



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112074931 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(21) 申请号 201980029351.6

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2019.04.23

代理人 马妮楠 段承恩

(30) 优先权数据

2018-088393 2018.05.01 JP

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.10.30

H01L 21/02 (2006.01)

B32B 7/06 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/017197 2019.04.23

B32B 27/00 (2006.01)

C09J 5/04 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/212008 JA 2019.11.07

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 183/05 (2006.01)

C09J 183/07 (2006.01)

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 泽田和宏 森谷俊介 新城彻也

荻野浩司 奥野贵久

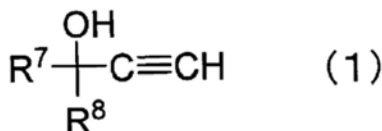
权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

包含耐热性阻聚剂的含有聚硅氧烷的临时
粘接剂

(57) 摘要

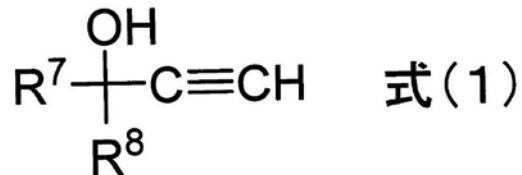
本发明的课题是提供在支持体与晶片之间
不产生空隙的临时粘接剂。解决手段是用于在支
持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接而将晶
片的背面进行加工的临时粘接剂,上述临时粘接
剂包含能够通过氢化硅烷化反应而固化的成分
(A)、Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的
阻聚剂(B)和溶剂(C)。成分(A)包含聚硅氧烷
(A1)和铂族金属系催化剂(A2),聚硅氧烷(A1)包
含聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2),聚有
机硅氧烷(a1)包含碳原子数1~10的烷基和碳原
子数2~10的烯基,聚有机硅氧烷(a2)包含碳原
子数1~10的烷基和氢原子。阻聚剂(B)为式(1)
所示的化合物。在式(1)中,R⁷和R⁸二者都为碳原
子数6~40的芳基,或者二者为碳原子数1~10的
烷基与碳原子数6~40的芳基的组合。



1. 一种临时粘接剂,是用于在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接而将晶片的背面进行加工的临时粘接剂,其包含能够通过氢化硅烷化反应而固化的成分A、Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂B、和溶剂C。

2. 根据权利要求1所述的临时粘接剂,成分A包含聚硅氧烷A1、和铂族金属系催化剂A2,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包含具有选自SiO₂所示的硅氧烷单元即Q单元、R¹R²R³SiO_{1/2}所示的硅氧烷单元即M单元、R⁴R⁵SiO_{2/2}所示的硅氧烷单元即D单元、和R⁶SiO_{3/2}所示的硅氧烷单元即T单元中的硅氧烷单元的聚硅氧烷,且R¹~R⁶所示的1价化学基分别包含碳原子数1~10的烷基和碳原子数2~10的烯基;聚有机硅氧烷a2包含具有选自上述Q单元、M单元、D单元和T单元中的硅氧烷单元的聚硅氧烷,且R¹~R⁶所示的1价化学基分别包含碳原子数1~10的烷基和氢原子;其中R¹~R⁶分别以Si-C键或Si-H键与硅原子结合。

3. 根据权利要求1或2所述的临时粘接剂,阻聚剂B为式(1)所示的化合物,



其中,在式(1)中,R⁷和R⁸二者都为碳原子数6~40的芳基,或者二者为碳原子数1~10的烷基与碳原子数6~40的芳基的组合,R⁷与R⁸可以彼此形成环。

4. 根据权利要求1或2所述的临时粘接剂,阻聚剂B为1-苯基-2-丙炔-1-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇、或9-乙炔基-9-苄醇。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的临时粘接剂,包含作为剥离成分D的聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷或它们的混合物。

6. 一种用于将晶片的背面进行加工的叠层体,其包含:使用权利要求1~5中任一项所述的临时粘接剂而在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接了的临时粘接剂层。

7. 一种用于将晶片的背面进行加工的叠层体,其包含在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接了的临时粘接剂层和剥离剂层,所述叠层体包含:由权利要求1~5中任一项所述的所述临时粘接剂形成的临时粘接剂层;以及由聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物形成的剥离剂层。

8. 一种叠层体的接合方法,其中,在第一基体上涂布权利要求1~5中任一项所述的临时粘接剂,通过加热将溶剂除去而形成临时粘接剂层,然后,将第二基体与该临时粘接剂层接合,并从所述第一基体侧进行加热。

9. 一种叠层体的接合方法,其中,在第一基体上涂布权利要求1~5中任一项所述的临时粘接剂,通过加热将溶剂除去而形成临时粘接剂层,另一方面,在第二基体上涂布包含聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物的剥离剂并通过加热而形成了剥离剂层后,接着,将所述第一基体与所述第二基体以该临时粘接剂层与该剥离剂层对置的方式接合,并从所述第一基体侧进行加热。

