

明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、積層体、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、接着剤組成物、積層体、積層体の製造方法、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、その様なことが生じない様に、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。

[0004] そのような仮接着に用いられる仮接着剤として、ヒドロシリル化反応により硬化する成分を含有する仮接着剤が用いられる。仮接着剤として、例えば、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（Ａ）と、Ｔｇ－ＤＴＡにおける５％質量減少温度が８０℃以上である重合禁止剤（Ｂ）と、溶媒（Ｃ）とを

含む仮接着剤が提案されている（特許文献1 参照）。この提案の技術では、重合禁止剤（B）として、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール等のアセチレン性アルコールが使用されている。なお、重合禁止剤は架橋阻害剤とも呼ばれる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/212008号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 仮接着剤を用いて半導体ウエハーと支持体とを仮接着した場合、半導体ウエハーと支持体とを仮接着剤を用いて貼り合わせて得られる積層体に反りが生じる場合がある。

本発明者らが、ヒドロシリル化反応を利用した仮接着剤（接着剤組成物）において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールを架橋阻害剤として用いた場合、一例として、その仮接着剤を用いて得られる積層体では、 $531\mu\text{m}$ の反りが生じた（本明細書の比較例1 参照）。

反りが大きいと、ロボットアームの真空チャックなどによる基板の搬送が困難となり目的の電子デバイスを作製する事が出来ない場合や、電子デバイス内に生じる内部応力が大きくなる事でデバイスに損傷が生じる場合がある。

[0007] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールを架橋阻害剤として用いた場合よりも反りを低減できる積層体、該積層体を用いた加工された半導体基板の製造方法、該積層体における接着層の形成に用いられる接着剤組成物、及び該接着剤組成物を用いた接着層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

[0008] 本発明者らは、前記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、前記の

課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた接着層とを有する積層体であって、

前記接着層が、接着剤組成物の硬化物から形成され、

前記接着剤組成物が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、Si-H基を有するポリオルガノシロキサンと、白金族金属系触媒と、架橋阻害剤とを含有し、

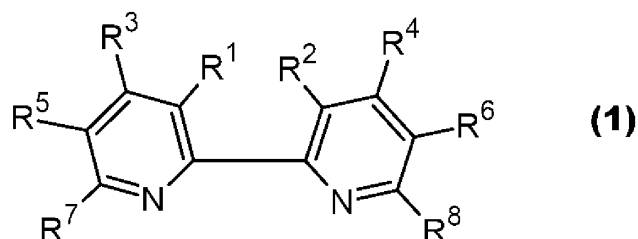
前記架橋阻害剤が、ピリジン環含有化合物、及びリン含有有機化合物の少なくともいずれかを含有する、積層体。

[2] 前記ピリジン環含有化合物が、下記式(1)で表される化合物を含有し、

前記リン含有有機化合物が、下記式(2)で表される化合物を含有する、

[1]に記載の積層体。

[化1]



(前記式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は、R¹及びR²は、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成するか、若しくは、-O-を形成する。

R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

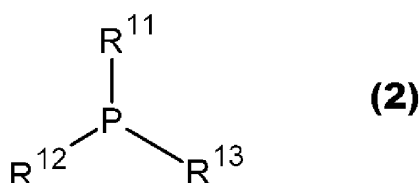
R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

ただし、R⁵及びR⁷は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、R⁶及びR⁸は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。))

[化2]



(前記式(2)中、R¹¹～R¹³は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。)

[3] 前記架橋阻害剤が、前記式(1)で表される化合物を含有する、
[2]に記載の積層体。

[4] 前記式(1)中、R¹、R²、R⁷、及びR⁸は、水素原子を表し、
R³～R⁶は、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表す、[2]
又は[3]に記載の積層体。

[5] 前記式(1)中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、1
～12である、[2]から[4]のいずれかに記載の積層体。

[6] 前記架橋阻害剤が、前記式(2)で表される化合物を含有する、
[2]に記載の積層体。

[7] 前記式(2)中、R¹¹～R¹³は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す、[2]又は[6]に記載の積層体。

[8] 前記式(2)中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、1

～１２である、〔７〕に記載の積層体。

〔９〕 加工された半導体基板の製造方法であって、

〔１〕から〔８〕のいずれかに記載の積層体の前記半導体基板が加工される第１工程と、

前記第１工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第２工程と、

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

〔１０〕 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた接着層とを有する積層体における前記接着層の形成に用いられる接着剤組成物であって、

ケイ素原子に結合した炭素数２～４０のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、Ｓｉ－Ｈ基を有するポリオルガノシロキサンと、白金族金属系触媒と、架橋阻害剤とを含有し、

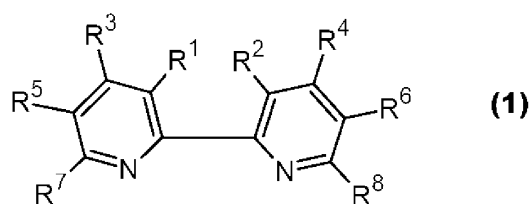
前記架橋阻害剤が、ピリジン環含有化合物、及びリン含有有機化合物の少なくともいずれかを含有する、接着剤組成物。

〔１１〕 前記ピリジン環含有化合物が、下記式（１）で表される化合物を含有し、

前記リン含有有機化合物が、下記式（２）で表される化合物を含有する、

〔１０〕に記載の接着剤組成物。

〔化３〕



（前記式（１）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は、 R^1 及び R^2 は、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成するか、若しくは、－Ｏ－を形成する。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

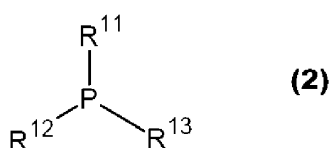
R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

ただし、 R^5 及び R^7 は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、 R^6 及び R^8 は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。))

[化4]



(前記式(2)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。)

[12] 前記架橋阻害剤が、前記式(1)で表される化合物を含有する、[11]に記載の接着剤組成物。

[13] 前記式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 は、水素原子を表し、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表す、[11]又は[12]に記載の接着剤組成物。

[14] 前記式(1)中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、1～12である、[11]から[13]のいずれかに記載の接着剤組成物。

[15] 前記架橋阻害剤が、前記式(2)で表される化合物を含有する、[11]に記載の接着剤組成物。

[16] 前記式(2)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を

有していてもよいアルキル基を表すか、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す、

〔１１〕又は〔１５〕に記載の接着剤組成物。

〔１７〕 前記式（２）中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、１～１２である、〔１６〕に記載の接着剤組成物。

〔１８〕 半導体基板の上又は支持基板の上に、〔１０〕から〔１７〕のいずれかに記載の接着剤組成物が塗布され、接着剤塗布層が形成される工程と、

前記半導体基板と前記支持基板とが、前記接着剤塗布層を介して貼り合される工程と、

前記半導体基板、前記接着剤塗布層、及び前記支持基板が加熱され、前記接着剤塗布層から接着層が形成される工程と、
を含む、積層体の製造方法。

〔１９〕 前記加熱が、前記半導体基板側、又は前記支持基板側から行われる、〔１８〕に記載の積層体の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、１，１－ジフェニル－２－プロピン－１－オールを架橋阻害剤として用いた場合よりも反りを低減できる積層体、該積層体を用いた加工された半導体基板の製造方法、該積層体における接着層の形成に用いられる接着剤組成物、及び該接着剤組成物を用いた接着層の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔００１１〕〔図１〕本発明の積層体の一例の概略断面図である。

〔図２〕本発明の積層体の他の一例の概略断面図である。

発明を実施するための形態

〔００１２〕（積層体）

本発明の積層体は、半導体基板と、支持基板と、接着層とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の層を有する。

[0013] <半導体基板>

半導体基板全体を構成する主な材質としては、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体などが挙げられる。

半導体基板の形状は、特に限定されないが、例えば、円盤状である。なお、円盤状の半導体基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、半導体基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の半導体基板の厚さとしては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、 $500 \sim 1,000 \mu\text{m}$ である。

円盤状の半導体基板の直径としては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、 $100 \sim 1,000 \text{ mm}$ である。

[0014] 半導体基板は、バンプを有していてもよい。バンプとは、突起状の端子である。

積層体において、半導体基板がバンプを有する場合、半導体基板は、支持基板側にバンプを有する。

半導体基板において、バンプは、通常、回路が形成された面上に形成されている。回路は、単層であってもよし、多層であってもよい。回路の形状としては特に制限されない。

半導体基板において、バンプを有する面と反対側の面（裏面）は、加工に供される面である。

半導体基板が有するバンプの材質、大きさ、形状、構造、密度としては、特に限定されない。

バンプとしては、例えば、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプなどが挙げられる。

通常、バンプ高さ $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、バンプ半径 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、バン

ピッチ1～500 μm という条件からバンプの高さ、半径及びピッチは適宜決定される。

バンプの材質としては、例えば、低融点はんだ、高融点はんだ、スズ、インジウム、金、銀、銅などが挙げられる。バンプは、単一の成分のみで構成されていてもよいし、複数の成分から構成されていてもよい。より具体的には、SnAgバンプ、SnBiバンプ、Snバンプ、AuSnバンプ等のSnを主体とした合金めっき等が挙げられる。

また、バンプは、これらの成分の少なくともいずれかからなる金属層を含む積層構造を有してもよい。

[0015] 半導体基板の一例は、直径300mm、厚さ770 μm 程度のシリコンウエハーである。

[0016] <支持基板>

支持基板としては、半導体基板が加工される際に、半導体基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、ガラス製支持基板、シリコン製支持基板などが挙げられる。

[0017] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。なお、円盤状の支持基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、支持基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の支持基板の厚さは、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、500～1,000 μm である。

円盤状の支持基板の直径は、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、100～1,000mmである。

[0018] 支持基板の一例は、直径300mm、厚さ700 μm 程度のガラスウエハーやシリコンウエハーである。

[0019] なお、積層体における剥離が光照射によって行われる場合、支持基板としては、例えば、使用される光に対して光透過性がある基板が使用される。

[0020] <接着層>

接着層は、接着剤組成物の硬化物から形成される。

[0021] <<接着剤組成物>>

接着剤組成物は、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、白金族金属系触媒 (A 2) と、架橋阻害剤 (A 3) とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

なお、接着剤組成物も本発明の対象である。

[0022] <<<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) >>>

ポリオルガノシロキサン (a 1) は、ケイ素原子に結合した炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンである。

ポリオルガノシロキサン (a 2) は、Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンである。

ここで、炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

ケイ素原子に結合した炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン (a 1) の一例は、 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、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 (a 1') である。

Si-H 基を有するポリオルガノシロキサン (a 2) の一例は、 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、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 (a 2') である。

[0023] R^{1'} ~ 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、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、R^{1'} ~ R^{6'} の少なくとも 1 つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0024] R^{1''} ~ 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、置換されていてもよい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。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0025] 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。

[0026] 置換されていてもよい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、これらに限定されず、その炭素数は、通常1～14であり、好ましくは1～10、より好ましくは1～6である。中でもメチル基が特に好ましい。

[0027] 置換されていてもよい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、これらに限定されず、その炭素数は、通常3～14であり、好ましくは4～10、より好ましくは

5～6である。

[0028] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖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。

[0029] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常2～14であり、好ましくは2～10、より好ましくは1～6である。中でも、エテニル基、2-プロペニル基が特に好ましい。

置換されていてもよい環状アルケニル基の具体例としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常4～14であり、好ましくは5～10、より好ましくは5～6である。

[0030] 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、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。

[0031] 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。

[0032] 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。

- [0033] 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、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。
- [0034] 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。
- [0035] 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 ～ 50.0 モル%、より好ましくは 0.5 ～ 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。
- [0036] 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 ～ 50.0 モル%、より好ましくは 10.0 ～ 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。
- [0037] 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、特に限定されないが、それぞれ、通常 500 ～ 1,000,000 であり、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、ポリオルガノ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 Super MultiporeHZ-N, TSKgel Super Multipore)

r e H Z - 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(昭和電工(株)製、Shodex)を用いて、測定することができる。

[0038] ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の粘度は、特に限定されないが、それぞれ、通常10~1000000(mPa・s)であり、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50~10000(mPa・s)である。なお、ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)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。

[0039] ポリオルガノシロキサン(a1)とポリオルガノシロキサン(a2)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。

[0040] 接着剤組成物において、ポリオルガノシロキサン(a1)に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン(a2)に含まれるSi-H結合を構成する水素原子とのモル比(アルケニル基:Si-H結合を構成する水素原子)は、好ましくは1.0:0.5~1.0:0.66の範囲である。

[0041] <<<白金族金属系触媒(A2)>>>

白金族金属系触媒(A2)は、白金系の金属触媒である。

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(a1)のアルケニル基とポリオルガノシロキサン(a2)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。

[0042] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金系化合物(白金または白金を含む化合物)として公知のものを使用することができる。

その具体例としては、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とジオレフィンとの錯体、白金-オレフィン錯

体、白金－カルボニル錯体〔白金ビス（アセトアセテート）、白金ビス（アセチルアセトネート）等〕、塩化白金酸－アルケニルシロキサン錯体（塩化白金酸－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、塩化白金酸－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）、白金－アルケニルシロキサン錯体（白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）、塩化白金酸とアセチレンアルコール類との錯体等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロシリル化反応の促進効果が高いことから、白金－アルケニルシロキサン錯体が特に好ましい。

