



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0121359
 (43) 공개일자 2012년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 77/04 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
 C09J 183/04 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0043046
 (22) 출원일자 2012년04월25일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-098324 2011년04월26일 일본(JP)

(71) 출원인
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 오페마치 2쥬메 6방 1고
 (72) 발명자
 후루야, 마사히로
 일본 군마켄 안나까시 마쯔이다마찌 히토미 1반지
 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
 시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
 야스다, 히로유키
 일본 군마켄 안나까시 마쯔이다마찌 히토미 1반지
 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
 시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장수길, 박보현, 김성완

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **오르가노폴리실록산, 오르가노폴리실록산을 포함하는 가접착제 조성물 및 그것을 사용한 박형 웨이퍼의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 비극성 유기 용제에는 가용이고, 단시간에 박리하는 것이 가능하고, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용이고, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 하는 때에 박리되지 않는 오르가노폴리실록산을 제공하는 것을 목적으로 한다.

하기 (I) 내지 (III)으로 표시되는 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산.

(I) R¹SiO_{3/2}로 표시되는 실록산 단위(T 단위):40 내지 99몰%

(II) R²R³SiO_{2/2}로 표시되는 실록산 단위(D 단위):59몰% 이하

(III) R⁴R⁵R⁶SiO_{1/2}로 표시되는 실록산 단위(M 단위):1 내지 30몰%

(72) 발명자

다가미, 쇼헤이

일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1반지
10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내

스고, 미찌히로

일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1반지
10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내

가또, 히데또

일본 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토미 1반지
10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

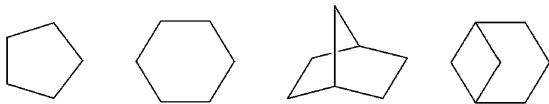
하기 (I) 내지 (III)으로 표시되는 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산.

(I) $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(T 단위): 40 내지 99몰%

(II) $R^2R^3SiO_{2/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(D 단위): 59몰% 이하

(III) $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(M 단위): 1 내지 30몰%

(상기 R^1 내지 R^6 은 1가의 유기기 또는 수소 원자이고, 상기 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 40몰% 이상은 탄소수 3 내지 20의 비방향족 포화 탄화수소기이며, 상기 R^1 내지 R^3 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 30몰% 이상은 동일하거나 또는 상이한 탄소수 5 내지 7의 하기 환상 구조를 포함하는 비방향족 포화 탄화수소기이며, 상기 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 비방향족 포화 탄화수소기 이외는, 동일하거나 또는 상이한 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 7의 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기 임)



청구항 2

제1항에 기재된 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산 중, 상기 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 2 내지 30몰%가 탄소수 2 내지 7의 알케닐기인 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)과, 하기 평균 조성식(1)으로 표시되고 1 분자 중에 적어도 2개의 SiH기를 갖는 히드로실릴기 함유 화합물로서, 상기 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)의 총 알케닐기에 대하여 총 SiH기가 0.4 내지 1.0배가 되는 양의 히드로실릴기 함유 화합물(A2)을, 백금족 금속계 촉매의 존재 하에서 히드로실릴화 반응시킨 것임을 특징으로 하는 오르가노폴리실록산.

<평균 조성식 1>

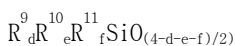


(식 중, R^7 은 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이며, R^8 은 2가의 유기기이며, a, b 및 c는 $0 < a \leq 2.5$, $0 \leq b \leq 1$, $0.75 \leq a+b \leq 2.5$, $0.005 \leq c \leq 1$, 및 $0.8 \leq a+b+c \leq 4$ 을 만족시키는 양수임)

청구항 3

제1항에 기재된 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산 중, 상기 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 2 내지 20몰%가 수소 원자인 히드로실릴기 함유 오르가노폴리실록산(A3)과, 하기 평균 조성식(2)으로 표시되고 1 분자 중에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 알케닐기 함유 화합물로서, 상기 히드로실릴기 함유 오르가노폴리실록산(A3)의 총 SiH기에 대하여 총 알케닐기가 1.0 내지 2.5배가 되는 양의 상기 알케닐기 함유 화합물(A4)을, 백금족 금속계 촉매의 존재 하에서 히드로실릴화 반응시킨 것임을 특징으로 하는 오르가노폴리실록산.

<평균 조성식 2>

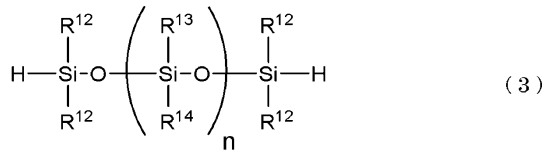


(식 중, R⁹는 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이며, R¹⁰은 2가의 유기기이고, R¹¹은 탄소수 2 내지 6의 알케닐기이고, d, e, f는 0<d≤2, 0≤e≤1, 0.75≤d+e≤3, 0.01≤f≤1, 및 0.8≤d+e+f≤4를 만족시키는 양수임)

청구항 4

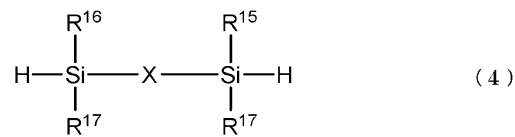
제2항에 있어서, 상기 히드로실릴기 함유 화합물(A2)은 하기 화학식(3)으로 표시되는 양 말단에 SiH기를 함유하는 오르가노히드로켄폴리실록산, 또는 하기 화학식(4)으로 표시되는 양 말단에 SiH기를 함유하는 비스 실릴 화합물인 것을 특징으로 하는 오르가노폴리실록산.

<화학식 3>



(식 중, n은 0 내지 400의 양수이며, R¹² 내지 R¹⁴는 동일하거나 또는 상이한 치환 또는 비치환의 1가의 유기기임)

<화학식 4>



(식 중, R¹⁵ 내지 R¹⁷은 동일하거나 또는 상이한 치환 또는 비치환의 1가의 유기기이고, X는 2가의 유기기임)

청구항 5

(A) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 오르가노폴리실록산과, (B) 유기 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 가접착제 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 (B) 유기 용제는 비점이 120 내지 240℃인 탄화수소 용제인 것을 특징으로 하는 가접착제 조성물.

청구항 7

회로 형성면 및 회로 비형성면을 갖는 웨이퍼를 지지 기관과 접합해서 연마 함으로써 박형 웨이퍼를 제조하는 방법으로서,

상기 회로 형성면 상 및 / 또는 상기 지지 기관 상에, 제5항에 기재된 가접착제 조성물에 의해 접착층을 형성하고, 상기 접착층을 통해 상기 웨이퍼와 상기 지지 기관을 접합하는 접합 공정,

상기 지지 기관을 접합한 웨이퍼의 상기 회로 비형성면을 연삭하는 연삭 공정,

상기 연삭 후의 웨이퍼를 상기 접착층에서 상기 지지 기관으로부터 박리하는 박리 공정, 및

상기 박리한 웨이퍼의 회로 형성면에 잔존하는 상기 접착층을 제거하는 제거 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 박형 웨이퍼의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 오르가노폴리실록산, 이 오르가노폴리실록산을 포함하는 가접착제 조성물 및 그것을 이용한 박형 웨이퍼의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 3차원 반도체 실장은 더 한층의 고밀도, 대용량화를 실현하기 위해서 필수가 되어 오고 있다. 3차원 반도체 실장 기술이란, 1개의 반도체 칩을 박형화하고, 또한 이것을 실리콘 관통 전극(TSV; through silicon via)을 따라서 결선하면서 다층 적층해 가는 반도체 제작 기술이다. 이것을 실현하기 위해서는, 반도체 회로를 형성한 기판을 이면 연삭에 의해 박형화하고, 이면에 TSV를 더 포함하는 전극 등을 형성하는 전극 형성 공정이 필요하다. 종래, 전극 형성 공정 전의 실리콘 기판의 이면 연삭 공정에서는 연삭면의 반대측에 보호 테이프를 붙여, 연삭시의 웨이퍼 파손을 방지하고 있다. 그러나, 이 테이프는 유기 수지 필름을 기재에 사용하고 있고, 유연성이 있는 반면, 강도나 내열성이 불충분해서, 이면으로의 배선층 형성 공정을 행하기에는 적합하지 않다.
- [0003] 그래서 반도체 기판을 실리콘, 유리 등의 지지 기판에 접착제를 통해 접합 함으로써, 이면 연삭 공정, 이면 전극 형성 공정에 충분히 견딜 수 있는 시스템이 제안되어 있다. 이 때에 중요한 것이 양 기판을 접합할 때의 접착제이다. 이 접착제에는 기판을 간극 없이 접합할 수 있는 접착성과, 후의 공정에 견딜 수 있을 정도의 충분한 내구성이 필요하고, 마지막에 박형 웨이퍼를 지지 기판으로부터 간편하게 박리할 수 있는 것이 더 필요하다. 이와 같이, 마지막에 박리하기 때문에 이 접착제를 가접착제로 칭하기로 한다.
- [0004] 지금까지 공지된 가접착제와 그 박리 방법으로서, 광흡수성 물질을 포함하는 접착제에 고강도의 광을 조사하고, 접착제층을 분해함으로써 지지 기판으로부터 접착제층을 박리하는 기술(특허문헌 1), 및 탄화수소계의 열용융성의 화합물을 접착제로 사용하여 가열 용융 상태에서 접합?박리를 행하는 기술(특허문헌 2)이 제안되어 있다. 전자는 레이저 등의 고가인 장치가 필요하고, 또한 기판 1장당 처리 시간이 길어지는 등의 문제가 있었다. 또한 후자는 가열만으로 제어하기 때문에 간편한 반면, 200 ℃를 초과하는 고온에서의 열 안정성이 불충분하고, 공정의 적용 범위는 좁았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-64040호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2006-328104호 공보
- (특허문헌 0003) 미국 특허 7541264호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 또한, 3차원 반도체 실장 기술을 실현하기 위해 실리콘 접착제를 가접착제층에 이용하는 기술이 제안되어 있다(특허문헌 3). 이것은 기판끼리를 부가 경화형 실리콘 접착제를 사용해서 접합하고, 박리 시에는 실리콘 수지를 용해 또는 분해하는 약제에 침지하여 양 기판을 분리하는 것이다. 이 때문에 박리에 매우 장시간을 요하고, 실제의 제조 공정으로의 적용은 곤란하다.
- [0007] 한편, 이들 가접착제는, 박리한 후에는 불필요하기 때문에, 유기 용제로 세정, 제거할 필요가 있고, 세정용 유기 용제에 용이하게 용해되어야만 한다. 그러나, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때에 사용되는 유기 용제에 대해서는 난용인 것이 요구되고 있다. 이러한 유기 용제에 대한 용해성을 조절하는 것은 본 용도에 있어서는 대단히 중요한 특성이다.
- [0008] 종래의 오르가노폴리실록산에 사용되는 유기기, 즉 메틸기, 페닐기를 주로 갖는 것은, 아세톤이나 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), N-메틸피롤리돈 등의 극성 유기 용제에 대해 높은 용해성을 갖는 경우가 많고, 상기의 용도에서는 개량이 필요했다.
- [0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로서, 접착성, 내열성이 우수한데다가 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용인 오르가노폴리실록산을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명의 오르가노폴리실록산을 포함하는 가접착제 조성물로서, 단시간에 지지 기판으로부터 박리하는 것이 가능하고, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거할 때에 박리되지 않는 가접착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 상기 가접착제 조성물을 사용한 박형 웨이퍼의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다

