

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、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、ポリジメチルシロキサンを含有する接着剤（特許文献１及び特許文献２）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2017/221772号パンフレット

特許文献2：国際公開第2022/202153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] 半導体集積技術が多様化するに従い、仮接着剤から形成される接着剤層が接した状態の半導体ウエハーなどは高温に曝されることがある。

[0007] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、高温環境下でも接着性が良好な接着剤層を形成可能な接着剤組成物、該接着剤組成物を用いた積層体、及び当該積層体を用いた、加工された半導体基板又は電子デバイス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] ヒドロシリル化反応によって硬化する接着剤組成物であって、前記接着剤組成物から形成される接着剤層の伸び率が、70%以上である、接着剤組成物。

[2] 前記接着剤層の20%伸長時の応力が、0.40MPa以下である、[1]に記載の接着剤組成物。

[3] 前記接着剤層の伸び率が、150%以下である、[1]又は[2]に記載の接着剤組成物。

[4] 前記接着剤層の20%伸長時の応力が、0.05MPa以上である、[2]又は[3]に記載の接着剤組成物。

[5] ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40sのアルケニル基を有する成分(A-1)と、Si-H基を有する成分(A-2)とを含有する、[1]から[4]のいずれかに記載の接着剤組成物。

[6] 前記成分(A-1)が、ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(a1)を含有する、[

5] に記載の接着剤組成物。

[7] 前記成分 (A-2) が、Si-H基を有するポリオルガノシロキサンを含有する、[5] 又は [6] に記載の接着剤組成物。

[8] ヒドロシリル化反応を起こさない成分としてのポリオルガノシロキサンを含有する、[1] から [7] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[9] 半導体基板又は電子デバイス層と、

支持基板と、

前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層とを有する積層体の前記接着剤層の形成に用いられる、[1] から [8] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[10] 半導体基板又は電子デバイス層と、

支持基板と、

前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層とを有し、

前記接着剤層が、[1] から [9] のいずれかに記載の接着剤組成物から形成された接着剤層である、積層体。

[11] 前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、剥離剤層を有する、[10] に記載の積層体。

[12] 加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法であって、

[10] に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第5 A工程、又は [10] に記載の積層体の前記電子デバイス層が加工される第5 B工程と、

前記第5 A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6 A工程、又は前記第5 B工程によって加工された前記電子デバイス層と前記支持基板とが分離される第6 B工程と、

を含む、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高温環境下でも接着性が良好な接着剤層を形成可能な接

着剤組成物、該接着剤組成物を用いた積層体、及び当該積層体を用いた、加工された半導体基板又は電子デバイス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] 図1は、第1の実施態様における積層体の一例の概略断面図である。

[図2] 図2は、第1の実施態様における積層体の他の一例の概略断面図である。

[図3A] 図3Aは、第1の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図3B] 図3Bは、第1の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図4] 図4は、第2の実施態様における積層体の一例の概略断面図である。

[図5] 図5は、第2の実施態様における積層体の他の一例の概略断面図である。

[図6A] 図6Aは、第2の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図6B] 図6Bは、第2の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図6C] 図6Cは、第2の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その3）。

[図7A] 図7Aは、第1の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図7B] 図7Bは、第1の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図7C] 図7Cは、第1の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その3）。

[図7D] 図7Dは、第1の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その4）。

[図8A]図8 Aは、第2の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図8B]図8 Bは、第2の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図8C]図8 Cは、第2の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その3）。

[図8D]図8 Dは、第2の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その4）。

[図8E]図8 Eは、第2の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その5）。

[図8F]図8 Fは、第2の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その6）。

発明を実施するための形態

[0012] （接着剤組成物）

本発明の接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する接着剤組成物である。

接着剤組成物から形成される接着剤層の伸び率は、70%以上である。

[0013] 本発明者らは、高温環境下でも接着性が良好な接着剤層を形成可能な接着剤組成物を提供するために、鋭意検討を行った。

本発明者らは、検討を行い、以下の知見を得た。

接着剤層が接した状態の被着体（半導体基板、及び電子デバイス層など）が、加工前又は加工の際に、高温（例えば、300℃～350℃）に長時間（例えば、8時間）曝されると、接着剤層の接着性が低下する。接着性の低下は、例えば、接着剤層と被着体との間にボイドなどが生じることに起因する。

本発明者らは、高温に曝された被着体の長時間の熱膨張に接着剤層が追従できないことが接着性の低下の原因であると考えた。

そこで、本発明者らは、ヒドロシリル化反応によって硬化する従来の接着

剤組成物から形成される接着剤層よりも伸び率の大きい接着剤層を用いたところ、高温環境下でも接着性が良好であることを見出し、本発明に至った。

[0014] 接着剤層の伸び率は、70%以上であり、80%以上がより好ましく、90%以上が特に好ましい。

接着剤層の伸び率の上限としては、特に制限されないが、接着剤層の伸び率は、200%以下が好ましく、170%以下がより好ましく、150%以下が特に好ましい。

[0015] 接着剤層の20%伸長時の応力は、特に制限されないが、0.40MPa以下が好ましい。接着剤層の20%伸長時の応力が0.40MPa以下であると、接着剤層が比較的柔らかいため、高温環境下での接着性をより良好にすることができる。

接着剤層の20%伸長時の応力の下限值としては、特に制限されないが、接着剤層の20%伸長時の応力は、0.05MPa以上が好ましい。

[0016] 接着剤層の弾性率（貯蔵弾性率）としては、特に制限されないが、接着時の安定性の点から、0.1MPa以上が好ましく、0.2MPa以上がより好ましい。

接着剤層の弾性率の上限値としては、特に限定されないが、接着剤層の弾性率は、膜の柔軟性の点から、50MPa以下が好ましく、20MPa以下がより好ましい。

[0017] 接着剤層の引張強度としては、特に制限されないが、接着時の安定性の点から、0.1MPa以上が好ましく、0.3MPa以上がより好ましい。

接着剤層の引張強度の上限値としては、特に限定されないが、接着剤層の引張強度は、膜の柔軟性の点から、20MPa以下が好ましく、10MPa以下がより好ましい。

[0018] ここで、接着剤層の機械物性（伸び率、20%伸長時の応力、弾性率、引張強度）は、以下の様にして求めることができる。

[0019] <<機械物性試験用接着剤層の作製>>

100mmのシリコンウエハー（厚さ：700μm）にアルミホイルを均

一になるようにかぶせ、その上から接着剤組成物をスピコートで塗布し、
110℃に設定したホットプレート上で1.5分間加熱後、200℃に設定したホットプレート上で9分間加熱することにより、厚さが約100 μ mの接着層を形成する。その後、接着剤層付きのアルミホイルをシリコンウエハーから取り外す。

その後、接着剤層付きアルミホイルを6Nの塩酸に浸漬することでアルミホイルを溶解させ、残った接着剤層のフィルムを回収する。この回収したフィルムを幅5mm、長さ10cmに切り出す。

[0020] <<試験装置>

・動的粘弾性（DMA）装置：TAインスツルメントジャパン製、Q-800

[0021] <<測定試験>>

DMA装置の治具に切り出した接着剤層のフィルムを取り付けて固定し、長軸方向に徐々に引っ張る。フィルムに歪み（長軸方向へ引っ張ったときに起きる変形）を発生させる際は、温度は30℃で固定し、引張速度は3.0N/分で行う。

フィルムが破断した時の伸び率を、伸び率（%）とする。なお、伸び率が100%とは、フィルムが2倍に伸びたときにフィルムが破断したことを指す。

フィルムが20%伸びたときの応力を、20%伸長時の応力（MPa）とする。

フィルムに0.5%から1.0%の歪みを加えたときにかかる応力から算出した貯蔵弾性率を、弾性率とする。

フィルムが破断するまでにかかる最大応力を、引張強度とする。

[0022] 接着剤層の伸び率、20%伸長時の応力、弾性率、及び引張強度を制御する方法としては、特に制限されない。ここで、後述する実施例に用いた材料を一例として説明すると、ビニル基含有MQ樹脂（ワッカーケミ社製）の添加量を減らすことで弾性率、及び20%伸長時の応力を低くし、更に伸び率

を高くすることができる。これは、固体であるビニル基含有MQ樹脂が膜中での硬さに影響を及ぼすためだと考えられる。また、式(M1)で表されるポリオルガノシロキサン(ワッカーケミ社製 商品名GENIOPLAST GUM)などのヒドロシリル化反応に関与しないものの添加量が多い場合、膜として脆くなる方向に影響を与えるため、伸び率は低くなる。さらに、式(W)で表される粘度1000 mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサンv3(ワッカーケミ社製)や、SiH基含有直鎖上ポリジメチルシロキサン(ワッカーケミ社製)の添加量を増やすことで、ヒドロシリル化の反応点が増えるため、膜の強度が高くなり引張強度を高くすることができる。

[0023] なお、本出願人による国際公開第2017/221772号パンフレット、及び国際公開第2022/202153号パンフレットにおいて具体的に開示されているヒドロシリル化反応によって硬化する接着剤組成物については、ビニル基含有MQ樹脂と、ヒドロシリル化に関与しないポリオルガノシロキサンとを多く含有しているため、膜が硬く、脆くなる。そのため、当該接着剤組成物から形成される接着剤層の伸び率は70%未満である。

[0024] 接着剤組成物は、半導体基板又は電子デバイス層と、支持基板と、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板との間に設けられた、接着剤層とを有する積層体の接着剤層の形成に用いられることが好ましい。

[0025] 接着剤組成物としては、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、半導体基板等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後には好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れるとともに、洗浄剤組成物によって好適に除去できるため、接着剤組成物としては、ポリシロキサン系接着剤が好ましい。

[0026] <接着剤成分>

接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分を含有する。

ヒドロシリル化反応によって硬化する成分は、接着剤成分である。

ヒドロシリル化反応によって硬化する成分としては、特に制限されないが、ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有する成分（以下、「成分（A-1）」と称することがある。）と、Si-H基を有する成分（以下、「成分（A-2）」と称することがある。）と、白金族金属系触媒（A-3）と、架橋阻害剤（A-4）とを含有することが好ましい。

[0027] <<成分（A-1）及び成分（A-2）>>

接着剤組成物は、成分（A-1）を含有することが好ましい。

接着剤組成物は、成分（A-2）を含有することが好ましい。

以下、成分（A-1）、成分（A-2）、白金族金属系触媒（A-3）、及び架橋阻害剤（A-4）の組み合わせを、「硬化する成分（A）」又は「成分（A）」と称することがある。

[0028] 成分（A-1）は、本発明の効果を好適に得る観点から、ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）を含有することが好ましい。

成分（A-2）は、本発明の効果を好適に得る観点から、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）を含有することが好ましい。

ここで、炭素原子数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、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0029] 他の好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応によって硬化する接着剤組成物は、 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（A-3）とを含み、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)、 $R^{1'} R^{2'} R^{3'} \text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M' 単位)、 $R^{4'} R^{5'} \text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D' 単位) 及び $R^{6'} \text{SiO}_{3/2}$ 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 ($a1'$) と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q'' 単位)、 $R^{1''} R^{2''} R^{3''} \text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M'' 単位)、 $R^{4''} R^{5''} \text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D'' 単位) 及び $R^{6''} \text{SiO}_{3/2}$ 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 ($a2'$) とを含む。

なお、($a1'$) は、($a1$) の一例であり、($a2'$) は、($a2$) の一例である。

[0030] $R^{1'} \sim R^{6'}$ 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、置換されていてもよいアルケニル基又は水素原子を表す。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、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0031] $R^{1'} \sim R^{6'}$ 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、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ 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、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0032] $R^{1''} \sim R^{6''}$ 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、 $R^{1''} \sim R^{6''}$ 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、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0033] 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、その炭素原子数は、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。

[0034] 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、その炭素原子数は、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。

[0035] 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、その炭素原子数は、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。

[0036] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素原子数は、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。

[0037] 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、その炭素原子数は、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

原子数は、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。

[0038] 上述の通り、ポリシロキサン(A1)は、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')を含むが、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')に含まれる水素原子(Si-H基)とが白金族金属系触媒(A-3)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。

[0039] ポリオルガノシロキサン(a1')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(a1')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。

