方法,所述光照射剥离用的剥离剂组合物能以外观、

剥离性、以及清洗性良好的状态形成厚的剥离剂层。

### 附图说明

[0051] 图1是第一实施方案中的层叠体的一个例子的概略剖视图。

[0052] 图2A是用于对表示第一实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其一)。

[0053] 图2B是用于对表示第一实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其二)。

[0054] 图2C是用于对表示第一实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其三)。

[0055] 图2D是用于对表示第一实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其四)。

[0056] 图2E是用于对表示第一实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其五)。

[0057] 图3是第二实施方案中的层叠体的一个例子的概略剖视图。

[0058] 图4是第二实施方案中的层叠体的另一例子的概略剖视图。

[0059] 图5A是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其一)。

[0060] 图5B是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其二)。

[0061] 图5C是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其三)。

[0062] 图5D是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的制造方法进行说明的概略剖视图(其四)。

[0063] 图6A是用于对表示第一实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的概略剖视图(其一)。

[0064] 图6B是用于对表示第一实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的概略剖视图(其二)。

[0065] 图6C是用于对表示第一实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的概略剖视图(其三)。

[0066] 图7A是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的概略剖视图(其一)。

[0067] 图7B是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的概略剖视图(其二)。

[0068] 图7C是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的概略剖视图(其三)。

[0069] 图7D是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的概略剖视图(其四)。

[0070] 图7E是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的

概略剖视图(其五)。

[0071] 图7F是用于对表示第二实施方案中的一个例子的层叠体的加工方法进行说明的概略剖视图(其六)。

### 具体实施方式

[0072] (光照射剥离用的剥离剂组合物)

[0073] 本发明的光照射剥离用的剥离剂组合物含有:酚醛清漆树脂、(甲基)丙烯酸酯系聚合物以及溶剂。

[0074] 本发明人等使用含有酚醛清漆树脂和溶剂的剥离剂组合物,欲形成1500nm左右的厚的剥离剂层,结果涂布性差,形成的剥离剂层上产生裂缝,或观察到液体缩孔,外观不良。

[0075] 因此,本发明人等研究了将其他树脂(聚合物)与含有酚醛清漆树脂和溶剂的剥离剂组合物并用。作为其他树脂,例如研究了:(甲基)丙烯酸酯系聚合物、聚苯乙烯、聚羟基苯乙烯、氢化苯乙烯系热塑性弹性体等。

[0076] 其结果是,在并用除了(甲基)丙烯酸酯系聚合物以外的树脂(聚合物)的情况下,未得到外观、剥离性以及清洗性全部良好的厚的剥离剂层。但是,在并用(甲基)丙烯酸酯系聚合物的情况下,发现能得到外观、剥离性以及清洗性均没有问题的剥离剂层,从而完成了本发明。

[0077] <酚醛清漆树脂>

[0078] 酚醛清漆树脂例如为使酚性化合物、咪唑化合物以及芳香族胺化合物中的至少任意种与醛化合物、酮化合物以及二乙烯基化合物中的至少任意种在酸催化剂下进行缩合反应而得到的树脂。

[0079] 作为酚性化合物,例如可列举出:苯酚类、萘酚类、蒽酚类、羟基芪类等。作为苯酚类,例如可列举出:苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚、双酚A、对叔丁基苯酚、对辛基苯酚、9,9-双(4-羟基苯基)芴、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷等。作为萘酚类,例如可列举出:1-萘酚、2-萘酚、1,5-二羟基萘、2,7-二羟基萘、9,9-双(6-羟基萘基)芴等。作为蒽酚类,例如可列举出9-蒽酚等。作为羟基芪类,例如可列举出1-羟基芪、2-羟基芪等。

[0080] 作为咪唑化合物,例如可列举出:咪唑、1,3,6,8-四硝基咪唑、3,6-二氨基咪唑、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-氨基-9-乙基咪唑、3-溴-9-乙基咪唑、4,4'-双(9H-咪唑-9-基)联苯、4-缩水甘油基咪唑、4-羟基咪唑、9-(1H-苯并三唑-1-基甲基)-9H-咪唑、9-乙酰基-3,6-二碘咪唑、9-苯甲酰基咪唑、9-苯甲酰基咪唑-6-二甲醛、9-苄基咪唑-3-甲醛、9-甲基咪唑、9-苯基咪唑、9-乙烯基咪唑、咪唑钾、咪唑-N-甲酰氯、N-乙基咪唑-3-甲醛、N-((9-乙基咪唑-3-基)亚甲基)-2-甲基-1-二氢吡啶胺等。

[0081] 作为芳香族胺化合物,例如可列举出二苯胺、N-苯基-1-萘胺等。

[0082] 它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0083] 它们也可以具有取代基。例如,它们也可以在芳香族环上具有取代基。

[0084] 作为醛化合物,例如可列举出饱和脂肪族醛类、不饱和脂肪族醛类、杂环式醛类、芳香族醛类等。作为饱和脂肪族醛类,例如可列举出:甲醛、多聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、正己醛、2-甲基丁醛、己醛、十一醛、7-甲氧基-3,7-二甲基辛醛、环己烷甲

醛、3-甲基-2-丁醛、2-乙基己醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、己二醛等。作为不饱和脂肪族醛类,例如可列举出:丙烯醛、甲基丙烯醛等。作为杂环式醛类,例如可列举出:糠醛、吡啶甲醛等。作为芳香族醛类,例如可列举出:苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、水杨醛、苯乙醛、3-苯丙醛、甲苯甲醛、(N,N-二甲基氨基)苯甲醛、乙酰氧基苯甲醛等。其中,优选饱和脂肪族醛类、芳香族醛类。

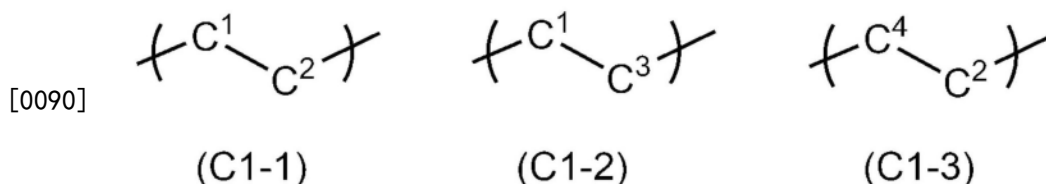
[0085] 作为酮化合物,例如可列举出二芳基酮化合物。作为二芳基酮化合物,例如可列举出:二苯基酮、苯基萘基酮、二萘基酮、苯基甲苯基酮、二甲苯基酮等。

[0086] 作为二乙烯基化合物,例如可列举出:二乙烯基苯、二环戊二烯、四氢茛、4-乙烯基环己烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、二乙烯基茈、柠檬烯、5-乙烯基降冰片二烯等。

[0087] 它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0088] 酚醛清漆树脂例如为吸收光而变质的酚醛清漆树脂。该变质例如为光分解。

[0089] 酚醛清漆树脂例如包含下述式(C1-1)所示的结构单元、下述式(C1-2)所示的结构单元以及下述式(C1-3)所示的结构单元中的至少任意结构单元。



[0091] 式中, C<sup>1</sup>表示源自包含氮原子的芳香族化合物的基团, C<sup>2</sup>表示侧链具有选自由仲碳原子、季碳原子以及芳香族环构成的组中的至少一种的、包含叔碳原子或季碳原子的基团或表示亚甲基, C<sup>3</sup>表示源自脂肪族多环化合物的基团, C<sup>4</sup>表示源自苯酚的基团、源自双酚的基团、源自萘酚的基团、源自联苯的基团或源自联苯酚的基团。

[0092] 即, 酚醛清漆树脂例如包含以下的结构单元的一种或两种以上。

[0093] • 具有源自包含氮原子的芳香族化合物的基团与侧链具有选自由仲碳原子、季碳原子以及芳香族环构成的组中的至少一种的、包含叔碳原子或季碳原子的基团或亚甲基的键的结构单元(式(C1-1))。

[0094] • 具有源自包含氮原子的芳香族化合物的基团与源自脂肪族多环化合物的基团的键的结构单元(式(C1-2))。

[0095] • 具有源自苯酚的基团、源自双酚的基团、源自萘酚的基团、源自联苯的基团或源自联苯酚的基团与侧链具有选自由季碳原子和芳香族环构成的组中的至少一种的、包含叔碳原子或季碳原子的基团或亚甲基的键的结构单元((式(C1-3))。

[0096] 在优选的一个方案中, 酚醛清漆树脂包含结构单元(式(C1-1))和结构单元(式(C1-2))中的任一者或两者, 该结构单元(式(C1-1))具有源自包含氮原子的芳香族化合物的基团与侧链具有选自由仲碳原子、季碳原子以及芳香族环构成的组中的至少一种的、包含叔碳原子或季碳原子的基团或亚甲基的键, 该结构单元(式(C1-2))具有源自包含氮原子的芳香族化合物的基团与源自脂肪族多环化合物的基团的键。

[0097] C<sup>1</sup>即源自包含氮原子的芳香族化合物的基团例如可以采用源自咪唑的基团、源自N-苯基-1-萘胺的基团、源自N-苯基-2-萘胺的基团等, 但不限于于这些。

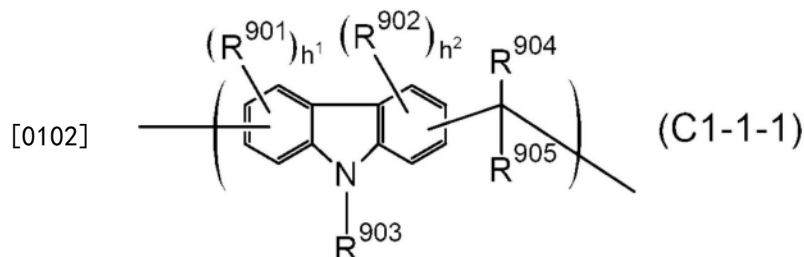
[0098] C<sup>2</sup>即侧链具有选自由仲碳原子、季碳原子以及芳香族环构成的组中的至少一种的、包含叔碳原子或季碳原子的基团或亚甲基例如可以采用源自1-萘甲醛的基团、源自

1-萘甲醛的基团、源自4-(三氟甲基)苯甲醛的基团、源自2-乙基己醛的基团、源自乙醛的基团等,但不限于于这些。

[0099]  $C^3$ 即源自脂肪族多环化合物的基团可以采用源自二环戊二烯的基团,但不限于于此。

[0100]  $C^4$ 为源自苯酚的基团、源自双酚的基团、源自萘酚的基团、源自联苯的基团或源自联苯酚的基团。

[0101] 在优选的方案中,酚醛清漆树脂例如包含下述式(C1-1-1)所示的结构单元作为式(C1-1)所示的结构单元。



[0103] 式(C1-1-1)中, $R^{901}$ 和 $R^{902}$ 表示在环上取代的取代基,各自独立地表示卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基或任选地被取代的芳基。

[0104]  $R^{903}$ 表示氢原子、任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基或任选地被取代的芳基。

[0105]  $R^{904}$ 表示氢原子、任选地被取代的芳基或任选地被取代的杂芳基。

[0106]  $R^{905}$ 表示任选地被取代的烷基、任选地被取代的芳基或任选地被取代的杂芳基。

[0107]  $R^{904}$ 的基团与 $R^{905}$ 的基团任选地彼此键合而形成二价基团。

[0108] 作为烷基和烯基的取代基,可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0109] 作为芳基和杂芳基的取代基,可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、烷基、烯基等。

[0110]  $h^1$ 和 $h^2$ 各自独立地表示0~3的整数。

[0111] 在本发明中“芳基”是指不具有杂原子的芳基(芳香族烃基)。

[0112] 任选地被取代的烷基和任选地被取代的烯基的碳原子数通常为40以下,从溶解性的观点考虑,优选为30以下,更优选为20以下。

[0113] 任选地被取代的芳基和杂芳基的碳原子数通常为40以下,从溶解性的观点考虑,优选为30以下,更优选为20以下。

[0114] 作为卤素原子,可列举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0115] 作为任选地被取代的烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、

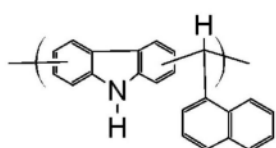
1-乙基-1-甲基正丙基、1-乙基-2-甲基正丙基、2-乙基己基等,但不限定于这些。

[0116] 作为任选地被取代的烯基的具体例子,可列举出: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-异丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、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-仲丁基乙烯基、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-异丁基乙烯基、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-异丙基-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-叔丁基乙烯基、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-异丙基-1-丙烯基、1-异丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-环戊烯基、1-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-1-环戊烯基、2-甲基-2-环戊烯基、2-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-4-环戊烯基、2-甲基-5-环戊烯基、2-亚甲基环戊基、3-甲基-1-环戊烯基、3-甲基-2-环戊烯基、3-甲基-3-环戊烯基、3-甲基-4-环戊烯基、3-甲基-5-环戊烯基、3-亚甲基环戊基、1-环己烯基、2-环己烯基、3-环己烯基等,但不限定于这些。

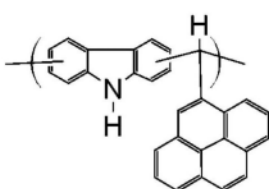
[0117] 作为任选地被取代的芳基的具体例子,可列举出:苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-氯苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、4-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-硝基苯基、4-氰基苯基、1-萘基、2-萘基、联苯-4-基、联苯-3-基、联苯-2-基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基等,但不限定于这些。

[0118] 作为任选地被取代的杂芳基的具体例子,可列举出:2-噁吩基、3-噁吩基、2-咪喃基、3-咪喃基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基等,但不限定于这些。

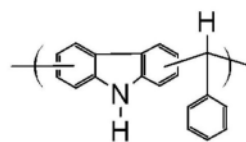
[0119] 以下,列举出式(C1-1-1)所示的结构单元的具体例子,但不限定于这些。



(C1-1-1-1)

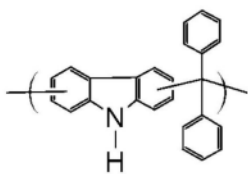


(C1-1-1-2)

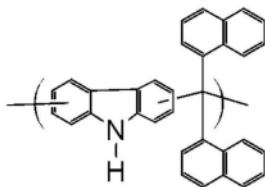


(C1-1-1-3)

[0120]

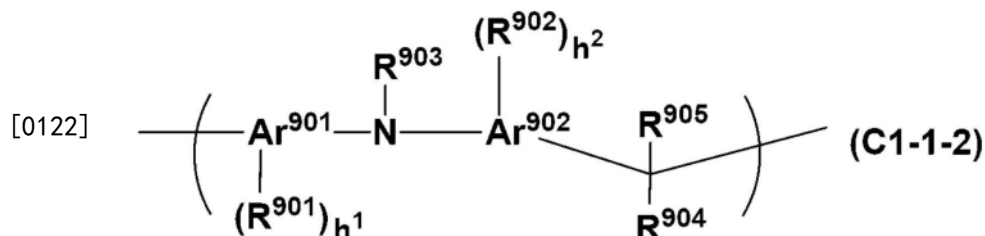


(C1-1-1-4)



(C1-1-1-5)

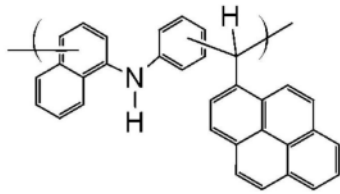
[0121] 在优选的方案中,酚醛清漆树脂例如包含下述式(C1-1-2)所示的结构单元作为式(C1-1)所示的结构单元。



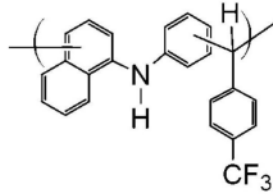
[0123] 式(C1-1-2)中,Ar<sup>901</sup>和Ar<sup>902</sup>各自独立地表示芳香族环,R<sup>901</sup>~R<sup>905</sup>以及h<sup>1</sup>和h<sup>2</sup>表示与上述相同的含义。

[0124] 作为芳香族环,例如可列举出:苯环、萘环等。

[0125] 以下,列举出式(C1-1-2)所示的结构单元的具体例子,但不限于于这些。

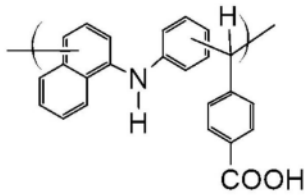


(C1-1-2-1)

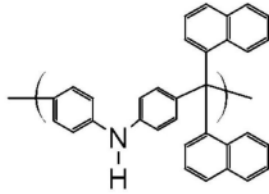


(C1-1-2-2)

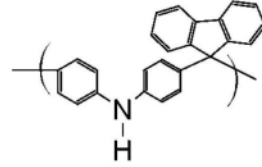
[0126]



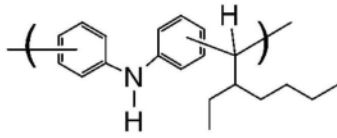
(C1-1-2-3)



(C1-1-2-4)



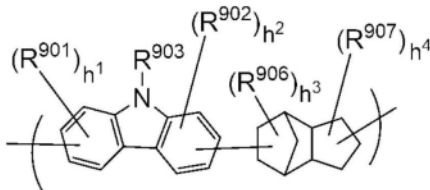
(C1-1-2-5)



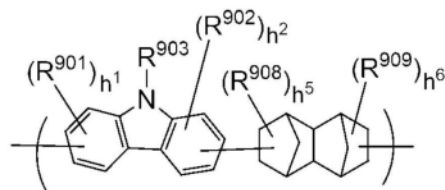
(C1-1-2-6)

[0127] 在优选的方案中, 酚醛清漆树脂例如包含下述式 (C1-2-1) 或 (C1-2-2) 所示的结构单元作为式 (C1-2) 所示的结构单元。

[0128]



(C1-2-1)

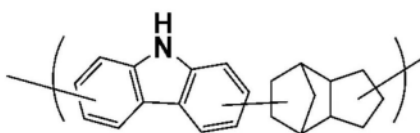


(C1-2-2)

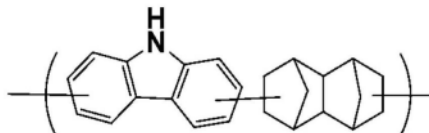
[0129] 上述式中,  $R^{906} \sim R^{909}$  为与环键合的取代基, 各自独立地表示卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基或任选地被取代的芳基, 卤素原子、任选地被取代的烷基、任选地被取代的烯基以及任选地被取代的芳基的具体例子和优选的碳原子数可列举出与上述相同的内容,  $h^3 \sim h^6$  各自独立地表示 0 ~ 3 的整数,  $R^{901} \sim R^{903}$  以及  $h^1$  和  $h^2$  表示与上述相同的含义。

[0130] 以下, 列举出式 (C1-2-1) 和 (C1-2-2) 所示的结构单元的具体例子, 但不限于于这些。

[0131]