これらのヒドロシリル化反応用触媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0043] 白金－アルケニルシロキサン錯体に用いられるアルケニルシロキサンは、特に限定されないが、例えば、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7－テトラメチル－1,3,5,7－テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー、およびこれらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー等が挙げられる。特に、生成する白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサンが好ましい。

[0044] 接着剤組成物における白金族金属系触媒（A2）の含有量は、特に限定されないが、通常、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の合計質量量に対して、1.0～50.0ppmの範囲である。

[0045] <<<架橋阻害剤（A3）>>>

接着剤組成物に含有される架橋阻害剤（A3）は、ピリジン環含有化合物、及びリン含有有機化合物の少なくともいずれかを含有する。

架橋阻害剤（A3）が、ピリジン環含有化合物及びリン含有有機化合物の

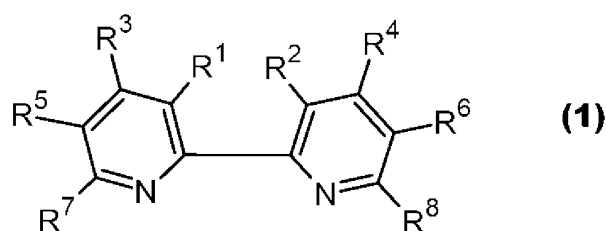
少なくともいずれかを含有することにより、架橋阻害剤として1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールを用いた場合よりも積層体の反りを低減できる。これは、ヒドロシリル化反応を利用する接着剤組成物の硬化速度を制御することができたことによって、積層体の応力が緩和されるためであると、本発明者らは推測している。

これは、ピリジン環含有化合物及びリン含有有機化合物が1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールよりも白金族金属系触媒に対して高い配位能力を有することが関係していると本発明者らは推測している。

[0046] ピリジン環含有化合物は、特に限定されないが、反りの低減効果がより優れる点で、下記式(1)で表される化合物を含有することが好ましい。

リン含有有機化合物は、特に限定されないが、反りの低減効果がより優れる点で、下記式(2)で表される化合物を含有することが好ましい。

[0047] [化5]



[0048] (式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は、R¹及びR²は、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成するか、若しくは、-O-を形成する。

R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

ただし、 R^5 及び R^7 は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、 R^6 及び R^8 は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。）

[0049] 式(1)中のアルキル基の炭素数としては、特に限定されないが、例えば、それぞれ独立して、1～12が挙げられる。

式(1)中のアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。

式(1)中のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられる。

式(1)中の置換基を有していてもよいアルキル基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、フェニル基、チオール基、スルホ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。アシル基としては、例えば、炭素数2～7のアシル基が挙げられる。

[0050] R^1 及び R^2 が一緒になって形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。

R^5 及び R^7 が一緒になって形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。

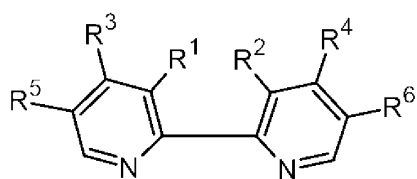
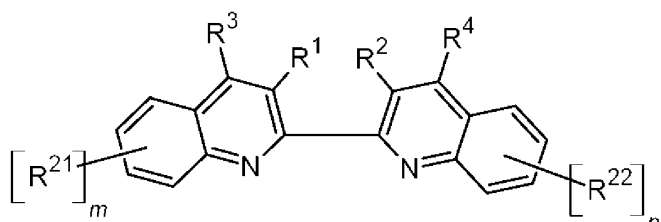
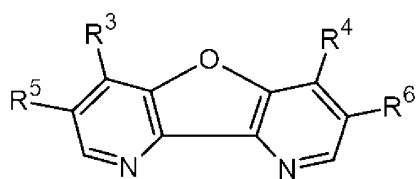
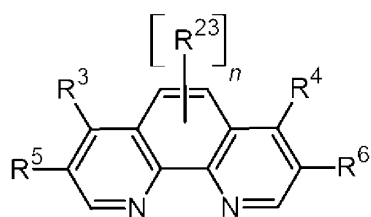
R^6 及び R^8 が一緒になって形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。

[0051] 式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 は、水素原子を表すことが好ましく、 R^3 ～ R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表すことが好ましい。

- [0052] 例えば、 R^2 及び R^4 は、共に水素原子であるか、又は同じ基である。
- 例えば、 R^5 及び R^6 は、共に水素原子であるか、又は同じ基である。
- 例えば、 R^5 及び R^7 が一緒になって置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成する場合、 R^6 及び R^8 は一緒になって同じ芳香族炭化水素環を形成する。
- [0053] 式(1)で表される化合物としては、例えば、下記式(1-1)で表される化合物、下記式(1-2)で表される化合物、下記式(1-3)で表される化合物、下記式(1-4)で表される化合物などが挙げられる。これらの中でも、反りをより低減できる点から、好ましくは、下記式(1-1)で表される化合物、及び下記式(1-2)で表される化合物である。

[0054]

[化6]

**(1-1)****(1-2)****(1-3)****(1-4)**

(式(1-1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

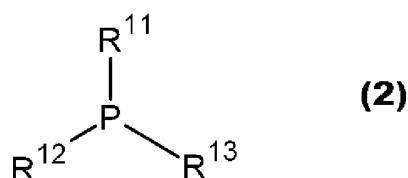
式(1-2)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立して

、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。m及びnは、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。mが2以上の場合、複数の R^{21} は、同じであってもよいし、異なってもよい。nが2以上の場合、複数の R^{22} は、同じであってもよいし、異なってもよい。

式(1-3)中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

式(1-4)中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R^{23} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。nは0～2の整数を表す。nが2の場合、複数の R^{23} は、同じであってもよいし、異なってもよい。)

[0055] [化7]



[0056] (式(2)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。)

なお、Pはリン原子を表す。

[0057] 例えば、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。

[0058] $R^{11} \sim R^{13}$ における置換基を有していてもよいアルキル基におけるアルキル基の炭素数としては、特に限定されないが、例えば、それぞれ独立して、1～12が挙げられる。

アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられる。

[0059] $R^{11} \sim R^{13}$ における置換基を有していてもよい炭化水素基における置換基

としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、フェニル基、チオール基、スルホ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。アシル基としては、例えば、炭素数2～7のアシル基が挙げられる。

[0060] 例えば、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、同じ基である。

[0061] 接着剤組成物におけるピリジン環含有化合物及びリン含有有機化合物の少なくともいずれかの含有量としては、特に限定されないが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、不揮発分に対して、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.1～0.5質量%である。

[0062] <<<その他の成分>>>

その他の成分としては、特に限定されないが、例えば、溶媒、剥離剤成分などが挙げられる。

[0063] <<<<溶媒>>>>

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。

[0064] より具体的には、溶媒としては、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。

[0065] 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決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。

[0066] <<<<剥離剤成分>>>>

接着剤組成物は、剥離剤成分を含有していてもよい。例えば、積層体が剥

離層を有しない場合、接着剤組成物は剥離剤成分を含有する。

剥離剤成分を接着剤組成物に含有させることで、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。

剥離剤成分として、典型的には、非硬化性の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。

ここで、本明細書において、非硬化性とは、ヒドロシリル化反応を起こさないことを意味する。

また、剥離剤成分としては、ポリジメチルシロキサンが挙げられる。当該ポリジメチルシロキサンは変性されていてもよい。変性されていてもよいポリジメチルシロキサンとしては、例えば、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン、無変性のポリジメチルシロキサン、フェニル基含有ポリジメチルシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0067] 剥離剤成分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。

[0068] 剥離剤成分であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常100,000～2,000,000であり、好ましくは200,000～1,200,000、より好ましくは300,000～900,000である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常1.0～10.0であり、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、ポリオルガノ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。

剥離剤成分であるポリオルガノシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常1,000～2,000,000 mm²/sである。なお、剥離剤成分

であるポリオルガノシロキサンは、動粘度で示され、センチストークス (cSt) = mm^2/s である。粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) を密度 (g/cm^3) 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 (mm^2/s) = 粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) / 密度 (g/cm^3) という式から算出することができる。

[0069] 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、 $\text{R}^{111}\text{R}^{112}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものが挙げられる。

[0070] R^{111} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 R^{112} 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、 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ に関する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。

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。

[0071] 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、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

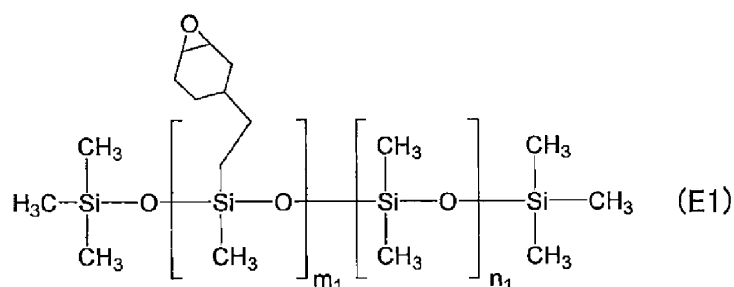
エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{10} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とを

含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰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、D¹⁰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。

[0072] 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い。また、その重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常1,500～500,000であり、組成物中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

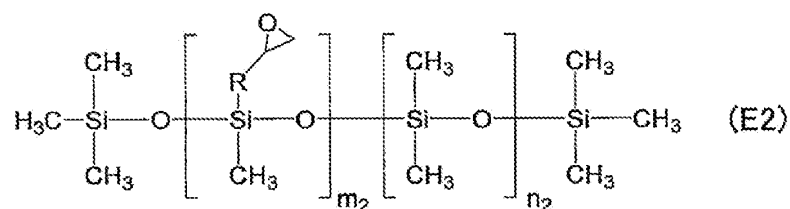
[0073] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(E1)～(E3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0074] [化8]



(m_1 及び n_1 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

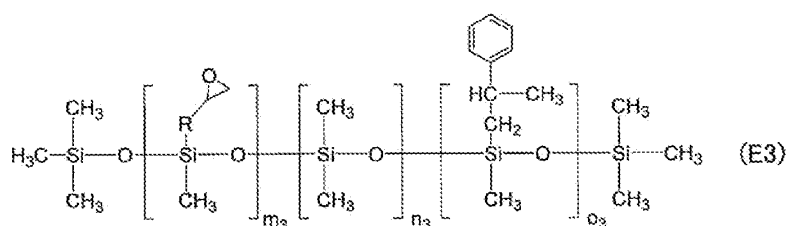
[0075] [化9]



(m_2 及び n_2 は、各繰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。)

[0076]

[化10]



(m_3 、 n_3 及び o_3 は、各繰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。)

[0077] 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) を含むもの、好ましくは $R^{221}R^{221}SiO_{2/2}$ 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。

[0078] 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^{221} 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^{221} としては、メチル基が好ましい。

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。

[0079] 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、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

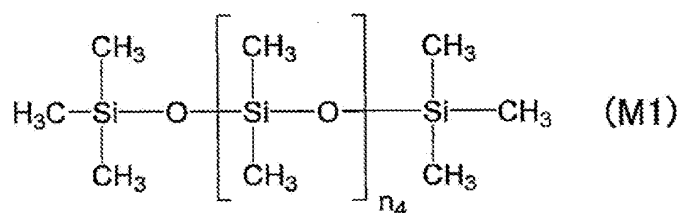
[0080] ある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位と

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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] [化11]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0084] 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、 $R^{31}R^{32}\text{SiO}_{2/2}$ 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。

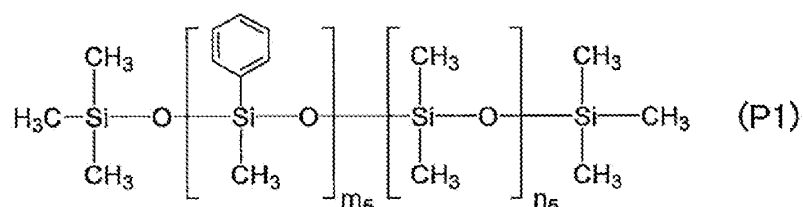
[0085] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0086] 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、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0087] フェニル基含有ポリオルガノシロキサン具体例としては、D³⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰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、D³⁰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、D³⁰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。

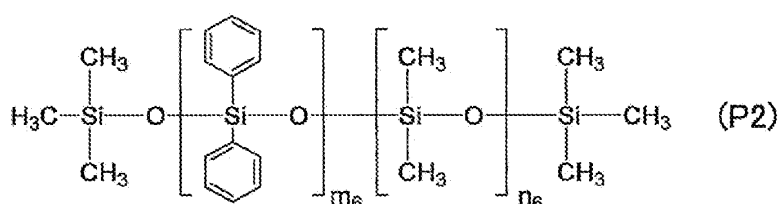
[0088] フェニル基含有ポリオルガノシロキサン具体例としては、式(P1)又は(P2)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0089] [化12]



(m_5 及び n_5 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0090] [化13]



(m_6 及び n_6 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0091] 剥離剤成分であるポリオルガノシロキサンは、市販品であってもよい、合成したものであってもよい。

ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えば、ワッカーケミ社製の製品であるWACKERSILICONE FLUID AK シリーズ (AK50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 10

