



(21)申請案號：113101820 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. : C09J183/05 (2006.01) C09J149/00 (2006.01)
B32B7/06 (2019.01) B32B7/10 (2006.01)
B01J23/42 (2006.01) H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2023/01/18 日本 2023-005953

(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：白井友輝 USUI, YUKI (JP)；奧野貴久 OKUNO, TAKAHISA (JP)；柳井昌樹
YANAI, MASAKI (JP)；新城徹也 SHINJO, TETSUYA (JP)

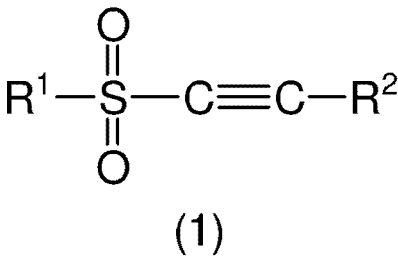
(74)代理人：黃瑞賢

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：8 共 96 頁

(54)名稱
接著劑組成物、積層體、及加工後之半導體基板之製造方法

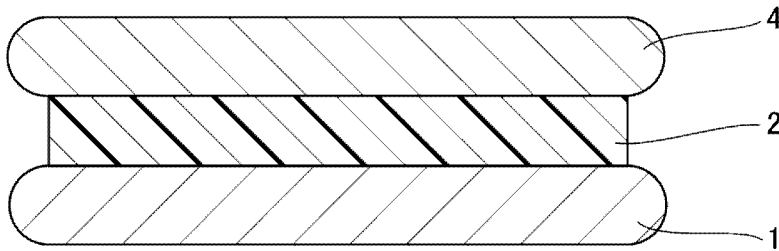
(57)摘要

本發明之接著劑組成物，係藉由矽氮化反應而硬化，且含有鉑族金屬系觸媒及由下述式 (1) 表示之化合物。



(式 (1) 中，R¹ 及 R² 各自獨立表示一價基團。)

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1: 半導體基板
- 2: 接著劑層
- 4: 支撐基板

【圖 1】



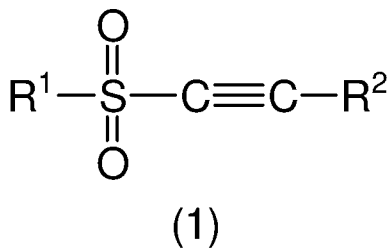
【發明摘要】

【中文發明名稱】

接著劑組成物、積層體、及加工後之半導體基板之製造方法

【中文】

本發明之接著劑組成物，係藉由矽氫化反應而硬化，且含有鉑族金屬系觸媒及由下述式（1）表示之化合物。



（式（1）中， R^1 及 R^2 各自獨立表示一價基團。）

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:半導體基板

2:接著劑層

4:支撐基板

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

接著劑組成物、積層體、及加工後之半導體基板之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種接著劑組成物、積層體、及加工後之半導體基板之製造方法。

【先前技術】

【0002】 過去，在二維平面方向上所集積之半導體晶圓，以更進一步集積化為目的，持續追求一種亦對平面進一步集積（積層）於三維方向上之半導體集積技術。該三維積層係藉由矽穿孔電極（TSV：through silicon via）進行接線並集積成多層之技術。集積成多層時，所集積之各晶圓係藉由對與形成電路面相反側（即背面）進行研磨來薄化，再積層已薄化之半導體晶圓。

【0003】 為了用研磨裝置研磨，將薄化前的半導體晶圓（於此亦簡稱為晶圓）接著於支撐體。此時的接著必須在研磨後能容易地剝離，故被稱為暫時接著。該暫時接著必須能容易地從支撐體上拆除，若為了拆除而施加很大的力，則已薄化之半導體晶圓可能有被切斷或變形之情形，為了避免此種情形發生，要能容易地拆除。然而，在研磨半導體晶圓的背面時，並不希望發生因研磨應力導致脫落或偏移之情形。因此，暫時接著所要求之性能係能承受研磨時的應力，並且在研磨後能容易地拆除。

【0004】 用於如此暫時接著之暫時接著劑，係使用含有藉由矽氫化反應而硬化之成分之暫時接著劑。作為暫時接著劑，例如已提出一種含有藉由矽氫

化反應而硬化之成分(A)、Tg-DTA 中之 5%質量減少溫度為 80°C以上之聚合抑制劑(B)及溶劑(C)之暫時接著劑(參照專利文獻 1)。該提出之技術中，作為聚合抑制劑(B)，使用 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇等炔性醇。又，聚合抑制劑也稱作交聯抑制劑或反應抑制劑。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0005】

〔專利文獻 1〕國際公開第 2019/212008 號公開本

【發明內容】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0006】 在將半導體晶圓與支撐體藉由暫時接著劑貼合時，有時係在加熱的同時進行貼合。在此時，若暫時接著劑的硬化開始溫度低，則可能在充分貼合之前就開始硬化且無法適當地貼合。

【0007】 本發明係有鑑於前述情事所成之發明，目的在於提供一種可提高硬化開始溫度之接著劑組成物、使用該接著劑組成物之積層體、以及使用該積層體之加工後之半導體基板或電子裝置層之製造方法。

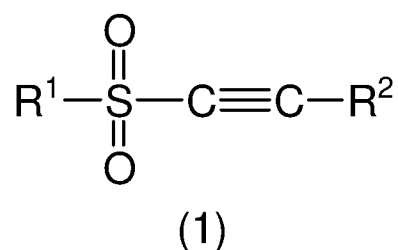
〔技術手段〕

【0008】 本發明人為了解決前述課題而進行深入研究後，發現前述課題可獲解決，從而完成具有以下要旨之本發明。

【0009】 即，本發明係包含以下。

〔1〕一種接著劑組成物，其係藉由矽氫化反應而硬化，且含有鉑族金屬系觸媒及由下述式（1）表示之化合物。

〔化1〕



（式（1）中， R^1 及 R^2 各自獨立表示一價基團。）

〔2〕如項〔1〕所述之接著劑組成物，其中，前述式（1）中的 R^1 表示碳原子數 1~20 的有機基。

〔3〕如項〔1〕或〔2〕所述之接著劑組成物，其中，前述式（1）中的 R^2 表示氫原子、鹵素原子或碳原子數 1~20 的有機基。

〔4〕如項〔1〕至〔3〕中任一項所述之接著劑組成物，其中進一步含有具有與矽原子鍵結之碳原子數 2~40 的烯基之成分（A-1）、及具有 Si-H 基之成分（A-2）。

〔5〕如項〔4〕所述之接著劑組成物，其中，前述成分（A-1）係含有具有與矽原子鍵結之碳原子數 2~40 的烯基之聚有機矽氧烷（a1）。

〔6〕如項〔4〕或〔5〕所述之接著劑組成物，其中，前述成分（A-2）係含有具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷。

〔7〕一種積層體，其係具有：

半導體基板或電子裝置層、

透光性的支撐基板、及

設於前述半導體基板或前述電子裝置層與前述支撐基板之間之接著劑層；

且

前述接著劑層，係由如項〔1〕至〔6〕中任一項所述之接著劑組成物所形成。

〔8〕如項〔7〕所述之積層體，其中具有設於前述半導體基板或前述電子裝置層與前述支撐基板之間之剝離劑層。

〔9〕一種加工後之半導體基板或電子裝置層之製造方法，其係包含：

第5A步驟，對如項〔7〕或〔8〕所述之積層體之前述半導體基板進行加工；或第5B步驟，對如項〔7〕或〔8〕所述之積層體之前述電子裝置層進行加工；及

第6A步驟，將藉由前述第5A步驟所加工之前述半導體基板與前述支撐基板分離；或第6B步驟，將藉由前述第5B步驟所加工之前述電子裝置層與前述支撐基板分離。

〔發明之效果〕

【0010】 根據本發明，可提供一種可提高硬化開始溫度之接著劑組成物、使用該接著劑組成物之積層體、以及使用該積層體之加工後之半導體基板或電子裝置層之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0011】

〔圖1〕圖1為第一實施態樣之積層體之一例的概略斷面圖。

〔圖2〕圖2為第一實施態樣之積層體之另一例的概略斷面圖。

〔圖 3A〕圖 3A 為用以說明表示第一實施態樣之一例之積層體之製造方法的概略斷面圖（其一）。

〔圖 3B〕圖 3B 為用以說明表示第一實施態樣之一例之積層體之製造方法的概略斷面圖（其二）。

〔圖 4〕圖 4 為第二實施態樣之積層體之一例的概略斷面圖。

〔圖 5〕圖 5 為第二實施態樣之積層體之另一例的概略斷面圖。

〔圖 6A〕圖 6A 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之製造方法的概略斷面圖（其一）。

〔圖 6B〕圖 6B 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之製造方法的概略斷面圖（其二）。

〔圖 6C〕圖 6C 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之製造方法的概略斷面圖（其三）。

〔圖 7A〕圖 7A 為用以說明表示第一實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其一）。

〔圖 7B〕圖 7B 為用以說明表示第一實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其二）。

〔圖 7C〕圖 7C 為用以說明表示第一實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其三）。

〔圖 7D〕圖 7D 為用以說明表示第一實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其四）。

〔圖 8A〕圖 8A 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其一）。

〔圖 8B〕圖 8B 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其二）。

〔圖 8C〕圖 8C 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其三）。

〔圖 8D〕圖 8D 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其四）。

〔圖 8E〕圖 8E 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其五）。

〔圖 8F〕圖 8F 為用以說明表示第二實施態樣之一例之積層體之加工方法的概略斷面圖（其六）。

【實施方式】

【0012】（接著劑組成物）

本發明之接著劑組成物，係藉由矽氫化反應而硬化之接著劑組成物。

接著劑組成物係含有鉑族金屬系觸媒及由式（1）表示之化合物。

接著劑組成物理想係含有具有與矽原子鍵結之碳原子數 2~40 的烯基之成分（A-1）（以下有時稱為成分（A-1））。

接著劑組成物理想係含有具有 Si-H 基之成分（A-2）（以下有時稱為成分（A-2））。

【0013】 本發明人發現藉由使用鉑族金屬系觸媒作為觸媒進行之矽氫化反應而硬化之接著劑組成物中含有由式（1）表示之化合物，可提高硬化開始溫度，從而完成本發明。

【0014】 接著劑組成物，可列舉例如：聚矽氧烷系接著劑、丙烯酸樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚醯胺系接著劑、聚苯乙烯系接著劑、聚醯亞胺接著劑、酚樹脂系接著劑等，但不限於此等。

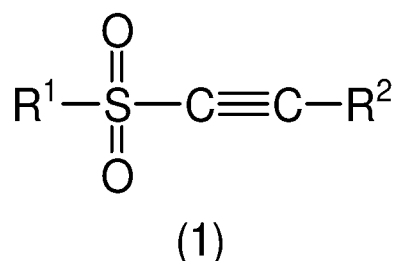
此等之中，接著劑組成物理想為聚矽氧烷系接著劑，原因在於：其在對半導體基板等進行加工時會表現適當的接著能力，在加工後可適當地剝離，而且耐熱性亦優異，並可藉由洗淨劑組成物適當地除去。

理想態樣中，接著劑組成物係含有聚有機矽氧烷。

【0015】 <由式(1)表示之化合物>

接著劑組成物係含有由下述式(1)表示之化合物。

〔化2〕



(式(1)中， R^1 及 R^2 各自獨立表示一價基團。)

【0016】 << R^1 >>

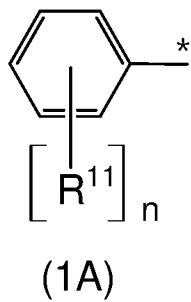
式(1)中的 R^1 中，與式(1)中的硫原子(S)直接鍵結之原子例如為碳原子。

式(1)中的 R^1 ，從適當獲得本發明效果之觀點而言，理想為碳原子數1~20的有機基，更理想為可具有取代基之碳原子數1~20的烴基。作為可具有取代基之碳原子數1~20的烴基中之取代基，可列舉例如：鹵素原子、羥基、羧基、碳原子數1~6的烷氧基等。

又，本發明中，鹵素原子可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

【0017】 另外，式（1）中的 R^1 ，從適當獲得本發明效果之觀點而言，理想為由下述式（1A）表示之基團。

〔化 3〕



（式（1A）中， R^{11} 係表示由選自氫原子、碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、矽原子以及鹵素原子所成群中一種或兩種以上之原子所形成之基團。

n 係表示 0～5 之整數。

當 R^{11} 為 2 個以上時，2 個以上的 R^{11} 可為相同或相異。

【0018】 由式（1A）表示之基團的碳原子數，例如為 6～20。

【0019】 式（1A）中的 R^{11} 的碳原子數，可列舉例如 0～10。

式（1A）中的 R^{11} ，可列舉例如：鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、可具有取代基之碳原子數 1～10 的烷基、可具有取代基之碳原子數 1～10 的烷氧基等。

可具有取代基之碳原子數 1～10 的烷基、以及可具有取代基之碳原子數 1～10 的烷氧基中之取代基，可列舉例如：鹵素原子、羥基、羧基、碳原子數 1～6 的烷氧基等。

【0020】 $\langle \langle R^2 \rangle \rangle$

式(1)中的 R^2 ，可列舉例如：由選自氫原子、碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、矽原子以及鹵素原子所成群中一種或兩種以上之原子所形成之基團。

式(1)中的 R^2 的原子數無特別限制，可列舉 1 個～50 個。

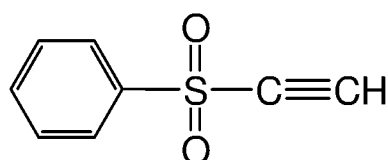
式(1)中的 R^2 的碳原子數無特別限制，可列舉例如 0～20。

【0021】 式(1)中的 R^2 ，從適當獲得本發明效果之觀點而言，理想為氫原子、鹵素原子、碳原子數 1～20 的有機基。

碳原子數 1～20 的有機基，可列舉例如可具有取代基之碳原子數 1～20 的烴基。可具有取代基之碳原子數 1～20 的烴基中之取代基，可列舉例如：鹵素原子、羥基、羧基、碳原子數 1～6 的烷氧基等。

【0022】 由式(1)表示之化合物，可列舉例如以下化合物。

〔化 4〕



【0023】 接著劑組成物中之由式(1)表示之化合物的含量無特別限制，相對於成分(A-1)以及成分(A-2)的合計量，從獲得其效果之觀點而言，通常為 500.0 質量 ppm 以上；從防止過度抑制矽氫化反應之觀點而言，通常為 10000.0 質量 ppm 以下。

【0024】 <鉑族金屬系觸媒>

鉑族金屬系觸媒係鉑系金屬觸媒。

此種鉑系金屬觸媒，係用以促進烯基與 Si-H 基之矽氫化反應的觸媒。

【0025】 鉑系金屬觸媒的具體例，可使用作為鉑系化合物（鉑或含鉑化

合物)之習知之物。

其具體例，可列舉：鉑微粉末、鉑黑、氯鉑酸、氯鉑酸之醇改性物、氯鉑酸與二烯烴之錯合物、鉑-烯烴錯合物、鉑-羰基錯合物〔鉑雙(乙醯乙酸酯)、鉑雙(乙醯丙酮)等〕、氯鉑酸-烯基矽氧烷錯合物(氯鉑酸-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、氯鉑酸-四乙烯基四甲基環四矽氧烷錯合物等)、鉑-烯基矽氧烷錯合物(鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-四乙烯基四甲基環四矽氧烷錯合物等)、氯鉑酸與炔醇類之錯合物等。此等之中，特別理想為鉑-烯基矽氧烷錯合物，因其促進矽氫化反應的效果高。

此等矽氫化反應用觸媒，可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0026】 用於鉑-烯基矽氧烷錯合物之烯基矽氧烷無特別限定，可列舉例如：1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷；1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷；此等烯基矽氧烷之甲基的一部分經乙基、苯基等取代之烯基矽氧烷寡聚物；及此等烯基矽氧烷之乙烯基經烯丙基、己烯基等取代之烯基矽氧烷寡聚物等。特別理想為 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷，因其所生成之鉑-烯基矽氧烷錯合物的穩定性良好。

【0027】 接著劑組成物中之鉑族金屬系觸媒的含量無特別限定，相對於成分(A-1)與成分(A-2)的合計質量，例如為 0.1~50.0ppm 之範圍。

【0028】 <成分(A-1)及成分(A-2)>

接著劑組成物理想係含有成分(A-1)。

接著劑組成物理想係含有成分(A-2)。

以下，有時將成分(A-1)、成分(A-2)、鉑族金屬系觸媒、及由式(1)表示之化合物的組合稱為「硬化之成分(A)」或「成分(A)」。

【0029】 成分 (A-1)，從適當獲得本發明效果之觀點而言，理想係含有具有與矽原子鍵結之碳原子數 2~40 的烯基之聚有機矽氧烷 (a1)。

成分 (A-2)，從適當獲得本發明效果之觀點而言，理想係含有具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷 (a2)。

於此，碳原子數 2~40 的烯基係可經取代。取代基可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0030】 另一理想態樣中，藉由矽氫化反應而硬化之接著劑組成物係含有聚矽氧烷 (A1)、鉑族金屬系觸媒 (A2) 及由式 (1) 表示之化合物，且該聚矽氧烷 (A1) 係含有選自由 SiO_2 表示之矽氧烷單元 (Q 單元)、由 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元 (M 單元)、由 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元 (D 單元)、及由 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元 (T 單元) 所成群中一種或兩種以上之單元；聚矽氧烷 (A1) 係含有聚有機矽氧烷 (a1') 及聚有機矽氧烷 (a2')，且該聚有機矽氧烷 (a1') 係含有選自由 SiO_2 表示之矽氧烷單元 (Q' 單元)、由 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元 (M' 單元)、由 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元 (D' 單元)、及由 $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元 (T' 單元) 所成群中一種或兩種以上之單元，並含有選自 M' 單元、D' 單元及 T' 單元所成群中至少一種，該聚有機矽氧烷 (a2') 係含有選自由 SiO_2 表示之矽氧烷單元 (Q'' 單元)、由 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元 (M'' 單元)、由 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元 (D'' 單元)、及由 $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元 (T'' 單元) 所成群中一種或兩種以上之單元，並含有選自 M'' 單元、D'' 單元及 T'' 單元所成群中至少一種。

又，(a1') 為 (a1) 之一例，(a2') 為 (a2) 之一例。

【0031】 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 為與矽原子鍵結之基團或原子，各自獨立表示可經取代

之烷基、可經取代之烯基或氫原子。取代基可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0032】 $R^{1'} \sim R^{6'}$ 為與矽原子鍵結之基團，各自獨立表示可經取代之烷基或可經取代之烯基，但 $R^{1'} \sim R^{6'}$ 中至少一個為可經取代之烯基。取代基可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0033】 $R^{1''} \sim R^{6''}$ 為與矽原子鍵結之基團或原子，各自獨立表示可經取代之烷基或氫原子，但 $R^{1''} \sim R^{6''}$ 中至少一個為氫原子。取代基可列舉例如：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

【0034】 烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一種，理想為直鏈狀或支鏈狀烷基，其碳原子數無特別限定，通常為 1~40，理想為 30 以下，更理想為 20 以下，更加理想為 10 以下。

【0035】 可經取代之直鏈狀或支鏈狀烷基的具體例可列舉：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，但不限於此等，其碳原子數通常為 1~14，理想為 1~10，更理想為 1~6。其中，特別理想為甲基。

【0036】 可經取代之環狀烷基的具體例可列舉：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、2,4-二甲基-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、雙環癸基等雙環烷基等，但不限於此等，其碳原子數通常為 3~14，理想為 4~10，更理想為 5~6。

【0037】 烯基可為直鏈狀、支鏈狀中任一種，其碳原子數無特別限定，通常為 2~40，理想為 30 以下，更理想為 20 以下，更加理想為 10 以下。

【0038】 可經取代之直鏈狀或支鏈狀烯基的具體例可列舉：乙烯基（vinyl）、烯丙基、丁烯基、戊烯基等，但不限於此等，其碳原子數通常為 2~14，理想為 2~10，更理想為 1~6。其中，特別理想為乙烯基（ethenyl）、2-丙烯基。

可經取代之環狀烯基的具體例可列舉環戊烯基、環己烯基等，但不限於此等，其碳原子數通常為 4~14，理想為 5~10，更理想為 5~6。

【0039】 如上述，聚矽氧烷（A1）係含有聚有機矽氧烷（a1'）及聚有機矽氧烷（a2'），但聚有機矽氧烷（a1'）中所含之烯基及聚有機矽氧烷（a2'）中所含之氫原子（Si-H 基）係藉由鉑族金屬系觸媒（A2）所進行之矽氫化反應而

形成交聯結構並硬化。其結果，會形成硬化膜。此時，因有由式(1)表示之化合物共存，使得硬化開始溫度變高。

【0040】 聚有機矽氧烷(a1')，係含有選自 Q'單元、M'單元、D'單元及 T'單元所成群中一種或兩種以上之單元，並含有選自 M'單元、D'單元及 T'單元所成群中至少一種。聚有機矽氧烷(a1')，亦可組合使用兩種以上滿足如此之條件之聚有機矽氧烷。

【0041】 作為選自 Q'單元、M'單元、D'單元及 T'單元所成群中兩種以上的理想組合，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、T'單元及 M'單元)，惟不限於此等。

【0042】 此外，含有兩種以上聚有機矽氧烷(a1')中所包含之聚有機矽氧烷之情形，理想為(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、(Q'單元、T'單元及 M'單元)與(T'單元及 M'單元)之組合，惟不限於此等。

【0043】 聚有機矽氧烷(a2')，係含有選自 Q''單元、M''單元、D''單元及 T''單元所成群中一種或兩種以上之單元，並含有選自 M''單元、D''單元及 T''單元所成群中至少一種。聚有機矽氧烷(a2')，亦可組合使用兩種以上滿足如此之條件之聚有機矽氧烷。