[0040] 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。

[0041] また、ポリオルガノシロキサン(a1')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。

[0042] ポリオルガノシロキサン(a2')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(a2')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。

い。

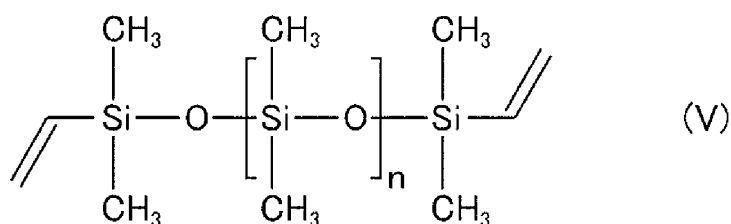
[0043] Q”単位、M”単位、D”単位及びT”単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、(M”単位とD”単位)、(Q”単位とM”単位)、(Q”単位とT”単位とM”単位)が挙げられるが、これらに限定されない。

[0044] 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。

[0045] 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。

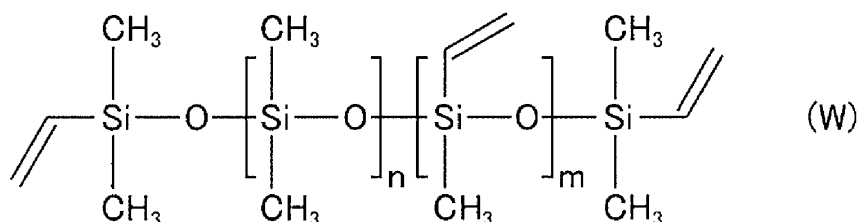
[0046] ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(a 1)としては、例えば、下記式(V)で表されるポリオルガノシロキサン、下記式(W)で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。

[化1]



(式(V)中、nは、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[化2]



(式 (W) 中、 n 、及び m は、繰り返し単位の数を示し、それぞれ独立して、正の整数である。)

[0047] 接着剤組成物が (a 1) と (a 2) とを含む場合、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。

[0048] 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、本発明において、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) 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 (昭和電工 (株) 製、Shodex) を用いて、測定することができる。

[0049] 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、特に限定されないが、それぞれ、通常 10 ~ 1,000,000 (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 ~ 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。

[0050] 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、互いに反応する。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。

[0051] <<白金族金属系触媒 (A-3)>>

白金族金属系触媒は、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、アルケニル基と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。

[0052] 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应用触媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0053] 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。

[0054] 接着剤組成物における白金族金属系触媒（A-3）の含有量は、特に限定されないが、例えば、成分（A-1）と成分（A-2）との合計質量に対して、0.1～50.0ppmの範囲である。

[0055] <<架橋阻害剤（A-4）>>

架橋阻害剤（A-4）（重合抑制剤ともいう）としては、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いが、その具体例としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール等のアリール基で置換されていてもよいアルキニルアルキルアルコール等が挙げられるが、これに限定されない。

[0056] 架橋阻害剤（A-4）の含有量は、成分（A-1）と成分（A-2）との合計質量に対して、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。

[0057] <剥離剤成分>

接着剤組成物は、剥離剤成分となるヒドロシリル化反応を起こさない成分（以下、成分（B）と称することがある）を含んでいてもよい。ここで、成分（B）としては、例えば、ポリオルガノシロキサンが挙げられる。このような成分（B）を接着剤組成物に含めることで、得られる接着剤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。

また、成分（B）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。

[0058] 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。

[0059] 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、特に限定されないものの、通常100,000～2,000,000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。

成分（B）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、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。

[0060] 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、R¹¹R¹²Si

$O_{2/2}$ 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。

- [0061] R^{11} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 R^{12} 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、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。

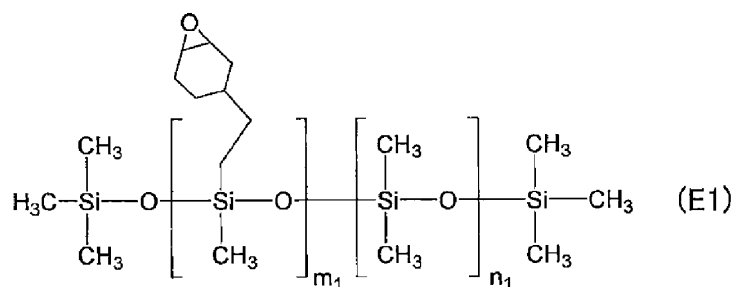
- [0062] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものであるが、 D^{10} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

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。

- [0063] 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。

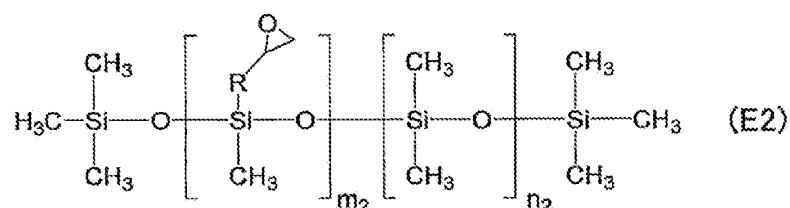
[0064] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式 (E 1) ~ (E 3) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0065] [化3]



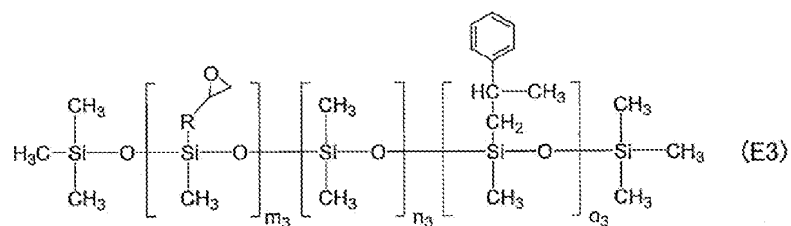
(m_1 及び n_1 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0066] [化4]



(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、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基である。)

[0067] [化5]



(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、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基である。)

[0068] 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^{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。

[0069] 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。

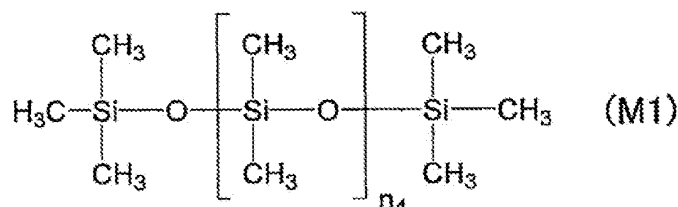
[0070] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{200} 単位又は D^{20} 単位) を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] [化6]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0075] 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、 $\text{R}^{31}\text{R}^{32}\text{SiO}_{2/2}$ 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。

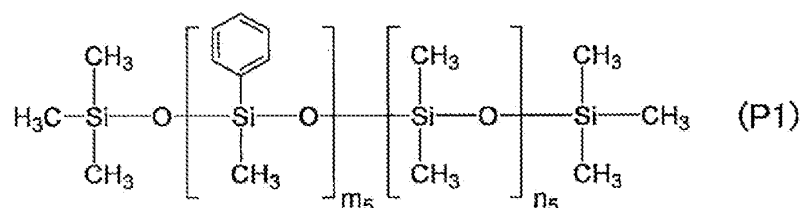
[0076] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0077] 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。

[0078] 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。

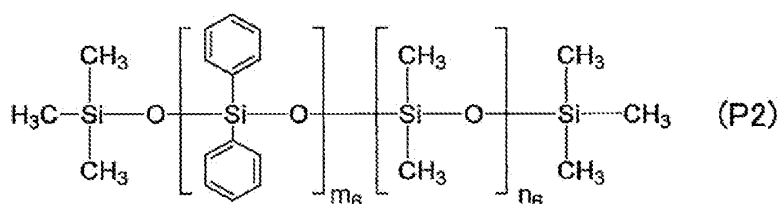
[0079] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式 (P1) 又は (P2) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0080] [化7]



(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。)

[0081] [化8]



(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。)

[0082] 剥離剤成分(B)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し、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 100000) 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-1

025、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。

[0083] ある態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、硬化する成分(A)とともに、硬化反応を起こさない成分(B)を含み、別の態様においては、成分(B)として、ポリオルガノシロキサンが含まれる。

[0084] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分(A)と成分(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(A)と成分(B)との比率は、質量比〔(A):(B)〕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って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〔(A'):(B)〕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。

[0085] 本発明で用いる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1,000~1,0000mPa・sである。

[0086] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分(A)と、用いる場合には成分(B)及び溶媒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接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、成分(A)と成分(B)を溶媒に溶解させる方法や、成分(A)と成分(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フィルター等を用いてろ過してもよい。

[0087] (積層体)

本発明に係る積層体は、半導体基板又は電子デバイス層と、支持基板と、接着剤層とを有する。

本発明に係る積層体は、さらに剥離剤層を有していてもよく、その場合、半導体基板又は電子デバイス層と、支持基板と、剥離剤層と、接着剤層とを有する構成である。

[0088] 接着剤層は、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板との間に設けられている。

[0089] 本発明の積層体は、半導体基板又は電子デバイス層を加工するに際して仮接着するために使用され、半導体基板又は電子デバイス層の薄化等の加工に好適に用いることができる。

半導体基板に薄化等の加工が施されている間は、半導体基板は、支持基板に支持されている。他方、半導体基板の加工後は、支持基板と半導体基板とが分離される。

また、電子デバイス層に薄化等の加工が施されている間は、電子デバイス層は、支持基板に支持されている。他方、電子デバイス層の加工後は、その後は、支持基板と電子デバイス層とが分離される。

半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが分離がされた後に半導体基板、電子デバイス層、又は支持基板に残る剥離剤層や接着剤層の残渣は、例えば、半導体基板等を洗浄するための洗浄剤組成物によって除去することができる。

[0090] 積層体が、半導体基板を有している場合と、電子デバイス層を有している場合とで、それぞれ場合分けして、以下詳しく説明する。

積層体が半導体基板を有している場合を、下記<第1の実施態様>で説明し、積層体が電子デバイス層を有している場合を、下記<第2の実施態様>で説明する。

[0091] <第1の実施態様>

半導体基板を有する積層体は、半導体基板の加工に使用される。半導体基板に加工が施されている間は、半導体基板は支持基板に接着されている。半導体基板の加工後は、半導体基板は支持基板から分離される。

[0092] <<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、有機樹脂付のガラス基板などが挙げられる。

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。

[0093] 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 $1\sim 200\mu\text{m}$ 、バンプピッチ $1\sim 500\mu\text{m}$ 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。

[0094] 半導体基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $770\mu\text{m}$ 程度のシリコンウエハーである。

[0095] <<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。

[0096] 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としては、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、 $500\sim 1,000\mu\text{m}$ である。

円盤状の支持基板の直径としては、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。

[0097] 支持基板の一例は、直径300mm、厚さ700 μ m程度のガラスウエハーである。

[0098] 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。

[0099] <<接着剤層>>

接着剤層は、支持基板と半導体基板との間に設けられる。

接着剤層は、例えば、半導体基板と接している。接着剤層は、例えば、支持基板と接していてもよい。

接着剤層は、接着剤組成物から形成された接着剤層である。

[0100] 本発明の積層体が備える接着剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常5～500 μ mであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上、より一層好ましくは30 μ m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 μ m以下、より好ましくは150 μ m以下、より一層好ましくは120 μ m以下、更に好ましくは100 μ m以下である。

[0101] 接着剤組成物から接着剤層を形成する方法については、以下で記載する<<第1の実施態様における積層体の一例の製造方法>>の説明箇所詳しく述べる。

[0102] <<剥離剤層>>

積層体は剥離剤層を有していてもよい。

剥離剤層を有する積層体においては、例えば、剥離剤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。

剥離剤層は、例えば、剥離剤組成物から形成される。

[0103] <<<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む、更に必要に応じて、その他の成分を含む。

有機樹脂は、好適な剥離能を発揮できるものが好ましく、剥離剤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。

[0104] 剥離剤組成物から形成される剥離剤層を有する積層体は、例えばレーザーを剥離剤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剤層は、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剤層及び剥離剤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剤層に吸収され、剥離剤層と接着剤層との界面で、剥離剤層と支持基板との界面で又は剥離剤層の内部で、剥離剤層の変質（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（分離）を実現できる。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] <<<<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。