10. 根据权利要求8或9所述的接合方法,其中,所述第一基体为支持体,所述第二基体为晶片,晶片的电路面与所述第一基体的表面对置。

11. 根据权利要求8或9所述的接合方法,其中,所述第一基体为晶片,所述第二基体为

支持体,晶片的电路面与所述第二基体的表面对置。

12. 一种剥离方法,其中,在第一基体上涂布权利要求1~5中任一项所述的临时粘接剂而形成临时粘接剂层,接着将第二基体与临时粘接剂层接合,接着从所述第一基体侧进行加热而使该临时粘接剂层固化,制成叠层体,然后将该叠层体进行加工,进而将第一基体与第二基体在临时粘接剂层区间剥离。

13. 一种剥离方法,其中,在第一基体上涂布权利要求1~5中任一项所述的临时粘接剂而形成临时粘接剂层,另一方面,在第二基体上涂布包含聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物的剥离剂并通过加热而形成剥离剂层,接着,将所述第一基体与所述第二基体以该临时粘接剂层与该剥离剂层对置的方式接合,从所述第一基体侧进行加热而使该临时粘接剂层和该剥离剂层固化,制成叠层体,然后将该叠层体进行加工,进而将第一基体与第二基体在从临时粘接剂层到剥离剂层区间剥离。

14. 根据权利要求12或13所述的剥离方法,其中,所述第一基体为支持体,所述第二基体为晶片,晶片的电路面与所述第一基体的表面对置。

15. 根据权利要求12或13所述的剥离方法,其中,所述第一基体为晶片,所述第二基体为支持体,晶片的电路面与所述第二基体的表面对置。

16. 根据权利要求12~15中任一项所述的剥离方法,其中,所述加工为背面研磨。

包含耐热性阻聚剂的含有聚硅氧烷的临时粘接剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在晶片背面的研磨时将晶片固定于支持体的临时粘接剂以及使用了该临时粘接剂的叠层体。

背景技术

[0002] 以往沿2维平面方向集成的半导体晶片以更加集成化作为目的而要求将平面进一步也沿3维方向集成(叠层)的半导体集成技术。该3维叠层为一边通过硅贯通电极(TSV: through silicon via)接线一边多层集成的技术。在多层集成时,待集成的各个晶片通过研磨已形成的电路面的相反侧(即,背面)而薄化,将被薄化了的半导体晶片叠层。

[0003] 为了将薄化前的半导体晶片(这里也简称为晶片)用研磨装置进行研磨而将其粘接于支持体。由于在研磨后必须容易剥离,因此此时的粘接称为临时粘接。该临时粘接必须从支持体容易取下,如果在取下时施加大的力则有时被薄化了的半导体晶片会断裂、或变形,为了不发生那样的情况需容易被取下。然而,在半导体晶片的背面研磨时因为研磨应力而脱离或偏移是不优选的。因此,临时粘接所要求的性能是耐受研磨时的应力,且在研磨后容易被取下。

[0004] 例如要求相对于研磨时的平面方向具有高应力(强粘接力),相对于取下时的纵向具有低应力(弱粘接力)的性能。

[0005] 作为这样的粘接工艺,公开了:具有粘接层和分离层,分离层通过二甲基硅氧烷的等离子体聚合而形成,在研磨后机械分离的方法(参照专利文献1、专利文献2);

[0006] 将支持基板与半导体晶片用粘接性组合物粘接,将半导体晶片的背面进行了研磨后将粘接剂用蚀刻液除去的方法(参照专利文献3);以及作为将支持体与半导体晶片粘接的粘接层,包含将含有烯基的有机聚硅氧烷与含有氢硅烷基的有机聚硅氧烷通过铂催化剂进行了聚合的聚合层、与由热固性聚硅氧烷形成的聚合层的组合的晶片加工体(参照专利文献3、专利文献4、参照专利文献5、参照专利文献6)。

[0007] 作为氢化硅烷化反应的抑制剂,公开了长链 α -炔属醇和固化性硅组合物(参照专利文献7)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特表2012-510715

[0011] 专利文献2:日本特表2012-513684

[0012] 专利文献3:日本特开2013-179135

[0013] 专利文献4:日本特开2013-232459

[0014] 专利文献5:日本特开2006-508540

[0015] 专利文献6:日本特开2009-528688

[0016] 专利文献7:日本特开平6-329917号

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

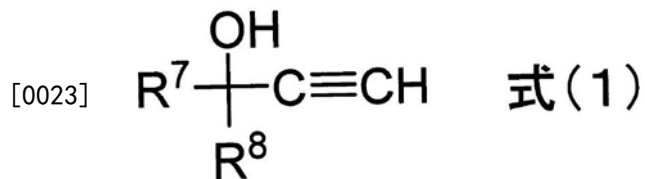
[0018] 提供抑制粘接前的固化的进行,对晶片的电路面、支持体的旋转涂布性优异,与粘接层的接合时、晶片背面的加工时的耐热性优异,在晶片背面的研磨后可以容易地剥离,剥离后附着于晶片、支持体的粘接剂可以简单地除去的临时粘接剂及其叠层体、使用了其的加工方法。特别是提供在支持体与晶片之间不产生空隙而能够临时粘接的临时粘接剂。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明中作为第1观点,是一种临时粘接剂,是用于在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接而将晶片的背面进行加工的临时粘接剂,其包含能够通过氢化硅烷化反应而固化的成分(A)、Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂(B)、和溶剂(C)。