【0044】 作為選自 Q''單元、M''單元、D''單元及 T''單元所成群中兩種以上的理想組合，可列舉：(M''單元及 D''單元)、(Q''單元及 M''單元)、(Q''單元、T''單元及 M''單元)，惟不限於此等。

【0045】 聚有機矽氧烷(a1')，係由在其矽原子上鍵結有烷基及／或烯基之矽氧烷單元所構成，由 R¹～R⁶表示之所有取代基中烯基的比例理想為 0.1

~50.0 莫耳%，更理想為 0.5~30.0 莫耳%，其餘的 $R^{1'}$ ~ $R^{6'}$ 可為烷基。

【0046】 聚有機矽氧烷 ($a2'$)，係由在其矽原子上鍵結有烷基及／或氫原子之矽氧烷單元所構成，由 $R^{1''}$ ~ $R^{6''}$ 表示之所有取代基及取代原子中氫原子的比例理想為 0.1~50.0 莫耳%，更理想為 10.0~40.0 莫耳%，其餘的 $R^{1''}$ ~ $R^{6''}$ 可為烷基。

【0047】 接著劑組成物含有 ($a1$) 及 ($a2$) 之情形，本發明之理想態樣中，聚有機矽氧烷 ($a1$) 中所含之烯基及聚有機矽氧烷 ($a2$) 中所含之構成 Si-H 鍵之氫原子的莫耳比，係在 1.0 : 0.5~1.0 : 0.66 的範圍。

【0048】 聚有機矽氧烷 ($a1$)、聚有機矽氧烷 ($a2$) 等聚矽氧烷的重量平均分子量，並無特別限定，通常各自為 500~1,000,000，從再現性良好地實現本發明效果之觀點而言，理想係各自為 5,000~50,000。

又，本發明中，聚有機矽氧烷（上述有機矽氧烷聚合物除外）的重量平均分子量、數平均分子量以及分散度，例如能以下述方式進行測定：使用 GPC 裝置（東曹股份有限公司製之 EcoSEC，HLC-8320GPC）及 GPC 管柱（東曹股份有限公司之 TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H），管柱溫度設為 40°C，使用四氫呋喃作為溶離液（溶出溶劑），流量（流速）設為 0.35mL/min，使用聚苯乙烯（昭和電工股份有限公司製，Shodex）作為標準樣品。

【0049】 聚有機矽氧烷 ($a1$) 及聚有機矽氧烷 ($a2$) 的黏度，並無特別限定，通常各自為 10~1000000 (mPa·s)，從再現性良好地實現本發明效果之觀點而言，理想係各自為 50~10000 (mPa·s)。又，聚有機矽氧烷 ($a1$) 及聚有機矽氧烷 ($a2$) 的黏度，係在 25°C 下用 E 型旋轉黏度計測定之值。

【0050】 聚有機矽氧烷 (a1) 及聚有機矽氧烷 (a2)，係藉由矽氫化反應而彼此反應後形成膜。因此，其硬化機制係與例如經由矽醇基之機制不同，所以任一矽氧烷皆無需含有矽醇基、或如烷氧基等藉由水解來形成矽醇基之官能基。

【0051】 本發明中所使用之接著劑組成物之一例，係可同時含有硬化之成分 (A) 及成為剝離劑成分之不會發生矽氫化反應之成分 (以下有時稱為成分 (B))。在此，成分 (B)，可列舉例如聚有機矽氧烷。藉由在接著劑組成物中含有如此之成分 (B)，可再現性良好且適當地將所獲得之接著劑層剝離。

如此之成分 (B)，典型而言，可列舉非硬化性聚有機矽氧烷，其具體例可列舉：含環氧基之聚有機矽氧烷、含甲基之聚有機矽氧烷、含苯基之聚有機矽氧烷等，惟不限於此等。

此外，成分 (B)，可列舉聚二甲基矽氧烷。該聚二甲基矽氧烷可經改性。可經改性之聚二甲基矽氧烷，可列舉例如：含環氧基之聚二甲基矽氧烷、未改性之聚二甲基矽氧烷、含苯基之聚二甲基矽氧烷等，惟不限於此等。

【0052】 作為成分 (B) 之聚有機矽氧烷的理想例，可列舉：含環氧基之聚有機矽氧烷、含甲基之聚有機矽氧烷、含苯基之聚有機矽氧烷等，惟不限於此等。

【0053】 作為成分 (B) 之聚有機矽氧烷之重量平均分子量，雖無特別限定，通常為 100,000~2,000,000，從再現性良好地實現本發明效果之觀點而言，理想為 200,000~1,200,000，更理想為 300,000~900,000。此外，其分散度，雖無特別限定，通常為 1.0~10.0，從再現性良好地實現適當剝離之觀點等而言，理想為 1.5~5.0，更理想為 2.0~3.0。又，重量平均分子量及分散度，係

可用關於聚有機矽氧烷之上述方法進行測定。

作為成分(B)之聚有機矽氧烷的黏度，並無特別限定，通常為 1,000～2,000,000mm²/s。又，作為成分(B)之聚有機矽氧烷的黏度的值，係以動黏度表示，厘司(cSt)=mm²/s。亦可將黏度(mPa·s)除以密度(g/cm³)來求得。即，該值係可由在 25°C下測定之以 E 型旋轉黏度計測定之黏度及密度來求得，可由算式：動黏度(mm²/s)=黏度(mPa·s)／密度(g/cm³)來算出。

【0054】 含環氧基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有由 R¹¹R¹²SiO_{2/2} 表示之矽氧烷單元(D¹⁰單元)者。

【0055】 R¹¹，係與矽原子鍵結之基團，表示烷基；R¹²，係與矽原子鍵結之基團，表示環氧基或含環氧基之有機基；烷基之具體例，可列舉上述例示。

含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-環氧環己基等為與其他環形成縮合環之環氧基。

含環氧基之有機基之具體例，可列舉 3-環氧丙氧基丙基(3-glycidoxypropyl)、2-(3,4-環氧環己基)乙基，惟不限於此等。

本發明中，含環氧基之聚有機矽氧烷的一理想例，可列舉含環氧基之聚二甲基矽氧烷，惟不限於此。

【0056】 含環氧基之聚有機矽氧烷，係含有上述矽氧烷單元(D¹⁰單元)，惟除了 D¹⁰單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及／或 T 單元。

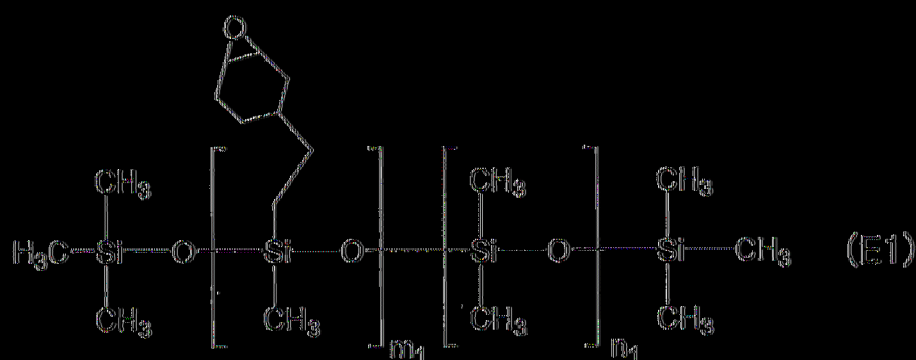
本發明之理想態樣中，含環氧基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉僅由 D¹⁰單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含

有 D¹⁰ 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰ 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D¹⁰ 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷等。

[(0057)] 含環氧基之聚有機矽氧烷，理想為環氧值 0.1~5 之含環氧基之聚二甲基矽氧烷。此外，其重量平均分子量，雖無特別限定，通常為 1,500~500,000，從抑制組成物中析出之觀點而言，理想為 100,000 以下。

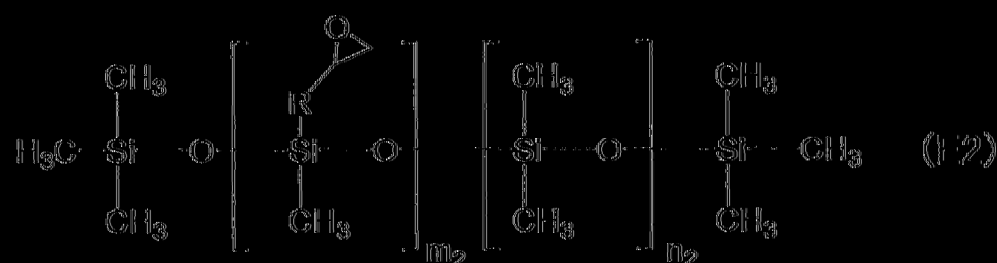
[(0058)] 含環氧基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉由式 (E1) ~ (E3) 表示者，惟不限於此等。

[(0059)] [化 5]



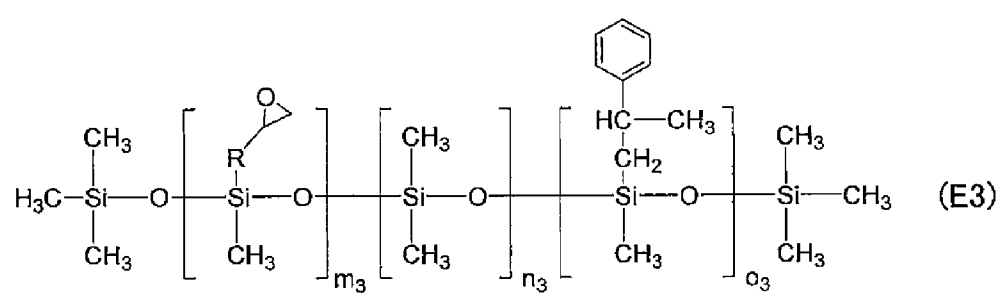
(m_1 及 n_1 ，係表示各重複單元的數量，且為正整數。)

[(0060)] [化 6]



(m_2 及 n_2 ，係表示各重複單元的數量，且為正整數；R，係碳原子數 1~10 之仲烷基。)

【0061】〔化7〕



(m_3 、 n_3 及 o_3 ，係表示各重複單元的數量，且為正整數；R，係碳原子數 1 ~10 之伸烷基。)

【0062】 含甲基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有由 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元 (D^{200} 單元) 者，理想為含有由 $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元 (D^{20} 單元) 者。

【0063】 R^{210} 及 R^{220} ，係與矽原子鍵結之基團，各自獨立表示烷基，惟至少一個為甲基；烷基之具體例，可列舉上述例示。

R^{21} ，係與矽原子鍵結之基團，表示烷基；烷基之具體例，可列舉上述例示。其中， R^{21} ，理想為甲基。

本發明中，含甲基之聚有機矽氧烷的一理想例，可列舉聚二甲基矽氧烷，惟不限於此。

【0064】 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)，惟除了 D^{200} 單元及 D^{20} 單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及／或 T 單元。

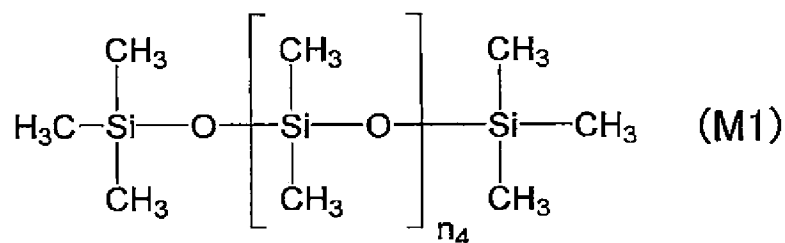
【0065】 本發明之某一態樣中，含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉僅由 D^{200} 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D^{200} 單元及 T 單元之聚有機

矽氧烷；含有 D²⁰⁰ 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰⁰ 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰⁰ 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

【0066】 本發明之理想態樣中，含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉僅由 D²⁰ 單元所成之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰ 單元及 Q 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰ 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰ 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰ 單元、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰ 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D²⁰ 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

【0067】 含甲基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉由式 (M1) 表示者，惟不限於此。

【0068】 〔化 8〕



(n₄，係表示重複單元的數量，且為正整數。)

【0069】 含苯基之聚有機矽氧烷，可列舉例如含有由 R³¹R³²SiO_{2/2} 表示之矽氧烷單元 (D³⁰ 單元) 者。

【0070】 R³¹，係與矽原子鍵結之基團，表示苯基或烷基；R³²，係與矽原子鍵結之基團，表示苯基；烷基之具體例，可列舉上述例示，理想為甲基。

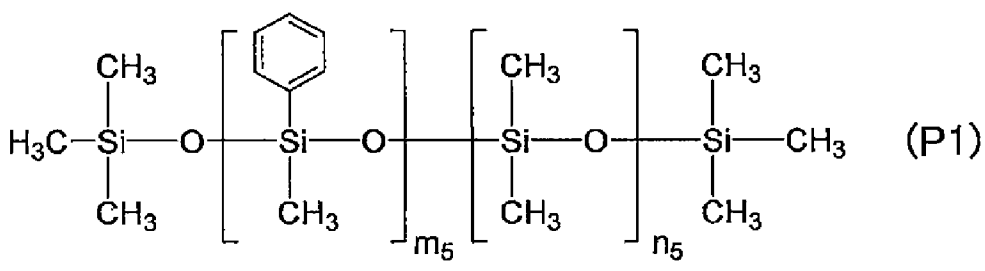
【0071】 含苯基之聚有機矽氧烷，係含有上述矽氧烷單元 (D³⁰ 單元)，

惟除了 D³⁰ 單元以外，亦可含有 Q 單元、M 單元及／或 T 單元。

【0072】 本發明之理想態樣中，含苯基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉僅由 D³⁰ 單元所成之聚有機矽氧烷；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、Q 單元及 M 單元之聚有機矽氧烷；含有 D³⁰ 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷；含有 D³⁰ 單元、Q 單元、M 單元及 T 單元之聚有機矽氧烷。

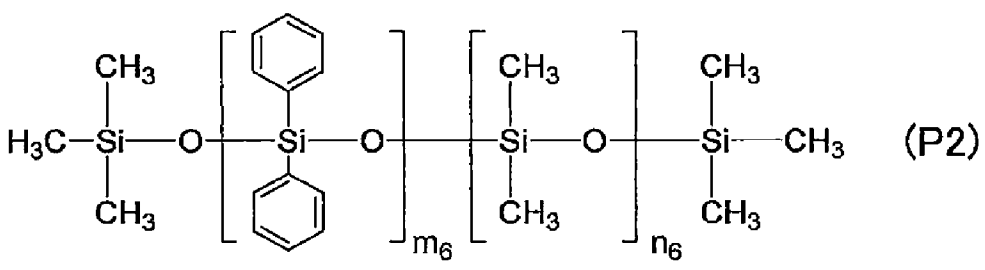
【0073】 含苯基之聚有機矽氧烷之具體例，可列舉由式 (P1) 或 (P2) 表示者，惟不限於此等。

【0074】 [化 9]



(m_5 及 n_5 ，係表示各重複單元的數量，且為正整數。)

【0075】 [化 10]



(m_6 及 n_6 ，係表示各重複單元的數量，且為正整數。)

【0076】 作為剝離劑成分 (B) 之聚有機矽氧烷，可為市售品，亦可為

合成物。

聚有機矽氧烷之市售品，可列舉例如瓦克化學公司製之製品 WACKERSILICONE FLUID AK 系列（AK50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 1000000）及 GENIOPLAST GUM；信越化學工業股份有限公司製之二甲基矽油（KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968）、環狀二甲基矽油（KF-995）；Gelest 公司製之含環氧基之聚有機矽氧烷（商品名 CMS-227、ECMS-327）；信越化學工業股份有限公司製之含環氧基之聚有機矽氧烷（KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343）；道康寧公司製之含環氧基之聚有機矽氧烷（BY16-839）；Gelest 公司製之含苯基之聚有機矽氧烷（PMM-1043、PMM-1025、PDM-0421、PDM-0821）；信越化學工業股份有限公司製之含苯基之聚有機矽氧烷（KF50-3000CS）；邁圖（MOMENTIVE）公司製之含苯基之聚有機矽氧烷（TSF431、TSF433）等，惟不限於此等。

【0077】 某一態樣中，本發明中所使用之接著劑組成物，係同時含有硬化之成分（A）及不會發生硬化反應之成分（B）；另一態樣中，係含有聚有機矽氧烷作為成分（B）。

【0078】 本發明中所使用之接著劑組成物之一例，係能以任意比率含有成分（A）及成分（B），若考慮接著性與剝離性之平衡，成分（A）及成分（B）的比率，係以質量比〔（A）：（B）〕計，理想為 99.995：0.005～30：70，更理想為 99.9：0.1～75：25。

即，含有藉由矽氫化反應而硬化之聚有機矽氧烷成分（A'）之情形，成分（A'）及成分（B）的比率，係以質量比〔（A'）：（B）〕計，理想為 99.995：0.005～30：70，更理想為 99.9：0.1～75：25。

【0079】 本發明中所使用之接著劑組成物的黏度，並無特別限定，在25°C下通常為500～20,000mPa·s，理想為1,000～10,000mPa·s。

【0080】 本發明中所使用之接著劑組成物之一例，係可藉由混合成分(A)、如有使用時再混合成分(B)及溶劑來製造。

其混合順序，雖無特別限定，作為可容易且再現性良好地製造接著劑組成物之方法之一例，可列舉例如：使成分(A)及成分(B)溶解於溶劑之方法；或使成分(A)及成分(B)的一部分溶解於溶劑，使其餘部分溶解於溶劑，再將所獲得之溶液混合之方法，惟不限於此等。又，在調製接著劑組成物時，亦可在成分不會分解或變質之範圍內適宜加熱。

本發明中，亦可基於除去異物之目的，在製造接著劑組成物之過程中或在將所有成分混合後，使用過濾器對所使用之溶劑及溶液等進行過濾。

【0081】 (積層體)

本發明之積層體係具有：半導體基板或電子裝置層、支撐基板、及接著劑層。

本發明之積層體，亦可進一步具有剝離劑層，此情形下，係為具有半導體基板或電子裝置層、支撐基板、剝離劑層及接著劑層之構成。

【0082】 接著劑層係設置在半導體基板或電子裝置層與支撐基板之間。

【0083】 本發明之積層體係用於對半導體基板或電子裝置層進行加工時之暫時接著，且可適當用於對半導體基板或電子裝置層進行薄化等加工。

在對半導體基板施予薄化等加工之期間，半導體基板係由支撐基板支撐。另一方面，在對半導體基板進行加工之後，分離支撐基板與半導體基板。

此外，在對電子裝置層施予薄化等加工之期間，電子裝置層係由支撐基板

支撐。另一方面，在對電子裝置層進行加工之後，分離支撐基板與電子裝置層。

在分離半導體基板或電子裝置層與支撐基板之後，半導體基板、電子裝置層或支撐基板上所殘留之剝離劑層及接著劑層的殘渣，例如可藉由用以洗淨半導體基板等之洗淨劑組成物除去。

【0084】 以下將各別詳細說明積層體具有半導體基板之情形、及具有電子裝置層之情形。

積層體具有半導體基板之情形，將於下述〈第一實施態樣〉中說明；積層體具有電子裝置層之情形，將於下述〈第二實施態樣〉中說明。

【0085】 〈第一實施態樣〉

具有半導體基板之積層體，係用於半導體基板之加工。在對半導體基板施予加工之期間，半導體基板係接著於支撐基板。在對半導體基板進行加工後，將半導體基板從支撐基板分離。

【0086】 〈〈半導體基板〉〉

構成半導體基板整體之主要材質，只要係用於此種用途之材質，則無特別限定，可列舉例如矽、碳化矽、化合物半導體、附有機樹脂之玻璃基板等。

半導體基板的形狀，並無特別限定，例如為圓盤狀。又，圓盤狀之半導體基板，在其面的形狀不需為完整的圓形，例如在半導體基板的外周，可具有被稱為定向平面之直線部，亦可具有被稱為缺口之切口。

圓盤狀之半導體基板之厚度，可視半導體基板的使用目的等而適宜決定，並無特別限定，例如為 500～1,000 μm 。

圓盤狀之半導體基板之直徑，可視半導體基板的使用目的等而適宜決定，

並無特別限定，例如為 100~1,000mm。

【0087】 半導體基板，亦可具有凸塊。凸塊，係指突起狀之端子。

積層體中，半導體基板具有凸塊之情形時，半導體基板係在支撐基板側具有凸塊。

半導體基板中，凸塊，通常係形成於形成有電路之面上。電路，可為單層，亦可為多層。電路的形狀，並無特別限制。

半導體基板中，與具有凸塊之面相反側之面（背面），係予以加工之面。

半導體基板所具有之凸塊的材質、大小、形狀、結構、密度，並無特別限定。

凸塊，可列舉例如：球凸塊、印刷凸塊、柱形凸塊、鍍凸塊等。

凸塊的高度、半徑及間距，通常係從凸塊高度 1~200 μm 左右、凸塊半徑 1~200 μm 、凸塊間距 1~500 μm 之條件中適宜決定。

凸塊的材質，可列舉例如：低熔點焊料、高熔點焊料、錫、銮、金、銀、銅等。凸塊可僅由單一成分構成，亦可由複數個成分構成。更具體而言，可列舉：SnAg 凸塊、SnBi 凸塊、Sn 凸塊、AuSn 凸塊等以 Sn 為主體之合金鍍等。

此外，凸塊，亦可具有包含由此等成分中至少任一者所成之金屬層之積層結構。

【0088】 半導體基板之一例，係直徑 300mm、厚度 770 μm 左右的矽晶圓。

【0089】 <<支撐基板>>

支撐基板，只要係在對半導體基板進行加工時可支撐半導體基板之部件，則無特別限定，可列舉例如玻璃製支撐基板、矽製支撐基板等。

【0090】 支撐基板的形狀，並無特別限定，可列舉例如圓盤狀。又，圓盤狀之支撐基板，在其面的形狀不需為完整的圓形，例如在支撐基板的外周，可具有被稱為定向平面之直線部，亦可具有被稱為缺口之切口。