[0108] 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-グリシジルカルバゾール、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-ジカルボキシアルデヒド、9-ベンジルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド、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

ー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。

[0109] 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、シクロヘキサナルアルデヒド、3-メチル-2-ブチルアルデヒド、グリオキサール、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

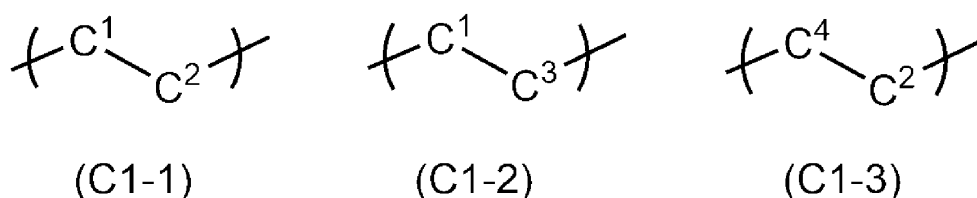
等が挙げられる。

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。

[0110] 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。

[0111] 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（C1-2）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。

[0112] [化9]



[0113] 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、ピ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。

[0114] 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、ピフェニルに由来する基又はピ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（C 1 - 3））

[0115] 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（C 1 - 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（C 1 - 2））のいずれか一方又は両方を含む。

[0116] 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することができるが、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とすることができるが、これらに限定されない。

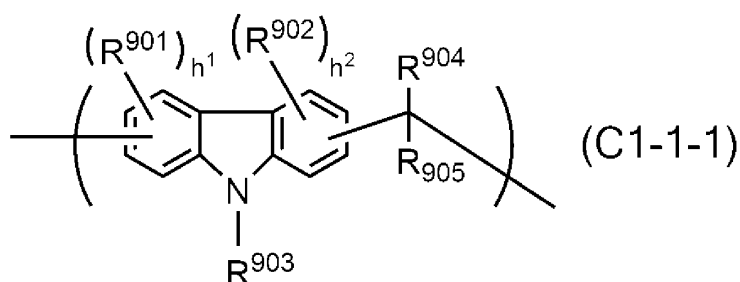
C³の脂肪族多環化合物に由来する基は、ジシクロペンタジエンに由来する基とすることができるが、これに限定されない。

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。

[0117] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式（C 1 - 1）で表される構造単位として、例えば、下記式（C 1 - 1 - 1）で表される構造単位を含む。

[0118]

[化10]



[0119] 式(C1-1-1)中、 R^{901} 及び R^{902} 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。

R^{903} 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。

R^{904} 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。

R^{905} 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。

R^{904} の基と R^{905} 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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

ー 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。

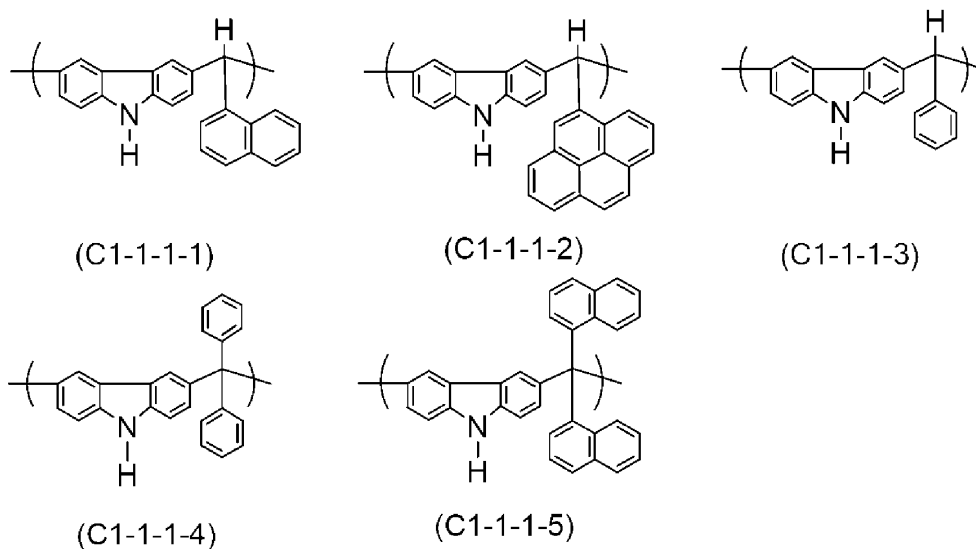
[0124] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-2-イル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、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。

[0125] 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。

[0126] 以下、式 (C 1-1-1) で表される構造単位 of 具体例を挙げるが、これ

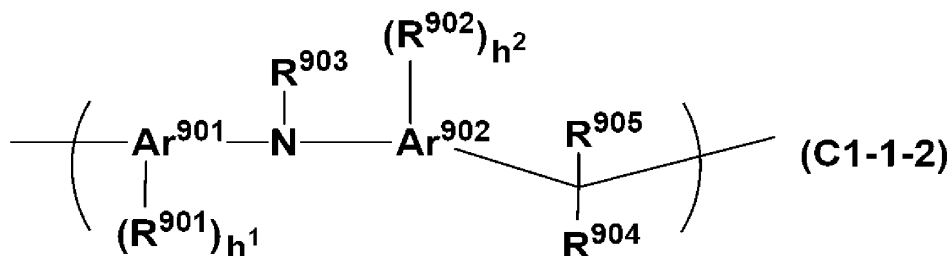
らに限定されない。

[0127] [化11]



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

[0129] [化12]

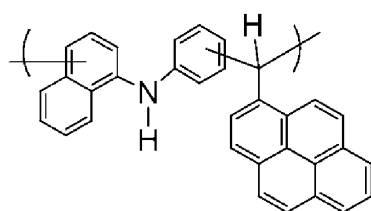


[0130] 式（C 1－1－2）中、 Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を表し、 $R^{901} \sim R^{905}$ 並びに h^1 及び h^2 は、上記と同じ意味を表す。

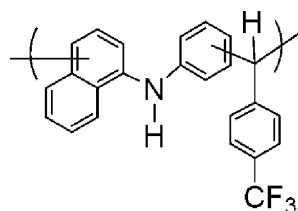
[0131] 以下、式（C 1－1－2）で表される構造単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0132]

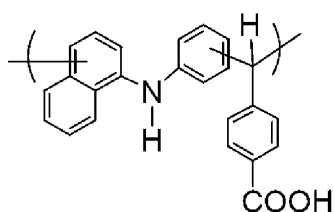
[化13]



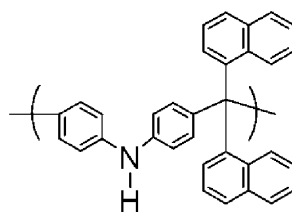
(C1-1-2-1)



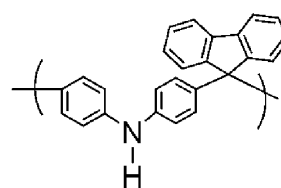
(C1-1-2-2)



(C1-1-2-3)



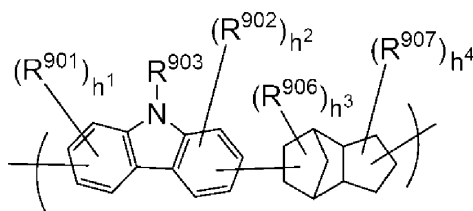
(C1-1-2-4)



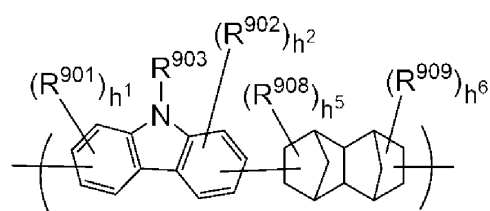
(C1-1-2-5)

[0133] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式 (C 1 - 2) で表される構造単位として、例えば、下記式 (C 1 - 2 - 1) 又は (C 1 - 2 - 2) で表される構造単位を含む。

[0134] [化14]



(C1-2-1)



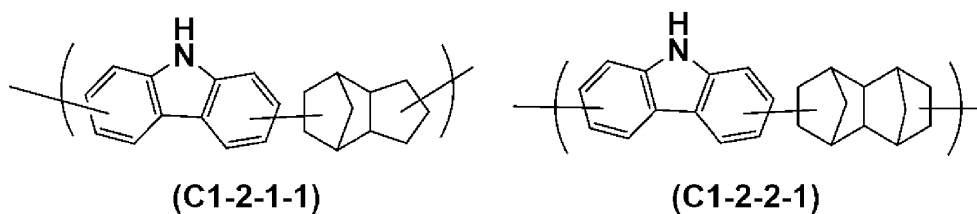
(C1-2-2)

[0135] 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、上述のものと同一ものが挙げられ、 $h^3 \sim h^6$ は、それぞれ独立して、0～3の整数を表し、 R^{901}

～R⁹⁰³並びにh¹及びh²は、上記と同じ意味を表す。

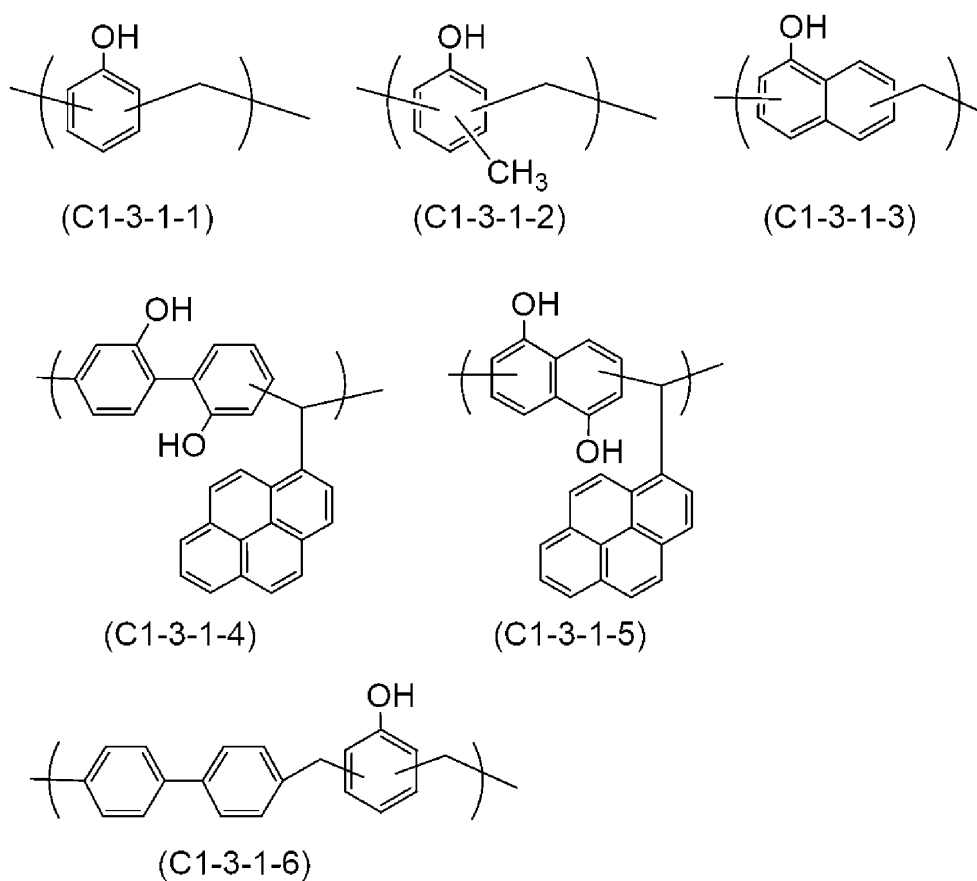
[0136] 以下、式(C1-2-1)及び(C1-2-2)で表される構造単位の実例を挙げるが、これらに限定されない。

[0137] [化15]



[0138] 以下、式(C1-3)で表される構造単位の実例を挙げるが、これらに限定されない。

[0139] [化16]



[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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こともあるが、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。

[0143] 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。

[0144] 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、得られたノブラック樹脂を、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、ノブラック樹脂の製造条件を定めることができ、それ故、ノブラック樹脂を製造することができる。

[0145] ノブ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）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0.35mL／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。