[0021] 作为第2观点,是第1观点所述的临时粘接剂,成分(A)包含聚硅氧烷(A1)和铂族金属系催化剂(A2),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)包含具有选自SiO₂所示的硅氧烷单元(Q单元)、R¹R²R³SiO_{1/2}所示的硅氧烷单元(M单元)、R⁴R⁵SiO_{2/2}所示的硅氧烷单元(D单元)、和R⁶SiO_{3/2}所示的硅氧烷单元(T单元)中的硅氧烷单元的聚硅氧烷(其中R¹~R⁶分别以Si-C键或Si-H键与硅原子结合),且R¹~R⁶所示的1价化学基分别包含碳原子数1~10的烷基和碳原子数2~10的烯基,聚有机硅氧烷(a2)包含具有选自上述Q单元、M单元、D单元和T单元中的硅氧烷单元的聚硅氧烷,且R¹~R⁶所示的1价化学基分别包含碳原子数1~10的烷基和氢原子。

[0022] 作为第3观点,是第1观点或第2观点所述的临时粘接剂,阻聚剂(B)为式(1)所示的化合物。



[0024] (其中,在式(1)中,R⁷和R⁸二者都为碳原子数6~40的芳基,或者二者为碳原子数1~10的烷基与碳原子数6~40的芳基的组合,R⁷与R⁸可以彼此形成环)

[0025] 作为第4观点,是第1观点或第2观点所述的临时粘接剂,阻聚剂(B)为1-苯基-2-丙炔-1-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇、或9-乙炔基-9-苻醇。

[0026] 作为第5观点,是第1观点~第4观点中任一项所述的临时粘接剂,包含作为剥离成分(D)的聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷或它们的混合物。

[0027] 作为第6观点,是一种用于将晶片的背面进行加工的叠层体,其包含:使用第1观点~第5观点中任一项所述的临时粘接剂而在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接了的临时粘接剂层。

[0028] 作为第7观点,是一种用于将晶片的背面进行加工的叠层体,其包含在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接了的临时粘接剂层和剥离剂层,上述叠层体包含:由第1观点~第5观点中任一项所述的上述临时粘接剂形成的临时粘接剂层;以及由聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物形成的剥离剂层。

[0029] 作为第8观点,是一种叠层体的接合方法,其中,在第一基体上涂布第1观点~第5观点中任一项所述的临时粘接剂,通过加热将溶剂除去而形成临时粘接剂层,然后,将第二基体与该临时粘接剂层接合,并从上述第一基体侧进行加热。

[0030] 作为第9观点,是一种叠层体的接合方法,其中,在第一基体上涂布第1观点~第5观点中任一项所述的临时粘接剂,通过加热将溶剂除去而形成临时粘接剂层,另一方面,在第二基体上涂布包含聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物的剥离剂并通过加热而形成剥离剂层,接着,将上述第一基体与上述第二基体以该临时粘接剂层与该剥离剂层对置的方式接合,并从上述第一基体侧进行加热。

[0031] 作为第10观点,是第8观点或第9观点所述的接合方法,其中,上述第一基体为支持体,上述第二基体为晶片,晶片的电路面与上述第一基体的表面对置。

[0032] 作为第11观点,是第8观点或第9观点所述的接合方法,其中,上述第一基体为晶片,上述第二基体为支持体,晶片的电路面与上述第二基体的表面对置。

[0033] 作为第12观点,是一种剥离方法,其中,在第一基体上涂布第1观点~第5观点中任一项所述的临时粘接剂而形成临时粘接剂层,接着将第二基体与临时粘接剂层接合,接着从上述第一基体侧进行加热而使该临时粘接剂层固化,制成叠层体,然后将该叠层体进行加工,进而将第一基体与第二基体在临时粘接剂层区间剥离。

[0034] 作为第13观点,是一种剥离方法,其中,在第一基体上涂布第1观点~第5观点中任一项所述的临时粘接剂而形成临时粘接剂层,另一方面,在第二基体上涂布包含聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物的剥离剂并通过加热而形成剥离剂层,接着,将上述第一基体与上述第二基体以该临时粘接剂层与该剥离剂层对置的方式接合,从上述第一基体侧进行加热而使该临时粘接剂层和该剥离剂层固化,制成叠层体,然后将该叠层体进行加工,进而将第一基体与第二基体在从临时粘接剂层到剥离剂层区间剥离。

[0035] 作为第14观点,是第12观点或第13观点所述的剥离方法,其中,上述第一基体为支持体,上述第二基体为晶片,晶片的电路面与上述第一基体的表面对置。

[0036] 作为第15观点,是第12观点或第13观点所述的剥离方法,其中,上述第一基体为晶片,上述第二基体为支持体,晶片的电路面与上述第二基体的表面对置。以及

[0037] 作为第16观点,是第12观点~第15观点中任一项所述的剥离方法,上述加工为背面研磨。

[0038] 发明的效果

[0039] 作为在支持体与晶片的电路面之间装入的临时粘接剂,包含能够通过氢化硅烷化反应而固化的成分(A)、Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂(B)、和溶剂(C)。