圓盤狀之支撐基板之厚度，可視半導體基板的尺寸等而適宜決定，並無特別限定，例如為 $500\sim 1,000\mu\text{m}$ 。

圓盤狀之支撐基板之直徑，可視半導體基板的尺寸等而適宜決定，並無特別限定，例如為 $100\sim 1,000\text{mm}$ 。

【0091】 支撐基板之一例，係直徑 300mm 、厚度 $700\mu\text{m}$ 左右的玻璃晶圓。

【0092】 又，當積層體中藉由光照射進行剝離時，支撐基板，例如係使用對於所使用之光具有透光性之基板。

【0093】 <<接著劑層>>

接著劑層係設於支撐基板與半導體基板之間。

接著劑層例如係與半導體基板相接。接著劑層例如亦可與支撐基板相接。

接著劑層係由接著劑組成物所形成之接著劑層。

【0094】 本發明之積層體所具備之接著劑層之厚度，雖無特別限定，通常為 $5\sim 500\mu\text{m}$ ，從保持膜強度之觀點而言，理想為 $10\mu\text{m}$ 以上，更理想為 $20\mu\text{m}$ 以上，更加理想為 $30\mu\text{m}$ 以上；從避免起因於厚膜所致不均一性之觀點而言，理想為 $200\mu\text{m}$ 以下，更理想為 $150\mu\text{m}$ 以下，更加理想為 $120\mu\text{m}$ 以下，再更理想為 $100\mu\text{m}$ 以下。

【0095】 關於由接著劑組成物形成接著劑層之方法，將於以下所記載之<<第一實施態樣之積層體之一例之製造方法>>說明段落中詳述。

【0096】 <<剝離劑層>>

積層體可具有剝離劑層。

具有剝離劑層之積層體中，例如藉由對剝離劑層之光照射來進行半導體基板與支撐基板之分離。

剝離劑層例如係由剝離劑組成物形成。

【0097】 <<<剝離劑組成物>>>

剝離劑組成物例如係至少含有有機樹脂或多核酚衍生物，並且進一步視需要而含有其他成分。

有機樹脂理想為可發揮適當剝離能力者，當藉由對剝離劑層之光照射進行半導體基板與支撐基板之分離之情形時，該有機樹脂係能夠吸收光並適當產生在提升剝離能力上所需之變質，例如分解。

【0098】 具有由剝離劑組成物形成之剝離劑層之積層體，例如係藉由對剝離劑層照射雷射，可在不施加用於剝離之過度的荷重下進行剝離。

積層體所具備之剝離劑層，例如藉由雷射照射，相較於照射前，接著強度會降低。即，積層體中，例如在對半導體基板施以薄化等加工之期間，該半導體基板係經由接著劑層及剝離劑層而由雷射透射之支撐基板適當地支撐，並且在加工結束後，從支撐基板側進行雷射照射，從而透射支撐基板之雷射會被剝離劑層吸收，在剝離劑層與接著劑層之界面、剝離劑層與支撐基板之界面、或剝離劑層內部發生剝離劑層之變質（例如分離），其結果，可在不施加用於剝離之過度的荷重下實現適當的剝離（分離）。

【0099】 作為有機樹脂，可列舉例如酚醛清漆樹脂體等。有關此等將於後詳述。

【0100】 作為理想的實施態樣，剝離劑組成物係至少含有酚醛清漆樹脂，並且進一步視需要含有交聯劑、酸產生劑、酸、界面活性劑、溶劑等其他成分。

作為其他理想的實施態樣，剝離劑組成物係至少含有多核酚衍生物及交聯劑，並且進一步視需要含有酸產生劑、酸、界面活性劑、溶劑等其他成分。

作為其他理想的實施態樣，剝離劑組成物係至少含有有機樹脂及支鏈狀聚矽烷，並且進一步視需要含有交聯劑、酸產生劑、酸、界面活性劑、溶劑等其他成分。

【0101】 <<<<酚醛清漆樹脂>>>>

酚醛清漆樹脂，例如係使酚性化合物、呋唑化合物及芳香族胺化合物中至少任一種與醛化合物、酮化合物及二乙烯基化合物中至少任一種在酸觸媒下進行縮合反應而得到之樹脂。

【0102】 酚性化合物，可列舉例如：酚類、萘酚類、蒽酚類、羥基萘類等。酚類，可列舉例如：苯酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、雙酚 A、對三級丁基苯酚、對辛基苯酚、9,9-雙(4-羥基苯基)萸、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷等。萘酚類，可列舉例如：1-萘酚、2-萘酚、1,5-二羥基萘、2,7-二羥基萘、9,9-雙(6-羥基萘基)萸等。蒽酚類，可列舉例如 9-蒽酚等。羥基萘類，可列舉例如 1-羥基萘、2-羥基萘等。

呋唑化合物，可列舉例如：呋唑、1,3,6,8-四硝基呋唑、3,6-二胺基呋唑、3,6-二溴-9-乙基呋唑、3,6-二溴-9-苯基呋唑、3,6-二溴呋唑、3,6-二氯呋唑、3-胺基-9-乙基呋唑、3-溴-9-乙基呋唑、4,4'雙(9H-呋唑-9-基)聯苯、4-縮水甘油基呋唑、4-羥基呋唑、9-(1H-苯并三唑-1-基甲基)-9H-呋唑、9-乙醯基-3,6-二碘呋唑、9-苯甲醯基呋唑、9-苯甲醯基呋唑-6-二甲醛、9-苄基呋唑-3-甲醛、9-甲基

呋唑、9-苯基呋唑、9-乙基呋唑、呋唑鉀、呋唑-N-甲醯氯、N-乙基呋唑-3-甲醯、N-((9-乙基呋唑-3-基)亞甲基)-2-甲基-1-吡啶基胺等。

芳香族胺化合物，可列舉例如：二苯胺、N-苯基-1-萘胺等。

此等可單獨使用一種，或是組合使用兩種以上。

此等可具有取代基。例如，此等可在芳香族環上具有取代基。

【0103】 醛化合物，可列舉例如：甲醛、多聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、異丁醛、戊醛、己醛 (capronaldehyde)、2-甲基丁醛、己醛 (hexyl aldehyde)、十一醛、7-甲氧基-3,7-二甲基辛醛、環己烷甲醛、3-甲基-2-丁醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、己二醛等飽和脂肪族醛類；丙烯醛、甲基丙烯醛等不飽和脂肪族醛類；糠醛、吡啶甲醛等雜環式醛類；苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、水楊醛、苯乙醛、3-苯丙醛、甲苯甲醛、(N,N-二甲胺基)苯甲醛、乙醯氧基苯甲醛等芳香族醛類等。其中，理想係芳香族醛。

酮化合物，可列舉例如：二苯基酮、苯基萘基酮、二萘基酮、苯基甲苯基酮、二甲苯基酮等二芳基酮化合物。

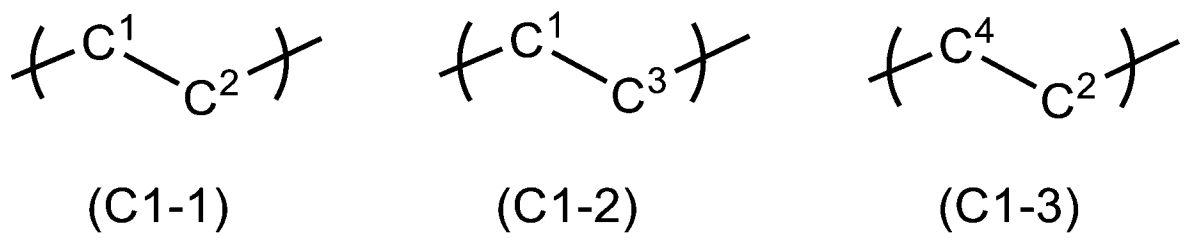
二乙基化合物，可列舉例如：二乙基苯、雙環戊二烯、四氫茚、4-乙基環己烯、5-乙基降莖-2-烯、二乙基萘、檸檬烯、5-乙基降莖二烯等。

此等可單獨使用一種，或是組合使用兩種以上。

【0104】 酚醛清漆樹脂，例如係吸收從支撐基板側所照射之光並變質之酚醛清漆樹脂。該變質，例如為光分解。

【0105】 酚醛清漆樹脂，例如係含有由下述式 (C1-1) 表示之結構單元、由下述式 (C1-2) 表示之結構單元、及由下述式 (C1-3) 表示之結構單元中至少任一種。

【0106】〔化 11〕



【0107】 式中，C¹ 表示源自含有氮原子之芳香族化合物之基團；C² 表示含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團；C³ 表示源自脂肪族多環化合物之基團；C⁴ 表示源自苯酚之基團、源自雙酚之基團、源自萘酚之基團、源自聯苯之基團或源自聯苯酚之基團。

【0108】 亦即，酚醛清漆樹脂例如含有以下結構單元之一種或兩種以上。

- 具有源自含有氮原子之芳香族化合物之基團、與含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團的鍵結之結構單元（式（C1-1））
- 具有源自含有氮原子之芳香族化合物之基團、與源自脂肪族多環化合物之基團的鍵結之結構單元（式（C1-2））
- 具有源自苯酚之基團、源自雙酚之基團、源自萘酚之基團、源自聯苯之基團或源自聯苯酚之基團、與含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團的鍵結之結構單元（式（C1-3））

【0109】 一理想態樣中，酚醛清漆樹脂係含有：具有源自含有氮原子之芳香族化合物之基團、與含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團的鍵結之結構單元（式（C1-1））；

以及具有源自含有氮原子之芳香族化合物之基團、與源自脂肪族多環化合物之基團的鍵結之結構單元（式（C1-2））中任一者或兩者。

【0110】 C¹ 之源自含有氮原子之芳香族化合物之基團，例如可為：源自 吡啶之基團、源自 N-苯基-1-萘胺之基團、源自 N-苯基-2-萘胺之基團等，但不限於此等。

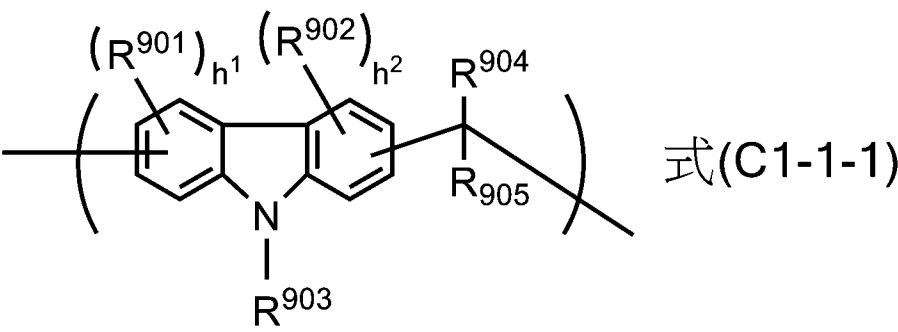
C² 之含有於側鏈具有選自二級碳原子、四級碳原子及芳香族環所成群中至少一種之三級碳原子之基團，例如可為：源自 1-萘甲醛之基團、源自 1-萘甲醛之基團、源自 4-(三氟甲基)苯甲醛之基團、源自乙醛之基團等，但不限於此等。

C³ 之源自脂肪族多環化合物之基團，可為源自雙環戊二烯之基團，但不限於此。

C⁴ 係源自苯酚之基團、源自雙酚之基團、源自萘酚之基團、源自聯苯之基團或源自聯苯酚之基團。

【0111】 理想態樣中，酚醛清漆樹脂例如係含有由下述式（C1-1-1）表示之結構單元作為由式（C1-1）表示之結構單元。

【0112】 〔化 12〕



【0113】 式（C1-1-1）中，R⁹⁰¹及 R⁹⁰²表示在環上進行取代之取代基，各自獨立表示鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、可經取代之烷基、可經取代之烯基或可經取代之芳基。

R^{903} 表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基或可經取代之芳基。

R^{904} 表示氫原子、可經取代之芳基或可經取代之雜芳基。

R^{905} 表示可經取代之烷基、可經取代之芳基或可經取代之雜芳基。

R^{904} 之基團及 R^{905} 之基團可彼此鍵結形成二價基團。

烷基及烯基之取代基，可列舉：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、芳基、雜芳基等。

芳基及雜芳基之取代基，可列舉：鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、烷基、烯基等。

h^1 及 h^2 各自獨立表示 0~3 的整數。

【0114】 可經取代之烷基及可經取代之烯基之碳數，通常為 40 以下；從溶解性之觀點而言，理想為 30 以下，更理想為 20 以下。

可經取代之芳基及雜芳基之碳數，通常為 40 以下；從溶解性之觀點而言，理想為 30 以下，更理想為 20 以下。

【0115】 鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0116】 可經取代之烷基之具體例，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，但不限於此等。

【0117】 可經取代之烯基之具體例，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

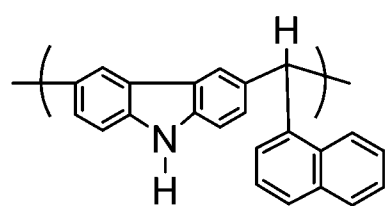
烯基、1-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-4-環戊烯基、2-甲基-5-環戊烯基、2-亞甲基-環戊基、3-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-4-環戊烯基、3-甲基-5-環戊烯基、3-亞甲基-環戊基、1-環己烯基、2-環己烯基、3-環己烯基等，但不限於此等。

【0118】 可經取代之芳基之具體例，可列舉：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、聯苯-4-基、聯苯-3-基、聯苯-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，但不限於此等。

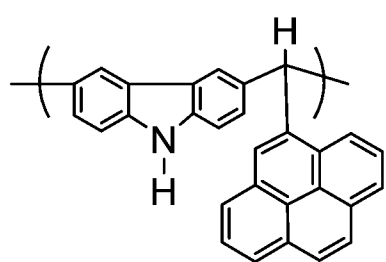
【0119】 可經取代之雜芳基之具體例，可列舉：2-噻吩基、3-噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、3-異噁唑基、4-異噁唑基、5-異噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、3-異噻唑基、4-異噻唑基、5-異噻唑基等，但不限於此等。

【0120】 以下，列舉由式（C1-1-1）表示之結構單元之具體例，但不限於此等。

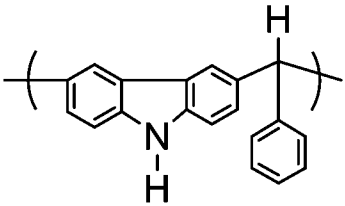
【0121】 〔化 13〕



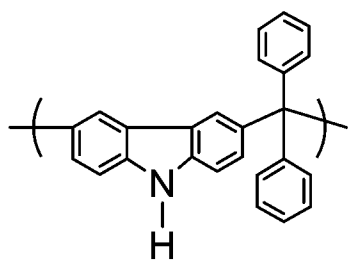
(C1-1-1-1)



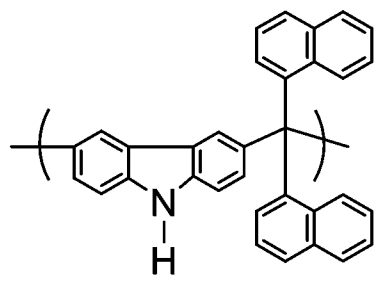
(C1-1-1-2)



(C1-1-1-3)



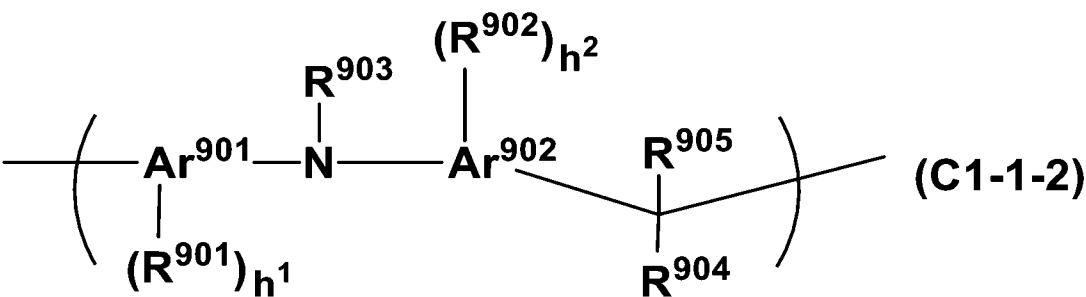
(C1-1-1-4)



(C1-1-1-5)

【0122】 理想態樣中，酚醛清漆樹脂例如係含有由下述式（C1-1-2）表示之結構單元作為由式（C1-1）表示之結構單元。

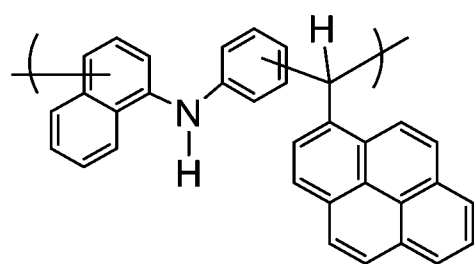
【0123】 〔化 14〕



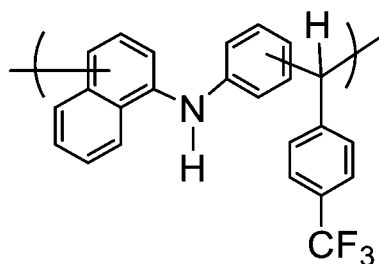
【0124】 式（C1-1-2）中，Ar⁹⁰¹及 Ar⁹⁰²各自獨立表示苯環、萘環等芳香環；R⁹⁰¹~R⁹⁰⁵以及 h¹及 h²表示與上述相同意涵。

【0125】 以下，列舉由式（C1-1-2）表示之結構單元之具體例，但不限於此等。

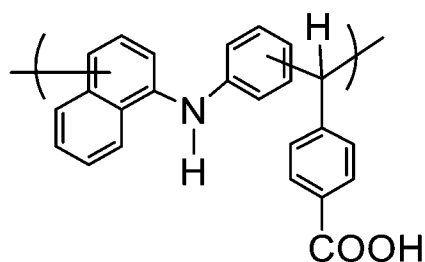
【0126】 〔化 15〕



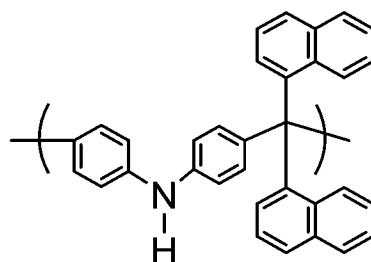
(C1-1-2-1)



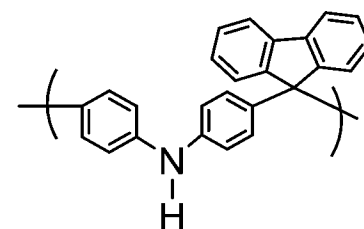
(C1-1-2-2)



(C1-1-2-3)



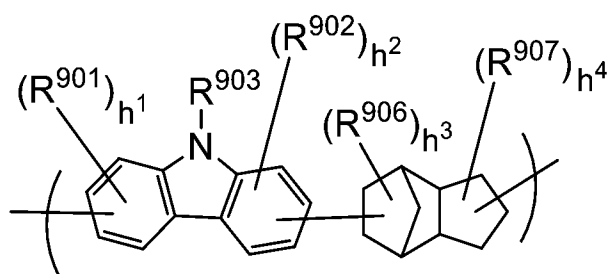
(C1-1-2-4)



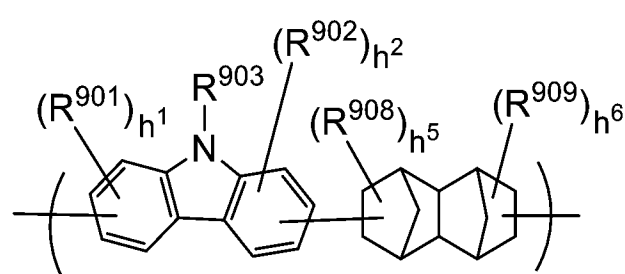
(C1-1-2-5)

【0127】 理想態樣中，酚醛清漆樹脂例如係含有由下述式（C1-2-1）或（C1-2-2）表示之結構單元作為由式（C1-2）表示之結構單元。

【0128】 〔化 16〕



(C1-2-1)



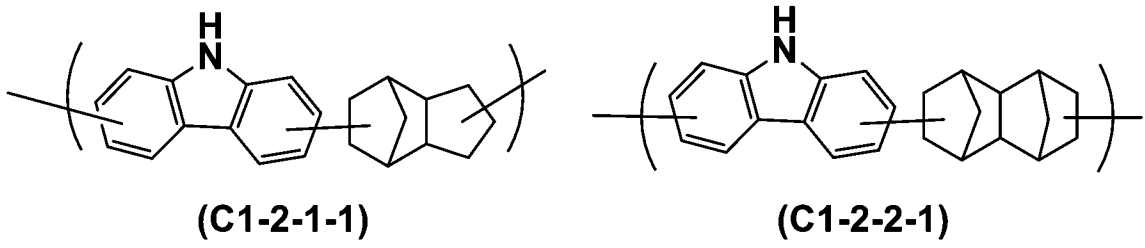
(C1-2-2)

【0129】 上述式中， $R^{906} \sim R^{909}$ 係與環鍵結之取代基，各自獨立表示鹵素原子、硝基、氰基、胺基、羥基、羧基、可經取代之烷基、可經取代之烯基或可經取代之芳基；鹵素原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基及可經取代之芳基之具體例以及理想碳數，係可列舉與上述相同之例示以及碳數； $h^3 \sim h^6$ 各自獨立表示 0~3 的整數； $R^{901} \sim R^{903}$ 以及 h^1 及 h^2 表示與上述相同意涵。

