

明 細 書

発明の名称：

積層体、剥離剤組成物及び加工された半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、剥離剤組成物及び加工された半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来２次元的な平面方向に集積してきた半導体ウエハは、より一層の集積化を目的に平面を更に３次元方向にも集積（積層）する半導体集積技術が求められている。この３次元積層はシリコン貫通電極（TSV：through silicon via）によって結線しながら多層に集積していく技術である。多層に集積する際に、集積されるそれぞれのウエハは形成された回路面とは反対側（即ち、裏面）を研磨によって薄化し、薄化された半導体ウエハを積層する。

[0003] 薄化前の半導体ウエハ（ここでは単にウエハとも呼ぶ）が、研磨装置で研磨するために支持体に接着される。その際の接着は研磨後に容易に剥離されなければならないため、仮接着と呼ばれる。この仮接着は支持体から容易に取り外されなければならない、取り外しに大きな力を加えると薄化された半導体ウエハは、切断されたり変形したりすることがあり、そのようなことが生じないように、容易に取り外される。しかし、半導体ウエハの裏面研磨時に研磨応力によって外れたりずれたりすることは好ましくない。従って、仮接着に求められる性能は研磨時の応力に耐え、研磨後に容易に取り外されることである。

このような事情の下、研磨時の平面方向に対して高い応力（強い接着力）を持ち、取り外し時の縦方向に対して低い応力（弱い接着力）を有する性能が必要となる。

この点、接着と分離プロセスのための光照射を用いた技術が種々報告され

ているが（例えば特許文献1，2を参照）、昨今の半導体分野における更なる進展に伴い、紫外線照射等の光照射による剥離に関わる新たな技術は、常に求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2004-64040号公報
特許文献2：特開2012-106486号公報
特許文献3：特開2004-43732号公報
特許文献4：国際公報2016/121855号公報

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：平成24年度（第56回）日本大学理工学部学術講演会論文集
N-28 アクリル酸t-ブチルの光重合反応

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、半導体基板と支持基板の接合時、半導体基板の裏面の加工時、部品実装時等における耐熱性に優れ、且つ、紫外線を照射し、その後に加熱をすることで容易に剥離可能な剥離層を備える積層体、そのような剥離層として好適な膜を与える剥離剤組成物、及びそのような積層体を用いた、加工された半導体基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らが、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、半導体基板と、紫外線を透過する支持基板と、半導体基板と支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備える積層体の剥離層として、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜を用いることで、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

なお、特許文献 3 には、 α -ブチルオキシカルボニル構造を有する発泡成分を含む所定の組成物が開示され、特許文献 4 には、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を含む所定の組成物が開示され、非特許文献 1 には、酸性下で分解してガス発生するターシャリーブトキシカルボニル基を含む樹脂が開示されているが、いずれの文献にも、本発明の積層体、本発明の所定の用途に用いられる剥離剤組成物及び本発明の加工された半導体基板の製造方法は具体的に開示されていない。

[0008] すなわち、本発明は、

1. 半導体基板と、

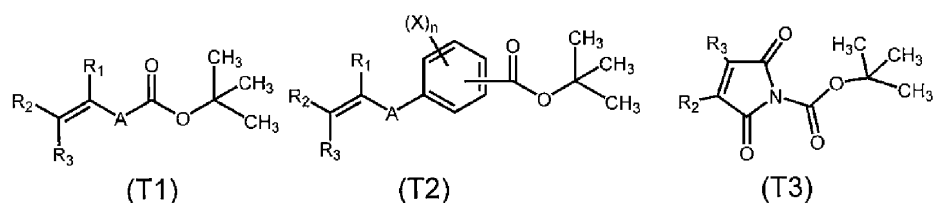
紫外線を透過する支持基板と、

上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備え、

上記剥離層が、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜であることを特徴とする積層体、

2. 上記ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体が、式 (T1) ~ (T3) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む 1 の積層体、

[化1]



(各R₁は、互いに独立して、水素原子、シアノ基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、又はイソプロピル基を表し、

各 R_2 及び各 R_3 は、互いに独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、

各Aは、互いに独立して、単結合、エーテル基（ $-O-$ ）、カルボニル基（ $-CO-$ ）、アミド基（ $-CONH-$ ）、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～16のアリーレン基又は炭素数3～12のヘテロアリーレン基を表し、

各Xは、互いに独立して、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロアルキルを表し、

nは、ベンゼン環上の置換基Xの数を示し、0～4の整数である。）

3. 上記ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体が、ターシャリーブチル（メタ）アクリレートを含む1の積層体、

4. 上記接着層が、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分（S）を含む接着剤組成物を用いて得られた膜である1～3のいずれかの積層体、

5. 上記接着剤成分（S）が、ポリシロキサン系接着剤を含む4の積層体、

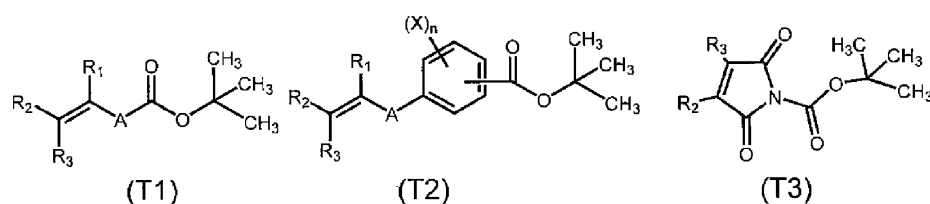
6. 上記ポリシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含む5の積層体、

7. 半導体基板と、紫外線を透過する支持基板と、上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備える積層体の上記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、

ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを含む剥離剤組成物、

8. 上記ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体が、式（T1）～（T3）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む7の剥離剤組成物、

[化2]



(各 R_1 は、互いに独立して、水素原子、シアノ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又はイソプロピル基を表し、

各 R_2 及び各 R_3 は、互いに独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、

各 A は、互いに独立して、単結合、エーテル基 ($-O-$)、カルボニル基 ($-C(=O)-$)、アミド基 ($-CONH-$)、炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基、炭素数 6 ～ 16 のアリーレン基又は炭素数 3 ～ 12 のヘテロアリーレン基を表し、

各 X は、互いに独立して、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 10 のハロアルキルを表し、

n は、ベンゼン環上の置換基 X の数を示し、0 ～ 4 の整数である。)

9. 上記ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体が、ターシャリーブチル (メタ) アクリレートを含む 7 の剥離剤組成物、

10. 上記接着層が、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも 1 種を含む接着剤成分 (S) を含む接着剤組成物を用いて得られた膜である 7 ～ 9 のいずれかの剥離剤組成物、

11. 上記接着剤成分 (S) が、ポリシロキサン系接着剤を含む 10 の剥離剤組成物、

12. 上記ポリシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分 (A) を含む 11 の剥離剤組成物、

13. 加工された半導体基板の製造方法であって、

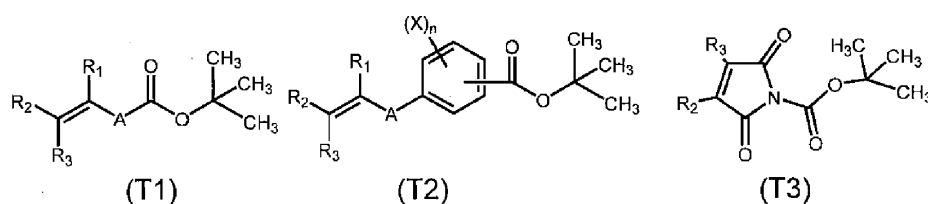
半導体基板と、紫外線を透過する支持基板と、上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備え、上記剥離層が、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜である積層体の上記半導体基板を加工する第1工程と、

上記第1工程の後に、上記支持基板側から上記剥離層に紫外線を照射する第2工程と、

上記第2工程の後に、上記剥離層を加熱する第3工程とを含む加工された半導体基板の製造方法、

14. 上記ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体が、式(T1)～(T3)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む13の加工された半導体基板の製造方法、

[化3]



(各 R_1 は、互いに独立して、水素原子、シアノ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又はイソプロピル基を表し、