과제의 해결 수단

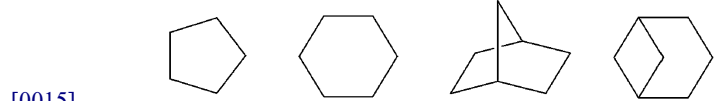
[0010] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에서는, 하기 (I) 내지 (III)으로 표시되는 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산을 제공한다.

[0011] (I) $R^1SiO_{3/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(T 단위): 40 내지 99몰%

[0012] (II) $R^2R^3SiO_{2/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(D 단위): 59몰% 이하

[0013] (III) $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(M 단위): 1 내지 30몰%

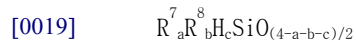
[0014] (상기 R^1 내지 R^6 은 1가의 유기기 또는 수소 원자이고, 상기 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 40몰% 이상은 탄소수 3 내지 20의 비방향족 포화 탄화수소기이며, 상기 R^1 내지 R^3 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 30몰% 이상은 동일하거나 또는 상이하고, 탄소수 5 내지 7의 하기 환상 구조를 포함하는 비방향족 포화 탄화수소기이며, 상기 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 비방향족 포화 탄화수소기 이외는, 동일하거나 또는 상이한 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 7의 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기임)



[0016] 이와 같이, 오르가노폴리실록산의 유기기를 비방향족 포화 탄화수소기로 함으로써, 접착성, 내열성이 우수한 데다가, 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용이 된다. 즉, T, D, M 단위의 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 40몰% 이상은 탄소수 3 내지 20의 비방향족 포화 탄화수소기로 하고, 상기 R^1 내지 R^3 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 30몰% 이상은 동일하거나 또는 상이한 탄소수 5 내지 7의 상기 환상 구조를 포함하는 비방향족 포화 탄화수소기로 하고, 상기 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 비방향족 포화 탄화수소기 이외는, 동일하거나 또는 상이한 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 7의 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기로 함으로써, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때에 사용되는 극성 유기 용제에는 난용이고, 박리 시에 사용하는 헥산, 옥탄, 이소도데칸 등의 비극성 탄화수소 용제에는 가용인 오르가노폴리실록산이 된다.

[0017] 또한, 상기 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산 중, R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 2 내지 30몰%가 탄소수 2 내지 7의 알케닐기인 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)과, 하기 평균 조성식(1)으로 표시되고 1 분자 중에 적어도 2개의 SiH기를 갖는 히드로실릴기 함유 화합물로서, 상기 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)의 총 알케닐기에 대해 총 SiH기가 0.4 내지 1.0배가 되는 양의 히드로실릴기 함유 화합물(A2)을, 백금족 금속계 촉매의 존재 하에서 히드로실릴화 반응시킨 오르가노폴리실록산이 바람직하다.

[0018] <평균 조성식 1>

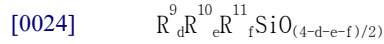


[0020] (식 중, R^7 은 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이며, R^8 은 2가의 유기기이고, a, b 및 c는 $0 < a \leq 2.5$, $0 \leq b \leq 1$, $0.75 \leq a+b \leq 2.5$, $0.005 \leq c \leq 1$, 및 $0.8 \leq a+b+c \leq 4$ 을 만족시키는 양수임)

[0021] 이와 같이 고분자량화한 오르가노폴리실록산이면, 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용인데다가 접착성, 내열성에 한층 우수한 오르가노폴리실록산이 된다.

[0022] 또한, 상기 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산 중, R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 2 내지 20몰%가 수소 원자인 히드로실릴기 함유 오르가노폴리실록산(A3)과, 하기 평균 조성식(2)으로 표시되고 1 분자 중에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 알케닐기 함유 화합물로서, 히드로실릴기 함유 오르가노폴리실록산(A3)의 총 SiH기에 대하여 총 알케닐기가 1.0 내지 2.5배가 되는 양의 알케닐기 함유 화합물(A4)을 백금족 금속계 촉매의 존재 하에서 히드로실릴화 반응시킨 오르가노폴리실록산이 바람직하다.

[0023] <평균 조성식 2>

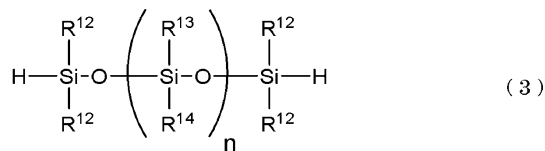


[0025] (식 중, R⁹는 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이며, R¹⁰은 2가의 유기기이고, R¹¹은 탄소수 2 내지 6의 알케닐기이고, d, e, f는 0<d≤2, 0≤e≤1, 0.75≤d+e≤3, 0.01≤f≤1, 및 0.8≤d+e+f≤4를 만족시키는 양수임)

[0026] 이와 같이 고분자량화된 오르가노폴리실록산이면 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용인데다가, 접착성, 내열성이 한층 우수한 오르가노폴리실록산이 된다.

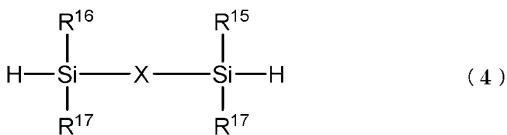
[0027] 상기 히드로실릴기 함유 화합물(A2)은, 하기 화학식(3)으로 표시되는 양 말단에 SiH기를 함유하는 오르가노히드로젠폴리실록산, 또는 하기 화학식(4)으로 표시되는 양 말단에 SiH기를 함유하는 비스 실릴 화합물인 것이 바람직하다.

[0028] <화학식 3>



[0029] (식 중, n은 0 내지 400의 양수이며, R¹² 내지 R¹⁴는 동일하거나 또는 상이한 치환 또는 비치환의 1가의 유기기임)

화학식 4



[0031] (식 중, R¹⁵ 내지 R¹⁷은 동일하거나 또는 상이한 치환 또는 비치환의 1가의 유기기이고, X는 2가의 유기기임)

[0032] 이와 같은 히드로실릴기 함유 화합물(A2)이면, 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)의 알케닐기와의 히드로실릴화 반응이 진행하기 쉽고, 또한 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)과 상용성이 좋은 히드로실릴기 함유 화합물(A2)이 되기 때문에 히드로실릴화 반응의 관점에서 바람직하다.

[0033] 또한, 본 발명에서는 (A) 상기 오르가노폴리실록산과, (B) 유기 용제를 포함하는 가접착제 조성물을 제공한다.

[0034] 이와 같은 가접착제 조성물이면, 접착성, 내열성이 우수한 데다가, 비극성 유기 용제에는 가용이고, 단시간에 지지 기판으로부터 박리하는 것이 가능하고, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용이고, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하기도 할 때에 박리되지 않는 가접착제 조성물이 된다.

[0035] 또한, 상기 (B) 유기 용제는 비점이 120 내지 240℃인 탄화수소 용제인 것이 바람직하다.