[0040] 本发明的临时粘接剂对晶片的电路面的旋转涂布性优异,通过包含特定成分的阻聚剂从而可以抑制粘接前的固化的进行,在溶剂除去的加热后也可以维持良好的贴合特性。通过组合特定成分的聚硅氧烷,从而可获得与粘接层的接合时、晶片背面的加工时的耐热性优异这样的效果。进一步,在晶片背面的研磨后可以容易地剥离,剥离后附着于晶片、支持体的本发明的临时粘接剂可以简单地除去。

[0041] 所谓晶片的电路面的相反侧的加工,是通过研磨进行晶片的薄化。然后,进行硅贯

通电极 (TSV) 等的形成,然后将薄化晶片从支持体剥离并形成晶片的叠层体,而进行了3维安装化。此外,在其前后也进行晶片背面电极等的形成。在晶片的薄化和TSV工艺中在被粘接于支持体的状态下被施加250~350℃的热,但作为本发明所使用的临时粘接剂的叠层体具有对它们的耐热性。

[0042] 在支持体或晶片涂布临时粘接剂,根据所配合的成分、被覆盖的基体(支持体、晶片)的形状,为了调整粘度而有时含有溶剂。这些临时粘接剂所使用的溶剂使用了高沸点的烃系溶剂,进行涂布而在固化前将溶剂除去。被涂布了的粘接剂中的溶剂在其沸点以下的温度也开始蒸发,但在该工序中需要温度,例如施加80℃~130℃左右(特别是110℃左右)的温度。此时所配合的阻聚剂根据成分也有挥发温度低的阻聚剂,在使用那样的挥发温度低的阻聚剂的情况下,在配合组成中因为阻聚剂的挥发而氢化硅烷化更加进行而固化超出预期进行。如果被涂布在支持体、晶片上的粘接剂在使支持体与晶片贴合前固化进行,则支持体与晶片的粘接性降低而产生空隙(孔隙)。

[0043] 在本发明中着眼于5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂对于防止溶剂除去加热时的该阻聚剂的挥发是有效的而完成了发明。

[0044] 本发明可以提供通过阻聚剂具有高耐热性,从而能够抑制阻聚剂的挥发,保持充分的固化性能而进行基板的加工的临时粘接剂。

具体实施方式

[0045] 本发明为一种临时粘接剂,是在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接而用于将晶片的背面进行加工的临时粘接剂,其包含能够通过氢化硅烷化反应而固化的成分(A)、Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂(B)、和溶剂(C)。

[0046] 在本发明中通过粘接剂而支持体与晶片被临时粘接,与晶片的电路面为相反侧的背面通过研磨等被加工,从而可以将晶片的厚度薄化。

[0047] 上述临时粘接在晶片背面的研磨时粘接,在晶片背面的研磨后支持体与被薄化了的晶片可以分离。

[0048] 这里所谓可剥离,表示与其它剥离位置相比剥离强度低,易于剥离。

[0049] 成分(A)包含聚硅氧烷(A1)和铂族金属系催化剂(A2),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)包含具有选自SiO₂所示的硅氧烷单元(Q单元)、R¹R²R³SiO_{1/2}所示的硅氧烷单元(M单元)、R⁴R⁵SiO_{2/2}所示的硅氧烷单元(D单元)、和R⁶SiO_{3/2}所示的硅氧烷单元(T单元)中的硅氧烷单元的聚硅氧烷(其中R¹~R⁶分别以Si-C键或Si-H键与硅原子结合),且R¹~R⁶所示的1价化学基分别包含碳原子数1~10的烷基和碳原子数2~10的烯基,聚有机硅氧烷(a2)包含具有选自上述Q单元、M单元、D单元和T单元中的硅氧烷单元的聚硅氧烷,且R¹~R⁶所示的1价化学基分别包含碳原子数1~10的烷基和氢原子。

[0050] 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)包含碳原子数1~10的烷基和碳原子数2~10的烯基,聚有机硅氧烷(a2)包含碳原子数1~10的烷基和氢原子。烯基与Si-H基利用铂族金属系催化剂(A2)而通过氢化硅烷化反应形成交联结构而固化。

[0051] 聚有机硅氧烷(a1)具有选自Q单元、M单元、D单元、T单元中的硅氧烷单元,可以通

过例如(Q单元与M单元)与(D单元与M单元)的组合、(T单元与M单元)与(D单元与M单元)的组合、(Q单元与T单元与M单元)与(T单元与M单元)的组合、(T单元与M单元)的组合、(Q单元与M单元)的组合而形成。

[0052] 聚有机硅氧烷(a2)具有选自Q单元、M单元、D单元、T单元中的硅氧烷单元,可以通过例如(M单元与D单元)的组合、(Q单元与M单元)的组合、(Q单元与T单元与M单元)的组合而形成。