各 R_2 及び各 R_3 は、互いに独立して、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、

各 A は、互いに独立して、単結合、エーテル基(—O—)、カルボニル基(—C(=O)—)、アミド基(—C(=O)NH—)、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～16のアリーレン基又は炭素数3～12のヘテロアリーレン基を表し、

各 X は、互いに独立して、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロアルキルを表し、

n は、ベンゼン環上の置換基 X の数を示し、0～4の整数である。)

15. 上記ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体が、ターシャリーブチル（メタ）アクリレートを含む13の加工された半導体基板の製造方法、

16. 上記接着層が、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分（S）を含む接着剤組成物を用いて得られた膜である13～15のいずれかの加工された半導体基板の製造方法、

17. 上記接着剤成分（S）が、ポリシロキサン系接着剤を含む16の加工された半導体基板の製造方法、

18. 上記ポリシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含む17の加工された半導体基板の製造方法

を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の積層体は、半導体基板と、紫外線を透過する支持基板と、半導体基板と支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備え、当該剥離層がターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜であり、上記支持基板側から紫外線を剥離層に照射し、この紫外線が照射された剥離層を加熱することによって、当該剥離層において、ターシャリーブトキシカルボニル基からの脱離反応が好適に生じることで良好な剥離能が発揮されるものである。このような良好な剥離能が実現できる理由は、紫外線の照射の後に加熱処理を行うことで、剥離層とそれに接する接着層等の他の層との界面、剥離層と支持基板若しくは半導体基板との界面又は剥離層の内部で、剥離層の分離又は分解が適切に生じるためと考えられる。

このような特徴を有する本発明の積層体を用いることで、例えば、半導体基板であるシリコンウエハーの裏面を加工した後に支持基板であるガラス基

板から加工されたシリコンウエハーを分離する際に、支持基板側から紫外線を照射し、その後に加熱処理をすることで、当該加工されたシリコンウエハーを容易に分離できるため、シリコンウエハーに対する機械的な応力を回避でき、その結果、シリコンウエハーの反り、変形等のダメージを回避できる。更に、本発明の積層体が備える剥離層は、剥離層が剥離能を発揮する際に悪影響を引き起こす顕著なガスの発生や大きな発熱もなく、それ故、半導体基板への大きな影響が低減されている。従って、本発明の積層体を用いることで、より信頼性の高い半導体素子の製造を期待することができる。

[0010] 本発明の剥離剤組成物は、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体とともに、光酸発生剤を含むことから、当該組成物から得られる膜に紫外線が照射された後に加熱処理が施されることで、当該膜において、ターシャリーブトキシカルボニル基からの脱離反応が適切に進行し、その結果、剥離性が向上する。それ故、本発明の剥離剤組成物から得られる膜を剥離層として、接着層とともに、半導体基板と支持基板との間に設けることで、支持基板や半導体基板等の被加工体に剥離のための過度な荷重をかけずに、剥離層に対する紫外線の照射とその後の加熱処理によって良好に分離可能な積層体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の積層体は、半導体基板と、紫外線を透過する支持基板と、半導体基板と支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備え、当該剥離層が、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜である。

[0012] 半導体基板は、例えば、ウエハーであり、その具体例としては、直径300mm、厚さ770 μ m程度のシリコンウエハーが挙げられるが、これに限定されない。

[0013] 支持基板は、半導体基板をサポートするために接合される支持体（キャリア）であり、紫外線を透過する限り特に限定されるものではない。

- [0014] 本発明において、紫外線とは、波長が100nm～400nmの範囲の光であり、例えば、好適な波長は、308nm、343nm、355nmまたは365nmである。なお、剥離に用いられる光は、可視光等の紫外線以外の光を含んでいてもよい。
- [0015] 紫外線を透過する支持基板のその透過率は、通常50%以上、好ましくは60%以上、より好ましく70%以上、より一層好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。
- [0016] 紫外線を透過する支持基板の具体例としては、直径300mm、厚さ700μm程度のガラスウエハーを挙げることができるが、これに限定されない。
- [0017] 好ましい態様においては、本発明の積層体は、半導体基板と、紫外線を透過する支持基板と、半導体基板と支持基板との間に、半導体基板に接するように設けられた接着層と、支持基板及び接着層に接するように設けられた剥離層とを備えるか、或いは、半導体基板に接するように設けられた剥離層と、支持基板及び剥離層に接するように設けられた接着層とを備えるものである。すなわち、半導体基板と支持基板と、これらの基板の間に2つの層とを備え、当該2つの層の一方が接着層であり、他方が剥離層である積層体が好ましい。
- [0018] 本発明の積層体は、紫外線を透過する支持基板側から、剥離層に紫外線を照射し、その後に加熱処理を施すことにより、剥離のための過度な荷重をかけることなく剥離でき、その結果、半導体基板と支持基板とを分離することができるものである。

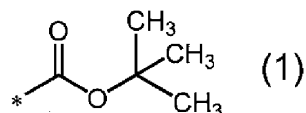
すなわち、本発明の積層体の備える剥離層は、紫外線の照射及びその後の加熱処理により、照射及び加熱の前より剥離能が向上するものであり、本発明の積層体においては、例えば、半導体基板であるシリコンウエハーが、紫外線を透過する支持基板であるガラスウエハーに当該シリコンウエハーに薄化等の加工が施されている間は接着層及び剥離層を介して好適に支持されており、加工が終わった後は、支持基板側から紫外線を照射することで、支持

基板を透過した紫外線が剥離層に吸収され、更に当該剥離層に加熱処理が施されることで、剥離層と接着層との界面、剥離層と支持基板若しくは半導体基板との界面又は剥離層の内部で、剥離層の分離又は分解が生じ、その結果、剥離のための過度な荷重をかけることなく、好適な剥離を実現できる。

[0019] 上述の通り、本発明の積層体が備える剥離層は、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜である。

ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体は、分子内に式（１）で表される基を含むエチレン性不飽和単量体である。紫外線照射によって生じた酸発生剤からの酸によって、ターシャリーブトキシカルボニル基から脱離反応（ガス発生反応）が起こる。その結果、剥離層である膜の解体が起こり、剥離性が向上する。ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体は、１種単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0020] [化4]



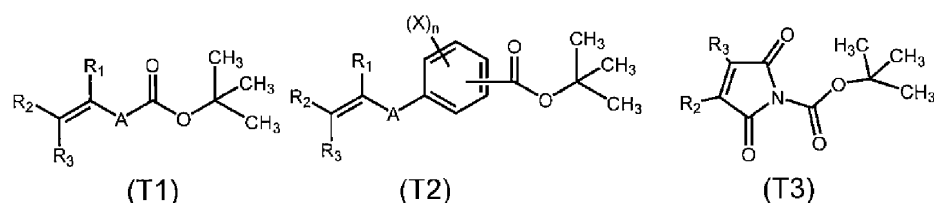
（式中、＊は結合手を示す。）

[0021] 式（１）で表される基は、それが含まれる単量体のエチレン性不飽和結合を構成する炭素原子に直接結合してもよく、他の原子又は他の基を介して間接的に結合していてもよい。

例えば、本発明において、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の好ましい例としては、式（Ｔ１）～（Ｔ３）で表されるエチレン性不飽和単量体が挙げられる。

[0022]

[化5]



[0023] 各 R_1 は、互いに独立して、水素原子、シアノ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又はイソプロピル基を表す。中でも、当該化合物又はその原料化合物の入手容易性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0024] 各 R_2 及び各 R_3 は、互いに独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。

炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状の何れでもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、ターシャリーブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等の炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等の炭素数 3 ～ 10 の環状アルキル基等が挙げられる。

[0025] 中でも、当該化合物又はその原料化合物の入手容易性の観点から、各 R_2 及び各 R_3 としては、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状アルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基がより好ましく、水素原子、メチル基がより一層好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0026] 各 A は、互いに独立して、単結合、エーテル基 ($-O-$)、カルボニル基 ($-CO-$)、アミド基 ($-CONH-$)、炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基、炭素数 6 ～ 16 のアリーレン基又は炭素数 3 ～ 12 のヘテロアリーレン基を表す。

炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基としては、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基から更にもう 1 つの水素原子を取り除くことで誘導される基が挙げられ、このようなアルキル基の具体例としては、上述のものが挙げられる。

具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、2, 2-プロパンジイル基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0027] 炭素数 6 ～ 16 のアリーレン基としては、炭素数 6 ～ 16 のアリールから水素原子を 2 つ取り除くことで誘導される基が挙げられる。このようなアリールとしては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等が挙げられる。

具体例としては、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフタレン-1, 2-ジイル基、ナフタレン-1, 3-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-1, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 7-ジイル基、ナフタレン-1, 8-ジイル基、ナフタレン-2, 3-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 7-ジイル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0028] 炭素数 3 ～ 12 のヘテロアリーレン基としては、ヘテロアリールから水素原子を 2 つ取り除くことで誘導される基が挙げられる。このようなヘテロアリールとしては、フラン等の含酸素ヘテロアリール、チオフェン等の含硫黄ヘテロアリール、ピリジン、トリアジン、イミダゾール等の含窒素ヘテロアリール等が挙げられる。

具体例としては、フラン-2, 3-ジイル基、フラン-2, 4-ジイル基、フラン-2, 5-ジイル基、フラン-3, 4-ジイル基、チオフェン-2, 3-ジイル基、チオフェン-2, 4-ジイル基、チオフェン-2, 5-ジイル基、チオフェン-3, 4-ジイル基、イミダゾール-2, 4-ジイル基、イミダゾール-4, 5-ジイル基、ピリジン-2, 3-ジイル基、ピリジン-2, 4-ジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリジン-2, 6-

ジイル基、ピリジン-3, 4-ジイル基、ピリジン-3, 5-ジイル基、トリアジン-2, 4-ジイル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0029] 中でも、当該化合物又はその原料化合物の入手容易性の観点から、Aとしては、単結合、エーテル基、カルボニル基、アミド基、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基が好ましく、単結合、エーテル基、カルボニル基、アミド基、炭素数1～4のアルキレン基、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基がより好ましく、単結合、エーテル基、カルボニル基、アミド基、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、2, 2-プロパンジイル基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基がより一層好ましい。また、当該化合物のガス発生能の観点から、Aとしては、単結合、エーテル基、カルボニル基が好ましい。

また、式(T2)において、ターシャリーブトキシカルボニル基の置換位置は、Aに対してパラ位が好ましい。

[0030] 各Xは、ベンゼン環上の置換基を示し、互いに独立して、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロアルキルを表す。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

[0031] 炭素数1～10のハロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

炭素数1～10のアルキル基の具体例としては、上述と同じものが挙げられる。

- [0032] nは、ベンゼン環上の置換基の数を示し、0～4の整数である。
- [0033] 中でも、当該化合物又はその原料化合物の入手容易性の観点から、Xとしては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ハロメチル基、ハロエチル基、ハロプロピル基、ハロイソプロピル基が好ましく、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、ハロメチル基、ハロエチル基がより好ましい。また、nは、0～2が好ましく、0又は1がより好ましく、0が最適である。
- [0034] ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸ターシャリーブチル〔ターシャリーブチル（メタ）アクリレートともいう〕、N-（ターシャリーブトキシカルボニル）（メタ）アクリルアミド、4-ターシャリーブトキシスチレン、炭酸ターシャリーブチル4-ビニルフェニル、（4-ビニルフェニル）カルバミド酸ターシャリーブチル、（メタ）アクリル酸ターシャリーブチルオキシカルボニル、N-（ターシャリーブトキシカルボニル）マレイミド、アクリル酸2-（ターシャリーブトキシカルボニルアミノ）エチル等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0035] なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」との用語は、アクリレートとメタクリレートを包含するものである。従って、例えば、（メタ）アクリル酸ターシャリーブチルとは、アクリル酸ターシャリーブチル（ターシャリーブチルアクリレート）と、メタクリル酸ターシャリーブチルの両方を包含する。
- [0036] 本発明において、上記剥離剤組成物が含む、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体は、得られる膜の強度の調整、重合体の反応性の調整等を目的として、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体以外のエチレン性不飽和単量体の単量体単位を含んでもよい。
- ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体以外のエチレン性不飽和単量体は、上記式（1）で表される基を含まないエチレン

性不飽和単量体であり、具体的には、上記式（１）で表される基を含まない単官能（メタ）アクリレート、上記式（１）で表される基を含まない２官能以上の（メタ）アクリレート等が挙げられる。ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体以外のエチレン性不飽和単量体は、１種単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

[0037] 単官能（メタ）アクリレートとしては、アルキル単官能（メタ）アクリレートが好適であり、そのアルキル基の炭素数が６以上のアルキル単官能（メタ）アクリレートがより好適である。

アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状の何れでもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等の炭素数３～２０の環状アルキル基等が挙げられる。

[0038] アルキル基の炭素数が６以上の単官能アルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、ヘキシル（メタ）アクリレート、２-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

げられる。

[0039] また、このようなアルキル基の炭素数が6以上の単官能アルキル（メタ）アクリレート以外の（メタ）アクリレートの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性（*n*=2）フェノール（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性（*n*=2, 5）ノニルフェノール（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、フルフリル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられ、中でも、水酸基を含有しないものが好ましく、また、分子量は100~300程度が好ましい。

単官能（メタ）アクリレートは、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0040] 中でも、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0041] 2官能以上の（メタ）アクリレートとしては、2官能（メタ）アクリレート、3官能以上の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

2官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ

(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、グリセリンジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ) アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0042] 3官能以上の(メタ) アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、トリ(メタ) アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0043] 本発明において、好適な剥離を再現性よく実現する観点から、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体以外のエチレン性不飽和単量体単位の含有量は、上記重合体の全単位中、通常50モル%以下、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、より一層好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下、更に一層好ましくは5モル%以下である。

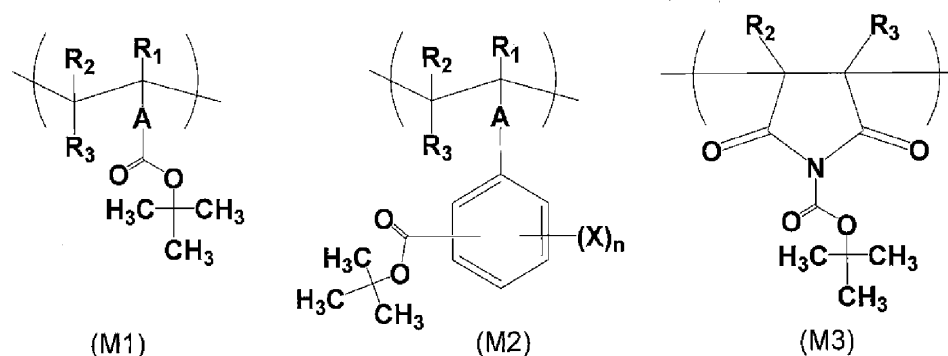
本発明の好ましい態様においては、好適な剥離を再現性よく実現する観点から、上記重合体は、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体単位のみから構成される。

[0044] すなわち、本発明においては、例えば式 (M1) ~ (M3) のいずれかで表される単量体単位の含有量は、上記重合体の全単位中、通常50モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、より一層好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、更に一層好ましくは95モル%以上である。

本発明の好ましい態様においては、好適な剥離を再現性よく実現する観点から、上記重合体は、例えば、式 (M1) ~ (M3) のいずれかで表される単量体単位のみ、好ましくは式 (M1) で表される単量体単位のみから構成される。

なお、本発明において、ある単量体単位のみから構成されるとは、その単量体のみから誘導されて、実質的にその単量体単位のみから構成されることを意味し、バルクの単量体に含まれる不純物に起因する単位や、重合中又は重合後の意図しない構造変化や分解に起因する単位が、重合体中に微量含まれることをも否定するものではない。

[化6]



(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、A、X及びnは、上記と同じ意味を示す。)