[0036] 비점이 120 내지 240℃인 탄화수소 용제이면, 스핀 코팅이 가능하고, 또한 안전성도 높은 가접착제 조성물이 된다. 또한, 비점이 120℃ 이상이면, 탄화수소 용제의 인화점이 높기 때문에 바람직하고, 비점이 240℃ 이하이면

탄화수소 용제를 도공한 후의 가열 건조로 용이하게 휘발하여, 막 내에 머무르기 어렵기 때문에, 가접착제 조성물이 기판 접합 후의 가열 공정으로 고온에 노출되는 때에도, 접합면에서의 기포의 형성을 억제할 수 있으므로 바람직하다.

- [0038] 또한, 본 발명에서는 회로 형성면 및 회로 비형성면을 갖는 웨이퍼를 지지 기판과 접합해서 연마함으로써 박형 웨이퍼를 제조하는 방법으로서,
- [0039] 상기 회로 형성면 상 및 / 또는 상기 지지 기판 상에 상기 가접착제 조성물에 의해 접착층을 형성하고, 상기 접착층을 통하여 상기 웨이퍼와 상기 지지 기판을 접합하는 접합 공정,
- [0040] 상기 지지 기판을 접합한 웨이퍼의 상기 회로 비형성면을 연삭하는 연삭 공정,
- [0041] 상기 연삭 후의 웨이퍼를 상기 접착층으로 상기 지지 기판으로부터 박리하는 박리 공정, 및
- [0042] 상기 박리한 웨이퍼의 회로 형성면에 잔존하는 상기 접착층을 제거하는 제거 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 박형 웨이퍼의 제조 방법을 제공한다.
- [0043] 이와 같은 박형 웨이퍼의 제조 방법이면, 박리 공정에서 단시간에 지지 기판으로부터 웨이퍼를 박리하는 것이 가능하고, 또한 박형 웨이퍼의 제조 공정 중에 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 했다고 해도 웨이퍼가 지지 기판으로부터 박리되지 않기 때문에 고효율의 박형 웨이퍼의 생산이 가능하게 된다.

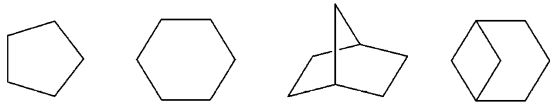
발명의 효과

- [0044] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 오르가노폴리실록산, 이 오르가노폴리실록산을 포함하는 가접착제 조성물 및 상기 가접착제 조성물을 사용한 박형 웨이퍼의 제조 방법이면, 접착성, 내열성이 우수하며, 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용인 오르가노폴리실록산 및 이것을 갖는 가접착제 조성물을 제공할 수 있고, 고효율의 박형 웨이퍼의 생산이 가능하게 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하, 본 발명의 오르가노폴리실록산, 오르가노폴리실록산을 포함하는 가접착제 조성물 및 그것을 사용한 박형 웨이퍼의 제조 방법에 대해서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 상술한 바와 같이, 비극성 유기 용제에는 가용이고, 단시간에 박리하는 것이 가능하고, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하기도 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용이고, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때에 박리되지 않는 가접착제의 개발이 요망되고 있었다.
- [0047] 본 발명자들은, 상기 과제를 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 오르가노폴리실록산의 유기기를 비방향족 포화 탄화수소기로 함으로써, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용이고, 또한 비극성 유기 용제에는 가용이 되는 것을 발견하여 본 발명을 완성시켰다. 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0048] [비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산]
- [0049] 즉, 본 발명에서는, 하기 (I) 내지 (III)으로 표시되는 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산을 제공한다.
- [0050] (I) $R^1SiO_{3/2}$ 으로 표시되는 실록산 단위(T 단위): 40 내지 99몰%
- [0051] (II) $R^2R^3SiO_{2/2}$ 으로 표시되는 실록산 단위(D 단위): 59몰% 이하
- [0052] (III) $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 으로 표시되는 실록산 단위(M 단위): 1 내지 30몰%
- [0053] (상기 R^1 내지 R^6 은 1가의 유기기 또는 수소 원자이고, 상기 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 40몰% 이상은 탄소수 3 내지 20의 비방향족 포화 탄화수소기이며, 상기 R^1 내지 R^3 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 30몰% 이상은 동일하거나 또는 상이한 탄소수 5 내지 7의 하기 환상 구조를 포함하는 비

방향족 포화 탄화수소기이며, 상기 R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 비방향족 포화 탄화수소기 이외는, 동일하거나 또는 상이한 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 7의 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기 임)

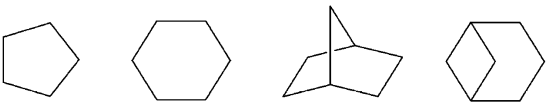


[0054]

[0055] 상기 R¹ 내지 R⁶은 1가의 유기기 또는 수소 원자이다. 또한, R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 40몰% 이상은 탄소수 3 내지 20의 비방향족 포화 탄화수소기이며, 또한, R¹ 내지 R³으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 30몰% 이상은 동일하거나 또는 상이한 탄소수 5 내지 7의 하기 환상 구조를 포함하는 비방향족 포화 탄화수소기이다. 게다가 R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 비방향족 포화 탄화수소기 이외는 동일하거나 또는 상이한 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 7의 치환 또는 비치환의 1가 탄화수소기이다.

[0056] 이와 같이, 본 발명의 오르가노폴리실록산은 유기기를 비방향족 포화 탄화수소기로 함으로써, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용이며, 비극성 유기 용제에는 가용이 된다. 즉, T, D, M 단위의 R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 40몰% 이상을 탄소수 3 내지 20의 비방향족 포화 탄화수소기로 함으로써, 상술한 극성 유기 용제에는 난용이고, 또한 헥산, 옥탄, 이소도데칸 등의 비극성의 탄화수소 용제에는 가용인 오르가노폴리실록산이 된다.

[0057] 비방향족 포화 탄화수소기의 구체예로서는, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 노르보르닐기, 노르보르닐에틸기, 아다만틸기를 들 수 있지만, 보다 바람직하게는 n-프로필기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기가 바람직하다. 특히 높은 내열성을 갖는 동시에 환상 탄화수소기(환상 구조를 포함하는 비방향족 포화 탄화수소기)의 함유량은 중요하다. 비방향족 포화 탄화수소기로서의 환상 탄화수소기 함유량이, R¹ 내지 R³으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중 30몰% 보다 많은 경우에는, 내열성이 우수한 오르가노폴리실록산이 된다. 이들 환상 탄화수소기로서는, 하기에 도시한 1가 및 / 또는 2가의 시클로펜틸 골격, 시클로헥실 골격, 비시클로[2.2.1] 골격, 비시클로[3.1.1] 골격을 포함하는 구조가 바람직하다.



[0058]

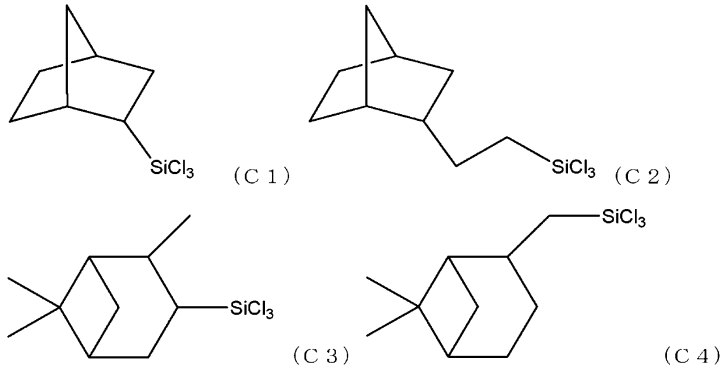
[0059] 탄소수 3 내지 20의 비방향족 포화 탄화수소기가, R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 40몰%를 하회할 경우, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에 난용으로 하는 것이 곤란해지기 때문에 적합하지 않다. 또한, 비방향족 포화 탄화수소기로서의 환상 구조를 갖는 탄화수소기의 함유량은, R¹ 내지 R³으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 30몰%를 하회해도 용제 용해성에 관해서는 문제 없지만, 260℃ 이상의 고온에서의 내구성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0060] 본 발명의 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산은 (I) R¹SiO_{3/2}로 표시되는 실록산 단위(T 단위)를 40 내지 99몰%, (II) R²R³SiO_{2/2}로 표시되는 실록산 단위(D 단위)를 59몰% 이하, (III) R⁴R⁵R⁶SiO_{1/2}으로 표시되는 실록산 단위(M 단위)를 1 내지 30몰% 포함한다. 상기 구조의 오르가노폴리실록산은 원료가 되는 가수분해성 실란의 가수분해 및 축합 반응을 제어하면서 행함으로써 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산으로서 40℃를 초과하지 않는 온도에서 고체 형상을 갖는 것이 취급상 바람직하다.

[0061] 원료로서 사용할 수 있는 가수분해성 실란으로서, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, n-프로필트리클로로실란, 이소프로필트리클로로실란, n-부틸트리클로로실란, 이소부틸트리클로로실란, n-펜틸트리클로로실란, 이소펜틸트리클로로실란, 시클로펜틸트리클로로실란, n-헥실트리클로로실란, 시클로헥실트리클로로실란, n-옥틸

트리클로로실란, n-데실트리클로로실란, n-도데실클로로실란, 비시클로[2.2.1]헵틸트리클로로실란(C1), 비시클로[2.2.1]노닐트리클로로실란(C2), 비시클로[3.1.1] 데실트리클로로실란(C3, C4), 디메틸디클로로실란, n-프로필메틸디클로로실란, 이소프로필메틸디클로로실란, n-부틸메틸디클로로실란, 이소부틸메틸디클로로실란, n-헥실메틸디클로로실란, 시클로헥실메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란 및 이들의 가수분해성기가 메톡시기, 에톡시기인 것을 들 수 있다.