【0130】 以下，列舉由式（C1-2-1）及（C1-2-2）表示之結構單元之具

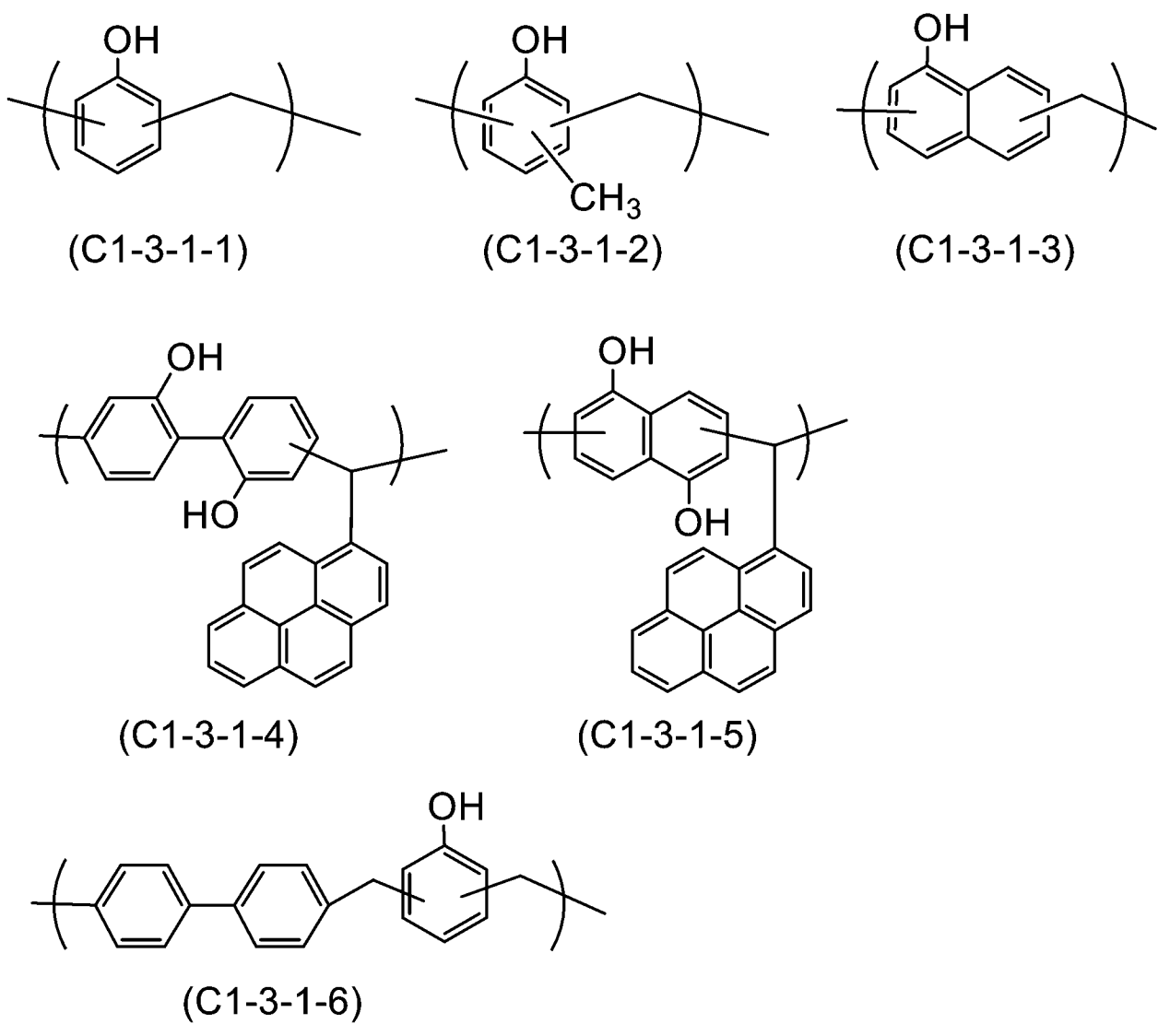
體例，但不限於此等。

【0131】〔化 17〕



【0132】 以下，列舉由式 (C1-3) 表示之結構單元之具體例，但不限於此等。

【0133】〔化 18〕



【0134】 如前述，酚醛清漆樹脂，例如係使酚性化合物、呋唑化合物及

芳香族胺化合物中至少任一種與醛化合物、酮化合物及二乙烯基化合物中至少任一種在酸觸媒下進行縮合反應而得到之樹脂。

該縮合反應中，例如相對於構成呋唑化合物的環之苯環 1 當量，通常以 0.1～10 當量之比例使用醛化合物或酮化合物。

【0135】 上述縮合反應中，通常使用酸觸媒。

酸觸媒，可列舉例如：硫酸、磷酸、過氯酸等無機酸；對甲苯磺酸、對甲苯磺酸一水合物等有機磺酸；甲酸、草酸等羧酸，但不限於此等。

酸觸媒的量，係視所使用之酸的種類等而適宜決定，故無法一概地規定，但相對於呋唑化合物 100 質量份，通常從 0.001～10000 質量份之範圍中適宜決定。

【0136】 上述縮合反應，當所使用之原料化合物及酸觸媒之任一者為液體時亦有能夠不使用溶劑來進行之情形，但通常係使用溶劑來進行。

如此之溶劑，只要不會阻礙反應則無特別限定，典型而言可列舉：四氫呋喃、二噁烷等環狀醚化合物等醚化合物。

【0137】 反應溫度通常從 40℃～200℃之範圍中適宜決定，反應時間則因反應溫度而異，故無法一概地規定，但通常從 30 分鐘～50 小時之範圍中適宜決定。

【0138】 反應完成後，若有必要，遵照常規方法進行精製及單離，將得到的酚醛清漆樹脂用於剝離劑組成物之調製。

所屬技術領域中具有通常知識者可基於上述說明及技術知識，在不會過度負擔之情形下決定酚醛清漆樹脂的製造條件，因而可製造酚醛清漆樹脂。

【0139】 酚醛清漆樹脂等有機樹脂之重量平均分子量，通常為 500～

200,000；從確保對溶劑之溶解性之觀點、成膜時與支鏈狀聚矽烷良好地混合進而得到均一的膜之觀點等而言，理想為 100,000 以下，更理想為 50,000 以下，更加理想為 10,000 以下，更進一步理想為 5,000 以下，再進一步理想為 3,000 以下；從提升膜的強度之觀點等而言，理想為 600 以上，更理想為 700 以上，更加理想為 800 以上，更進一步理想為 900 以上，再進一步理想為 1,000 以上。

又，本發明中，作為聚合物之酚醛清漆樹脂等有機樹脂之重量平均分子量及數平均分子量以及分散度之測定，例如可使用凝膠滲透層析（GPC）裝置（東曹股份有限公司製之 EcoSEC，HLC-8320GPC）及 GPC 管柱（東曹股份有限公司之 TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel SuperMultiporeHZ-H），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 0.35mL/min，標準樣品使用聚苯乙烯（Sigma-Aldrich 公司製）。

【0140】 上述剝離劑組成物所含之有機樹脂，理想為酚醛清漆樹脂，因此，上述剝離劑組成物理想係僅含有酚醛清漆樹脂作為有機樹脂，但基於調整膜物性等目的，亦可同時含有酚醛清漆樹脂及其他聚合物。

如此之其他聚合物，可列舉例如：聚丙烯酸酯化合物、聚甲基丙烯酸酯化合物、聚丙烯醯胺化合物、聚甲基丙烯醯胺化合物、聚乙烯基化合物、聚苯乙烯化合物、聚馬來醯亞胺化合物、聚馬來酸酐、聚丙烯腈化合物等。

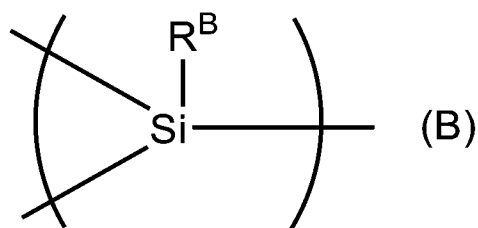
【0141】 剝離劑組成物中酚醛清漆樹脂的含量，雖無特別限定，但相對於剝離劑組成物所含有之聚合物總量，理想為 70 質量%以上。

剝離劑組成物中酚醛清漆樹脂的含量，雖無特別限定，但相對於膜構成成分，理想為 50～100 質量%。又，本發明中，膜構成成分係意指組成物中所含之溶劑以外之成分。

可藉由經支鏈狀聚矽烷中如此更多的交聯點進行之適度且適當的硬化來實現兼具無法藉由有機溶劑、酸及半導體元件之製造中所使用之藥液（鹼顯影液、過氧化氫水等）適當地除去之特性、以及可藉由洗淨劑組成物適當地除去之特性。

【0149】 支鏈狀聚矽烷，理想係含有由式（B）表示之結構單元。

【0150】 〔化 21〕



【0151】 式（B）中， R^B 表示氫原子、羥基、矽基或有機基；如此有機基之具體例，可列舉：烴基（可經取代之烷基、可經取代之烯基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基）、對應於此等烴基之醚基（可經取代之烷氧基、可經取代之芳氧基、可經取代之芳烷氧基等）等，惟該有機基，通常多為烷基、烯基、芳基、芳烷基等烴基。此外，氫原子及羥基、烷氧基、矽基等，多在末端上進行取代。

【0152】 可經取代之烷基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

可經取代之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，但不限於此等；其碳數通常為1~14，理想為1~10，更理想為1~6。

可經取代之環狀烷基之具體例，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、2,4-二甲基-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、雙環癸基等雙環烷基等，但不限於此等；其碳數通常為3~14，理想為4~10，更理想為5~6。

【0153】 烯基，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

可經取代之直鏈狀或支鏈狀烯基之具體例，可列舉：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基等，但不限於此等；其碳數通常為2~14，理想為2~10，更理想為1~6。

可經取代之環狀烯基之具體例，可列舉：環戊烯基、環己烯基等，但不限於此等；其碳數通常為4~14，理想為5~10，更理想為5~6。

【0154】 可經取代之芳基之具體例，可列舉：苯基、4-甲基苯基、3-甲

基苯基、2-甲基苯基、3,5-二甲基苯基、1-萘基、2-萘基等，但不限於此等；其碳數通常為 6~20，理想為 6~14，更理想為 6~12。

【0155】 可經取代之芳烷基之具體例，可列舉：苄基、苯乙基、苯丙基等，但不限於此等。可經取代之芳烷基，理想係碳數 1~4 之烷基的一個氫原子經碳數 6~20 之芳基取代之基團。

【0156】 可經取代之烷氧基，其烷基部位可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

可經取代之直鏈狀或支鏈狀烷氧基之具體例，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、三級丁氧基、戊氧基等，但不限於此等；其碳數通常為 1~14，理想為 1~10，更理想為 1~6。

可經取代之環狀烷氧基之具體例，可列舉：環戊氧基、環己氧基等，但不限於此等；其碳數通常為 3~14，理想為 4~10，更理想為 5~6。

【0157】 可經取代之芳氧基之具體例，可列舉：苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基等，但不限於此等；其碳數通常為 6~20，理想為 6~14，更理想為 6~10。

【0158】 可經取代之芳烷氧基之具體例，可列舉：苄氧基、苯乙氧基、苯丙氧基等，但不限於此等。可經取代之芳烷氧基，理想係碳數 1~4 之烷氧基的一個氫原子經碳數 6~20 之芳基取代之基團。

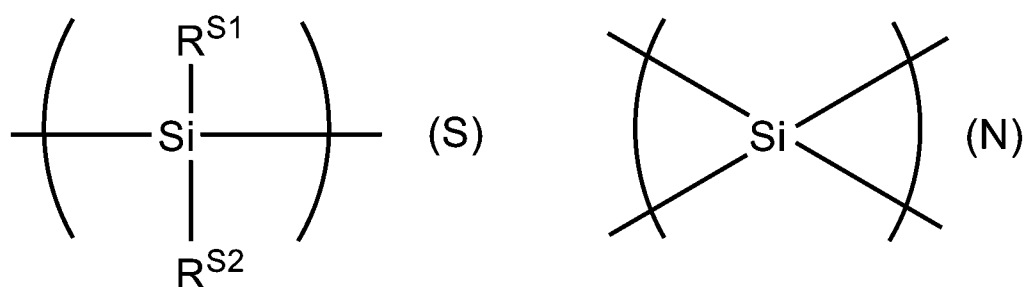
【0159】 矽基之具體例，可列舉：矽基、二矽烷基、三矽烷基等，但不限於此等；其矽數通常為 1~10，理想為 1~6。

【0160】 R^B 為上述有機基或矽基之情形，其至少一個氫原子可經取代基取代。如此取代基之具體例，可列舉：羥基、烷基、芳基、烷氧基等。

【0161】 從抑制積層體與有機溶劑、酸、半導體元件之製造中所使用之藥液（鹼顯影液、過氧化氫水等）之任一者接觸時的意外剝離之觀點、在積層體之半導體基板與支撐基板分離後使用洗淨劑組成物洗淨各基板之情形下適當地除去基板上之剝離劑層的殘渣之觀點等而言， R^B 理想係烷基或芳基，更理想係芳基，更加理想係苯基、1-萘基或 2-萘基，更進一步理想係苯基。

【0162】 支鏈狀聚矽烷，雖可同時含有由式（B）表示之結構單元、以及由下述式（S）表示之結構單元及由下述式（N）表示之結構單元，惟從抑制積層體與有機溶劑、酸、半導體元件之製造中所使用之藥液（鹼顯影液、過氧化氫水等）之任一者接觸時的意外剝離之觀點、在積層體之半導體基板與支撐基板分離後使用洗淨劑組成物洗淨各基板之情形下適當地除去基板上之剝離劑層的殘渣之觀點等而言，支鏈狀聚矽烷中由式（B）表示之結構單元的含量，於所有結構單元中，通常為 50 莫耳%以上，理想為 60 莫耳%以上，更理想為 70 莫耳%以上，更加理想為 80 莫耳%以上，更進一步理想為 90 莫耳%以上，再進一步理想為 95 莫耳%以上。

【0163】 〔化 22〕



（ R^{S1} 及 R^{S2} 表示與 R^B 相同意涵。）

【0164】 支鏈狀聚矽烷的末端基團（末端取代基（原子）），通常可為氫原子、羥基、鹵素原子（氯原子等）、烷基、芳基、烷氧基、矽基等。其中，

多為羥基、甲基、苯基，其中理想為甲基，末端基團亦可為三甲基矽基。

【0165】 某一態樣中，支鏈狀聚矽烷之平均聚合度，以矽原子換算（亦即，每一分子之矽原子的平均數）下，通常為 2~100，理想為 3~80，更理想為 5~50，更加理想為 10~30。

某一態樣中，支鏈狀聚矽烷之重量平均分子量的上限值，通常為 30,000，理想為 20,000，更理想為 10,000，更加理想為 5,000，更進一步理想為 2,000，再進一步理想為 1,500；其下限值，通常為 50，理想為 100，更理想為 150，更加理想為 200，更進一步理想為 300，再進一步理想為 500。

支鏈狀聚矽烷之平均聚合度及重量平均分子量之測定，例如可使用GPC裝置（東曹股份有限公司製之EcoSEC，HLC-8220GPC）及GPC管柱（依序使用昭和電工股份有限公司製之Shodex 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1.00mL/min，標準樣品使用聚苯乙烯（Sigma-Aldrich公司製）。

若所使用之支鏈狀聚矽烷的聚合度及重量平均分子量過小，則可能會因形成作為剝離劑層之膜時或對具備所獲得之剝離劑層之積層體施予加工時等的加熱而使支鏈狀聚矽烷汽化，或因膜的強度不佳而出現問題；若所使用之支鏈狀聚矽烷的聚合度及分子量過大，則可能會因用於調製剝離劑組成物的溶劑種類而無法確保足夠的溶解性進而在組成物中發生析出，或與樹脂的混合不充分而無法再現性良好地獲得均一性高的膜。

因此，從更進一步再現性良好地獲得具備有助於半導體元件的理想製造之剝離劑層之積層體之觀點而言，支鏈狀聚矽烷的聚合度及重量平均分子量理想係滿足上述範圍。

【0166】 支鏈狀聚矽烷之 5%重量減少溫度，從再現性良好地獲得耐熱性優異的剝離劑層之觀點而言，通常為 300°C 以上，理想為 350°C 以上，更理想為 365°C 以上，更加理想為 380°C 以上，更進一步理想為 395°C 以上，再進一步理想為 400°C 以上。

支鏈狀聚矽烷之 5%重量減少溫度，例如可藉由使用 NETZSCH 公司製之 2010SR，在空氣下以 10°C/min 從常溫（25°C）升溫至 400°C 來進行測定。

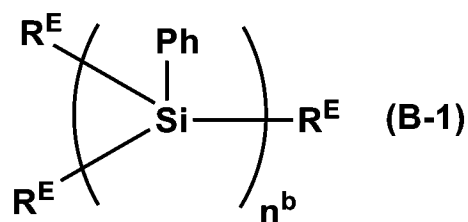
【0167】 積層體之半導體基板與支撐基板分離後使用洗淨劑組成物洗淨各基板之情形下，從適當地除去基板上之剝離劑層的殘渣之觀點、再現性良好地調製均一性優異的剝離劑組成物之觀點等而言，支鏈狀聚矽烷，理想係會溶解於以下化合物中任一種：四氫呋喃等醚化合物；甲苯等芳香族化合物；丙二醇單甲醚乙酸酯等二醇醚酯化合物；環己酮、甲基乙基酮等酮化合物；及丙二醇單甲醚等二醇醚化合物。又，此情形下之溶解，係意指在常溫（25°C）下使用振盪機嘗試溶解以成為 10 質量%之溶液時，可於 1 小時內用目視確認到溶解之情形。

【0168】 支鏈狀聚矽烷，在常溫下可為固體狀或液體狀。

【0169】 支鏈狀聚矽烷，例如可參考日本特開 2011-208054 公報、日本特開 2007-106894 公報、日本特開 2007-145879 公報、WO2005/113648 公報等所記載之習知的方法來製造，此外亦可自市售品取得。市售品之具體例，可列舉大阪瓦斯化學股份有限公司製之矽材料：聚矽烷 OGSOL SI-20-10、SI-20-14 等，但不限於此等。

【0170】 支鏈狀聚矽烷之一理想例可列舉如下，但不限於此。

〔化 23〕



(Ph 表示苯基； R^{E} 各自獨立表示末端取代基、表示原子或基團； n^{b} 表示重複單元數量。)

【0171】 上述剝離劑組成物中支鏈狀聚矽烷的含量，相對於膜構成成分，通常為 10~90 質量%，但從再現性良好地實現雖無法藉由有機溶劑、酸或半導體元件之製造中所使用之藥液（鹼顯影液、過氧化氫水等）適當地除去但可藉由洗淨劑組成物適當地除去之膜之觀點等而言，理想為 15~80 質量%，更理想為 20~70 質量%，更加理想為 25~60 質量%，更進一步理想為 30~50 質量%。

【0172】 <<<<交聯劑>>>>

剝離劑組成物亦可含有交聯劑。

交聯劑，雖亦可能因自縮合發生交聯反應，但於酚醛清漆樹脂中存在交聯性取代基之情形時，係可與該等交聯性取代基發生交聯反應。

【0173】 交聯劑之具體例，雖無特別限定，典型而言可列舉：於分子內具有羥甲基、甲氧基甲基、丁氧基甲基等烷氧基甲基等交聯形成基之酚系交聯劑、三聚氰胺系交聯劑、脲系交聯劑、硫脲系交聯劑等，此等可為低分子化合物，亦可為高分子化合物。

剝離劑組成物所含之交聯劑，通常具有兩個以上之交聯形成基，但從再現性良好地實現更加適當的硬化之觀點而言，作為交聯劑之化合物中所含之交聯形成基的數量，理想為 2~10，更理想為 2~6。

剝離劑組成物所含之交聯劑，從實現更高的耐熱性之觀點而言，理想係於

分子內具有芳香族環（例如苯環、萘環）；如此交聯劑之典型例子，雖不限於此，但可列舉酚系交聯劑。

【0174】 具有交聯形成基之酚系交聯劑，係指具有與芳香族環鍵結之交聯形成基並且具有酚性羥基及衍生自酚性羥基之烷氧基中至少一種之化合物；如此衍生自酚性羥基之烷氧基，可列舉甲氧基、丁氧基等，但不限於此等。