[0045] 本発明で用いる重合体は、ラジカル重合開始剤を用いて上記単量体を重合させることで得ることができる。

ラジカル重合開始剤は、光照射及び／又は加熱によりラジカル重合を開始させる物質を放出することが可能であればよく、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、チオキサントン系

化合物、アゾ系化合物、過酸化物、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、過硫酸塩等が挙げられるが、これらに限定されない。

具体的には、ベンゾフェノン、1, 3-ジ(ターシャリーブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(ターシャリーブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル)イミダゾール、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、過酸化水素、ターシャリーブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジターシャリーブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ターシャリーブチルペルオキシアセテート、ターシャリーブチルペルオキシピバラート、ターシャリーブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタン、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチラート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0046] 上記ラジカル重合開始剤の使用量は、上記単量体に対して、通常1～3質量%である。

[0047] 上記単量体の重合反応は、目的とする重合体を効率よく得る目的等から、

溶媒中で行ってもよい。このような溶媒は、反応を阻害する等の悪影響が無い限り特に限定されるものではないが、後述のグリコール系溶媒を重合反応の溶媒として用いることで、得られた重合体の反応液を、重合体を単離することなく、そのまま上記剥離剤組成物の調製に用いることができるため、下記グリコール系溶媒が好適である。

[0048] 上記単量体の重合反応の反応温度及び反応時間は、通常50～150℃及び5分～72時間の範囲から、重合体の所望の分子量、用いる開始剤の反応性や量、用いる溶媒の沸点等を考慮して適宜決定される。

[0049] 必要があれば、上記重合体は、剥離剤組成物の調製に用いる前に、定法に従い単離及び精製する。

[0050] 上記重合体の重量平均分子量 (M_w) は、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、通常1,000～200,000であり、重合体の析出を抑制して、保存安定性に優れる剥離剤組成物を再現性よく実現する観点等から、好ましくは150,000以下、より好ましくは100,000以下、より一層好ましくは75,000以下であり、得られる膜の強度を高めて、均一性に優れる剥離層を再現性よく実現する観点等から、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、より一層好ましくは20,000以上である。上記重合体の分散度 (M_w/M_n) は、通常2～6の範囲である。

[0051] 上記重合体の重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、東ソー（株）製 HLC-8320GPCとともに、カラムとして、東ソー（株）製 TSKgel Super-MultiporeHZ-N（カラム温度：40℃、流量：0.35mL/分、溶離液：テトラヒドロフラン、標準試料：ポリスチレン（昭和電工（株）製））を用いることで測定できる。

[0052] 上記剥離剤組成物は、光酸発生剤を含む。

光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

- [0053] オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ターシャリーブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ターシャリーブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0054] スルホンイミド化合物の具体例としては、N－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0055] ジスルホニルジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2，4－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル－p－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0056] 光酸発生剤の市販品としては、みどり化学（株）製の商品名「TPS105」（CAS No. 66003789）、「TPS109」（CAS No. 144317442）、「MDS105」（CAS No. 116808674）、「MDS205」（CAS No. 81416377）、「DTS105」（CAS No. 111281120）、「NDS105」（CAS

No. 195057831)、 「NDS165」 (CAS No. 316821984) 等のスルホニウム塩化合物、 「DPI105」 (CAS No. 6003767)、 「DPI106」 (CAS No. 214534448)、 「DPI109」 (CAS No. 194999821)、 「DPI201」 (CAS No. 6293669)、 「BI105」 (CAS No. 154557161)、 「MPI105」 (CAS No. 115298630)、 「MPI106」 (CAS No. 260061469)、 「MPI109」 (CAS No. 260061470)、 「BBI105」 (CAS No. 84563542)、 「BBI106」 (CAS No. 185195306)、 「BBI109」 (CAS No. 194999854)、 「BBI110」 (CAS No. 213740808)、 「BBI201」 (CAS No. 142342334) 等のヨードニウム塩化合物、 「NAI106」 (ナフタルイミド カンファスルホン酸塩、 CAS No. 83697567)、 「NAI100」 (CAS No. 83697534)、 「NAI1002」 (CAS No. 76656489)、 「NAI1004」 (CAS No. 83697603)、 「NAI101」 (CAS No. 5551724)、 「NAI105」 (CAS No. 85342627)、 「NAI109」 (CAS No. 171417917)、 「NI101」 (CAS No. 131526993)、 「NI105」 (CAS No. 85342638)、 「NDI101」 (CAS No. 141714821)、 「NDI105」 (CAS No. 133710620)、 「NDI106」 (CAS No. 210218578)、 「NDI109」 (CAS No. 307531766)、 「PAI01」 (CAS No. 17512888)、 「PAI101」 (CAS No. 82424531)、 「PAI106」 (CAS No. 202419883)、 「PAI1001」 (CAS No. 193222025)、 「SI101」 (CAS No. 55048390)、 「SI105」 (CAS No. 34684407)、 「SI106」 (CAS No. 179419320)、 「SI109」 (CAS No. 252937669

）、「PI105」（CAS No. 41580589）、「PI106」（CAS No. 83697512）、「DTS200」（CAS No. 203573062）等のBF₄を対イオンとする化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0057] 上記剥離剤組成物に含まれる光酸発生剤の量は、膜形成時の加熱温度、所望の剥離性の程度等に応じて異なるため一概に規定できないが、上記重合体に対して、通常0.1～30質量%であり、好適な硬化を実現し、半導体基板と支持基板とが良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、より一層好ましくは5質量%以上であり、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、より一層好ましくは15質量%以下である。

[0058] 上記剥離剤組成物は、溶媒を含む。

このような溶媒としては、例えば、上記重合体等の成分を良好に溶解できる高極性溶媒を用いることができ、必要に応じて、粘度、表面張力等の調整等を目的に、低極性溶媒を用いてもよい。なお、本発明において、低極性溶媒とは周波数100kHzでの比誘電率が7未満のものを、高極性溶媒とは周波数100kHzでの比誘電率が7以上のものと定義する。溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0059] また、高極性溶媒としては、例えば、

N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルイソブチルアミド、N－メチルピロリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；

エチルメチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；

アセトニトリル、3－メトキシプロピオニトリル等のシアノ系溶媒；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1，3－ブタンジオール、2，3－ブタンジオール

等の多価アルコール系溶媒；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、3-フェノキシベンジルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等の脂肪族アルコール以外の1価アルコール系溶媒；

ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒

等が挙げられる。

[0060] 低極性溶媒としては、例えば、

クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系溶媒；

トルエン、キシレン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、デシルベンゼン等のアルキルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；

1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール等の脂肪族アルコール系溶媒；

テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、4-メトキシトルエン、3-フェノキシトルエン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒；

安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸イソアミル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、マレイン酸ジブチル、シュウ酸ジブチル、酢酸ヘキシル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒

等が挙げられる。

[0061] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体の99質量%

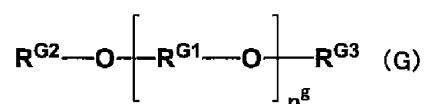
以下であり、好ましくは、組成物全体に対して、70～99質量%、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、組成物全体に対して1～30質量%である。なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0062] 上記剥離剤組成物の粘度及び表面張力は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで適宜調整される。

[0063] 本発明のある態様においては、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、上記剥離剤組成物は、グリコール系溶媒を含む。なお、ここでいう「グリコール系溶媒」とは、グリコール類、グリコールモノエーテル類、グリコールジエーテル類、グリコールモノエステル類、グリコールジエステル類及びグリコールエステルエーテル類の総称である。

[0064] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式（G）で表される。

[化7]



[0065] 式（G）中、 $\text{R}^{\text{G}1}$ は、それぞれ独立して、炭素数2～4の直鎖状又は分岐状アルキレン基を表し、 $\text{R}^{\text{G}2}$ 及び $\text{R}^{\text{G}3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～8のアルキル基、又はアルキル部が炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であるアルキルアシル基を表し、 n^{G} は、1～6の整数である。

[0066] 炭素数2～4の直鎖状又は分岐状アルキレン基の具体例としては、エチレン基、トリメチレン基、1-メチルエチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、炭素数2～3の直鎖状又は分岐状アルキレン基が好ましく、炭素数3の直鎖状又は分岐状アルキレン基がより好ましい。

