



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I850280 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：108141444

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl.：

*B32B43/00 (2006.01)**B32B7/12 (2006.01)**B32B37/12 (2006.01)**C09J5/04 (2006.01)**C09J183/07 (2006.01)**C09J183/05 (2006.01)**C09J11/06 (2006.01)**C09J169/00 (2006.01)**C09J125/06 (2006.01)**H01L21/683 (2006.01)*

(30)優先權：2018/11/16 日本

2018-215862

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

日本

(72)發明人：澤田和宏 SAWADA, KAZUHIRO (JP)；森谷俊介 MORIYA, SHUNSUKE (JP)；新城徹也 SHINJO, TETSUYA (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

(56)參考文獻：

TW 201538675A

TW 201612282A

JP 2016-86158A

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 44 頁

(54)名稱

積層體之剝離方法、積層體及積層體之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種積層體之剝離方法，其特徵係將半導體形成基板所構成之第 1 基體 11、及透射紅外線雷射之支撐基板所構成之第 2 基體 12，介由設置於前述第 1 基體 11 側之第 1 接著層 13、及設置於前述第 2 基體 12 側之第 2 接著層 14 而接合，以形成積層體 10 之情形，其包含：第 1 步驟：形成前述第 1 接著層 13 及前述第 2 接著層 14，且前述第 1 接著層 13 係將含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)硬化而得到，前述第 2 接著層 14 為透射前述紅外線雷射之接著層，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)而得到；以及第 2 步驟：從前述積層體之前述第 2 基體側照射前述紅外線雷射，並在前述第 1 接著層及前述第 2 接著層之間剝離。

I850280

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

積層體之剝離方法、積層體及積層體之製造方法

【中文】

本發明提供一種積層體之剝離方法，其特徵係將半導體形成基板所構成之第 1 基體 11、及透射紅外線雷射之支撐基板所構成之第 2 基體 12，介由設置於前述第 1 基體 11 側之第 1 接著層 13、及設置於前述第 2 基體 12 側之第 2 接著層 14 而接合，以形成積層體 10 之情形，其包含：第 1 步驟：形成前述第 1 接著層 13 及前述第 2 接著層 14，且前述第 1 接著層 13 係將含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)硬化而得到，前述第 2 接著層 14 為透射前述紅外線雷射之接著層，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)而得到；以及第 2 步驟：從前述積層體之前述第 2 基體側照射前述紅外線雷射，並在前述第 1 接著層及前述第 2 接著層之間剝離。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

積層體之剝離方法、積層體及積層體之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種暫時接著用於安裝半導體晶圓或零件之配線基板等功能部材及支撐體的積層體之剝離方法、積層體及積層體之製造方法。

【先前技術】

【0002】 過去於二維平面方向上集積之半導體晶圓，以更進一步集積化為目的，追求一種將平面進一步集積(積層)於三維方向之半導體集積技術。該三維積層係藉由矽穿孔電極(TSV：through silicon via)進行接線並集積多層之技術。集積多層時，被集積之各晶圓藉由研磨與所形成之電路面相反之側(即背面)而薄化，並積層已薄化之半導體晶圓。

【0003】 薄化前之半導體晶圓(在此亦簡稱晶圓)，為了以研磨裝置進行研磨而被接著於支撐體。此時的接著必須在研磨後能夠容易地被剝離，故稱作暫時接著。

若為了拆除該暫時接著而施加大的力，則已薄化之半導體晶圓可能發生斷裂或變形。為了不使其發生，暫時接著之支撐體必須能夠容易地被拆除。然而，另一方面，不期望發生研磨半導體晶圓之背面時因研磨應力而使暫時接著之支撐體分離或位移。因此，暫時接著所追求的性能為能承受

研磨時之應力，但在研磨後能夠容易地被拆除。

例如追求之性能有：對於研磨時之平面方向擁有高的應力(強的接著力)、對於拆除時之縱方向具有低的應力(弱的接著力)。

【0004】 由於此種緣由，暫時接著必須對於研磨時之平面方向擁有高的應力(強的接著力)，及對於拆除時之縱方向具有低的應力(弱的接著力)。與此關連之方法，已揭示一種研磨後機械分離之方法(例如專利文獻1、2)，其係擁有接著層及分離層，且分離層藉由二甲基矽氧烷之電漿聚合形成(例如專利文獻1、2)；及一種以接著性組成物接著支撐基板及半導體晶圓，並在研磨半導體晶圓之背面後以蝕刻液去除接著劑之方法(例如專利文獻3)。此外，作為與此關連之接著支撐體及半導體晶圓之接著層等，已揭示一種晶圓加工體，其包含以鉑觸媒聚合含烯基的有機聚矽氧烷及含矽氫基的有機聚矽氧烷之聚合層、及熱硬化性聚矽氧烷所構成之聚合層之組合(例如專利文獻4~6)。進一步，已揭示一種作為矽氫化反應之抑制劑之長鏈 α -乙炔醇及硬化性矽氧組成物(例如專利文獻7)。然而，伴隨如今之半導體領域之迅速發展，隨時對新技術或改良技術存在迫切的期望，亦追求暫時接著相關之新技術或改良技術。

【0005】 此外，如上述之暫時接著，不僅用在晶圓薄化時，亦用在安裝半導體零件等之功能性零件至配線基板等之功能性基材之安裝程序等。亦即，在初始步驟中為了支撐功能性基板而使用暫時接著之支撐體，在安裝零件並成模後剝離支撐體之情形等。

【先前技術文獻】

【專利文獻】**【0006】**

【專利文獻1】 日本特表2012-510715號公報

【專利文獻2】 日本特表2012-513684號公報

【專利文獻3】 日本特開2013-179135號公報

【專利文獻4】 日本特開2013-232459號公報

【專利文獻5】 日本特開2006-508540號公報

【專利文獻6】 日本特開2009-528688號公報

【專利文獻7】 日本特開平6-329917號公報

【發明內容】**【發明所欲解決之技術問題】**

【0007】 有鑑於此，本發明之目的在於提供一種積層體之剝離方法、積層體及積層體之製造方法，其係在接合支撐體時(硬化時)或加工晶圓背面時、進一步而言零件安裝程序中之耐熱性優良且剝離支撐體時，可容易地剝離而暫時接著。

【技術手段】

【0008】 本發明之第1態樣，一種積層體之剝離方法，其特徵係將半導體形成基板所構成之第1基體、及透射紅外線雷射之支撐基板所構成之第2基體，介由設置於前述第1基體側之第1接著層、及設置於前述第2基體側之第2接著層而接合，以形成積層體之情形，其包含：第1步驟：形成前述

第1接著層及前述第2接著層，且前述第1接著層係將含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)硬化而得到，前述第2接著層為透射前述紅外線雷射之接著層，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)而得到；以及第2步驟：從前述積層體之前述第2基體側照射前述紅外線雷射，並在前述第1接著層及前述第2接著層之間剝離。

第2態樣，如第1態樣所記載之積層體之剝離方法，其中，前述接著劑(A)係含有聚矽氧烷(A1)及鉑族金屬系觸媒(A2)，且前述聚矽氧烷(A1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T單元)所成群中1種或2種以上之單元(前述 R^1 至 R^6 ，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基、烯基或氫原子)；前述聚矽氧烷(A1)，係含有聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，且前述聚有機矽氧烷(a1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q'單元)、以 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M'單元)、以 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D'單元)及以 $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T'單元)所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M'單元、D'單元及T'單元所成群中至少1種(前述 $\text{R}^{1'}$ 至 $\text{R}^{6'}$ ，係鍵結於矽原子的基團，並個別獨立表示烷基或烯基，但前述 $\text{R}^{1'}$ 至 $\text{R}^{6'}$ 之至少1者為前述烯基)，前述聚有機矽氧烷(a2)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q''單元)、以 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M''單元)、以 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D''單元)及以 $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T''單元)所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M''單元、D''單元及T''單元所成群中至少1種(前述 $\text{R}^{1''}$ 至 $\text{R}^{6''}$ ，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基或

氫原子，但前述R¹”至R⁶”之至少1者為氫原子)。

第3態樣，如第1態樣或第2態樣所記載之積層體之剝離方法，其中，前述紅外線雷射，係波長為1~20 μm 之雷射。

第4態樣，如第3態樣所記載之積層體之剝離方法，其中，前述波長為9.2~10.8 μm 。

第5態樣，一種積層體，其係半導體形成基板所構成之第1基體及透射紅外線雷射之支撐基板所構成之第2基體介由設置於前述第1基體側之第1接著層、及設置於前述第2基體側之第2接著層而接合，其特徵係：前述第1接著層，係將含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)硬化而得到；前述第2接著層為透射前述紅外線雷射之接著層，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)而得到。

第6態樣，如第5態樣所記載之積層體，其中，前述接著劑(A)係含有聚矽氧烷(A1)及鉑族金屬系觸媒(A2)，且前述聚矽氧烷(A1)含有選自以SiO₂表示之矽氧烷單元(Q單元)、以R¹R²R³SiO_{1/2}表示之矽氧烷單元(M單元)、以R⁴R⁵SiO_{2/2}表示之矽氧烷單元(D單元)及以R⁶SiO_{3/2}表示之矽氧烷單元(T單元)所成群中1種或2種以上之單元(前述R¹至R⁶，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基、烯基或氫原子)；前述聚矽氧烷(A1)，係含有聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，且前述聚有機矽氧烷(a1)含有選自以SiO₂表示之矽氧烷單元(Q'單元)、以R^{1'}R^{2'}R^{3'}SiO_{1/2}表示之矽氧烷單元(M'單元)、以R^{4'}R^{5'}SiO_{2/2}表示之矽氧烷單元(D'單元)及以R^{6'}SiO_{3/2}表示之矽氧烷單元(T'單元)所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M'單元、D'單元及T'單元所成群中至少1種(前述R^{1'}至R^{6'}，係鍵結於矽原子的基團，並