[0062] 특히 환상 구조를 복수개 갖는 하기 (C1) 내지 (C4)는 엔도체, 엑소체의 입체 이성체가 존재하지만, 이들은 상관없이 사용 가능하다.



[0063]

[0064] T 단위를 40 내지 99몰% 포함함으로써, 본 발명의 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산은 40℃ 이하에서 고체가 되기 쉽고, 또한 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용이 된다. T 단위가 40몰% 보다 적은 경우, 본 발명의 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산은 40℃ 이하에서 고체가 되기 어렵고, 또한 후술하는 비극성의 탄화수소 용제에 가용으로 하는 것이 곤란해진다. 또한, 본 발명의 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산 중에는 반응성의 말단기, 즉 실라놀이나 가수분해성 잔기가 잔존하지 않는 것이 후술하는 열 안정성의 관점에서 바람직하다. 따라서 말단에 M 단위를 도입하는 구조가 바람직하고, M 단위의 함유량으로서는 1몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0065] D 단위를 59몰% 이하 포함함으로써, 본 발명의 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산은 40℃ 이하에서 고체가 되기 쉽고, 또한 가접착제 조성물로 사용한 경우에 웨이퍼와 지지 기판을 충분히 접합할 수 있다. D 단위가 59몰% 보다 많아질 경우, 40℃ 이하에서 고체가 되기 어렵고, 유동성이 있는 점착 물질, 또는 액상 물질이 되기 쉽다. 따라서 지지 기판과 반도체 회로를 갖는 웨이퍼와의 접합이 불충분해지고, 이면 연삭, 또는 그 후의 가공에서 적층 웨이퍼가 어긋나는 등의 불균형이 발생할 우려가 있기 때문에 적당하지 않다.

[0066] M 단위를 1 내지 30몰% 포함함으로써, 본 발명의 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산은 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용이 되어, 반응성 말단기를 충분히 저감시킨 구조가 된다. 1몰% 보다 적은 경우, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에 가용이고, 또한 실라놀이나 가수분해성 잔기 등의 반응성 말단기를 충분히 저감시킨 구조로 하는 것이 곤란하다. 30몰% 보다 많은 경우, 말단기가 많아지면 상대적으로 분자량이 작아지기 때문에 적당하지 않다.

[0067] M 단위로써 밀봉되어 있지 않은 분자 말단기, 즉 실라놀기, 또는 알콕시 실릴기 등의 가수분해성 잔기가 존재하는 경우, 이들 반응성 말단기의 함유량은 가능한 한, 적은 쪽이 바람직하다. 실라놀기 및 알콕시 실릴기의 말단 잔기가 분자 내에 소량이면, 열이 있을 때에 축합 반응에 의한 가교가 생성하고, 기판의 박리성이 크게 변화해 버리는 것을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 실라놀기의 OH기 및 알콕시실릴기(Si-OR: R은 원료로 사용한 알콕시실란의 알콕시기 잔기, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기 등)의 OR기의 총량이 전체 수지 고형분 중의 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하인 것이 바람직하다. M 단위의 도입에 의해, 이러한 반응성 말단기를 원하는 양까지 줄일 수 있다.

[0068] 본 발명의 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산의 분자량의 분포는 매우 중요하다. 즉 GPC(겔 침투 크로마토그래피)로써, 폴리스티렌 표준 물질에 의해 제작한 검량선을 따라 얻어지는 중량 평균 분자량의 값으로, 2,000 이상인 것이 바람직하다. 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산의 중량 평균 분자량이 2,000 이상이면, 내열성이 우수하기 때문에 바람직하다. 보다 바람직한 비방향족 포화 탄화수소기 함유

오르가노폴리실록산의 중량 평균 분자량의 범위로서는, 3,000 내지 200,000 정도, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 150,000 정도가 바람직하다.

[0069] 이러한 분석, 해석이 가능한 GPC 장치로서는, 도소사 제조의 HLC-8120GPC, HLC-8220 GPC, HLC-8230 GPC를 사용할 수 있다.

[0070] [비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산의 제조 방법]

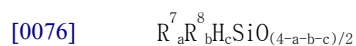
[0071] 이러한 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산은 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 가수분해 축합 반응에 의해, 상기의 실록산 단위(T, D, M 단위)를 형성할 수 있는 오르가노클로로실란 및 / 또는 오르가노알콕시 실란, 또는 그의 부분 가수분해 축합물을 얻을 수 있다. 예를 들어, 모든 가수분해성기(클로르기, 알콕시기 등)를 가수분해하는 데에 과잉량의 물과 원료 실란 화합물 및 생성하는 오르가노폴리실록산을 용해 가능한 유기 용제와의 혼합 용액 내에 혼합하여, 가수분해 축합 반응시킴으로써 얻어진다. 원하는 중량 평균 분자량의 오르가노폴리실록산은, 반응 온도 및 시간, 물, 유기 용제의 배합량을 조절함으로써 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 제조된 오르가노폴리실록산은, 예를 들어 가접착제로서 사용할 때, 불필요한 유기 용제 성분을 제거하고, 한번 고형화하고 나서 사용할 수도 있다.

[0072] [고분자량화한 오르가노폴리실록산]

[0073] 또한, 본 발명의 오르가노폴리실록산에는 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산을 원료로서, 고분자량화한 오르가노폴리실록산도 포함된다. 이하, 이러한 고분자량화한 오르가노폴리실록산에 대해서 설명한다.

[0074] 이러한 고분자량화한 오르가노폴리실록산으로서, R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 2 내지 30몰%가 탄소수 2 내지 7의 알케닐기인 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)과, 하기 평균 조성식(1)으로 표시되고 1 분자 중에 적어도 2개의 SiH기를 갖는 히드로실릴기 함유 화합물로서, 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)의 총 알케닐기에 대해 총 SiH기가 0.4 내지 1.0배가 되는 양의 히드로실릴기 함유 화합물(A2)을, 백금족 금속계 촉매의 존재 하에서 히드로실릴화 반응시킨 고분자량화한 오르가노폴리실록산이 포함된다.

[0075] <평균 조성식 1>



[0077] (식 중, R⁷은 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이며, R⁸은 2가의 유기기이며, a, b 및 c는 0<a≤2.5, 0≤b≤1, 0.75≤a+b≤2.5, 0.005≤c≤1, 및 0.8≤a+b+c≤4를 만족시키는 양수임)

[0078] 이 때, 알케닐기의 함유량은, 적어도 R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자의 2몰%?30%이다. 알케닐기의 함유량이 2몰% 이상이면, 히드로실릴화 반응에 의한 분자량 증가가 커지고, 내열성 등의 물성이 우수한 오르가노폴리실록산이 되기 때문에 바람직하다. 또한 30몰% 이하이면 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에 대한 용해성이 더욱 낮아지게 되어 바람직하다.

[0079] 이러한 알케닐기의 예로서는, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 노르보르네닐기를 들 수 있지만, 반응성의 관점에서 비닐기가 바람직하다.

[0080] 또한, 상기 평균 조성식(1) 중, 상기 R⁷은 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이며, 상기 R⁸은 2가의 유기기이다. R⁷은 1가의 유기기이면 특별히 한정되지 않지만, 메틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기가 예시된다. 또한, R⁸은 2가의 유기기이면 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌기, 에틸렌기, 부타닐렌기, 헥실렌기, 시클로헥실렌기, 페닐렌기가 예시된다.

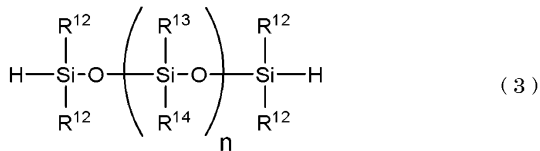
[0081] 또한, 상기 평균 조성식(1) 중, a, b는 분자 중의 유기기의 함유량을 나타내고, a, b 및 c는 0<a≤2.5, 0≤b≤1, 0.75≤a+b≤2.5, 0.005≤c≤1, 및 0.8≤a+b+c≤4를 만족시키는 양수이다. a+b가 0.75 보다 작은 경우, 상대적으로 c의 값, 즉 SiH기의 함유량이 많아진다. 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)의 알케닐기와 히드로실릴기 함유 화합물(A2)의 SiH기와 히드로실릴화 반응을 고려한 경우, SiH량이 많으면 가교도가 지나치게 높아서 고분자량화한 오르가노폴리실록산이 겔화되는 경향이 있다. 또한, SiH기가 다량으로 잔존할 경우, 열 열화에 의한 발포 가스의 가능성이 높아진다. 또한, a+b가 2.5 이하이면 SiH기량은 적절하고, 반응에 의한 고분자량화가 적절하게 진행된다. 또한, a가 2 이하이면 가교에 관여하는 SiH기의 양은 적절해서 분자량이 목표로 하는 값까지 상승하고, 내열성이 우수하다. 그로 인해, a, b 및 c는 상기 범위인 것이 바람직하다. 또한, c의

값은, 또한 규소 원료의 입수 용이함으로부터 1.0 이하가 바람직하고, 또한 가교 반응을 충분히 진행시키기 위해서는 0.005 이상이 바람직하다.