00000)やGENIOPLAST GUM、信越化学工業(株)製 ジメチルシリコンオイル(KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環状ジメチルシリコンオイル(KF-995)；ゲレスト社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン(商品名CMS-227、ECMS-327)、信越化学工業(株)製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン(KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343)、ダウコーニング社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン(BY16-839)；ゲレスト社製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン(PMM-1043、PMM-1025、PDM-0421、PDM-0821)、信越化学工業(株)製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン(KF50-3000CS)、MOMENTIVE社製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン(TSF431、TSF433)等が挙げられるが、これらに限定されない。

- [0092] 接着剤組成物における剥離剤成分の含有量としては、特に限定されない。
- [0093] 接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500～20,000mPa・sであり、好ましくは1,000～5,000mPa・sである。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。
- [0094] 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フィルター等を用いてろ過してもよい。
- [0095] 接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常5～500μmであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは10μm以上、より好ましくは20μm以上、より一層好ましくは30μm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200μm以下、より好ましくは150μm以下、より一層好ましくは120μm以下、更に好ましくは70μm以下である。

[0096] 接着剤組成物から接着層を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、後述する積層体の製造方法に記載の方法が挙げられる。

[0097] <剥離層>

積層体は剥離層を有していてもよい。

剥離層を有する積層体においては、例えば、剥離層に対する光照射によって半導体基板と支持基板との分離が行われる。

剥離層は、例えば、剥離剤組成物から形成される。

[0098] <<剥離剤組成物>>

剥離剤組成物は、例えば、少なくとも有機樹脂又は多核フェノール誘導体を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

有機樹脂は、好適な剥離能を発揮できるものが好ましく、剥離層に対する光照射によって半導体基板と支持基板との分離を行う場合には、当該有機樹脂は、光を吸収して剥離能向上に必要な変質、例えば分解が好適に生じるものである。

[0099] 剥離剤組成物から形成される剥離層を有する積層体は、例えばレーザーを剥離層に対して照射することにより、剥離のための過度な荷重をかけることなく剥離可能なものとなる。

積層体が備える剥離層は、例えばレーザーの照射により、照射前より接着強度が低下するものである。すなわち、積層体においては、例えば、半導体基板が薄化等の加工が施されている間、当該半導体基板は、レーザーを透過する支持基板に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、支持基板側からレーザーを照射することで、支持基板を透過したレーザーが剥離層に吸収され、剥離層と接着層との界面で、剥離層と支持基板との界面で又は剥離層の内部で、剥離層の変質（例えば、分離）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。

[0100] 有機樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂体などが挙げられる。これらの詳細については後述する。

[0101] 好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくともノボラック樹脂を含有し、更に必要に応じて、架橋剤、酸発生剤、酸、界面活性剤、溶媒などのその他の成分を含有する。

他の好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくとも多核フェノール誘導体と、架橋剤とを含有し、更に必要に応じて、酸発生剤、酸、界面活性剤、溶媒などのその他の成分を含有する。

他の好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくとも有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランとを含有し、更に必要に応じて、架橋剤、酸発生剤、酸、界面活性剤、溶媒などのその他の成分を含有する。

[0102] <<<ノボラック樹脂>>>

ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性化合物、カルバゾール化合物、及び芳香族アミン化合物の少なくともいずれかと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、及びジビニル化合物の少なくともいずれかとを酸触媒下で縮合反応させて得られる樹脂である。

[0103] フェノール性化合物としては、例えば、フェノール類、ナフトール類、アントロール類、ヒドロキシピレン類などが挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが挙げられる。ナフトール類としては、例えば、1-ナフトール、2-ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス(6-ヒドロキシナフチル)フルオレンなどが挙げられる。アントロール類としては、例えば、9-アントロールなどが挙げられる。ヒドロキシピレン類としては、例えば、1-ヒドロキシピレン、2-ヒドロキシピレンなどが挙げられる。

カルバゾール化合物としては、例えば、カルバゾール、1, 3, 6, 8-テトラニトロカルバゾール、3, 6-ジアミノカルバゾール、3, 6-ジブ

ロモ-9-エチルカルバゾール、3,6-ジブロモ-9-フェニルカルバゾール、3,6-ジブロモカルバゾール、3,6-ジクロロカルバゾール、3-アミノ-9-エチルカルバゾール、3-ブロモ-9-エチルカルバゾール、4,4'-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)ビフェニル、4-グリンジルカルバゾール、4-ヒドロキシカルバゾール、9-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル)-9H-カルバゾール、9-アセチル-3,6-ジヨードカルバゾール、9-ベンゾイルカルバゾール、9-ベンゾイルカルバゾール-6-ジカルボキシアリアルデヒド、9-ベンジルカルバゾール-3-カルボキシアリアルデヒド、9-メチルカルバゾール、9-フェニルカルバゾール、9-ビニルカルバゾール、カルバゾールカリウム、カルバゾール-N-カルボニルクロリド、N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアリアルデヒド、N-((9-エチルカルバゾール-3-イル)メチレン)-2-メチル-1-インドリニルアミン等が挙げられる。

芳香族アミン化合物としては、例えば、ジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミンなどが挙げられる。

これらは、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。

これらは、置換基を有していてもよい。例えば、これらは、芳香族環に置換基を有していてもよい。

[0104] アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ウンデカンアルデヒド、7-メトキシ-3,7-ジメチルオクチルアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、3-メチル-2-ブチルアルデヒド、グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類、アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類、フルフラール、ピリジンアルデヒド等のヘテロ環式アルデヒド類、ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントリルアルデヒド、フェナント

リルアルデヒド、サリチルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、3-フェニルプロピオンアルデヒド、トリルアルデヒド、(N, N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド、アセトキシベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられる。中でも、芳香族アルデヒドを好ましい。

ケトン化合物としては、例えば、ジフェニルケトン、フェニルナフチルケトン、ジナフチルケトン、フェニルトリルケトン、ジトリルケトン等のジアリールケトン化合物が挙げられる。

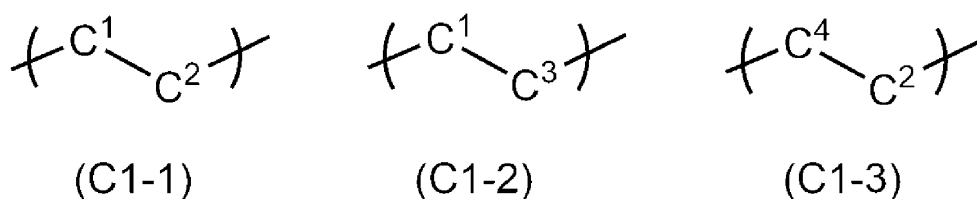
ジビニル化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニルノボルナ-2-エン、ジビニルピレン、リモネン、5-ビニルノルボルナジエン等が挙げられる。

これらは、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。

[0105] ノボラック樹脂は、例えば、支持基板側から照射された光を吸収し変質するノボラック樹脂である。当該変質は、例えば、光分解である。

[0106] ノボラック樹脂は、例えば、下記式(C1-1)で表される構造単位、下記式(1-2)で表される構造単位、及び下記式(C1-3)で表される構造単位の少なくともいずれかを含む。

[0107] [化14]



[0108] 式中、C¹は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、C²は、第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基を表し、C³は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はピフェノールに由来する基を表す。

[0109] すなわち、ノボラック樹脂は、例えば、以下の構造単位の1種又は2種以上を含む。

・窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と第2級炭素原子、第4級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（式（C1-1））

・窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と脂肪族多環化合物に由来する基との結合を有する構造単位（式（C1-2））

・フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基と第4級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（式（C1-3））

[0110] 好ましい一態様においては、ノボラック樹脂は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と第2級炭素原子、第4級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（式（C1-1））及び窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と脂肪族多環化合物に由来する基との結合を有する構造単位（式（C1-2））のいずれか一方又は両方を含む。

[0111] C¹の窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基は、例えば、カルバゾールに由来する基、N-フェニル-1-ナフチルアミンに由来する基、N-フェニル-2-ナフチルアミンに由来する基等に行うことができるが、これらに限定されない。

C²の第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基は、例えば、1-ナフトアルデヒドに由来する基、1-ピレンカルボキシルアルデヒドに由来する基、4-（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒドに由来する基、アセトアルデヒドに由来する基等に行うことができるが、これらに限定されない。

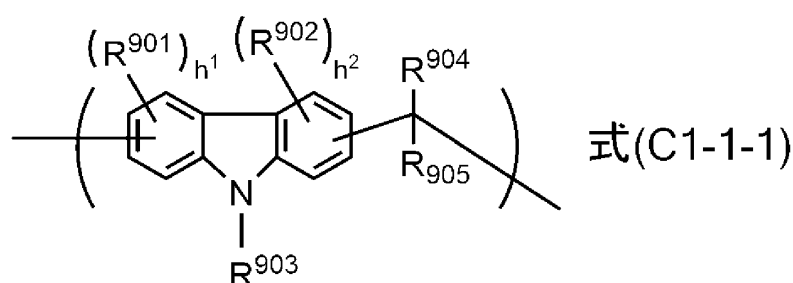
C³の脂肪族多環化合物に由来する基は、ジシクロペンタジエンに由来する

基とすることができるが、これに限定されない。

C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基である。

[0112] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式(C1-1)で表される構造単位として、例えば、下記式(C1-1-1)で表される構造単位を含む。

[0113] [化15]



[0114] 式(C1-1-1)中、R⁹⁰¹及びR⁹⁰²は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R⁹⁰³は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R⁹⁰⁴は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R⁹⁰⁵は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R⁹⁰⁴の基とR⁹⁰⁵の基とは、互いに結合して2価の基を形成してもよい。

アルキル基及びアルケニル基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

アリール基及びヘテロアリール基の置換基としては、ハロゲン原子、ニト

ロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

h^1 及び h^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

[0115] 置換されていてもよいアルキル基及び置換されていてもよいアルケニル基の炭素数は、通常40以下であり、溶解性の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

置換されていてもよいアリール基及びヘテロアリール基の炭素数は、通常40以下であり、溶解性の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

[0116] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0117] 置換されていてもよい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、*t*-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。

[0118] 置換されていてもよい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。

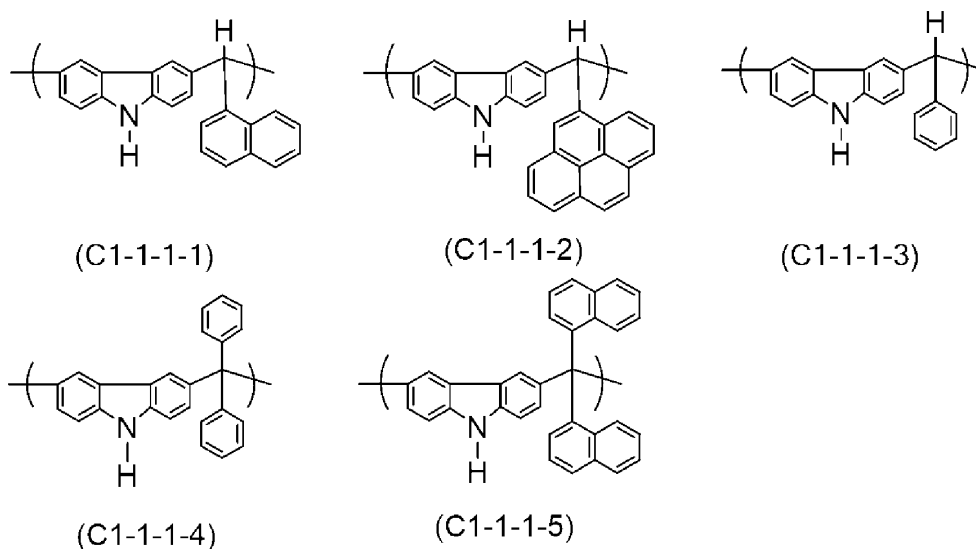
[0119] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-2-イル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0120] 置換されていてもよいヘテロアリール基の具体例としては、2-チエニル

基、3-チエニル基、2-フラニル基、3-フラニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、4-イソオキサゾリル基、5-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、4-チアゾリル基、5-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基、5-イソチアゾリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

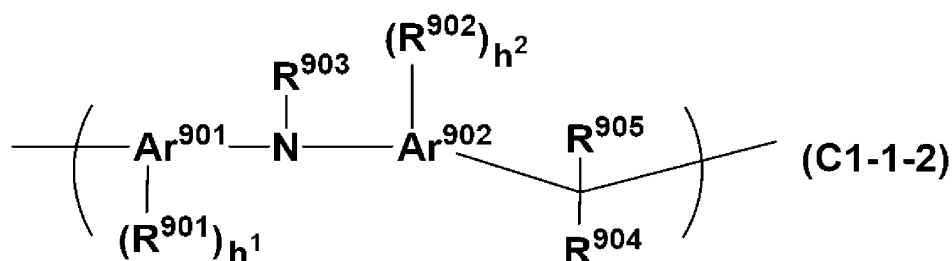
[0121] 以下、式(C1-1-1)で表される構造単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0122] [化16]



[0123] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式(C1-1)で表される構造単位として、例えば、下記式(C1-1-2)で表される構造単位を含む。