[0053] 上述碳原子数2~10的烯基可举出例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-甲基-1-乙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、2-甲基-1-丙炔基、2-甲基-2-丙炔基、1-乙基乙炔基、1-甲基-1-丙炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-正丙基乙炔基、1-甲基-1-丁炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-乙基-2-丙炔基、2-甲基-1-丁炔基、2-甲基-2-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、3-甲基-1-丁炔基、3-甲基-2-丁炔基、3-甲基-3-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-异丙基乙炔基、1,2-二甲基-1-丙炔基、1,2-二甲基-2-丙炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-1-戊炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、1-正丁基乙炔基、2-甲基-1-戊炔基、2-甲基-2-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-甲基-4-戊炔基、2-正丙基-2-丙炔基、3-甲基-1-戊炔基、3-甲基-2-戊炔基、3-甲基-3-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、3-乙基-3-丁炔基、4-甲基-1-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、4-甲基-3-戊炔基、4-甲基-4-戊炔基、1,1-二戊炔基甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-1-丁炔基、1,2-二甲基-2-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、1-甲基-2-乙基-2-丙炔基、1-仲丁基乙炔基、1,3-二甲基-1-丁炔基、1,3-二甲基-2-丁炔基、1,3-二甲基-3-丁炔基、1-异丁基乙炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、2,3-二甲基-1-丁炔基、2,3-二甲基-2-丁炔基、2,3-二甲基-3-丁炔基、2-异丙基-2-丙炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、1-乙基-1-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、1-正丙基-1-丙炔基、1-正丙基-2-丙炔基、2-乙基-1-丁炔基、2-乙基-2-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基、1,1,2-三甲基-2-丙炔基、1-叔丁基乙炔基、1-甲基-1-乙基-2-丙炔基、1-乙基-2-甲基-1-丙炔基、1-乙基-2-甲基-2-丙炔基、1-异丙基-1-丙炔基和1-异丙基-2-丙炔基等。可以特别优选使用乙炔基(ethenyl)即乙炔基(vinyl)、2-丙炔基即烯丙基。

[0054] 上述碳原子数1~10的烷基可举出例如甲基、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-正丙基和1-乙基-2-甲基-正丙基等。可以特别优选使用甲基。

[0055] 聚有机硅氧烷(a1)包含碳原子数1~10的烷基和碳原子数2~10的烯基,碳原子数1~10的烷基为甲基,碳原子数2~10的烯基为乙炔基(ethenyl)即乙炔基(vinyl),并且烯基在由 $R^1 \sim R^6$ 表示的全部取代基中可以为0.1摩尔%~50.0摩尔%,优选为0.5摩尔%~30.0摩尔%,剩下的 $R^1 \sim R^6$ 可以为烷基。

[0056] 此外,聚有机硅氧烷(a2)包含碳原子数1~10的烷基和氢原子,碳原子数1~10的烷基为甲基,氢原子形成Si-H的结构。氢原子即Si-H基在由 $R^1 \sim R^6$ 表示的全部取代基中可以

为0.1摩尔%~50.0摩尔%，优选为10.0摩尔%~40.0摩尔%，剩下的 $R^1\sim R^6$ 可以为烷基。

[0057] 聚有机硅氧烷(a1)与聚有机硅氧烷(a2)的烯基与Si-H基所示的氢原子以摩尔比计可以以2.0:1.0、优选1.5:1.0的范围含有。

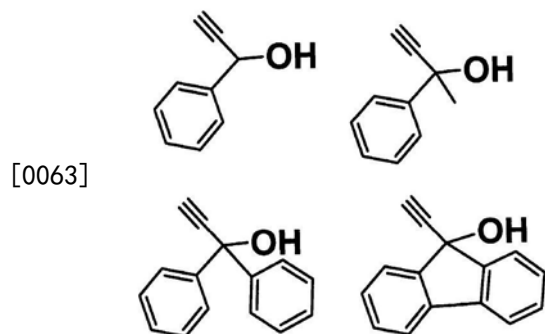
[0058] 上述聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的重均分子量可以分别为500~1000000、或5000~50000的范围。

[0059] 成分(A)含有铂族金属系催化剂(A2)。铂系的金属催化剂为用于促进烯基与Si-H基的氢化硅烷化加成反应的催化剂，可使用铂黑、氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与1元醇的反应物、氯铂酸与烯烃类的配位化合物、双乙酰乙酸铂等铂系催化剂。作为铂与烯烃类的配位化合物，可举出例如二烯基四甲基二硅氧烷与铂的配位化合物。铂催化剂的添加量可以相对于聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量以1.0~50.0ppm的范围添加。

[0060] 本发明可以进一步添加炔基醇作为抑制氢化硅烷化反应进行的阻聚剂(抑制剂)(B)。阻聚剂优选Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上。这些阻聚剂可以由式(1)表示。在式(1)中， R^7 和 R^8 二者都为碳原子数6~40的芳基，或者二者为碳原子数1~10的烷基与碳原子数6~40的芳基的组合， R^7 与 R^8 可以彼此形成环。