個別獨立表示烷基或烯基，但前述R^{1'}至R^{6'}之至少1者為前述烯基)，前述聚有機矽氧烷(a2)含有選自以SiO₂表示之矽氧烷單元(Q''單元)、以R^{1''}R^{2''}R^{3''}SiO_{1/2}表示之矽氧烷單元(M''單元)、以R^{4''}R^{5''}SiO_{2/2}表示之矽氧烷單元(D''單元)及以R^{6''}SiO_{3/2}表示之矽氧烷單元(T''單元)所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M''單元、D''單元及T''單元所成群中至少1種(前述R^{1''}至R^{6''}，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基或氫原子，但前述R^{1''}至R^{6''}之至少1者為氫原子)。

第7態樣，一種積層體之製造方法，其係製造如第5態樣或第6態樣所記載之積層體之方法，其特徵係其包含：第1步驟，將前述接著劑(A)塗佈於前述第1基體之表面從而形成第1接著劑塗佈層；第2步驟，將前述接著劑(B)塗佈於前述第2基體之表面從而形成第2接著劑塗佈層；第3步驟，對前述第1基體之前述第1接著劑塗佈層及前述第2基體之前述第2接著劑塗佈層實施加熱處理及減壓處理之至少一者的同時，施加前述第1基體及前述第2基體之厚度方向之負重，從而使之密著，接著，藉由實施後加熱處理形成前述積層體。

【發明之功效】

【0009】 本發明之積層體之剝離方法，係製造介由第1接著層及第2接著層而接合之積層體，其中前述第1接著層係將含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)硬化而得到，前述第2接著層為透射前述紅外線雷射之接著層，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)而得到，再從前述積層體之前述第2基體側照射前述紅外線雷射，在前

述第1接著層及前述第2接著層之間剝離，因此可達到容易剝離之效果。

【0010】 此外，該剝離方法中，一般，藉由照射雷射加工所使用之紅外線雷射，從而可容易剝離，並不須設置特別的裝置，使用一般用於雷射加工之設備則可達到剝離之效果。

【0011】 此外，本發明之積層體可達到以下效果：由於第1基體及第2基體係介由第1接著層及第2接著層所積層，其中前述第1接著層係將含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)硬化而得到，前述第2接著層有透射紅外線雷射，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)而形成，因此藉由從第2基體側照射紅外線雷射，透射第2接著層之紅外線雷射被第1接著層吸收，與第2接著層之界面的接著力降低，從而可容易剝離。

【圖式簡單說明】

【0012】

【圖1】 表示說明本發明之積層體之製造方法之概略圖。

【圖2】 表示說明本發明之剝離方法之一例之概略圖。

【實施方式】

【0013】 本發明之積層體之剝離方法，首先，製造積層體，其包含半導體形成基板所構成之第1基體及支撐基板所構成之第2基體，接著，在對積層體進行加工等後，從第1基體及第1接著層拆除第2基體及第2接著層。

【0014】 在此，半導體形成基板所構成之第1基體，例如為晶圓，其

具體例可列舉直徑300mm、厚度770 μm 左右之玻璃晶圓或矽晶圓，但並非限定於此。

支撐基板所構成之第2基體，係為了支撐第1基體而接合之支撐體(載體)，只要可透射紅外線雷射則無特別限定，但其透射率一般為80%以上，較佳為90%以上。其具體例，可列舉直徑300mm、厚度700 μm 左右之矽晶圓，但並非限定於此。

【0015】 在此，紅外線雷射，係指後述之剝離步驟所使用之雷射，例如，可列舉波長為1~20 μm 之範圍內之雷射。更佳為波長9.2~10.8 μm 之範圍之紅外線雷射。

【0016】 本發明之積層體，具有第1基體及第2基體，且此等基體係介由設置於第1基體側之第1接著層、及以便與第1接著層連接而設置於第2基體側之第2接著層而接合。第1接著層，係將接著劑(A)硬化而得到之接著層。第2接著層，係使用接著劑(B)而得到之接著層，且透射上述紅外線雷射之接著層。在此，透射紅外線雷射之接著層，只要可透射紅外線雷射則無特別限定，但其透射率一般為80%以上，較佳為90%以上。

【0017】 本發明所使用之接著劑(A)，含有藉由矽氫化反應而硬化之成分，並用於形成以便與第1基體連接而設置之第1接著層，且使連接晶圓之第1基體及支撐體之第2基體而設置之第2接著層在此等之間可剝離地接著，例如其為可進行使用積層體之加工之接著劑。

此外，接著劑(B)，於主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環，且從其得到之接著層有透射紅外線雷射之高分子系接著劑，並用於形成以便與第2基體連接而設置之第2接著層。接著劑(B)，使連接支撐體之第2基體及晶圓之第1

基體而設置之第1接著層在此等之間可剝離地接著，例如其為可進行使用積層體之加工之接著劑。

接著劑(B)，只要滿足上述條件則無特別限定，其具體例，可列舉聚碳酸酯系接著劑、聚苯乙烯系接著劑等，但並非限定於此。接著劑(B)，可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0018】 本發明之積層體，係第1基體及第2基體介由第1接著層及第2接著層而暫時接著，惟在此狀態下，例如，與晶圓電路面相反側之背面藉由研磨等加工，從而可薄化晶圓。

另一方面，如此加工等後，藉由從支撐體之第2基體側照射紅外線雷射，可將第2基體連同第2接著層輕易分離。接著，殘留在第1基體側之第1接著層，可使用例如有機溶劑所構成之清潔劑去除。

【0019】 第1接著層，具有相對較高的接著力；第2接著層，具有比第1接著層相對較低的接著力。

此外，第1接著層吸收紅外線雷射，而第2接著層透射紅外線雷射。因此，若從第2基體側照射紅外線雷射，雷射光透射第2接著層並接觸第1接著層，並被第1接著層吸收。第1接著層，係由所規定之組成之接著劑所構成，因此吸收雷射光，從而產生熱分解等而變質，特別使在第1接著層側之接著強度降低。

藉此，在第2接著層與第1接著層之界面產生剝離，可將第2基體連同第2接著層輕易分離。

【0020】 本發明之積層體，係藉由照射紅外線雷射形成可剝離的接著層，具有不需為了剝離而對支撐體或晶圓等施加過度的負重，而能剝離之

優點。

在此，可剝離係指相比其他剝離處其接著強度較低，亦即，剝離性優良，容易剝離之意思，惟由本發明所使用之接著劑(A)得到之硬化膜，藉由紅外線照射，相較照射前其接著強度降低。

【0021】 本發明之積層體之第1接著層，係使接著劑(A)硬化所形成者，接著劑(A)，含有藉由矽氫化反應而硬化之成分，亦可進一步含有其他成分。

本發明之較佳一態樣，接著劑(A)，係含有聚矽氧烷(A1)及鉑族金屬系觸媒(A2)作為藉由矽氫化反應而硬化之成分，且前述聚矽氧烷(A1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T單元)所成群中1種或2種以上之單元；前述聚矽氧烷(A1)，係含有聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，且前述聚有機矽氧烷(a1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q'單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M'單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D'單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T'單元)所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M'單元、D'單元及T'單元所成群中至少1種，前述聚有機矽氧烷(a2)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q''單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M''單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D''單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T''單元)所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M''單元、D''單元及T''單元所成群中至少1種。

【0022】 R^1 至 R^6 ，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷

基、烯基或氫原子。

$R^{1'}$ 至 $R^{6'}$ ，係鍵結於矽原子的基團，並個別獨立表示烷基或烯基，但 $R^{1'}$ 至 $R^{6'}$ 之至少1者為烯基。

$R^{1''}$ 至 $R^{6''}$ ，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基或氫原子，但 $R^{1''}$ 至 $R^{6''}$ 之至少1者為氫原子。

【0023】 烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一者，其碳原子數，並無特別限定，較佳為碳原子數40以下，更佳為碳原子數30以下，再更佳為20以下，進一步更佳為10以下。

【0024】 直鏈狀或支鏈狀烷基之具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、正己基、1-甲基-正戊基、2-甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基、1-乙基-2-甲基-正丙基等，但並非限定於此。

其中，甲基為佳。

【0025】 環狀烷基之具體例，可列舉環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁

基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二丁基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-正丙基-環丙基、2-正丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等之環烷基，雙環丁基、雙環戊基、雙環己基、雙環庚基、雙環辛基、雙環壬基、雙環癸基等之雙環烷基等，但並非限定於此。

【0026】 烯基，可為直鏈狀、支鏈狀任一者，其碳原子數，並無特別限定，較佳為碳原子數40以下，更佳為碳原子數30以下，進一步更佳為碳原子數20以下。

烯基之具體例，可列舉乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-異丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-

丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-二級丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-異丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-異丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-三級丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-異丙基-1-丙烯基、1-異丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-環戊烯基、1-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-4-環戊烯基、2-甲基-5-環戊烯基、2-亞甲基-環戊基、3-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-4-環戊烯基、3-甲基-5-環戊烯基、3-亞甲基-環戊基、1-環己烯基、2-環己烯基、3-環己烯基等，但並非限定於此。

其中，乙烯基、2-丙烯基為佳。

【0027】 如上所述，聚矽氧烷(A1)，係包含聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)；聚有機矽氧烷(a1)所含之烯基、及聚有機矽氧烷(a2)所含之氫原子(Si-H基)係藉由鉑族金屬系觸媒(A2)經矽氫化反應而形成交聯構造並硬化。

【0028】 聚有機矽氧烷(a1)，係含有選自Q'單元、M'單元、D'單元及T'單元所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M'單元、D'單

元及T'單元所成群中至少1種。聚有機矽氧烷(a1)，亦可使用組合2種以上滿足此種條件之聚有機矽氧烷。

選自Q'單元、M'單元、D'單元及T'單元所成群中2種以上之較佳組合，可列舉(Q'單元及M'單元)、(D'單元及M'單元)、(T'單元及M'單元)、(Q'單元及T'單元及M'單元)，但並非限定於此等。

此外，含有2種以上聚有機矽氧烷(a1)所包含之聚有機矽氧烷之情形，(Q'單元及M'單元)與(D'單元及M'單元)之組合、(T'單元及M'單元)與(D'單元及M'單元)之組合、及(Q'單元及T'單元及M'單元)與(T'單元及M'單元)之組合為佳，但並非限定於此等。

【0029】 聚有機矽氧烷(a2)，係含有選自Q''單元、M''單元、D''單元及T''單元所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M''單元、D''單元及T''單元所成群中至少1種。聚有機矽氧烷(a2)，亦可使用組合2種以上滿足此種條件之聚有機矽氧烷。

選自Q''單元、M''單元、D''單元及T''單元所成群中2種以上之較佳組合，可列舉(M''單元及D''單元)、(Q''單元及M''單元)、(Q''單元及T''單元及M''單元)，但並非限定於此等。

【0030】 聚有機矽氧烷(a1)，係由烷基及/或烯基鍵結於其矽原子之矽氧烷單元所構成，以R^{1'}至R^{6'}所表示之所有取代基中烯基之比例，較佳為0.1莫耳%~50.0莫耳%，更佳為0.5莫耳%~30.0莫耳%，剩餘之R^{1'}至R^{6'}可為烷基。

【0031】 聚有機矽氧烷(a2)，係由烷基及/或氫原子鍵結於其矽原子之矽氧烷單元所構成，以R^{1''}至R^{6''}所表示之所有取代基及取代原子中氫原子之比例，較佳為0.1莫耳%~50.0莫耳%，更佳為10.0莫耳%~40.0莫耳%，剩餘

之R¹至R⁶可為烷基。

【0032】 聚矽氧烷(A1)，係含有聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，惟本發明之較佳一態樣中，聚有機矽氧烷(a1)所含之烯基與聚有機矽氧烷(a2)所含之構成Si-H鍵結之氫原子之莫耳比在1.0:0.5~1.0:0.66之範圍。

【0033】 聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)之重量平均分子量，通常分別為500~1,000,000，較佳係分別為5,000~50,000。

【0034】 本發明之重量平均分子量，例如，使用凝膠滲透層析(GPC)裝置(東曹(股)製EcoSEC，HLC-8320GPC)及GPC管柱(昭和電工(股)製Shodex(註冊商標)，KF-803L、KF-802及KF-801)，管柱溫度設為40°C，溶離液(溶出溶劑)使用四氫呋喃，流量(流速)設為1.0mL/分，標準樣品使用聚苯乙烯(Sigma-Aldrich公司製)，而可測量。

【0035】 又，本發明所使用之接著劑(A)所含有之聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，如後述，係藉由矽氫化反應，相互反應形成硬化膜。因此，其硬化機制，與例如介由矽醇基之機制相異，故任何矽氧烷皆無需含有矽醇基、或如烷氧基藉由水解形成矽醇基之官能基。

【0036】 本發明之較佳一態樣中，接著劑(A)含有上述聚矽氧烷(A1)同時亦含有鉑族金屬系觸媒(A2)。

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

鉑系之金屬觸媒之具體例，可列舉鉑黑、四氯化鉑、氯鉑酸、氯鉑酸與一元醇之反應物、氯鉑酸與烯烴類之錯合物、雙乙醯乙酸鉑等之鉑系觸媒，但並非限定於此等。

鉑與烯烴類之錯合物，例如可列舉二乙炔基四甲基二矽氧烷與鉑之錯合物，但並非限定於此。

鉑族金屬系觸媒(A2)的量，相對於聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)之合計量，一般在1.0~50.0ppm之範圍。

【0037】 接著劑(A)，以抑制矽氫化反應之進行為目的，亦可含有聚合抑制劑(A3)。

聚合抑制劑，只要可抑制矽氫化反應之進行則無特別限定，其具體例，可列舉1-乙炔基-1-環己醇等之炔基烷基醇等，但並非限定此。

聚合抑制劑的量，相對於聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，從得到其效果之觀點而言，一般為1000.0ppm以上，從防止過度抑制矽氫化反應的觀點而言，一般為10000.0ppm以下。

【0038】 本發明所使用之接著劑(A)，除了上述的聚矽氧烷以外，亦能以調整密著性等為目的，進一步含有其他聚矽氧烷(a3)。

此種其他聚矽氧烷(a3)，可列舉環氧改性聚有機矽氧烷、含甲基之聚有機矽氧烷、含苯基之聚有機矽氧烷等，但並非限定於此。其他聚矽氧烷(a3)，亦可含有2種以上。

【0039】 環氧改性聚有機矽氧烷，例如，可列舉含有以 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D¹⁰單元)。

【0040】 R^{11} 為鍵結於矽原子之基團，表示烷基； R^{12} 為鍵結於矽原子之基團，表示環氧基或含有環氧基之有機基；烷基之具體例，可列舉上述之示例。

含有環氧基之有機基中之環氧基，可為不與其他環縮合而獨立之環氧

基，亦可如1,2-環氧環己基，為與其他環形成縮合環之環氧基。

含有環氧基之有機基之具體例，可列舉3-環氧丙氧基丙基、2-(3,4-環氧環己基)乙基，但並非限定於此。

本發明中，環氧改性聚有機矽氧烷之較佳例，可列舉環氧改性聚二甲基矽氧烷，但並非限定於此。

【0041】 作為其他聚矽氧烷(a3)使用之環氧改性聚有機矽氧烷，係含有上述矽氧烷單元(D¹⁰單元)，但除了D¹⁰單元以外，亦可含有前述Q單元、M單元及/或T單元。

本發明之較佳一態樣中，作為其他聚矽氧烷(a3)使用之環氧改性聚有機矽氧烷之具體例，可列舉僅由D¹⁰單元所構成之聚有機矽氧烷、含有D¹⁰單元及Q單元之聚有機矽氧烷、含有D¹⁰單元及M單元之聚有機矽氧烷、含有D¹⁰單元及T單元之聚有機矽氧烷、含有D¹⁰單元及Q單元及M單元之聚有機矽氧烷、含有D¹⁰單元及M單元及T單元之聚有機矽氧烷、含有D¹⁰單元及Q單元及M單元及T單元之聚有機矽氧烷等。

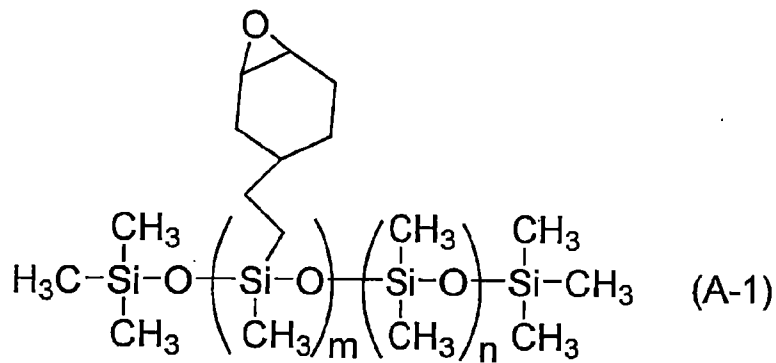
【0042】 作為其他聚矽氧烷(a3)使用之環氧改性聚有機矽氧烷，較佳為環氧值為0.1~5之環氧改性聚二甲基矽氧烷，其重量平均分子量，一般為1,500~500,000，從抑制接著劑中之析出之觀點而言，較佳為100,000以下。

【0043】 環氧改性聚有機矽氧烷之具體例，可列舉以式(A-1)表示之商品名CMS-227(Gelest公司製，重量平均分子量27,000)、以式(A-2)表示之商品名ECMS-327(Gelest公司製，重量平均分子量28,800)、以式(A-3)表示之商品名KF-101(信越化學工業(股)公司製，重量平均分子量31,800)、以式(A-4)表示之商品名KF-1001(信越化學工業(股)公司製，重量平均分子量

55,600)、以式(A-5)表示之商品名KF-1005(信越化學工業(股)公司製,重量平均分子量11,500)、以式(A-6)表示之商品名X-22-343(信越化學工業(股)公司製,重量平均分子量2,400)、以式(A-7)表示之商品名BY16-839(Dow Corning公司製,重量平均分子量51,700)、以式(A-8)表示之商品名ECMS-327(Gelest公司製,重量平均分子量28,800)等,但並非限定於此等。