[0067] 直鎖状又は分岐状の炭素数1～8のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、ターシャリーブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0068] アルキル部が炭素数1～8の直鎖状又は分岐状アルキル基であるアルキルアシル基における炭素数1～8の直鎖状又は分岐状アルキル基の具体例としては、上述の具体例と同じものが挙げられる。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基が好ましく、メチ

ルカルボニル基がより好ましい。

[0069] n^* は、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、より一層好ましくは2以下であり、最も好ましくは1である。

[0070] 均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、式(G)において、好ましくは、 R^{G2} 及び R^{G3} の少なくともいずれか一方は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～8のアルキル基であり、より好ましくは、 R^{G2} 及び R^{G3} の一方は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～8のアルキル基であり、他方は、水素原子又はアルキル部が炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状アルキル基であるアルキルアシル基である。

[0071] 均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、グリコール系溶媒の含有量は、上記剥離剤組成物に含まれる溶媒に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より一層好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に一層好ましくは95質量%以上である。

[0072] 均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、上記剥離剤組成物においては、膜構成成分は、溶媒に均一に分散又は溶解しており、好ましくは溶解している。

[0073] 上記剥離剤組成物は、重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを混合することで製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく剥離剤組成物を製造できる方法の一例としては、重合体と、光酸発生剤を一度に溶媒に溶解させる方法や、重合体及び光酸発生剤の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に別途溶解させ、得られた各溶液を混合する方法が挙げられる。

が、これらに限定されない。なお、この際、重合体の溶液として、重合体の合成で得られた反応液をそのまま又は濃縮若しくは希釈して用いることもできる。また、剥離剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

本発明においては、異物を除去する目的で、剥離剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をサブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0074] 本発明の積層体が備える剥離層の厚さは、通常 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0075] 上記説明した剥離剤組成物も、本発明の対象であり、関連する諸条件（好適な条件、製造条件等）は、上述の通りである。本発明の剥離剤組成物を用いることで、例えば半導体素子の製造に用いることができる剥離層として好適な膜を再現性よく製造することができる。

特に本発明の剥離剤組成物は、半導体基板と紫外線を透過する支持基板と、これらの基板の間に2つの層を備え、当該2つの層の一方が接着層であり、他方が剥離層である積層体の上記剥離層を形成するために好適に用いることができ、このような積層体は、支持基板側から当該剥離層に紫外線を照射し、その後に加熱処理を施すことで、上述の通りに剥離層の分離又は分解が好適に進行し、その結果、剥離のための過度の負荷をかけることなく、半導体基板を支持基板から分離することができる。

[0076] 本発明の積層体が備える接着層は、例えば、接着剤成分（S）を含む接着剤組成物から得られる膜とすることができる。

このような接着剤成分（S）は、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、ウエハー等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後は

好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れることから、接着剤成分（S）としては、ポリシロキサン系接着剤が好ましい。

[0077] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分として、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含み、より好ましい一例においては、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q単位）、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）及び $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むポリシロキサン（A1）と、白金族金属系触媒（A2）とを含み、上記ポリシロキサン（A1）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q'単位）、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M'単位）、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D'単位）及び $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T'単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a1）と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q''単位）、 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M''単位）、 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D''単位）及び $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T''単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M''単位、D''単位及びT''単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a2）とを含む。

[0078] $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。

[0079] $\text{R}^{1'}\sim\text{R}^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基又はアルケニル基を表すが、 $\text{R}^{1'}\sim\text{R}^{6'}$ の少なくとも1つは、アルケニル基である。

[0080] $\text{R}^{1''}\sim\text{R}^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立

して、アルキル基又は水素原子を表すが、 $R^{1''}$ ～ $R^{6''}$ の少なくとも1つは、水素原子である。

[0081] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常1～40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0082] 直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、ターシャリーブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、メチル基が好ましい。

[0083] 環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基

、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等のビスシクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0084] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常2～40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0085] アルケニル基の具体例としては、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-n-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、

1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-i-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-n-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-n-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-s-ブチルエテニル基、1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、1-i-ブチルエテニル基、2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、2, 3-ジメチル-1-ブテニル基、2, 3-ジメチル-2-ブテニル基、2, 3-ジメチル-3-ブテニル基、2-i-プロピル-2-プロペニル基、3, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、1-n-プロピル-1-プロペニル基、1-n-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1, 1, 2-トリメチル-2-プロペニル基、1-ターシャリーブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-

プロペニル基、1-*i*-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シクロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、エテニル基、2-プロペニル基が好ましい。

[0086] 上述の通り、ポリシロキサン (A 1) は、ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) を含むが、ポリオルガノシロキサン (a 1) に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれる水素原子 (Si-H 基) とが白金族金属系触媒 (A 2) によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。その結果、硬化膜が形成される。

[0087] ポリオルガノシロキサン (a 1) は、Q' 単位、M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、上記 M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 1) としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

[0088] Q' 単位、M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群から選ばれる 2 種以上の好ましい組み合わせとしては、(Q' 単位と M' 単位)、(D' 単位と M' 単位)、(T' 単位と M' 単位)、(Q' 単位と T' 単位と M' 単位)、が挙げられるが、これらに限定されない。

[0089] また、ポリオルガノシロキサン (a 1) に包含されるポリオルガノシロキ

サンが2種以上含まれる場合、(Q' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(T' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(Q' 単位とT' 単位とM' 単位)と(T' 単位とM' 単位)との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0090] ポリオルガノシロキサン(a 2)は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(a 2)としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0091] Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、(M'' 単位とD'' 単位)、(Q'' 単位とM'' 単位)、(Q'' 単位とT'' 単位とM'' 単位)が挙げられるが、これらに限定されない。

[0092] ポリオルガノシロキサン(a 1)は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'} ～ R^{6'} で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは0.1モル%～50.0モル%、より好ましくは0.5モル%～30.0モル%であり、残りのR^{1'} ～ R^{6'} はアルキル基とすることができる。

[0093] ポリオルガノシロキサン(a 2)は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1''} ～ R^{6''} で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは0.1モル%～50.0モル%、より好ましくは10.0モル%～40.0モル%であり、残りのR^{1''} ～ R^{6''} はアルキル基とすることができる。

[0094] ポリシロキサン(A 1)は、ポリオルガノシロキサン(a 1)とポリオルガノシロキサン(a 2)とを含むものであるが、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン(a 1)に含まれるアルケニル基とポリオ

ルガノシロキサン (a 2) に含まれる Si-H 結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0 : 0.5 ~ 1.0 : 0.66 の範囲である。

[0095] ポリオルガノシロキサン (a 1)、ポリオルガノシロキサン (a 2) 等のポリシロキサンの重量平均分子量は、それぞれ、通常 500 ~ 1,000,000 であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは 5,000 ~ 50,000 である。

なお、本発明において、ポリシロキサンの重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC 装置 (東ソー (株) 製 EcoSEC, HLC-8320GPC) 及び GPC カラム (東ソー (株) TSKgel SuperMultiporeHZ-N, TSKgel SuperMultiporeHZ-H) を用い、カラム温度を 40℃ とし、溶離液 (溶出溶媒) としてテトラヒドロフランを用い、流量 (流速) を 0.35 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン (シグマアルドリッチ社製) を用いて、測定することができる。

[0096] ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、それぞれ、通常 10 ~ 1,000,000 (mPa·s) であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは 50 ~ 100,000 (mPa·s) である。なお、ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、25℃ において E 型回転粘度計で測定した値である。

[0097] ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応して膜となる。従って、その硬化のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0098] 本発明の好ましい態様においては、接着剤成分 (S) は、上述のポリシロキサン (A 1) とともに、白金族金属系触媒 (A 2) を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン (a 1) のアル

ケニル基とポリオルガノシロキサン（a 2）のSi-H基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0099] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

白金とオレフィン類との錯体としては、例えばジビニルテトラメチルジシロキサンと白金との錯体が挙げられるが、これに限定されない。

白金族金属系触媒（A 2）の量は、通常、ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計量に対して、1.0～50.0ppmの範囲である。