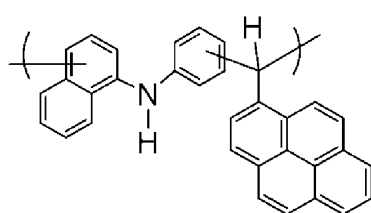
[0124] [化17]



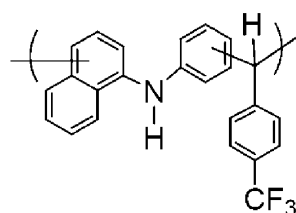
[0125] 式 (C1-1-2) 中、 Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を表し、 $R^{901} \sim R^{905}$ 並びに h^1 及び h^2 は、上記と同じ意味を表す。

[0126] 以下、式 (C1-1-2) で表される構造単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

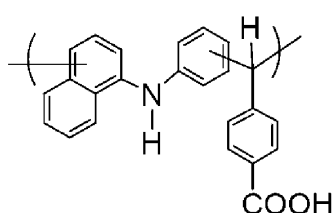
[0127] [化18]



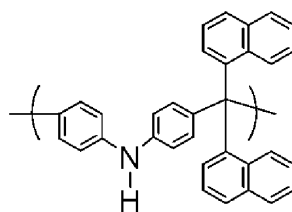
(C1-1-2-1)



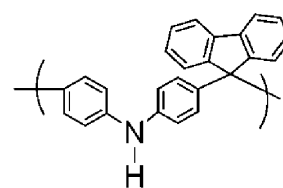
(C1-1-2-2)



(C1-1-2-3)



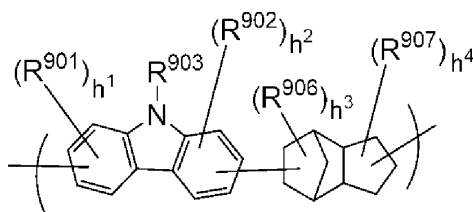
(C1-1-2-4)



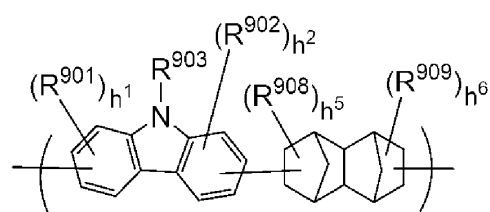
(C1-1-2-5)

[0128] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式 (C1-2) で表される構造単位として、例えば、下記式 (C1-2-1) 又は (C1-2-2) で表される構造単位を含む。

[0129] [化19]



(C1-2-1)



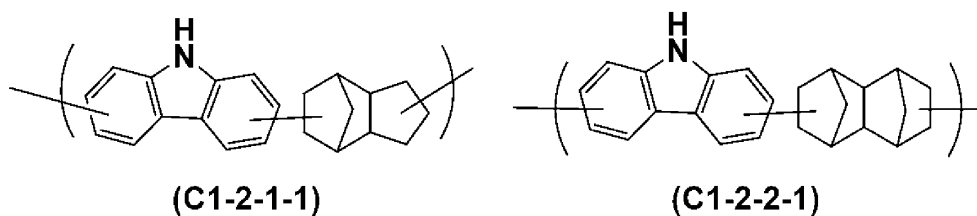
(C1-2-2)

[0130] 上記式中、 $R^{906} \sim R^{909}$ は、環に結合する置換基であり、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボ

キシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表し、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基及び置換されていてもよいアリール基の具体例及び好適な炭素数は、上述のものと同じものが挙げられ、 $h^3 \sim h^6$ は、それぞれ独立して、0～3の整数を表し、 $R^{901} \sim R^{903}$ 並びに h^1 及び h^2 は、上記と同じ意味を表す。

[0131] 以下、式 (C 1 - 2 - 1) 及び (C 1 - 2 - 2) で表される構造単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されない。

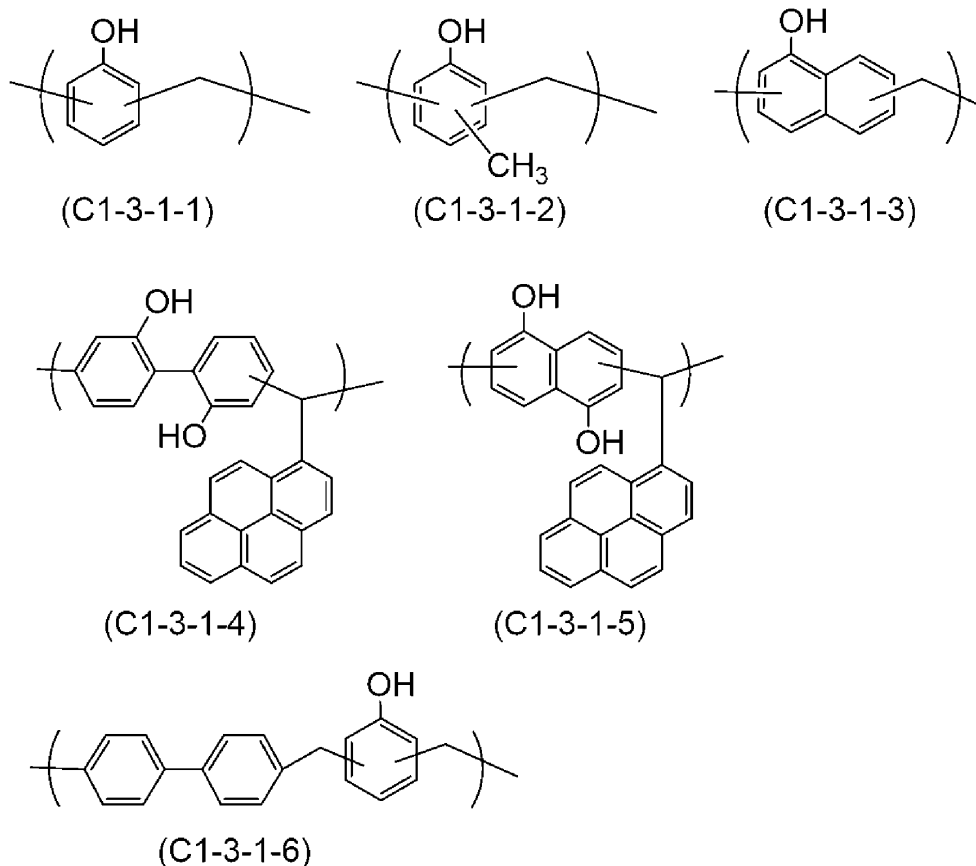
[0132] [化20]



[0133] 以下、式 (C 1 - 3) で表される構造単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0134]

[化21]



[0135] 前述の通り、ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性化合物、カルバゾール化合物、及び芳香族アミン化合物の少なくともいずれかと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、及びジビニル化合物の少なくともいずれかとを酸触媒下で縮合反応させて得られる樹脂である。

この縮合反応においては、例えば、カルバゾール化合物の環を構成するベンゼン環1当量に対して、通常、アルデヒド化合物又はケトン化合物を0.1～1.0当量の割合で用いる。

[0136] 上記縮合反応では、通常、酸触媒を用いる。

酸触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸一水和物等の有機スルホン酸、蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸が挙げられるが、これらに限定されない。

酸触媒の量は、使用する酸の種類等に応じて適宜決定されるため一概に規定できないが、カルバゾール化合物100質量部に対して、通常0.001～10000質量部の範囲から適宜定められる。

[0137] 上記縮合反応は、用いる原料化合物や酸触媒のいずれかが液体である場合には溶媒を用いずに行うことができるときもあるが、通常、溶媒を用いて行われる。

このような溶媒は、反応を阻害しない限り特に限定されるものではないが、典型的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等のエーテル化合物が挙げられる。

[0138] 反応温度は、通常40℃～200℃の範囲から適宜定められ、反応時間は、反応温度によって異なるため一概に規定できないが、通常30分～50時間の範囲から適宜定められる。

[0139] 反応終了後は、必要があれば、定法に従って精製及び単離を行って、得られたノボラック樹脂を、剥離剤組成物の調製に用いる。

当業者であれば、上記説明及び技術常識に基づき、過度の負担なく、ノボラック樹脂の製造条件を定めることができ、それ故、ノボラック樹脂を製造することができる。

[0140] ノボラック樹脂等の有機樹脂の重量平均分子量は、通常500～200,000であり、溶媒への溶解性を確保する観点、膜とした際に分岐鎖状ポリシランとの良好に混合し、均一な膜を得る観点等、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下、より一層好ましくは10,000以下、更に好ましくは5,000以下、更に一層好ましくは3,000以下であり、膜の強度を向上させる観点等から、好ましくは600以上、より好ましくは700以上、より一層好ましくは800以上、更に好ましくは900以上、更に一層好ましくは1,000以上である。

なお、本発明において、ポリマーであるノボラック樹脂等の有機樹脂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）TSK gel SuperMultiporeHZ-N, TSK gel 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。

- [0141] 上記剥離剤組成物が含む有機樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましく、それ故、上記剥離剤組成物は、有機樹脂として、ノボラック樹脂を単独で含むことが好ましいが、膜物性の調整等を目的として、ノボラック樹脂とともに、その他のポリマーを含んでもよい。

このようなその他のポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸エステル化合物、ポリメタクリル酸エステル化合物、ポリアクリルアミド化合物、ポリメタクリルアミド化合物、ポリビニル化合物、ポリスチレン化合物、ポリマレイミド化合物、ポリマレイン酸無水物、ポリアクリロニトリル化合物等が挙げられる

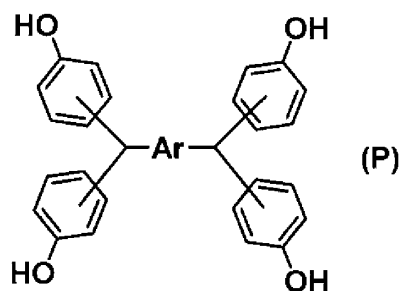
- [0142] 剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に限定されないが、剥離剤組成物に含有される重合体全量に対して、70質量%以上が好ましい。

剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して、50～100質量%が好ましい。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。

- [0143] <<<多核フェノール誘導体>>>

多核フェノール誘導体は、例えば、下記式（P）で表される。

- [0144] [化22]



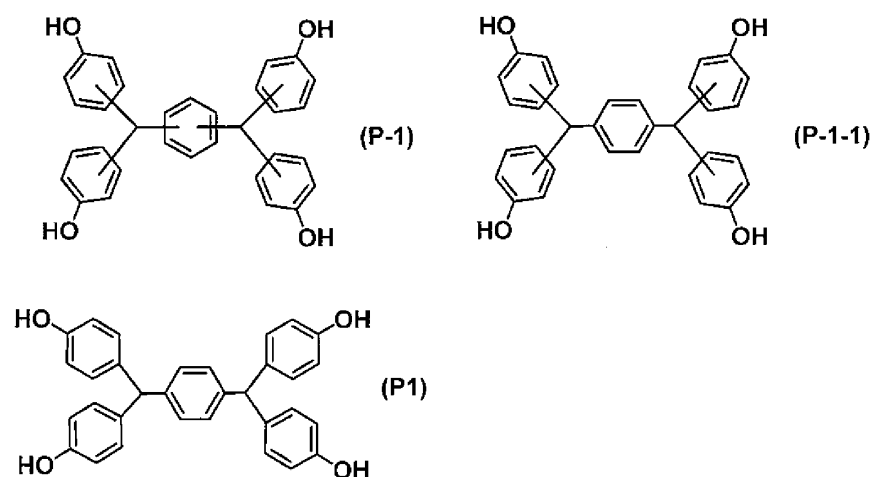
式（P）中、A_rは、アリーレン基を表し、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常6～60であり、均一性に優れる剥離剤組成物を調製し、より平坦性の高い剥離層を再現性よく得る観点から、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは18以下、更に好ましくは12以下である。

[0145] このようなアリーレン基の具体例としては、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン；1, 5-ナフタレンジイル、1, 8-ナフタレンジイル、2, 6-ナフタレンジイル、2, 7-ナフタレンジイル、1, 2-アントラセンジイル、1, 3-アントラセンジイル、1, 4-アントラセンジイル、1, 5-アントラセンジイル、1, 6-アントラセンジイル、1, 7-アントラセンジイル、1, 8-アントラセンジイル、2, 3-アントラセンジイル、2, 6-アントラセンジイル、2, 7-アントラセンジイル、2, 9-アントラセンジイル、2, 10-アントラセンジイル、9, 10-アントラセンジイル基等の縮合環芳香族炭化水素化合物の芳香環上の水素原子を二つ取り除いて誘導される基；ビフェニル-4, 4'-ジイル基、パラテルフェニル-4, 4"-ジイル基等の環連結環芳香族炭化水素化合物の芳香環上の水素原子を二つ取り除いて誘導される基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0146] 良好な剥離性を示す剥離層とし、支持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、式（P）で表される多核フェノール誘導体は、好ましくは式（P-1）で表される多核フェノール誘導体であり、より好ましくは式（P-1-1）で表される多核フェノール誘導体であり、より一層好ましくは式（P1）で表される多核フェノール誘導体である。

[0147]

[化23]



[0148] 剥離剤組成物における多核フェノール誘導体の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して、50～100質量%が好ましい。