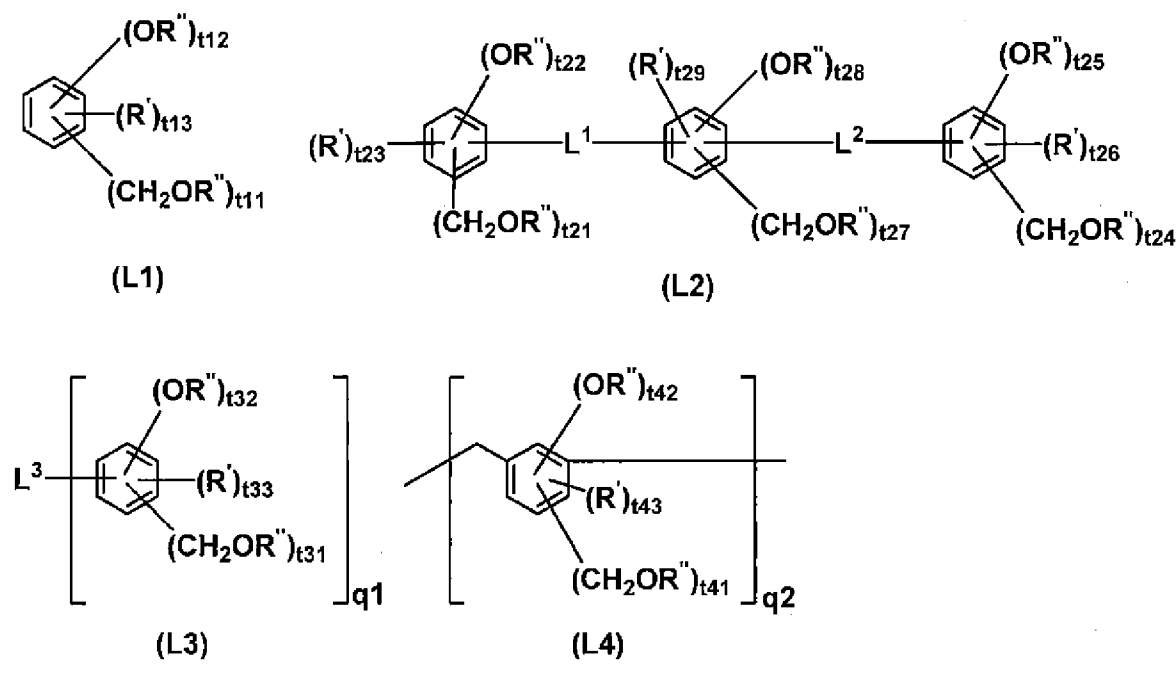
交聯形成基所鍵結之芳香族環、以及酚性羥基及／或衍生自酚性羥基之烷氧基所鍵結之芳香族環，皆不限於苯環等之非縮環型芳香族環，亦可為萘環、蒽等之縮環型芳香族環。

酚系交聯劑之分子內存在複數個芳香族環之情形下，交聯形成基、以及酚性羥基及衍生自酚性羥基之烷氧基，係可與分子內相同芳香族環鍵結，亦可與相異芳香族環鍵結。

交聯形成基、以及酚性羥基及衍生自酚性羥基之烷氧基所鍵結之芳香族環，可進一步經甲基、乙基、丁基等烷基、苯基等芳基等之羥基、氟原子等鹵素原子等取代。

【0175】 例如，具有交聯形成基之酚系交聯劑之具體例，可列舉由式（L1）～（L4）之任一者表示之化合物。

【0176】 〔化 24〕

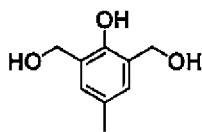


【0177】 各式中，各 R'各自獨立表示氟原子、芳基或烷基；各 R''各自獨立表示氫原子或烷基；L¹及 L²各自獨立表示單鍵、亞甲基或丙-2,2-二基；L³視 q₁ 而決定，表示單鍵、亞甲基、丙-2,2-二基、甲三基或乙-1,1,1-三基；t₁₁、t₁₂及 t₁₃ 係滿足 2≤t₁₁≤5、1≤t₁₂≤4、0≤t₁₃≤3、及 t₁₁+t₁₂+t₁₃≤6 的整數；t₂₁、t₂₂及 t₂₃ 係滿足 2≤t₂₁≤4、1≤t₂₂≤3、0≤t₂₃≤2、及 t₂₁+t₂₂+t₂₃≤5 的整數；t₂₄、t₂₅及 t₂₆ 係滿足 2≤t₂₄≤4、1≤t₂₅≤3、0≤t₂₆≤2、及 t₂₄+t₂₅+t₂₆≤5 的整數；t₂₇、t₂₈及 t₂₉ 係滿足 0≤t₂₇≤4、0≤t₂₈≤4、0≤t₂₉≤4、及 t₂₇+t₂₈+t₂₉≤4的整數；t₃₁、t₃₂及 t₃₃ 係滿足 2≤t₃₁≤4、1≤t₃₂≤3、0≤t₃₃≤2、及 t₃₁+t₃₂+t₃₃≤5 的整數；t₄₁、t₄₂及 t₄₃ 係滿足 2≤t₄₁≤3、1≤t₄₂≤2、0≤t₄₃≤1、及 t₄₁+t₄₂+t₄₃≤4 的整數；q₁ 為 2 或 3；q₂ 表示重複次數，為 0 以上的整數；芳基及烷基之具體例，可列舉與下述具體例相同之例示，惟芳基理想為苯基，烷基理想為甲基、三級丁基。

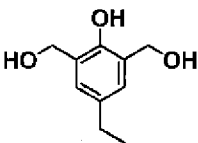
【0178】 以下，列舉由式 (L1)～(L4) 表示之化合物之具體例，但不限於此等。又，此等化合物，可使用習知的方法進行合成，亦可例如自旭有機

材工業股份有限公司或本州化學工業股份有限公司之製品取得。

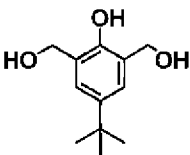
【0179】〔化 25〕



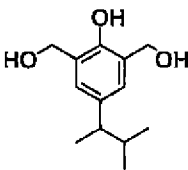
(L1)



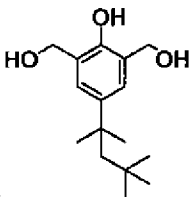
(L2)



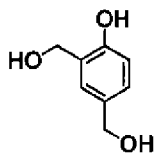
(L3)



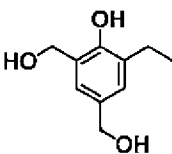
(L4)



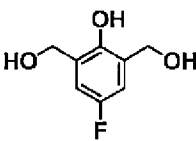
(L5)



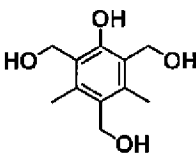
(L6)



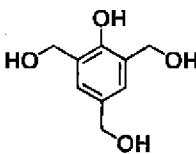
(L7)



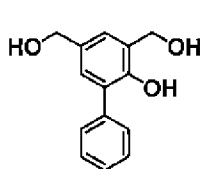
(L8)



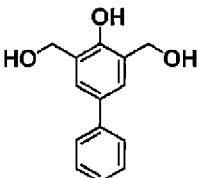
(L9)



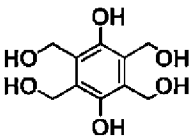
(L10)



(L11)

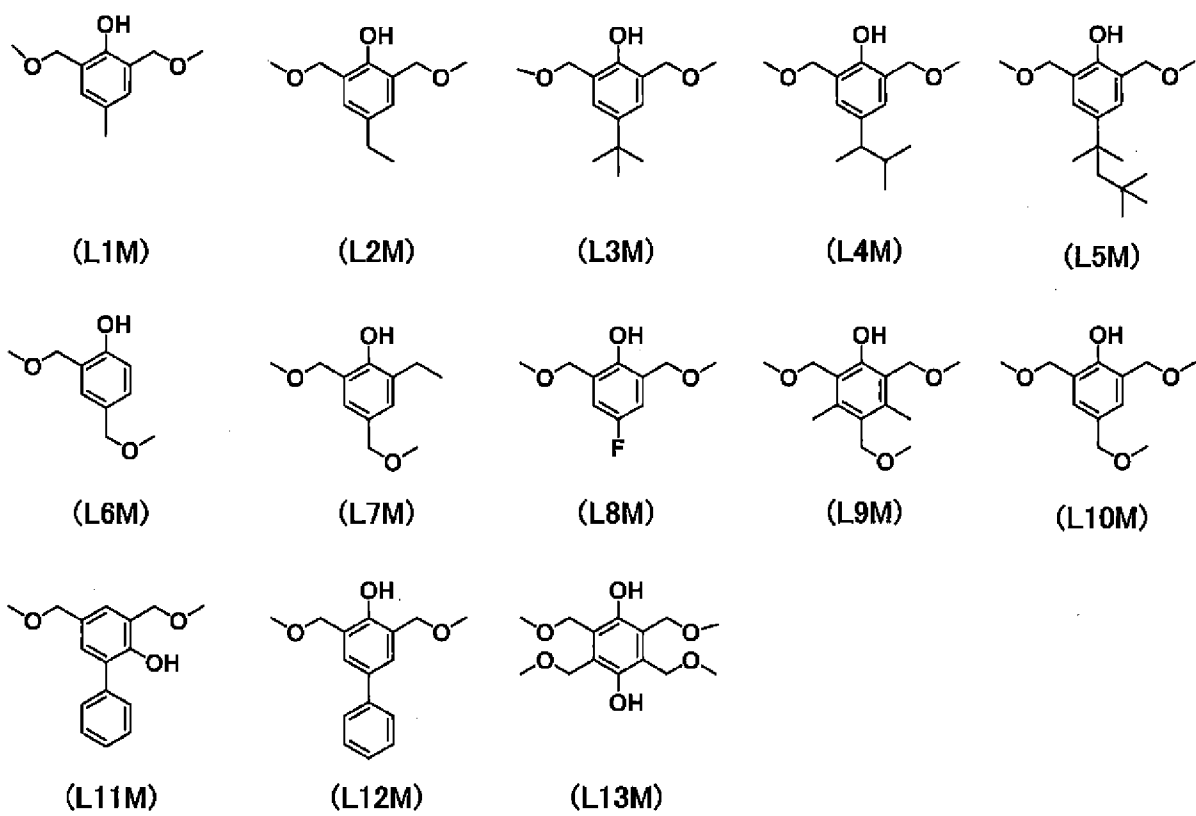


(L12)

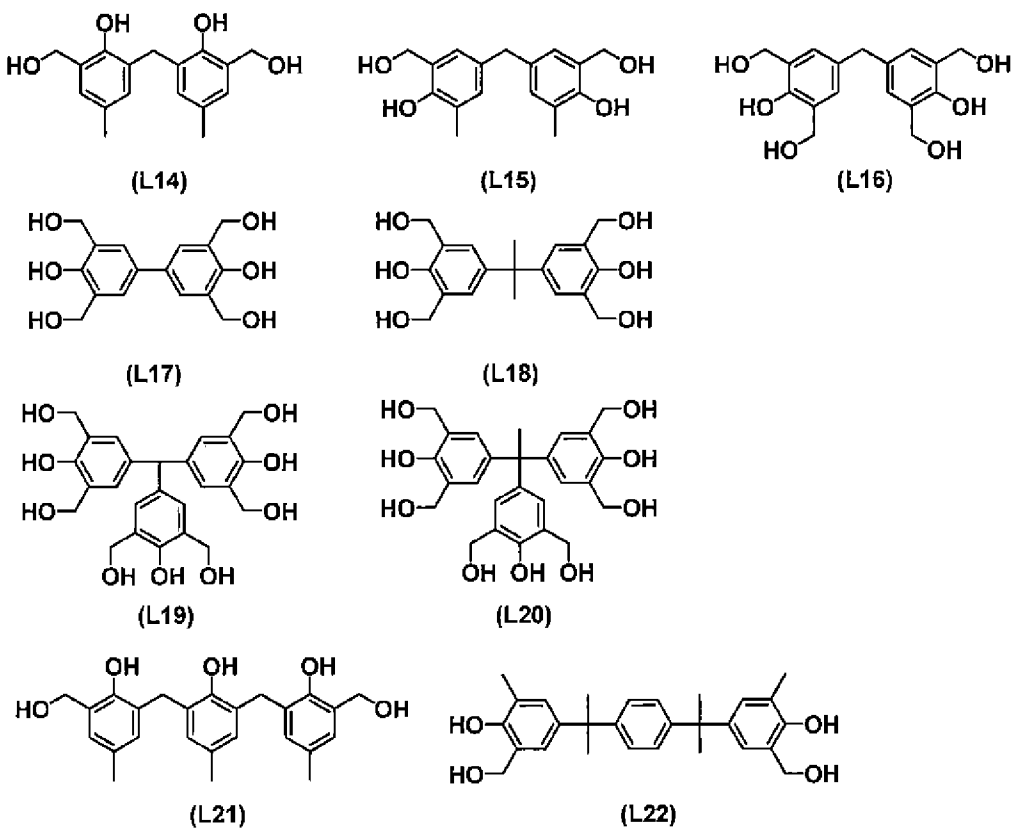


(L13)

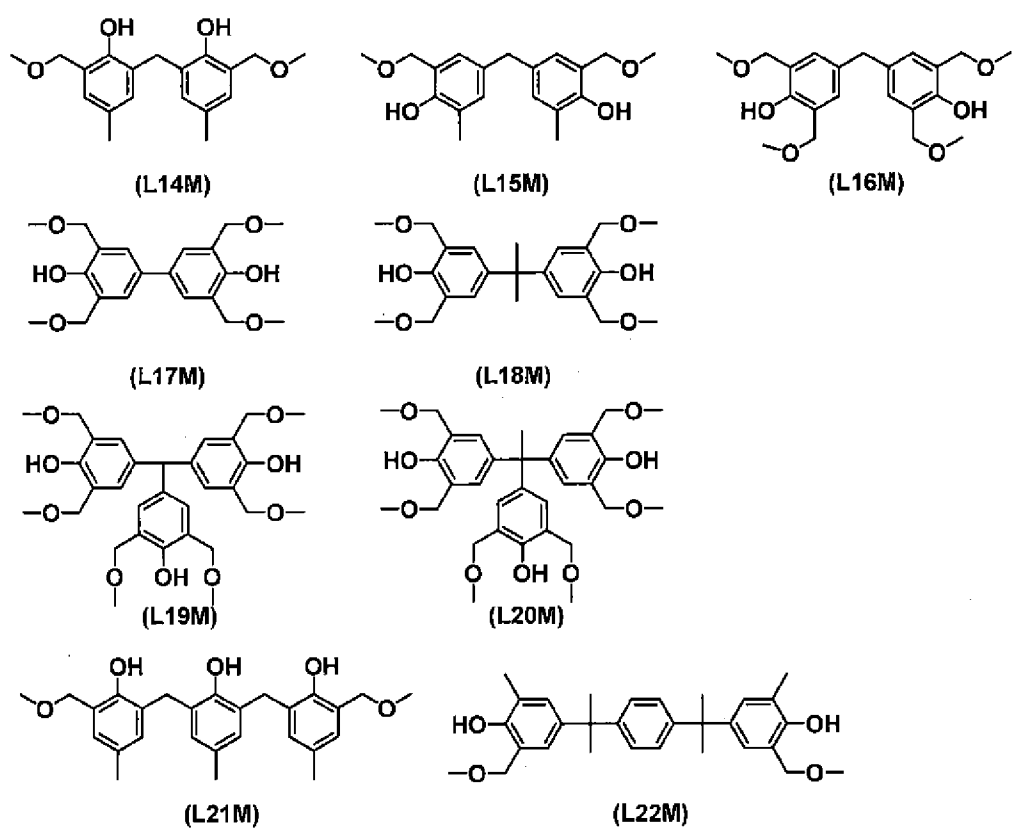
【0180】〔化 26〕



【0181】〔化 27〕



【0182】〔化 28〕



【0183】 具有交聯形成基之三聚氰胺系交聯劑，係指與其三嗪環鍵結之胺基之至少一個氫原子經交聯形成基取代之三聚氰胺衍生物、2,4-二胺基-1,3,5-三嗪衍生物或 2-胺基-1,3,5-三嗪衍生物，且該三嗪環可進一步具有苯基等芳基等之取代基。

具有交聯形成基之三聚氰胺系交聯劑之具體例，可列舉：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)三聚氰胺等之單、雙、三、四、五或六烷氧基甲基三聚氰胺；N,N,N',N'-四(甲氧基甲基)苯代三聚氰胺、N,N,N',N'-四(丁氧基甲基)苯代三聚氰胺等之單、雙、三或四烷氧基甲基苯代三聚氰胺等，但不限於此等。

【0184】 具有交聯形成基之脲系交聯劑，係指含脲鍵之化合物的衍生物，並且具有構成脲鍵之 NH 基中至少一個氫原子經交聯形成基取代之結構。

具有交聯形成基之脲系交聯劑之具體例，可列舉：1,3,4,6-四(甲氧基甲基)

乙炔脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)乙炔脲等之單、雙、三或四烷氧基甲基乙炔脲；1,3-雙(甲氧基甲基)脲、1,1,3,3-四甲氧基甲基脲等之單、雙、三或四烷氧基甲基脲等，但不限於此等。

【0185】 具有交聯形成基之硫脲系交聯劑，係指含硫脲鍵之化合物的衍生物，並且具有構成硫脲鍵之 NH 基中至少一個氫原子經交聯形成基取代之結構。

具有交聯形成基之硫脲系交聯劑之具體例，可列舉：1,3-雙(甲氧基甲基)硫脲、1,1,3,3-四甲氧基甲基硫脲等之單、雙、三或四烷氧基甲基硫脲等，但不限於此等。

【0186】 剝離劑組成物中所含之交聯劑的量，係視所採用之塗布方法、所需之膜厚等而異，故無法一概地規定，惟相對於有機樹脂或多核酚衍生物，通常為 0.01～50 質量%；從實現適當的硬化、且再現性良好地獲得半導體基板與支撐基板可良好分離之積層體之觀點而言，理想為 0.1 質量%以上，更理想為 1 質量%以上，更加理想為 3 質量%以上，更進一步理想為 5 質量%以上；理想為 45 質量%以下，更理想為 40 質量%以下，更加理想為 35 質量%以下，更進一步理想為 30 質量%以下。

【0187】 <<<<酸產生劑、及酸>>>>

基於促進交聯反應等目的，剝離劑組成物亦可含有酸產生劑或酸。

【0188】 酸產生劑，可列舉例如熱酸產生劑及光酸產生劑。

熱酸產生劑，只要係藉由熱而產生酸，則無特別限定，其具體例可列舉：2,4,4,6-四溴環己二烯酮、甲苯磺酸安息香酯、甲苯磺酸 2-硝基苄酯、K-PURE〔註冊商標〕CXC-1612、K-PURE CXC-1614、K-PURE TAG-2172、K-PURE

TAG-2179、K-PURE TAG-2678、K-PURE TAG2689、K-PURE TAG2700 (King Industries 公司製)、及 SI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150 (三新化學工業股份有限公司製)、其他有機磺酸烷酯等，但不限於此等。

【0189】 光酸產生劑，可列舉例如：鎢鹽化合物、磺醯亞胺化合物、及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0190】 鎢鹽化合物之具體例，可列舉：六氟磷酸二苯基鎢、三氟甲磺酸二苯基鎢、九氟正丁磺酸二苯基鎢、全氟正辛磺酸二苯基鎢、樟腦磺酸二苯基鎢、樟腦磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎢、三氟甲磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎢等鎢鹽化合物；硝酸三苯基銻、六氟銻酸三苯基銻、九氟正丁磺酸三苯基銻、樟腦磺酸三苯基銻、三氟甲磺酸三苯基銻等銻鹽化合物等，但不限於此等。

【0191】 磺醯亞胺化合物之具體例，可列舉：N-(三氟甲磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(三氟甲磺醯氧基)萘二甲醯亞胺等，但不限於此等。

【0192】 二磺醯基重氮甲烷化合物之具體例，可列舉：雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷、甲磺醯基-對甲苯磺醯基重氮甲烷等，但不限於此等。

【0193】 酸之具體例，可列舉：對甲苯磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎢 (pyridinium p-toluenesulfonate)、三氟甲磺酸吡啶鎢、苯酚磺酸吡啶鎢、5-磺基水楊酸、4-苯酚磺酸、4-氯苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸等芳基磺酸及吡啶鎢鹽等及其鹽；水楊酸、安息香酸、羥基安息香酸、萘甲酸等芳基羧酸及其鹽；

三氟甲磺酸、樟腦磺酸等鏈狀或環狀烷基磺酸及其鹽；檸檬酸等鏈狀或環狀烷基羧酸及其鹽等，但不限於此等。

【0194】 剝離劑組成物中所含之酸產生劑及酸的量，係視一同使用之交聯劑的種類、形成膜時的加熱溫度等而異，故無法一概地規定，惟相對於膜構成成分，通常為 0.01～5 質量%。

【0195】 <<<<界面活性劑>>>>

基於調整組成物本身的液體物性及所獲得之膜的膜物性、以及再現性良好地調製均一性高的剝離劑組成物等目的，剝離劑組成物中亦可含有界面活性劑。

界面活性劑，可列舉例如：聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類，聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚類，聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物類，山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、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類，聚氧乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑；EFTOPEF301、EF303、EF352（Tohkem Products 股份有限公司製，商品名），MEGAFACE F171、F173、R-30、R-30N（DIC 股份有限公司製，商品名），Fluorad FC430、FC431（住友 3M 股份有限公司製，商品名），AsahiGuard AG710、SURFLON S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子股份有限公司製，商品名）等之氟系界面活性劑；有

機矽氧烷聚合物 KP341（信越化學工業股份有限公司製）等。

界面活性劑，可單獨使用一種，或是組合使用兩種以上。

界面活性劑的量，相對於剝離劑組成物的膜構成成分，通常為 2 質量%以下。

【0196】 <<<<溶劑>>>>

剝離劑組成物中理想係含有溶劑。

如此溶劑，例如可使用能夠良好地溶解前述有機樹脂、多核酚衍生物、支鏈狀聚矽烷、交聯劑等膜構成成分之高極性溶劑，並且亦可視需要，以黏度、表面張力等之調整等為目的而使用低極性溶劑。又，本發明中，低極性溶劑係定義為在頻率 100kHz 下相對介電常數未滿 7 者，高極性溶劑係定義為在頻率 100kHz 下相對介電常數在 7 以上者。溶劑可單獨使用一種，或是組合使用兩種以上。

【0197】 此外，高極性溶劑，可列舉例如：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等醯胺系溶劑；甲基乙基酮、異佛爾酮、環己酮等酮系溶劑；乙腈、3-甲氧基丙腈等氰基系溶劑；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劑；丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單苯醚、三乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、苄醇、2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、3-苯氧基苄醇、四氫糠醇等脂肪族醇以外的一元醇系溶劑；二甲基亞碲等亞碲系溶劑等。