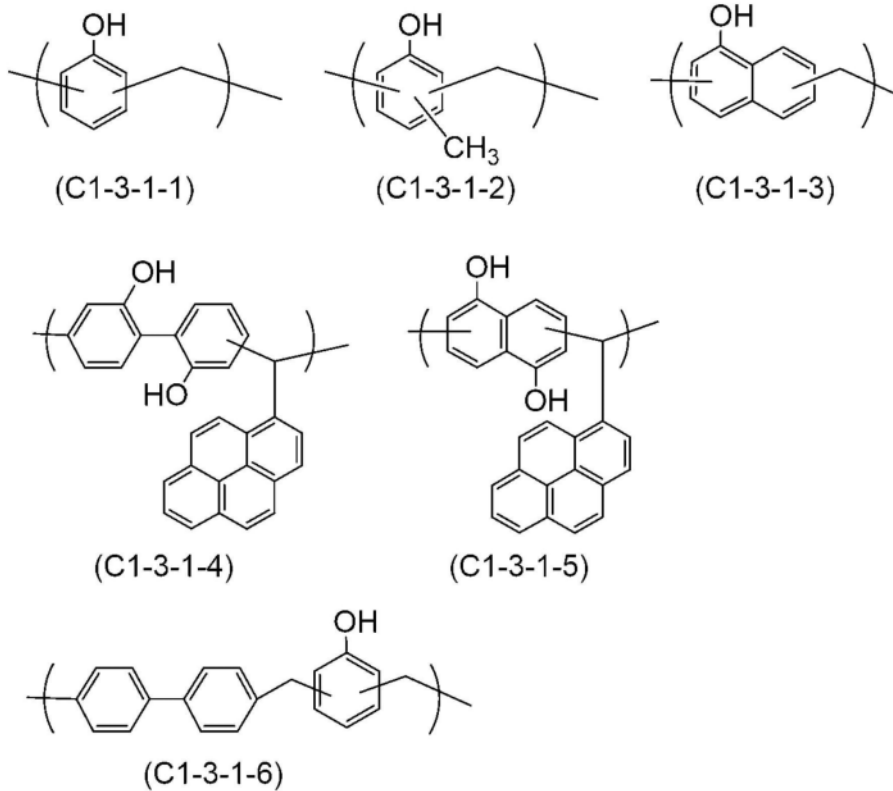


(C1-2-1-1)



(C1-2-2-1)

[0132] 以下, 列举出式 (C1-3) 所示的结构单元的具体例子, 但不限于于这些。



[0134] 如上所述,酚醛清漆树脂例如为使酚性化合物、呋唑化合物以及芳香族胺化合物中的至少任意种与醛化合物、酮化合物以及二乙烯基化合物中的至少任意种在酸催化剂下进行缩合反应而得到的树脂。

[0135] 在该缩合反应中,例如相对于构成呋唑化合物的环的苯环1当量,通常以0.1~10当量的比例使用醛化合物或酮化合物。

[0136] 在上述缩合反应中,通常使用酸催化剂。

[0137] 作为酸催化剂,例如可列举出:硫酸、磷酸、高氯酸等无机酸;对甲苯磺酸、对甲苯磺酸一水合物等有机磺酸;甲酸、草酸等羧酸,但不限于于这些。

[0138] 酸催化剂的量根据使用的酸的种类等来适当确定,因此无法笼统地规定,相对于呋唑化合物100质量份,通常从0.001~10000质量份的范围内适当确定。

[0139] 上述缩合反应在使用的原料化合物、酸催化剂的任意者为液体的情况下,有时也可以不使用溶剂来进行,但通常使用溶剂来进行。

[0140] 这样的溶剂只要不阻碍反应就没有特别限定,典型而言可列举出醚化合物、醚酯化合物等。

[0141] 作为醚化合物,例如可列举出:四氢呋喃、二噁烷等环状醚化合物。

[0142] 作为醚酯化合物,例如可列举出:甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚丙酸酯、丙二醇单乙醚丙酸酯、丙二醇单丙醚丙酸酯等。

[0143] 反应温度通常从40℃~200℃的范围内适当确定,反应时间根据反应温度而不同,因此无法笼统地规定,通常从30分钟~50小时的范围内适当确定。

[0144] 反应结束后,根据需要按照常规方法进行纯化和分离,将所得到的酚醛清漆树脂用于剥离剂组合物的制备。

[0145] 只要是本领域技术人员,就能基于上述说明和技术常识无过度负担地确定酚醛清漆树脂的制造条件,因此,能制造酚醛清漆树脂。

[0146] 酚醛清漆树脂的重均分子量通常为500~200000,从确保在溶剂中的溶解性的观点等考虑,优选为100000以下,更优选为50000以下,更进一步优选为10000以下,进一步优选为5000以下,再进一步优选为3000以下,从提高膜的强度的观点等考虑,优选为600以上,更优选为700以上,更进一步优选为800以上,进一步优选为900以上,再进一步优选为1000以上。

[0147] 需要说明的是,在本发明中,酚醛清漆树脂的重均分子量和数均分子量以及分散度例如可以使用GPC装置(TOSOH(株)制EcoSEC、HLC-8320GPC)和GPC色谱柱(TOSOH(株)TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H),将色谱柱温度设为40℃,将四氢呋喃用作洗脱液(溶出溶剂),将流量(流速)设为0.35mL/分钟,将聚苯乙烯(Sigma Aldrich公司制)用作标准试样,进行测定。

[0148] 作为剥离剂组合物中的酚醛清漆树脂的含量的下限值,没有特别限制。作为剥离剂组合物中的酚醛清漆树脂的含量,相对于酚醛清漆树脂与(甲基)丙烯酸酯系聚合物的合计优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,特别优选为25质量%以上。

[0149] 作为剥离剂组合物中的酚醛清漆树脂的含量的上限值,没有特别限制。作为剥离剂组合物中的酚醛清漆树脂的含量,相对于酚醛清漆树脂与(甲基)丙烯酸酯系聚合物的合计,优选为65质量%以下,更优选为60质量%以下,特别优选为55质量%以下。

[0150] <(甲基)丙烯酸酯系聚合物>

[0151] (甲基)丙烯酸酯系聚合物为包含源自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元的聚合物。

[0152] (甲基)丙烯酸烷基酯是丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的总称。

[0153] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯的碳原子数,没有特别限制,优选为4~20,更优选为4~10。

[0154] 作为丙烯酸烷基酯,例如可列举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸癸酯等。

[0155] 作为甲基丙烯酸烷基酯,例如可列举出:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸癸酯等。

[0156] 它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0157] 其中,优选甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)。

[0158] (甲基)丙烯酸酯系聚合物也可以具有除了源自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元以外的重复单元。作为构成那样的重复单元的单体,例如可列举出除了(甲基)丙烯酸酯系聚合物以外的含聚合性不饱和基团的单体。作为这样的单体,例如可列举出:含羧基的单体、含羟基的单体、(甲基)丙烯酰胺系单体、苯乙烯系单体等。

[0159] (甲基)丙烯酸酯系聚合物可以是均聚物,可以是共聚物。

[0160] 作为(甲基)丙烯酸酯系聚合物,优选包含聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate)。

[0161] 作为(甲基)丙烯酸酯系聚合物的全部重复单元中的源自(甲基)丙烯酸烷基酯的重复单元的摩尔比例,没有特别限制,优选为50摩尔%~100摩尔%,更优选为75摩尔%~100摩尔%,特别优选为90摩尔%~100摩尔%。

[0162] 作为(甲基)丙烯酸酯系聚合物的T<sub>g</sub>,没有特别限制,优选为30℃~150℃,更优选为40℃~120℃。

[0163] (甲基)丙烯酸酯系聚合物的T<sub>g</sub>例如可以通过差示扫描量热法来求出。

[0164] 作为(甲基)丙烯酸酯系聚合物的分子量,没有特别限制,(甲基)丙烯酸酯系聚合物的重均分子量优选为10000~200000,更优选为30000~100000。

[0165] (甲基)丙烯酸酯系聚合物的分子量例如可以通过将聚苯乙烯用作标准试样的凝胶渗透色谱(GPC)来求出。

[0166] 作为剥离剂组合物中的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的含量的下限值,没有特别限制。作为剥离剂组合物中的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的含量,相对于酚醛清漆树脂与(甲基)丙烯酸酯系聚合物的合计,优选为35质量%以上,更优选为40质量%以上,特别优选为45质量%以上。

[0167] 作为剥离剂组合物中的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的含量的上限值,没有特别限制。作为剥离剂组合物中的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的含量,相对于酚醛清漆树脂与(甲基)丙烯酸酯系聚合物的合计,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,特别优选为75质量%以下。

[0168] 作为剥离剂组合物中的酚醛清漆树脂与(甲基)丙烯酸酯系聚合物的合计的含量,没有特别限制,相对于膜构成成分优选为50质量%~100质量%,更优选为70质量%~100质量%,特别优选为90质量%~100质量%。需要说明的是,在本发明中,膜构成成分是指组合物所含的除了溶剂以外的成分。

[0169] <交联剂>

[0170] 剥离剂组合物也可以包含交联剂。

[0171] 交联剂有时也引起基于自缩合的交联反应,在酚醛清漆树脂中存在交联性取代基的情况下,可以与这些交联性取代基引起交联反应。

[0172] 作为交联剂的具体例子,没有特别限定,典型而言可列举出:分子内具有羟基甲基、甲氧基甲基、丁氧基甲基等烷氧基甲基等交联形成基团的、酚系交联剂、三聚氰胺系交联剂、脲系交联剂、硫脲系交联剂等,它们可以是低分子化合物,也可以是高分子化合物。

[0173] 剥离剂组合物所含的交联剂通常具有两个以上交联形成基团,从再现性良好地实现更适当的固化的观点考虑,作为交联剂的化合物所含的交联形成基团的数量优选为2~10,更优选为2~6。

[0174] 从实现更高的耐热性的观点考虑,剥离剂组合物所含的交联剂优选在分子内具有芳香族环(例如苯环、萘环),作为这样的交联剂的典型例子,不限于于此,可列举出酚系交联剂。

[0175] 具有交联形成基团的酚系交联剂是指,具有与芳香族环键合的交联形成基团,并且具有酚性羟基和由酚性羟基衍生的烷氧基中的至少一者的化合物,作为这样的由酚性羟基衍生的烷氧基,可列举出甲氧基、丁氧基等,但不限于这些。

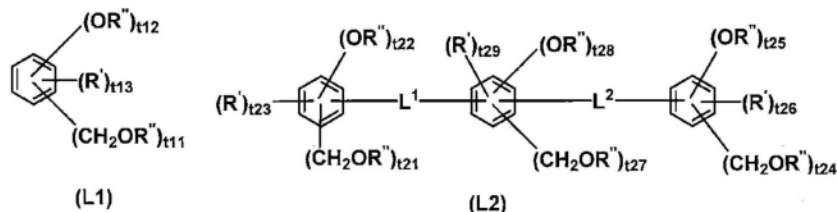
[0176] 交联形成基团所键合的芳香族环以及酚性羟基和/或由酚性羟基衍生的烷氧基所

键合的芳香族环均不限于苯环等非缩合环型芳香族环,也可以是萘环、蒽等缩合环型芳香族环。

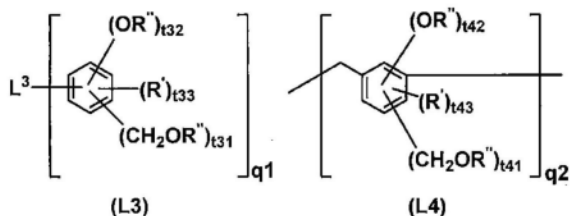
[0177] 在酚系交联剂的分子内存在多个芳香族环的情况下,交联形成基团以及酚性羟基和由酚性羟基衍生的烷氧基可以与分子内的相同的芳香族环键合,也可以与不同的芳香族环键合。

[0178] 交联形成基团、酚性羟基和由酚性羟基衍生的烷氧基所键合的芳香族环也可以进一步被甲基、乙基、丁基等烷基、苯基等芳基等烃基;氟原子等卤素原子等取代。

[0179] 例如,作为具有交联形成基团的酚系交联剂的具体例子,可列举出式(L1)~(L4)中的任意式所示的化合物。

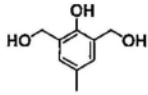


[0180]

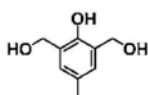


[0181] 各式中,各R'各自独立地表示氟原子、芳基或烷基,各R''各自独立地表示氢原子或烷基, $L^1$ 和 $L^2$ 各自独立地表示单键、亚甲基或丙烷-2,2-二基, $L^3$ 根据 $q_1$ 来确定,表示单键、亚甲基、丙烷-2,2-二基、甲烷三基或乙烷-1,1,1-三基, $t_{11}$ 、 $t_{12}$ 以及 $t_{13}$ 为满足 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 $1 \leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 以及 $t_{11} + t_{12} + t_{13} \leq 6$ 的整数, $t_{21}$ 、 $t_{22}$ 以及 $t_{23}$ 为满足 $2 \leq t_{21} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{22} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{23} \leq 2$ 以及 $t_{21} + t_{22} + t_{23} \leq 5$ 的整数, $t_{24}$ 、 $t_{25}$ 以及 $t_{26}$ 为满足 $2 \leq t_{24} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{25} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{26} \leq 2$ 以及 $t_{24} + t_{25} + t_{26} \leq 5$ 的整数, $t_{27}$ 、 $t_{28}$ 以及 $t_{29}$ 为满足 $0 \leq t_{27} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{28} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{29} \leq 4$ 以及 $t_{27} + t_{28} + t_{29} \leq 4$ 的整数, $t_{31}$ 、 $t_{32}$ 以及 $t_{33}$ 为满足 $2 \leq t_{31} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{32} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{33} \leq 2$ 以及 $t_{31} + t_{32} + t_{33} \leq 5$ 的整数, $t_{41}$ 、 $t_{42}$ 以及 $t_{43}$ 为满足 $2 \leq t_{41} \leq 3$ 、 $1 \leq t_{42} \leq 2$ 、 $0 \leq t_{43} \leq 1$ 以及 $t_{41} + t_{42} + t_{43} \leq 4$ 的整数, $q_1$ 为2或3, $q_2$ 表示重复数量,为0以上的整数,作为芳基和烷基的具体例子,可列举出与下述的具体例子相同的基团,作为芳基优选苯基,作为烷基优选甲基、叔丁基。

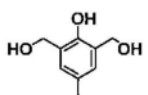
[0182] 以下,列举出式(L1)~(L4)所示的化合物的具体例子,但不限定于这些。需要说明的是,这些化合物可以通过公知的方法来合成,也可以作为例如旭有机材工业(株)、本州化学工业(株)的产品而获得。



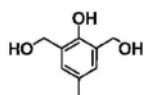
(L1)



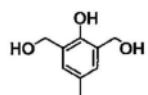
(L2)



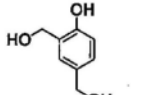
(L3)



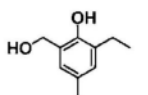
(L4)



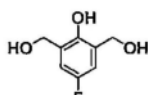
(L5)



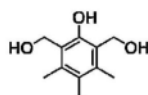
(L6)



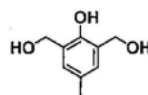
(L7)



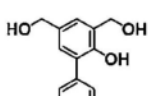
(L8)



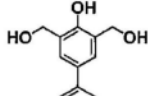
(L9)



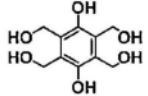
(L10)



(L11)

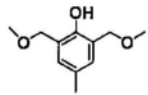


(L12)

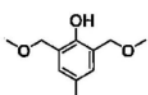


(L13)

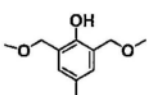
[0183]



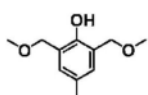
(L11M)



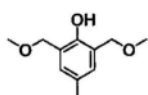
(L12M)



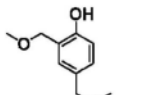
(L13M)



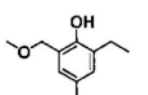
(L14M)



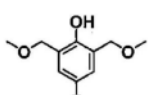
(L15M)



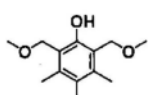
(L16M)



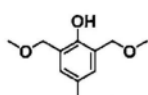
(L17M)



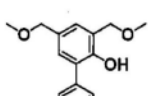
(L18M)



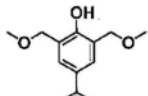
(L19M)



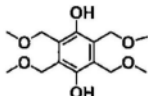
(L10M)



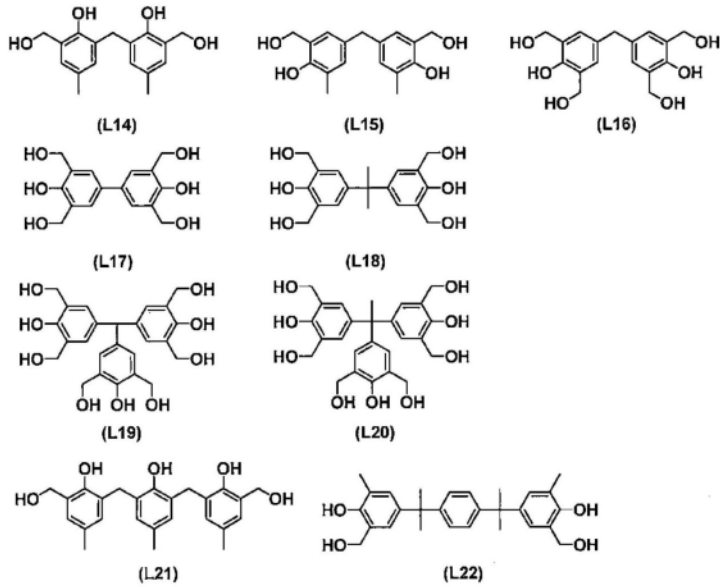
(L11M)



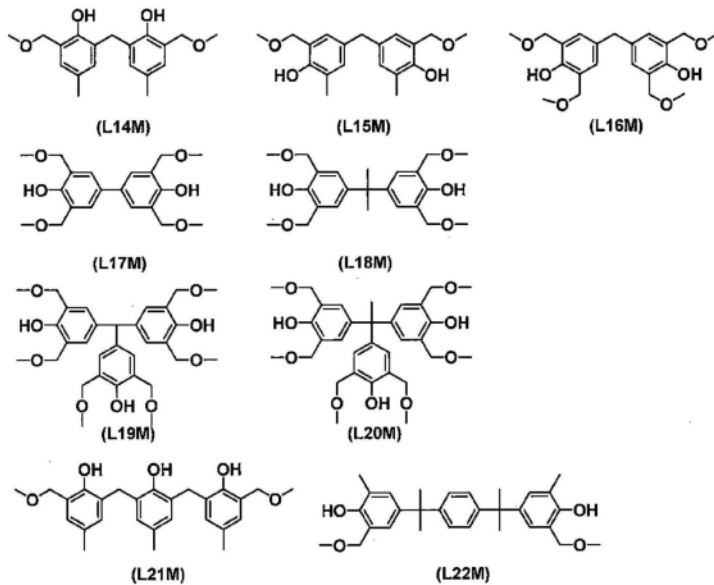
(L12M)



(L13M)



[0184]



[0185] 具有交联形成基团的三聚氰胺系交联剂是指,与其三嗪环键合的氨基的氢原子中的至少一个被交联形成基团取代而成的、三聚氰胺衍生物、2,4-二氨基-1,3,5-三嗪衍生物或2-氨基-1,3,5-三嗪衍生物,所述三嗪环也可以进一步具有苯基等芳基等取代基。