【0044】

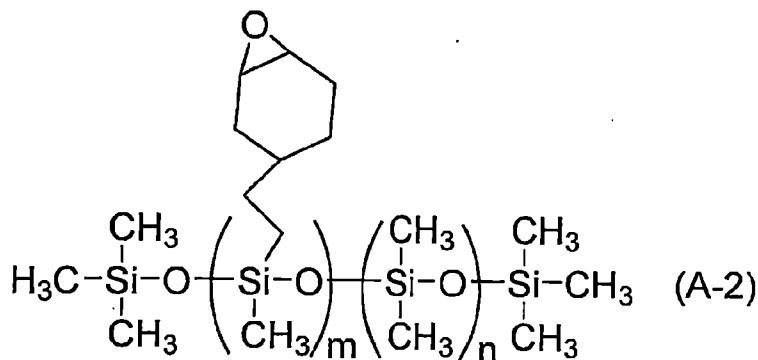
【化1】



(m及n個別為重複單元之數量。)

【0045】

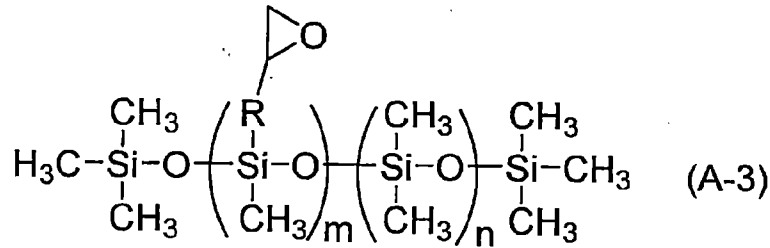
【化2】



(m及n個別為重複單元之數量。)

【0046】

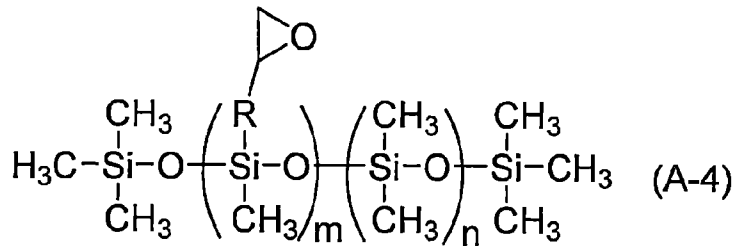
【化3】



(m及n個別為重複單元之數量。R為碳原子數1~10之伸烷基。)

【0047】

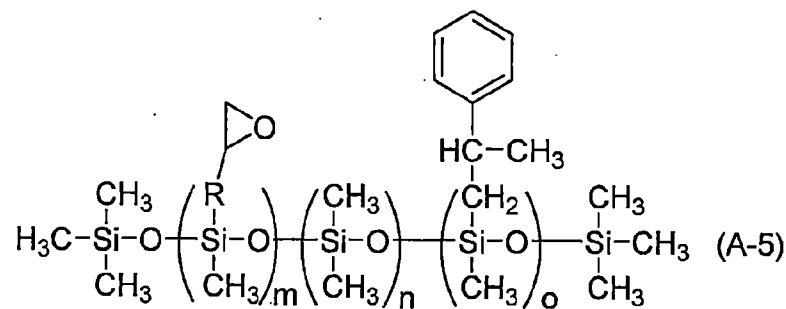
【化4】



(m及n個別為重複單元之數量。R為碳原子數1~10之伸烷基。)

【0048】

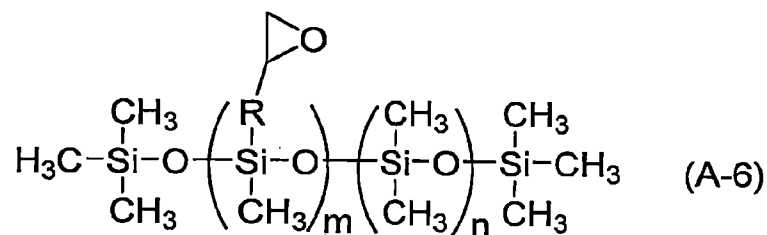
【化5】



(m、n及o個別為重複單元之數量。R為碳原子數1~10之伸烷基。)

【0049】

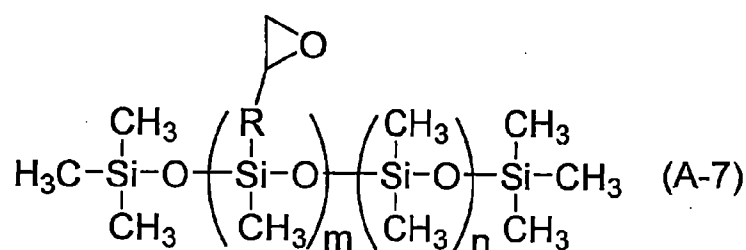
【化6】



(m及n個別為重複單元之數量。R為碳原子數1~10之伸烷基。)

【0050】

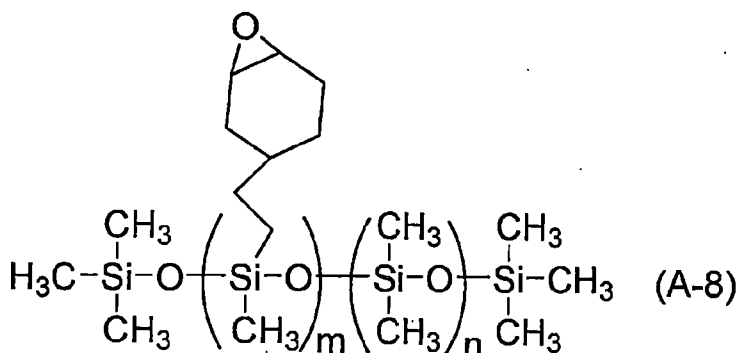
【化7】



(m及n個別為重複單元之數量。R為碳原子數1~10之伸烷基。)

【0051】

【化8】



(m及n個別為重複單元之數量。)

【0052】 含甲基之聚有機矽氧烷，例如，可列舉含有以 $\text{R}^{210}\text{R}^{220}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D^{200} 單元)，較佳為含有以 $\text{R}^{21}\text{R}^{21}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D^{20} 單元)者。

【0053】 R^{210} 及 R^{220} ，係鍵結於矽原子之基團，並相互獨立表示烷基，但至少一者為甲基，烷基之具體例可列舉上述的示例。

R^{21} ，係鍵結於矽原子之基團，並表示烷基，烷基之具體例可列舉上述的示例。其中， R^{21} ，較佳為甲基。

本發明中，含甲基之聚有機矽氧烷之較佳例，可列舉聚二甲基矽氧烷，但並非限定於此。

【0054】 作為其他聚矽氧烷(a3)使用之含甲基之聚有機矽氧烷，係含有上述矽氧烷單元(D^{200} 單元或 D^{20} 單元)者，亦可含有 D^{200} 單元或 D^{20} 單元以外之前述Q單元、M單元及/或T單元。

【0055】 本發明之一態樣中，含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉僅由 D^{200} 單元所構成之聚有機矽氧烷、含有 D^{200} 單元及Q單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{200} 單元及M單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{200} 單元及T單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{200} 單元及Q單元及M單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{200} 單元及M單元及T單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{200} 單元及Q單元及M單元及T單元之聚有機矽氧烷。

【0056】 本發明之較佳一態樣中，作為聚矽氧烷(a3)使用之含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉僅由 D^{20} 單元所構成之聚有機矽氧烷、含有 D^{20} 單元及Q單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{20} 單元及M單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{20} 單元及T單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{20} 單元及Q單元及M單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{20} 單元及M單元及T單元之聚有機矽氧烷、含有 D^{20} 單元及Q單元及M單元及T單元之聚有機矽氧烷。

作為其他聚矽氧烷(a3)使用之含甲基之聚有機矽氧烷之黏度，一般為

1,000~2,000,000mm²/s，較佳為10,000~1,000,000mm²/s。又，作為其他聚矽氧烷(a3)使用之含甲基之聚有機矽氧烷，代表性地為聚二甲基矽氧烷所構成之二甲基矽油。此黏度值係以動黏度表示，厘司(cSt)=mm²/s。動黏度可用動黏度計測量。此外，亦可由黏度(mPa·s)除以密度(g/cm³)求得。亦即，可由在25°C以E型迴轉黏度計測量之黏度及密度求得。可由算式：動黏度(mm²/s)=黏度(mPa·s)/密度(g/cm³)算出。

【0057】 含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉瓦克公司製WACKER(註冊商標) SILICONE FLUID AK系列、或信越化學工業(股)公司製二甲基矽油(KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環狀二甲基矽油(KF-995)等，但並非限定於此等。

【0058】 含苯基之聚有機矽氧烷，例如，可列舉含有以R³¹R³²SiO_{2/2}表示之矽氧烷單元(D³⁰單元)者。

【0059】 R³¹，係鍵結於矽原子之基團，表示苯基或烷基；R³²，係鍵結於矽原子之基團，表示苯基；烷基之具體例可列舉上述的示例，較佳為甲基。

【0060】 作為其他聚矽氧烷(a3)使用之含苯基之聚有機矽氧烷，係含有上述矽氧烷單元(D³⁰單元)者，亦可含有D³⁰單元以外之前述Q單元、M單元及/或T單元。

【0061】 本發明之較佳一態樣中，作為其他聚矽氧烷(a3)使用之含苯基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉僅由D³⁰單元所構成之聚有機矽氧烷、含有D³⁰單元及Q單元之聚有機矽氧烷、含有D³⁰單元及M單元之聚有機矽氧烷、含有D³⁰單元及T單元之聚有機矽氧烷、含有D³⁰單元及Q單元及M單元