[0146] 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

[0147] 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。

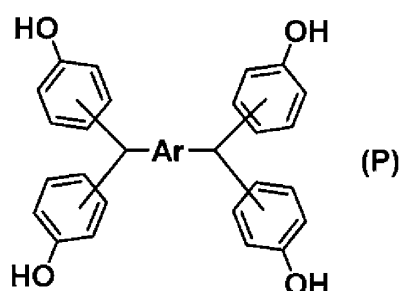
剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に限定されな

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。

[0148] <<<<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。

[0149] [化17]



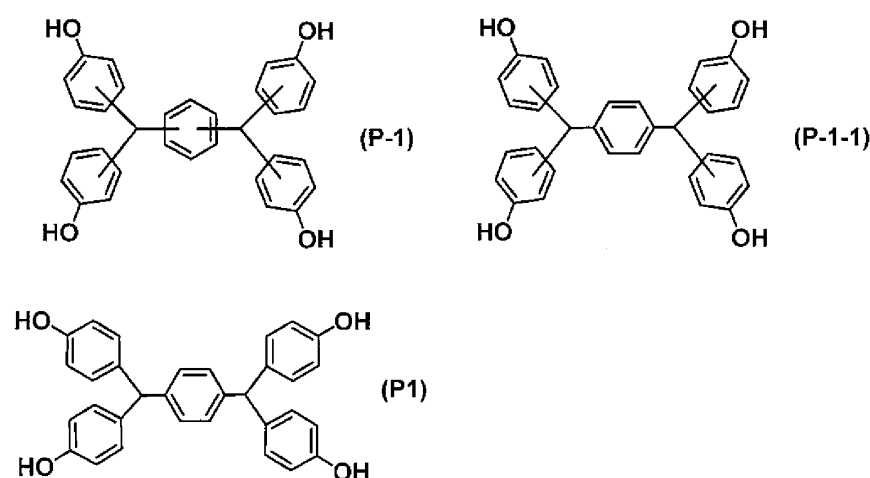
式（P）中、Arは、アリーレン基を表し、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常6～60であり、均一性に優れる剥離剤組成物を調製し、より平坦性の高い剥離剤層を再現性よく得る観点から、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは18以下、更に好ましくは12以下である。

[0150] 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。

[0151] 良好な剥離性を示す剥離剤層とし、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。

[0152] [化18]



[0153] 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。

[0154] <<<<分岐鎖状ポリシラン>>>>

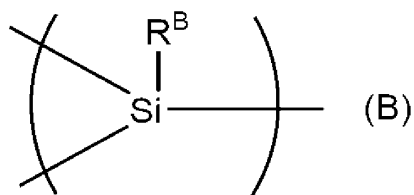
上記剥離剤組成物は、分岐鎖状ポリシランを含有していてもよい。

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剤層が、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、基板上の剥離剤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。

[0155] 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。

[0156] [化19]



[0157] 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。

[0158] 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、ビスクロブチル基、ビスクロペンチル基、ビスクロヘキシル基、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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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。

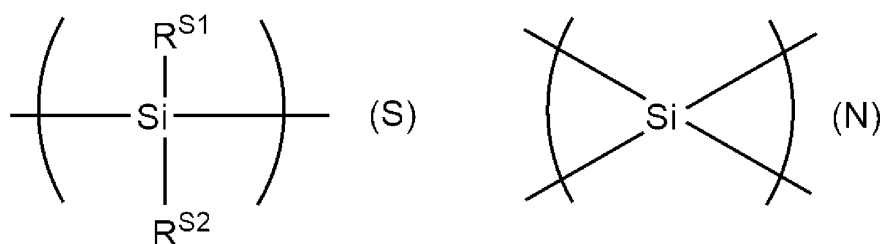
[0166] R^B が、上記有機基又はシリル基である場合、その水素原子の少なくとも1つが、置換基により置換されていてもよい。このような置換基の具体例としては、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0167] 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、基板上の剥離剤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。

[0168] 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、基板上の剥離剤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モル%以上、更に一層好ましくは95モル%以上である。

[0169] [化20]



(R^{S1} は及び R^{S2} は、 R^B と同じ意味を表す。)

[0170] 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。

[0171] 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、剥離剤層である膜を形成する際や得られた剥離剤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剤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。

[0172] 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剤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。

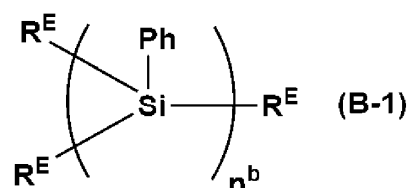
[0173] 積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離剤層の残渣を好適に除去する観点、均一性に優れる剥離剤組成物を再現性よく調製する観点等から、分岐鎖状ポリシランは、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、トルエン等の芳香族化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル化合物、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン化合物及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル化合物のいずれかに溶解するものが好ましい。なお、この場合における溶解とは、10質量%の溶液となるように、常温（25℃）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。

[0174] 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。

[0175] 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。

[0176] 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21]



(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、繰返し単位数を示す。)

[0177] 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。

[0178] <<<<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。

[0179] 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。

[0180] 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。

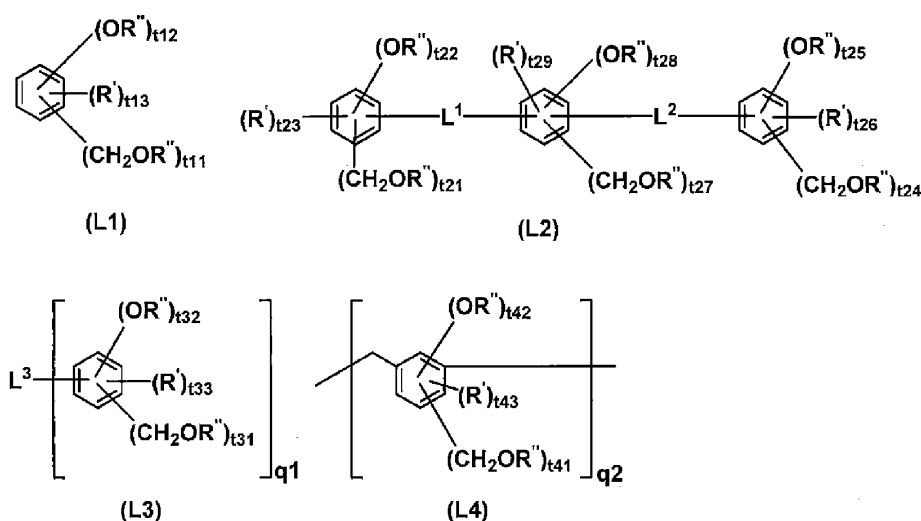
フェノール系架橋剤の分子内に芳香族環が複数存在する場合、架橋形成基とフェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基とは、分子内の同じ芳香族環に結合していてもよく、異なる芳香族環に結合していてもよい。

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。

[0181] 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（L 1）～（L 4）のいずれかで表される化合物が挙げられる。

[0182]

[化22]

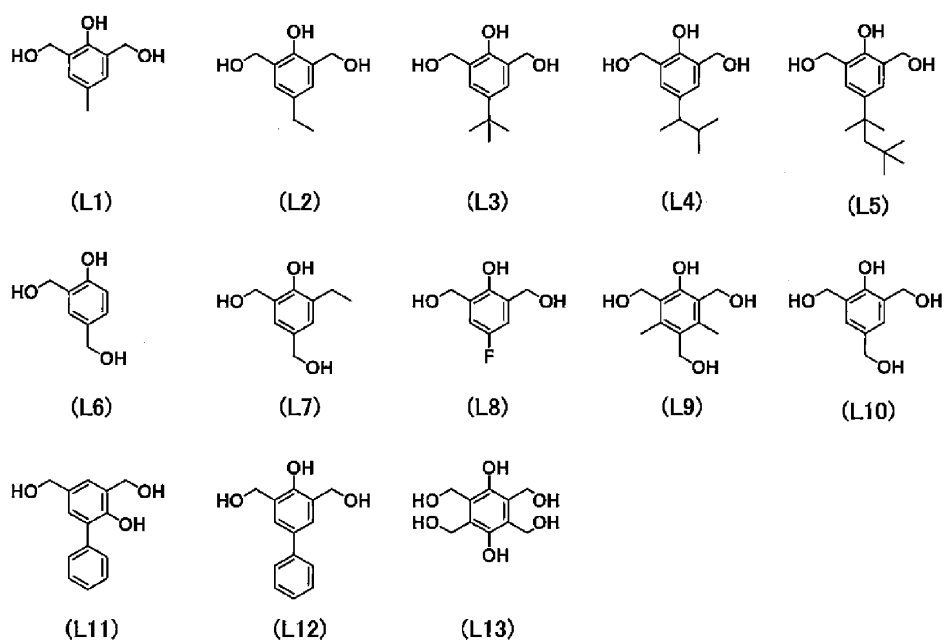


[0183] 各式中、各 R' は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各 R'' は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン-2, 2-ジイル基を表し、 L^3 は、 q_1 に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン-2, 2-ジイル基、メタントリイル基又はエタン-1, 1, 1-トリイル基を表し、 t_{11} 、 t_{12} 及び t_{13} は、 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 $1 \leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 、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。

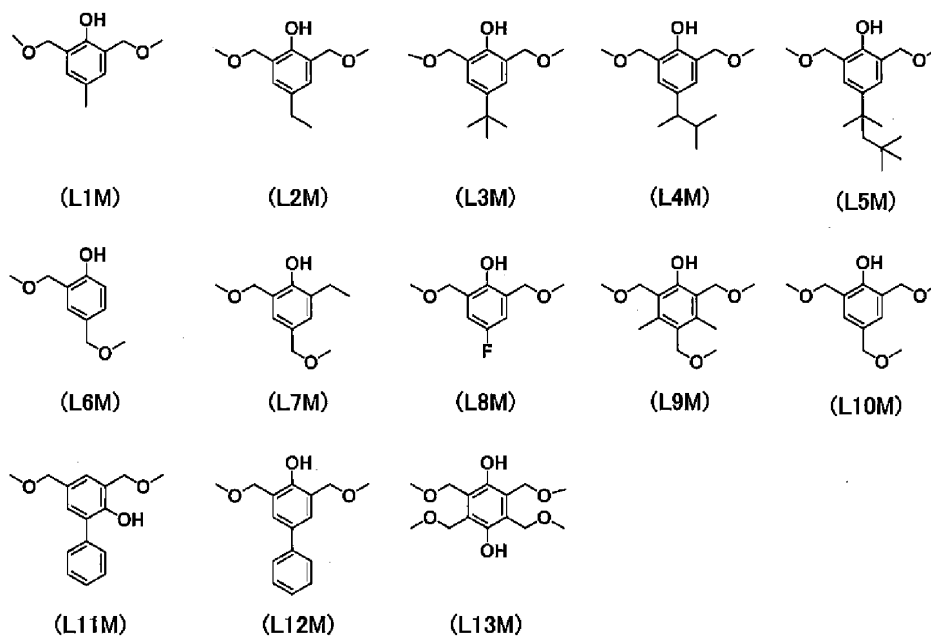
[0184] 以下、式(L1)～(L4)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業(株)や本州化学工業(株)の製品として入手することもできる。

[0185] [化23]

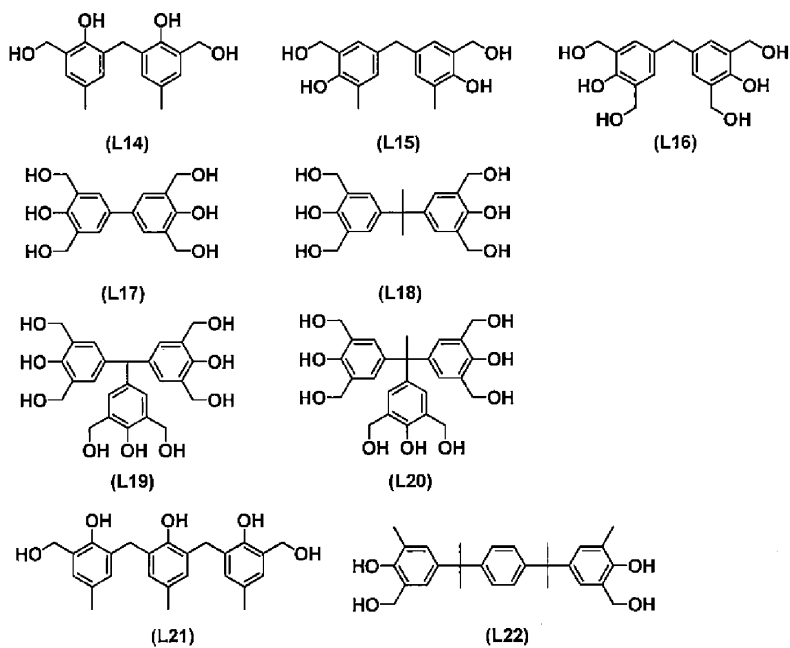


[0186]