[0100] ポリオルガノシロキサン成分（A）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A 3）を含んでもよい。

重合抑制剤は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制できる限り特に限定されるものではなく、その具体例としては、1-エチル-1-シクロヘキサノール、1,1-ジフェニル-2-プロピオン-1-オール等のアルキニルアルコール等が挙げられる。

重合抑制剤の量は、ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から10000.0ppm以下である。

[0101] 本発明で用いる接着剤組成物は、剥離剤成分（B）を含んでいてもよい。このような剥離剤成分（B）を接着剤組成物に含めることで、得られる接着層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。

このような剥離剤成分（B）として、典型的には、ポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0102] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0103] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常100,000～2,000,000であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは200,000～1,200,000、より好ましくは300,000～900,000であり、その分散度は、通常1.0～10.0であるが、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは1.5～5.0、より好ましくは2.0～3.0である。なお、重量平均分子量及び分散度は、ポリシロキサンに関する上述の方法で測定することができる。

剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの粘度は、通常1,000～2,000,000 mm²/sである。なお、剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス（cSt）= mm²/sである。粘度（mPa・s）を密度（g/cm³）で割って求めることもできる。すなわち、その値は、25℃で測定したE型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度（mm²/s）= 粘度（mPa・s）/密度（g/cm³）という式から算出することができる。

[0104] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、R¹¹R¹²SiO_{2/2}で表されるシロキサン単位（D¹⁰単位）を含むものが挙げられる。

[0105] R¹¹は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、R¹²は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

エポキシ基を含む有機基におけるエポキシ基は、その他の環と縮合せずに、独立したエポキシ基であってもよく、1,2-エポキシシクロヘキシル基のように、その他の環と縮合環を形成しているエポキシ基であってもよい。

エポキシ基を含む有機基の具体例としては、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルが挙げられるが、これらに限定されない。

本発明において、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

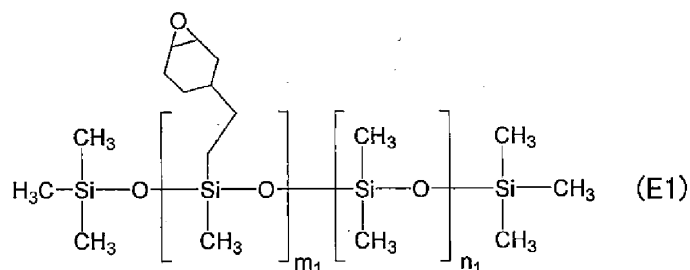
[0106] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものであるが、 D^{10} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{10} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0107] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましく、その重量平均分子量は、通常1,500～500,000であるが、接着剤中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

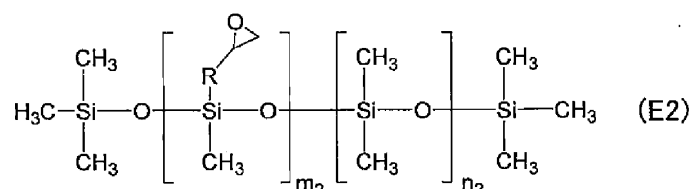
[0108] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(E1)～(E3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0109] [化8]



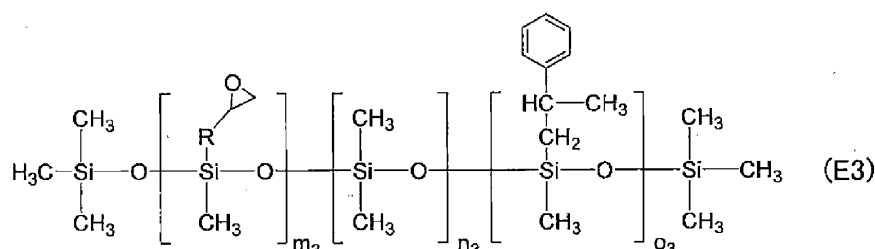
(m_1 及び n_1 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0110] [化9]



(m_2 及び n_2 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、Rは、炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0111] [化10]



(m_3 、 n_3 及び o_3 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、Rは、炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0112] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位)、好ましくは $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

[0113] R^{210} 及び R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

R^{21} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。中でも、 R^{21} としては、メチル基が好ましい。

本発明において、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

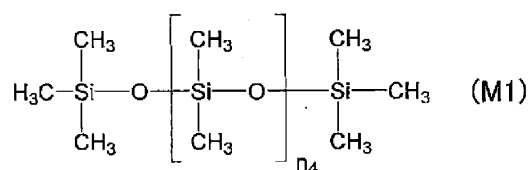
[0114] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（ D^{200} 単位又は D^{20} 単位）を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

[0115] 本発明のある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0116] 本発明の好ましい態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{20} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0117] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（M1）で表されるものが挙げられるが、これに限定されない。

[0118] [化11]



（ n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0119] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（ D^{30} 単位）を含むものが挙げられる。

[0120] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表

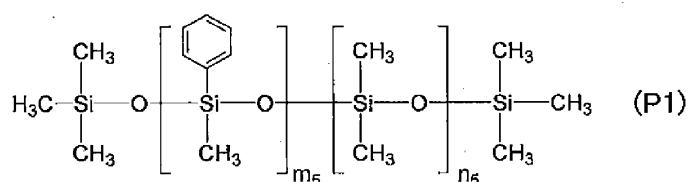
し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0121] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものであるが、 D^{30} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

[0122] 本発明の好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{30} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

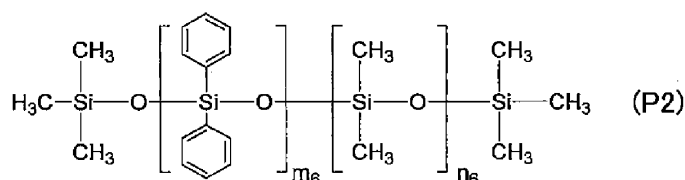
[0123] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式 (P1) 又は (P2) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0124] [化12]



(m_5 及び n_5 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0125] [化13]



(m_6 及び n_6 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0126] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）とともに、剥離剤成分（B）を含み、好ましい態様においては、剥離剤成分（B）として、ポリオルガノシロキサンが含まれる。

[0127] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）とを、任意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分（S）と成分（B）との比率は、質量比で、好ましくは99.995：0.005～30：70、より好ましくは99.9：0.1～75：25である。

すなわち、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）が含まれる場合、成分（A）と成分（B）との比率は、質量比で、好ましくは99.995：0.005～30：70、より好ましくは99.9：0.1～75：25である。

[0128] 本発明で用いる接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0129] より具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0130] 本発明で用いる接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体に対して、10～90質量％程度の範囲である。

[0131] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、25℃で、通常500～20,000 mPa・s、好ましくは1,000～5,000 mPa・sである。本

発明で用いる接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

[0132] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分（S）と、用いる場合には剥離剤成分（B）及び溶媒とを混合することで製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）を溶媒に溶解させる方法や、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に溶解させ、得られた溶液を混合する方法が挙げられるが、これらに限定されない。なお、接着剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

本発明においては、異物を除去する目的で、接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をサブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0133] 本発明の積層体が備える接着層の厚さは、通常5～500 μm であるが、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上、より一層好ましくは30 μm 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは150 μm 以下、より一層好ましくは120 μm 以下、更に好ましくは70 μm 以下である。

[0134] 本発明の積層体は、例えば、半導体基板の表面に接着剤組成物を塗布し、それを加熱して接着剤塗布層を形成する第1工程と、支持基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して剥離剤塗布層を形成する第2工程と、半導体基板上の接着剤塗布層と、支持基板上の剥離剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、上記半導体基板及び上記支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、積層体とする第3工程と、を含む方法で、製造する

ことができる。

[0135] また、本発明の積層体は、例えば、半導体基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して剥離剤塗布層を形成する第1工程と、支持基板の表面に接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して接着剤塗布層を形成する第2工程と、半導体基板上の剥離剤塗布層と、支持基板上の接着剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、上記半導体基板及び上記支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、積層体とする第3工程と、を含む方法で、製造することができる。