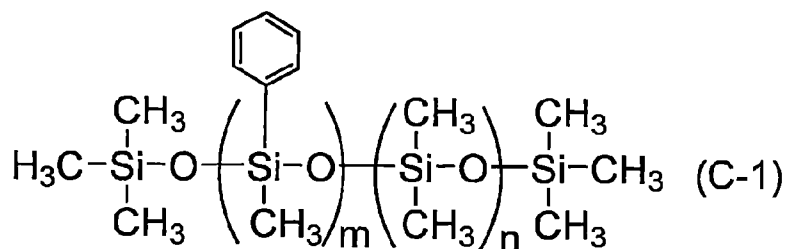
之聚有機矽氧烷、含有D³⁰單元及M單元及T單元之聚有機矽氧烷、含有D³⁰單元及Q單元及M單元及T單元之聚有機矽氧烷。

【0062】 作為其他聚矽氧烷(a3)使用之含苯基之聚有機矽氧烷之重量平均分子量，一般為1,500~500,000，從抑制接著劑中之析出之觀點等而言，較佳為100,000以下。

【0063】 含苯基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉以式(C-1)表示之商品名PMM-1043(Gelest公司製，重量平均分子量67,000，黏度30,000mm²/s)、以式(C-2)表示之商品名PMM-1025(Gelest公司製，重量平均分子量25,200，黏度500mm²/s)、以式(C-3)表示之商品名KF50-3000CS(信越化學工業(股)公司製，重量平均分子量39,400，黏度3000mm²/s)、以式(C-4)表示之商品名TSF431(MOMENTIVE公司製，重量平均分子量1,800，黏度100mm²/s)、以式(C-5)表示之商品名TSF433(MOMENTIVE公司製，重量平均分子量3,000，黏度450mm²/s)、以式(C-6)表示之商品名PDM-0421(Gelest公司製，重量平均分子量6,200，黏度100mm²/s)、以式(C-7)表示之商品名PDM-0821(Gelest公司製，重量平均分子量8,600，黏度125mm²/s)等，但並非限定於此等。

【0064】

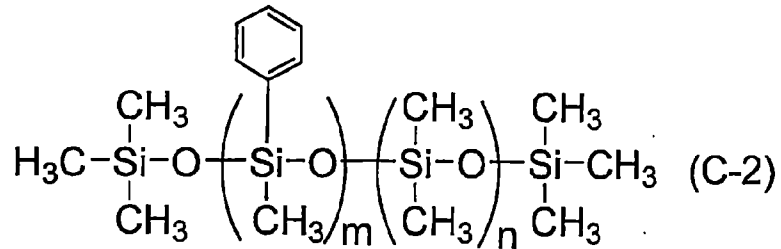
【化9】



(m及n表示重複單元之數量。)

【0065】

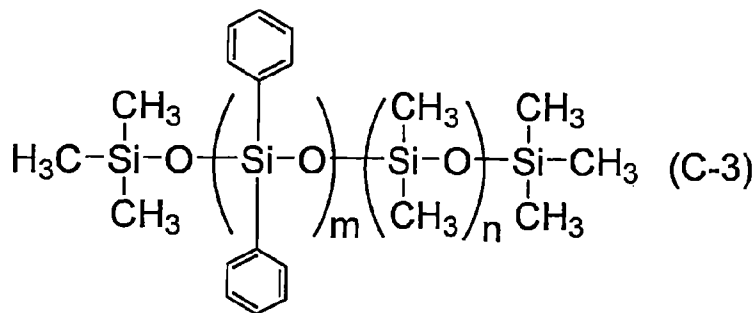
【化10】



(m及n表示重複單元之數量。)

【0066】

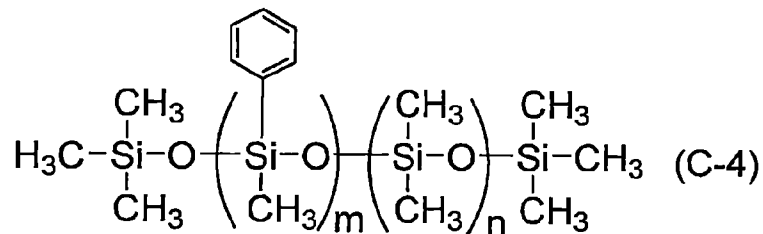
【化11】



(m及n表示重複單元之數量。)

【0067】

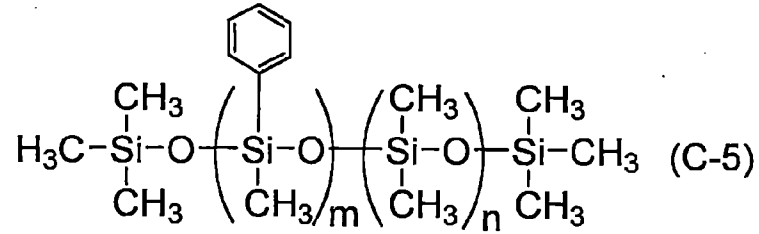
【化12】



(m及n表示重複單元之數量。)

【0068】

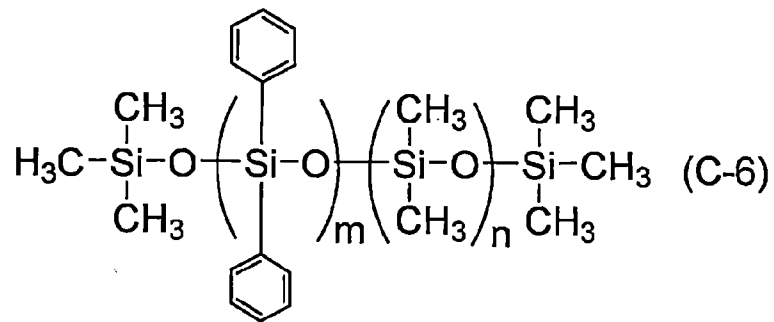
【化13】



(m及n表示重複單元之數量。)

【0069】

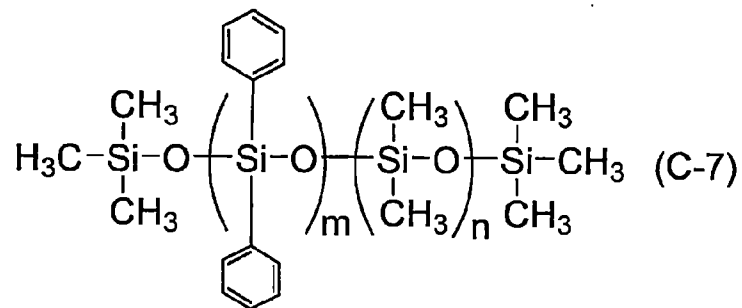
【化14】



(m及n表示重複單元之數量。)

【0070】

【化15】



(m及n表示重複單元之數量。)

【0071】 其他聚矽氧烷(a3)之使用量，只要不損及本發明之前述效果則無特別限定，從維持接著性之觀點而言，接著劑(A)中，一般為70質量%以下，較佳為25質量%以下。

【0072】 本發明所使用之接著劑(A)，以調整黏度等為目的，亦可含有溶劑，其具體例，可列舉脂肪族烴、芳香族烴、酮等，但並非限定於此等。

更具體而言，可列舉己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、異十二烷、薄荷烷、檸檬烯、甲苯、二甲苯、對稱三甲苯、異丙苯、MIBK(甲基異丁基酮)、乙酸丁酯、二異丁基酮、2-辛酮、2-壬酮、5-壬酮等，並非限定於此等。此種溶劑，可使用單獨1種或組合使用2種以上。

本發明所使用之接著劑(A)含有溶劑之情形，其含有量，雖是考量所期望之接著劑之黏度、採用之塗佈方法、所製作之薄膜之厚度等而適當設定，但相對於接著劑(A)整體，可為10~90質量%左右之範圍。

【0073】 本發明所使用之接著劑(A)，可藉由混合膜構成成分及溶劑來製造。但，不含溶劑之情形，可藉由混合膜構成成分，製造本發明所使用之接著劑(A)。

其混合順序並無特別限定，作為可容易且再現性佳地製造接著劑(A)之方法之一例，例如，可列舉將膜構成成分全部溶解於溶劑之方法，或將膜構成成分一部分溶解於溶劑，再將剩餘的膜構成成分溶解於溶劑，並將得到的溶液混合之方法。此情形中，若有需要，亦可最後加入一部分的溶劑、或溶解性優良之膜構成成分。

調製接著劑(A)時，亦可在成份不分解或不變質的範圍內適當加熱。

【0074】 本發明中，接著劑(A)，以去除接著劑中的異物為目的，亦可在製造接著劑的過程中或混合所有成分之後，使用次微米級之過濾器等過濾。

【0075】 積層體之第2接著層，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)所得到者。

此種主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之具體例，可列舉聚碳酸酯系接著劑、聚苯乙烯系接著劑等，但並非限定於此等。