[0149] <<<分岐鎖状ポリシラン>>>

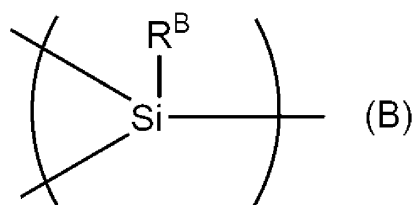
上記剥離剤組成物は、分岐鎖状ポリシランを含有していてもよい。

分岐鎖状ポリシランは、Si-Si結合を有し、且つ、枝分かれ構造を有するものである。上記剥離剤組成物に分岐鎖状ポリシランが含まれることで、得られる膜からなる剥離層が、有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）のいずれによっても好適に除去できないが、洗浄剤組成物によって好適に除去できるものとなり、その結果、積層体の半導体基板と支持基板を分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄することによって、基板上の剥離層の残渣を好適に除去可能となる。この理由は定かではないが、ポリシランの末端基（末端置換基（原子））の種類によっては、ポリシランは有機樹脂と反応して架橋することができ、また、分岐鎖状ポリシランは、直鎖状ポリシランよりも、より多くの末端基（末端置換基（原子））を有することから、分岐鎖状ポリシランは、直鎖状ポリシランよりも、より多くの架橋点を有すると考えられ、分岐鎖状ポリシラン中のこのようなより多くの架橋点を介した適度且つ好適な硬化によって、

有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によって好適に除去されないという特性と、洗浄剤組成物によって好適に除去されるという特性の両立が実現できるものと推測される。

[0150] 分岐鎖状ポリシランは、好ましくは、式（B）で表される構造単位を含む。

[0151] [化24]



[0152] 式（B）中、 R^B は、水素原子、ヒドロキシ基、シリル基又は有機基を表し、このような有機基の具体例としては、炭化水素基（置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基）、これらの炭化水素基に対応するエーテル基（置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアラルキルオキシ基等）等が挙げられるが、当該有機基は、通常、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基である場合が多い。また、水素原子やヒドロキシ基、アルコキシ基、シリル基等は、末端に置換している場合が多い。

[0153] 置換されていてもよいアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

置換されていてもよい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、これらに限定されず、その炭素数は、通常1~14、好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。

置換されていてもよい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、ビスクロヘプチル基、ビスクロオクチル基、ビスクロノニル基、ビスクロデシル基等のビスクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常3～14、好ましくは4～10、より好ましくは5～6である。

[0154] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常2～14、好ましくは2～10、より好ましくは1～6である。

置換されていてもよい環状アルケニル基の具体例としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常4～14、好ましくは5～10、より好ましくは5～6である。

[0155] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常6～20、好ましくは6～14、より好ましくは6～12である。

[0156] 置換されていてもよいアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。置換されていてもよいアラルキル基は、好ましくは炭素数1～4のアルキル基の水素原子の1つが炭素数6～20のアリール基で置換された基である。

[0157] 置換されていてもよいアルコキシ基は、そのアルキル部位が直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常1～14、好ましくは1～10、より好ましくは1～6である。

置換されていてもよい環状アルコキシ基の具体例としては、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常3～14、好ましくは4～10、より好ましくは5～6である。

[0158] 置換されていてもよいアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常6～20、好ましくは6～14、より好ましくは6～10である。

[0159] 置換されていてもよいアラルキルオキシ基の具体例としては、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ、フェニルプロピルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されない。置換されていてもよいアラルキルオキシ基は、好ましくは炭素数1～4のアラルキルオキシ基の水素原子の1つが炭素数6～20のアリール基に置換された基である。

[0160] シリル基の具体例としては、シリル基、ジシラニル基、トリシラニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、そのケイ素数は、通常1～10、好ましくは1～6である。

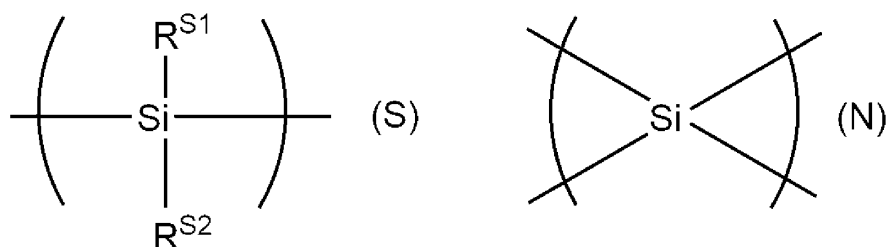
[0161] R^B が、上記有機基又はシリル基である場合、その水素原子の少なくとも1つが、置換基により置換されていてもよい。このような置換基の具体例としては、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0162] 積層体を有機溶媒、酸、半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）のいずれかに接触させた際の意図しない剥離を抑制する観点、積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離層の残渣を好適に除去する観点等から、 R^B は、好ましくはアルキル基又はアリール基であり、より好ましくはアリール基であり、より一層好ましくはフェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

[0163] 分岐鎖状ポリシランは、式（B）で表される構造単位とともに、下記式（

S) で表される構造単位や下記式 (N) で表される構造単位を含んでもよいが、積層体を有機溶媒、酸、半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）のいずれかに接触させた際の意図しない剥離を抑制する観点、積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離層の残渣を好適に除去する観点等から、分岐鎖状ポリシラン中の式 (B) で表される構造単位の含有量は、全構造単位中、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 %以上、更に一層好ましくは 95 モル%以上である。

[0164] [化25]



(R^{S1} は及び R^{S2} は、 R^B と同じ意味を表す。)

[0165] 分岐鎖状ポリシランの末端基（末端置換基（原子））は、通常、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（塩素原子等）、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、シリル基等であってもよい。中でも、ヒドロキシ基、メチル基、フェニル基である場合が多く、なかでもメチル基が好ましく、末端基はトリメチルシリル基であってもよい。

[0166] ある態様においては、分岐鎖状ポリシランの平均重合度は、ケイ素原子換算（すなわち、一分子あたりのケイ素原子の平均数）で、通常 2 ～ 100、好ましくは 3 ～ 80、より好ましくは 5 ～ 50、より一層好ましくは 10 ～ 30 である。

ある態様においては、分岐鎖状ポリシランの重量平均分子量の上限値は、通常 30,000、好ましくは 20,000、より好ましくは 10,000、より一層好ましくは 5,000、更に好ましくは 2,000、更に一層好

ましくは1, 500であり、その下限値は、通常50、好ましくは100、より好ましくは150、より一層好ましくは200、更に好ましくは300、更に一層好ましくは500である。

分岐鎖状ポリシランの平均重合度及び重量平均分子量は、例えば、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8220GPC）及びGPCカラム（昭和電工（株）製Shodex KF-803L、KF-802及びKF-801をこの順序で使用）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1.00 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。

用いる分岐鎖状ポリシランの重合度及び重量平均分子量が小さすぎると、剥離層である膜を形成する際や得られた剥離層を備える積層体に対する加工が施される際等の加熱によって分岐鎖状ポリシランが気化したり、膜の強度不良による不具合が生じたりする可能性があり、用いる分岐鎖状ポリシランの重合度及び分子量が大きすぎると、剥離剤組成物の調製に用いる溶媒の種類によっては十分な溶解性が確保できずに組成物中で析出が生じたり、樹脂との混合が不十分となって均一性の高い膜を再現性よく得られない可能性がある。

それ故、半導体素子の好適な製造に寄与する剥離層を備える積層体をより一層再現性よく得る観点からは、分岐鎖状ポリシランの重合度及び重量平均分子量は上述の範囲を満たすことが望ましい。

[0167] 分岐鎖状ポリシランの5%重量減少温度は、耐熱性に優れる剥離層を再現性よく得る観点から、通常300℃以上、好ましくは350℃以上、より好ましくは365℃以上、より一層好ましくは380℃以上、更に好ましくは395℃以上、更に一層好ましくは400℃以上である。

分岐鎖状ポリシランの5%重量減少温度は、例えば、NETZSCH社製2010SRを用いて、空気下で、常温（25℃）から400℃まで10℃/分で昇温することで、測定することができる。

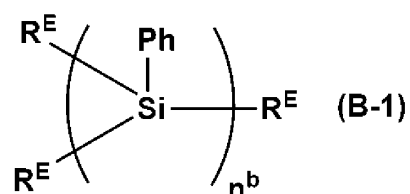
[0168] 積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離層の残渣を好適に除去する観点、均一性に優れる剥離剤組成物を再現性よく調製する観点等から、分岐鎖状ポリシランは、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、トルエンの等の芳香族化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル化合物、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン化合物及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル化合物のいずれかに溶解するものが好ましい。なお、この場合における溶解とは、10質量%の溶液となるように、常温（25℃）下で振とう機を用いて溶解を試みた際に、1時間以内に溶解したことが目視で確認できる場合を意味する。

[0169] 分岐鎖状ポリシランは、常温で、固体状、液体状のいずれであってもよい。

[0170] 分岐鎖状ポリシランは、例えば特開2011-208054公報、特開2007-106894公報、特開2007-145879公報、WO2005/113648公報等に記載の公知の方法を参考に製造することもできるし、また、市販品として入手することもできる。市販品の具体例としては、大阪ガスケミカル（株）製 ケイ素材料 ポリシラン OGSOL SI-20-10、SI-20-14等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0171] 分岐鎖状ポリシランの好適な一例としては以下が挙げられるが、これに限定されない。

[化26]



（Phは、フェニル基を表し、R^Eは、それぞれ独立して、末端置換基を表し、原子又は基を表し、n^bは、繰り返し単位数を示す。）

[0172] 上記剥離剤組成物中の分岐鎖状ポリシランの含有量は、膜構成成分に対して、通常10～90量%であるが、有機溶媒、酸又は半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によっては好適に除去できないが、洗浄剤組成物によって好適に除去できる膜を再現性よく実現する観点等から、好ましくは15～80質量%、より好ましくは20～70質量%、より一層好ましくは25～60質量%、更に好ましく30～50質量%である。

[0173] <<<架橋剤>>>

剥離剤組成物は、架橋剤を含んでもよい。

架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、ノボラック樹脂中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0174] 架橋剤の具体例としては、特に限定されるものではないが、典型的には、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ブトキシメチル基等のアルコキシメチル基等の架橋形成基を分子内に有する、フェノール系架橋剤、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、チオ尿素系架橋剤等が挙げられ、これらは低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

剥離剤組成物が含む架橋剤は、通常、2個以上の架橋形成基を有するが、より好適な硬化を再現性よく実現する観点から、架橋剤である化合物に含まれる架橋形成基の数は、好ましくは2～10、より好ましくは2～6である。

剥離剤組成物が含む架橋剤は、より高い耐熱性を実現する観点からは、好ましくは分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有し、そのような架橋剤の典型例としては、これに限定されるものではないが、フェノール系架橋剤が挙げられる。

[0175] 架橋形成基を有するフェノール系架橋剤とは、芳香族環に結合した架橋形成基を有し、かつ、フェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基の少なくとも一方を有する化合物であり、こ

のようなフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基としては、メトキシ基、ブトキシ基等が挙げられるが、これらに限定されない。

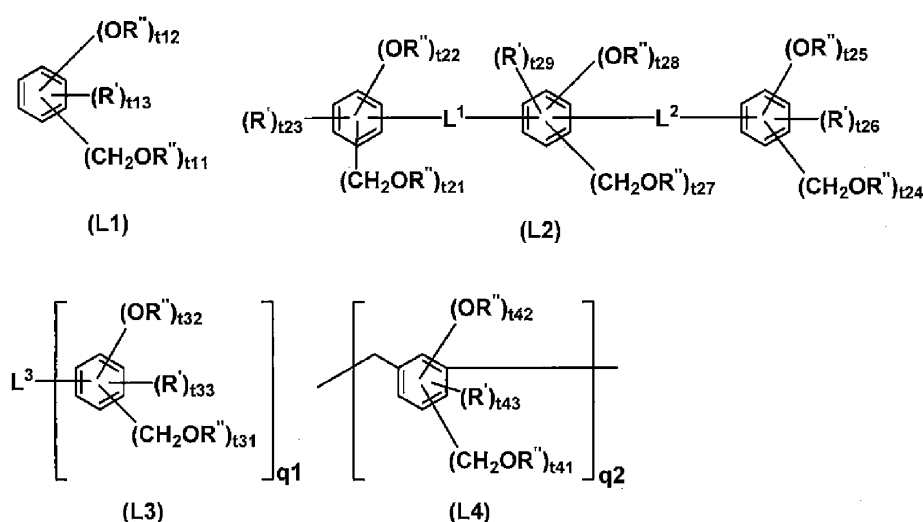
架橋形成基が結合する芳香族環とフェノール性ヒドロキシ基及び／又はフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香族環はいずれも、ベンゼン環等の非縮環型芳香族環に限られず、ナフタレン環、アントラセン等の縮環型芳香族環であってもよい。

フェノール系架橋剤の分子内に芳香族環が複数存在する場合、架橋形成基とフェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基とは、分子内の同じ芳香族環に結合していてもよく、異なる芳香族環に結合していてもよい。

架橋形成基やフェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香族環は、メチル基、エチル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基等の炭化水素基、フッ素原子等のハロゲン原子等で更に置換されていてもよい。

[0176] 例えば、架橋形成基を有するフェノール系架橋剤の具体例としては、式（L1）～（L4）のいずれかで表される化合物が挙げられる。

[0177] [化27]