なお、本発明の効果が損なわれない限り、いずれか一方の基板に、各組成物の塗布及び加熱をそれぞれ順次行ってもよい。

[0136] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピコート法である。なお、別途スピコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を貼付する方法を採用してもよく、これも塗布又は塗布膜という。

[0137] 塗布した接着剤組成物の加熱温度は、接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、溶媒が含まれるか否か、用いる溶媒の沸点、所望の接着層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常80℃～150℃であり、その加熱時間は、通常30秒～5分である。

接着剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した接着剤組成物を加熱する。

[0138] 塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、酸発生剤の種類や量、用いる溶媒の沸点、所望の剥離層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な剥離層を再現性よく実現する観点から、80℃以上であり、酸発生剤の分解を抑制する観点等から、300℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度に応じて、通常10秒～10分の範囲で適宜決定される。

[0139] 加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0140] 接着剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、通常5～500μm程度であり、最終的に、上述の接着層の厚さの範囲とな

るように適宜定められる。

- [0141] 剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、通常 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であり、最終的に、上述の剥離層の厚さの範囲となるように適宜定められる。
- [0142] 本発明においては、このような塗布層を互いに接するように合わせ、加熱処理若しくは減圧処理又はこれら両方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて2つの層を密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、本発明の積層体を得ることができる。なお、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類、剥離剤組成物の具体的組成、両組成物から得られる膜の相性、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で適宜決定される。
- [0143] 加熱処理は、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤塗布層との好適に貼り合せを実現する観点、光酸発生剤の分解を抑制し、好適な剥離剤塗布層を再現性よく実現する観点等から、通常 $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分 (S) の過度の硬化や不要な変質を抑制又は回避する観点から、好ましくは 130°C 以下、より好ましくは 90°C 以下であり、その加熱時間は、接着能を確実に発現させる観点から、通常30秒以上、好ましくは1分以上であるが、接着層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常10分以下、好ましくは5分以下である。
- [0144] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤塗布層を $10\text{ Pa} \sim 10,000\text{ Pa}$ の気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。
- [0145] 基板が良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、互いに接する2つの層は、好ましくは減圧処理によって、より好ましくは加熱処理と減圧処理の併用によって、貼り合せられる。
- [0146] 上記半導体基板及び上記支持基板の厚さ方向の荷重は、上記半導体基板及び上記支持基板とそれらの間の2つの層に悪影響を及ぼさず、且つこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通

常 10～1000N の範囲内である。

- [0147] 後加熱の温度は、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは 120℃以上であり、基板や各層の変質を防ぐ観点等から、好ましくは 260℃以下である。

後加熱の時間は、積層体を構成する基板及び層の好適な接合を実現する観点から、通常 1 分以上、好ましくは 5 分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又は回避する観点から、通常 180 分以下、好ましくは 120 分以下である。

加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。ホットプレートを用いて後加熱をする場合、積層体の半導体基板と支持基板のいずれを下にして加熱してもよいが、好適な剥離を再現性よく実現する観点から、半導体基板を下にして後加熱することが好ましい。

なお、後加熱処理の一つの目的は、接着剤成分（S）をより好適に自立膜とすることであり、特にヒドロシリル化反応による硬化を好適に実現することである。

- [0148] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、半導体基板と、紫外線を透過する支持基板と、上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備え、上記剥離層が、ターシャリーブトキシカルボニル基を含むエチレン性不飽和単量体の重合体と、光酸発生剤と、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜である積層体の上記半導体基板を加工する第 1 工程と、上記第 1 工程の後に、上記支持基板側から上記剥離層に紫外線を照射する第 2 工程と、上記第 2 工程の後に、上記剥離層を加熱する第 3 工程とを含む。

- [0149] 第 1 工程において半導体基板に施される加工とは、例えば、ウエハーの回路面の反対側の加工であり、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。その後、シリコン貫通電極（TSV）等の形成を行い、その後に支持基板から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、3次元実装化される。また、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。

ウエハーの薄化とTSVプロセスには支持基板に接着された状態で250～350℃の熱が負荷される。本発明の積層体は、接着層及び剥離層を含め、その負荷に対する耐熱性を備えるものである。

なお、加工は、上述したものに限定されず、例えば、半導体部品を実装するための基材をサポートするために支持基板と仮接着した場合の半導体部品の実装プロセスの実施等も含まれる。

[0150] 第2工程において剥離層に施される紫外線の照射は、必ずしも剥離層の全領域に対してなされる必要はない。紫外線が照射された領域と照射されていない領域とが混在していても、その後の加熱処理を経た後に、剥離層全体として剥離能が十分に向上していれば、例えば支持基板を引き上げる等のわずかな外力によって半導体基板と支持基板を分離できる。

紫外線を照射する領域と照射しない領域との比率および位置関係は、用いる接着剤の種類やその具体的な組成、接着層の厚さ、剥離層の厚さ、照射する紫外線の強度等によって異なるが、当業者であれば、過度の試験を要することなく、適宜条件を設定できる。

通常、紫外線の照射量は、 $100 \sim 1,500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。照射時間は、波長及び照射量に応じて適宜決定される。

紫外線の照射は、レーザーを用いて行ってもよく、紫外線ランプ等の光源を用いて行ってもよい。

[0151] 第3工程において上記剥離層に施される加熱の条件は、剥離層の厚さ、光酸発生の種類や量、照射された紫外線の照射量等に応じて適宜決定されるため一概に規定できないが、通常50～200℃で1秒～30分である。紫外線を照射した剥離層を加熱することで好適な剥離が実現できる理由としては、光酸発生剤から発生した酸の拡散が促進されることによって上記重合体からのガスの発生が促進され、その結果、剥離層の分解が促進される、又は上記重合体から発生したガスを膨張させて、剥離層の分解が促進されるためと考えられる。

加熱は、オープンやホットプレートを用いて行うことができる。剥離層が

適切に加熱されている限り、例えば積層体の半導体基板を下にしてホットプレート上で加熱する等、積層体の一方の基板側のみから加熱してもよい。

[0152] 本発明においては、紫外線照射とその後の加熱処理を併用することによって、紫外線照射のみ、若しくは加熱処理のみ、又は加熱処理とその後の紫外線照射の併用によっては実現できない好適な剥離を実現することができる。

また、本発明においては、剥離のために紫外線を用いるため、汎用のランプを光源とした非レーザー光を使用することができ、その結果、高いエネルギーを有するレーザーによる剥離で懸念されるシリコンウエハー等の半導体基板へのダメージを回避できるだけでなく、非レーザー光を用いるため、レーザー光を用いた場合よりも積層体1つ当たりの光照射時間を短くすることが可能となり、その結果、スループットの改善が期待できる。

[0153] 本発明の加工された半導体基板の製造方法においては、通常、第3工程の後、分離した加工された半導体基板を洗浄する第4工程を含む。

積層体の基板の層構造に応じて剥離界面が異なるため、第3工程の後、加工された半導体基板上に接着層と剥離層の両方が存在する、剥離層のみが存在する等、加工された半導体基板上に存在する除去対象物は異なるが、除去テープ、有機溶媒、フッ化アンモニウム塩を含むクリーナー等を用いて不要物を除去し、加工された半導体基板の表面を洗浄する。

[0154] 本発明の加工された半導体基板の製造方法の上述の工程に関する構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、上述の工程以外の工程を含んでいてもよい。

[0155] 本発明の剥離方法は、本発明の積層体の支持基板側から剥離層に光を照射した後、剥離層を加熱することで、積層体の半導体基板と支持基板とを分離するものである。

本発明の積層体においては、半導体基板と紫外線を透過する支持基板とが接着層及び剥離層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、積層体

の支持基板側から紫外線を剥離層に照射し、その後に加熱処理をすることで、半導体基板と支持基板とを容易に分離できる。通常、剥離は、半導体基板に加工が行われた後に実施される。

実施例

[0156] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した装置は以下のとおりである。

[装置]