主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑，可使用單獨1種或組合使用2種以上。

主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑，可為僅由接著成分之高分子化合物所構成之無溶劑材料，亦可為含有溶劑者。此種溶劑，可列舉脂肪族烴、芳香族烴、酮等，其具體例，可列舉與前述相同者，但並非限定於此。此種溶劑，可使用單獨1種或組合使用2種以上。

【0076】 本發明所使用之接著劑(B)，可藉由混合膜構成成分及溶劑來製造。但，不含溶劑之情形，亦可藉由混合膜構成成分，製造本發明所使用之接著劑(B)。

其混合順序並無特別限定，作為可容易且再現性佳地製造接著劑(B)之方法之一例，例如，可列舉將膜構成成分全部溶解於溶劑之方法，或將膜構成成分一部分溶解於溶劑，再將剩餘的膜構成成分溶解於溶劑，並將得到的溶液混合之方法。此情形中，若有需要，亦可最後加入一部分的溶劑、或溶解性優良之膜構成成分。

調製接著劑(B)時，亦可在成份不分解或不變質的範圍內適當加熱。

【0077】 製造本發明之積層體之方法，其包含：第1步驟，將接著劑(A)塗佈於第1基體之表面從而形成第1接著劑塗佈層；第2步驟，將接著劑(B)塗佈於第2基體之表面從而形成第2接著劑塗佈層；及第3步驟，對第1基體之第1接著劑塗佈層及第2基體之第2接著劑塗佈層實施加熱處理及減壓處理之至少一者的同時，施加前述第1基體及前述第2基體之厚度方向之負重，從而使之密著，接著，藉由實施後加熱處理形成積層體。

【0078】 在此，例如，第1基體為晶圓，第2基體為支撐體之本發明之實施例中，接著劑(A)及接著劑(B)，係個別塗佈於第1基體及第2基體並加熱，亦可將兩接著劑依規定的順序各別塗佈於任一者之基體，並加熱。

本發明中，從得到再現性佳且剝離性優良的積層體之觀點而言，將接著劑(A)塗佈於第1基體之表面從而形成第1接著劑塗佈層，並將接著劑(B)塗佈於第2基體之表面從而形成第2接著劑塗佈層之態樣為佳。

【0079】 更具體而言，將接著劑(A)或接著劑(B)塗佈於第1基體之晶圓之電路面或第2基體之支撐體之表面並加熱，個別形成接著劑塗佈層，將晶圓之電路面與支撐體之表面接合，以使2個接著劑塗佈層連接，並實施加熱處理或減壓處理或兩者的同時，施加前述第1基體及前述第2基體之厚度方向之負重，從而使之密著，接著，藉由實施後加熱處理形成積層體。

【0080】 塗佈方法，並無特別限定，一般為旋塗法。又，採用另外以旋塗法等形成塗佈膜，並貼附片狀之塗佈膜之方法亦可，此亦稱為塗佈或塗佈膜。

【0081】 塗佈之接著劑(A)之加熱溫度，因應一同使用之接著劑(B)之種類或厚度等而異，故無法統一規定，但一般為80°C以上，從防止過度

硬化之觀點而言，較佳為150°C以下，其加熱時間，從確實顯現暫時接著性能之觀點而言，一般為30秒以上，較佳為1分鐘以上，從抑制接著層或其他部材的變質的觀點而言，一般為5分鐘以下，較佳為2分鐘以下。

【0082】 塗佈之接著劑(B)之加熱溫度，因應使用之接著劑(B)自身之種類或厚度、及使用之接著劑(B)是否為硬化性接著劑等而異，故無法統一規定，但一般為120°C以上，從防止過度硬化之觀點而言，較佳為260°C以下，其加熱時間，從確實顯現暫時接著性能的觀點而言，一般為1分鐘以上，較佳為2分鐘以上，從抑制接著層或其他部材的變質的觀點而言，一般為10分鐘以下，較佳為5分鐘以下。

加熱，可使用加熱板、烤箱等進行。

【0083】 塗佈前述接著劑(A)之接著塗佈層之膜厚，一般為5~500 μm ，從維持膜強度之觀點而言，較佳為10 μm 以上，更佳為20 μm 以上，再更佳為30 μm 以上，從避免因厚膜造成不均一性的觀點而言，較佳為200 μm 以下，更佳為150 μm 以下，再更佳為120 μm 以下，進一步更佳為70 μm 以下。

【0084】 塗佈前述接著劑(B)之接著塗佈層之膜厚，一般為0.01 μm ~15 μm ，從再現性佳地得到剝離性優良的接著層的觀點而言，較佳為0.1 μm 以上，從防止在製造積層體之過程中剝離並再現性佳地製造積層體的觀點而言，較佳為5 μm 以下。

【0085】 本發明中，使此種接著劑塗佈層互相連接而接合，實施加熱處理或減壓處理或兩者的同時，施加前述第1基體及前述第2基體之厚度方向之負重而使2個層密著，接著，藉由實施後加熱處理，可得到本發明之積層體。又，是否採用加熱處理、減壓處理、兩者併用之任一處理條件，係

考量接著劑(A)之具體組成、接著劑(B)之種類或兩者之組合、膜厚、要求的接著強度等之各種情況後決定。

【0086】 加熱處理，考量到使接著劑塗佈層軟化並實現合適地貼合之觀點，及使形成接著塗佈層時之加熱中未充分硬化之種類之接著劑適當地硬化之觀點等，一般從20~150°C之範圍內適當決定。特別從抑制及避免接著劑(A)之過度硬化或不必要的變質之觀點而言，較佳為130°C以下，更佳為90°C以下，其加熱時間，從確實顯現暫時接著性能之觀點而言，一般為30秒以上，較佳為1分鐘以上，從抑制接著層或其他部材變質之觀點而言，一般為10分鐘以下，較佳為5分鐘以下。

【0087】 減壓處理，只要使相互連接之2個接著劑塗佈層暴露在10Pa~10,000Pa之氣壓下即可。減壓處理之時間，一般為1~30分鐘。

【0088】 本發明之較佳態樣中，相互連接之2個接著劑塗佈層，較佳為藉由減壓處理進行貼合，更佳為藉由併用加熱處理及減壓處理進行貼合。

【0089】 前述第1基體及前述第2基體之厚度方向之負重，只要不對前述第1基體及前述第2基體與其等之間之2層造成不良影響，且可牢固地密著此等，則該負重無特別限定，但一般為10~1000N之範圍內。

【0090】 後加熱溫度，從得到充分的硬化速度的觀點而言，較佳為120°C以上，從防止基板或接著劑變質的觀點而言，較佳為260°C以下。加熱時間，從實現由硬化適當接合晶圓之觀點而言，一般為1分鐘以上，進一步從接著劑之物性安定化之觀點等而言，較佳為5分鐘以上，從避免過度加熱而對接著層產生不良影響等觀點而言，一般為180分鐘以下，較佳為120分鐘以下。加熱，可使用加熱板、烤箱等進行。

又，後加熱處理之一目的，係將接著劑(A)更合適地硬化。

【0091】 圖1，表示說明本發明之積層體之製造方法之概略圖。如圖1所示，準備第1基體11及第2基體12，並實施例如：第1步驟，於第1基體11之表面形成第1接著劑塗佈層13；第2步驟，將接著劑(B)塗佈於第2基體12之表面從而形成第2接著劑塗佈層14(圖1(a))。接著，實施第3步驟，將前述第1基體11及前述第2基體12介由前述第1接著劑塗佈層13及第2接著劑塗佈層14密著，例如進行加熱處理及減壓處理的同時，於第1基體與第2基體之間施加負重L1，而密著兩層，接著藉由進行後加熱處理，最後，形成具備接著層13A及接著層14A之積層體10(圖1(b))。

【0092】 本發明之積層體之剝離方法，係從前述第2基體側照射前述紅外線雷射，將前述第2接著層剝離，並將前述第2接著層連同前述第2基體拆除。一般而言，剝離係在製造本發明之積層體並對其進行既定的加工等之後實施。

【0093】 在此，加工，係指例如晶圓的電路面的相反側的加工，可列舉藉由研磨晶圓背面而薄化晶圓。接著，進行矽穿孔電極(TSV)等之形成，並於其後將薄化晶圓從支撐體剝離而形成晶圓之積層體，再進行三維安裝。此外，在其前後亦進行晶圓背面電極等之形成。雖然晶圓之薄化及TSV程序中會在接著於支撐體之狀態下負荷250~350°C的熱，但本發明之積層體包括接著層，具有對其負荷之耐熱性。

此外，加工並非限定於上述加工，例如，為了支撐用於安裝半導體零件之基材而與支撐體暫時接著之情形下，實施半導體零件之安裝程序等亦包含在加工內。

【0094】 例如直徑300mm、厚度770 μm 左右之晶圓，經研磨與表面之電路面相反之背面，可薄化至厚度80 μm ~4 μm 左右。

【0095】 圖2，係說明本發明之積層體之剝離方法及其剝離後去除接著層，從而得到施予程序之第1基體之方法之一例之概略圖。

圖2(a)所示為加工等之程序後之積層體10A，並從積層體10A之第2基體12側照射紅外線雷射20。紅外線雷射20，透射第2基體12及第2接著層14A，第1接著層13A若接受紅外線雷射20之照射，則第1接著層13A會因熱分解等而變質，接著力顯著地降低，變為可剝離的狀態。