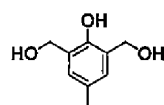
[0178] 各式中、各R'は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアル

キル基を表し、各 R'' は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン-2, 2-ジイル基を表し、 L^3 は、 q_1 に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン-2, 2-ジイル基、メタントリイル基又はエタン-1, 1, 1-トリイル基を表し、 t_{11} 、 t_{12} 及び t_{13} は、 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 $1 \leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 、及び $t_{11} + t_{12} + t_{13} \leq 6$ を満たす整数であり、 t_{21} 、 t_{22} 及び t_{23} は、 $2 \leq t_{21} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{22} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{23} \leq 2$ 、及び $t_{21} + t_{22} + t_{23} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{24} 、 t_{25} 及び t_{26} は、 $2 \leq t_{24} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{25} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{26} \leq 2$ 、及び $t_{24} + t_{25} + t_{26} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{27} 、 t_{28} 及び t_{29} は、 $0 \leq t_{27} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{28} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{29} \leq 4$ 、及び $t_{27} + t_{28} + t_{29} \leq 4$ を満たす整数であり、 t_{31} 、 t_{32} 及び t_{33} は、 $2 \leq t_{31} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{32} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{33} \leq 2$ 、及び $t_{31} + t_{32} + t_{33} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{41} 、 t_{42} 及び t_{43} は、 $2 \leq t_{41} \leq 3$ 、 $1 \leq t_{42} \leq 2$ 、 $0 \leq t_{43} \leq 1$ 、及び $t_{41} + t_{42} + t_{43} \leq 4$ を満たす整数であり、 q_1 は、2 又は 3 であり、 q_2 は、繰り返し数を表し、0 以上の整数であり、アリール基及びアルキル基の具体例としては、下記の具体例と同じものが挙げられるが、アリール基としてはフェニル基が好ましく、アルキル基としては、メチル基、 t -ブチル基が好ましい。

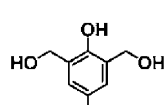
[0179] 以下、式 (L1) ~ (L4) で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業（株）や本州化学工業（株）の製品として入手することもできる。

[0180]

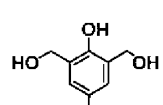
[化28]



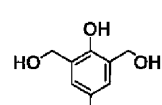
(L1)



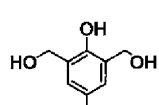
(L2)



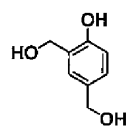
(L3)



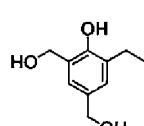
(L4)



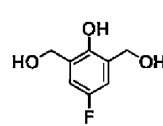
(L5)



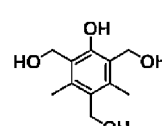
(L6)



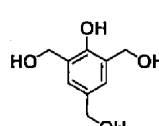
(L7)



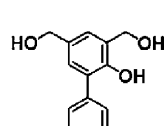
(L8)



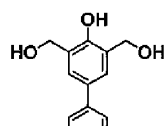
(L9)



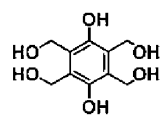
(L10)



(L11)

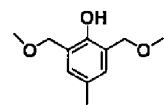


(L12)

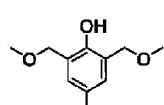


(L13)

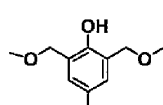
[0181] [化29]



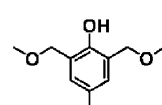
(L1M)



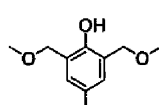
(L2M)



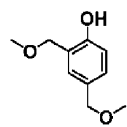
(L3M)



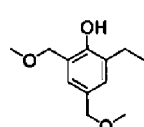
(L4M)



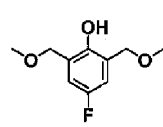
(L5M)



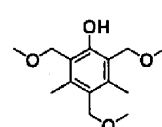
(L6M)



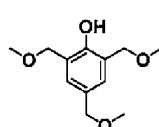
(L7M)



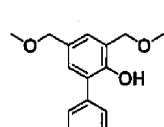
(L8M)



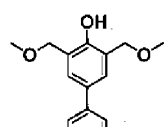
(L9M)



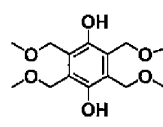
(L10M)



(L11M)



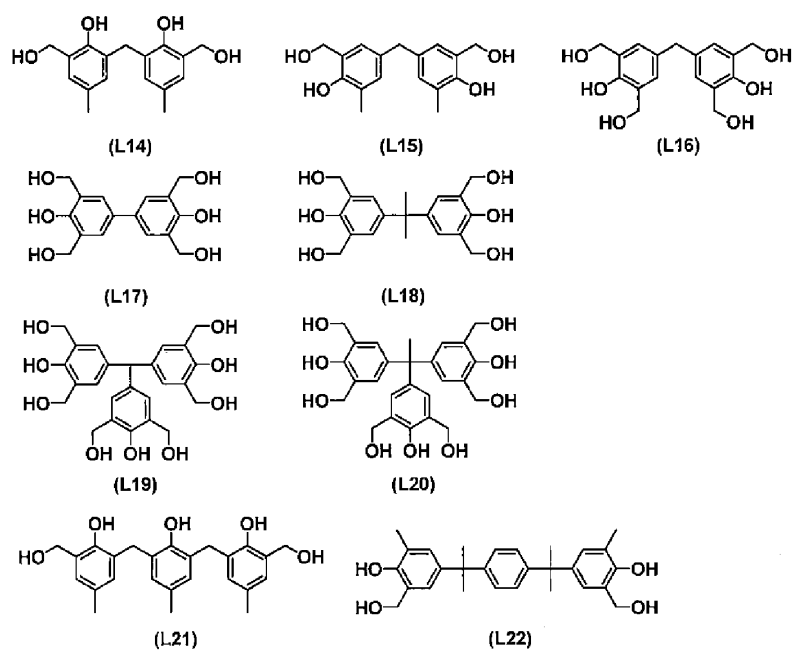
(L12M)



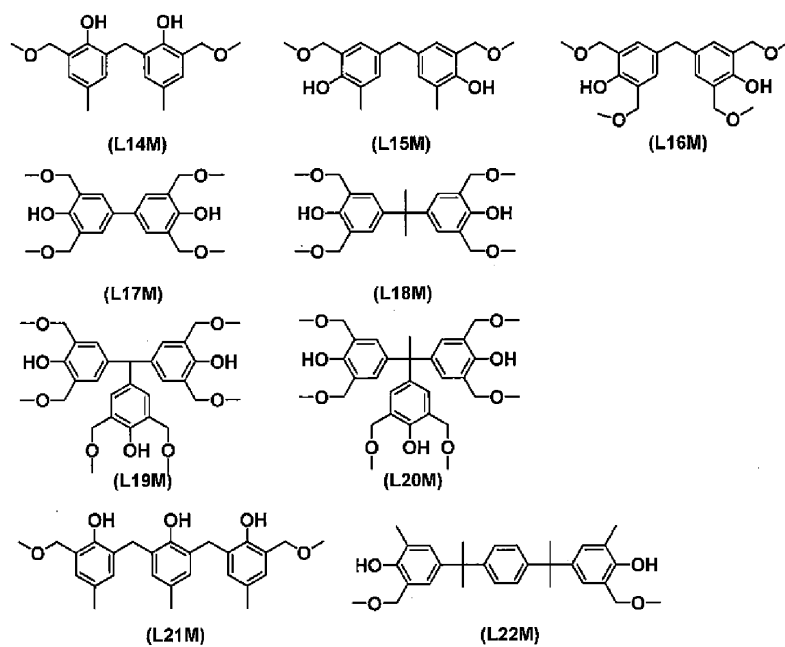
(L13M)

[0182]

[化30]



[0183] [化31]



[0184] 架橋形成基を有するメラミン系架橋剤とは、そのトリアジン環に結合する

アミノ基の水素原子の少なくとも1つが架橋形成基で置換された、メラミン誘導体、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン誘導体又は2-アミノ-1, 3, 5-トリアジン誘導体であり、当該トリアジン環は、フェニル基等のアリール基等の置換基を更に有していてもよい。

架橋形成基を有するメラミン系架橋剤の具体例としては、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサキス(メトキシメチル)メラミン、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサキス(ブトキシメチル)メラミン等のモノ、ビス、トリス、テトラキス、ペンタキス又はヘキサキスアルコキシメチルメラミン、N, N, N', N'-テトラキス(メトキシメチル)ベンゾグアナミン、N, N, N', N'-テトラキス(ブトキシメチル)ベンゾグアナミン等のモノ、ビス、トリス又はテトラキスアルコキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0185] 架橋形成基を有する尿素系架橋剤とは、尿素結合含有化合物の誘導体であって、尿素結合を構成するNH基の水素原子の少なくとも1つが架橋形成基で置換された構造を有するものである。

架橋形成基を有する尿素系架橋剤の具体例としては、1, 3, 4, 6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル等のモノ、ビス、トリス又はテトラキスアルコキシメチルグリコールウリル、1, 3-ビス(メトキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキスメトキシメチル尿素等のモノ、ビス、トリス又はテトラキスアルコキシメチル尿素等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0186] 架橋形成基を有するチオ尿素系架橋剤とは、チオ尿素結合含有化合物の誘導体であって、チオ尿素結合を構成するNH基の水素原子の少なくとも1つが架橋形成基で置換された構造を有するものである。

架橋形成基を有するチオ尿素系架橋剤の具体例としては、1, 3-ビス(メトキシメチル)チオ尿素、1, 1, 3, 3-テトラキスメトキシメチルチオ尿素等のモノ、ビス、トリス又はテトラキスアルコキシメチルチオ尿素等

が挙げられるが、これらに限定されない。

- [0187] 剥離剤組成物に含まれる架橋剤の量は、採用する塗布方法、所望の膜厚等に応じて異なるため一概に規定できないが、有機樹脂又は多核フェノール誘導体に対して、通常0.01～50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0.1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3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、より一層好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

- [0188] <<<酸発生剤、及び酸>>>

架橋反応の促進等を目的として、剥離剤組成物は、酸発生剤や酸を含んでもよい。

- [0189] 酸発生剤としては、例えば、熱酸発生剤と光酸発生剤が挙げられる。

熱酸発生剤は、熱により酸を発生す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、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、K-PURE〔登録商標〕CXC-1612、同CXC-1614、同TAG-2172、同TAG-2179、同TAG-2678、同TAG2689、同TAG2700（King Industries社製）、及びSI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150（三新化学工業（株）製）その他有機スルホン酸アルキルエステル等が挙げられるが、これらに限定されない。

- [0190] 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。

- [0191] 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-tert-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-tert-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ナイトレート、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。

[0192] 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。

[0193] 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。

[0194] 酸の具体例としては、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸（ピリジニウムパラトルエンスルホネート）、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、ピリジニウムフェノールスルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-フェノールスルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸等のアリールスルホン酸やピリジニウム塩等やその塩、サリチル酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等のアリールカルボン酸やその塩、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸等の鎖状又は環状アルキルスルホン酸やその塩、クエン酸等の鎖状又は環状アルキルカルボン酸やその塩

等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0195] 剥離剤組成物に含まれる酸発生剤及び酸の量は、ともに用いる架橋剤の種類、膜を形成する際の加熱温度等に応じて異なるため一概に規定できないが、膜構成成分に対して、通常0.01～5質量%である。

[0196] <<<界面活性剤>>>

剥離剤組成物は、組成物自体の液物性や得られる膜の膜物性を調整することや、均一性の高い剥離剤組成物を再現性よく調製すること等を目的として、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロッコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトツプEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-30、R-30N（DIC（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等

を挙げることができる。

界面活性剤は、一種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

界面活性剤の量は、剥離剤組成物の膜構成成分に対して、通常2質量%以下である。

[0197] <<<溶媒>>>

剥離剤組成物は、好ましくは溶媒を含む。

このような溶媒としては、例えば、前述の有機樹脂、多核フェノール誘導体、分岐鎖状ポリシラン、架橋剤等の膜構成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。

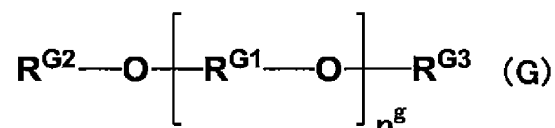
[0198] また、高極性溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；エチルメチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のシアノ系溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1，3-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール等の多価アルコール系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレン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。

- [0199] 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。
- [0200] 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決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。
- [0201] 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。
- [0202] 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、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。

。

[0203] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式（G）で表される。

[0204] [化32]



[0205] 式（G）中、 $\text{R}^{\text{G}1}$ は、それぞれ独立して、炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖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、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～8のアルキル基、又はアルキル部が炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖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。

[0206] 炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖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の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が好ましく、炭素数3の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基がより好ましい。

[0207] 直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数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-メチルー*n*-ブチル基、2-メチルー*n*-ブチル基、3-メチルー*n*-ブチル基、1, 1-ジメチルー*n*-プロピル基、1, 2-ジメチルー*n*-プロピル基、2, 2-ジメチルー*n*-プロピル基、1-エチルー*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル、1-メチルー*n*-ペンチル基、2-メチルー*n*-ペンチル基、3-メチルー*n*-ペンチル基、4-メチルー*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチルー*n*-ブチル基、1, 2-ジメチルー*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。