[0186] 作为具有交联形成基团的三聚氰胺系交联剂的具体例子,可列举出: $N,N,N',N',N'',N''$ -六(甲氧基甲基)三聚氰胺、 $N,N,N',N',N'',N''$ -六(丁氧基甲基)三聚氰胺等单、双、三、四、五或六烷氧基甲基三聚氰胺; $N,N,N',N'$ -四(甲氧基甲基)苯并胍胺、 $N,N,N',N'$ -四(丁氧基甲基)苯并胍胺等单、双、三或四烷氧基甲基苯并胍胺等,但不限于于这些。

[0187] 具有交联形成基团的脲系交联剂是指,含脲键的化合物的衍生物,具有构成脲键的NH基的氢原子中的至少一个被交联形成基团取代的结构。

[0188] 作为具有交联形成基团的脲系交联剂的具体例子,可列举出:1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲等单、双、三或四烷氧基甲基甘脲;1,3-双(甲氧基甲基)脲、1,1,3,3-四甲氧基甲基脲等单、双、三或四烷氧基甲基脲等,但不限于于

这些。

[0189] 具有交联形成基团的硫脲系交联剂是指,含硫脲键的化合物的衍生物,具有构成硫脲键的NH基的氢原子中的至少一个被交联形成基团取代的结构。

[0190] 作为具有交联形成基团的硫脲系交联剂的具体例子,可列举出:1,3-双(甲氧基甲基)硫脲、1,1,3,3-四甲氧基甲基硫脲等单、双、三或四烷氧基甲基硫脲等,但不限定于这些。

[0191] 剥离剂组合物所含的交联剂的量根据采用的涂布方法、期望的膜厚等不同,因此无法笼统地规定,相对于酚醛清漆树脂与(甲基)丙烯酸酯系聚合物的合计通常为0.01~50质量%,从实现适当的固化、再现性良好地得到半导体基板或电子器件层与支承基板能良好地分离的层叠体的观点考虑,优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,更进一步优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,优选为45质量%以下,更优选为40质量%以下,更进一步优选为35质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0192] <产酸剂和酸>

[0193] 以促进交联反应等为目的,剥离剂组合物也可以包含产酸剂、酸。

[0194] 作为产酸剂,例如可列举出热产酸剂和光产酸剂。

[0195] 热产酸剂只要通过热而产生酸,就没有特别限定,作为其具体例子,可列举出:2,4,4,6-四溴环己二烯酮、苯偶姻甲苯磺酸酯(benzoin tosylate)、2-硝基苄基甲苯磺酸酯、K-PURE(注册商标)CXC-1612、K-PURE CXC-1614、K-PURE TAG-2172、K-PURE TAG-2179、K-PURE TAG-2678、K-PURE TAG-2689、K-PURE TAG-2700(King Industries公司制)以及SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150(三新化学工业(株)制)其他有机磺酸烷基酯等,但不限定于这些。

[0196] 作为光产酸剂,例如可列举出:鎇盐化合物、磺酰亚胺化合物以及二磺酰基重氮甲烷化合物等。

[0197] 作为鎇盐化合物的具体例子,可列举出:二苯基碘鎇六氟磷酸盐、二苯基碘鎇三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎇九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘鎇全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘鎇樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎇樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎇三氟甲烷磺酸盐等碘鎇盐化合物;三苯基铊硝酸盐、三苯基铊六氟锑酸盐、三苯基铊九氟正丁烷磺酸盐、三苯基铊樟脑磺酸盐、三苯基铊三氟甲烷磺酸盐等铊盐化合物等,但不限定于这些。

[0198] 作为磺酰亚胺化合物的具体例子,可列举出:N-(三氟甲烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(三氟甲烷磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等,但不限定于这些。

[0199] 作为二磺酰基重氮甲烷化合物的具体例子,可列举出:双(三氟甲基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷、甲基磺酰基对甲苯磺酰基重氮甲烷等,但不限定于这些。

[0200] 作为酸的具体例子,可列举出:对甲苯磺酸、吡啶鎇对甲苯磺酸(吡啶鎇对甲苯磺酸盐)、吡啶鎇三氟甲烷磺酸盐、吡啶鎇苯酚磺酸、5-磺基水杨酸、4-苯酚磺酸、4-氯苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸等芳基磺酸、吡啶鎇盐等、它们的盐;水杨酸、苯甲酸、羧基苯甲酸、萘甲酸等芳基羧酸、它们的盐;三氟甲烷磺酸、樟脑磺酸等链状或环状烷基磺酸、它们的盐;

柠檬酸等链状或环状烷基羧酸、它们的盐等,但不限定于这些。

[0201] 剥离剂组合物所含的产酸剂和酸的量均根据使用的交联剂的种类、形成膜时的加热温度等而不同,因此无法笼统地规定,相对于膜构成成分通常为0.01~5质量%。

[0202] <表面活性剂>

[0203] 以调整组合物本身的液体物性、所得到的膜的膜物性、或再现性良好地制备均匀性高的剥离剂组合物等为目的,剥离剂组合物也可以包含表面活性剂。

[0204] 作为表面活性剂,例如可列举出:聚氧亚乙基月桂基醚、聚氧亚乙基硬脂基醚、聚氧亚乙基鲸蜡基醚、聚氧亚乙基油基醚等聚氧亚乙基烷基醚类;聚氧亚乙基辛基酚醚、聚氧亚乙基壬基酚醚等聚氧亚乙基烷基芳基醚类;聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物类;山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯类;聚氧亚乙基山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧亚乙基山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧亚乙基山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧亚乙基山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧亚乙基山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧亚乙基山梨糖醇酐脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂;EFTOP EF301、EF303、EF352((株)Tohkem Products制,商品名)、MEGAFACE F171、F173、R-30、R-30N(DIC(株)制,商品名)、Fluorad FC430、FC431(住友3M(株)制,商品名)、AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC(株)制,商品名)等氟系表面活性剂;有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)等。

[0205] 表面活性剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0206] 表面活性剂的量相对于剥离剂组合物的膜构成成分通常为2质量%以下。

[0207] <溶剂>

[0208] 剥离剂组合物包含溶剂。

[0209] 作为溶剂,例如可以使用能良好地溶解上述的酚醛清漆树脂、(甲基)丙烯酸酯系聚合物、交联剂等膜构成成分的高极性溶剂,根据需要,以粘度、表面张力等的调整等为目的,也可以使用低极性溶剂。需要说明的是,在本发明中,低极性溶剂是指定义为频率100kHz下的相对介电常数小于7的溶剂,高极性溶剂是指定义为频率100kHz下的相对介电常数为7以上的溶剂。溶剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0210] 此外,作为高极性溶剂,例如可列举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等酰胺系溶剂;乙基甲基酮、异佛尔酮、环己酮等酮系溶剂;乙腈、3-甲氧基丙腈等氰基系溶剂;乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇等多元醇系溶剂;丙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单苯基醚、三乙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、苄醇、2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、3-苯氧基苄醇、四氢糠醇等脂肪族醇以外的一元醇系溶剂;二甲基亚砜等亚砜系溶剂等。

[0211] 作为低极性溶剂,例如可列举出:氯仿、氯苯等氯系溶剂;甲苯、二甲苯、四氢萘、环己基苯、癸基苯等烷基苯等芳香族烃系溶剂;1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇等脂肪族醇系溶剂;四氢呋喃、二噁烷、苯甲醚、4-甲氧基甲苯、3-苯氧基甲苯、二苄基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚等醚系溶剂;苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异戊酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯、马来酸二丁

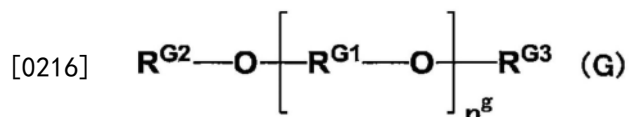
酯、草酸二丁酯、乙酸己酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯等酯系溶剂等。

[0212] 溶剂的含量考虑期望的组合物的粘度、采用的涂布方法、制作的膜的厚度等来适当确定,为组合物整体的99质量%以下,优选相对于组合物整体为70~99质量%,更优选相对于组合物整体为75~90质量%,即该情况下的膜构成成分的量优选相对于组合物整体为1~30质量%,更优选相对于组合物整体为10~25质量%。

[0213] 剥离剂组合物的粘度和表面张力通过考虑使用的涂布方法、期望的膜厚等各种要素,变更使用的溶剂的种类、它们的比率、膜构成成分浓度等来适当调整。

[0214] 在本发明的某一方案中,从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,剥离剂组合物包含二醇系溶剂。需要说明的是,在此所说的“二醇系溶剂”是指二醇类、二醇单醚类、二醇二醚类、二醇单酯类、二醇二酯类以及二醇酯醚类的总称。

[0215] 优选的二醇系溶剂的一个例子由式(G)表示。



[0217] 式(G)中, $\text{R}^{\text{G}1}$ 各自独立地表示碳原子数2~4的直链状或支链状亚烷基, $\text{R}^{\text{G}2}$ 和 $\text{R}^{\text{G}3}$ 各自独立地表示氢原子、直链状或支链状的碳原子数1~8的烷基、或者烷基部分为碳原子数1~8的直链状或支链状烷基的烷基酰基, $n^{\text{g}}$ 为1~6的整数。

[0218] 作为碳原子数2~4的直链状或支链状亚烷基的具体例子,可列举出:亚乙基、三亚甲基、1-甲基亚乙基、四亚甲基、2-甲基丙烷-1,3-二基、五亚甲基、六亚甲基等,但不限定于这些。

[0219] 其中,从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,优选碳原子数2~3的直链状或支链状亚烷基,更优选碳原子数3的直链状或支链状亚烷基。

[0220] 作为直链状或支链状的碳原子数1~8的烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基、1-乙基-2-甲基正丙基等,但不限定于这些。

[0221] 其中,从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,优选甲基、乙基,更优选甲基。

[0222] 作为烷基部分为碳原子数1~8的直链状或支链状烷基的烷基酰基中的碳原子数1~8的直链状或支链状烷基的具体例子,可列举出与上述的具体例子相同的基团。

[0223] 其中,从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳

定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,优选甲基羰基、乙基羰基,更优选甲基羰基。

[0224] 从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑, $n^8$ 优选为4以下,更优选为3以下,更进一步优选为2以下,最优选为1。

[0225] 从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,在式(G)中,优选 $R^{G2}$ 和 $R^{G3}$ 中的至少任一方为直链状或支链状的碳原子数1~8的烷基,更优选 $R^{G2}$ 和 $R^{G3}$ 中的一方为直链状或支链状的碳原子数1~8的烷基,另一方为氢原子或烷基部分为碳原子数1~8的直链状或支链状烷基的烷基酰基。

[0226] 从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,二醇系溶剂的含量相对于剥离剂组合物所含的溶剂优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,再进一步优选为95质量%以上。

[0227] 从再现性良好地得到均匀性高的组合物的观点、再现性良好地得到保存稳定性高的组合物的观点、再现性良好地得到提供均匀性高的膜的组合物的观点等考虑,在剥离剂组合物中,膜构成成分均匀分散或溶解于溶剂中,优选溶解。

[0228] 在本发明中,出于去除异物的目的,也可以在制造剥离剂组合物的中途或将全部成分混合后,使用过滤器等对使用的溶剂、溶液等进行过滤。

[0229] (层叠体)

[0230] 本发明的层叠体具有:半导体基板或电子器件层、支承基板以及光照射剥离用的剥离剂层。

[0231] 优选的是,本发明的层叠体进一步具有粘接剂层,是具有半导体基板或电子器件层、支承基板、光照射剥离用的剥离剂层以及粘接剂层的构成。

[0232] 需要说明的是,在本发明的剥离剂层形成为不仅具有通过光照射将半导体基板或电子器件层与支承基板剥离的剥离功能,而且兼具将半导体基板或电子器件层与支承基板粘接的粘接功能的情况下(也就是说,在使用含有发挥两种功能的成分的剥离剂组合物形成剥离剂层的情况下),层叠体可以由具有粘接性能的剥离剂层的一层构成形成,而不是由剥离剂层与粘接剂层的双层构成形成。

[0233] 支承基板具有透光性。

[0234] 光照射剥离用的剥离剂层设于半导体基板或电子器件层与支承基板之间。

[0235] 层叠体用于在剥离剂层吸收了从支承基板侧照射的光后将半导体基板或电子器件层与支承基板剥离。

[0236] 光照射剥离用的剥离剂层是由上述的本发明的光照射剥离用的剥离剂组合物形成的层。

[0237] 本发明的层叠体为了对半导体基板或电子器件层进行加工而用于临时粘接,可以适合用于半导体基板或电子器件层的薄化等加工。

[0238] 在对半导体基板实施薄化等加工的期间,半导体基板被支承基板支承。另一方面,

在半导体基板的加工后,对剥离剂层照射光,然后,支承基板与半导体基板分离。通过剥离剂组合物含有的酚醛清漆树脂,在由该剥离剂组合物形成的剥离剂层中,酚醛清漆树脂吸收光(例如激光)而使剥离剂层变质(例如分离或分解)。其结果是,在对剥离剂层照射光后,易于将半导体基板与支承基板剥离。

[0239] 此外,在对电子器件层实施薄化等加工的期间,电子器件层被支承基板支承。另一方面,在电子器件层的加工后,对剥离剂层照射光,然后,支承基板与电子器件层分离。

[0240] 通过本发明的剥离剂层,在照射了光后,易于将半导体基板或电子器件层与支承基板剥离。而且,在半导体基板或电子器件层与支承基板被剥离后,残留于半导体基板、电子器件层、或支承基板的剥离剂层、粘接剂层的残渣例如可以通过用于清洗半导体基板等的清洗剂组合物去除。

[0241] 用于剥离的光的波长例如优选为250~600nm的波长,更优选为250~370nm的波长。更适当的波长为308nm、343nm、355nm、365nm、或532nm。剥离所需的光的照射量是引起酚醛清漆树脂的适当的变质,例如引起分解的照射量。

[0242] 用于剥离的光可以是激光,也可以是从紫外灯等光源发出的非激光。

[0243] 在层叠体具有半导体基板的情况和具有电子器件层的情况下,各自分情况,以下详细地进行说明。

[0244] 下述<第一实施方案>中对层叠体具有半导体基板的情况进行说明,下述<第二实施方案>中对层叠体具有电子器件层的情况进行说明。

[0245] <第一实施方案>

[0246] 具有半导体基板的层叠体用于半导体基板的加工。在对半导体基板实施加工的期间,半导体基板粘接于支承基板。在半导体基板的加工后,对剥离剂层照射光后,半导体基板从支承基板分离。

[0247] <<半导体基板>>

[0248] 作为构成半导体基板整体的主要材质,只要是用于这种用途的材质就没有特别限定,例如可列举出:硅、碳化硅、化合物半导体等。

[0249] 半导体基板的形状没有特别限定,例如为圆盘状。需要说明的是,圆盘状的半导体基板的面的形状无需为完全的圆形,例如,半导体基板的外周可以具有被称为定向平面的直线部,也可以具有被称为凹槽(notch)的切口。

[0250] 作为圆盘状的半导体基板的厚度,只要根据半导体基板的使用目的等来适当确定即可,没有特别限定,例如为500~1000 $\mu\text{m}$ 。

[0251] 作为圆盘状的半导体基板的直径,只要根据半导体基板的使用目的等来适当确定即可,没有特别限定,例如为100~1000mm。

[0252] 半导体基板也可以具有凸块。凸块是指突起状的端子。

[0253] 在层叠体中,在半导体基板具有凸块的情况下,半导体基板在支承基板侧具有凸块。

[0254] 在半导体基板中,凸块通常在形成有电路的面上形成。电路可以是单层,也可以是多层。作为电路的形状,没有特别限制。

[0255] 在半导体基板中,与具有凸块的面相反一侧的面(背面)是供于加工的面。

[0256] 作为半导体基板所具有的凸块的材质、大小、形状、结构、密度,没有特别限定。

[0257] 作为凸块,例如可列举出:球凸块、印刷凸块、柱形凸块、镀敷凸块等。

[0258] 通常,从凸块高度 $1 \sim 200\mu\text{m}$ 左右、凸块半径 $1 \sim 200\mu\text{m}$ 、凸块间距 $1 \sim 500\mu\text{m}$ 这样的条件中适当确定凸块的高度、半径以及间距。

[0259] 作为凸块的材质,例如可列举出:低熔点焊料、高熔点焊料、锡、铟、金、银、铜等。凸块可以仅由单一成分构成,也可以由多个成分构成。更具体而言,可列举出:SnAg凸块、SnBi凸块、Sn凸块、AuSn凸块等以Sn为主体的合金镀敷等。

[0260] 此外,凸块也可以具有包括由这些成分中的至少任意种构成的金属层的层叠结构。

[0261] 半导体基板的一个例子是直径 $300\text{mm}$ 、厚度 $770\mu\text{m}$ 左右的硅晶片。

[0262] <<支承基板>>

[0263] 作为支承基板,只要是对于对剥离剂层照射的光具有透光性,在加工半导体基板时能支承半导体基板的构件,就没有特别限定,例如可列举出玻璃制支承基板等。

[0264] 作为支承基板的形状,没有特别限定,例如可列举出圆盘状。

[0265] 作为圆盘状的支承基板的厚度,只要根据半导体基板的大小等来适当确定即可,没有特别限定,例如为 $500 \sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0266] 作为圆盘状的支承基板的直径,只要根据半导体基板的大小等来适当确定即可,没有特别限定,例如为 $100 \sim 1000\text{mm}$ 。

[0267] 支承基板的一个例子是直径 $300\text{mm}$ 、厚度 $700\mu\text{m}$ 左右的玻璃晶片。

[0268] <<剥离剂层>>

[0269] 剥离剂层是由剥离剂组合物形成的层。

[0270] 剥离剂层设于半导体基板与支承基板之间。

[0271] 剥离剂层可以与支承基板相接,也可以与半导体基板相接。

[0272] 剥离剂层使用上述的本发明的光照射剥离用的剥离剂组合物而形成。

[0273] 本发明的剥离剂组合物可以适合用于形成层叠体的剥离剂层,所述层叠体具有半导体基板、支承基板以及设于半导体基板与支承基板之间的剥离剂层。层叠体用于在剥离剂层吸收了从支承基板侧照射的光后将半导体基板与支承基板剥离。

[0274] 由本发明的剥离剂组合物得到的剥离剂层的特征之一在于,在光照射后,能易于将半导体基板与支承基板剥离。

[0275] 在由剥离剂组合物形成剥离剂层时,就酚醛清漆树脂而言,只要能得到本发明的效果,则可以其本身进行交联或与其他成分反应而形成交联结构,也可以不进行交联或不反应而维持其结构。

[0276] 换言之,在剥离剂层中,酚醛清漆树脂可以其本身进行交联或与其他成分反应而形成交联结构,也可以维持其结构而存在。

[0277] 剥离剂层的厚度没有特别限定,通常为 $0.01 \sim 15\mu\text{m}$ ,从保持膜强度的观点考虑,优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ ,更进一步优选为 $0.2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。