接著，如圖2(b)所示，將第2基體12從第1基體11剝離，則第2接著層14A在接著於第2基體12之狀態下被剝離。此時，第1接著層13A變質且為接著力顯著地降低之狀態，因此第2基體12，例如，藉由施加輕微的外力(L2)拉起，從而與第2接著層14A一同從第1基體11及第1接著層13A輕易地被剝離。

最後，將殘留於第1基體11之第1接著層13A，藉由例如有機溶劑所構成之清潔劑去除，可得到施予薄化等程序之第1基體11(圖2(c))。

【0096】 如上所述，本發明之積層體，係可適當地剝離暫時接著第1基體側之含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)所形成之第1接著層，與第2基體側之具有芳香環之高分子系接著劑所形成之第2接著層，因此從第2基體側照射紅外線雷射時，第1接著層接受紅外線雷射之照射，則因熱分解等變質而其接著力降低，並介由第1接著層與第2接著層之界面，從第1基體及第1接著層可容易拆除第2基體及第2接著層。此時，第1接著層在與第2接著層之界面處之接著力降低，又，第2接著層本來就接著力相較於第1接著層低，因此兩者之界面相對地能夠容易剝離。

【0097】 又，紅外線雷射之照射，不一定需要對第1接著層之全區域進行。即使混有已照射紅外線雷射之區域及未照射紅外線雷射之區域，只要第1接著層整體之接著強度充分降低，則藉由施加輕微的外力，例如將第2基體拉起，從而可在第2接著層及第1接著層之界面將第2接著層及第2基體從積層體10拆除。照射紅外線雷射20之區域與未照射紅外線雷射20之區域之比例以及位置關係，因形成第1接著層之接著劑(A)之具體組成、形成第2接著層之接著劑(B)之種類或具體組成、第1接著層13A之厚度、照射紅外線雷射之強度等而異，該技術領域之通常知識者無需過度實驗，即可設定適當條件。例如，以與紅外線之描繪線寬相同的寬度，將未照射紅外線雷射之區域設置於照射紅外線雷射之區域旁邊亦可。

【0098】 如此，即使僅對接著層之一部分照射紅外線之情形，亦可將第2基體12連同第2接著層14A分離，因此可縮短每1個積層體的雷射照射時間，其結果，可縮短剝離所需的總時間。

【實施例】

【0099】 以下，列舉實施例更具體地說明本發明，但本發明並非限定於下述實施例。又，使用之裝置如下。

(1)攪拌機：THINKY 股份公司製 AWATORI 脫泡練太郎

(2)貼合裝置：SUSS MicroTech 公司製 XBS300 或 AYUMI 工業股份公司製 VJ-300

(3)切割機械：東京精密股份公司製 切割機械 SS30

(4)雷射加工裝置(剝離裝置)：Trotec 公司製 Speedy 300[雷射波長

10.6 μm 、功率75W)(條件：速度100mm/s、1000PPI/Hz)

【0100】 [1]接著劑(A)之調製

[調製例1]

將作為聚矽氧烷(a1)之Mw6,900之含有乙烯基之MQ樹脂所構成之基礎聚合物(瓦克化學公司製)10.00g、作為聚矽氧烷(a1)之黏度1000 mPa·s之含有乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)7.01g、作為聚矽氧烷(a2)之黏度70 mPa·s之含有SiH基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)1.50g、作為聚矽氧烷(a2)之黏度40 mPa·s之含有SiH基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)1.08g、及作為聚合抑制劑(A3)之1-乙炔基-1-環己醇(瓦克化學公司製)0.049g在攪拌機攪拌，得到混合物。

於該得到的混合物中，加入將作為鉑族金屬系觸媒(A2)之鉑觸媒(瓦克化學公司製)1.0g、作為聚矽氧烷(a1)之黏度1000 mPa·s之含有乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷(瓦克化學公司製)5.0g在攪拌機攪拌5分鐘所另外得到的混合物0.118g，並進一步攪拌5分鐘，得到調製例1之接著劑(A)。

【0101】 [比較調製例1]

將聚苯乙烯Mw28,000(Aldrich公司製)30.0g溶解於對稱三甲苯70.0g，並以0.2 μm 之注射器過濾，得到比較調製例1之比較接著劑(A)。

【0102】 [2]接著劑(B)之調製

[調製例2-1]

將聚碳酸酯FPC-2136(三菱瓦斯化學股份公司製)7.5g溶解於環己酮80.74g，並以0.2 μm 之注射器過濾得到的混合物，得到調製例2-1之接著劑(B)。

【0103】 [調製例2-2]

將聚苯乙烯Mw28,000(Aldrich公司製)12.5g溶解於對稱三甲苯87.5g，並以0.2 μ m之注射器過濾，得到調製例2-2之接著劑(B)。

【0104】 [3]積層體之製造及剝離實驗**[實施例1]**

將調製例1所得到之接著劑(A)，於300mm之玻璃晶圓，進行旋塗使最終膜厚為40 μ m左右，在150°C加熱1分鐘，於第1基體之玻璃晶圓上形成第1接著劑塗佈層。

另一方面，將調製例2-1所得到之接著劑(B)，於300mm之矽晶圓，進行旋塗使加熱處理後之膜厚為1 μ m左右，在150°C加熱1分鐘，於第2基體之矽晶圓上形成第2接著劑塗佈層。

接著，使用貼合裝置，將玻璃晶圓及矽晶圓進行貼合，以將第1接著劑塗佈層及第2接著劑塗佈層夾住，藉由在200°C進行10分鐘之後加熱處理而製作積層體。又，貼合係在溫度23°C、減壓度1,000Pa、施予30N之負重下進行。

得到的積層體，使用切割裝置切割出1平方公分，將切割之積層體作為評價用樣品。

【0105】 [實施例2]

除了取代調製例2-1所得到之接著劑(B)，使用調製例2-2所得到之接著劑(B)以外，其餘皆使用與實施例1相同之方法，得到積層體及評價用樣品。

【0106】 [比較例1]

除了取代調製例1所得到之接著劑(A)，使用比較調製例1所得到之比

較接著劑(A)以外，其餘皆使用與實施例1相同之方法，得到積層體及評價用樣品。

【0107】 使用雷射加工器於積層體照射雷射，以嘗試剝離。雷射，係從矽晶圓側一邊掃描整面一邊照射。此時的雷射功率(輸出)與可否剝離一同表示於表1。

【0108】 【表1】

	接著劑(A)	接著劑(B)	輸出(%)	剝離
實施例1	調製例1	調製例2-1	40	可
實施例2	調製例1	調製例2-2	40	可
比較例1	比較調製例1	調製例2-1	100	不可

【0109】 使用本發明之積層體之情形，於雷射照射後可剝離，但使用比較例之積層體之情形，則難以剝離。又，測量剝離後殘留於第1基體上之第1接著層、殘留於第2基體上之第2接著層之厚度之結果，個別為40 μ m左右、1 μ m左右。

【產業利用性】

【0110】 根據本發明之積層體之剝離方法，一般，藉由照射雷射加工所使用之紅外線雷射，從而可容易剝離，並不須設置特別的裝置，一般使用雷射加工用設備即可剝離，並可利用於各種的用途。

【符號說明】

【0111】

10、10A...積層體

11...第 1 基體

12...第 2 基體

13...第 1 接著劑塗佈層

13A...接著層

14...第 2 接著劑塗佈層

14A...接著層

20...紅外線雷射

申請專利範圍

1. 一種積層體之剝離方法，其特徵係

將半導體形成基板所構成之第 1 基體、及透射紅外線雷射之支撐基板所構成之第 2 基體，介由設置於前述第 1 基體側之第 1 接著層、及設置於前述第 2 基體側之第 2 接著層而接合，以形成積層體之情形；

其包含：

第 1 步驟：形成前述第 1 接著層及前述第 2 接著層；

前述第 1 接著層，係將含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)硬化而得到；

前述第 2 接著層，為透射前述紅外線雷射之接著層，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)而得到；以及

第 2 步驟：從前述積層體之前述第 2 基體側照射前述紅外線雷射，並在前述第 1 接著層及前述第 2 接著層之間剝離；

其中，前述接著劑(A)係含有聚矽氧烷(A1)及鉑族金屬系觸媒(A2)，前述聚矽氧烷(A1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q 單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M 單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D 單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T 單元)所成群中 1 種或 2 種以上之單元，並且含有含有至少一個鍵結於矽原子的氫原子的矽氧烷單元及含有至少一個鍵結於矽原子的烯基的矽氧烷單元(前述 R^1 至 R^6 ，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基、烯基或氫原子)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之積層體之剝離方法，其中，

前述聚矽氧烷(A1)，係含有聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，且前述聚有機矽氧烷(a1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q'單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M'單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D'單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T'單元)所成群中 1 種或 2 種以上之單元，並同時含有選自前述 M'單元、D'單元及 T'單元所成群中至少 1 種(前述 R^1 至 R^6 ，係鍵結於矽原子的基團，並個別獨立表示烷基或烯基，但前述 R^1 至 R^6 之至少 1 者為前述烯基)，前述聚有機矽氧烷(a2)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q''單元)、以 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M''單元)、以 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D''單元)及以 $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T''單元)所成群中 1 種或 2 種以上之單元，並同時含有選自前述 M''單元、D''單元及 T''單元所成群中至少 1 種(前述 $\text{R}^{1''}$ 至 $\text{R}^{6''}$ ，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基或氫原子，但前述 $\text{R}^{1''}$ 至 $\text{R}^{6''}$ 之至少 1 者為氫原子)。