[0208] アルキル部が炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖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の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるの具体例としては、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。

[0209] 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。

[0210] 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、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数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、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数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の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基である。

[0211] 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、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。

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、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。

[0212] 剥離剤組成物は、例えば、有機樹脂又は多核フェノール誘導体と、溶媒と、必要に応じて架橋剤とを混合することによって製造できる。

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、有機樹脂又は多核フェノール誘導体と、架橋剤を一度に溶媒に溶解させる方法や、有機樹脂又は多核フェノール誘導体、及び架橋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。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フィルター等を用いてろ過してもよい。

[0213] 剥離層の厚さは、特に限定されないが、通常5 nm～100 μmであり、ある態様においては10 nm～10 μmであり、その他の態様においては50 nm～1 μmであり、更にその他の態様においては100 nm～700 nmである。

[0214] 剥離剤組成物から剥離層を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、後述する積層体の製造方法に記載の方法が挙げられる。

[0215] 積層体の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、後述する積層

体の製造方法が挙げられる。

[0216] 本発明の積層体の一例を図を用いて説明する。

図 1 は積層体の一例の概略断面図である。

図 1 の積層体は、半導体基板 1 と、接着層 2 と、支持基板 3 とをこの順で有する。

接着層 2 は、半導体基板 1 と支持基板 3 との間に設けられている。接着層 2 は、半導体基板 1 に接する。剥離層 3 は、接着層 2 と支持基板 4 に接する。

[0217] 図 2 は積層体の他の一例の概略断面図である。

図 2 の積層体は、半導体基板 1 と、接着層 2 と、剥離層 4 と、支持基板 3 とをこの順で有する。

接着層 2 及び剥離層 4 は、半導体基板 1 と支持基板 3 との間に設けられている。接着層 2 は、半導体基板 1 に接する。剥離層 4 は、接着層 2 と支持基板 3 に接する。

なお、積層体が剥離層を有する場合、接着層及び剥離層の配置は、図 2 の配置と逆であってもよい。言い換えれば、積層体が剥離層を有する場合、剥離層は半導体基板に接し、かつ接着層は剥離層と支持基板に接していてもよい。

ただし、半導体基板と支持基板との分離が光照射によって行われる場合、支持基板は光透過性があり、剥離層は接着層と支持基板との間に設けられていることが好ましい。

[0218] (積層体の製造方法)

本発明の積層体の製造方法は、接着剤塗布層形成工程と、貼り合せ工程と、接着層形成工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

接着剤塗布層形成工程は、半導体基板の上又は支持基板の上に、本発明の接着剤組成物が塗布され、接着剤塗布層が形成される工程である。

貼り合せ工程は、半導体基板と支持基板とが、接着剤塗布層を介して貼り合される工程である。

接着層形成工程は、半導体基板、接着剤塗布層、及び支持基板が加熱され、接着剤塗布層から接着層が形成される工程である。

[0219] <接着剤塗布層形成工程>

接着剤塗布層形成工程は、半導体基板の上又は支持基板の上に、本発明の接着剤組成物が塗布され、接着剤塗布層が形成される工程である。

[0220] 接着剤組成物から接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、塗布が挙げられる。塗布方法は、通常、スピンコートである。

また、接着剤組成物から接着剤塗布層を形成する他の方法として、別途スピンコート法等で接着剤組成物から塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層として半導体基板又は支持基板の表面に貼付する方法を採用し得る。

[0221] 接着剤組成物から接着剤塗布層を形成する際には必要に応じて加熱が行われる。

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℃、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。

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。

[0222] <貼り合せ工程>

貼り合せ工程は、半導体基板と支持基板とが、接着剤塗布層を介して貼り合される工程である。なお、積層体が剥離層を有する場合には、貼り合せ工程は、半導体基板と支持基板とが、接着剤塗布層及び剥離剤塗布層を介して貼り合される工程である。

[0223] 貼り合せ工程では、例えば、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接着剤塗布層を介して半導体基板及び支持基板を貼り合わせる。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、接着剤組成物から得られる膜の膜厚、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。

[0224] 加熱処理は、組成物に溶媒が含まれる場合には溶媒を除去する観点、接着剤塗布層を軟化させて好適な貼り合せを実現する観点等から、通常20～150℃の範囲から適宜決定される。特に、熱硬化成分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℃以下、より好ましくは90℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度や接着剤の種類に応じて適宜決定されるものではあるが、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常30秒以上であり、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。

[0225] 減圧処理は、10～10,000Pa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。

[0226] 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、半導体基板及び支持基板は、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。

[0227] 半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重は、半導体基板及び支持基板とそれらの間の層に悪影響を及ぼさず、か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10～1,000Nの範囲内である。

[0228] <接着層形成工程>

接着層形成工程は、半導体基板、接着剤塗布層、及び支持基板が加熱され、接着剤塗布層から接着層が形成される工程である。なお、この加熱を後加熱と称することがある。

また、積層体が剥離層を有する場合には、接着層形成工程は、半導体基板、接着剤塗布層、剥離剤塗布層及び支持基板が加熱され、接着剤塗布層から接着層が形成され、剥離剤塗布層から剥離層が形成される工程である。

[0229] 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12

0℃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。

[0230] 後加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

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。言い換えれば、加熱は、半導体基板側、又は支持基板側から行うことができ、半導体基板側から行うことが好ましい。

[0231] なお、後加熱処理の一つの目的は、より好適な自立膜である接着層と剥離層を実現することであり、接着剤塗布層の熱硬化（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。

[0232] <剥離剤塗布層形成工程>

積層体が剥離層を有する場合、積層体の製造方法は、剥離剤塗布層形成工程を含む。

剥離剤塗布層形成工程は、剥離剤組成物から剥離剤塗布層が形成される工程である。

[0233] 剥離剤塗布層は、半導体基板上に形成されてもよいし、支持基板上に形成されてもよいし、接着剤塗布層上に形成されてもよい。

剥離剤組成物から剥離剤塗布層を形成する方法としては、例えば、支持基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、加熱する方法が挙げられる。

塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。

なお、剥離剤組成物から剥離剤塗布層を形成する、他の方法として、別途スピンコート法等で剥離剤組成物から形成される塗布膜を形成し、シート状

の塗布膜を、剥離剤塗布層として、半導体基板、支持基板、又は接着剤塗布層の表面に貼付する方法を採用し得る。

[0234] 剥離剤組成物から剥離剤塗布層を形成する際には必要に応じて加熱が行われる。

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。

剥離剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した剥離剤組成物を加熱する。

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。

[0235] 剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、通常5nm～100μm程度であり、最終的に、前述の剥離層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0236] なお、剥離剤組成物が硬化性組成物の場合、剥離剤組成物から剥離剤塗布層が形成される際に硬化が生じていてもよいし、剥離剤塗布層から剥離層が形成される際に硬化が生じていてもよい。また、剥離剤組成物から剥離剤塗布層が形成される際に硬化の一部が生じ、剥離剤塗布層から剥離層が形成される際にも硬化の一部が生じていてもよい。

[0237] (加工された半導体基板の製造方法)

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、第1工程と、第2工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、第3工程などのその他の工程を含む。

第1工程は、本発明の積層体の半導体基板が加工される工程である。

第2工程は、第1工程によって加工された半導体基板と支持基板とが分離される工程である。

第3工程は、分離された半導体基板が、洗浄剤組成物で洗浄される工程である。

[0238] 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℃程度の熱が負荷される。本発明の積層体は、例えば、半導体基板及び支持基板のみならず、通常、接着層及び剥離層も、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。

[0239] 第2工程としては、第1工程によって加工された半導体基板と支持基板とが分離される工程であれば、特に限定されない。

例えば、鋭部を有する機材（いわゆるディボンダー）で機械的に剥離する方法が挙げられる。具体的には、例えば、半導体基板と支持基板との間に鋭部を挿入した後、半導体基板と支持基板とを分離する。

また、第2工程において、半導体基板と支持基板とを分離（剥離）する方法は、剥離層への光照射の後に、半導体基板と支持基板との間で引きはがす剥離等であってもよい。

支持基板側から剥離層に光を照射することによって、上述の通りに剥離層の変質（例えば、剥離層の分離又は分解）を生じさせ、その後、例えば、いずれか一方の基板を引き上げて、容易に、半導体基板と支持基板とを分離することができる。

[0240] 剥離に用いる光の波長は、剥離層に吸収される限り特に限定されるものではないが、通常100～600nmの範囲の光であり、例えば、好適な波長は、308nm、343nm、355nm又は365nmである。剥離に必要な光の照射量は、剥離層の好適な変質、例えば分解を引き起こせる照射量

である。

剥離に用いる光は、レーザー光でもよく、ランプ等の光源から発される非レーザー光でもよい。

[0241] 剥離層に対する光の照射は、必ずしも剥離層の全領域に対してなされる必要はない。光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、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。光を照射する領域と照射しない領域との比率及び位置関係は、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、照射する光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。このような事情のため、本発明の加工された半導体基板の製造方法の一例によれば、例えば、用いる積層体の支持基板が光透過性を有する場合において支持基板側からの光照射によって剥離をする際に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だけでなく、剥離のための物理的な応力等を回避して、光の照射のみによって半導体基板と支持基板とを容易かつ効率的に分離できる。

通常、剥離のための光の照射量は、 $50 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ 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。

光の照射は、レーザー光を用いて行ってもよく、紫外線ランプ等の光源からの非レーザー光で用いて行ってもよい。

[0242] 第3工程においては、分離した半導体基板の表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した半導体基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして洗浄した後、通常、溶媒を用いたリンス及び乾燥を行う。なお、洗浄剤組成物は、以下のものが挙げられる。

[0243] 洗浄剤組成物は、通常、塩と、溶媒を含む。

洗浄剤組成物の好適な一例としては、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物が挙げられる。

第四級アンモニウム塩は、第四級アンモニウムカチオンと、アニオンとか

ら構成されるものであって、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い。

このような第四級アンモニウムカチオンとしては、典型的には、テトラ（炭化水素）アンモニウムカチオンが挙げられる。一方、それと対を成すアニオンとしては、水酸化物イオン（ OH^- ）；フッ素イオン（ F^- ）、塩素イオン（ Cl^- ）、臭素イオン（ Br^- ）、ヨウ素イオン（ I^- ）等のハロゲンイオン；テトラフルオロホウ酸イオン（ BF_4^- ）；ヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0244] 第四級アンモニウム塩は、好ましくは含ハロゲン第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは含フッ素第四級アンモニウム塩である。

第四級アンモニウム塩中、ハロゲン原子は、カチオンに含まれていても、アニオンに含まれていてもよいが、好ましくはアニオンに含まれる。

[0245] 好ましい一態様においては、含フッ素第四級アンモニウム塩は、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムである。

フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムにおける炭化水素基の具体例としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基等が挙げられる。

より好ましい一態様においては、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムは、フッ化テトラアルキルアンモニウムを含む。

フッ化テトラアルキルアンモニウムの具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム（テトラブチルアンモニウムフルオリドともいう）等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、フッ化テトラブチルアンモニウムが好ましい。

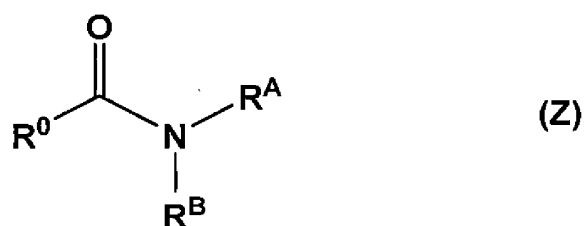
[0246] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

第四級アンモニウム塩の量は、洗浄剤組成物に含まれる溶媒に溶解する限り特に制限されるものではないが、洗浄剤組成物に対して、通常0.1～30質量%である。

[0247] 洗浄剤組成物が含む溶媒は、この種の用途に用いられ、かつ第四級アンモニウム塩等の塩を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、優れた洗浄性を有する洗浄剤組成物を再現性よく得る観点、第四級アンモニウム塩等の塩を良好に溶解させて、均一性に優れる洗浄剤組成物を得る観点等から、好ましくは、洗浄剤組成物は、1種又は2種以上のアミド系溶媒を含む。

[0248] アミド系溶媒の好適な一例としては、式（Z）で表される酸アミド誘導体が挙げられる。

[化33]



[0249] 式中、R⁰は、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、エチル基、イソプロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。R^A及びR^Bは、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。炭素数1～4のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、R^A及びR^Bとしては、メチル基又はエチル基が好ましく、ともにメチル基又はエチル基がより好ましく、ともにメチル基がより一層好ましい。

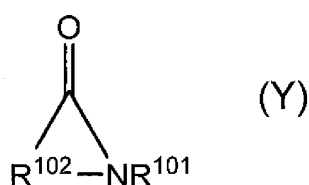
[0250] 式（Z）で表される酸アミド誘導体としては、N，N-ジメチルプロピオンアミド、N，N-ジエチルプロピオンアミド、N-エチル-N-メチルプ