[0082] 또한, (A1) 성분의 총 알케닐기에 대한 (A2) 성분의 총 SiH량은, 0.4 내지 1.0이 바람직하다. 0.4 이상이면, 분자량의 증가는 충분하고 원하는 내열성, 접착성이 얻어진다. 또한, 1.0 이하이면 수지의 가교가 적당해서 겔화하기 어렵고, 또한 수지 내에 잔존하는 SiH기도 저감할 수 있고, 접합 후의 내열 시험 시에 발포도 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0083] 보다 구체적인 히드로실릴기 함유 화합물(A2)의 예로서는, 양 말단에 SiH기를 갖는 직쇄 폴리실록산, 폴리실릴알킬렌, 폴리실릴아릴렌을 사용할 수 있다. 특히, 하기 화학식(3)으로 표시되는 양 말단에 SiH기를 함유하는 오르가노히드로젠폴리실록산, 또는 하기 화학식(4)으로 표시되는 양 말단에 SiH기를 함유하는 비스 실릴 화합물인 것이 바람직하다.

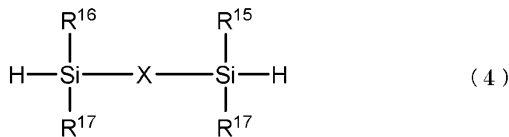
[0084] <화학식 3>



[0085]

[0086] (식 중, n은 0 내지 400의 양수이며, R¹² 내지 R¹⁴는 동일하거나 또는 상이한 치환 또는 비치환의 1가의 유기기임)

[0087] <화학식 4>



[0088]

[0089] (식 중 R¹⁵ 내지 R¹⁷은 동일하거나 또는 상이한 치환 또는 비치환의 1가의 유기기이며, X는 2가의 유기기임)

[0090] 상기 R¹² 내지 R¹⁷은 동일하거나 또는 상이한 치환 또는 비치환의 1가의 유기기이다. R¹² 내지 R¹⁷로서는, 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 1 내지 8의 1가의 탄화수소기, 구체적으로는 메틸기, 프로필기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기가 예시된다. 특히 바람직하게는 메틸기, 시클로헥실기, 페닐기가 예시된다.

[0091] 상기 화학식(3)으로 표시되는 오르가노히드로젠폴리실록산의 중합도 n은 0 내지 400이다. 이 n의 범위 내에서 중합도 n이 200 이상의 큰 것은, (A1)의 알케닐기와 히드로실릴화 반응이 진행하기 어렵기 때문에, 중합도 0 내지 40의 실록산과 병용하는 것이 바람직하다. 또한, n이 200 이하이면 오르가노히드로젠폴리실록산과 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)과의 상용성이 바람직하고, 또한 말단 SiH기의 반응성도 저하하지 않기 때문에 바람직하다.

[0092] 하기 화학식(4)으로 표시되는 비스 실릴 화합물의 연결기 X는, 2가의 유기기이다. X로서는, 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기 및 페닐렌기가 예시된다. 특히 고분자량화된 오르가노폴리실록산의 내열성의 관점에서 페닐렌기가 바람직하다.

[0093] 이와 같은 고분자량화된 오르가노폴리실록산이면, 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용인데다가 접착성, 내열성이 한층 우수한 오르가노폴리실록산이 된다.

[0094] 또한, 본 발명에는 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)과 히드로실릴기 함유 화합물(A2)과의 부가 반응 생성물 외에, 반응성기를 교환한 화합물의 조합, 즉 히드로실릴기 함유 오르가노폴리실록산(A3)과 알케닐기 함유 화합물(A4)을 부가 반응해서 고분자량화된 오르가노폴리실록산도 포함된다.

[0095] 즉, 본 발명의 오르가노폴리실록산에는, R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 2 내지 20몰%가 수소 원자인 히드로실릴기 함유 오르가노폴리실록산(A3)과, 하기 평균 조성식(2)으로 표시되고 1 분자 중에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 알케닐기 함유 화합물로서, 히드로실릴기 함유 오르가노폴리실록산(A3)의 총 SiH

기에 대하여 총 알케닐기가 1.0 내지 2.5배가 되는 양의 알케닐기 함유 화합물(A4)을, 백금족 금속계 촉매의 존재 하에서 히드로실릴화 반응시켜서 고분자량화한 오르가노폴리실록산이 포함된다.

- [0096] <평균 조성식 2>
- [0097] $R^9_d R^{10}_e R^{11}_f SiO_{(4-d-e-f)/2}$
- [0098] (식 중, R^9 는 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이며, R^{10} 은 2가의 유기기이고, R^{11} 은 탄소수 2 내지 6의 알케닐기이며. d, e, f 는 $0 < d \leq 2, 0 \leq e \leq 1, 0.75 \leq d+e \leq 3, 0.01 \leq f \leq 1$, 및 $0.8 \leq d+e+f \leq 4$ 을 만족시키는 양수임)
- [0099] 이때, 수소 원자의 함유량은, 적어도 R^1 내지 R^6 으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자의 2몰%~20%이다. 수소 원자의 함유량이 2몰% 이상이면, 히드로실릴화 반응에 의한 분자량 증가가 커지고, 내열성 등의 물성이 우수한 오르가노폴리실록산이 되기 때문에 바람직하다. 또한 20몰% 이하이면 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에 대한 용해성이 더욱 낮아져 바람직하다.
- [0100] 상기 평균 조성식(2) 중의 R^9 는 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이며, R^{10} 은 2가의 유기기이다. R^{11} 은 탄소수 2 내지 6의 알케닐기이다. 여기에서 R^9 는 알케닐기를 제외한 1가의 유기기이면 특별히 한정되지 않지만, 메틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 헥실기, 시클로헥실기, 페닐기가 예시된다. 또한, R^{10} 은 2가의 유기기이며, 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌기, 에틸렌기, 부타닐렌기, 헥실렌기, 시클로헥실렌기, 페닐렌기가 예시된다. 또한, R^{11} 은 탄소수 2 내지 6의 알케닐기이며, 특별히 한정되지 않지만, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 노르보르네닐기를 들 수 있지만, 반응성의 관점에서 비닐기가 바람직하다.
- [0101] 상기 평균 조성식(2) 중의 d, e, f 는 분자 중의 유기기의 함유량을 표시하며, d, e, f 는 $0 < d \leq 2, 0 \leq e \leq 1, 0.75 \leq d+e \leq 3, 0.01 \leq f \leq 1$, 또한 $0.8 \leq d+e+f \leq 4$ 를 만족시키는 양수이다.
- [0102] (A3)성분의 총 SiH량에 대한 (A4)성분의 총 알케닐기는, 1.0 내지 2.5배가 되는 양이 바람직하다. 1.0 이상이면, 분자량의 증가는 충분하고, 원하는 내열성, 접착성을 얻을 수 있다. 또한, 2.5 이하이면 수지의 가교가 적당하게 되어 겔화하기 어렵고, 또한 수지 내에 잔존하는 SiH기도 저감할 수 있고, 접합 후의 내열 시험 시에 발포도 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0103] 이와 같은 고분자량화한 오르가노폴리실록산이면, 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기관의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용인 데다가 접착성, 내열성이 한층 우수한 오르가노폴리실록산이 된다.
- [0104] [고분자량화한 오르가노폴리실록산의 제조 방법]
- [0105] 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)과 히드로실릴기 함유 화합물(A2)과의 반응은 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)을 유기 용제에 용해시켜, 히드로실릴화 촉매인 백금계의 금속 촉매를 첨가 후, 50 내지 150℃로 가열하면서, 히드로실릴기 함유 화합물(A2)을 적하함으로써, 고분자량화한 오르가노폴리실록산을 얻을 수 있다. 백금 촉매는 SiH기와 히드로실릴화 부가 반응을 촉진하기 위한 촉매이며, 이 부가 반응 촉매로서는, 백금족, 염화 제2백금, 염화백금산, 염화백금산과 1가 알코올과의 반응물, 염화백금산과 올레핀류와의 착체, 백금 비스 아세토아세테이트 등의 백금계 촉매, 팔라듐계 촉매, 로듐계 촉매등의 백금족 금속 촉매를 들 수 있다. 또한, 이 부가 반응 촉매의 배합량은 촉매량으로 할 수 있지만, 통상 백금족 금속으로서 (A1) 성분의 중량에 대하여 1 내지 800ppm, 특히 2 내지 300ppm 정도 배합하는 것이 바람직하다.
- [0106] 또한, 히드로실릴기 함유 오르가노폴리실록산(A3)과 알케닐기 함유 화합물(A4)과의 반응도 상기한 바와 마찬가지로, 양자를 부가 반응 촉매 존재 하에서 가열 혼합함으로써 행할 수 있고, 이에 의해 고분자량화한 오르가노폴리실록산을 얻을 수 있다.
- [0107] 이들 히드로실릴화 부가 반응 후의 오르가노폴리실록산의 분자량은, 가접착제의 특성, 특히 가열시의 열변형, 접착 계면에서의 공극 발생 등에 영향을 미친다.
- [0108] 부가 반응 후의 고분자량화한 폴리 오르가노실록산의 중량 평균 분자량 Mw는, GPC(겔 침투 크로마토그래피)를 사용해서 폴리스티렌 표준 물질에 의해 제작한 검량선에 준해서 얻어지는 중량 평균 분자량의 값에서, 15,000보다 큰 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 15,000 이상이면, 내열성이 우수한 오르가노폴리실록산이 된다. 보다 바람직한 중량 평균 분자량의 범위로서는 20,000 내지 200,000 정도, 더욱 바람직하게는 30,000 내지

150,000 정도가 바람직하다.