[化24]

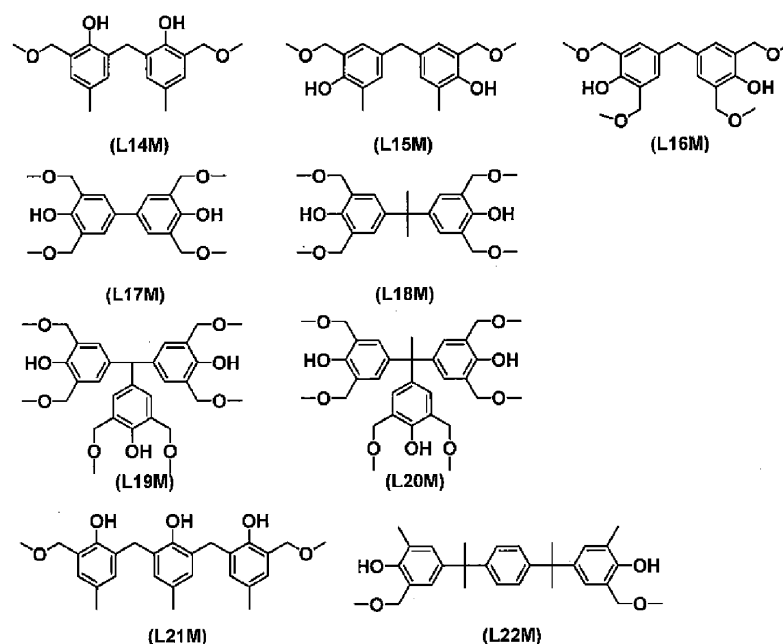


[0187] [化25]



[0188]

[化26]



[0189] 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。

[0190] 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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] <<<<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。

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] 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。

[0197] 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）ナフタリイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0198] 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。

[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] <<<<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ェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー

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、エフトップ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。

[0202] <<<<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。

[0203] 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。

[0204] 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。

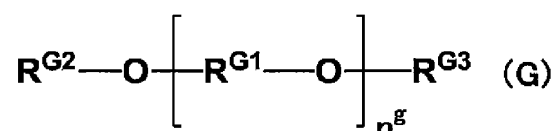
[0205] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体の99質量%以下であり、好ましくは、組成物全体に対して70～99質量%、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、組成物全体に対して1～30質量%である。

[0206] 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。

[0207] 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。

[0208] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式(G)で表される。

[0209] [化27]



[0210] 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。

[0211] 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。

[0212] 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-*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。

[0213] 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、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

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。

[0214] 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。

[0215] 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。

[0216] 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。

[0217] 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。

[0218] 剥離剤層の厚さは、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。

[0219] 剥離剤組成物から剥離剤層を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、剥離剤組成物の塗布して剥離剤層を形成する方法が挙げられる。

剥離剤組成物の塗布方法は、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。

塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、剥離剤組成物が含む剥離剤成分の種類や量、所望の剥離剤層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な剥離剤層を再現性よく実現する観点から、80℃以上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。加熱温度は好ましくは100℃以上280℃以下であり、より好ましくは150℃以上250℃以下である。加熱時間は好ましくは30秒以上8分以下、より好ましくは1分以上5分以下である。

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。

[0220] 以下、第1の実施態様の積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図1は、第1の実施態様の積層体の一例の概略断面図を示す。

図1の積層体は、半導体基板1と、接着剤層2と、支持基板4とをこの順で有する。即ち、接着剤層2は、半導体基板1と支持基板4との間に設けられている。接着剤層2は、半導体基板1及び支持基板4に接する。

[0221] 以下、第1の実施態様の積層体の構成の他の一例を、図を用いて説明する。

図2は、第1の実施態様の積層体の他の一例の概略断面図を示す。

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

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

[0222] <<第1の実施態様における積層体の一例の製造方法>>

第1の実施態様における積層体のうち図1で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体の一例は、例えば、以下の第1工程～第2工程を含む方法で製造することができる。

第1工程：半導体基板上に接着剤組成物を塗布し接着剤塗布層を形成する工程

第2工程：接着剤塗布層が加熱され、接着剤層が形成される工程

[0223] 接着剤組成物の塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピスコート法である。なお、別途スピスコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

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、所望の接着剤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。

接着剤組成物を塗布し、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、上述の接着剤層の

厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0224] 本発明においては、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、その後、後加熱処理を実施することによって、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、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。

[0225] 加熱処理は、組成物から溶媒を除去する観点等から、通常20～160℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分(A)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150℃以下、より好ましくは130℃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、接着剤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。

[0226] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層を10～10,000Paの気圧下にさせればよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。

[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10～50000Nの範囲内である。

[0228] 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。

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剤層を実現することであり、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。

[0229] 図3A～図3Cは、積層体の製造を行う一態様を説明するための図である。

まず、半導体基板1上に接着剤塗布層2aが形成された積層体を用意する(図3A)。この積層体は、例えば、半導体基板1上に接着剤組成物を塗布し、加熱することで得ることができる。

次に、図3Aに示す積層体と支持基板4とを、接着剤塗布層2aと支持基板4が接するように貼り合わせる。そして、減圧下で半導体基板1と支持基板4との厚さ方向に荷重を掛けた後、半導体基板1の接着剤塗布層2aが接する面と反対側の面に、加熱装置(不図示;ホットプレート)を配し、加熱装置によって接着剤塗布層2aを加熱して硬化させ接着剤層2に転化する(図3B)。

図3A～図3Bで示した工程によって、図1に示す積層体が得られる。

[0230] <第2の実施態様>

電子デバイス層を有する積層体は、電子デバイス層の加工に使用される。電子デバイス層に加工が施されている間は、電子デバイス層は支持基板に接着されている。電子デバイス層の加工後は、電子デバイス層は支持基板から分離される。

[0231] <<電子デバイス層>>

電子デバイス層とは、電子デバイスを有する層をいい、本発明においては、封止樹脂に複数の半導体チップ基板が埋め込まれた層、つまり複数の半導体チップ基板と該半導体チップ基板間に配された封止樹脂とからなる層をい

う。

ここで、「電子デバイス」とは、電子部品の少なくとも一部を構成する部材を意味する。電子デバイスは、特に制限されず、半導体基板の表面に、各種機械構造や回路が形成されたものであることができる。電子デバイスは、好ましくは、金属又は半導体により構成される部材と、該部材を封止又は絶縁する樹脂と、の複合体である。電子デバイスは、後述する再配線層、及び／又は半導体素子若しくはその他素子が、封止材又は絶縁材で封止又は絶縁されたものであってもよく、単層又は複数層の構造を有してなる。

[0232] <<支持基板>>

支持基板としては、上記<第1の実施態様>の上記<<支持基板>>の欄で説明したものと同様のものが例示される。

[0233] <<剥離剤層>>

剥離剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の剥離剤組成物を用いて形成される。

剥離剤層の詳しい説明は、上記<第1の実施態様>の上記<<剥離剤層>>の欄で説明したとおりである。

[0234] <<接着剤層>>

接着剤層は、上述した接着剤組成物を用いて形成される。

接着剤層の詳しい説明は、上記<第1の実施態様>の上記<<接着剤層>>の欄で説明したとおりである。

[0235] 以下、第2の実施態様の積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図4の積層体は、支持基板24と、接着剤層22と、電子デバイス層26とをこの順で有する。

電子デバイス層26は、複数の半導体チップ基板21と、該半導体チップ基板21間に配された封止材である封止樹脂25とを有してなる。

接着剤層22は、電子デバイス層26と支持基板24との間に設けられている。接着剤層22は、電子デバイス層26と支持基板24に接する。

[0236] 図5は、第2の実施態様の積層体の他の一例の概略断面図を示す。

図5の積層体は、支持基板24と、剥離剤層23と、接着剤層22と、電子デバイス層26とをこの順で有する。

電子デバイス層26は、複数の半導体チップ基板21と、該半導体チップ基板21間に配された封止材である封止樹脂25とを有してなる。

接着剤層22及び剥離剤層23は、電子デバイス層26と支持基板24との間に設けられている。接着剤層22は、電子デバイス層26に接する。剥離剤層23は、接着剤層22と支持基板24に接する。

[0237] <<第2の実施態様における積層体の一例の製造方法>>

第2の実施態様における積層体のうち図4で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体は、例えば、以下の第1の工程～第4の工程を含む方法で製造することができる。

第1の工程：上記支持基板の表面に接着剤組成物を塗布し接着剤塗布層を形成する（必要に応じ、さらに加熱して接着剤層を形成する）工程

第2の工程：半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層上に載置して、加熱処理及び減圧処理の少なくともいずれかを実施しながら、半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層に貼り合わせる工程

第3の工程：接着剤塗布層を後加熱処理することにより硬化させ接着剤層を形成する工程

第4の工程：接着剤層上に固定された半導体チップ基板に対して封止樹脂を用いて封止する工程

第2の工程についてより詳しく説明すると、例えば、下記（i）の実施態様の工程が挙げられる。

（i）接着剤塗布層又は接着剤層上に半導体チップ基板を載置して、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、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層に貼り合わせる。

[0238] 尚、第3の工程は、第2の工程の半導体チップ基板を接着剤塗布層に貼り

合わせた後に行ってもよいし、あるいは、第2の工程と併せて行うようにしてもよい。例えば、半導体チップ基板を接着剤塗布層上に載置して、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけながら、接着剤塗布層を加熱し硬化させることで、半導体チップ基板と接着剤塗布層との密着及び接着剤塗布層から接着剤層への硬化を一緒にを行い、接着剤層と半導体チップ基板とを貼り合わせるようにしてもよい。

また、第3の工程は、第2の工程の前に行ってもよく、接着剤層上に半導体チップ基板を載置して、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけながら、接着剤層と半導体チップ基板とを貼り合わせてもよい。

[0239] 塗布方法、塗布した接着剤組成物の加熱温度、加熱手段等は、上記<第1の実施態様>の上記<<第1の実施態様における積層体の一例の製造方法>>に記載したとおりである。

[0240] 第2の実施態様の積層体の製造方法について、以下、図を用いてその手順をさらに詳しく説明する。この製造方法では、図4に示す積層体が製造される。

図6Aで示すように、支持基板24上に、接着剤組成物からなる接着剤塗布層22'を形成する。その際、接着剤塗布層22'を加熱し、接着剤層22を形成してもよい。

次に、図6Bで示すように、接着剤層22又は接着剤塗布層22'上に半導体チップ基板21を載置し、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、半導体チップ基板21及び支持基板24の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、半導体チップ基板21を接着剤層22又は接着剤塗布層22'に貼り合わせる。接着剤塗布層22'に半導体チップ基板21が貼り合わされている場合には、接着剤塗布層22'を後加熱処理することにより硬化させ接着剤層22とし、半導体チップ基板21を接着剤層22に固定する。

次に、図6Cで示すように、接着剤層22上に固定された半導体チップ基板21を、封止樹脂25を用いて封止する。図6Cでは、接着剤層22を介して、支持基板24上に仮接着された複数の半導体チップ基板21が、封止

樹脂 25 により封止されている。接着剤層 22 上に、半導体チップ基板 21 と半導体チップ基板 21 間に配された封止樹脂 25 とを有する電子デバイス層 26 が形成されており、このように、電子デバイス層 26 は、封止樹脂に複数の半導体チップ基板が埋め込まれた基材層となっている。