(1) 貼り合せ装置：ズースマイクロテック社製 マニュアルボンダー

(2) UV照射装置：大宮工業（株） U V I - M A

[重合体の分子量測定]

(1) ターシャリーブチルアクリレートの重合体の分子量は、以下の条件で測定した。

装置：東ソー（株）製 H L C - 8 3 2 0 G P C

GPCカラム：東ソー（株）製 T S K g e l S u p e r - M u l t i p
o r e H Z - N （2本）

カラム温度：40℃

流量：0.35 mL／分

溶離液：テトラヒドロフラン

標準試料：ポリスチレン（昭和電工（株）製）

[0157] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

攪拌機専用600mL攪拌容器に、ポリシロキサン構造とビニル基とを含むMQ樹脂（ワッカーケミ社製）80g、粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）2.52g、粘度70mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.89g及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0.22gを入れ、攪拌機で5分間攪拌した。

得られた混合物に、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.147 g 及び粘度 1,000 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.81 g を攪拌機で5分間攪拌して別途得られた混合物のうち3.96 g を加え、攪拌機で5分間攪拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。

[0158] [2] アクリレートポリマー（重合体）を含む組成物の調製

[調製例2]

フラスコ内に、単量体としてターシャリーブチルアクリレート30.0 g と、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.75 g と、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート71.75 g を入れて攪拌した後、得られた混合物を60℃で終夜加熱し、重合反応を進行させた。

反応混合物を室温まで冷却した後、冷却した反応混合物を、目的とするターシャリーブチルアクリレートの重合体（ $M_w = 45,565$ 、 $M_w/M_n = 5.83$ ）を含む組成物として得た。

[0159] [3] 剥離剤組成物の調製

[調製例3-1]

ターシャリーブチルアクリレートの重合体の最終濃度が32質量%となるように、調製例2で得られた組成物と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを混合して、溶液を調製した。

得られた溶液5.042 g に、光酸発生剤としてDTS-105（みどり化学（株）製）0.164 g と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.429 g を入れて攪拌し、剥離剤組成物を得た。

[0160] [調製例3-2～3-4]

溶液、光酸発生剤及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの使用量を、それぞれ、5.116 g、0.108 g 及び3.476 g（調製例3-2）、5.124 g、0.176 g 及び6.959 g（調製例3

－ 3)、5.131 g、0.210 g 及び 7.050 g (調製例 3－4) とした以外は、調製例 3－1 と同様の方法で剥離剤組成物を得た。

[0161] [4] 積層体の製造

[製造例 1－1]

調製例 3－1 で得られた剥離剤組成物を、100 mm のガラスウエハーに、最終的に得られる積層体中の膜厚が 2.0 μ m 程度となるようにスピコートし、200℃で1分間加熱し、支持基板であるガラスウエハー上に剥離剤塗布層を形成した。

一方、調製例 1 で得られた接着剤組成物を、100 mm のシリコンウエハーに、最終的に得られる積層体中の膜厚が 60 μ m 程度となるようにスピコートし、半導体基板であるシリコンウエハー上に接着剤塗布層を形成した。

そして、貼り合せ装置を用いて、ガラスウエハーとシリコンウエハーを、剥離剤塗布層及び接着剤塗布層を挟み込むように貼り合わせた後、200℃ 10 分間の後加熱処理をすることにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23℃、減圧度 1, 500 Pa で行った。なお、積層体は、必要な数だけ製造した。

[0162] [製造例 1－2～1－4]

調製例 3－1 で得られた剥離剤組成物の代わりに、それぞれ、調製例 3－2～3－4 で得られた剥離剤組成物を用いた以外は、製造例 1－1 と同様の方法で積層体を作製した。

[0163] [製造例 2－1]

調製例 1 で得られた接着剤組成物を、100 mm のガラスウエハーに、最終的に得られる積層体中の膜厚が 60 μ m 程度となるようにスピコートし、支持基板であるガラスウエハー上に接着剤塗布層を形成した。

一方、調製例 3－1 で得られた剥離剤組成物を、100 mm のシリコンウエハーに、最終的に得られる積層体中の膜厚が 2.0 μ m 程度となるようにスピコートし、200℃で1分間加熱し、半導体基板であるシリコンウエ

ハー上に剥離剤塗布層を形成した。

そして、貼り合せ装置を用いて、ガラスウエハーとシリコンウエハーを、接着剤塗布層及び剥離剤塗布層を挟み込むように貼り合わせた後、 200°C 10分間の後加熱処理をすることにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23°C 、減圧度 $1, 500\text{Pa}$ で行った。なお、積層体は、必要な数だけ製造した。

[0164] [比較製造例 1-1]

調製例 3-1 で得られた剥離剤組成物を、 100mm のガラスウエハーに、最終的に得られる積層体中の膜厚が $2.0\mu\text{m}$ 程度となるようにスピコートし、支持基板であるガラスウエハー上に剥離剤塗布層を形成した。

そして、貼り合せ装置を用いて、ガラスウエハーと 100mm のシリコンウエハーを、剥離剤塗布層を挟み込むように貼り合わせた後、 200°C 1分間の後加熱処理をすることにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23°C 、減圧度 $1, 500\text{Pa}$ で行った。

得られた積層体を目視で確認した結果、多数のボイドが発生し、貼り合わせが適切にできていないことが確認された。

[0165] [5] 365nm UV 光の最適照射量の確認

製造例 1-1 で得られた積層体の剥離層全面に、UV 照射装置を使ってガラスウエハー側から UV 光をウエハーの全面に照射することで UV 光を照射し、出力 $100\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で剥離が生じる最低の UV 照射出力を確認し、これを最適照射量とした。その結果、最適照射量は $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

[0166] [6] 365nm UV 光による剥離性の確認（全面照射による剥離の確認）
[実施例 1-1]

製造例 1-1 で得られた積層体の剥離層全面に、UV 照射装置を使ってガラスウエハー側から UV 光をウエハーの全面に照射することで UV 光を照射した後、当該積層体を、 200°C に設定したホットプレート上で、シリコンウエハーを下にして 5 秒間程度加熱した。そして、ガラスウエハーが剥離可

能か否かを確認した。なお、UV出力は $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ とした。

その結果、ほぼ力をかけることなくマニュアルでガラスウエハー（キャリア側）を容易に剥離できた。

[0167] [比較例 1-1]

製造例 1-1 で得られた積層体を、 200°C に設定したホットプレート上で、シリコンウエハーを下にして1分間程度加熱した後、当該積層体の剥離層全面に、UV照射装置を使ってガラスウエハー側からUV光をウエハーの全面に照射することでUV光を照射した。そして、ガラスウエハーが剥離可能か否かを確認した。なお、UV出力は $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ とした。

その結果、力をかけても、マニュアルでガラスウエハー（キャリア側）を剥離することは困難であった。

[0168] [比較例 1-2]

製造例 1-1 で得られた積層体を 200°C に設定したホットプレート上で、シリコンウエハーを下にして30分間程度加熱した。そして、ガラスウエハーが剥離可能か否かを確認した。

その結果、力をかけても、マニュアルでガラスウエハー（キャリア側）を剥離することは困難であった。

[0169] [実施例 2-1]

製造例 2-1 で得られた積層体の剥離層全面に、UV照射装置を使ってガラスウエハー側からUV光をウエハーの全面に照射することでUV光を照射した後、当該積層体を、 200°C に設定したホットプレート上で、シリコンウエハーを下にして10秒間程度加熱した。そして、ガラスウエハーが剥離可能か否かを確認した。なお、UV出力は $330\text{ mJ}/\text{cm}^2$ とした。

その結果、ほぼ力をかけることなくマニュアルでガラスウエハー（キャリア側）を容易に剥離できた。

[0170] [比較例 2-1]

製造例 2-1 で得られた積層体の剥離層全面に、UV照射装置を使ってガラスウエハー側からUV光をウエハーの全面に照射することでUV光を照射

した。そして、ガラスウエハーが剥離可能か否かを確認した。なお、UV出力は 500 mJ/cm^2 以下とした。

その結果、力をかけても、マニュアルでガラスウエハー（キャリア側）を剥離することは困難であった。