【0198】 低極性溶劑，可列舉例如：氯仿、氯苯等氯系溶劑；甲苯、二甲苯、四氫萘、環己苯、癸苯等烷基苯等芳香族烴系溶劑；1-辛醇、1-壬醇、

1-癸醇等脂肪族醇系溶劑；四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚、4-甲氧基甲苯、3-苯氧基甲苯、二苄醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇丁基甲基醚等醚系溶劑；安息香酸甲酯、安息香酸乙酯、安息香酸丁酯、安息香酸異戊酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、馬來酸二丁酯、草酸二丁酯、乙酸己酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯等酯系溶劑等。

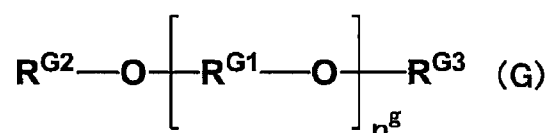
【0199】 溶劑的含量，係斟酌所需之組成物的黏度、所採用之塗布方法、所製作之膜的厚度等而適宜決定，為組成物整體的 99 質量%以下，理想係相對於組成物整體而為 70~99 質量%，亦即，此情形時膜構成成分的量係相對於組成物整體而為 1~30 質量%。

【0200】 剝離劑組成物的黏度及表面張力，係考慮所使用之塗布方法、所需之膜厚等各種要素，藉由改變所使用之溶劑的種類或其等比率、膜構成成分濃度等來適宜調整。

【0201】 本發明之某一態樣中，從再現性良好地獲得均一性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高的膜之組成物之觀點等而言，剝離劑組成物係含有二醇系溶劑。又，在此所謂「二醇系溶劑」係指二醇類、二醇單醚類、二醇二醚類、二醇單酯類、二醇二酯類及二醇酯醚類的總稱。

【0202】 理想的二醇系溶劑之一例，係由式 (G) 表示。

【0203】 〔化 29〕



第58頁，共 86 頁(發明說明書)

【0204】 式 (G) 中， R^{G1} 各自獨立表示碳數 2~4 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基； R^{G2} 及 R^{G3} 各自獨立表示氫原子、直鏈狀或支鏈狀之碳數 1~8 之烷基、或者烷基部為碳數 1~8 之直鏈狀或支鏈狀烷基之烷基鹽基； n^s 為 1~6 的整數。

【0205】 碳數 2~4 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基之具體例，可列舉：伸乙基、三亞甲基、1-甲基伸乙基、四亞甲基、2-甲基丙-1,3-二基、五亞甲基、六亞甲基等，但不限於此等。

其中，從再現性良好地獲得均一性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高的膜之組成物之觀點等而言，理想為碳數 2~3 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基，更理想為碳數 3 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基。

【0206】 直鏈狀或支鏈狀之碳數 1~8 之烷基之具體例，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，但不限於此等。

其中，從再現性良好地獲得均一性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高的膜之組成物之觀點等而言，理想為甲基、乙基，更理想為甲基。

【0207】 烷基部為碳數 1~8 之直鏈狀或支鏈狀烷基之烷基鹽基中碳數 1

～8 之直鏈狀或支鏈狀烷基之具體例，可列舉與上述具體例相同之例示。

其中，從再現性良好地獲得均一性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高的膜之組成物之觀點等而言，理想為甲基羰基、乙基羰基，更理想為甲基羰基。

【0208】 n^g ，從再現性良好地獲得均一性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高的膜之組成物之觀點等而言，理想為 4 以下，更理想為 3 以下，更加理想為 2 以下，最理想為 1。

【0209】 從再現性良好地獲得均一性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高的膜之組成物之觀點等而言，式 (G) 中，理想係 R^{G2} 及 R^{G3} 之至少任一者為直鏈狀或支鏈狀之碳數 1～8 之烷基；更理想係 R^{G2} 及 R^{G3} 之一者為直鏈狀或支鏈狀之碳數 1～8 之烷基，另一者為氫原子或烷基部為碳數 1～8 之直鏈狀或支鏈狀烷基之烷基醯基。

【0210】 從再現性良好地獲得均一性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高的膜之組成物之觀點等而言，相對於剝離劑組成物中所含之溶劑，二醇系溶劑的含量，理想為 50 質量%以上，更理想為 70 質量%以上，更加理想為 80 質量%以上，更進一步理想為 90 質量%以上，再進一步理想為 95 質量%以上。

從再現性良好地獲得均一性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得保存穩定性高的組成物之觀點、再現性良好地獲得提供均一性高的膜之組成物之觀點等而言，剝離劑組成物中，膜構成成分係均勻地分散或溶解於溶劑，理想係溶

解。

【0211】 剝離劑組成物，例如可藉由混合有機樹脂或多核酚衍生物、溶劑、以及視需要再混合交聯劑來製造。

其混合順序並無特別限定，惟作為可容易且再現性良好地製造剝離劑組成物之方法之一例，可列舉：使有機樹脂或多核酚衍生物、及交聯劑一次性溶解於溶劑中之方法；及使有機樹脂或多核酚衍生物、及交聯劑的一部分溶解於溶劑中，並使剩餘部分另外溶解於溶劑中，再混合所獲得之各溶液之方法，但不限於此等。此外，調製剝離劑組成物時，亦可在成分不會分解或變質之範圍內適宜加熱。

本發明中，亦能以除去異物為目的，而在製造剝離劑組成物之過程中或是在混合所有成分之後，對所使用之溶劑或溶液等使用過濾器進行過濾。

【0212】 剝離劑層之厚度並無特別限定，通常為 $5\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ ，某一態樣中為 $10\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ ，另一態樣中為 $50\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ，再另一態樣中為 $100\text{nm}\sim 700\text{nm}$ 。

【0213】 由剝離劑組成物形成剝離劑層之方法，無特別限定，可列舉例如塗布剝離劑組成物來形成剝離劑層之方法。

剝離劑組成物之塗布方法，雖無特別限定，但通常為旋轉塗布法。

已塗布之剝離劑組成物之加熱溫度，係視剝離劑組成物所含有之剝離劑成分的種類及量、所需之剝離劑層的厚度等而異，故無法一概地規定，但從再現性良好地實現理想的剝離劑層之觀點而言，為 80°C 以上 300°C 以下；其加熱時間，係視加熱溫度而通常可在 10 秒 $\sim$ 10 分鐘之範圍內適宜決定。加熱溫度理想為 100°C 以上 280°C 以下，更理想為 150°C 以上 250°C 以下。加熱時間理想為 30

秒以上 8 分鐘以下，更理想為 1 分鐘以上 5 分鐘以下。

加熱可使用加熱板、烘箱等進行。

【0214】 以下，利用圖式來說明第一實施態樣之積層體之構成之一例。

圖 1，係表示第一實施態樣之積層體之一例的概略斷面圖。

圖 1 之積層體，係依序具有：半導體基板 1、接著劑層 2、及支撐基板 4。

即，接著劑層 2，係設置於半導體基板 1 與支撐基板 4 之間。接著劑層 2，係與半導體基板 1 及支撐基板 4 相接。

【0215】 以下，利用圖式來說明第一實施態樣之積層體之構成之另一例。

圖 2，係表示第一實施態樣之積層體之另一例的概略斷面圖。

圖 2 之積層體，係依序具有：半導體基板 1、接著劑層 2、剝離劑層 3、及支撐基板 4。

接著劑層 2 及剝離劑層 3，係設置於半導體基板 1 與支撐基板 4 之間。接著劑層 2，係與半導體基板 1 相接。剝離劑層 3，係與接著劑層 2 及支撐基板 4 相接。

【0216】 <<第一實施態樣之積層體之一例之製造方法>>

第一實施態樣之積層體中，以圖 1 所示之積層體為例，以下將說明積層體之製造方法。

本發明之積層體之一例，例如，可用包含以下第 1 步驟至第 2 步驟之方法製造。

第 1 步驟：在半導體基板上塗布接著劑組成物，形成接著劑塗布層之步驟

第 2 步驟：加熱接著劑塗布層，形成接著劑層之步驟

【0217】 接著劑組成物之塗布方法，雖無特別限定，通常為旋轉塗布法。又，可採用以下方法：另以旋轉塗布法等形成塗布膜，形成片材狀的塗布膜，再貼附片材狀的塗布膜作為接著劑塗布層。

所塗布之接著劑組成物之加熱溫度，係視接著劑組成物所含有之接著劑成分的種類及量、含溶劑與否、所使用之溶劑之沸點、所需之接著劑層之厚度等而異，故無法一概規定，通常為 80～150℃；其加熱時間，通常為 30 秒～5 分鐘。

接著劑組成物含有溶劑之情形，通常會對所塗布之接著劑組成物進行加熱。

塗布接著劑組成物並視需要對其進行加熱所得到之接著劑塗布層之膜厚，通常為 5～500 μm 左右，可適宜決定以於最終落在上述之接著劑層的厚度範圍。

【0218】 本發明中，在實施加熱處理或是減壓處理或此兩種處理的同時，施加半導體基板及支撐基板之厚度方向的荷重，隨後，實施後加熱處理，藉此可獲得本發明之積層體。又，要採用加熱處理、減壓處理、兩種處理併用中哪一種處理條件，係斟酌接著劑組成物的種類、膜厚、所需之接著強度等各種情事後適宜決定。

【0219】 加熱處理，從自組成物中除去溶劑之觀點等而言，通常係從 20～160℃的範圍內適宜決定。尤其，從抑制或避免接著劑成分（A）過度硬化及不必要變質之觀點而言，理想為 150℃以下，更理想為 130℃以下；其加熱時間，係視加熱溫度及接著劑的種類而適宜決定，從確實地表現出適當接著之觀點而言，通常為 30 秒以上，理想為 1 分鐘以上，惟從抑制接著劑層及其他部件

變質之觀點而言，通常為 10 分鐘以下，理想為 5 分鐘以下。

【0220】 減壓處理，係可使彼此相接之接著劑塗布層暴露在 10～10,000Pa 的氣壓下。減壓處理的時間，通常為 1～30 分鐘。

【0221】 半導體基板及支撐基板之厚度方向的荷重，只要係不會對半導體基板及支撐基板以及其等之間的層帶來負面影響並且可使此等確實地密著之荷重，則無特別限定，通常係在 10～50000N 的範圍內。

【0222】 後加熱的溫度，從實現充分的硬化速度之觀點等而言，理想為 120°C 以上；從防止基板及各層變質之觀點等而言，理想為 260°C 以下。

後加熱的時間，從實現構成積層體之基板及層適當接合之觀點而言，通常為 1 分鐘以上，理想為 5 分鐘以上；從抑制或避免因過度加熱而對各層帶來負面影響等之觀點而言，通常為 180 分鐘以下，理想為 120 分鐘以下。

加熱，係可使用加熱板、烘箱等進行。在使用加熱板進行後加熱之情形，係可將積層體之半導體基板及支撐基板中任一基板朝下進行加熱，惟從再現性良好地實現適當剝離之觀點而言，理想係將半導體基板朝下進行後加熱。

又，後加熱處理的目的之一，在於實現作為更合適的自立膜之接著劑層，尤其係適當地實現藉由矽氫化反應之硬化。

【0223】 圖 3A～圖 3C 係用以說明製造積層體之一態樣之圖式。

首先，準備半導體基板 1 上已形成有接著劑塗布層 2a 之積層體（圖 3A）。該積層體例如可藉由將接著劑組成物塗布於半導體基板 1 上並進行加熱來獲得。

接下來，將圖 3A 所示之積層體與支撐基板 4 以接著劑塗布層 2a 與支撐基板 4 相接之方式進行貼合。然後，於減壓下在半導體基板 1 及支撐基板 4 之厚

度方向上施加荷重之後，將加熱裝置（未圖示；加熱板）配置於與半導體基板 1 之接著劑塗布層 2a 相接之面相反側之面，藉由加熱裝置對接著劑塗布層 2a 進行加熱來使之硬化並轉化成接著劑層 2（圖 3B）。

藉由圖 3A～圖 3B 所示之步驟，可獲得圖 1 所示之積層體。

【0224】 <第二實施態樣>

具有電子裝置層之積層體係用於電子裝置層之加工。在對電子裝置層施予加工之期間，電子裝置層係接著於支撐基板。在對電子裝置層進行加工後，將電子裝置層從支撐基板上分離。

【0225】 <<電子裝置層>>

電子裝置層係指具有電子裝置之層，本發明中，係指將複數個半導體晶片基板埋入密封樹脂之層，即由複數個半導體晶片基板及配置於該半導體晶片基板之間之密封樹脂所成之層。

於此，「電子裝置」係意指構成電子零件之至少一部分之部件。電子裝置無特別限制，可為在半導體基板的表面形成有各種機械結構及電路者。電子裝置理想為金屬或半導體所構成之部件、與將該部件密封或絕緣之樹脂之複合體。電子裝置，可以是將後述之再配線層及／或半導體元件或是其他元件用密封材料或絕緣材料密封或絕緣而成者，並具有單層或複數層結構。

【0226】 <<支撐基板>>

支撐基板，可例示出與上述<第一實施態樣>之上述<<支撐基板>>欄目中所說明相同的支撐基板。

【0227】 <<剝離劑層>>

剝離劑層係使用上述本發明之光照射剝離用之剝離劑組成物形成。

剝離劑層之詳細說明係如上述〈第一實施態樣〉之上述〈剝離劑層〉欄目中所說明。

【0228】 〈接著劑層〉

接著劑層係使用上述接著劑組成物形成。

接著劑層之詳細說明係如上述〈第一實施態樣〉之上述〈接著劑層〉欄目中所說明。

【0229】 以下，利用圖式來說明第二實施態樣之積層體之構成之一例。

圖 4 之積層體係依序具有：支撐基板 24、接著劑層 22、及電子裝置層 26。

電子裝置層 26 係具有：複數個半導體晶片基板 21、及配置於該半導體晶片基板 21 之間作為密封材料之密封樹脂 25。

接著劑層 22 係設於電子裝置層 26 與支撐基板 24 之間。接著劑層 22 係與電子裝置層 26 及支撐基板 24 相接。

【0230】 圖 5 表示第二實施態樣之積層體之另一例的概略斷面圖。

圖 5 之積層體係依序具有：支撐基板 24、剝離劑層 23、接著劑層 22、及電子裝置層 26。

電子裝置層 26 係具有：複數個半導體晶片基板 21、及配置於該半導體晶片基板 21 之間作為密封材料之密封樹脂 25。

接著劑層 22 及剝離劑層 23 係設於電子裝置層 26 與支撐基板 24 之間。接著劑層 22 係與電子裝置層 26 相接。剝離劑層 23 係與接著劑層 22 及支撐基板 24 相接。

【0231】 〈第二實施態樣之積層體之一例之製造方法〉

第二實施態樣之積層體中以圖 4 所示之積層體為例，以下將說明積層體之

製造方法。

本發明之積層體，例如，可用包含以下第一步驟～第四步驟之方法製造。

第一步驟：將接著劑組成物塗布於上述支撐基板的表面，形成接著劑塗布層（視需要進一步進行加熱而形成接著劑層）之步驟

第二步驟：將半導體晶片基板載置於接著劑塗布層或接著劑層上，實施加熱處理及減壓處理中至少任一處理的同時，使半導體晶片基板與接著劑塗布層或接著劑層貼合之步驟

第三步驟：藉由對接著劑塗布層進行後加熱處理來使之硬化，形成接著劑層之步驟

第四步驟：對於固定在接著劑層上之半導體晶片基板使用密封樹脂密封之步驟

若要更詳細說明第二步驟，可列舉例如下述（i）之實施態樣之步驟。

（i）將半導體晶片基板載置於接著劑塗布層或接著劑層上，實施加熱處理及減壓處理中至少一種處理的同時，施加半導體晶片基板及支撐基板之厚度方向的荷重來使其密著，再使半導體晶片基板與接著劑塗布層或接著劑層貼合。

【0232】 又，第三步驟係可在第二步驟之使半導體晶片基板與接著劑塗布層貼合之後進行，或者是可與第二步驟一同進行。例如，將半導體晶片基板載置於接著劑塗布層上，施加半導體晶片基板及支撐基板之厚度方向的荷重的同時，對接著劑塗布層進行加熱來使之硬化，藉此即可一起進行半導體晶片基板與接著劑塗布層之密著以及接著劑塗布層至接著劑層之硬化，從而使接著劑層與半導體晶片基板貼合。

此外，第三步驟亦可在第二步驟之前進行，可將半導體晶片基板載置於接

著劑層上，施加半導體晶片基板及支撐基板之厚度方向的荷重的同時，使接著劑層與半導體晶片基板貼合。

【0233】 塗布方法、所塗布之接著劑組成物的加熱溫度、加熱手段等，係如上述＜第一實施態樣＞之上述＜＜第一實施態樣之積層體之一例之製造方法＞＞中所記載。

【0234】 關於第二實施態樣之積層體之製造方法，以下將利用圖式來更加詳細說明其步驟。此製造方法中，可製造出圖 4 所示之積層體。

如圖 6A 所示，在支撐基板 24 上形成由接著劑組成物所成之接著劑塗布層 22'。此時，亦可對接著劑塗布層 22' 進行加熱，形成接著劑層 22。

接下來，如圖 6B 所示，將半導體晶片基板 21 載置於接著劑層 22 或接著劑塗布層 22' 上，實施加熱處理及減壓處理中至少一種處理的同時，施加半導體晶片基板 21 及支撐基板 24 之厚度方向的荷重來使其密著，使半導體晶片基板 21 與接著劑層 22 或接著劑塗布層 22' 貼合。半導體晶片基板 21 與接著劑塗布層 22' 貼合之情形下，藉由對接著劑塗布層 22' 進行後加熱處理來使之硬化，形成接著劑層 22，並將半導體晶片基板 21 固定至接著劑層 22。

接下來，如圖 6C 所示，使用密封樹脂 25 將已固定於接著劑層 22 上之半導體晶片基板 21 密封。圖 6C 中，經由接著劑層 22 而被暫時接著於支撐基板 24 上之複數個半導體晶片基板 21 係藉由密封樹脂 25 密封。在接著劑層 22 上，形成具有半導體晶片基板 21 及配置於半導體晶片基板 21 之間之密封樹脂 25 之電子裝置層 26，如此一來，電子裝置層 26 成為複數個半導體晶片基板埋入密封樹脂之基材層。

【0235】 <<<密封步驟>>>

第68頁，共 86 頁(發明說明書)

N00022-P105

使用密封材料，將半導體晶片基板 21 密封。

用以將半導體晶片基板 21 密封之密封材料，係使用可將金屬或半導體所構成之部件絕緣或密封之部件。

本發明中，密封材料例如可使用樹脂組成物（密封樹脂）。密封樹脂的種類，只要能將金屬或半導體密封及／或絕緣，則無特別限定，例如，理想係使用環氧系樹脂或矽酮系樹脂等。

密封材料，除了含有樹脂成分，亦可含有填料等其他成分。填料可列舉例如球狀二氧化矽粒子等。

密封步驟中，例如，將已加熱至 130～170℃之密封樹脂維持在高黏度狀態的同時，以覆蓋半導體晶片基板 21 之方式供給至接著劑層 22 上，並進行壓縮成形，藉此在接著劑層 22 上形成由密封樹脂 25 所成之層。此時，溫度條件例如為 130～170℃。此外，施加至半導體晶片基板 21 之壓力例如為 50～500N/cm²。

【0236】（加工後之半導體基板或電子裝置層之製造方法）

使用本發明之積層體，即可提供加工後之半導體基板之製造方法、或者是加工後之電子裝置層之製造方法。

「加工後之半導體基板之製造方法」，係使用上述（積層體）之上述＜第一實施態樣＞欄目中所記載之積層體。此外，「加工後之電子裝置層之製造方法」，係使用上述（積層體）之上述＜第二實施態樣＞欄目中所記載之積層體。

關於「加工後之半導體基板之製造方法」，將於下述＜第三實施態樣＞中說明；關於「加工後之電子裝置層之製造方法」，將於下述＜第四實施態樣＞中

說明。

【0237】 <第三實施態樣>

本發明之加工後之半導體基板之製造方法係包含下述第 5A 步驟及下述第 6A 步驟。加工後之半導體基板之製造方法亦可進一步包含下述第 7A 步驟。

於此，第 5A 步驟係對上述<第一實施態樣>欄目中所記載之積層體之半導體基板進行加工之步驟。

此外，第 6A 步驟係將藉由第 5A 步驟所加工之半導體基板與支撐基板分離之步驟。

此外，第 7A 步驟係在第 6A 步驟之後將加工後之半導體基板洗淨之步驟。

【0238】 第 5A 步驟中，對半導體基板施予之加工，可列舉例如對與晶圓的電路面相反側進行之加工，即對晶圓背面進行研磨之晶圓之薄化。隨後，例如，進行矽穿孔電極（TSV）等之形成，隨後再將薄化晶圓從支撐基板上剝離，形成晶圓之積層體，並進行三維安裝。此外，例如，於此前後亦進行晶圓背面電極等之形成。晶圓之薄化及 TSV 製程中，在接著於支撐基板之狀態下會負荷 250~350℃左右的熱。本發明之積層體、包含接著劑層，通常係具備對該負荷之耐熱性。

又，加工並不限於上述，例如亦包含為了支撐用於安裝半導體零件之基材而與支撐基板暫時接著之情形時所實施之半導體零件安裝製程等。

【0239】 第 6A 步驟中，將半導體基板與支撐基板分離（剝離）之方法，並無特別限定。

可列舉例如：以具有銳部之機材（所謂剝離機（debonder））進行機械剝離之方法。具體而言，例如，在半導體基板與支撐基板之間插入銳部後將半導體

基板與支撐基板分離。

此外，若積層體具有剝離劑層之情形，則在第 6A 步驟中，將半導體基板與支撐基板分離（剝離）之方法，係可在對剝離劑層照射光後，在半導體基板與支撐基板之間撕揭之剝離等。