[0278] 此外,在具有凸块的半导体基板上形成剥离剂层的情况下,剥离剂层的厚度优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0279] 对于由剥离剂组合物形成剥离剂层的方法,在以下记载的<<第一实施方案中的层叠体的一个例子的制造方法>>的说明部分详细叙述。

[0280] <<粘接剂层>>

[0281] 粘接剂层设于支承基板与半导体基板之间。

[0282] 粘接剂层例如与半导体基板相接。粘接剂层例如可以与支承基板相接。

[0283] 作为粘接剂层,没有特别限定,优选为由粘接剂组合物形成的层。

[0284] <<粘接剂组合物>>

[0285] 作为粘接剂组合物,例如可列举出:聚硅氧烷系粘接剂、丙烯酸树脂系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、聚酰胺系粘接剂、聚苯乙烯系粘接剂、聚酰亚胺粘接剂、酚醛树脂系粘接剂等,但不限定于这些。

[0286] 其中,半导体基板等的加工时示出适当的粘接能力,加工后能适当地剥离,而且耐热性也优异,并且能通过清洗剂组合物适当地去除,因此作为粘接剂组合物,优选聚硅氧烷系粘接剂。

[0287] 在优选的方案中,粘接剂组合物含有聚有机硅氧烷。

[0288] 此外,在另一优选的方案中,粘接剂组合物包含通过氢化硅烷化反应而固化的成分。

[0289] 例如,在本发明中使用的粘接剂组合物含有成为粘接剂成分的固化的成分(A)。在本发明中使用的粘接剂组合物也可以含有成为粘接剂成分的固化的成分(A)和不发生固化反应的成分(B)。在此,作为不发生固化反应的成分(B),例如可列举出聚有机硅氧烷。需要说明的是,在本发明中“不发生固化反应”并非是指不发生任何固化反应,而是指不发生在固化的成分(A)中发生的固化反应。

[0290] 在优选的方案中,成分(A)可以通过氢化硅烷化反应而固化的成分,也可以通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')。

[0291] 在另一优选的方案中,成分(A)例如含有作为成分(A')的一个例子的、具有与硅原子键合的碳原子数2~40的烯基的聚有机硅氧烷(a1)、具有Si-H基的聚有机硅氧烷(a2)、以及铂族金属系催化剂(A2)。其中,碳原子数2~40的烯基任选地被取代。作为取代基,例如可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0292] 在另一优选的方案中,通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')包含聚硅氧烷(A1)和铂族金属系催化剂(A2),所述聚硅氧烷(A1)包含选自由 $\text{SiO}_2$ 所示的硅氧烷单元(Q单元)、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M单元)、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D单元)以及 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元(T单元)构成的组中的一种或两种以上单元,聚硅氧烷(A1)包含聚有机硅氧烷(a1')和聚有机硅氧烷(a2'),所述聚有机硅氧烷(a1')包含选自由 $\text{SiO}_2$ 所示的硅氧烷单元(Q'单元)、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M'单元)、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D'单元)以及 $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元(T'单元)构成的组中的一种或两种以上单元,并且包含选自由M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的至少一种,所述聚有机硅氧烷(a2')包含选自由 $\text{SiO}_2$ 所示的硅氧烷单元(Q''单元)、 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M''单元)、 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元(D''单元)以及 $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元(T''单元)构成的组中的一种或两种以上单元,并且包含选自由M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的至少一种。

[0293] 需要说明的是,(a1')是(a1)的一个例子,(a2')是(a2)的一个例子。

[0294]  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 为与硅原子键合的基团或原子,各自独立地表示任选地被取代的烷基、任选

地被取代的烯基、或氢原子。作为取代基,例如可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0295]  $R^{1'} \sim R^{6'}$  为与硅原子键合的基团,各自独立地表示任选地被取代的烷基或任选地被取代的烯基, $R^{1'} \sim R^{6'}$  中的至少一个为任选地被取代的烯基。作为取代基,例如可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0296]  $R^{1''} \sim R^{6''}$  为与硅原子键合的基团或原子,各自独立地表示任选地被取代的烷基或氢原子, $R^{1''} \sim R^{6''}$  中的至少一个为氢原子。作为取代基,例如可列举出:卤素原子、硝基、氰基、氨基、羟基、羧基、芳基、杂芳基等。

[0297] 烷基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,优选直链状或支链状烷基,其碳原子数没有特别限定,通常为1~40,优选为30以下,更优选为20以下,更进一步优选为10以下。

[0298] 作为任选地被取代的直链状或支链状烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基、1-乙基-2-甲基正丙基等,但限于这些,其碳原子数通常为1~14,优选为1~10,更优选为1~6。其中,特别优选甲基。

[0299] 作为任选地被取代的环状烷基的具体例子,可列举出:环丙基、环丁基、1-甲基环丙基、2-甲基环丙基、环戊基、1-甲基环丁基、2-甲基环丁基、3-甲基环丁基、1,2-二甲基环丙基、2,3-二甲基环丙基、1-乙基环丙基、2-乙基环丙基、环己基、1-甲基环戊基、2-甲基环戊基、3-甲基环戊基、1-乙基环丁基、2-乙基环丁基、3-乙基环丁基、1,2-二甲基环丁基、1,3-二甲基环丁基、2,2-二甲基环丁基、2,3-二甲基环丁基、2,4-二甲基环丁基、3,3-二甲基环丁基、1-正丙基环丙基、2-正丙基环丙基、1-异丙基环丙基、2-异丙基环丙基、1,2,2-三甲基环丙基、1,2,3-三甲基环丙基、2,2,3-三甲基环丙基、1-乙基-2-甲基环丙基、2-乙基-1-甲基环丙基、2-乙基-2-甲基环丙基、2-乙基-3-甲基环丙基等环烷基;二环丁基、二环戊基、二环己基、二环庚基、二环辛基、二环壬基、二环癸基等二环烷基等,但限于这些,其碳原子数通常为3~14,优选为4~10,更优选为5~6。

[0300] 烯基可以为直链状、支链状中的任意种,其碳原子数没有特别限定,通常为2~40,优选为30以下,更优选为20以下,更进一步优选为10以下。

[0301] 作为任选地被取代的直链状或支链状烯基的具体例子,可列举出:乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基等,但限于这些,其碳原子数通常为2~14,优选为2~10,更优选为1~6。其中,特别优选乙烯基、2-丙烯基。

[0302] 作为任选地被取代的环状烯基的具体例子,可列举出:环戊烯基、环己烯基等,但限于这些,其碳原子数通常为4~14,优选为5~10,更优选为5~6。

[0303] 如上所述,聚硅氧烷(A1)包含聚有机硅氧烷(a1')和聚有机硅氧烷(a2'),聚有机硅氧烷(a1')所含的烯基与聚有机硅氧烷(a2')所含的氢原子(Si-H基)通过利用铂族金属

系催化剂(A2)的氢化硅烷化反应形成交联结构而固化。其结果是形成固化膜。

[0304] 聚有机硅氧烷(a1')包含选自Q'单元、M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的一种或两种以上单元,并且包含选自M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的至少一种。作为聚有机硅氧烷(a1'),也可以组合使用两种以上满足这样的条件的聚有机硅氧烷。

[0305] 作为选自Q'单元、M'单元、D'单元以及T'单元构成的组中的两种以上的优选的组合,可列举出:(Q'单元和M'单元)、(D'单元和M'单元)、(T'单元和M'单元)、(Q'单元、T'单元以及M'单元),但不限定于这些。

[0306] 此外,在聚有机硅氧烷(a1')所包含的聚有机硅氧烷包括两种以上的情况下,优选(Q'单元和M'单元)和(D'单元和M'单元)的组合、(T'单元和M'单元)和(D'单元和M'单元)的组合、(Q'单元、T'单元以及M'单元)和(T'单元和M'单元)的组合,但不限定于这些。

[0307] 聚有机硅氧烷(a2')包含选自Q''单元、M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的一种或两种以上单元,并且包含选自M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的至少一种。作为聚有机硅氧烷(a2'),也可以组合使用两种以上满足这样的条件的聚有机硅氧烷。

[0308] 作为选自Q''单元、M''单元、D''单元以及T''单元构成的组中的两种以上的优选的组合,可列举出:(M''单元和D''单元)、(Q''单元和M''单元)、(Q''单元、T''单元以及M''单元),但不限定于这些。

[0309] 聚有机硅氧烷(a1')由其硅原子键合有烷基和/或烯基的硅氧烷单元构成, $R^{1'}$  ~  $R^{6'}$ 所示的全部取代基中的烯基的比例优选为0.1 ~ 50.0摩尔%,更优选为0.5 ~ 30.0摩尔%,其余 $R^{1'}$  ~  $R^{6'}$ 可以设为烷基。

[0310] 聚有机硅氧烷(a2')由其硅原子键合有烷基和/或氢原子的硅氧烷单元构成, $R^{1''}$  ~  $R^{6''}$ 所示的全部取代基和取代原子中的氢原子的比例优选为0.1 ~ 50.0摩尔%,更优选为10.0 ~ 40.0摩尔%,其余 $R^{1''}$  ~  $R^{6''}$ 可以设为烷基。

[0311] 在成分(A)包含(a1)和(a2)的情况下,在本发明的优选的方案中,聚有机硅氧烷(a1)所含的烯基与聚有机硅氧烷(a2)所含的构成Si-H键的氢原子的摩尔比在1.0:0.5 ~ 1.0:0.66的范围内。

[0312] 聚有机硅氧烷(a1)、聚有机硅氧烷(a2)等聚硅氧烷的重均分子量没有特别限定,各自通常为500 ~ 1000000,从再现性良好地实现本发明的效果的观点考虑,优选为5000 ~ 50000。

[0313] 需要说明的是,在本发明中,聚有机硅氧烷(不包括上述有机硅氧烷聚合物)的重均分子量和数均分子量以及分散度例如可以使用GPC装置(TOSOH(株)制EcoSEC, HLC-8320GPC)和GPC色谱柱(TOSOH(株)TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H),将色谱柱温度设为40°C,将四氢呋喃用作洗脱液(溶出溶剂),将流量(流速)设为0.35mL/分钟,将聚苯乙烯(昭和电工(株)制,Shodex)用作标准试样,进行测定。

[0314] 聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的粘度没有特别限定,通常各自为10 ~ 1000000(mPa·s),从再现性良好地实现本发明的效果的观点考虑,优选为50 ~ 10000(mPa·s)。需要说明的是,聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的粘度是在25°C下利用E型旋转粘度计测定出的值。

[0315] 聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)通过氢化硅烷化反应相互反应而形成膜。

因此,其固化的机理例如与借助硅烷醇基的机理不同,因此,所有硅氧烷均无需包含硅烷醇基、烷氧基那样的通过水解而形成硅烷醇基的官能团。

[0316] 在本发明的优选的方案中,粘接剂组合物包含聚有机硅氧烷成分(A')和铂族金属系催化剂(A2)。

[0317] 这样的铂系的金属催化剂是用于促进聚有机硅氧烷(a1)的烯基与聚有机硅氧烷(a2)的Si-H基的氢化硅烷化反应的催化剂。

[0318] 作为铂系的金属催化剂的具体例子,可列举出:铂黑、四氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应物、氯铂酸与烯烃类的络合物、双乙酰乙酸铂等铂系催化剂,但不限定于这些。

[0319] 作为铂与烯烃类的络合物,例如可列举出二乙烯基四甲基二硅氧烷与铂的络合物,但不限定于此。

[0320] 铂族金属系催化剂(A2)的量没有特别限定,通常,相对于聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量在1.0~50.0ppm的范围内。

[0321] 出于抑制氢化硅烷化反应的进行的目的,聚有机硅氧烷成分(A')也可以包含聚合抑制剂(A3)。

[0322] 聚合抑制剂只要能抑制氢化硅烷化反应的进行,就没有特别限定,作为其具体例子,可列举出1-乙炔基-1-环己醇、1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇等炔基醇等。

[0323] 聚合抑制剂的量没有特别限定,相对于聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量,从得到其效果的观点考虑,通常为1000.0ppm以上,从防止过度抑制氢化硅烷化反应的观点考虑为10000.0ppm以下。

[0324] 就在本发明中使用的粘接剂组合物的一个例子而言,也可以与固化的成分(A)一起包含成为剥离剂成分的不发生固化反应的成分(B)。通过在粘接剂组合物中包含这样的成分(B),能再现性良好地适当剥离所得到的粘接剂层。

[0325] 作为这样的成分(B),典型而言,可列举出非固化性的聚有机硅氧烷,作为其具体例子,可列举出:含环氧基的聚有机硅氧烷、含甲基的聚有机硅氧烷、含苯基的聚有机硅氧烷等,但不限定于这些。

[0326] 此外,作为成分(B),可列举出聚二甲基硅氧烷。该聚二甲基硅氧烷任选地被改性。作为任选地被改性的聚二甲基硅氧烷,例如可列举出:含环氧基的聚二甲基硅氧烷、未改性的聚二甲基硅氧烷、含苯基的聚二甲基硅氧烷等,但不限定于这些。

[0327] 就作为成分(B)的聚有机硅氧烷的优选的例子而言,可列举出:含环氧基的聚有机硅氧烷、含甲基的聚有机硅氧烷、含苯基的聚有机硅氧烷等,但不限定于这些。

[0328] 作为成分(B)的聚有机硅氧烷的重均分子量虽然没有特别限定,但通常为100000~2000000,从再现性良好地实现本发明的效果的观点考虑,优选为200000~1200000,更优选为300000~900000。此外,其分散度虽然没有特别限定,但通常为1.0~10.0,从再现性良好地实现适当的剥离的观点等考虑,优选为1.5~5.0,更优选为2.0~3.0。需要说明的是,重均分子量和分散度可以通过与聚有机硅氧烷相关的上述的方法进行测定。

[0329] 作为成分(B)的聚有机硅氧烷的粘度没有特别限定,通常为1000~2000000mm<sup>2</sup>/s。需要说明的是,作为成分(B)的聚有机硅氧烷的粘度的值由运动粘度表示,为厘沱(cSt)=mm<sup>2</sup>/s。也可以将粘度(mPa·s)除以密度(g/cm<sup>3</sup>)来求出。即,可以根据在25℃下测定出的、利

用E型旋转粘度计测定出的粘度和密度来求出,可以根据运动粘度( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) = 粘度( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )/密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )这一算式来计算出。

[0330] 作为含环氧基的聚有机硅氧烷,例如可列举出包含 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元( $\text{D}^{10}$ 单元)的聚有机硅氧烷。

[0331]  $\text{R}^{11}$ 为与硅原子键合的基团,表示烷基, $\text{R}^{12}$ 为与硅原子键合的基团,表示环氧基或包含环氧基的有机基团,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。

[0332] 包含环氧基的有机基团中的环氧基可以与其他环缩合而为独立的环氧基,也可以是如1,2-环氧环己基那样与其他环形成稠环的环氧基。

[0333] 作为包含环氧基的有机基团的具体例子,可列举出3-环氧丙氧基丙基、2-(3,4-环氧环己基)乙基,但不限于这些。

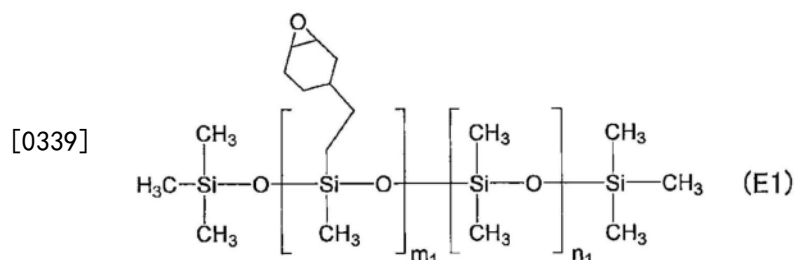
[0334] 在本发明中,作为含环氧基的聚有机硅氧烷的优选的一个例子,可列举出含环氧基的聚二甲基硅氧烷,但不限于此。

[0335] 含环氧基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元( $\text{D}^{10}$ 单元),但除了 $\text{D}^{10}$ 单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

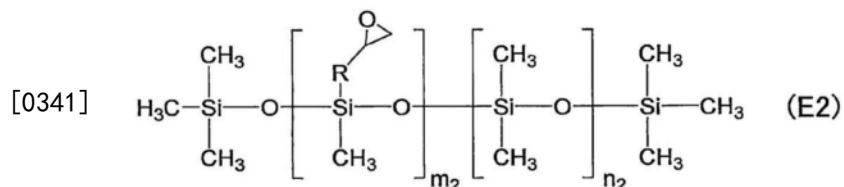
[0336] 在本发明的优选的方案中,作为含环氧基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由 $\text{D}^{10}$ 单元构成的聚有机硅氧烷;包含 $\text{D}^{10}$ 单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含 $\text{D}^{10}$ 单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含 $\text{D}^{10}$ 单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含 $\text{D}^{10}$ 单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含 $\text{D}^{10}$ 单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含 $\text{D}^{10}$ 单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷等。

[0337] 含环氧基的聚有机硅氧烷优选环氧值为0.1~5的含环氧基的聚二甲基硅氧烷。此外,其重均分子量虽然没有特别限定,但通常为1500~500000,从抑制组合物中的析出的观点考虑,优选为100000以下。

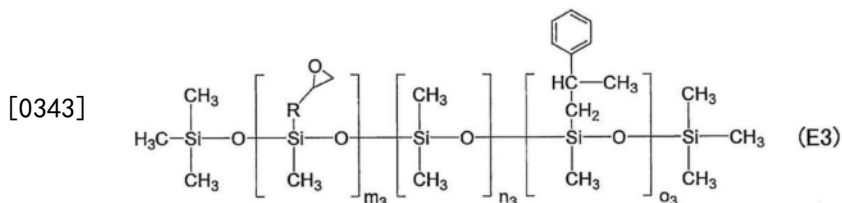
[0338] 作为含环氧基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(E1)~(E3)所示的聚有机硅氧烷,但不限于这些。



[0340] ( $m_1$ 和 $n_1$ 表示各重复单元的数量,为正整数。)



[0342] ( $m_2$ 和 $n_2$ 表示各重复单元的数量,为正整数, $\text{R}$ 为碳原子数1~10的亚烷基。)



[0344] ( $m_3$ 、 $n_3$ 以及 $o_3$ 表示各重复单元的数量,为正整数,R为碳原子数1~10的亚烷基。)

[0345] 作为含甲基的聚有机硅氧烷,例如可列举出:包含 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元( $D^{200}$ 单元)的聚有机硅氧烷,优选为包含 $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元( $D^{20}$ 单元)的聚有机硅氧烷。

[0346]  $R^{210}$ 和 $R^{220}$ 为与硅原子键合的基团,各自独立地表示烷基,但至少一方为甲基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。

[0347]  $R^{21}$ 为与硅原子键合的基团,表示烷基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例。其中,作为 $R^{21}$ ,优选甲基。