[0109] [가접착제 조성물]

[0110] 또한, 본 발명에서는, (A) 상기 오르가노폴리실록산과, (B) 유기 용제를 포함하는 가접착제 조성물을 제공한다.

[0111] 본 발명의 가접착제 조성물에 포함되는 (A) 오르가노폴리실록산으로서는, 상술한 비방향족 포화 탄화수소기 함유 오르가노폴리실록산 및 고분자량화한 오르가노폴리실록산을 사용할 수 있다. 또한, 성분 (B)는, 성분 (A)의 오르가노폴리실록산을 용해하고, 스핀 코팅 등, 공지의 도막 형성 방법에 의해 막 두께 1 내지 200 μm 의 박막을 형성할 수 있는 것이면 바람직하다. 이 때, 더욱 바람직한 막 두께는 5 내지 180 μm , 더욱 바람직하게는 30 내지 150 μm 이며, 이러한 범위의 막 두께를 형성할 수 있는 (B) 유기 용제가 바람직하다.

[0112] 이와 같이, 성분 (A)를 용해하는 (B) 유기 용제로서는, 케톤, 에스테르, 알코올 등의 극성 용매 이외의 것을 사용할 수 있고, 비방향족 탄화수소가 바람직하다.

[0113] 이러한 (B) 유기 용제의 구체예로서, 특별히 한정되지 않지만, 펜탄, 헥산, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 옥탄, 이소옥탄, 데칸, 운데칸, 이소도데칸, 리모넨, 피넨 등을 들 수 있다.

[0114] 이들 중에서 스핀 코팅이 가능하며, 또한 안전성도 높은 가접착제 조성물을 제공하는 (B) 유기 용제로서는, 비점이 120 내지 240 $^{\circ}\text{C}$ 인 탄화수소 용제가 바람직하다. 즉, 이 관점에서 옥탄, 이소옥탄, 데칸, 이소 데칸, 도데칸, 이소도데칸, 리모넨이 바람직하다. 비점이 120 $^{\circ}\text{C}$ 이상이면, 탄화수소 용제의 인화점도 높기 때문에 바람직하다. 또한, 비점이 240 $^{\circ}\text{C}$ 이하이면 탄화수소 용제를 도포 시공한 후의 가열 건조로 휘발하기 쉽고, 막 내에 머무르기 어렵다. 그로 인해, 가접착제 조성물이 기관 접합 후의 가열 공정에서 고온에 노출될 때에도, 접합면에서의 기포의 형성을 억제할 수 있으므로 바람직하다.

[0115] 상기 성분 외에, 도포성을 향상시키기 위해서, 본 발명의 가접착제 조성물에 공지의 계면 활성제를 첨가할 수도 있다. 구체적으로는, 비이온성인 것이 바람직하고, 예를 들어 불소계 계면 활성제, 퍼플루오로알킬폴리옥시에틸렌에탄올, 불소화알킬에스테르, 퍼플루오로알킬아민옥시드, 불소 함유오르가노실록산계 화합물 등을 들 수 있다.

[0116] 또한, 본 발명의 가접착제 조성물의 내열성을 더욱 높이기 위해서, 공지의 산화 방지제, 실리카 등의 필러를 첨가할 수도 있다.

[0117] [박형 웨이퍼의 제조 방법]

[0118] 또한, 본 발명에서는, 회로 형성면 및 회로 비형성면을 갖는 웨이퍼를, 지지 기관과 접합해서 연마 함으로써 박형 웨이퍼를 제조하는 방법으로서,

[0119] 상기 회로 형성면 상 및 / 또는 상기 지지 기관 상에 상기 가접착제 조성물에 의해 접착층을 형성하고, 상기 접착층을 통해 상기 웨이퍼와 상기 지지 기관을 접합하는 접합 공정,

[0120] 상기 지지 기관을 접합한 웨이퍼의 상기 회로 비형성면을 연삭하는 연삭 공정,

[0121] 상기 연삭 후의 웨이퍼를 상기 접착층에서 상기 지지 기관으로부터 박리하는 박리 공정, 및

[0122] 상기 박리한 웨이퍼의 회로 형성면에 잔존하는 상기 접착층을 제거하는 제거 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 박형 웨이퍼의 제조 방법을 제공한다.

[0123] 본 발명의 박형 웨이퍼의 제조 방법은, 반도체 회로를 갖는 웨이퍼와 상기 웨이퍼의 두께를 얇게 하기 위해서 사용하는 지지 기관과의 접착층으로서, 상술한 오르가노폴리실록산을 포함하는 가접착제 조성물을 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 박형 웨이퍼의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 전형적으로는 300 내지 5 μm , 보다 전형적으로는 100 내지 10 μm 이다.

[0124] [접합 공정]

[0125] 상기 접합 공정은, 회로 형성면 상 및 / 또는 지지 기관 상에 상기의 가접착제 조성물에 의해 접착층을 형성하고, 상기 접착층을 통해 웨이퍼와 지지 기관을 접합하는 공정이다. 회로 형성면 및 회로 비형성면을 갖는 웨이퍼는 한쪽 면이 회로가 형성된 회로 형성면이고, 다른 쪽의 면이 회로 비형성면인 웨이퍼이다. 본 발명에 적용할 수 있는 웨이퍼는, 특별히 한정되지 않지만, 통상 반도체 웨이퍼이다. 상기 웨이퍼의 예로서는, 실리콘 웨이퍼 뿐만 아니라, 게르마늄 웨이퍼, 갈륨-비소 웨이퍼, 갈륨-인 웨이퍼, 갈륨-비소-알루미늄 웨이퍼 등을 들 수 있다. 접합 공정에 있어서의 웨이퍼는 연삭 공정에 있어서 이면 연마되기 전의 웨이퍼이며, 그 두께

는 특별히 제한은 없지만, 전형적으로는 800 내지 600 μ m, 보다 전형적으로는 775 내지 625 μ m이다.