藉由從支撐基板側對剝離劑層照射光，如上所述使得剝離劑層發生變質（例如剝離劑層之分離或分解），隨後，例如將任一基板拉起，即可容易地將半導體基板與支撐基板分離。

【0240】 對剝離劑層的光照射，不一定要對剝離劑層之所有區域進行。即使光有照射到之區域與未照射到之區域混合存在，只要剝離劑層整體的剝離能力有充分提升，即可藉由例如將支撐基板拉起等微小外力來使半導體基板與支撐基板分離。照射光之區域與不照射光之區域之比率及位置關係，係視所使用之接著劑的種類及其具體的組成、接著劑層的厚度、剝離劑層的厚度、所照射之光的強度等而異，但所屬技術領域中具有通常知識者無需過度試驗即可設定適宜條件。因如此情事，根據本發明之加工後之半導體基板之製造方法，例如，當在所使用之積層體的支撐基板具透光性之情形下藉由從支撐基板側照射光來進行剝離時，能夠縮短光照射時間，其結果，不僅可期待產量的提高，亦可避免剝離所致之物理應力等，僅藉由光照射即可容易且有效率地將半導體基板與支撐基板分離。

用以剝離之光的照射量，通常在 $50 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ 。照射時間係視波長及照射量而適宜決定。

【0241】 用於剝離之光的波長，例如理想為 $250 \sim 600 \text{ nm}$ 的波長，更理想為 $250 \sim 370 \text{ nm}$ 的波長。更合適的波長為 308 nm 、 343 nm 、 355 nm 、 365 nm 、或

532nm。剝離所需之光的照射量，係可引起特定之化合物及聚合物適當的變質（例如分解）之照射量。

用於剝離之光，可為雷射光，亦可為從紫外線燈等光源發出之非雷射光。

【0242】 可向已分離之半導體基板及支撐基板中至少任一者之表面噴塗洗淨劑組成物、或者將已分離之半導體基板或支撐基板浸漬於洗淨劑組成物中來洗淨基板。

此外，亦可使用除去膠帶等來洗淨加工後之半導體基板等之表面。

作為基板洗淨之一例，在第 6A 步驟後，可進行洗淨加工後之半導體基板的第 7A 步驟。

用於洗淨之洗淨劑組成物，可列舉如下。

【0243】 洗淨劑組成物通常係含有溶劑。

溶劑可列舉例如：內酯類、酮類、多元醇類、具有酯鍵之化合物、多元醇類之衍生物、環式醚類、酯類、芳香族系有機溶劑等。

內酯類可列舉例如 γ -丁內酯等。

酮類可列舉例如：丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基正戊基酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等。

多元醇類可列舉例如：乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等。

具有酯鍵之化合物可列舉例如：乙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇單乙酸酯等。

多元醇類之衍生物可列舉例如：上述多元醇類或上述具有酯鍵之化合物的單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚等單烷基醚或單苯醚等之具有醚鍵之化合物。此等之中，理想為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單甲醚

(PGME)。

環式醚類可列舉例如二噁烷等。

酯類可列舉例如：乳酸甲酯、乳酸乙酯 (EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等。

芳香族系有機溶劑可列舉例如：苯甲醚、乙基苄基醚、甲苯基甲基醚、二苯醚、二苄基醚、苯乙醚、丁基苯基醚、乙苯、二乙苯、戊苯、異丙苯、甲苯、二甲苯、異丙基甲苯、對稱三甲苯等。

此等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

此等之中，理想為丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲醚 (PGME)、環己酮、乳酸乙酯 (EL)。

【0244】 此外，將 PGMEA 與極性溶劑混合而成之混合溶劑亦理想。其配合比 (質量比) 可考慮到 PGMEA 與極性溶劑的相溶性等而適宜決定，理想為 1：9～9：1 的範圍內，更理想為 2：8～8：2 的範圍內。

例如，配合 EL 作為極性溶劑之情形時，PGMEA：EL 的質量比理想為 1：9～9：1，更理想為 2：8～8：2。此外，配合 PGME 作為極性溶劑之情形時，PGMEA：PGME 的質量比理想為 1：9～9：1，更理想為 2：8～8：2，再更理想為 3：7～7：3。此外，配合 PGME 及環己酮作為極性溶劑之情形時，PGMEA：(PGME+環己酮) 的質量比理想為 1：9～9：1，更理想為 2：8～8：2，再更理想為 3：7～7：3。

【0245】 洗淨劑組成物可含鹽或不含鹽，基於使用積層體之半導體基板之加工時的通用性變高之觀點、及抑制成本之觀點，理想係不含鹽。

【0246】 作為洗淨劑組成物含鹽之情形時之一例，可列舉含有四級銨鹽

及溶劑之洗淨劑組成物。

四級銨鹽係由四級銨陽離子及陰離子構成，並且只要係用於此種用途則無特別限定。

典型而言，此種四級銨陽離子可列舉四(烴)銨陽離子。另一方面，與之相對之陰離子可列舉：氫氧根離子 (OH^-)；氟離子 (F^-)、氯離子 (Cl^-)、溴離子 (Br^-)、碘離子 (I^-) 等鹵素離子；四氟硼酸根離子 (BF_4^-)；六氟磷酸根離子 (PF_6^-) 等，但不限於此等。

【0247】 四級銨鹽理想為含鹵素之四級銨鹽，更理想為含氟之四級銨鹽。

四級銨鹽中，鹵素原子可包含在陽離子中，亦可包含在陰離子中，理想係包含在陰離子中。

【0248】 一理想態樣中，含氟之四級銨鹽係氟化四(烴)銨。

氟化四(烴)銨中烴基的具體例可列舉：碳原子數 1~20 的烷基、碳原子數 2~20 的烯基、碳原子數 2~20 的炔基、碳原子數 6~20 的芳基等。

一更理想態樣中，氟化四(烴)銨係包含氟化四烷銨。

氟化四烷銨的具體例可列舉：氟化四甲銨、氟化四乙銨、氟化四丙銨、氟化四丁銨（亦稱為四丁基氟化銨）等，但不限於此等。其中，理想為氟化四丁銨。

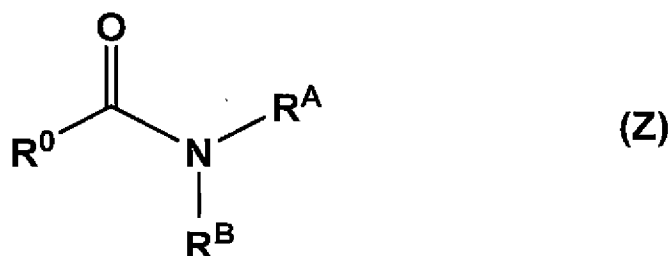
【0249】 氟化四(烴)銨等四級銨鹽亦可使用水合物。此外，氟化四(烴)銨等四級銨鹽可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

四級銨鹽的量，只要係可溶解於洗淨劑組成物中所含之溶劑，則無特別限制，相對於洗淨劑組成物，通常為 0.1~30 質量%。

【0250】 當洗淨劑組成物含鹽之情形時，所併用之溶劑只要係用於此種用途並且會使四級銨鹽等鹽溶解，則無特別限定，從再現性良好地獲得具優異洗淨性之洗淨劑組成物之觀點、使四級銨鹽等鹽良好地溶解並獲得均一性優異的洗淨劑組成物之觀點等而言，理想係洗淨劑組成物中含有一種或兩種以上的醯胺系溶劑。

【0251】 醯胺系溶劑之一理想例可列舉由式 (Z) 表示之醯胺衍生物。

〔化 30〕



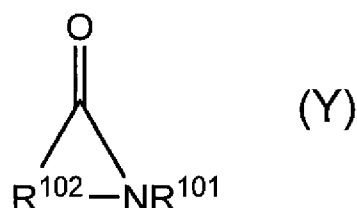
【0252】 式中， R^0 表示乙基、丙基或異丙基，理想為乙基、異丙基，更理想為乙基。 R^A 及 R^B 各自獨立表示碳原子數 1~4 的烷基。碳原子數 1~4 的烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一種，具體而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基等。此等之中， R^A 及 R^B 理想為甲基或乙基，更理想係皆為甲基或乙基，更加理想係皆為甲基。

【0253】 由式 (Z) 表示之醯胺衍生物可列舉：N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二乙基丙醯胺、N-乙基-N-甲基丙醯胺、N,N-二甲基丁醯胺、N,N-二乙基丁醯胺、N-乙基-N-甲基丁醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、N,N-二乙基異丁醯胺、N-乙基-N-甲基異丁醯胺等。此等之中，尤其，理想為 N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺，更理想為 N,N-二甲基丙醯胺。

【0254】 由式（Z）表示之醯胺衍生物，係可藉由所對應之羧酸酯與胺的取代反應來進行合成，亦可使用市售品。

【0255】 理想的醯胺系溶劑之另一例可列舉由式（Y）表示之內醯胺化合物。

〔化 31〕



【0256】 式（Y）中， R^{101} 表示氫原子或碳原子數 1~6 的烷基， R^{102} 表示碳原子數 1~6 的伸烷基。碳原子數 1~6 的烷基的具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基等；碳原子數 1~6 的伸烷基的具體例可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等，但不限於此等。

【0257】 由式（Y）表示之內醯胺化合物的具體例可列舉： α -內醯胺化合物、 β -內醯胺化合物、 γ -內醯胺化合物、 δ -內醯胺化合物等，此等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0258】 一理想態樣中，由式（Y）表示之內醯胺化合物係包含 1-烷基-2-吡咯烷酮（N-烷基- γ -丁內醯胺）；一更理想態樣中，係包含 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或 N-乙基吡咯烷酮（NEP）；一更加理想態樣中，係包含 N-甲基吡咯烷酮（NMP）。

【0259】 又，本發明中所使用之洗淨劑組成物亦可含有水作為溶劑，但從避免基板腐蝕等觀點等而言，通常，僅有意使用有機溶劑作為溶劑。又，此情形下，並非連洗淨劑組成物中含有鹽的水合水及有機溶劑中所含之微量的水

之情形皆予以否定。本發明中所使用之洗淨劑組成物的含水量通常為 5 質量% 以下。

【0260】 與本發明之加工後之半導體基板之製造方法中上述步驟相關之構成要素及方法要素，只要在不脫離本發明要旨之範圍內，可進行各種變更。

本發明之加工後之半導體基板之製造方法亦可包含上述步驟以外的步驟。

【0261】 本發明之剝離方法之一例，當本發明之積層體之半導體基板或支撐基板具透光性之情形時，係藉由從半導體基板側或支撐基板側對剝離劑層照射光來使積層體之半導體基板與支撐基板分離。

本發明之積層體之一例中，半導體基板與支撐基板係藉由接著劑層及剝離劑層而可適當剝離地暫時接著，因此，例如當支撐基板具透光性之情形時，藉由從積層體之支撐基板側對剝離劑層照射光，可容易地將半導體基板與支撐基板分離。剝離通常係在對積層體之半導體基板進行加工之後實施。

【0262】 利用圖 7A～圖 7D 來說明第三實施態樣之一例。此一例係製造經薄化之半導體基板之一例。

首先，準備積層體（圖 7A）。此積層體係與圖 1 及圖 3B 所示之積層體為相同的積層體。

接下來，使用研磨裝置（未圖示）對與半導體基板 1 之接著劑層 2 相接之面相反側之面進行研磨，以將半導體基板 1 薄化（圖 7B）。又，亦可對經薄化之半導體基板 1 施予貫穿電極之形成等。

接下來，使用剝離裝置（未圖示）將經薄化之半導體基板 1 與支撐基板 4 分離（圖 7C）。

如此一來，可獲得經薄化之半導體基板 1（圖 7D）。

於此，經薄化之半導體基板 1 上可能會有接著劑層 2 的殘渣殘留。因此，理想係使用洗淨劑組成物來洗淨經薄化之半導體基板 1，以從半導體基板 1 上去除接著劑層 2 的殘渣。

【0263】 <第四實施態樣>

本發明之加工後之電子裝置層之製造方法係包含下述第 5B 步驟及下述第 6B 步驟。加工後之電子裝置層之製造方法亦可進一步包含下述第 7B 步驟。

於此，第 5B 步驟係對上述<第二實施態樣>欄目中所記載之積層體之電子裝置層進行加工之步驟。

此外，第 6B 步驟係將藉由第 5B 步驟所加工之電子裝置層與支撐基板分離之步驟。

此外，第 7B 步驟係在第 6B 步驟之後將加工後之電子裝置層洗淨之步驟。

以下，將利用圖 8A～圖 8F 來說明第四實施型態之具體例。

【0264】 第 5B 步驟中，對電子裝置層施予之加工可列舉例如研削步驟及配線層形成步驟等。

【0265】 <<研削步驟>>

研削步驟，係對電子裝置層 26 中密封樹脂 25 之層之樹脂部分進行研削以使半導體晶片基板 21 的一部分露出之步驟。

密封樹脂部分之研削，例如如圖 8B 所示，係削去圖 8A 所示之積層體之密封樹脂 25 之層，直至其與半導體晶片基板 21 成為大致相同的厚度。又，圖 8A 所示之積層體係與圖 4 及圖 6C 所示之積層體為相同的積層體。

【0266】 <<配線層形成步驟>>

配線層形成步驟，係於上述研削步驟之後在已露出之半導體晶片基板 21 上

形成配線層之步驟。

圖 8C 中，在由半導體晶片基板 21 及密封樹脂 25 之層所成之電子裝置層 26 上形成配線層 28。

配線層 28，亦稱為 RDL (Redistribution Layer：再配線層)，係構成與基板連接之配線之薄膜的配線體，並可具有單層或複數層結構。配線層，係可在介電質（氧化矽 (SiO_x)、感光性環氧樹脂等感光性樹脂等）之間藉由導體（例如鋁、銅、鈦、鎳、金及銀等金屬以及銀-錫合金等合金）形成配線，但不限於此。

形成配線層 28 之方法可列舉例如以下方法。

首先，在密封樹脂 25 之層上形成氧化矽 (SiO_x)、感光性樹脂等之介電質層。由氧化矽所成之介電質層，係可藉由例如濺鍍法、真空蒸鍍法等形式。由感光性樹脂所成之介電質層，係可藉由例如旋轉塗布、浸漬、輥式刮刀、噴塗、狹縫塗布等方法，在密封樹脂 25 之層上塗布感光性樹脂而形成。

接著，在介電質層上藉由金屬等導體形成配線。形成配線之方法例如可使用微影（光阻微影）等微影處理、蝕刻處理等習知半導體製程手法。此種微影處理可列舉例如使用正型光阻材料之微影處理、使用負型光阻材料之微影處理。

第四實施型態之積層體之製造方法中，可進一步在配線層 28 上形成凸塊或安裝元件。在配線層 28 上安裝元件，例如可使用貼片機等進行。

第四實施型態之積層體可以是基於扇外型技術之過程中所製作之積層體，其係將設於半導體晶片基板之端子安裝在延伸至晶片範圍外之配線層。

【0267】 第 6B 步驟中，將電子裝置層與支撐基板分離（剝離）之方法可

列舉：藉由具銳部之機材進行之機械剝離、在支撐體與電子裝置層之間撕揭之剝離等，但不限於此等。

積層體具有剝離劑層之情形，例如，藉由從支撐基板側對剝離劑層照射光，如上所述，剝離劑層會發生變質（例如剝離劑層分離或分解），隨後，例如將任一基板拉起，即可容易地將電子裝置層與支撐基板分離。

【0268】 圖 8D～圖 8E 係用以說明積層體之分離方法的概略斷面圖，圖 8F 係用以說明積層體之分離後之洗淨方法的概略斷面圖。根據圖 8D～圖 8F，可說明半導體封裝（電子零件）之製造方法之一實施態樣。

將積層體分離之步驟，如圖 8D 及圖 8E 所示，係使用剝離裝置（未圖式）將電子裝置層 26 與支撐基板 24 分離之步驟。

【0269】 可向已分離之電子裝置層及支撐基板中至少任一者之表面噴塗洗淨劑組成物、或者將已分離之電子裝置層或支撐基板浸漬於洗淨劑組成物中來洗淨基板。

此外，亦可使用除去膠帶等來洗淨加工後之電子裝置層等的表面。

例如，圖 8E 中，在分離步驟之後，接著劑層 22 會附著於電子裝置層 26 上，但可使用酸或鹼等洗淨劑組成物將接著劑層 22 分解，藉此除去接著劑層 22。藉由除去接著劑層，可適當獲得如圖 8F 所示之加工後之電子裝置層（電子零件）。

【0270】 與本發明之加工後之電子裝置層之製造方法中上述步驟相關之構成要素及方法要素，只要在不脫離本發明要旨之範圍內，可進行各種變更。

本發明之加工後之電子裝置層之製造方法亦可包含上述步驟以外的步驟。

〔實施例〕

【0271】 以下，將列舉實施例來更具體說明本發明，但本發明不限於下述實施例。又，所使用之裝置如下。

【0272】 〔裝置〕

- (1) 攪拌機 A：新基股份有限公司製自轉公轉攪拌機 ARE-500
- (2) 攪拌機 B：As One 股份有限公司攪拌轉子 VMR-5R
- (3) 攪拌機 C：新東科學股份有限公司三一攪拌機 (Three-One Motor) BLW-600
- (4) 旋轉塗布裝置：APOGEE 股份有限公司製塗布機
- (5) 複數黏度測定：安東帕股份有限公司製流變儀 MCR-302

【0273】 〔1〕接著劑組成物之調製

〔實施例 1-1〕

於 100mL 帶蓋玻璃容器中，加入乙炔基對甲苯基矽（東京化成工業股份有限公司製）0.05g 及丙二醇單甲醚乙酸酯 0.10g，用攪拌機 A 攪拌 5 分鐘後，加入含乙烯基之 MQ 樹脂（瓦克化學公司製）的對薄荷烷溶液（濃度 81.4 質量 %）8.54g、及黏度 100mPa·s 的含 SiH 基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）1.16g，用攪拌機 A 攪拌 5 分鐘，獲得混合物（I）。

將鉑觸媒（瓦克化學公司製）0.02g 及黏度 200mPa·s 的含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）3.66g 用攪拌機 B 終夜攪拌，獲得混合物（II）。

將混合物（II）中的 1.84g 加入混合物（I）中，用攪拌機 A 攪拌 5 分鐘，獲得混合物（III）。

最後，用尼龍過濾器 300 網目過濾所獲得之混合物 (III)，獲得接著劑組成物。

【0274】 〔比較例 1-1〕

於 100mL 帶蓋玻璃容器中，加入 2-(炔丙氧基)苯甲醛（東京化成工業股份有限公司製）0.05g 及丙二醇單甲醚乙酸酯 0.10g，用攪拌機 A 攪拌 5 分鐘後，加入含乙烯基之 MQ 樹脂（瓦克化學公司製）的對薄荷烷溶液（濃度 81.4 質量 %）8.54g、及黏度 100mPa·s 的含 SiH 基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）1.16g，用攪拌機 A 攪拌 5 分鐘，獲得混合物 (I)。

將鉑觸媒（瓦克化學公司製）0.02g 及黏度 200mPa·s 的含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）3.66g 用攪拌機 B 終夜攪拌，獲得混合物 (II)。

將混合物 (II) 中的 1.84g 加入混合物 (I) 中，用攪拌機 A 攪拌 5 分鐘，獲得混合物 (III)。

最後，用尼龍過濾器 300 網目過濾所獲得之混合物 (III)，獲得接著劑組成物。

【0275】 〔比較例 1-2〕

於 5000mL 帶蓋玻璃容器中，加入含乙烯基之 MQ 樹脂（瓦克化學公司製）的對薄荷烷溶液（濃度 81.4 質量 %）601.8g、黏度 100mPa·s 的含 SiH 基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）81.1g、及黏度 200mPa·s 的含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）115.9g，用攪拌機 C 攪拌至均勻為止，獲得溶液。

接下來，在 70°C 減壓下，將所製作之溶液攪拌至固體成分濃度達

94.4wt%，獲得混合物（I）。

將 1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇（東京化成工業股份有限公司製）2.6g、1-乙炔基-1-環己醇（瓦克化學公司製）2.6g、及對薄荷烷 16.6g 用攪拌機 A 攪拌 5 分鐘，獲得混合物（II）。

將混合物（II）中的 3.5g 加入混合物（I）中，用攪拌機 C 攪拌至均勻為止，獲得混合物（III）。

將鉑觸媒（瓦克化學公司製）1.1g 及黏度 200mPa·s 的含乙烯基之直鏈狀聚二甲基矽氧烷（瓦克化學公司製）19.3g 用攪拌機 B 終夜攪拌，獲得混合物（IV）。

將混合物（IV）中的 13.6g 加入混合物（III）中，用攪拌機 C 攪拌至均勻為止，獲得混合物（V）。

最後，用尼龍過濾器 300 網目過濾所獲得之混合物（V），獲得接著劑組成物。

【0276】〔2〕保存穩定性評價

〔流動性〕

實施例 1-1、比較例 1-1 及比較例 1-2 中所獲得之接著劑組成物各自在 23°C 下保管一定期間，並且每一定期間用目視確認溶液的流動性，從而評價溶液的保存穩定性。各保管期間的評價結果示於表 1。

又，在表 1 中，流動性未觀察到變化之情形標記為「○」，觀察到變化之情形標記為「×」。此外，未取得的資料標記為「—」。

【0277】〔塗布膜厚變化〕

此外，用旋轉塗布將保管期間為 0 天的接著劑組成物在膜厚約 60μm 的旋轉

條件（以下稱為旋轉條件 A）下塗布於 4cm 見方的矽晶圓上，並在 120°C下加熱 1.5 分鐘及在 200°C下加熱 1 分鐘，藉此形成膜並確認其膜厚。

用旋轉塗布將保管期間為 3 天、11 天、21 天或 28 天的接著劑組成物在旋轉條件 A 下進行塗布，並在 120°C下加熱 1.5 分鐘及在 200°C下加熱 1 分鐘，藉此形成膜並確認其膜厚。