3. 如申請專利範圍第1或2項所記載之積層體之剝離方法，其中，前述紅外線雷射，係波長為1~20 μm 之雷射。
4. 如申請專利範圍第3項所記載之積層體之剝離方法，其中，前述波長為9.2~10.8 μm 。
5. 一種積層體，其係半導體形成基板所構成之第1基體及透射紅外線雷射之支撐基板所構成之第2基體，介由設置於前述第1基體側之第1接著層、及設置於前述第2基體側之第2接著層而接合，其特徵係：

前述第 1 接著層，係將含有因矽氫化反應而硬化之成分之接著劑(A)硬化而得到；

前述第2接著層，為透射前述紅外線雷射之接著層，係使用主鏈及側鏈之至少一者具有芳香環之高分子系接著劑之接著劑(B)而得到；

其中，前述接著劑(A)係含有聚矽氧烷(A1)及鉑族金屬系觸媒(A2)，前述聚矽氧烷(A1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q單元)、以 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M單元)、以 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D單元)及以 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T單元)所成群中1種或2種以上之單元，並且含有含有至少一個鍵結於矽原子的氫原子的矽氧烷單元及含有至少一個鍵結於矽原子的烯基的矽氧烷單元(前述 R^1 至 R^6 ，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基、烯基或氫原子)。

6. 如申請專利範圍第5項所記載之積層體，其中，

前述聚矽氧烷(A1)，係含有聚有機矽氧烷(a1)及聚有機矽氧烷(a2)，且前述聚有機矽氧烷(a1)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q'單元)、以 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M'單元)、以 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D'單元)及以 $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T'單元)所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M'單元、D'單元及T'單元所成群中至少1種(前述 $\text{R}^{1'}$ 至 $\text{R}^{6'}$ ，係鍵結於矽原子的基團，並個別獨立表示烷基或烯基，但前述 $\text{R}^{1'}$ 至 $\text{R}^{6'}$ 之至少1者為前述烯基)，前述聚有機矽氧烷(a2)含有選自以 SiO_2 表示之矽氧烷單元(Q''單元)、以 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元(M''單元)、以 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元(D''單元)及以 $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T''單元)所成群中1種或2種以上之單元，並同時含有選自前述M''單元、D''單元及T''單元所成群中至少1種(前述 $\text{R}^{1''}$ 至 $\text{R}^{6''}$ ，係鍵結於矽原子的基團或原子，並個別獨立表示烷基或氫原子，但前述 $\text{R}^{1''}$ 至 $\text{R}^{6''}$ 之至少1者為氫原子)。

7. 一種積層體之製造方法，其係製造申請專利範圍第5或6項所記載之積層體之方法，其特徵係其包含：

第 1 步驟，將前述接著劑(A)塗佈於前述第 1 基體之表面從而形成第 1 接著劑塗佈層；

第 2 步驟，將前述接著劑(B)塗佈於前述第 2 基體之表面從而形成第 2 接著劑塗佈層；

第 3 步驟，對前述第 1 基體之前述第 1 接著劑塗佈層及前述第 2 基體之前述第 2 接著劑塗佈層實施加熱處理及減壓處理之至少一者的同時，施加前述第 1 基體及前述第 2 基體之厚度方向之負重，從而使之密著，接著，藉由實施後加熱處理形成前述積層體。

圖式

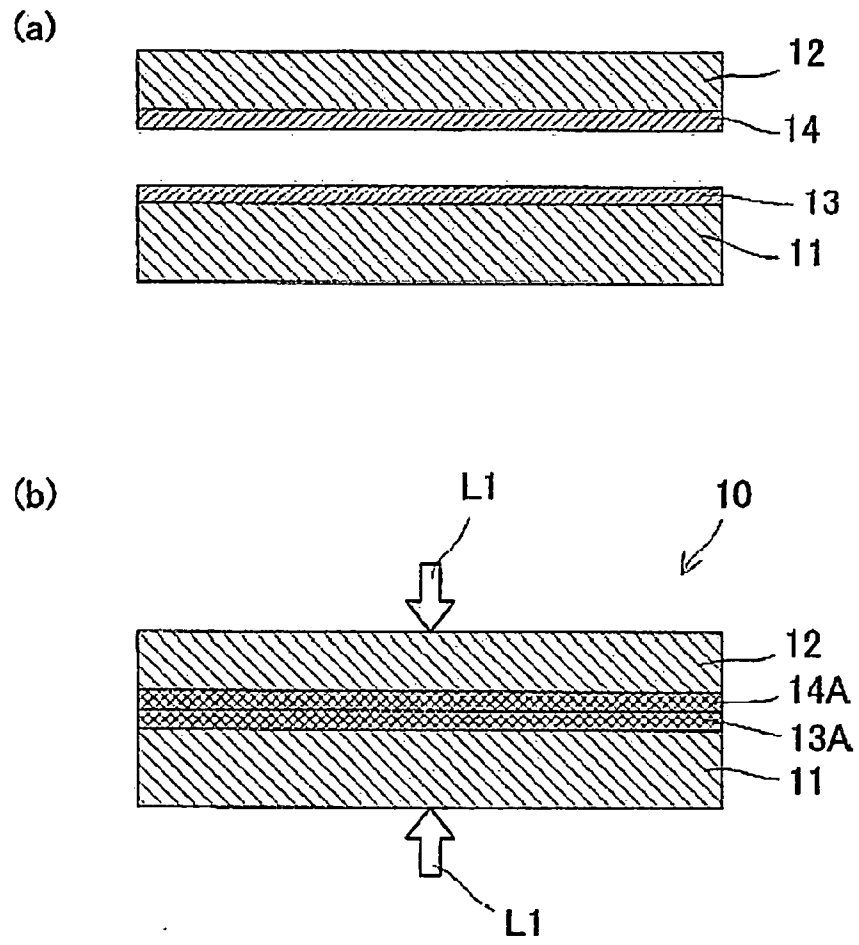


圖 1

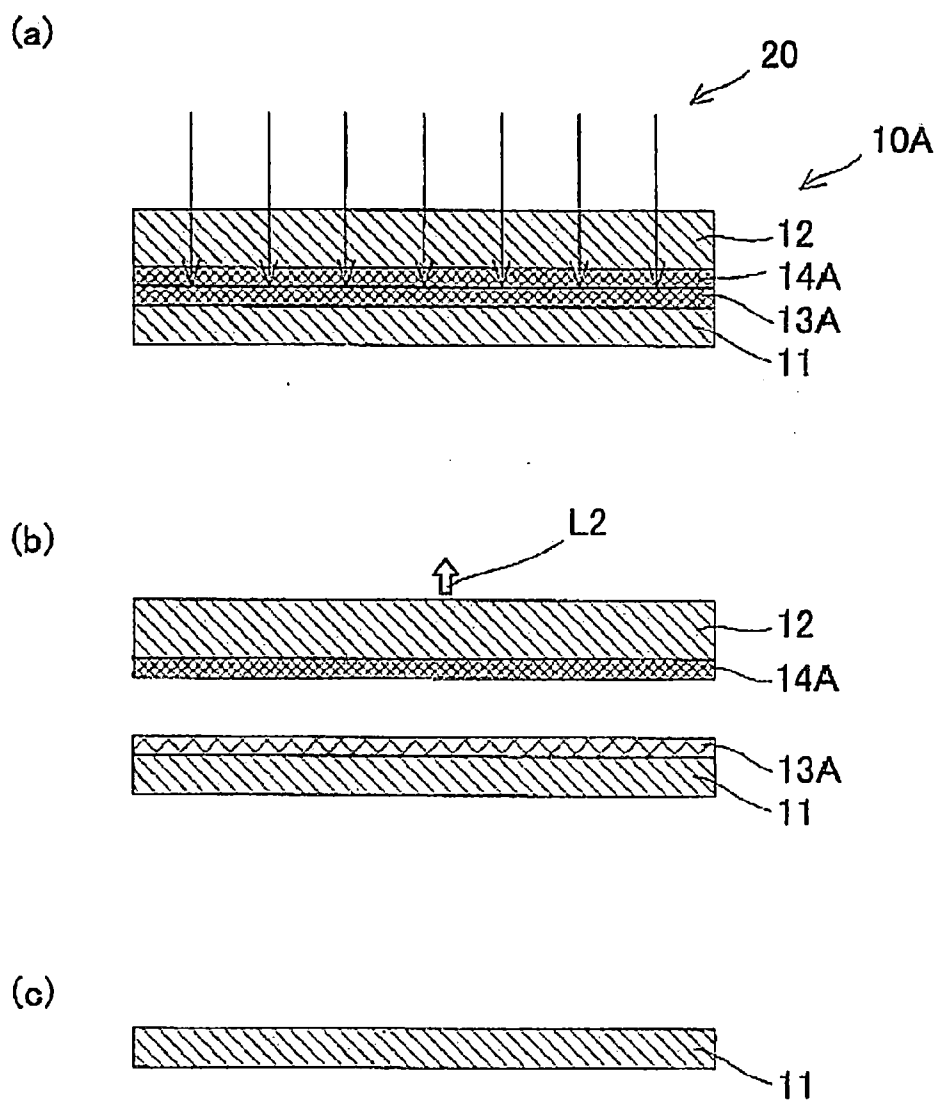


圖 2