[0241] <<<封止工程>>>

封止材を用いて、半導体チップ基板 21 を封止する。

半導体チップ基板 21 を封止するための封止材としては、金属または半導体により構成される部材を絶縁または封止可能な部材が用いられる。

本発明では、封止材として、例えば、樹脂組成物（封止樹脂）が用いられる。封止樹脂の種類としては、金属または半導体を封止および／または絶縁可能なものであれば、特に限定されないが、例えば、エポキシ系樹脂又はシリコン系樹脂等を用いることが好ましい。

封止材は、樹脂成分のほか、フィラー等の他の成分を含んでいてもよい。フィラーとしては、例えば、球状シリカ粒子等が挙げられる。

封止工程においては、例えば 130～170℃に加熱された封止樹脂が、高粘度の状態を維持しつつ、半導体チップ基板 21 を覆うように、接着剤層 22 上に供給され、圧縮成形されることによって、接着剤層 22 上に封止樹脂 25 からなる層が形成される。その際、温度条件は、例えば 130～170℃である。また、半導体チップ基板 21 に加えられる圧力は、例えば 50～500 N/cm²である。

[0242] （加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法）

本発明に係る積層体を用いると、加工された半導体基板の製造方法、あるいは加工された電子デバイス層の製造方法を提供することができる。

「加工された半導体基板の製造方法」は、上記（積層体）の上記<第 1 の実施態様>の欄に記載した積層体を用いる。また、「加工された電子デバイス層の製造方法」は、上記（積層体）の上記<第 2 の実施態様>の欄に記載した積層体を用いる。

「加工された半導体基板の製造方法」について、下記<第 3 の実施態様>

で説明し、「加工された電子デバイス層の製造方法」について、下記＜第4の実施態様＞で説明する。

[0243] ＜第3の実施態様＞

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、下記第5 A工程と、下記第6 A工程とを含む。加工された電子デバイス層の製造方法は、更に、下記第7 A工程を含んでもよい。

ここで、第5 A工程は、上記＜第1の実施態様＞の欄で記載の積層体における半導体基板を加工する工程である。

また、第6 A工程は、第5 A工程によって加工された半導体基板と、支持基板とを分離する工程である。

また、第7 A工程は、第6 A工程の後に、加工された半導体基板を洗浄する工程である。

[0244] 第5 A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、例えば、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、例えば、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。また、例えば、半導体基板が接着剤層を介して支持基板に支持された状態で、薄化された半導体基板と他の半導体素子（例えば、DRAMなど）との接続が行われる。この際に、例えば、250～350℃程度の熱が長時間負荷されることがある。また、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、通常、接着剤層を含め、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。

[0245] 第6 A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

、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、積層体が剥離剤層を有する場合、第6 A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、剥離剤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剤層に光を照射することによって、上述の通りに剥離剤層の変質（例えば、剥離剤層の分離又は分解）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。

[0246] 剥離剤層に対する光の照射は、必ずしも剥離剤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、剥離剤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、接着剤層の厚さ、接着剤層の厚さ、剥離剤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。

[0247] 剥離に用いる光の波長は、例えば、 $250 \sim 600 \text{ nm}$ の波長であること

が好ましく、250～370 nmの波長であることがより好ましい。より好適な波長は、308 nm、343 nm、355 nm、365 nm、又は532 nmである。剥離に必要な光の照射量は、特定の化合物及び重合体の好適な変質、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、紫外線ランプ等の光源から発せられる非レーザー光でもよい。

[0248] 分離した半導体基板及び支持基板の少なくともいずれかの表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した半導体基板又は支持基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして基板を洗浄することができる。

また、除去テープ等を用いて、加工された半導体基板等の表面を洗浄してもよい。

基板の洗浄の一例として、第6 A工程の後に、加工された半導体基板を洗浄する第7 A工程を行ってもよい。

洗浄に用いる洗浄剤組成物は、以下のものが挙げられる。

[0249] 洗浄剤組成物は、通常、溶媒を含む。

溶媒としては、例えば、ラクトン類、ケトン類、多価アルコール類、エステル結合を有する化合物、多価アルコール類の誘導体、環式エーテル類、エステル類、芳香族系有機溶剤などが挙げられる。

ラクトン類としては、例えば、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどが挙げられる。

多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどが挙げられる。

エステル結合を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテートなどが挙げられる。

多価アルコール類の誘導体としては、例えば、上記多価アルコール類または上記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物が挙げられる。これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい。

環式エーテル類としては、例えば、ジオキサンなどが挙げられる。

エステル類としては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどが挙げられる。

芳香族系有機溶剤としては、例えば、アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレンなどが挙げられる。

これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、シクロヘキサノン、乳酸エチル（EL）が好ましい。

[0250] また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

たとえば極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。

また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。また、極性溶剤としてPGMEおよびシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA：（PGME＋シクロヘキサノン）の質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

[0251] 洗浄剤組成物は、塩を含んでいてもよいし、塩を含んでいなくてもよいが、塩を含んでいないことが、積層体を用いた半導体基板の加工の際の汎用性が高くなる点、及びコストが抑えられる点で好ましい。

[0252] 洗浄剤組成物が塩を含む場合の一例としては、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（BF₄⁻）；ヘキサフルオロリン酸イオン（PF₆⁻）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0253] 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。

[0254] 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、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル

基、炭素原子数 2 ～ 20 のアルキニル基、炭素原子数 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。

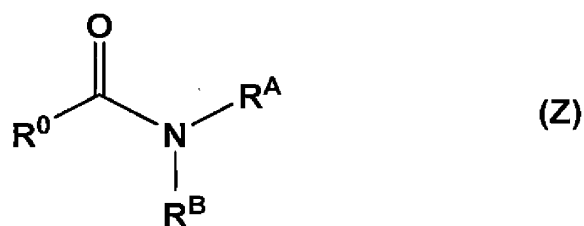
[0255] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1 種単独で又は 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0256] 洗浄剤組成物が塩を含む場合、併用される溶媒としては、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、均一性に優れた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。

[0257] 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28]



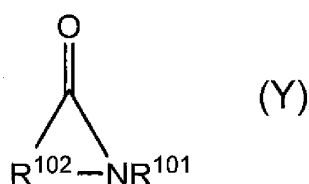
[0258] 式中、 R^0 は、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、エチル基、イソプロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。 R^A 及び R^B は、それぞれ独立して、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。炭素原子数1～4のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、 R^A 及び R^B としては、メチル基又はエチル基が好ましく、ともにメチル基又はエチル基がより好ましく、ともにメチル基がより一層好ましい。

[0259] 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。

[0260] 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。

[0261] 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29]



[0262] 式 (Y) において、 R^{101} は水素原子又は炭素原子数 1～6 のアルキル基を表し、 R^{102} は炭素原子数 1～6 のアルキレン基を表す。炭素原子数 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、炭素原子数 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。

[0263] 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る。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。

[0264] 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。

[0265] なお、本発明で用いる洗浄剤組成物は、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。本発明で用いる洗浄剤組成物の含水量は、通常 5 質量%以下である。

[0266] 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。

[0267] 本発明の剥離方法の一例は、本発明の積層体の半導体基板又は支持基板が光透過性を有する場合に、半導体基板側又は支持基板側から剥離剤層に光を照射することで、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。

本発明の積層体の一例においては、半導体基板と支持基板とが接着剤層及び剥離剤層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、例えば、支持基板が光透過性を有する場合には、積層体の支持基板側から光を剥離剤層に照射することで、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、積層体の半導体基板に加工が行われた後に実施される。

[0268] 第3の実施態様の一例を、図7A～図7Dを用いて、説明する。この一例は、薄化した半導体基板の製造の一例である。

まず、積層体を用意する（図7A）。この積層体は、図1及び図3Bに示す積層体と同じ積層体である。

次に、研磨装置（不図示）を用いて半導体基板1の接着剤層2が接する面と反対側の面を研磨し、半導体基板1を薄化する（図7B）。なお、薄化された半導体基板1に対して貫通電極の形成などが施されてもよい。

次に、剥離装置（不図示）を用いて、薄化した半導体基板1と支持基板4とを離す（図7C）。

そうすると、薄化された半導体基板1が得られる（図7D）。

ここで、薄化された半導体基板1上には、接着剤層2の残渣が残っていることがある。そこで、洗浄剤組成物を用いて薄化した半導体基板1を洗浄し、半導体基板1上から接着剤層2の残渣を取り除くことが好ましい。

[0269] <第4の実施態様>

本発明の加工された電子デバイス層の製造方法は、下記第5B工程と、下記第6B工程とを含む。加工された電子デバイス層の製造方法は、更に、下記第7B工程を含んでもよい。

ここで、第5 B工程は、上記<第2の実施態様>の欄で記載の積層体における電子デバイス層を加工する工程である。

また、第6 B工程は、第5 B工程によって加工された電子デバイス層と、支持基板とを分離する工程である。

また、第7 B工程は、第6 B工程の後に、加工された電子デバイス層を洗浄する工程である。

以下、第4の実施形態の具体例について、図8 A～図8 Fを用いつつ、説明する。

[0270] 第5 B工程において電子デバイス層に施される加工とは、例えば、研削工程や配線層形成工程等が挙げられる。

[0271] <<研削工程>>

研削工程は、電子デバイス層2 6における封止樹脂2 5の層の樹脂部分を、半導体チップ基板2 1の一部が露出するように研削する工程である。

封止樹脂部分の研削は、例えば図8 Bに示すように、図8 Aに示す積層体の封止樹脂2 5の層を、半導体チップ基板2 1とほぼ同等の厚さになるまで削ることにより行う。なお、図8 Aに示す積層体は、図4及び図6 Cに示す積層体と同じ積層体である。

[0272] <<配線層形成工程>>

配線層形成工程は、上記研削工程の後、露出した半導体チップ基板2 1上に配線層を形成する工程である。

図8 Cでは、半導体チップ基板2 1及び封止樹脂2 5の層からなる電子デバイス層2 6上に、配線層2 8が形成されている。

配線層2 8は、RDL (Redistribution Layer: 再配線層) と呼ばれ、基板に接続する配線を構成する薄膜の配線体であり、単層又は複数層の構造を有し得る。配線層は、誘電体(酸化シリコン(SiO_x)、感光性エポキシ等の感光性樹脂など)の間に導電体(例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、金及び銀等の金属並びに銀-錫合金等の合金)によって配線が形成されたものであり得るが、これに限定されない。

配線層 28 を形成する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、封止樹脂 25 の層上に、酸化シリコン (SiO_x)、感光性樹脂等の誘電体層を形成する。酸化シリコンからなる誘電体層は、例えばスパッタ法、真空蒸着法等により形成することができる。感光性樹脂からなる誘電体層は、例えばスピコート、ディッピング、ローラーブレード、スプレー塗布、スリット塗布等の方法により、封止樹脂 25 の層上に、感光性樹脂を塗布することで形成することができる。

続いて、誘電体層に、金属等の導電体によって配線を形成する。配線を形成する方法としては、例えば、フォトリソグラフィー（レジストリソグラフィー）等のリソグラフィー処理、エッチング処理等の公知の半導体プロセス手法を用いることができる。このような、リソグラフィー処理としては、例えば、ポジ型レジスト材料を用いたリソグラフィー処理、ネガ型レジスト材料を用いたリソグラフィー処理が挙げられる。

第 4 の実施形態に係る積層体の製造方法においては、さらに、配線層 28 上にバンプの形成、又は素子の実装を行うことができる。配線層 28 上への素子の実装は、例えば、チップマウンター等を用いて行うことができる。

第 4 の実施形態に係る積層体は、半導体チップ基板に設けられた端子がチップエリア外に広がる配線層に実装される、ファンアウト型技術に基づく過程において作製される積層体であってもよい。

[0273] 第 6 B 工程において、電子デバイス層と支持基板とを分離（剥離）する方法は、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体と電子デバイス層との間で引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

積層体が剥離剤層を有する場合、例えば、支持基板側から剥離剤層に光を照射することによって、上述の通りに剥離剤層の変質（例えば、剥離剤層の分離又は分解）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、電子デバイス層と支持基板とを分離することができる。

[0274] 図 8 D～図 8 E は、積層体の分離方法を説明するための概略断面図であり、図 8 F は、積層体の分離後における洗浄方法を説明するための概略断面図