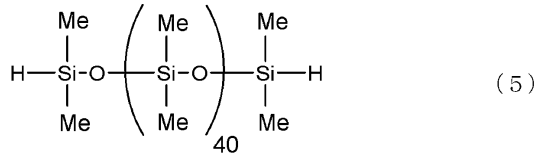
- [0126] 지지 기판으로서, 실리콘 웨이퍼, 유리 웨이퍼, 석영 웨이퍼 등이 사용 가능하다. 본 발명에 있어서는, 지지 기판을 통해서 접착층에 방사 에너지를 조사할 필요는 없고, 지지 기판의 광선 투과성은 불필요하다.
- [0127] 접착층은 상술한 가접착제 조성물에 의해 형성된다. 접착층을 형성하는 가접착제 조성물은 오르가노폴리실록산을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 가접착제 조성물에 포함되는 오르가노폴리실록산은 1종 단독으로 사용하거나 2종 이상을 병용할 수도 있다. 접착층은 웨이퍼의 회로 형성면 상 및/또는 지지 기판 상에 형성된다. 이와 같이 하여 형성된 접착층을 통해 웨이퍼는 지지 기판과 접합된다. 접착층은 웨이퍼에 형성되는 경우, 상기 웨이퍼의 회로 형성면 상에 형성된다.
- [0128] 본 발명의 접착층은 가열에 의해 연화된다. 접착층 중의 수지가 연화되는 온도 범위는 80 내지 320 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 100 내지 300 $^{\circ}$ C, 보다 바람직하게는 120 내지 260 $^{\circ}$ C이고, 이 온도로 감압 하에 양 기판(즉, 웨이퍼와 지지 기판)을 균일하게 압착함으로써, 웨이퍼가 지지 기판과 접합한 접합 기판이 형성된다. 양 기판을 설치한 챔버 내를 감압 하, 상기 온도 범위에 가열함으로써 접착층 중의 수지가 일부 연화 또는 용해한 후, 양 기판을 접촉시켜 가열 압착함으로써, 계면에 기포를 끼우지 않고 균일한 접합 계면을 형성할 수 있다. 접착층을 통해 웨이퍼를 지지 기판과 접합할 때, 지지 기판의 온도는 상기 온도 범위인 것이 바람직하다. 이들 접합 온도에서 접착층 중의 수지가 충분히 연화되기 때문에, 웨이퍼가 접합되는 면에 존재하는 요철을 간극 없이 매립할 수 있다. 압착할 때의 하중은, 예를 들어 8인치 웨이퍼(직경 200mm)로 20 kN 이하, 바람직하게는 10 kN 이하, 보다 바람직하게는 7 kN 이하에서 접합 가능하다.
- [0129] 웨이퍼 접합 장치로서는, 시판되는 웨이퍼 접합 장치, 예를 들어 EVG사의 EVG520IS, 850TB; SUSS사의 XBC300 등을 들 수 있다.
- [0130] [연삭 공정]
- [0131] 연삭 공정은, 지지 기판을 접합한 웨이퍼의 회로 비형성면을 연삭하는 공정이다. 즉, 접합 공정에서 접합한 적층 기판의 웨이퍼 이면측을 연삭하여, 상기 웨이퍼의 두께를 얇게 하는 공정이다. 웨이퍼 이면의 연삭 가공의 방식에는 특별히 제한은 없고, 평면 연삭반 등의 공지의 연삭 방식이 채용된다. 연삭은 웨이퍼와 지척에 물을 뿌려서 냉각하면서 행하는 것이 바람직하다. 웨이퍼 이면을 연삭 가공하는 장치로서는, (주)디스코 제조 DAG-810(상품명) 등을 들 수 있다.
- [0132] [가공 공정]
- [0133] 본 발명의 박형 웨이퍼의 제조 방법에서는, 연삭 공정 후 박리 공정 전에 가공 공정을 포함할 수 있다. 가공 공정은, 회로 비형성면을 연삭한 웨이퍼, 즉 이면 연삭에 의해 박형화된 웨이퍼의 회로 비형성면측에 가공을 실시하는 공정이다. 이 공정에는 웨이퍼 레벨로 사용할 수 있는 여러가지 공정이 포함되지만, 예로서는, 회로 비형성면에 대한 전극 형성, 금속 배선 형성, 보호막 형성 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 전극 등의 형성을 위한 금속 스퍼터링, 금속 스퍼터링층을 에칭하는 습식 에칭, 금속 배선 형성이 마스크로 하기 위한 레지스트의 도포, 노광 및 현상에 의한 패턴의 형성, 레지스트의 박리, 건식 에칭, 금속 도금의 형성, TSV 형성을 위한 실리콘 에칭, 실리콘 표면의 산화막 형성 등, 종래 공지의 공정을 들 수 있다.
- [0134] [박리 공정]
- [0135] 박리 공정은, 연삭 후의 웨이퍼를 접착층에서 지지 기판으로부터 박리하는 공정이다. 즉, 박형화된 웨이퍼에 여러가지 가공을 실시한 후, 다이싱 하기 전에 지지 기판으로부터 박리하는 공정이다. 박리 방법으로서, 주로 웨이퍼와 지지 기판을, 가열하면서 수평반대의 방향으로 슬라이드 시킴으로써 양 기판을 분리하는 방법, 적층 기판 중 한쪽 기판을 수평하게 고정해 두고, 가열하면서 다른 한쪽의 기판을 수평 방향으로부터 일정한 각도를 붙여서 들어 올리는 방법 및 연마된 웨이퍼의 연삭면에 보호 필름을 붙여, 웨이퍼와 보호 필름을 박리 방식으로 박리하는 방법 등, 다수의 제안이 이루어져 있다.
- [0136] 본 발명에는, 이들의 박리 방법 모두에 적용 가능하지만, 수평 슬라이드 박리 방식이 보다 적합하다.
- [0137] 웨이퍼, 접착층, 지지 기판으로 이루어지는 적층체가 가열되어, 접착층이 용해 또는 연화된 상태에서 힘을 가하는 것으로 웨이퍼를 지지 기판으로부터 박리할 수 있다. 가열 온도는, 본 발명에서 사용하는 접착층에서는 바람직하게는 50 내지 300 $^{\circ}$ C, 보다 바람직하게는 60 내지 230 $^{\circ}$ C, 또한 보다 바람직하게는 70 내지 220 $^{\circ}$ C이다.
- [0138] 이들의 박리를 행하는 장치로서는, EVG사의 EVG850DB, SUSS사의 XBC300 등을 들 수 있다(모두 상품명).

- [0139] [제거 공정]
- [0140] 제거 공정은 박리한 웨이퍼의 회로 형성면에 잔존하는 접착층을 제거하는 공정이다. 잔존하는 접착층의 제거는 예를 들어 웨이퍼를 세정함으로써 행할 수 있다.
- [0141] 제거 공정에는, 접착층 중의 수지, 특히 본 발명의 오르가노폴리실록산을 용해할 수 있는 세정액이면 모두 사용 가능하고, 구체적으로는, 상술한 (B) 유기 용제가 사용 가능하다. 이들 용제는, 1종 단독으로도 2종 이상 조합해서 사용할 수도 있다. 또한, 회로 형성면에 잔존하는 접착층을 제거하기 어려운 경우에는, 상기 용제에, 염기류, 산류를 첨가할 수도 있다. 염기류의 예로서는, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리에틸아민, 암모니아 등의 아민류, 테트라메틸암모늄히드록시드 등의 암모늄염류가 사용 가능하다. 산류로서는, 아세트산, 옥살산, 벤젠술폰산, 도데실벤젠술폰산 등의 유기산이 사용 가능하다. 이들 염기류, 산류의 첨가량은 0.01 내지 10질량%, 바람직하게는 0.1 내지 5질량%로 할 수 있다. 또한, 회로 형성면에 잔존하는 접착층의 제거성을 향상시키기 위해서, 기존의 계면 활성제를 첨가할 수도 있다. 세정 방법으로서, 상기 세정액을 사용해서 퍼들에서의 세정을 행하는 방법, 스프레이 분무에서의 세정 방법, 세정액조에 침지하는 방법이 가능하다. 온도는 10 내지 80℃, 바람직하게는 15 내지 65℃가 적합하다.
- [0142] 이와 같은 박형 웨이퍼의 제조 방법이면, 박리 공정에 있어서 단시간에 지지 기판으로부터 웨이퍼를 박리하는 것이 가능하고, 또한 박형 웨이퍼의 제조 공정 중에 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 했다고 한들 웨이퍼가 지지 기판으로부터 박리되지 않기 때문에 고효율의 박형 웨이퍼의 생산이 가능하게 된다.
- [0143] <실시에>
- [0144] 이하, 본 발명의 오르가노폴리실록산의 합성에 및 비교 합성에, 본 발명의 가접착제 조성물의 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명을 의해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] [오르가노폴리실록산의 합성]
- [0146] (합성예 1)
- [0147] 교반 장치, 냉각 장치, 온도계를 설치한 1L 플라스크에, 물 234g (13몰), 톨루엔 35g을 투입하고, 오일배스에서 80℃로 가열했다. 적하 깔때기에 노르보르닐트리클로로실란 183.6g (0.8몰), 디메틸클로로실란 12.9g (0.1몰), 트리메틸클로로실란 10.9g (0.1몰)을 투입하고, 플라스크내에 교반하면서 1시간에 적하하여, 적하 종료 후, 또한 80℃에서 1시간 교반 숙성을 행했다. 실온까지 냉각하면서 정지하고, 분리해 온 수상을 제거하여, 계속해서 10% 황산나트륨 수용액을 혼합해서 10분간 교반 후, 30분간 정지하고, 분리해 온 수상을 제거하는 물 세정 조작을 톨루엔상이 중성이 될 때까지 반복해서 반응을 정지했다. 에스테르 어댑터를 설치하여 오르가노폴리실록산을 포함하는 톨루엔 상을 가열 환류해서 톨루엔 상으로부터 물을 제거하고, 내부 온도가 110℃에 도달하고 나서 더욱 1시간 계속한 후, 실온까지 냉각했다. 얻어진 오르가노폴리실록산 용액을 여과해서 불용물을 제거하고, 계속해서 감압 증류에 의해 톨루엔을 제거하고, 고체의 오르가노폴리실록산(수지 1) 134g을 얻었다.
- [0148] 얻어진 오르가노폴리실록산(수지 1)은, T 단위 80몰%와 D 단위 10몰%와 M 단위 10몰%를 포함하고, 말단은 오르가노폴리실록산(수지 1) 100g당 실라놀기를 0.1몰 함유하고, 외관은 무색 투명 고체로 중량 평균 분자량은 7,100이었다. 모든 유기기 및 수소 원자 중의 노르보르닐기 함유량은 61%이었다. 또한, R¹ 내지 R³으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 80%가 노르보르닐기이었다. 이 오르가노폴리실록산(수지 1)을 이소도데칸 용액에 고형분 농도 55%로 용해한 용액을 수지 용액 P로 했다.
- [0149] (합성예 2)
- [0150] 합성예 1과 마찬가지로, 1L 플라스크에, 물 234g (13몰), 톨루엔 35g을 투입하고, 오일배스에서 80℃로 가열했다. 적하 깔때기에 노르보르닐트리클로로실란 103.3g (0.45몰), n-헥실트리클로로실란 43.9g (0.2몰), 디메틸디클로로실란 19.4g (0.15몰), 메틸비닐디클로로로실란 7.1g (0.05몰), 트리메틸클로로실란 16.3g (0.15몰)을 투입했던 외에는 합성예 1과 마찬가지로 제조하고, 고체의 오르가노폴리실록산(수지 2) 124g을 얻었다.
- [0151] 얻어진 오르가노폴리실록산은, T 단위 65몰%와 D 단위 20몰%와 M 단위 15몰%를 포함하고, 말단은 오르가노폴리실록산 100g당 실라놀기를 0.08몰, 비닐기를 0.04몰 함유한다. 외관은 무색 투명 고체로 중량 평균 분자량은 6,200이었다. 모든 유기기 및 수소 원자 중의 노르보르닐기 함유량은 43몰%, 비닐기는 3.3몰%이었다. 또한, R¹ 내지 R³으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 43%가 노르보르닐기이었다.