[0061] 阻聚剂(B)也可以含有其它阻聚剂。在含有其它阻聚剂的情况下，优选在全部阻聚剂中包含25质量%以上的阻聚剂(B)。作为其它阻聚剂，可举出1-乙炔基环己醇。

[0062] 阻聚剂(B)可举出1-苯基-2-丙炔-1-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇、和9-乙炔基-9-苻醇。



[0064] 阻聚剂(B)可以相对于聚有机硅氧烷(a1)和聚有机硅氧烷(a2)以1000.0~10000.0ppm的范围添加。

[0065] 在本发明中可以添加溶剂(C)。可以使用脂肪族烃、芳香族烃、酮等。该溶剂可以使用例如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、异十二烷、薄荷烷、苧烯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、异丙基苯、MIBK(甲基异丁基酮)、乙酸丁酯、二异丁基酮、2-辛酮、2-壬酮、5-壬酮等。这些溶剂为了调整粘度而使用，使用量可以在临时粘接剂中以1~40质量%的范围使用。

[0066] 本发明可以含有剥离成分(D)。剥离成分(D)可以举出聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物。

[0067] 剥离成分(D)包含 $R^9R^{10}SiO_{2/2}$ (其中 R^9 和 R^{10} 分别以Si-C键与硅原子结合。)所示的硅氧烷单元(D单元)， R^9 和 R^{10} 分别为碳原子数1~10的烷基、含有环氧基的有机基、或含有苯基的有机基。

[0068] 烷基可以优选举出甲基。环氧基优选为3-环氧丙氧基丙基、2-(3,4-环氧环己基)乙基，可以举出环氧改性聚二甲基硅氧烷。可以为0.1~5的环氧值的环氧改性聚二甲基硅

氧烷。

[0069] 此外,可以使用苯基甲基硅氧烷单元结构或二苯基硅氧烷单元结构、与二甲基硅氧烷单元结构的组合。

[0070] 剥离成分(D)所使用的聚有机硅氧烷包含硅氧烷单元(D单元),但也可以包含Q单元、M单元、T单元。可举出例如,仅由D单元构成的情况、D单元与Q单元的组合的情况、D单元与M单元的组合的情况、D单元与T单元的组合的情况、D单元与Q单元与M单元的组合的情况、D单元与M单元与T单元的组合的情况、D单元与Q单元与M单元与T单元的组合的情况等。

[0071] 剥离成分(D)的重均分子量优选为1500~500000、或1500~100000的范围。

[0072] 关于本发明的粘接剂,粘接剂中的成分(A)与成分(D)的比例可以以任意比例使用。

[0073] 就粘接性而言,粘接剂中的成分(A)与成分(D)的比例可以为任意比例。进一步为了剥离性良好,期望以质量%计包含0.005以上的成分(D),为了维持粘接剂的力学物性,期望成分(D)以质量%计为70以下。粘接剂中的成分(A)与成分(D)的比例以质量%计可以为99.995:0.005~30:70。期望以质量%计优选为99.9:0.1~75:25。

[0074] 本发明为用于将晶片的背面进行加工的叠层体,其包含:使用临时粘接剂而在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接了的临时粘接剂层。该叠层体可以在临时粘接剂中包含剥离成分(D)。

[0075] 如上述那样,剥离成分(D)可以使用聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物。

[0076] 此外本发明为用于将晶片的背面进行加工的叠层体,其包含在支持体与晶片的电路面之间可剥离地粘接了的临时粘接剂层和剥离剂层,上述叠层体包含:由上述临时粘接剂形成的临时粘接剂层;以及由聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物形成的剥离剂层。

[0077] 此外本发明为叠层体的接合方法,在第一基体上涂布上述临时粘接剂,通过加热将溶剂除去而形成临时粘接剂层,然后,将第二基体与该临时粘接剂层接合,并从上述第一基体侧进行加热。

[0078] 此外本发明为叠层体的接合方法,在第一基体上涂布上述临时粘接剂,通过加热将溶剂除去而形成临时粘接剂层,另一方面,在第二基体上涂布包含聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物的剥离剂并通过加热而形成剥离剂层,接着,将第一基体与第二基体以该临时粘接剂层与该剥离剂层对置的方式接合,并从第一基体侧进行加热。

[0079] 本发明中的接合方法可举出:第一基体为支持体,第二基体为晶片,晶片的电路面与第一基体的表面对置的方法;以及第一基体为晶片,第二基体为支持体,晶片的电路面与第二基体的表面对置的方法。

[0080] 本发明中的剥离方法为在第一基体上涂布上述临时粘接剂而形成临时粘接剂层,接着将第二基体与临时粘接剂层接合,接着从第一基体侧进行加热而使该临时粘接剂层固化,制成叠层体,然后将该叠层体进行加工,进而将第一基体与第二基体在临时粘接剂层区间剥离的剥离方法。