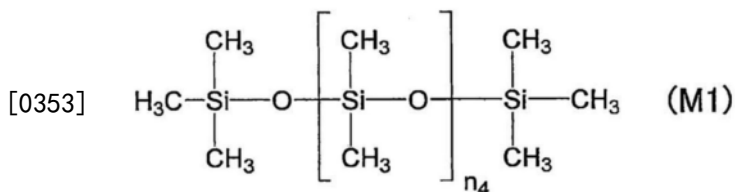
[0348] 在本发明中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的优选的一个例子,可列举出聚二甲基硅氧烷,但不限于于此。

[0349] 含甲基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元( $D^{200}$ 单元或 $D^{20}$ 单元),但除了 $D^{200}$ 单元和 $D^{20}$ 单元以外,也可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

[0350] 在本发明的某一方案中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由 $D^{200}$ 单元构成的聚有机硅氧烷;包含 $D^{200}$ 单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{200}$ 单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{200}$ 单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{200}$ 单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{200}$ 单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{200}$ 单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷。

[0351] 在本发明的优选的方案中,作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由 $D^{20}$ 单元构成的聚有机硅氧烷;包含 $D^{20}$ 单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{20}$ 单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{20}$ 单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{20}$ 单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{20}$ 单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含 $D^{20}$ 单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷。

[0352] 作为含甲基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(M1)所示的聚有机硅氧烷,但不限于于此。



[0354] ( $n_4$ 表示重复单元的数量,为正整数。)

[0355] 作为含苯基的聚有机硅氧烷,例如可列举出包含 $R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元( $D^{30}$ 单元)的聚有机硅氧烷。

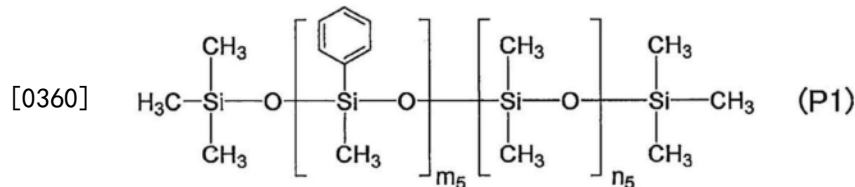
[0356]  $R^{31}$ 为与硅原子键合的基团,表示苯基或烷基, $R^{32}$ 为与硅原子键合的基团,表示苯基,作为烷基的具体例子,可列举出上述的示例,优选甲基。

[0357] 含苯基的聚有机硅氧烷包含上述的硅氧烷单元( $D^{30}$ 单元),但除了 $D^{30}$ 单元以外,也

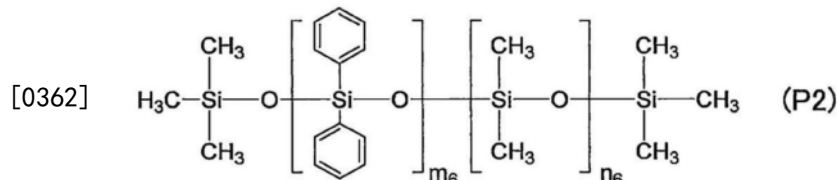
可以包含Q单元、M单元和/或T单元。

[0358] 在本发明的优选的方案中,作为含苯基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出:仅由D<sup>30</sup>单元构成的聚有机硅氧烷;包含D<sup>30</sup>单元和Q单元的聚有机硅氧烷;包含D<sup>30</sup>单元和M单元的聚有机硅氧烷;包含D<sup>30</sup>单元和T单元的聚有机硅氧烷;包含D<sup>30</sup>单元、Q单元以及M单元的聚有机硅氧烷;包含D<sup>30</sup>单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷;包含D<sup>30</sup>单元、Q单元、M单元以及T单元的聚有机硅氧烷。

[0359] 作为含苯基的聚有机硅氧烷的具体例子,可列举出式(P1)或(P2)所示的聚有机硅氧烷,但不限于于这些。



[0361] ( $m_5$ 和 $n_5$ 表示各重复单元的数量,为正整数。)



[0363] ( $m_6$ 和 $n_6$ 表示各重复单元的数量,为正整数。)

[0364] 作为剥离剂成分(B)的聚有机硅氧烷可以是市售品,也可以是合成出的聚有机硅氧烷。

[0365] 作为聚有机硅氧烷的市售品,例如可列举出:作为Wacker Chemie公司制的产品的WACKERSILICONE FLUID AK系列(AK 50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 1000000)、GENIOPLAST GUM、信越化学工业(株)制二甲基硅油(KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、环状二甲基硅油(KF-995);Gelest公司制含环氧基的聚有机硅氧烷(商品名CMS-227、ECMS-327)、信越化学工业(株)制含环氧基的聚有机硅氧烷(KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343)、Dow Corning公司制含环氧基的聚有机硅氧烷(BY16-839);Gelest公司制含苯基的聚有机硅氧烷(PMM-1043、PMM-1025、PDM-0421、PDM-0821)、信越化学工业(株)制含苯基的聚有机硅氧烷(KF50-3000CS)、MOMENTIVE公司制含苯基的聚有机硅氧烷(TSF431、TSF433)等,但不限于于这些。

[0366] 在某一方案中,在本发明中使用的粘接剂组合物包含固化的成分(A)和不发生固化反应的成分(B),在另一方案中,包含聚有机硅氧烷作为成分(B)。

[0367] 在本发明中使用的粘接剂组合物的一个例子可以按任意的比率包含成分(A)和成分(B),若考虑粘接性与剥离性的平衡,则成分(A)与成分(B)的比率按质量比(A):(B)计优选为99.995:0.005~30:70,更优选为99.9:0.1~75:25。

[0368] 即,在包含通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A')的情况下,成分(A')与成分(B)的比率按质量比(A'):(B)计优选为99.995:0.005~30:70,更优选为99.9:0.1~75:25。

[0369] 在本发明中使用的粘接剂组合物的粘度没有特别限定,在25℃下通常为500~

20000mPa·s,优选为1000~10000mPa·s。

[0370] 在本发明中使用的粘接剂组合物的一个例子可以通过将成分(A)与使用的情况下的成分(B)以及溶剂混合来制造。

[0371] 其混合顺序没有特别限定,作为能容易且再现性良好地制造粘接剂组合物的方法的一个例子,例如可列举出:使成分(A)和成分(B)溶解于溶剂的方法;使成分(A)和成分(B)的一部分溶解于溶剂中,使其余部分溶解于溶剂中,将所得到的溶液混合的方法,但不仅限于这些。需要说明的是,在制备粘接剂组合物时,也可以在成分不分解或不变质的范围内适当加热。

[0372] 在本发明中,出于去除异物的目的,也可以在制造粘接剂组合物的中途或将全部成分混合后,使用过滤器等对使用的溶剂、溶液等进行过滤。

[0373] 由厚膜引起的不均匀性的观点考虑,优选为200 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为150 $\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为120 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为70 $\mu\text{m}$ 以下。

[0374] 对于由粘接剂组合物形成粘接剂层的方法,在以下记载的<<第一实施方案中的层叠体的一个例子的制造方法>>的说明部分详细叙述。

[0375] 以下,使用图对第一实施方案的层叠体的构成的一个例子进行说明。

[0376] 图1表示第一实施方案的层叠体的一个例子的概略剖视图。

[0377] 图1的层叠体按顺序具有:具有凸块1a的半导体基板1、剥离剂层2、粘接剂层3以及支承基板4。

[0378] 半导体基板1所具有的凸块1a配置于支承基板4侧。

[0379] 剥离剂层2介于半导体基板1与支承基板4之间。剥离剂层2与半导体基板1相接。并且,剥离剂层2覆盖凸块1a。

[0380] 粘接剂层3介于剥离剂层2与支承基板4之间。粘接剂层3与剥离剂层2和支承基板4相接。

[0381] 剥离剂层2的厚度例如为0.5 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ ,若为该程度的厚度,则能覆盖具有30 $\mu\text{m}$ ~40 $\mu\text{m}$ 左右的高度的凸块的半导体基板。

[0382] <<第一实施方案中的层叠体的一个例子的制造方法>>

[0383] 以第一实施方案中的层叠体中的图1所示的层叠体为例,对以下层叠体的制造方法进行说明。

[0384] 本发明的层叠体的一个例子例如可以通过包括以下的第一工序~第三工序的方法来制造。

[0385] 第一工序:在半导体基板的存在凸块的面上涂布剥离剂组合物,形成剥离剂层的工序。

[0386] 第二工序:在剥离剂层的表面涂布粘接剂组合物,形成粘接剂涂布层的工序。

[0387] 第三工序:在支承基板与粘接剂涂布层相接并且粘接剂涂布层与剥离剂层相接的状态下,对粘接剂涂布层进行加热而形成粘接剂层的工序。

[0388] 剥离剂组合物的涂布方法没有特别限定,通常为旋涂法。

[0389] 涂布后的剥离剂组合物的加热温度根据剥离剂组合物所含的剥离剂成分的种类、量、期望的剥离剂层的厚度等不同,因此无法笼统地规定,从再现性良好地实现适当的剥离剂层的观点考虑,为80 $^{\circ}\text{C}$ 以上且300 $^{\circ}\text{C}$ 以下,其加热时间根据加热温度通常在10秒~10分

钟的范围内适当确定。加热温度优选为100℃以上且280℃以下,更优选为150℃以上且250℃以下。加热时间优选为30秒以上且8分钟以下,更优选为1分钟以上且5分钟以下。

[0390] 加热可以使用加热板、烘箱等来进行。

[0391] 涂布剥离剂组合物且根据需要对其进行加热而得到的剥离剂层的膜厚通常为5nm~100μm左右。

[0392] 粘接剂组合物的涂布方法没有特别限定,通常为旋涂法。需要说明的是,也可以采用另行通过旋涂法等形成涂布膜,形成片状的涂布膜,粘贴片状的涂布膜作为粘接剂涂布层的方法。

[0393] 涂布后的粘接剂组合物的加热温度根据粘接剂组合物所含的粘接剂成分的种类、量、是否包含溶剂、使用的溶剂的沸点、期望的粘接剂层的厚度等不同,因此无法笼统地规定,但通常为80~150℃,其加热时间通常为30秒~5分钟。

[0394] 在粘接剂组合物包含溶剂的情况下,通常对涂布后的粘接剂组合物进行加热。

[0395] 涂布粘接剂组合物且根据需要对其进行加热而得到的粘接剂涂布层的膜厚通常为5~500μm左右,以最终成为上述的粘接剂层的厚度的范围的方式适当确定。

[0396] 在本发明中,可以将这样的涂布层以彼此相接的方式合在一起,一边实施加热处理或减压处理或者它们双方,一边施加半导体基板和支承基板的厚度方向的载荷使两个层密合,然后,实施后加热处理,由此得到本发明的层叠体。需要说明的是,采用加热处理、减压处理、两者并用中的任意种处理条件在考虑粘接剂组合物的种类、剥离剂组合物的具体组成、由两组合物得到的膜的相性、膜厚、求出的粘接强度等各种情形的基础上适当确定。

[0397] 从组合物中去除溶剂的观点、使粘接剂涂布层软化而实现与剥离剂层的适当贴合的观点等考虑,加热处理通常从20~150℃的范围内适当确定。特别是,从抑制或避免粘接剂成分(A)的过度的固化、无需用变质的观点考虑,优选为130℃以下,更优选为90℃以下,其加热时间根据加热温度、粘接剂的种类来适当确定,从可靠地体现适当的粘接的观点考虑,通常为30秒以上,优选为1分钟以上,从抑制粘接剂层、其他构件的变质的观点考虑,通常为10分钟以下,优选为5分钟以下。

[0398] 减压处理只要使彼此相接的粘接剂涂布层和剥离剂层暴露在10~10000Pa的气压下即可。减压处理的时间通常为1~30分钟。

[0399] 从再现性良好地得到基板能良好地分离的层叠体的观点考虑,彼此相接的两个层优选通过减压处理,更优选通过并用加热处理和减压处理来贴合。

[0400] 半导体基板和支承基板的厚度方向的载荷只要不对半导体基板和支承基板以及它们之间的两个层造成不良影响,并且能使它们牢固密合,就没有特别限定,通常在10~1000N的范围内。

[0401] 从实现充分的固化速度的观点等考虑,后加热的温度优选为120℃以上,从防止基板、各层的变质的观点等考虑,后加热的温度优选为260℃以下。

[0402] 从实现构成层叠体的基板与层的适当的接合的观点考虑,后加热的时间通常为1分钟以上,优选为5分钟以上,从抑制或避免由过度的加热对各层造成的不良影响等观点考虑,后加热的时间通常为180分钟以下,优选为120分钟以下。

[0403] 加热可以使用加热板、烘箱等进行。在使用加热板进行后加热的情况下,可以使层叠体的半导体基板和支承基板中的任意方朝下进行加热,从再现性良好地实现适当的剥离

的观点考虑,优选使半导体基板朝下进行后加热。

[0404] 需要说明的是,后加热处理的的目的之一是实现作为更适当的自支撑膜的粘接剂层和剥离剂层,特别是适当地实现基于氢化硅烷化反应的固化。

[0405] 以下,使用图2A~图2E对制造图1的层叠体的方法的一个例子进行说明。

[0406] 图2A~图2E是用于对进行层叠体的制造的一个方案进行说明的图。

[0407] 首先,准备具有凸块1a的半导体基板1(图2A)。

[0408] 接着,在半导体基板1的存在凸块1a的面上涂布剥离剂组合物,形成剥离剂层2(图2B)。

[0409] 接着,在剥离剂层2上涂布粘接剂组合物,形成粘接剂涂布层3a(图2C)。

[0410] 接着,在粘接剂涂布层3a上配置支承基板4(图2D)。

[0411] 接着,在减压下在半导体基板1与支承基板4的厚度方向上施加载荷后,在与半导体基板1的存在凸块1a的面相反一侧的面配置加热装置(未图示;加热板),通过加热装置对粘接剂涂布层3a进行加热使其固化,转换为粘接剂层3(图2E)。

[0412] 通过图2A~图2E中示出的工序能得到层叠体。

[0413] 需要说明的是,在图1中,层叠体按顺序层叠有半导体基板1、剥离剂层2、粘接剂层3、支承基板4,因此列举出上述制造方法为例,但例如在制造按顺序层叠有半导体基板1、粘接剂层3、剥离剂层2、支承基板4的层叠体的情况下,可以通过包括如下工序的方法来制造:第一工序,在半导体基板的表面涂布粘接剂组合物,根据需要对其进行加热,形成粘接剂涂布层;第二工序,在支承基板的表面涂布剥离剂组合物,根据需要对其进行加热,形成剥离剂层;以及第三工序,一边对半导体基板的粘接剂涂布层和支承基板的剥离剂层实施加热处理和减压处理中的至少一方,一边施加半导体基板和支承基板的厚度方向的载荷使其密合,然后,实施后加热处理,由此制成层叠体。

[0414] 需要说明的是,只要不损害本发明的效果,可以对任一方的基板分别依次进行各组合物的涂布和加热。

[0415] <第二实施方案>

[0416] 具有电子器件层的层叠体用于电子器件层的加工。在对电子器件层实施加工期间,电子器件层粘接于支承基板。在电子器件层的加工后,对剥离剂层照射光后,电子器件层从支承基板分离。

[0417] <<电子器件层>>

[0418] 电子器件层是指具有电子器件的层,在本发明中,是指在密封树脂中埋入有多个半导体芯片基板的层,也就是包括多个半导体芯片基板和配置于该半导体芯片基板间的密封树脂的层。

[0419] 在此,“电子器件”是指构成电子部件的至少一部分的构件。电子器件没有特别限制,可以是在半导体基板的表面形成有各种机械结构、电路的电子器件。电子器件优选为由金属或半导体构成的构件与将该构件密封或绝缘的树脂的复合体。电子器件可以用密封材料或绝缘材料使后述的重布线层和/或半导体元件或其他元件密封或绝缘的电子器件,具有单层或多层的结构。

[0420] <<支承基板>>

[0421] 作为支承基板,举例示出与上述<第一实施方案>的上述<<支承基板>>栏中

说明的支承基板相同的支承基板。

[0422] <<剥离剂层>>

[0423] 剥离剂层使用上述的本发明的光照射剥离用的剥离剂组合物而形成。

[0424] 剥离剂层的详细说明如上述<第一实施方案>的上述<<剥离剂层>>栏中说明的内容。

[0425] <<粘接剂层>>

[0426] 粘接剂层使用上述的粘接剂组合物而形成。

[0427] 粘接剂层的详细说明如上述<第一实施方案>的上述<<粘接剂层>>的栏中说明的内容。

[0428] 以下,使用图对第二实施方案的层叠体的构成的一个例子进行说明。

[0429] 图3表示第二实施方案的层叠体的一个例子的概略剖视图。

[0430] 图3的层叠体按顺序具有:支承基板24、剥离剂层23、粘接剂层22以及电子器件层26。

[0431] 电子器件层26具有:多个半导体芯片基板21以及配置于该半导体芯片基板21之间的作为密封材料的密封树脂25。

[0432] 粘接剂层22和剥离剂层23设于电子器件层26与支承基板24之间。粘接剂层22与电子器件层26相接。剥离剂层23与粘接剂层22和支承基板24相接。

[0433] 此外,将第二实施方案的层叠体的构成的另一例子示于图4。

[0434] 在本发明的剥离剂层为具有兼具剥离功能和粘接功能的粘接性能的剥离剂层的情况下,层叠体可以不由剥离剂层与粘接剂层的双层构成形成,而由具有粘接性能的剥离剂层的一层构成形成。

[0435] 图4表示层叠体的另一例子的概略剖视图。

[0436] 图4的层叠体按顺序具有支承基板24、具有粘接性能的剥离剂层27以及电子器件层26。

[0437] 具有粘接性能的剥离剂层27设于支承基板24与电子器件层26之间。具有粘接性能的剥离剂层27可以通过将形成剥离剂的剥离剂组合物的构成成分与形成粘接剂层的粘接剂组合物的构成成分混合来制作。

[0438] <<第二实施方案中的层叠体的一个例子的制造方法>>

[0439] 以第二实施方案中的层叠体中的图3所示的层叠体为例,以下对层叠体的制造方法进行说明。

[0440] 本发明的层叠体例如可以通过包括以下的第一工序~第五工序的方法来制造。

[0441] 第一工序:在上述支承基板的表面涂布剥离剂组合物,形成剥离剂涂布层(根据需要,进一步加热,形成剥离剂层)的工序。

[0442] 第二工序:在上述剥离剂涂布层或剥离剂层的表面涂布粘接剂组合物,形成粘接剂涂布层(根据需要,进一步加热,形成粘接剂层)的工序。

[0443] 第三工序:将半导体芯片基板载置于粘接剂涂布层或粘接剂层上,一边实施加热处理和减压处理中的至少任一者,一边将半导体芯片基板贴合于粘接剂涂布层或粘接剂层的工序。

[0444] 第四工序:通过对粘接剂涂布层进行后加热处理,使其固化,形成粘接剂层的工

序。

[0445] 第五工序:使用密封树脂对固定于粘接剂层上的半导体芯片基板进行密封的工序。

[0446] 若对第三工序更详细地进行说明,则例如可列举出下述(i)的实施方案的工序。

[0447] (i)将半导体芯片基板载置于粘接剂涂布层或粘接剂层上,一边实施加热处理和减压处理中的至少一方,一边施加半导体芯片基板和支承基板的厚度方向的载荷使其密合,将半导体芯片基板贴合于粘接剂涂布层或粘接剂层。