である。図８Ｄ～図８Ｆにより、半導体パッケージ（電子部品）の製造方法の一実施態様を説明することができる。

積層体を分離する工程は、図８Ｄ及び図８Ｅで示すように、剥離装置（不図示）を用いて、電子デバイス層２６と支持基板２４とを分離する工程である。

[0275] 分離した電子デバイス層及び支持基板の少なくともいずれかの表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した電子デバイス層又は支持基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして基板を洗浄することができる。

また、除去テープ等を用いて、加工された電子デバイス層等の表面を洗浄してもよい。

例えば、図８Ｅでは、分離工程の後、電子デバイス層２６に接着剤層２２が付着しているが、酸又はアルカリ等の洗浄剤組成物を用いて、接着剤層２２を分解することにより、接着剤層２２を除去することができる。接着剤層を除去することにより、図８Ｆで示すような加工された電子デバイス層（電子部品）を好適に得ることができる。

[0276] 本発明の加工された電子デバイス層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電子デバイス層の製造方法は、上述の工程以外の工程を含んでもよい。

実施例

[0277] 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。

[0278] [装置]

(１) 攪拌機Ａ：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(２) 粘度計：東機産業(株)製 回転粘度計TVE-22H

(３) 光学式膜厚計（膜厚測定）：フィルメトリクス(株)製 F-50

(4) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック（株）製、XBS-300

(5) 重量平均分子量及び分散度の測定：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）

・カラム温度：40℃

・溶離液（溶出溶媒）：テトラヒドロフラン

・流量（流速）：0.35 mL/分

・標準試料：ポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）

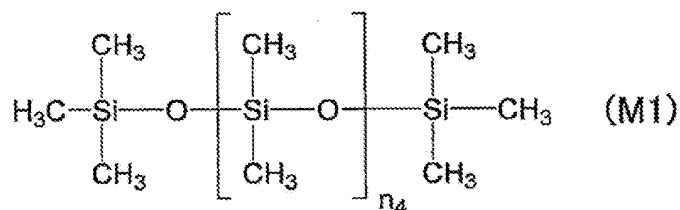
(6) 真空加熱装置：アユミ工業製、VJ-300-S

(7) 動的粘弾性（DMA）装置：TAインスツルメントジャパン製、Q-800

(8) レーザー照射装置：コヒレント（株）製 Lambda SX

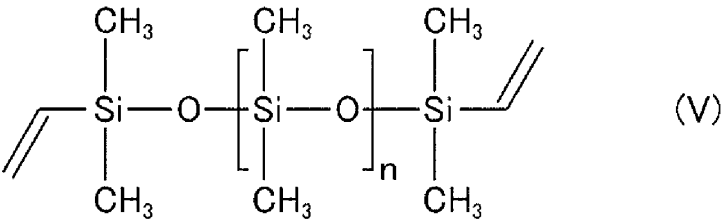
[0279] 以下に、使用したポリシロキサンの一部の構造及び特性を示す。

[化30]



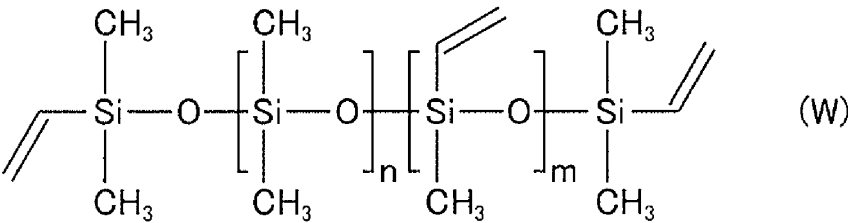
（式（M1）中、 n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[化31]



(式 (V) 中、n は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[化32]



(式 (W) 中、n、及びmは、繰り返し単位の数を示し、それぞれ独立して、正の整数である。)

[0280] [表1]

ビニル基含有 直鎖状ポリ ジメチルシロキサン	数平均分子量 Mn	重量平均分子量 Mw	Mw/Mn
v2	8515	16187	1.92
v3	14596	35662	2.45
v1	83236	153801	1.85

[0281] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例 1 - 1]

自転公転ミキサー専用200mL 攪拌容器に、前述の成分 (a 1) として上記式 (V) で表される粘度200mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v 2 (ワッカーケミ社製、表 1 中の v 2) 74.86g、

前述の成分 (a 1) として上記式 (V) で表される粘度 $100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v 1 (ワッカーケミ社製、表 1 中の v 1) 35.70 g、前述の成分 (a 2) として粘度 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の Si H 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) 7.39 g、前述の成分 (A-4) 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) 0.31 g、前述の成分 (A-4) として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 0.31 g、並びに前述の成分 (B) として上記式 (M 1) で表されるポリオルガノシロキサン (複素粘度 $6000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、重量平均分子量 642, 000 (分散度 2.6)、ワッカーケミ社製 商品名 GENIOPLASTGUM) 6.16 g を加え攪拌機 A で 10 分間攪拌し、混合物 (I) を得た。

スクリュ管 50 mL に前述の成分 (A-3) として白金触媒 (ワッカーケミ (株) 製) 0.15 g と、前述の成分 (a 1) として上記式 (W) で表される粘度 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v 3 (ワッカーケミ社製、表 1 中の v 3) 6.19 g を加え、自転公転ミキサーで 5 分間攪拌し、混合物 (II) を得た。

得られた混合物 (II) のうち 5.28 g を混合物 (I) に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (III) を得た。

最後に得られた混合物 (III) 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、 $6600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0282] [調製例 1-2]

自転公転ミキサー専用 100 mL 攪拌容器に、前述の成分 (a 1) としてビニル基含有 MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) の p-メンタン溶液 (濃度 80.7 質量%) 9.98 g、及び前述の成分 (A-4) 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) 0.20 g を加え、攪拌機 A による 5 分間の攪拌を行ない、混合物 (I) を得た。

得られた混合物 (I) に、前述の成分 (a 1) として上記式 (V) で表さ

れる粘度 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v_2 (ワッカーケミ社製、表1中の v_2) 48.64 g 、前述の成分 (a1) として上記式 (V) で表される粘度 $100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v_1 (ワッカーケミ社製、表1中の v_1) 14.45 g 、及び前述の成分 (a2) として粘度 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 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) 5.62 g を加え、更にそこへ、前述の成分 (A-4) として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 0.21 g 、及び前述の成分 (B) として上記式 (M1) で表されるポリオルガノシロキサン (複素粘度 $6000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、重量平均分子量 $642,000$ (分散度 2.6)、ワッカーケミ社製商品名 GENIOPLASTGUM) 4.08 g を加え攪拌機 A で 10 分間攪拌し、混合物 (II) を得た。

スクリュ管 50 mL に前述の成分 (A-3) として白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.12 g と、前述の成分 (a1) として上記式 (W) で表される粘度 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v_3 (ワッカーケミ社製、表1中の v_3) 5.06 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (III) を得た。

得られた混合物 (III) のうち 3.47 g を混合物 (II) に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (IV) を得た。

最後に、得られた混合物 (IV) 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、 $3600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0283] [調製例 1-3]

自転公転ミキサー専用 100 mL 攪拌容器に、前述の成分 (a1) としてビニル基含有 MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) の p-メンタン溶液 (濃度 80.7 質量%) 9.92 g 、及び前述の成分 (A-4) 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) 0.21 g を加え、攪拌機 A による 5 分間の攪拌を行ない、混合物 (I) を得た。

得られた混合物（Ⅰ）に、前述の成分（a 1）として上記式（V）で表される粘度 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン $\nu 2$ （ワッカーケミ社製、表1中の $\nu 2$ ） 61.79 g 、及び前述の成分（a 2）として粘度 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 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） 6.81 g を加え、更にそこへ、前述の成分（A-4）として1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製） 0.21 g 、及び前述の成分（B）として上記式（M1）で表されるポリオルガノシロキサン（複素粘度 $6000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、重量平均分子量 $642,000$ （分散度 2.6 ）、ワッカーケミ社製 商品名GENIOPLASTGUM） 4.35 g を加え攪拌機Aで10分間攪拌し、混合物（ⅠⅠ）を得た。

スクリー管 50 mL に前述の成分（A-3）として白金触媒（ワッカーケミ社製） 0.13 g と、前述の成分（a 1）として上記式（W）で表される粘度 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン $\nu 3$ （ワッカーケミ社製、表1中の $\nu 3$ ） 5.42 g を加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（ⅠⅠⅠ）を得た。

得られた混合物（ⅠⅠⅠ）のうち 3.69 g を混合物（ⅠⅠ）に加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（ⅠⅣ）を得た。

最後に、得られた混合物（ⅠⅣ）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、 $1100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0284] [調製例1-4]

自転公転ミキサー専用 200 mL 攪拌容器に、ベースポリマー〔前述の成分（a 1）としてビニル基含有MQ樹脂（ワッカーケミ社製）、上記式（V）で表される粘度 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン $\nu 2$ （表1中の $\nu 2$ ）、及び前述の成分（a 2）として粘度 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のSiH基含有直鎖上ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）からなるベースポリマー〕（ワッカーケミ社製） 9.72 g 、及び前述の

成分 (A-4) として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 0.25 g を入れ、更にそこへ、前述の成分 (A-4) 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) 0.21 g、前述の成分 (B) として上記式 (M1) で表されるポリオルガノシロキサン (複素粘度 6000 Pa·s、重量平均分子量 642,000 (分散度 2.6)、ワッカーケミ社製 商品名 GENIOPLASTGUM) 10.00 g、及び溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 34.94 g を加え、攪拌機 A で 10 分間の攪拌し、混合物 (I) を得た。

得られた混合物 (I) に、前述の成分 (a1) として上記式 (V) で表される粘度 200 mPa·s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v2 (ワッカーケミ社製、表 1 中の v2) 69.96 g、及び前述の成分 (a2) として粘度 100 mPa·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) 10.30 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (II) を得た。

スクリー管 50 mL に前述の成分 (A-3) として白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.15 g と、前述の成分 (a1) として上記式 (W) で表される粘度 1000 mPa·s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v3 (ワッカーケミ社製、表 1 中の v3) 15.01 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (III) を得た。

得られた混合物 (III) のうち 10.11 g を混合物 (II) に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (IV) を得た。

最後に、得られた混合物 (IV) 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、2400 mPa·s であった。

[0285] [比較調製例 1-1]

自転公転ミキサー専用 600 mL 攪拌容器に、ベースポリマー [前述の成分 (a1) として上記式 (V) で表される粘度 200 mPa·s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v2 (表 1 中の v2) とビニル基含有の

MQ樹脂からなるベースポリマー] (ワッカーケミ社製) 150 g、前述の成分 (a 2) として粘度 100 mPa・s の Si H 基含有直鎖上ポリジメチルシロキサン (ワッカーケミ社製) 15.81 g、及び前述の成分 (A-4) として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 0.17 g を入れ、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (I) を得た。

スクリュ管 50 mL に前述の成分 (A-3) として白金触媒 (ワッカーケミ (株) 製) 0.33 g と、前述の成分 (a 1) として上記式 (W) で表される粘度 1000 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v 3 (ワッカーケミ社製、表 1 中の v 3) 9.98 g を自転公転ミキサーで 5 分間攪拌し、混合物 (I I) を得た。

得られた混合物 (I I) のうち 0.52 g を混合物 (I) に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (I I I) を得た。

最後に得られた混合物 (I I I) 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、9900 mPa・s であった。

[0286] [比較調製例 1-2]

自転公転ミキサー専用の 600 mL 攪拌容器に、前述の成分 (a 1) としてポリシロキサン骨格とビニル基とを有する MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) の p-メンタン溶液 (濃度 80.7 質量%) 104.14 g、前述の成分 (B) として上記式 (M 1) で表されるポリオルガノシロキサン (ワッカーケミ社製、商品名 AK 10000000、粘度 1000000 mm²/s) 58.11 g、溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 34.94 g 及び溶媒として n-デカン (三協化学 (株) 製) 6.20 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し混合物 (I) を得た。

得られた混合物 (I) に、前述の成分 (a 2) として粘度 100 mPa・s の Si H 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) 16.79 g、及び前述の成分 (a 1) として上記式 (V) で表される粘度 200 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v 2 (ワッカー