[0081] 此外,本发明中的剥离方法为在第一基体上涂布上述临时粘接剂而形成临时粘接

剂层,另一方面,在第二基体上涂布包含聚二甲基硅氧烷、含有环氧基的聚二甲基硅氧烷、含有苯基的聚二甲基硅氧烷、或它们的混合物的剥离剂并通过加热而形成剥离剂层,接着,将第一基体与第二基体以该临时粘接剂层与该剥离剂层对置的方式接合,并从第一基体侧进行加热而使该临时粘接剂层和该剥离剂层固化,制成叠层体,然后将该叠层体进行加工,进而将第一基体与第二基体在从临时粘接剂层到剥离剂层区间剥离的剥离方法。在剥离方法中,加工为背面研磨。

[0082] 此外,本发明中的剥离方法是第一基体为支持体,第二基体为晶片,晶片的电路面与第一基体的表面对置的剥离方法。

[0083] 此外,本发明中的剥离方法是第一基体为晶片,第二基体为支持体,晶片的电路面与第二基体的表面对置的剥离方法。

[0084] 作为晶片,可举出例如直径300mm、厚度770 μm 左右的硅晶片。

[0085] 作为支持体(载体),可以举出例如直径300mm、厚度700mm左右的玻璃晶片、硅晶片。

[0086] 粘接层的形成可以使粘接剂通过例如旋转涂布机而附着在支持体上,形成粘接层,以在支持体与晶片的电路面之间夹着粘接剂的方式贴合,在120~260 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热使粘接剂固化而形成叠层体。

[0087] 此外,可以将粘接剂通过旋转涂布机,使晶片的背面为下而使粘接剂附着在电路面,将溶剂加热除去而形成粘接层,以夹着粘接剂的方式贴合支持体,在120~260 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热使粘接剂固化而形成叠层体。关于加热温度,从80 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 左右起粘接剂的固化开始,也可以为260 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度,但从晶片的电路面(器件面)的耐热性的观点考虑优选为260 $^{\circ}\text{C}$ 以下,例如可以为110 $^{\circ}\text{C}$ ~220 $^{\circ}\text{C}$ 左右,特别是200 $^{\circ}\text{C}$ 左右。从通过固化进行的晶片的接合的观点考虑,期望加热时间为1分钟以上,进一步从粘接剂的物性稳定化的观点考虑,进一步优选为5分钟以上的加热。例如,可以为1~180分钟、或5~120分钟。装置可以使用电热板、烘箱等。

[0088] 以夹着粘接层的方式形成的支持体与晶片可以使这些物体在减压下(例如,10Pa~10000Pa的减压状态)合体而形成叠层体。在使支持体与晶片合体时也可以在减压下加热(例如,30 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$)而进行。

[0089] 涂布上述粘接剂的粘接层的膜厚可以为5~500 μm 、或10~200 μm 、或20~150 μm 、或30~120 μm 、或30~70 μm 。

[0090] 所谓晶片的电路面的相反侧的加工,可举出通过研磨进行的晶片的薄化。然后,进行硅贯通电极(TSV)等的形成,然后从支持体剥离薄化晶片并形成晶片的叠层体,而进行了3维安装化。此外,在其前后也进行晶片背面电极等的形成。在晶片的薄化和TSV工艺中在被粘接于支持体的状态下被施加250~350 $^{\circ}\text{C}$ 的热,但作为本发明所使用的临时粘接剂的叠层体具有对它们的耐热性。

[0091] 例如直径300mm、厚度770 μm 左右的晶片可以对与电路面相反的背面进行研磨,进行薄化直到厚度80 μm ~4 μm 左右。

[0092] 在进行了粘接、背面的加工(研磨)后,将支持体与晶片剥离。剥离方法可举出溶剂剥离、激光剥离、用具有锐部的机械材料机械剥离、在支持体与晶片间拉剥的剥离等。

[0093] 在晶片的表面残存了树脂的情况下,可以通过采用溶剂的洗涤(溶解、剥离(lift-

off))、胶带剥离等而将树脂除去。

[0094] 本发明为通过上述方法进行接合,将晶片的背面研磨后,通过上述方法进行剥离的叠层体的加工方法。

[0095] 实施例

[0096] (合成例1)

[0097] 粘接剂的成分(A)的调制

[0098] 将作为聚硅氧烷(a1)的由Mw6900的含有乙烯基的MQ树脂形成的基础聚合物(ワッカーケミ社制)10.00g、作为聚硅氧烷(a1)的粘度1000mPa·s的含有乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)3.90g、作为聚硅氧烷(a2)的粘度70mPa·s的含有SiH基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)1.168g、作为聚硅氧烷(a2)的粘度40mPa·s的含有SiH基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)0.77g、作为炔基醇阻聚剂(B)的1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(TCL社制)0.042g、作为溶剂(C)的5-壬酮(TCL社制)3.90g用搅拌机(シンキー制,あわとり練太郎)进行了搅拌。