[0448] 需要说明的是,第四工序可以在第三工序的将半导体芯片基板贴合于粘接剂涂布层后进行,或者也可以与第三工序一并进行。例如,将半导体芯片基板载置于粘接剂涂布层上,一边施加半导体芯片基板和支承基板的厚度方向的载荷,一边加热粘接剂涂布层使其固化,由此一起进行半导体芯片基板与粘接剂涂布层的密合和由粘接剂涂布层向粘接剂层的固化,可以将粘接剂层与半导体芯片基板贴合。

[0449] 此外,第四工序可以在第三工序之前进行,也可以将半导体芯片基板载置于粘接剂层上,一边施加半导体芯片基板和支承基板的厚度方向的载荷,一边将粘接剂层与半导体芯片基板贴合。

[0450] 涂布方法、涂布的剥离剂组合物、粘接剂组合物的加热温度、加热方法等如上述<第一实施方案>的上述<<第一实施方案中的层叠体的一个例子的制造方法>>中记载的内容。

[0451] 关于第二实施方案的层叠体的制造方法,以下,使用图对其顺序进一步详细地进行说明。在该制造方法中,制造图3所示的层叠体。

[0452] 如图5A所示,在支承基板24上形成由剥离剂组合物构成的剥离剂涂布层23'。此时,可以加热剥离剂涂布层23',形成剥离剂层23。

[0453] 接着,如图5B所示,在剥离剂涂布层23'或剥离剂层23上形成由粘接剂组合物构成的粘接剂涂布层22'。此时,可以加热粘接剂涂布层22',形成粘接剂层22。

[0454] 接着,如图5C所示,将半导体芯片基板21载置于粘接剂层22或粘接剂涂布层22'上,一边实施加热处理和减压处理中的至少一方,一边施加半导体芯片基板21和支承基板24的厚度方向的载荷使其密合,将半导体芯片基板21贴合于粘接剂层22或粘接剂涂布层22'。在半导体芯片基板21贴合于粘接剂涂布层22'的情况下,通过对粘接剂涂布层22'进行后加热处理使其固化,制成粘接剂层22,将半导体芯片基板21固定于粘接剂层22。

[0455] 需要说明的是,在对粘接剂涂布层22'进行后加热处理时,可以通过一并对剥离剂涂布层23'进行后加热处理,形成剥离剂层23。

[0456] 接着,如图5D所示,使用密封树脂25将固定于粘接剂层22上的半导体芯片基板21密封。图5D中,利用密封树脂25将隔着粘接剂层22临时粘接于支承基板24上的多个半导体芯片基板21密封。在粘接剂层22上形成具有半导体芯片基板21和配置于半导体芯片基板21间的密封树脂25的电子器件层26,如此,电子器件层26成为在密封树脂中埋入有多个半导体芯片基板的基材层。

[0457] <<<密封工序>>>

[0458] 使用密封材料,密封半导体芯片基板21。

[0459] 作为用于密封半导体芯片基板21的密封材料,使用能将由金属或半导体构成的构

件绝缘或密封的构件。

[0460] 在本发明中,作为密封材料,例如使用树脂组合物(密封树脂)。作为密封树脂的种类,只要能将金属或半导体密封和/或绝缘,就没有特别限定,例如优选使用环氧系树脂或有机硅系树脂等。

[0461] 密封材料除了包含树脂成分以外,还可以包含填料等其他成分。作为填料,例如可列举出球状二氧化硅粒子等。

[0462] 在密封工序中,例如加热至130~170℃的密封树脂以维持高粘度的状态,并且覆盖半导体芯片基板21的方式供给至粘接剂层22上,进行压缩成型,由此在粘接剂层22上形成由密封树脂25构成的层。此时,温度条件例如为130~170℃。此外,对半导体芯片基板21施加的压力例如为50~500N/cm<sup>2</sup>。

[0463] (经加工的半导体基板或电子器件层的制造方法)

[0464] 若使用本发明的层叠体,则能提供经加工的半导体基板的制造方法、或者经加工的电子器件层的制造方法。

[0465] “经加工的半导体基板的制造方法”使用上述(层叠体)的上述<第一实施方案>的栏中记载的层叠体。此外,“经加工的电子器件层的制造方法”使用上述(层叠体)的上述<第二实施方案>的栏中记载的层叠体。

[0466] 在下述<第三实施方案>中对“经加工的半导体基板的制造方法”进行说明,在下述<第四实施方案>中对“经加工的电子器件层的制造方法”进行说明。

[0467] <第三实施方案>

[0468] 本发明的经加工的半导体基板的制造方法包括下述第五A工序和下述第六A工序。经加工的电子器件层的制造方法可以进一步包括下述第七A工序。

[0469] 在此,第五A工序是对上述<第一实施方案>的栏中记载的层叠体中的半导体基板进行加工的工序。

[0470] 此外,第六A工序是将通过第五A工序加工的半导体基板与支承基板分离的工序。

[0471] 此外,第七A工序是在第六A工序之后清洗经加工的半导体基板的工序。

[0472] 在第五A工序中,对半导体基板实施的加工例如是指晶片的电路面的相反一侧的加工,可列举出由晶片背面的研磨实现的晶片的薄化。然后,例如进行硅贯通电极(TSV)等的形成,然后将薄化晶片从支承基板剥离,形成晶片的层叠体,进行三维安装化。此外,例如在三维安装化前后也进行晶片背面电极等的形成。在晶片的薄化和TSV工艺中以粘接于支承基板的状态负载250~350℃左右的热。本发明的层叠体通常包括粘接剂层,具备针对其负载的耐热性。

[0473] 需要说明的是,加工不限于上述加工,例如也包括为了支承用于安装半导体部件的基材而实施与支承基板临时粘接的情况下的半导体部件的安装工艺等。

[0474] 在第六A工序中,将半导体基板与支承基板分离(剥离)的方法可列举出:在对剥离剂层的光照射后,进行利用具有尖锐部的器材的机械剥离、在支承体与半导体晶片之间撕揭的剥离等,但不限于于这些。

[0475] 通过从支承基板侧对剥离剂层照射光,如上所述发生剥离剂层的变质(例如剥离剂层的分离或分解),然后,例如拉起任一方的基板,能容易地将半导体基板与支承基板分离。

[0476] 光对剥离剂层的照射不一定需要对剥离剂层的全部区域进行。即使照射了光的区域和未照射光的区域混合存在,只要作为剥离剂层整体的剥离能力充分提高,就能通过例如拉起支承基板等轻微的外力来将半导体基板与支承基板分离。照射光的区域与未照射光的区域的比率和位置关系根据使用的粘接剂的种类、其具体的组成;粘接剂层的厚度;粘接剂层的厚度;剥离剂层的厚度照射的光的强度等不同,但若为本领域技术人员,则无需过度的试验就能设定适当条件。由于这样的情形,因此根据本发明的经加工的半导体基板的制造方法,例如在使用的层叠体的支承基板具有透光性的情况下,在通过从支承基板侧的光照射进行剥离时能缩短光照射时间,其结果是,不仅能期待生产量(throughput)的改善,而且能避免用于剥离的物理应力等,仅通过光的照射而容易且高效地将半导体基板与支承基板分离。

[0477] 通常,用于剥离的光的照射量为 $50 \sim 3000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 。照射时间根据波长和照射量来适当确定。

[0478] 如上所述,用于剥离的光的波长例如优选为 $250 \sim 600 \text{nm}$ 的波长,更优选为 $250 \sim 370 \text{nm}$ 的波长。更适当的波长为 $308 \text{nm}$ 、 $343 \text{nm}$ 、 $355 \text{nm}$ 、 $365 \text{nm}$ 、或 $532 \text{nm}$ 。剥离所需的光的照射量是引起酚醛清漆树脂的适当的变质,例如引起分解的照射量。

[0479] 用于剥离的光可以是激光,也可以是从紫外灯等光源发出的非激光。

[0480] 可以在分离出的半导体基板和支承基板中的至少任意者的表面喷涂清洗剂组合物,或将分离出的半导体基板或支承基板浸渍于清洗剂组合物中来清洗基板。

[0481] 此外,也可以使用去除胶带等来清洗经加工的半导体基板等的表面。

[0482] 作为清洗基板的一个例子,可以在第六A工序之后进行对经加工的半导体基板进行清洗的第七A工序。

[0483] 用于清洗的清洗剂组合物可列举出以下的物质。

[0484] 清洗剂组合物通常包含盐和溶剂。

[0485] 作为清洗剂组合物的优选的一个例子,可列举出包含季铵盐和溶剂的清洗剂组合物。

[0486] 季铵盐由季铵阳离子和阴离子构成,只要用于此种用途,就没有特别限定。

[0487] 作为这样的季铵阳离子,典型而言可列举出四(烃)铵阳离子。另一方面,作为与其成对的阴离子,可列举出:氢氧根离子( $\text{OH}^-$ );氟离子( $\text{F}^-$ )、氯离子( $\text{Cl}^-$ )、溴离子( $\text{Br}^-$ )、碘离子( $\text{I}^-$ )等卤素离子;四氟硼酸根离子( $\text{BF}_4^-$ );六氟磷酸根离子( $\text{PF}_6^-$ )等,但限定于这些。

[0488] 季铵盐优选为含卤素的季铵盐,更优选为含氟的季铵盐。

[0489] 季铵盐中,卤素原子可以包含在阳离子中,也可以包含在阴离子中,优选包含在阴离子中。

[0490] 在优选的一个方案中,含氟的季铵盐为四(烃)氟化铵。

[0491] 作为四(烃)氟化铵中的烃基的具体例子,可列举出:碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基、碳原子数 $2 \sim 20$ 的烯基、碳原子数 $2 \sim 20$ 的炔基、碳原子数 $6 \sim 20$ 的芳基等。

[0492] 在更优选的一个方案中,四(烃)氟化铵包含四烷基氟化铵。

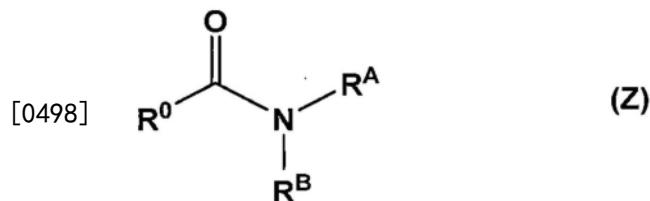
[0493] 作为四烷基氟化铵的具体例子,可列举出:四甲基氟化铵、四乙基氟化铵、四丙基氟化铵、四丁基氟化铵(也称为氟化四丁基铵)等,但限定于这些。其中,优选四丁基氟化铵。

[0494] 四(烃)氟化铵等季铵盐也可以使用水合物。此外,四(烃)氟化铵等季铵盐可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0495] 季铵盐的量只要溶解于清洗剂组合物所含的溶剂中,就没有特别限制,相对于清洗剂组合物通常为0.1~30质量%。

[0496] 清洗剂组合物所含的溶剂只要用于此种用途并且溶解季铵盐等盐,就没有特别限定,从再现性良好地得到具有优异的清洗性的清洗剂组合物的观点、良好地溶解季铵盐等盐,得到均匀性优异的清洗剂组合物的观点等考虑,清洗剂组合物优选包含一种或两种以上酰胺系溶剂。

[0497] 作为酰胺系溶剂的优选的一个例子,可列举出式(Z)所示的酰胺衍生物。

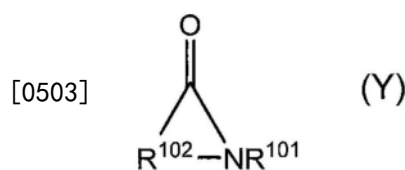


[0499] 式中, $R^0$ 表示乙基、丙基或异丙基,优选乙基、异丙基,更优选乙基。 $R^A$ 和 $R^B$ 各自独立地表示碳原子数1~4的烷基。碳原子数1~4的烷基可以为直链状、支链状、环状中的任意种,具体而言可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基等。其中,作为 $R^A$ 和 $R^B$ ,优选甲基或乙基,更优选均为甲基或乙基,更进一步优选均为甲基。

[0500] 作为式(Z)所示的酰胺衍生物,可列举出:N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二乙基丙酰胺、N-乙基-N-甲基丙酰胺、N,N-二甲基丁酰胺、N,N-二乙基丁酰胺、N-乙基-N-甲基丁酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、N,N-二乙基异丁酰胺、N-乙基-N-甲基异丁酰胺等。其中,特别优选N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺,更优选N,N-二甲基丙酰胺。

[0501] 式(Z)所示的酰胺衍生物可以通过对应的羧酸酯与胺的取代反应来合成,也可以使用市售品。

[0502] 作为优选的酰胺系溶剂的另一例子,可列举出式(Y)所示的内酰胺化合物。



[0504] 式(Y)中, $R^{101}$ 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基, $R^{102}$ 表示碳原子数1~6的亚烷基。作为碳原子数1~6的烷基的具体例子,可列举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基等,作为碳原子数1~6的亚烷基的具体例子,可列举出:亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等,但不限于于这些。

[0505] 作为式(Y)所示的内酰胺化合物的具体例子,可列举出: $\alpha$ -内酰胺化合物、 $\beta$ -内酰胺化合物、 $\gamma$ -内酰胺化合物、 $\delta$ -内酰胺化合物等,它们可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0506] 在优选的一个方案中,式(Y)所示的内酰胺化合物包含1-烷基-2-吡咯烷酮(N-烷基- $\gamma$ -丁内酰胺),在更优选的一个方案中,包含N-甲基吡咯烷酮(NMP)或N-乙

基吡咯烷酮(NEP),在更进一步优选的一个方案中,包含N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0507] 清洗剂组合物也可以包含与上述的酰胺化合物不同的一种或两种以上其他有机溶剂。

[0508] 这样的其他有机溶剂只要是用于此种用途并且与上述的酰胺化合物具有相溶性的有机溶剂,就没有特别限定。

[0509] 作为优选的其他溶剂,可列举出:亚烷基二醇二烷基醚、芳香族烃化合物、含环状结构的醚化合物等,但不限于于这些。

[0510] 就与上述的酰胺化合物不同的其他有机溶剂的量而言,只要清洗剂组合物所含的季铵盐不析出或不分离,并且与上述的酰胺化合物均匀混合,通常按在清洗剂组合物所含的溶剂中为95质量%以下来适当确定。

[0511] 需要说明的是,清洗剂组合物也可以包含水作为溶剂,但从避免基板的腐蚀等观点等考虑,通常意图仅使用有机溶剂作为溶剂。需要说明的是,在该情况下,会在清洗剂组合物中包含盐的水合水、有机溶剂所含的微量包含的水,并非对此都予以否定。清洗剂组合物的含水量通常为5质量%以下。

[0512] 关于与本发明的经加工的半导体基板的制造方法的上述的工序相关的构成要素和方法要素,只要在不脱离本发明的主旨的范围内,也可以进行各种变更。

[0513] 本发明的经加工的半导体基板的制造方法也可以包括上述的工序以外的工序。

[0514] 本发明的剥离方法在本发明的层叠体的半导体基板或支承基板具有透光性的情况下,通过从半导体基板侧或支承基板侧对剥离剂层照射光,将层叠体的半导体基板与支承基板分离。

[0515] 在本发明的层叠体的一个例子中,半导体基板与支承基板通过粘接剂层和剥离剂层适当且能剥离地临时粘接,因此例如在支承基板具有透光性的情况下,通过从层叠体的支承基板侧对剥离剂层照射光,能容易地将半导体基板与支承基板分离。通常,剥离在对层叠体的半导体基板进行加工后实施。

[0516] 使用图6A~图6C对第三实施方案的一个例子进行说明。该一个例子是经薄化的半导体基板的制造的一个例子。

[0517] 首先,准备层叠体(图6A)。该层叠体是与图1和图2E所示的层叠体相同的层叠体。

[0518] 接着,使用研磨装置(未图示),对与半导体基板1的存在凸块1a的面相反一侧的面进行研磨,使半导体基板1薄化(图6B)。需要说明的是,可以对经薄化的半导体基板1实施贯通电极的形成等。

[0519] 接着,从支承基板4侧对剥离剂层2进行光照射后,使用剥离装置(未图示),将经薄化的半导体基板1与支承基板4剥离。如此一来,得到经薄化的半导体基板1(图6C)。

[0520] 在此,在经薄化的半导体基板1上有时残留剥离剂层2和粘接剂层3的残渣。因此,优选使用清洗剂组合物清洗经薄化的半导体基板1,从半导体基板1上去除剥离剂层2和粘接剂层3的残渣。

[0521] <第四实施方案>

[0522] 本发明的经加工的电子器件层的制造方法包括下述第五B工序和下述第六B工序。经加工的电子器件层的制造方法可以进一步包含下述第七B工序。

[0523] 在此,第五B工序是对上述<第二实施方案>栏中记载的层叠体中的电子器件层

进行加工的工序。

[0524] 此外,第六B工序是将通过第五B工序加工的电子器件层与支承基板分离的工序。

[0525] 此外,第七B工序是在第六B工序之后清洗经加工的电子器件层的工序。

[0526] 以下,使用图7A~图7F并对第四实施方式的具体例子进行说明。

[0527] 在第五B工序中对电子器件层实施的加工例如可列举出磨削工序、布线层形成工序等。

[0528] <<磨削工序>>

[0529] 磨削工序是以半导体芯片基板21的一部分露出的方式对电子器件层26中的密封树脂25的层的树脂部分进行磨削的工序。

[0530] 密封树脂部分的磨削例如如图7B所示,通过将图7A所示的层叠体的密封树脂25的层磨削至与半导体芯片基板21大致相同的厚度来进行。需要说明的是,图7A所示的层叠体是与图3和图5D所示的层叠体相同的层叠体。

[0531] <<布线层形成工序>>

[0532] 布线层形成工序是在上述磨削工序之后在露出的半导体芯片基板21上形成布线层的工序。

[0533] 图7C中,在包括半导体芯片基板21和密封树脂25的层的电子器件层26上形成有布线层28。

[0534] 布线层28也称为RDL(Redistribution Layer:重布线层),是构成与基板连接的布线的薄膜的布线体,可以具有单层或多层的结构。布线层可以是利用导电体(例如,铝、铜、钛、镍、金以及银等金属以及银-锡合金等合金)在电介质(氧化硅( $\text{SiO}_x$ ),感光性环氧等感光性树脂等)之间形成布线的层,但不限于于此。

[0535] 作为形成布线层28的方法,例如可列举出以下的方法。

[0536] 首先,在密封树脂25的层上形成氧化硅( $\text{SiO}_x$ )、感光性树脂等电介质层。由氧化硅构成的电介质层例如可以通过溅射法、真空蒸镀法等来形成。由感光性树脂构成的电介质层例如可以利用旋涂、浸渍、辊式刮刀(roller blade)、喷涂涂布、狭缝涂布等方法在密封树脂25的层上涂布感光性树脂来形成。