[0152] (합성예 3)

[0153] 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)으로서, 합성예 2로 얻은 고품의 오르가노폴리실록산 (수지 2) 100g을 톨루엔 100g에 용해하고, 고품분 농도 50%의 용액을 제조했다. 이 용액에 백금 촉매를 수지에 대하여 백금 원자로 20ppm 첨가하고, 60℃로 가온한 상태에서, 히드로실릴기 함유 화합물(A2)로서, 하기 화학식(5)로 표시되는 화합물(SiH 당량 1473g/mol) 32.4g을 적하한 바, 반응에 의한 발열을 관측했다. 이 양은, H/Vi비(총 알케닐기에 대한 SiH기의 비율)로 0.55에 상당한다. 100℃로 2시간 반응을 행하고, 반응을 완결시켰다. 그 후, 감압 증류 제거로 농축하고, 톨루엔을 증류 제거해서 반응 생성물을 고형화한 후, 이소도데칸으로 재용해하고, 고품분 농도 55%의 수지 Q 용액을 얻었다. 또한, 이 수지를 GPC에서 중량 평균 분자량 Mw를 측정할 때, 47,000이었다.

[0154] <화학식 5>



[0155]

[0156] (식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.)

[0157] (합성예 4)

[0158] 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(A1)로서, 합성예 2로 얻은 고품의 오르가노폴리실록산 (수지 2) 100g을 사용하여, 히드로실릴기 함유 화합물(A2)로서, 파라 비스(디메틸실릴)벤젠(SiH 당량 97g/mol) 2.3g을 사용하는 외에는, 합성예 3과 같은 반응을 행하고, 중량 평균 분자량 34,200, 고품분 농도 55%의 이소도데칸 용액 R을 얻었다. 이 (A2)의 양은, H/Vi비로 0.6에 상당한다.

[0159] (비교 합성예 1)

[0160] 합성예 1과 마찬가지로, 1L 플라스크에, 물 234g (13몰), 톨루엔 35g을 투입하고, 오일배스에서 80℃로 가열했다. 적하 깔때기에 페닐트리클로로실란 137.5g (0.65몰), 디페닐디클로로실란 50.6g (0.2몰), 메틸비닐디클로로로실란 7.1g (0.05몰), 트리메틸클로로실란 10.8g (0.1몰)을 투입했던 외에는 합성예 1과 마찬가지로 제조하고, 고품의 오르가노폴리실록산(수지 3) 137g을 얻었다.

[0161] 얻어진 오르가노폴리실록산(수지 3)은, T 단위 65몰%와 D 단위 25몰%와 M 단위 10몰%를 포함하고, 말단은 오르가노폴리실록산 100g당 실라놀기를 0.01몰, 비닐기를 0.034몰 함유한다. 외관은 무색 투명 고체로 중량 평균 분자량은 11,700이었다. 또한, R¹ 내지 R⁶으로 표시되는 모든 유기기 및 수소 원자 중의 72%가 페닐기(방향족 불포화 탄화수소기)였다.

[0162] (비교 합성예 2)

[0163] 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산으로서, 비교 합성예 1로 얻어진 오르가노폴리실록산 (수지 3) 100g을 사용하고, 히드로실릴기 함유 화합물로서, 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-디페닐트리클로로실록산(SiH 당량 166g/mol) 3.4g을 사용하여, 합성예 3과 같은 반응을 행하고, 농축, 고형화 후, 시클로펜타논으로 재용해함으로써, 중량 평균 분자량 44,200, 고품분 농도 75%의 수지 용액 S를 얻었다. 이 양은, H/Vi비로 0.6에 상당한다.

[0164] (실시예 1 내지 3, 비교예 1)

[0165] 오르가노폴리실록산 수지 용액(P, Q, R, S)을 사용하고, 8인치 실리콘 웨이퍼(직경: 200mm, 두께: 725μm) 상에 스핀 코팅으로써 표 1에 기재된 막 두께로 접착층을 형성했다. 8인치 유리 기판(유리 웨이퍼)을 지지 기판으로써 이 지지 기판과, 접착층을 갖는 실리콘 웨이퍼를 진공 접착 장치 내에서 표 1에 나타내는 접착 온도로 접합하고, 웨이퍼, 접착층 및 지지 기판으로 이루어지는 적층체를 제작했다. 그 후, 하기 시험을 행했다. 또한, 내용제성에 대해서는 별도 시험 기판을 제작해 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0166] [외관]

[0167] 스핀 코팅 후의 도막을, 핫 플레이트 상에서 150℃, 2분 건조를 행하고, 막내의 용제를 완전히 증류 제외한 후, 육안에 의한 도막 외관, 지축에 의한 테크감을 확인했다. 균열 및 테크가 없는 것을 양호(O), 균열 및 또는

태크가 확인되는 것을 불량(×)으로 나타낸다.

[0168] [접착성 시험]

[0169] 8인치의 웨이퍼 접합은 EVG사의 웨이퍼 접합 장치 520IS를 사용해서 행하였다. 접합 온도는 표 1에 기재된 값, 접합시의 챔버 내 압력은 10^{-3} mbar 이하, 하중은 5kN으로 실시했다. 접합 후, 실온까지 냉각한 후의 계면의 접착 상황을 육안으로 확인하고, 계면에서의 기포 등의 이상이 발생하지 않은 경우를 ○, 이상이 발생한 경우를 ×로 나타낸다.

[0170] [이면 연삭 내성 시험]

[0171] 그라인더(DAG810 디스코(DISCO) 제)을 사용해서 실리콘 기판의 이면 연삭을 행했다. 최종 기판 두께 50 μ m까지 그라인드한 후, 광학 현미경에서 균열, 박리 등의 이상 유무를 조사했다. 이상이 발생하지 않은 경우를 ○, 이상이 발생한 경우를 ×로 나타낸다.

[0172] [내열성 시험]

[0173] 실리콘 기판을 이면 연마한 후의 적층체를 질소 분위기 하의 250 $^{\circ}$ C 오븐에 2시간 넣은 후, 270 $^{\circ}$ C인 핫 플레이트 상에서 10분 가열한 후의 외관 이상의 유무를 조사했다. 외관 이상이 발생하지 않은 경우를 ○, 외관 이상이 발생한 경우를 ×로 나타낸다.

[0174] [내용제 시험]

[0175] 6인치 웨이퍼 (직경:150mm)에, 수지 용액(P, Q, R, S)의 스피ن 코팅으로 30 μ m 두께의 도막을 형성하고, 150 $^{\circ}$ C/2분 후, 200 $^{\circ}$ C/2분 가열 건조시켰다. 그 후, 이 도막을 25 $^{\circ}$ C에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA) 용액에 10분 침지하고, 용해의 유무를 육안으로 체크했다. 수지의 용해가 확인되지 않는 것을 양호(○)로 하고, 수지의 용해가 확인된 것을 불량(×)으로 나타낸다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1
수지 용액	P 용액	Q 용액	R 용액	S 용액
막 두께 μ m	30	30	30	30
외관	○	○	○	○
접착 온도	200 $^{\circ}$ C	200 $^{\circ}$ C	200 $^{\circ}$ C	170 $^{\circ}$ C
접착성	○	○	○	○
이면 연삭 내성	○	○	○	○
내열성	○	○	○	○
내용제성	○	○	○	×

[0176]

[0177] 상기 표 1 에 도시된 바와 같이, 비교예 1이 내용제성이 부족한 것에 대해서, 본 발명의 오르가노폴리실록산을 포함하는 가접착제 조성물의 실시예 1 내지 3은 내용제성이 양호하고, 또한 접착성, 이면 연마 내성, 내열성도 우수한 가접착제 조성물이 되는 것으로 나타났다.

[0178] 이상에 의해, 본 발명의 오르가노폴리실록산이면, 접착성, 내열성이 우수하며, 비극성 유기 용제에는 가용인 한편, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때 등에 사용하는 극성 유기 용제에는 난용인 오르가노폴리실록산이 되는 것으로 나타났다. 또한, 본 발명의 오르가노폴리실록산을 포함하는 가접착제 조성물이면, 단시간에 지지 기판으로부터 박리하는 것이 가능하고, 또한 내용제성이 우수하기 때문에, 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 할 때에 박리하지 않는 가접착제 조성물이 되는 것으로 나타났다. 또한, 본 발명의 박형 웨이퍼의 제조 방법이면, 박리 공정에 있어서 단시간에 지지 기판으로부터 웨이퍼를 박리하는 것이 가능하고, 또한 박형 웨이퍼의 제조 공정 중에 접합 기판의 반도체층에 포토레지스트를 도포하거나 제거하거나 했다고 해도 웨이퍼가 지지 기판으로부터 박리되지 않기 때문에 고효율의 박형 웨이퍼의

생산이 가능하게 된다.

[0179]

또한, 본 발명은, 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 마찬가지로의 작용 효과를 발휘하는 것은 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.