[0099] 另行将作为(A2)的铂催化剂(ワッカーケミ社制)0.1g和作为聚硅氧烷(a2)的粘度1000mPa·s的含有乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)5.0g用搅拌机(シンキー制,商品名あわとり練太郎)搅拌5分钟,将所得的混合物0.850g添加到上述混合物中,进一步搅拌5分钟而获得粘接剂的成分(A),作为(样品1)。

[0100] (合成例2)

[0101] 代替1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇而使用了2-苯基-3-丁炔-2-醇(ALDRICH社制),除此以外,与合成例1同样地进行调制,作为样品2。

[0102] (合成例3)

[0103] 代替1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇而使用了1-乙炔基环己醇(ワッカーケミ社制),除此以外,与合成例1同样地进行调制,作为样品3。

[0104] (合成例4)

[0105] 将作为聚硅氧烷(a1)的由Mw6900的含有乙烯基的MQ树脂形成的基础聚合物(ワッカーケミ社制)60.80g、作为聚硅氧烷(a1)的粘度1000mPa·s的含有乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)15.20g、作为聚硅氧烷(a1)的粘度200mPa·s的含有乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)1.95g、作为聚硅氧烷(a2)的粘度70mPa·s的含有SiH基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)5.21g、作为聚硅氧烷(a2)的粘度40mPa·s的含有SiH基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)3.26g、作为炔基醇阻聚剂(B)的1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(TCL社制)0.109g、1-乙炔基环己醇(ワッカーケミ社制)0.217g、作为溶剂(C)的十一烷(WAKO社制)11.34g用搅拌机(シンキー制,あわとり練太郎)进行了搅拌。

[0106] 另行将作为(A2)的铂催化剂(ワッカーケミ社制)1.0g和作为聚硅氧烷(a2)的粘度1000mPa·s的含有乙烯基的直链状聚二甲基硅氧烷(ワッカーケミ社制)5.0g用搅拌机(シンキー制,あわとり練太郎)搅拌5分钟,将所得的混合物0.521g添加到上述混合物中,进一步搅拌5分钟而获得粘接剂的成分(A),作为(样品4)。

[0107] (合成例5)

[0108] 代替1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇(TCL社制)0.109g而使用了9-乙炔基-9-苻醇(TCL

社制) 0.043g,除此以外,与合成例4同样地进行调制,作为样品5。

[0109] (Tg-DTA的测定条件)

[0110] 阻聚剂的5%质量减少温度使用TG-DTA200SR (BRUKER社制),通过样品量约5mg、空气下10°C/min的升温速率进行了测定。

[0111] (表1)

[0112] 表1阻聚剂的5%质量减少温度(°C)

阻聚剂	阻聚剂的5%质量减少温度
1-乙炔基环己醇	71°C
[0113] 1-苯基-2-丙炔-1-醇	90°C
2-苯基-3-丁炔-2-醇	99°C
1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇	170°C
9-乙炔基-9-芴醇	186°C

[0114] (贴合试验)

[0115] 将商品名SILRES604 (ワッカー社制,成分为聚二甲基硅氧烷) 3.0g溶解于由丙二醇单甲基醚67.9g和丙二醇单甲基醚乙酸酯29.1g构成的混合溶剂,以0.1mm的膜厚旋转涂布于300mm的硅晶片(厚度:775μm)后,在200°C下固化1分钟,形成了剥离剂层。在形成了剥离剂层的300mm的硅晶片,以膜厚成为50μm左右的方式通过旋转涂布而成膜粘接剂,在110°C下加热1分钟,将溶剂除去。

[0116] 具有该粘接层的硅晶片与300mm玻璃晶片以夹着粘接剂的方式利用XBS (ブースマイクロテック社制,贴合装置) 贴合,制作出叠层体。

[0117] 此时,将可以没有空隙地贴合的情况设为(O)、将不能贴合而产生了空隙的情况设为(X)而进行了评价。

[0118] (表2)

[0119] 表2贴合试验

实施例	粘接剂	评价
实施例 1	样品 1	○
[0120] 实施例 2	样品 2	○
实施例 3	样品 4	○
实施例 4	样品 5	○
比较例 1	样品 3	×

[0121] 在不包含Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂的情况下,通过加热进行的溶剂除去后粘度增加,贴合困难。

[0122] 本发明涉及的粘接剂为永久或临时接合所使用的粘接剂,形成该粘接层的粘接剂包含能够通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分、和Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂和溶剂。通过包含溶剂,从而可以提高树脂的涂布性,通过包含Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂,从而不发生由溶剂除去时的加热引起的急剧的粘度增加,之后能够没有空隙地贴合。

[0123] 产业可利用性

[0124] 形成支持体(支持基板)与晶片之间的临时粘接剂层的临时粘接剂包含能够通过氢化硅烷化反应而固化的聚有机硅氧烷成分(A)、Tg-DTA中的5%质量减少温度为80℃以上的阻聚剂(B)和溶剂(C)。由于使用耐热性高的阻聚剂,因此在用于使临时粘接剂的溶剂挥发的加热时阻聚剂的挥发少,因此临时粘接剂的预想外的固化不进行,能够在支持体与晶片之间不产生空隙地进行临时粘接。