[0537] 接着,利用金属等导电体在电介质层上形成布线。作为形成布线的方法,例如可以使用光刻(抗蚀剂平版印刷)等平版印刷处理、刻蚀处理等公知的半导体工艺方法。作为这样的平版印刷处理,例如可列举出:使用了正型抗蚀剂材料的平版印刷处理、使用了负型抗蚀剂材料的平版印刷处理。

[0538] 在第四实施方式的层叠体的制造方法中,可以进一步在布线层28上进行凸块的形成或元件的安装。在布线层28上的元件的安装例如可以使用贴片机等来进行。

[0539] 第四实施方式的层叠体可以是在设于半导体芯片基板的端子安装于扩展至芯片区域外的布线层的、在基于扇出型技术的过程中制作的层叠体。

[0540] 在第六B工序中,将电子器件层与支承基板分离(剥离)的方法可列举出:在对剥离剂层的光照射后,进行利用具有尖锐部的器材的机械剥离、在支承体与电子器件层之间撕揭的剥离等,但不限于于这些。

[0541] 通过从支承基板侧对剥离剂层照射光,如上所述发生剥离剂层的变质(例如剥离剂层的分离或分解),然后,例如拉起任一方的基板,能容易地将电子器件层与支承基板分

离。

[0542] 图7D~图7E是用于对层叠体的分离方法进行说明的概略剖视图,图7F是用于对层叠体的分离后的清洗方法进行说明的概略剖视图。利用图7D~图7F,能对半导体封装(电子部件)的制造方法的一个实施方案进行说明。

[0543] 如图7D所示,将层叠体分离的工序是经由支承基板24对剥离剂层23照射光(箭头),使剥离剂层23变质,由此将电子器件层26与支承基板24分离的工序。

[0544] 对剥离剂层23照射光(箭头)而使剥离剂层23变质后,如图7E所示,将支承基板24从电子器件层26分离。

[0545] 关于对粘接剂层的光照射的照射条件、照射方法等,如上述<第三实施方案>的栏中说明的内容。

[0546] 可以在分离出的电子器件层和支承基板中的至少任意者的表面喷涂清洗剂组合物,或将分离出的电子器件层或支承基板浸渍于清洗剂组合物中来清洗基板。

[0547] 此外,也可以使用去除胶带等来清洗经加工的电子器件层等的表面。

[0548] 例如,在图7E中,在分离工序之后,在电子器件层26上附着有粘接剂层22、剥离剂层23,但通过使用酸或碱等清洗剂组合物,将粘接剂层22、剥离剂层23分解,能将粘接剂层22、剥离剂层23去除。通过将剥离剂层、粘接剂层去除,能适当地得到如图7F所示的经加工的电子器件层(电子部件)。

[0549] 关于与本发明的经加工的电子器件层的制造方法的上述的工序相关的构成要素和方法要素,只要在不脱离本发明的主旨的范围内,也可以进行各种变更。

[0550] 本发明的经加工的电子器件层的制造方法可以包括上述的工序以外的工序。

[0551] 在本发明的层叠体中,电子器件层与支承基板通过粘接剂层能适当且能剥离地临时粘接,因此例如在支承基板具有透光性的情况下,通过从层叠体的支承基板侧对剥离剂层照射光,容易地将电子器件层与支承基板分离。通常,剥离在对层叠体的电子器件层进行加工后实施。

[0552] 实施例

[0553] 以下,列举实施例对本发明更具体地进行说明,但本发明不限于下述的实施例。需要说明的是,使用的装置如下所述。

[0554] [装置]

[0555] (1) 搅拌机A:(株)THINKY制自转公转搅拌机ARE-500。

[0556] (2) 搅拌机H:AS ONE制加温型摇摆式搅拌机HRM-1。

[0557] (3) 粘度计:东机产业(株)制旋转粘度计TVE-22H。

[0558] (4) 光学式膜厚计(膜厚测定):Filmetrics(株)制F-50。

[0559] (5) 真空贴合装置:SUSS MicroTec(株)制,手动接合机。

[0560] (6) 重均分子量和分散度的测定:

[0561] GPC装置(TOSOH(株)制EcoSEC、HLC-8320GPC)和GPC色谱柱(TOSOH(株)TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H)。

[0562] • 色谱柱温度:40℃。

[0563] • 洗脱液(溶出溶剂):四氢呋喃。

[0564] • 流量(流速):0.35mL/分钟。

[0565] • 标准试样:聚苯乙烯(Sigma Aldrich公司制)。

[0566] (7) 激光照射装置:Coherent(株)制Lambda SX。

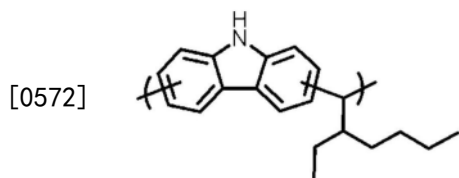
[0567] [1] 剥离剂层所含的聚合物的合成

[0568] [合成例1-1]

[0569] 在氮气下,向200mL四口烧瓶中加入吡啶(东京化成工业(株)制)15.0g、2-乙基己醛(东京化成工业(株)制)11.88g、以及甲磺酸(东京化成工业(株)制)0.90g,进一步加入丙二醇单甲醚乙酸酯(关东化学(株)制,以下简称为PGMEA)64.33g,进行搅拌,升温至150℃使其溶解,引发聚合。24小时后,放冷至室温后,使其向甲醇:水(7:3(质量比))300g中再沉淀。通过倾析将得到的沉淀物分离,利用减压干燥机在60℃下干燥24小时,得到了作为目标的聚合物(以下简称为PCzEHA)。

[0570] PCzEHA的利用GPC的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1800。使得到的聚合物溶解于PGMEA,使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂实施4小时离子交换,由此得到了目标的聚合物溶液。

[0571] PCzEHA具有以下的重复单元。

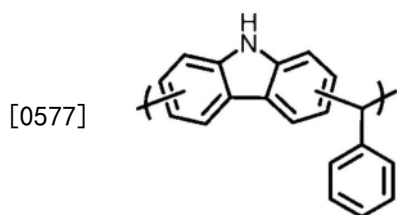


[0573] [合成例1-2]

[0574] 在氮气下,向200mL四口烧瓶中加入吡啶(东京化成工业(株)制)15.03g、苯甲醛(东京化成工业(株)制)9.51g、以及甲磺酸(东京化成工业(株)制)0.44g,进一步加入PGMEA(关东化学(株)制)58.24g,进行搅拌,升温至120℃使其溶解,引发聚合。3小时后,放冷至室温后,使其向甲醇:水(7:3(质量比))300g中再沉淀。过滤得到的沉淀物,利用减压干燥机在60℃下干燥24小时,得到了作为目标的聚合物(以下简称为PCzBA)。

[0575] PCzBA的利用GPC的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为3200。使得到的聚合物溶解于PGMEA,使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂实施4小时离子交换,由此得到了目标的聚合物溶液。

[0576] PCzBA具有以下的重复单元。



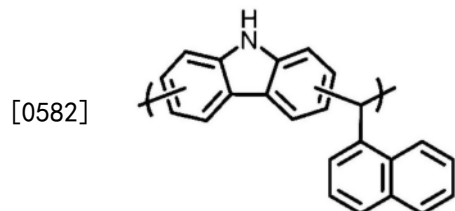
[0578] [合成例1-3]

[0579] 在氮气下,向100mL四口烧瓶中加入吡啶(东京化成工业(株)制)8.00g、1-萘甲醛(东京化成工业(株)制)7.55g、以及对甲苯磺酸一水合物(关东化学(株)制)0.95g,进一步加入1,4-二噁烷(关东化学(株)制)8g,进行搅拌,升温至100℃使其溶解,引发聚合。4小时后放冷至60℃后,加入氯仿(关东化学(株)制)40g进行稀释,使其向甲醇200g中再沉淀。过滤得到的沉淀物,利用减压干燥机在60℃下干燥10小时,进一步在120℃下干燥24小时,得

到了作为目标的聚合物(以下简称为PCzNA)。

[0580] PCzNA的利用GPC的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2600。使得到的聚合物溶解于PGMEA,使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂实施4小时离子交换,由此得到了目标的聚合物溶液。

[0581] PCzNA具有以下重复单元。

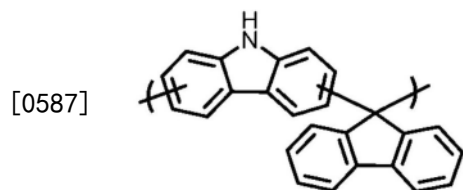


[0583] [合成例1-4]

[0584] 在氮气下,向200mL四口烧瓶中加入咔唑(东京化成工业(株)制)8.00g、9-芴酮(东京化成工业(株)制)8.63g、以及甲磺酸(东京化成工业(株)制)2.3g,进一步加入PGMEA(关东化学(株)制)18.93g,进行搅拌,升温至150℃使其溶解,引发聚合。1.5小时后,放冷至室温后,使其向甲醇:水(7:3(质量比))300g中再沉淀。过滤得到的沉淀物,利用减压干燥机在60℃下干燥24小时,得到了作为目标的聚合物(以下简称为PCzFL)。

[0585] PCzFL的利用GPC的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为2600。使得到的聚合物溶解于PGMEA,使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂实施4小时离子交换,由此得到了目标的聚合物溶液。

[0586] PCzFL具有以下重复单元。

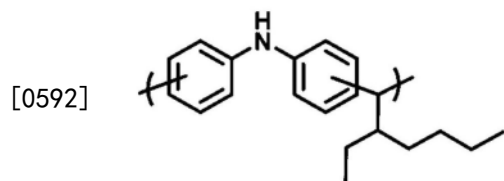


[0588] [合成例1-5]

[0589] 在氮气下,向200mL四口烧瓶中加入二苯胺(东京化成工业(株)制)9.99g、2-乙基己醛(东京化成工业(株)制)7.52g、以及甲磺酸(东京化成工业(株)制)0.86g,进一步加入PGMEA(关东化学(株)制)42.88g,进行搅拌,升温至150℃使其溶解,引发聚合。24小时后,放冷至室温后,使其向甲醇:水(7:3(质量比))300g中再沉淀。通过倾析将得到的沉淀物分离,利用减压干燥机在60℃下干燥24小时,得到了作为目标的聚合物(以下简称为DPAEHA)。

[0590] DPAEHA的利用GPC的以聚苯乙烯换算测定的重均分子量Mw为1200。使得到的聚合物溶解于PGMEA,使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂实施4小时离子交换,由此得到了目标的聚合物溶液。

[0591] DPAEHA具有以下重复单元。

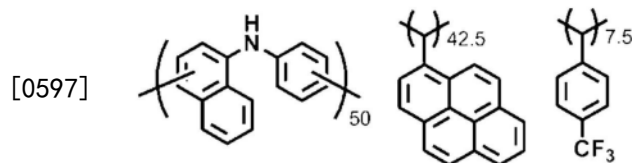


[0593] [合成例1-6]

[0594] 向1-苯基萘胺56.02g、1-萘甲醛(丸善化学工业(株)制)50.00g、4-(三氟甲基)苯甲醛6.67g、以及甲磺酸2.46g中加入1,4-二噁烷86.36g和甲苯86.36g,在氮气氛下,回流搅拌18小时。反应结束后,用四氢呋喃96g进行稀释,使稀释液滴加至甲醇中,由此得到了沉淀物。过滤得到的沉淀物,用甲醇清洗,在60℃下干燥24小时,得到了作为目标的聚合物(以下简称为PPNAPCA-F)。

[0595] PPNAPCA-F的利用GPC以标准聚苯乙烯换算测定的重均分子量为1100。使得到的聚合物溶解于PGMEA,使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂,实施4小时离子交换,由此得到了目标的聚合物溶液。

[0596] PPNAPCA-F按以下的比例具有以下的结构单元。



[0598] [2]剥离剂组合物的制备

[0599] [制备例2-1]

[0600] 向50mL螺口瓶中加入合成例1-1中得到的聚合物溶液0.92g(PCzEHA的30质量% PGMEA溶液)、使聚甲基丙烯酸甲酯(Tg:48℃,重均分子量:54000,FUJIFILM Wako Chemicals(株)制)溶解于PGMEA制成10质量%溶液的物质2.76g,进一步加入作为溶剂的PGMEA 1.33g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0601] [制备例2-2]

[0602] 向50mL螺口瓶中加入合成例1-2中得到的聚合物溶液3.01g(PCzBA的30质量% PGMEA溶液)、使聚甲基丙烯酸甲酯(Tg:48℃,重均分子量:54000,FUJIFILM Wako Chemicals(株)制)溶解于PGMEA制成20质量%溶液的物质4.50g,进一步加入作为溶剂的PGMEA 2.50g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0603] [制备例2-3]

[0604] 向50mL螺口瓶中加入合成例1-3中得到的聚合物溶液6.74g(PCzNA的30质量% PGMEA溶液)、使聚甲基丙烯酸甲酯(Tg:48℃,重均分子量:54000,FUJIFILM Wako Chemicals(株)制)溶解于PGMEA制成20质量%溶液的物质11.26g,进一步加入作为溶剂的PGMEA 7.01g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0605] [制备例2-4]

[0606] 向50mL螺口瓶中加入合成例1-4中得到的聚合物溶液3.03g(PCzFL的30质量% PGMEA溶液)、使聚甲基丙烯酸甲酯(Tg:48℃,重均分子量:54000,FUJIFILM Wako Chemicals(株)制)溶解于PGMEA制成20质量%溶液的物质4.50g,进一步加入作为溶剂的PGMEA 2.51g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0607] [制备例2-5]

[0608] 向50mL螺口瓶中加入合成例1-5中得到的聚合物溶液3.01g(DPAEHA的30质量% PGMEA溶液)、使聚甲基丙烯酸甲酯(Tg:48℃,重均分子量:54000,FUJIFILM Wako Chemicals(株)制)溶解于PGMEA制成20质量%溶液的物质4.50g,进一步加入作为溶剂的PGMEA 2.51g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0609] [制备例2—6]

[0610] 向50mL螺口瓶中加入合成例1—6中得到的聚合物溶液3.34g (PPNAPCA—F的30质量% PGMEA溶液)、使聚甲基丙烯酸甲酯 (T<sub>g</sub>:48℃,重均分子量:54000, FUJIFILM Wako Chemicals (株) 制) 溶解于PGMEA制成20质量%溶液的物质4.51g,进一步加入作为溶剂的PGMEA 2.16g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0611] [比较制备例2—1]

[0612] 向50mL螺口瓶中加入合成例1—1中得到的聚合物溶液4.08g (PCzEHA的30质量% PGMEA溶液)和作为溶剂的PGMEA 1.02g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0613] [比较制备例2—2]

[0614] 向50mL螺口瓶中加入合成例1—3中得到的聚合物溶液10.00g (PCzNA的30质量% PGMEA溶液)和作为溶剂的PGMEA 6.70g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0615] [比较制备例2—3]

[0616] 向50mL螺口瓶中加入合成例1—6中得到的聚合物溶液10.01g (PPNAPCA—F的30质量% PGMEA溶液)和作为溶剂的PGMEA 2.50g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0617] [比较制备例2—4]

[0618] 向50mL螺口瓶中加入合成例1—1中得到的聚合物溶液6.60g (PCzEHA的30质量% PGMEA溶液)、聚苯乙烯 (Sigma Aldrich制) 2.01g,进一步加入作为溶剂的PGMEA 20.00g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0619] [比较制备例2—5]

[0620] 向50mL螺口瓶中加入合成例1—1中得到的聚合物溶液6.68g (PCzEHA的30% PGMEA溶液)、聚羟基苯乙烯2.00g,进一步加入作为溶剂的PGMEA 20.01g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0621] [比较制备例2—6]

[0622] 向50mL螺口瓶中加入使合成例1—1中得到的干燥后的聚合物溶解于均三甲苯而得到的溶液1.25g (PCzEHA的30质量%均三甲苯溶液)、使SEPTON4033 (Kuraray (株) 制) 溶解于均三甲苯而得到的溶液 (SEPTON4033的10质量%均三甲苯溶液) 3.75g,利用搅拌机A进行5分钟搅拌,得到了剥离剂组合物。

[0623] 需要说明的是,SEPTON4033为氢化苯乙烯系热塑性弹性体,不具有(甲基)丙烯酸酯单元。

[0624] [3] 粘接剂组合物的制备

[0625] [制备例3]

[0626] 向自转公转搅拌机专用的600mL搅拌容器中加入作为成分(a1)的具有聚硅氧烷骨架和乙烯基的MQ树脂 (Wacker Chemie公司制)的对薄荷烷溶液 (浓度80.6质量%) 104.14g、作为成分(B)的聚有机硅氧烷 (Wacker Chemie公司制,商品名AK1000000,粘度1000000mm<sup>2</sup>/s) 58.11g、作为溶剂的对薄荷烷 (NIPPON TERPENE CHEMICALS (株) 制) 34.94g和正癸烷 (三协化学 (株) 制) 6.20g,利用搅拌机A搅拌5分钟,得到了混合物(I)。

[0627] 向得到的混合物(I)中加入作为成分(a2)的粘度100mPa·s的含SiH基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制)16.79g和作为成分(a1)的粘度200mPa·s的含乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制)24.54g,得到了混合物(II)。

[0628] 利用所述搅拌机对作为成分(A3)的1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(东京化成工业(株)制)1.61g和1-乙炔基-1-环己醇(Wacker Chemie公司制)1.61g以及作为溶剂的对薄荷烷(NIPPON TERPENE CHEMICALS(株)制)3.23g进行60分钟搅拌,得到了混合物(III)。

[0629] 将得到的混合物(III)中的1.29g加入至混合物(II),利用所述搅拌机搅拌5分钟,得到了混合物(IV)。

[0630] 利用搅拌机A对作为成分(A2)的铂催化剂(Wacker Chemie公司制)0.65g和作为成分(a1)的粘度1000mPa·s的含乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(Wacker Chemie公司制)19.37g进行5分钟搅拌,得到了混合物(V)。

[0631] 将得到的混合物(V)中的4.00g加入至混合物(IV),利用搅拌机A搅拌5分钟,得到了混合物(VI)。

[0632] 最后,利用300目的尼龙过滤器过滤得到的混合物(VI),得到了粘接剂组合物。需要说明的是,得到的粘接剂组合物的粘度为3000mPa·s。

[0633] [4]清洗剂组合物的制备

[0634] [制备例4]

[0635] 向四丁基氟化铵三水合物(关东化学(株)制)5g中加入N,N-二甲基丙酰胺95g,进行搅拌,得到了清洗剂组合物。

[0636] [5]涂布性试验

[0637] [实施例1-1~1-6和比较例1-1~1-6]

[0638] 通过旋涂将制备例2-1~2-6和比较制备例2-1~2-6中得到的剥离性组合物涂布于作为器件侧的晶片(半导体基板)的100mm的硅晶片(厚度:770 $\mu\text{m}$ ),在200 $^{\circ}\text{C}$ 下加热5分钟,由此在硅晶片上以剥离剂层的最终厚度为约1500nm的方式形成剥离剂层。

[0639] 就涂布性的评价而言,将在涂布于硅晶片的剥离剂层上未确认到裂缝、液体缩孔的情况设为“○”,将确认到裂缝、液体缩孔的情况设为“×”。涂布性的评价结果如以下的表1所示。