各保管期間的膜厚評價結果示於表 2。

【0278】 如表 1 及表 2 所示，可確認到：實施例 1-1 及比較例 1-2 中所獲得之接著劑組成物之黏度，即使在 23°C下保管 28 天後，流動性及膜厚都無明顯的變化而可保存。另一方面，如表 1 所示，可確認到：比較例 1-1 中所獲得之接著劑組成物，在組成物調製後，即使在 23°C下保管，3 天後便會固化並變質。又，比較例 1-1 中所獲得之接著劑組成物，在 23°C下保管 3 天後會固化，而無法進行旋轉塗布，因此表 2 中保管 3 天以後的評價結果為無法測定。

【0279】 [表 1]

	藉由目視確認流動性				
保管期間(天)	0	3	11	21	28
實施例1-1	○	○	○	○	○
比較例1-1	○	×	×	×	×
比較例1-2	○	—	—	—	○

【0280】 [表 2]

	膜厚(μm)				
保管期間(天)	0	3	11	21	28
實施例1-1	56	56	56	58	58
比較例1-1	57	無法旋轉塗布	—	—	—
比較例1-2	59	—	—	—	58

【0281】 如此一來，可確認到：本發明之接著劑組成物會表現良好的保存穩定性。另一方面，已添加現有的反應抑制劑之比較例 1-2 亦與實施例 1-1 同

樣地表現良好的保存穩定性。

又，實施例 1-1 中，將乙炔基對甲苯基砒更改為甲基對甲苯基砒之情形，在製作接著劑組成物後立即硬化。

【0282】〔3〕硬化溫度評價

用旋轉塗布將實施例 1-1 及比較例 1-2 中所獲得之接著劑組成物各自塗布於 100mm 的矽晶圓上，並在 120℃下加熱 1.5 分鐘（前加熱處理），藉此在晶圓的電路面上形成約 60μm 厚的接著劑塗布層。從所獲得之帶膜晶圓上回收膜，並使用流變儀實施複數黏度的測定。110℃至 170℃範圍內每個溫度的複數黏度之測定結果示於表 3。

【0283】〔表 3〕

溫度(℃)	複數黏度(Pa·s)	
	實施例1-1	比較例1-2
110	16.0	31
120	9.4	25
130	6.1	150000
140	4.2	400000
150	3.0	500000
160	780	570000
170	37000	630000

【0284】如表 3 所示，實施例 1-1 中所獲得之接著劑組成物，隨著溫度升高，從 160℃開始黏度上升，確認到交聯的進行。另一方面，比較例 1-2 中所獲得之接著劑組成物係從 130℃開始黏度上升。由此結果可確認到：相較於現有的反應抑制劑，本發明之接著劑組成物係可提高硬化開始溫度。

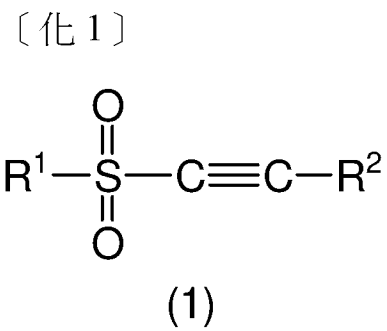
【符號說明】

【0285】

- 1:半導體基板
- 2:接著劑層
- 2a:接著劑塗布層
- 3:剝離劑層
- 4:支撐基板
- 21:半導體晶片基板
- 22:接著劑層
- 22':接著劑塗布層
- 23:剝離劑層
- 24:支撐基板
- 25:密封樹脂
- 26:電子裝置層
- 28:配線層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種接著劑組成物，其係藉由矽氫化反應而硬化，且含有鉑族金屬系觸媒及由下述式（1）表示之化合物：



（式（1）中，R¹及 R²各自獨立表示一價基團）。

【請求項2】如請求項 1 所述之接著劑組成物，其中，該式（1）中的 R¹表示碳原子數 1～20 的有機基。

【請求項3】如請求項 1 所述之接著劑組成物，其中，該式（1）中的 R²表示氫原子、鹵素原子或碳原子數 1～20 的有機基。

【請求項4】如請求項 1 所述之接著劑組成物，其中進一步含有具有與矽原子鍵結之碳原子數 2～40 的烯基之成分（A-1）、及具有 Si-H 基之成分（A-2）。

【請求項5】如請求項 4 所述之接著劑組成物，其中，該成分（A-1）係含有具有與矽原子鍵結之碳原子數 2～40 的烯基之聚有機矽氧烷（a1）。

【請求項6】如請求項 4 所述之接著劑組成物，其中，該成分（A-2）係含有具有 Si-H 基之聚有機矽氧烷。

【請求項7】一種積層體，其係具有：

半導體基板或電子裝置層、

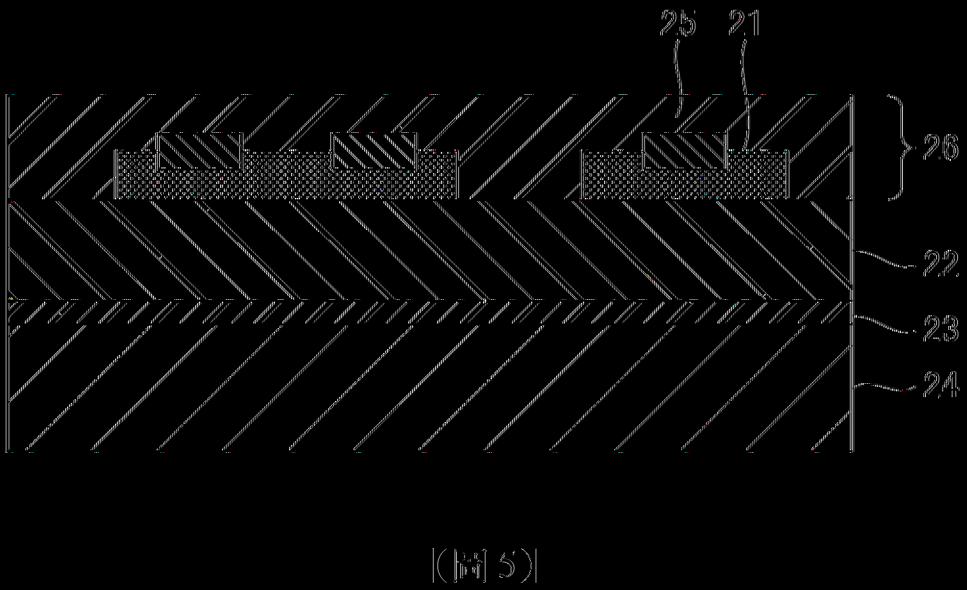
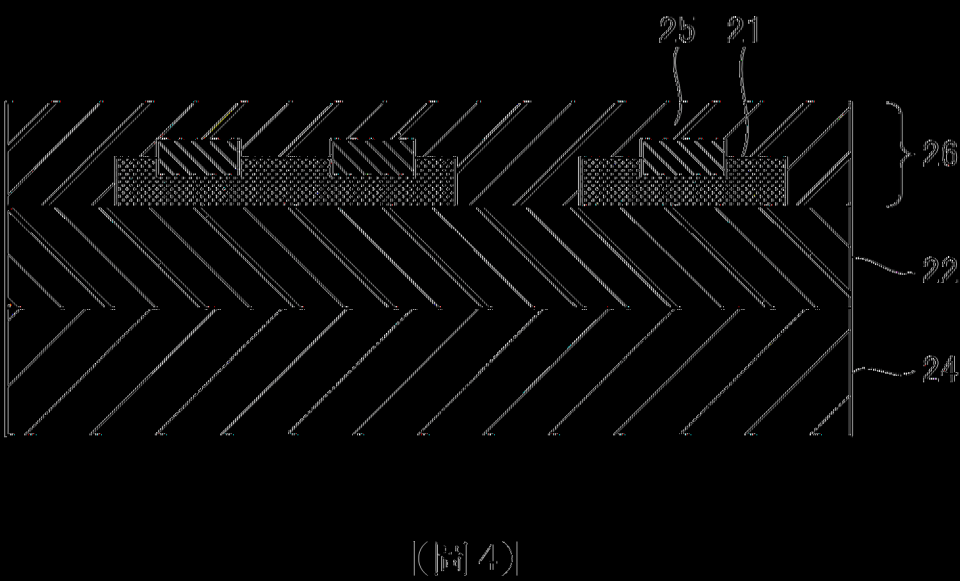
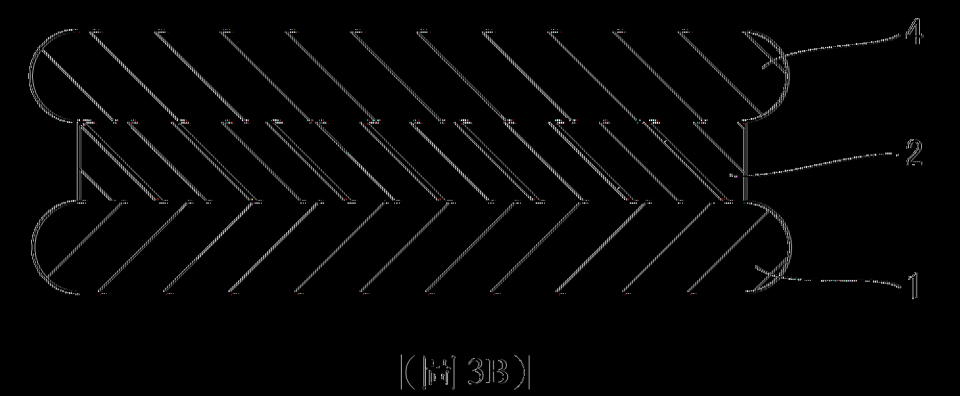
透光性的支撐基板、及

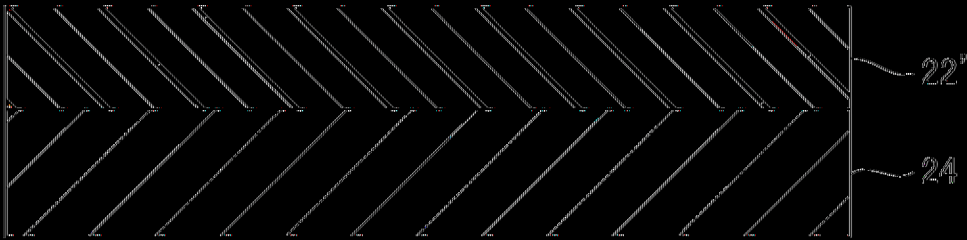
設於該半導體基板或該電子裝置層與該支撐基板之間之接著劑層；且

該接著劑層，係由如請求項 1 至 6 中任一項所述之接著劑組成物所形成。

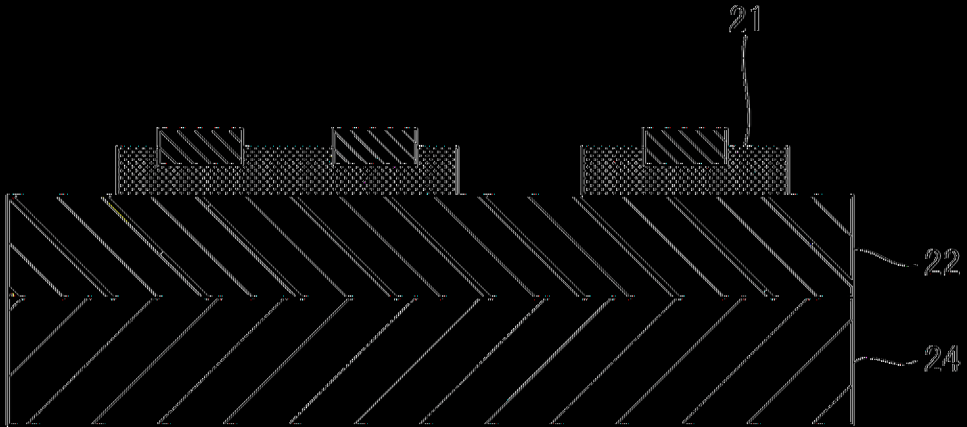
【請求項8】如請求項 7 所述之積層體，其中具有設於該半導體基板或該電子裝置層與該支撐基板之間之剝離劑層。

【請求項9】一種加工後之半導體基板或電子裝置層之製造方法，其係包含：
第5A步驟，對如請求項7所述之積層體之該半導體基板進行加工；或第5B步驟，對如請求項7所述之積層體之該電子裝置層進行加工；及
第6A步驟，將經該第5A步驟加工之該半導體基板與該支撐基板分離；或第6B步驟，將經該第5B步驟加工之該電子裝置層與該支撐基板分離。

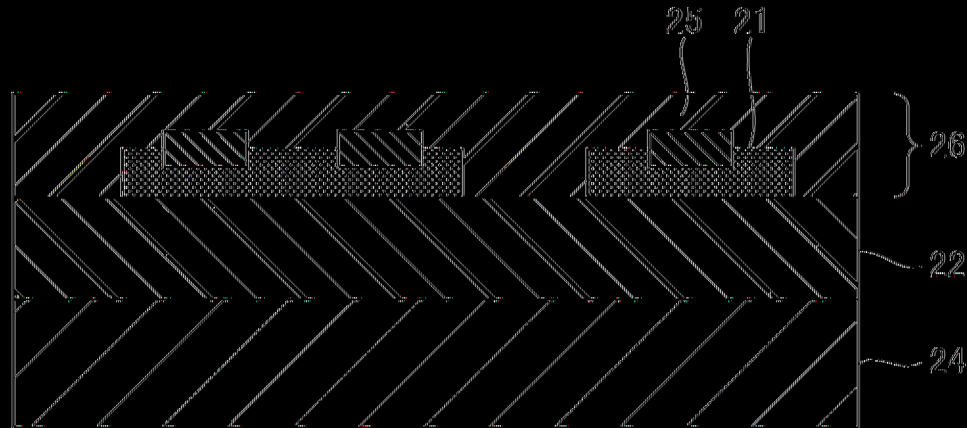




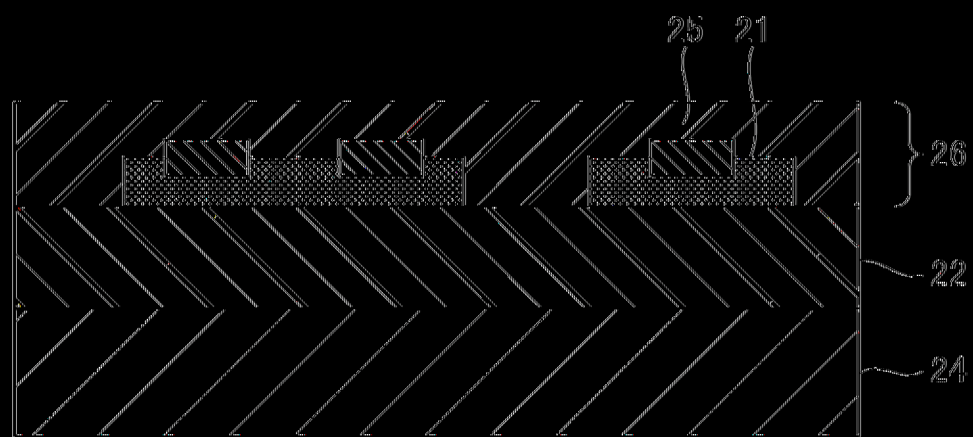
|(圖 6A)|



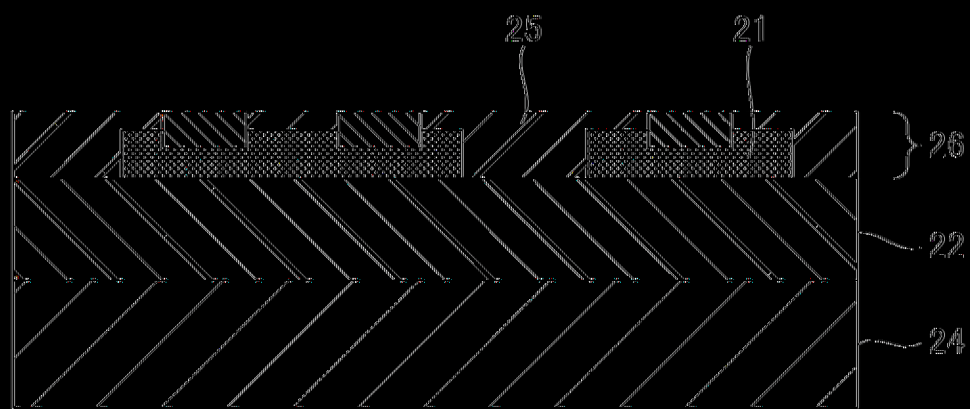
|(圖 6B)|



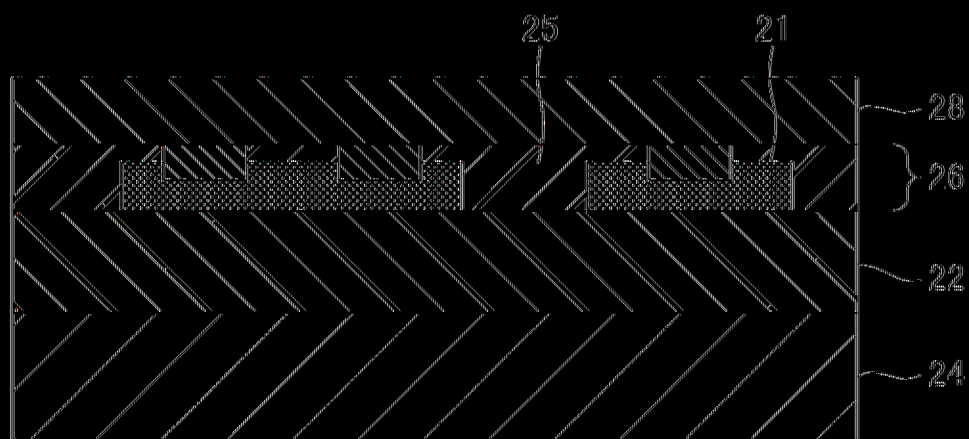
|(圖 6C)|



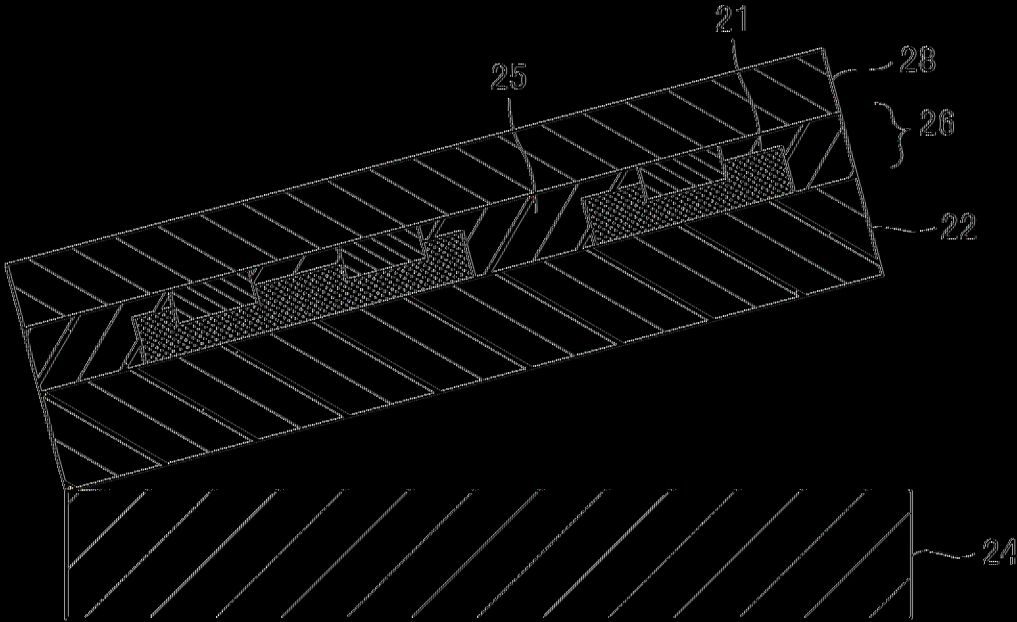
[(同) 8A]



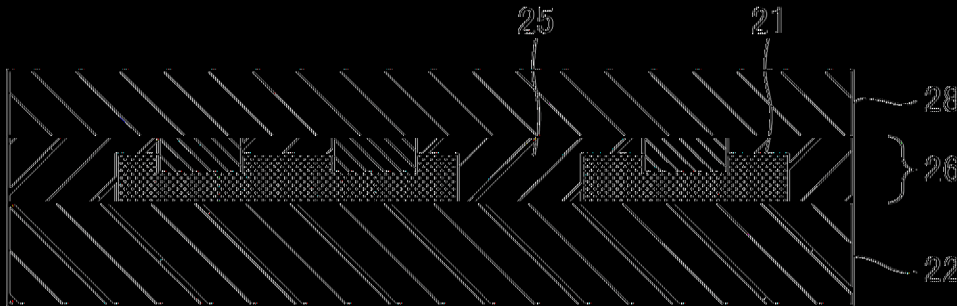
[(同) 8B]



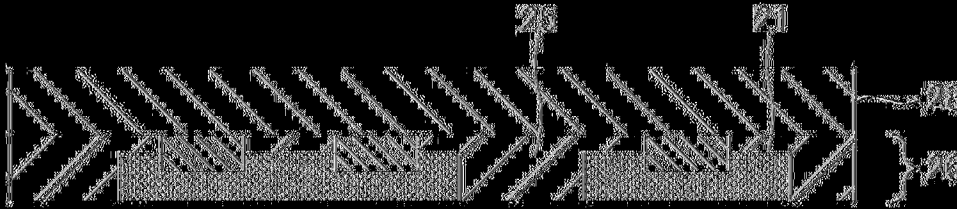
[(同) 8C]



[(同) 8D]



[(同) 8E]



[(同) 8F]