ロピオンアミド、N，N－ジメチル酪酸アミド、N，N－ジエチル酪酸アミド、N－エチル－N－メチル酪酸アミド、N，N－ジメチルイソ酪酸アミド、N，N－ジエチルイソ酪酸アミド、N－エチル－N－メチルイソ酪酸アミド等が挙げられる。これらのうち、特に、N，N－ジメチルプロピオンアミド、N，N－ジメチルイソブチルアミドが好ましく、N，N－ジメチルプロピオンアミドがより好ましい。

[0251] 式（Z）で表される酸アミド誘導体は、対応するカルボン酸エステルとアミンの置換反応によって合成してもよいし、市販品を使用してもよい。

[0252] 好ましいアミド系溶媒の他の一例としては、式（Y）で表されるラクタム化合物が挙げられる。

[化34]



[0253] 式（Y）において、 R^{101} は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^{102} は炭素数1～6のアルキレン基を表す。炭素数1～6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、n－ブチル基等が挙げられ、炭素数1～6のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0254] 式（Y）で表されるラクタム化合物の具体例としては、 α －ラクタム化合物、 β －ラクタム化合物、 γ －ラクタム化合物、 δ －ラクタム化合物等を挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0255] 好ましい一態様においては、式（Y）で表されるラクタム化合物は、1－アルキル－2－ピロリドン（N－アルキル－ γ －ブチロラクタム）を含み、より好ましい一態様においては、N－メチルピロリドン（NMP）又はN－

エチルピロリドン（NEP）を含み、より一層好ましい一態様においては、N-メチルピロリドン（NMP）を含む。

[0256] 洗浄剤組成物は、上述のアミド化合物とは異なる、1種又は2種以上のその他の有機溶媒を含んでもよい。

このようなその他の有機溶媒は、この種の用途に用いられるものであって、上述のアミド化合物と相溶性がある有機溶媒であれば特に限定されるものではない。

好ましいその他の溶媒としては、アルキレングリコールジアルキルエーテル、芳香族炭化水素化合物、環状構造含有エーテル化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

上述のアミド化合物とは異なるその他の有機溶媒の量は、洗浄剤組成物に含まれる第四級アンモニウム塩が析出又は分離せず、かつ上述のアミド化合物と均一に混ざり合う限りにおいて、通常、洗浄剤組成物に含まれる溶媒中95質量%以下で適宜決定される。

なお、洗浄剤組成物は、溶媒として、水を含んでもよいが、基板の腐食等を回避する観点等から、通常、有機溶媒のみが、溶媒として意図して用いられる。なお、この場合において、塩の水和水や、有機溶媒に含まれる微量含まれる水が、洗浄剤組成物に含まれてしまうことまでもが、否定される訳ではない。洗浄剤組成物の含水量は、通常5質量%以下である。

[0257] 本発明の加工された半導体基板の製造方法においては、第3工程を経て製造される加工された半導体基板は、洗浄剤組成物によって良好に洗浄されているが、除去テープ等を用いて、加工された半導体基板の表面が更に洗浄されることが妨げられるものではなく、必要があれば、除去テープ等を用いて更に表面を洗浄してもよい。

[0258] 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

んでもよい。

実施例

[0259] 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。

[0260] [装置]

- (1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
- (2) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック(株)製 XBS300
- (3) 薄膜応力測定装置：東朋テクノロジー(株) FLX-3300-T
- (4) 光学式膜厚計(膜厚測定)：フィルメトリクス(株)製 F-50

[0261] [1] 接着剤組成物の調製

[比較例1]

自転公転ミキサー専用600mL攪拌容器にポリシロキサン(a1)としてビニル基含有のMQ樹脂(ワッカーケミ社製)54.4g、溶媒としてp-メンタン(日本テルペン化学(株)製)7.3g、第二溶媒としてプロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート(東京化成工業(株)製)3.1g、及び架橋阻害剤として1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール(東京化成工業(株)製)0.22gを添加し、自転公転ミキサーで5分間攪拌し、混合物(Ⅰ)を得た。

得られた混合物(Ⅰ)に、ポリシロキサン(a2)として粘度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)8.3g、及びポリシロキサン(a1)として粘度200mPa・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)24.5gを加え、自転公転ミキサーで更に5分間攪拌し、混合物(ⅠⅠ)を得た。

スクリー管50mLに(A2)として白金触媒(ワッカーケミ(株)製)0.44gとポリシロキサン(a1)として粘度1000mPa・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)3.6gを自転公転ミキサーで5分間攪拌して、混合物(ⅠⅠⅠ)を得た。

混合物（ⅠⅠ）に、2.0 gの混合物（ⅠⅠⅠ）を加え、自転公転ミキサーで更に5分間攪拌し、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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の粘度は、700 mPa・sであった。

[0262] [実施例1]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 gを、2, 2'-ビピリジル（東京化成工業（株）製）0.22 gに変更した以外は、比較例1と同様にして、接着剤組成物を得た。

[0263] [実施例2]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 gを、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル（東京化成工業（株）製）0.22 gに変更した以外は、比較例1と同様にして、接着剤組成物を得た。

[0264] [実施例3]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 gを、5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル（東京化成工業（株）製）0.22 gに変更した以外は、比較例1と同様にして、接着剤組成物を得た。

[0265] [実施例4]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 gを、4, 4'-ジノニル-2, 2'-ビピリジル（東京化成工業（株）製）0.22 gに変更した以外は、比較例1と同様にして、接着剤組成物を得た。

なお、4, 4'-ジノニル-2, 2'-ビピリジルにおけるノニル基は、n-ノニル基である。

[0266] [実施例5]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東

京化成工業（株）製）0.22 gを、トリブチルフォスフィン（東京化成工業（株）製、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ ）0.22 gに変更した以外は、比較例1と同様にして、接着剤組成物を得た。

[0267] [実施例6]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 gを、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン（東京化成工業（株）0.22 gに変更した以外は、比較例1と同様にして、接着剤組成物を得た。

[0268] [2] 積層体の製造

[実施例]

実施例1から6及び比較例1で得られた接着剤組成物を、デバイス側の基板として300 mmのシリコンウエハー（厚さ775 μm ）にスピンコートした後に90℃90秒間ホットプレート上で加熱し、最終的に得られる積層体中の膜厚が30 μm となる様に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。一方、キャリア側の基板としての300 mmのシリコンウエハー（厚さ775 μm ）を用いた。

そして、貼り合せ装置を用いて、二枚のシリコンウエハーを、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。後加熱処理は、ホットプレートを用い、貼り合わせた積層体をデバイス側の基板側から加熱することで行った。

得られた積層体の反りを薄膜応力測定装置にて測定した。反りの計測は貼り合わせたウエハーのノッチからウエハーの直径に当たる部分の高さ方向の変位を計測し、その最大値と最小値の差を反りの値として定義した。ウエハー直径上の高さ方向の計測は6 mm幅で実施し、外周付近の両端5 mmは測定範囲から除外した。反りの測定結果を表1に示す。

[0269]

[表1]

組成物	架橋阻害剤	反り [μm]
比較例 1	1,1-ジフェニル-2-プロピン -1-オール	531
実施例 1	2,2'-ビピリジル	127
実施例 2	4,4'-ジメチル -2,2'-ビピリジル	122
実施例 3	5,5'-ジメチル -2,2'-ビピリジル	128
実施例 4	4,4'-ジノニル -2,2'-ビピリジル	116
実施例 5	トリブチルフォスフィン	95
実施例 6	トリス(4-メトキシフェニル) ホスフィン	117

[0270] 表1の結果から、比較例1に挙げた架橋阻害剤を用いた場合と比較して実施例1から6で用いた架橋阻害剤を用いた場合では、貼り合わせたウエハの反りの値が大きく低減する結果が見られた。これは架橋阻害剤によって組成物の硬化速度が制御された事により、最終的に得られた積層体の応力が緩和されたためだと考えられる。

符号の説明

- [0271] 1 半導体基板
 2 接着層
 3 支持基板
 4 剥離層

請求の範囲

[請求項1] 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた接着層とを有する積層体であって、

前記接着層が、接着剤組成物の硬化物から形成され、

前記接着剤組成物が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、Si-H基を有するポリオルガノシロキサンと、白金族金属系触媒と、架橋阻害剤とを含有し、

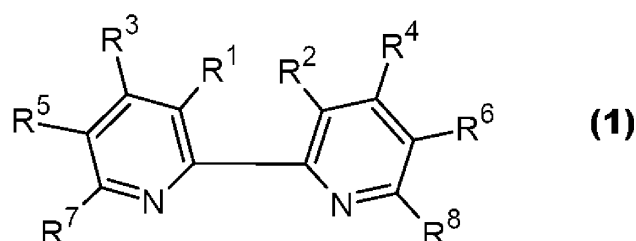
前記架橋阻害剤が、ピリジン環含有化合物、及びリン含有有機化合物の少なくともいずれかを含有する、積層体。

[請求項2] 前記ピリジン環含有化合物が、下記式(1)で表される化合物を含有し、

前記リン含有有機化合物が、下記式(2)で表される化合物を含有する、

請求項1に記載の積層体。

[化1]



(前記式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表すか、又は、R¹及びR²は、一緒になって、置換基を有してもよいアルキル基を有してもよい芳香族炭化水素環を形成するか、若しくは、-O-を形成する。

R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

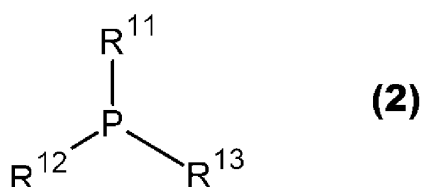
R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

ただし、R⁵及びR⁷は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、R⁶及びR⁸は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。）

[化2]



（前記式（2）中、R¹¹～R¹³は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。）

[請求項3] 前記架橋阻害剤が、前記式（1）で表される化合物を含有する、請求項2に記載の積層体。

[請求項4] 前記式（1）中、R¹、R²、R⁷、及びR⁸は、水素原子を表し、R³～R⁶は、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表す、請求項2に記載の積層体。

[請求項5] 前記式（1）中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、1～12である、請求項2に記載の積層体。

[請求項6] 前記架橋阻害剤が、前記式（2）で表される化合物を含有する、請求項2に記載の積層体。

[請求項7] 前記式（2）中、R¹¹～R¹³は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は置換基を有していてもよい

フェニル基を表す、請求項 2 に記載の積層体。

[請求項 8] 前記式 (2) 中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、1 ～ 12 である、請求項 7 に記載の積層体。

[請求項 9] 加工された半導体基板の製造方法であって、
請求項 1 から 8 のいずれかに記載の積層体の前記半導体基板が加工される第 1 工程と、

前記第 1 工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第 2 工程と、

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

[請求項 10] 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた接着層とを有する積層体における前記接着層の形成に用いられる接着剤組成物であって、

ケイ素原子に結合した炭素数 2 ～ 40 のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンと、白金族金属系触媒と、架橋阻害剤とを含有し、

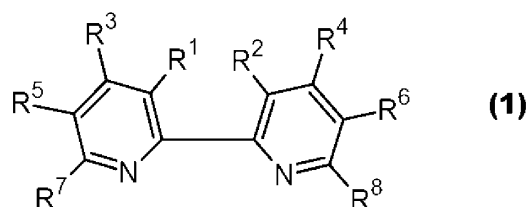
前記架橋阻害剤が、ピリジン環含有化合物、及びリン含有有機化合物の少なくともいずれかを含有する、接着剤組成物。

[請求項 11] 前記ピリジン環含有化合物が、下記式 (1) で表される化合物を含有し、

前記リン含有有機化合物が、下記式 (2) で表される化合物を含有する、

請求項 10 に記載の接着剤組成物。

[化 3]



(前記式 (1) 中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立して、水素原子、

又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は、 R^1 及び R^2 は、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成するか、若しくは、 $-O-$ を形成する。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

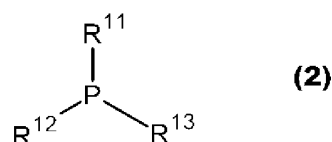
R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

ただし、 R^5 及び R^7 は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、 R^6 及び R^8 は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。）

[化4]



（前記式（2）中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。）

[請求項12] 前記架橋阻害剤が、前記式（1）で表される化合物を含有する、請求項11に記載の接着剤組成物。

[請求項13] 前記式（1）中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 は、水素原子を表し、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表す、請求項11に記載の接着剤組成物。

[請求項14] 前記式（1）中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、1～

12である、請求項11に記載の接着剤組成物。

[請求項15] 前記架橋阻害剤が、前記式(2)で表される化合物を含有する、請求項11に記載の接着剤組成物。

[請求項16] 前記式(2)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す、

請求項11に記載の接着剤組成物。

[請求項17] 前記式(2)中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、1～12である、請求項16に記載の接着剤組成物。

[請求項18] 半導体基板の上又は支持基板の上に、請求項10から17のいずれかに記載の接着剤組成物が塗布され、接着剤塗布層が形成される工程と、

前記半導体基板と前記支持基板とが、前記接着剤塗布層を介して貼り合される工程と、

前記半導体基板、前記接着剤塗布層、及び前記支持基板が加熱され、前記接着剤塗布層から接着層が形成される工程と、を含む、積層体の製造方法。

[請求項19] 前記加熱が、前記半導体基板側、又は前記支持基板側から行われる、請求項18に記載の積層体の製造方法。