[0640] 需要说明的是,即使在使用具有高度30~40 $\mu\text{m}$ 的凸块的器件晶片作为器件侧的晶片的情况下,也得到了相同的涂布性。

[0641] [表1]

	用于剥离剂层的组合物	聚合物比率 (质量比)	涂布性
实施例1-1	制备例2-1	PCzEHA : PMMA =50:50	○
实施例1-2	制备例2-2	PCzBA : PMMA =50:50	○
实施例1-3	制备例2-3	PCzNA : PMMA =47:53	○
实施例1-4	制备例2-4	PCzFL : PMMA =50:50	○
实施例1-5	制备例2-5	DPAEHA : PMMA =50:50	○
[0642] 实施例1-6	制备例2-6	PPNAPCA-F : PMMA =53:47	○
比较例1-1	比较制备例2-1	PCzEHA 100%	×
比较例1-2	比较制备例2-2	PCzNA 100%	×
比较例1-3	比较制备例2-3	PPNAPCA-F 100%	×
比较例1-4	比较制备例2-4	PCzEHA : PSt =50:50	×
比较例1-5	比较制备例2-5	PCzEHA : PHSt =50:50	○
比较例1-6	比较制备例2-6	PCzEHA : SEPTON4033 =50:50	○

[0643] 表1中,PMMA表示聚甲基丙烯酸甲酯。PSt表示聚苯乙烯。PHSt表示聚羟基苯乙烯。

[0644] [5]剥离性试验

[0645] [5-1]层叠体的制作

[0646] [实施例2-1]

[0647] 通过旋涂将制备例2-1中得到的剥离剂组合物涂布于作为器件侧的晶片(半导体基板)的100mm的硅晶片(厚度:770 $\mu\text{m}$ ),在200 $^{\circ}\text{C}$ 下加热5分钟,由此在硅晶片上以层叠体中的剥离剂层的最终厚度为约1500nm的方式形成剥离剂层。然后,通过旋涂将制备例3中得到的粘接剂组合物涂布于形成有剥离剂层的硅晶片上,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热1.5分钟(预加热处理),由此以层叠体中的粘接剂层的最终厚度为约60 $\mu\text{m}$ 的方式形成粘接剂涂布层。然后,在真空贴合装置内,以夹住粘接剂涂布层和剥离剂层的方式贴合半导体基板和作为支承基板的100mm玻璃晶片(厚度:500 $\mu\text{m}$ ),在加热板上使半导体基板侧朝下在200 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10分钟(后加热处理),由此制作出层叠体。需要说明的是,贴合在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、减压度1000Pa下进行。

[0648] [实施例2-2~2-6和比较例2-1、2-2]

[0649] 使用制备例2-2~2-6和比较制备例2-5、2-6中得到的剥离剂组合物代替制备例2-1中得到的剥离剂组合物,除此以外,通过与实施例2-1相同的方法制作出层叠体。

[0650] [5-2]激光剥离性的评价

[0651] 使用激光照射装置,从固定的层叠体的玻璃晶片侧对剥离剂层以120 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射波长308nm的激光。然后,通过手动抬起支承基板,确认能否剥离。就剥离性的评价而言,将通过拉起支承基板能无负荷地剥离的情况设为“○”,将对剥离施加了负荷的情况设为“×”。将结果示于表2。

[0652] 需要说明的是,即使在使用具有高度30~40 $\mu\text{m}$ 的凸块的器件晶片作为器件侧的晶片的情况下,也得到了相同的剥离性。

[0653] [表2]

[0654]	用于剥离剂层的组合物	剥离性
实施例2-1	制备例2-1	○
实施例2-2	制备例2-2	○
实施例2-3	制备例2-3	○
实施例2-4	制备例2-4	○
实施例2-5	制备例2-5	○
实施例2-6	制备例2-6	○
比较例2-1	比较制备例2-5	○
比较例2-2	比较制备例2-6	×

[0655] [6]清洗性试验

[0656] [实施例3-1~3-6和比较例3-1]

[0657] 将实施例2-1~2-6和比较例2-1中得到的激光剥离后的器件侧的晶片(半导体基板)切出4cm见方的芯片,放入于直径9cm的不锈钢培养皿,添加制备例4中得到的清洗剂组合物7mL,盖上盖子后,放置于搅拌机H,在23 $^{\circ}\text{C}$ 下进行5分钟搅拌和清洗。

[0658] 清洗后,取出芯片,用异丙醇和纯水清洗,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥1分钟。然后,将在器件晶片上未确认到粘接剂组合物或剥离剂组合物的残渣的情况设为“○”,将在器件晶片上确认到粘接剂组合物或剥离剂组合物的残渣的情况设为“×”。将结果示于表3。

[0659] 需要说明的是,即使在使用具有高度30~40 $\mu\text{m}$ 的凸块的器件晶片作为器件侧的晶片的情况下,也得到了相同的清洗性。

[0660] [表3]

[0661]	用于剥离剂层的组合物	清洗性
实施例3-1	制备例2-1	○
实施例3-2	制备例2-2	○
实施例3-3	制备例2-3	○
实施例3-4	制备例2-4	○
实施例3-5	制备例2-5	○
实施例3-6	制备例2-6	○
比较例3-1	比较制备例2-5	×

[0662] 附图标记说明

[0663] 1:半导体基板;1a:凸块;2:剥离剂层;3:粘接剂层;3a:粘接剂涂布层;4:支承基板;21:半导体芯片基板;22:粘接剂层;23:剥离剂层;24:支承基板;25:密封树脂;26:电子器件层;27:具有粘接性能的剥离剂层;28:布线层。

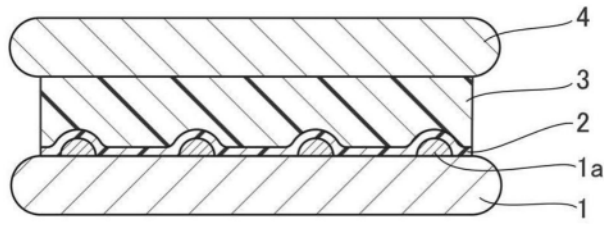


图1

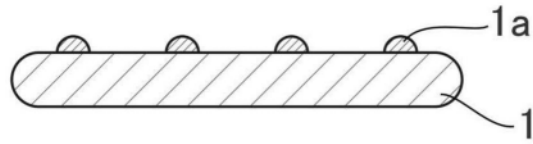


图2A

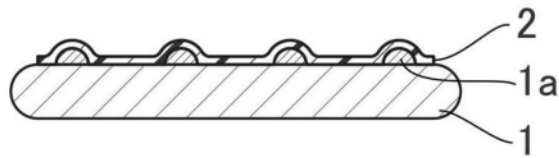


图2B

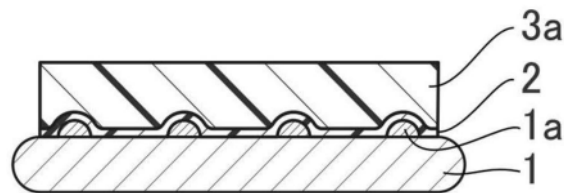


图2C

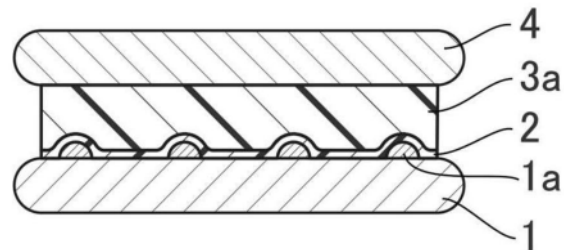


图2D

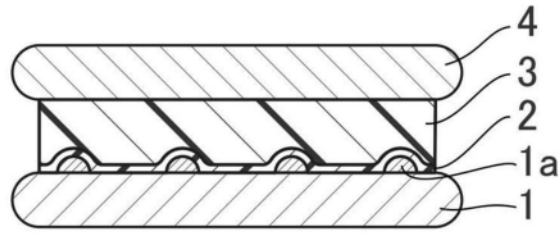


图2E

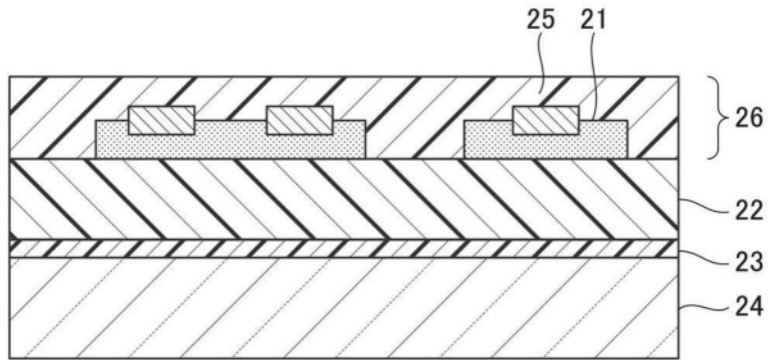


图3

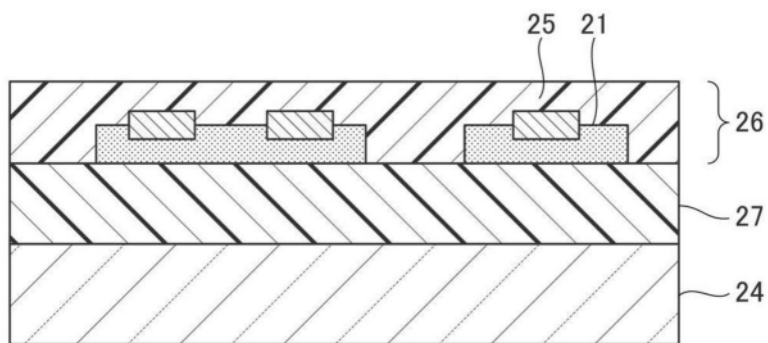


图4

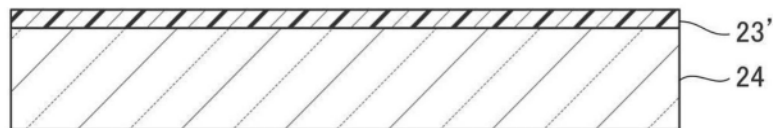


图5A

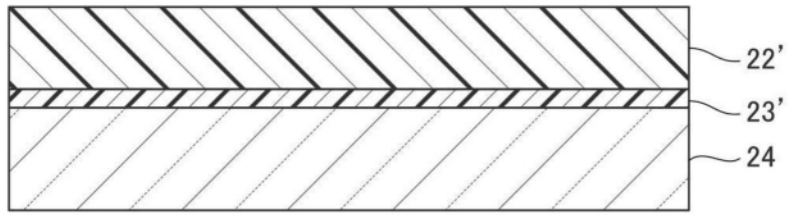


图5B

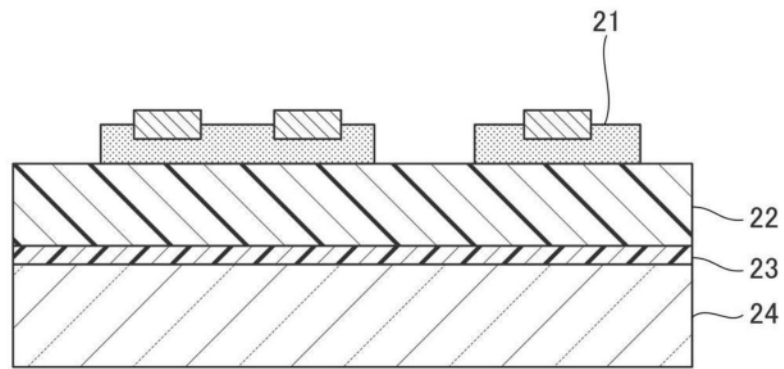


图5C

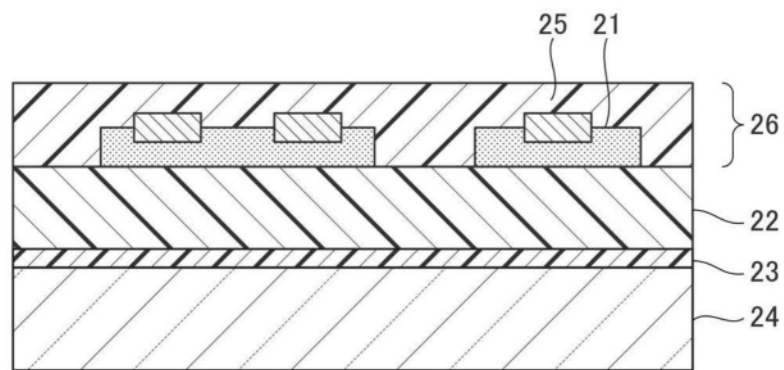


图5D

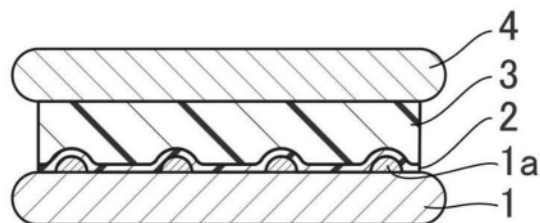


图6A

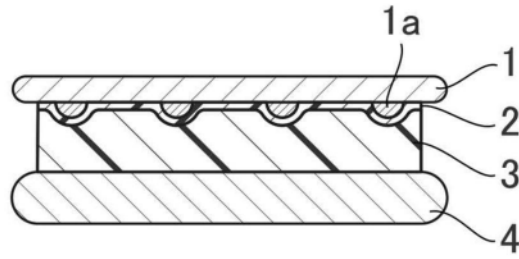


图6B

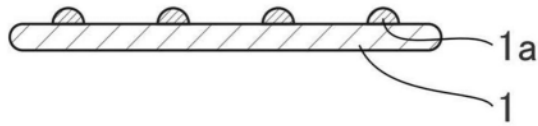


图6C

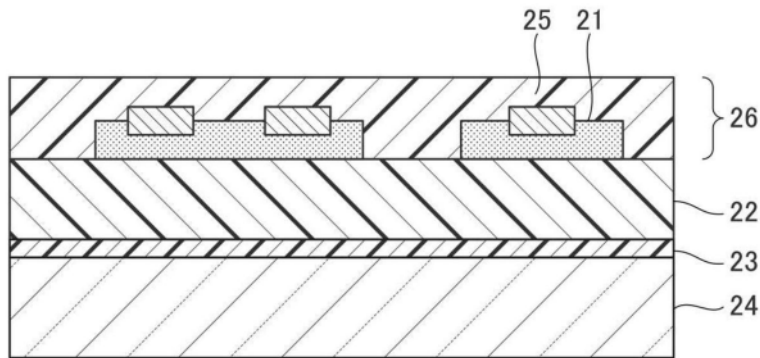


图7A

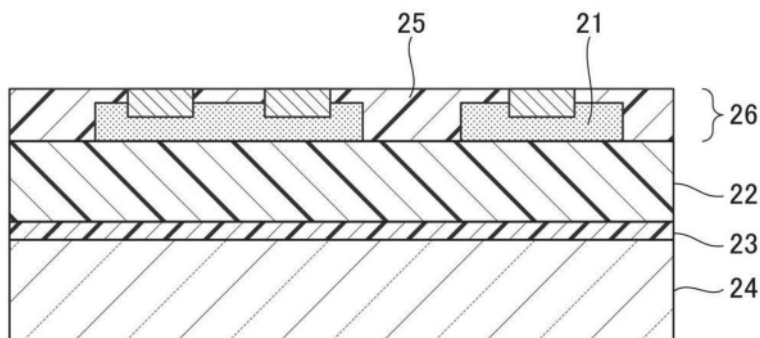


图7B

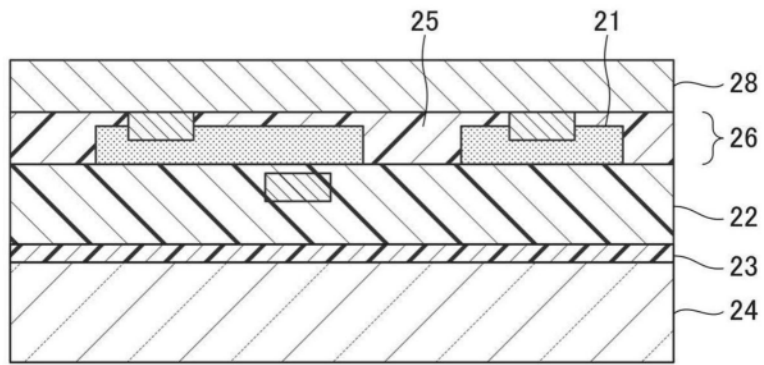


图7C

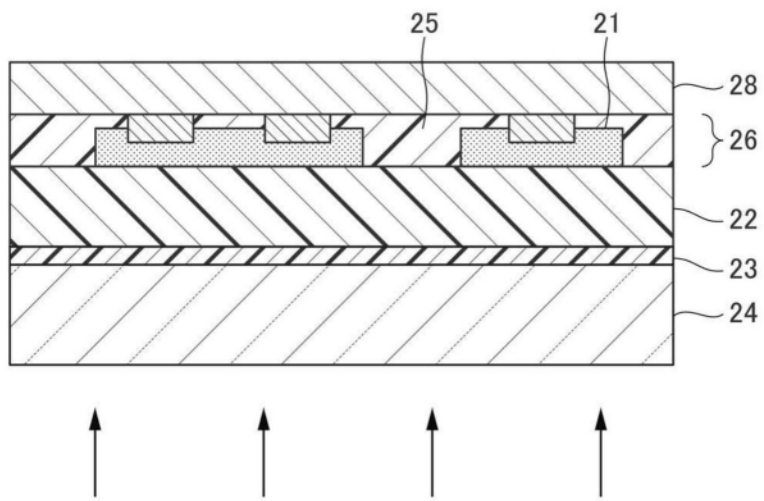


图7D

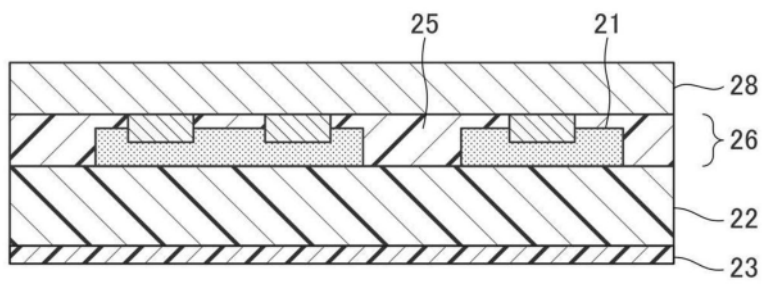


图7E

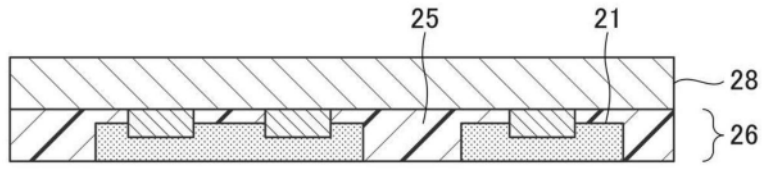


图7F