ケミ社製、表1中のv2) 24.54 gを加え、混合物(II)を得た。

前述の成分(A-4)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) 1.61 g、前述の成分(A-4)として1-エチニル-1-シクロヘキサノール(ワッカーケミ社製) 1.61 g、及び溶媒としてp-メンタン(日本テルペン化学(株)製) 3.23 gを前述の攪拌機で60分間攪拌して混合物(III)を得た。

得られた混合物(III)のうち1.29 gを混合物(II)に加え、前記攪拌機で5分間攪拌し、混合物(IV)を得た。

前述の成分(A-3)として白金触媒(ワッカーケミ社製) 0.65 g、及び前述の成分(a1)として上記式(W)で表される粘度1000 mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサンv3(ワッカーケミ社製、表1中のv3) 19.37 gを攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物(V)を得た。

得られた混合物(V)のうち4.00 gを混合物(IV)に加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物(VI)を得た。

最後に、得られた混合物(VI)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、得られた接着剤組成物の粘度は、3000 mPa・sであった。

[0287] [比較調製例1-3]

自転公転ミキサー専用の200 mL攪拌容器に、前述の成分(a1)としてポリシロキサン骨格とビニル基とを有するMQ樹脂(ワッカーケミ社製)のp-メンタン溶液(濃度81.7質量%) 73.44 g、前述の成分(B)として上記式(M1)で表されるポリオルガノシロキサン(複素粘度6000 Pa・s、重量平均分子量642,000(分散度2.6)のp-メンタン溶液(濃度60.3質量%) 27.91 g、前述の成分(A-4)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) 0.23 g、前述の成分(A-4)として1-エチニル-1-シクロヘキサノール(ワッカーケミ社製) 0.24 g、溶媒としてp-メンタン(日本

テルペン化学（株）製）3.87 g 及び溶媒として *n*-デカン（三協化学（株）製）3.27 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し混合物（I）を得た。

得られた混合物（I）に、前述の成分（a1）として上記式（V）で表される粘度 200 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン ν 2（ワッカーケミ社製、表 1 中の ν 2）17.54 g、及び前述の成分（a2）として粘度 100 mPa・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）12.01 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し混合物（II）を得た。

前述の成分（A-3）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.04 g、及び前述の成分（a1）として上記式（W）で表される粘度 1000 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン ν 3（ワッカーケミ社製、表 1 中の ν 3）4.15 g を攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物（III）を得た。

得られた混合物（III）のうち 2.79 g を混合物（II）に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物（IV）を得た。

最後に、得られた混合物（IV）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、得られた接着剤組成物の粘度は、400 mPa・s であった。

[0288] [比較調製例 1-4]

自転公転ミキサー専用 200 mL 攪拌容器に、前述の成分（a1）としてビニル基含有 MQ 樹脂（ワッカーケミ社製）の *p*-メンタン溶液（濃度 80.7 質量％）12.41 g、及び前述の成分（A-4）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）0.25 g を加え、攪拌機 A による 5 分間の攪拌を行ない、混合物（I）を得た。

得られた混合物（I）に、前述の成分（a1）として上記式（V）で表される粘度 200 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン ν 2（ワッカーケミ社製、表 1 中の ν 2）60.51 g、前述の成分（a2）として粘度 100 mPa・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) 14.52 g、及び前述の成分 (a 1) として上記式 (W) で表される粘度 1000 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v 3 (ワッカーケミ社製、表 1 中の v 3) 12.00 g を加え、更にそこへ、前述の成分 (A-4) として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 0.25 g、及び前述の成分 (B) として上記式 (M1) で表されるポリオルガノシロキサン (複素粘度 6000 Pa・s、重量平均分子量 642,000 (分散度 2.6)、ワッカーケミ社製商品名 GENIOPLASTGUM) 5.12 g を加え攪拌機 A で 10 分間攪拌し、混合物 (I I) を得た。

スクリー管 50 mL に前述の成分 (A-3) として白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.025 g と、前述の成分 (a 1) として上記式 (W) で表される粘度 1000 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン v 3 (ワッカーケミ社製、表 1 中の v 3) 7.50 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (I I I) を得た。

得られた混合物 (I I I) のうち 3.10 g を混合物 (I I) に加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌し、混合物 (I V) を得た。

最後に、得られた混合物 (I V) 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、1000 mPa・s であった。

[0289] [2] 剥離剤組成物の調製

[調製例 2]

フラスコ内に、N-フェニル-1-ナフチルアミン 56.02 g、1-ピレンカルボキシアルデヒド 50.00 g、4-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド 6.67 g、及びメタンスルホン酸 2.46 g を入れ、そこへ 1,4-ジオキサン 86.36 g、及びトルエン 86.36 g を加え、窒素雰囲気下で 18 時間還流攪拌した。

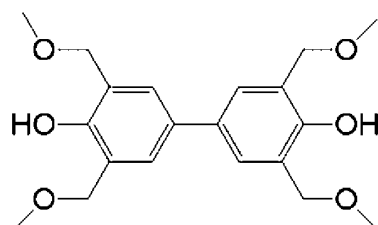
反応混合物を放冷した後、テトラヒドロフラン 96 g を加えて希釈し、得られた希釈液をメタノール中に滴下させることで沈殿物を得た。得られた沈

殿物をろ過で回収し、ろ物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂72.12gを得た。

ポリマーであるノボラック樹脂のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量は1,100であった。

得られたノボラック樹脂3.6g、架橋剤としてTMOM-BP（下記構造）0.72g、及びピリジニウムパラトルエンスルホネート0.1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート95.58gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0290] [化33]



[0291] [3] 機械物性の評価（DMA測定）

[3-1] 評価用フィルムの作製

[実施例1-1]

100mmのシリコンウエハー（厚さ：700μm）にアルミホイルを均一になるようにかぶせ、その上から調製例1-1で得られた接着剤組成物をスピンコートで塗布し、110℃に設定したホットプレート上で1.5分間加熱後、200℃に設定したホットプレート上で9分間加熱することにより、厚さが約100μmの接着剤層を形成した。その後、接着剤層付きのアルミホイルをシリコンウエハーから取り外した。

その後、接着剤層付きアルミホイルを6Nの塩酸に浸漬することでアルミホイルを溶解させ、残った接着剤層のフィルムを回収した。この回収したフィルムを幅5mm、長さ10cmに切り出した。

[0292] [実施例1-2]

調製例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、調製例 1-2 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムを作製した。

[0293] [実施例 1-3]

調製例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、調製例 1-3 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムを作製した。

[0294] [実施例 1-4]

調製例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、調製例 1-4 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムを作製した。

[0295] [比較例 1-1]

調製例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、比較調製例 1-1 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムを作製した。

[0296] [比較例 1-2]

調製例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、比較調製例 1-2 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムを作製した。

[0297] [比較例 1-3]

調製例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、比較調製例 1-3 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムを作製した。

[0298] [比較例 1-4]

調製例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、比較調製例 1-4 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 1-1 と同様の方法でフィルムを作製した。

[0299] [3-2] 機械物性の測定

機械物性はDMA装置を用いて、実施例1-1～1-4及び比較例1-1～1-4で得られた接着剤層フィルムを治具に固定した状態で荷重をかけ、検出されたひずみから算出した。フィルムにひずみを発生させる際は、温度は30℃で固定し、引張速度は3.0N/分で行った。

[0300] [表2]

実施例	接着剤層	伸び率 [%]	応力 [MPa]	弾性率 [MPa]	引張強度 [MPa]
実施例1-1	調製例1-1	102.0	0.10	0.3	0.4
実施例1-2	調製例1-2	111.7	0.14	0.7	1.0
実施例1-3	調製例1-3	131.2	0.24	1.3	2.1
実施例1-4	調製例1-4	112.2	0.26	1.3	1.9
比較例1-1	比較調製例1-1	49.0	0.50	3.1	1.1
比較例1-2	比較調製例1-2	23.9	0.51	5.2	0.5
比較例1-3	比較調製例1-3	46.8	1.10	18.6	1.7
比較例1-4	比較調製例1-4	64.8	0.58	3.2	1.9

[0301] [4] 接着性試験

[4-1] 積層体の作製

[実施例2-1]

デバイス側のウエハー（半導体基板）として300mmのシリコンウエハー（厚さ：770μm）に、調製例1-1で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、110℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、シリコンウエハーの回路面に積層体中の接着剤層の最終的な厚さが約65μmとなるように接着剤塗布層を形成した。

一方、キャリア側のウエハー（支持体）として300mmガラスウエハー（厚さ：700μm）に、調製例2で得られた剥離剤組成物をスピコートで塗布し、250℃で5分間加熱することにより、ガラスウエハー上に積層体中の剥離層の最終的な厚さが約200nmとなるように剥離層を形成した。

。

その後、真空貼り合わせ装置内で、半導体基板と支持基板とを、接着剤塗布層及び剥離層を挟み込むように貼り合わせ、ホットプレート上で半導体基板側を下にして200℃で9分間加熱（後加熱処理）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1,000Paで、30Nの荷重をかけて行った。

[0302] [実施例2-2]

調製例1-1で得られた接着剤組成物の代わりに、調製例1-2で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例2-1と同様の方法で積層体を作製した。

[0303] [実施例2-3]

調製例1-1で得られた接着剤組成物の代わりに、調製例1-3で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例2-1と同様の方法で積層体を作製した。

[0304] [実施例2-4]

調製例1-1で得られた接着剤組成物の代わりに、調製例1-4で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例2-1と同様の方法で積層体を作製した。

[0305] [比較例2-1]

調製例1-1で得られた接着剤組成物の代わりに、比較調製例1-1で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例2-1と同様の方法で積層体を作製した。

[0306] [比較例2-2]

調製例1-1で得られた接着剤組成物の代わりに、比較調製例1-2で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例2-1と同様の方法で積層体を作製した。

[0307] [比較例2-3]

調製例1-1で得られた接着剤組成物の代わりに、比較調製例1-3で得

られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 2-1 と同様の方法で積層体を作製した。

[0308] [比較例 2-4]

調製例 1-1 で得られた接着剤組成物の代わりに、比較調製例 1-4 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 2-1 と同様の方法で積層体を作製した。

[0309] [4-2] 接着性の評価

接着性の評価は、ボイドの有無を積層体のガラスウエハー（支持体）側から目視で確認することによって行った。

ボイドが確認されない場合は「良好」と、ボイドが確認された場合は「不良」と評価した。

その結果、実施例 2-1 ～ 2-4 及び比較例 2-1 ～ 2-4 で得られた各積層体においては「良好」で、ボイドは確認されなかった。

[0310] [5] 耐熱性試験（実施例 3-1 ～ 3-4 及び比較例 3-1 ～ 3-4）

耐熱性試験は真空加熱装置を用いて、実施例 2-1 ～ 2-4 及び比較例 2-1 ～ 2-4 で得られた各積層体に加熱処理を施して行った。処理は以下の手順で行った。

350℃に設定した真空加熱装置内ステージのピン上に上記の積層体を置き、扉を閉めた状態で真空状態にした後、装置内を窒素で満たした。その後ピンを下げ、ステージ上で積層体を加熱した。加熱は8時間行った。

処理後の各積層体のシリコンウエハーの状況を支持基板であるガラスウエハー越しに目視で観察し、ボイドの有無を確認した。

8時間の処理後にボイドが見られなかった場合を「○」、ボイドが見られた場合を「×」と評価した。結果を表3に示した。

[0311]

[表3]

実施例	接着剤層	耐熱性
実施例3-1	調製例1-1	○
実施例3-2	調製例1-2	○
実施例3-3	調製例1-3	○
実施例3-4	調製例1-4	○
比較例3-1	比較調製例1-1	×
比較例3-2	比較調製例1-2	×
比較例3-3	比較調製例1-3	×
比較例3-4	比較調製例1-4	×

[0312] [6] レーザー剥離性の評価

レーザー照射装置を用いて、波長308nmのレーザーを、固定した積層体のガラスウエハー側から剥離層に200mJ/cm²で照射した。そして、支持基板をマニュアルで持ち上げることによって、剥離可否を確認した。その結果、実施例2-1～2-4で得られた各積層体においては、支持基板を持ち上げることににより負荷なく剥離することができた。

符号の説明

- [0313]
- 1

半導体基板
- 2

接着剤層
- 2 a

接着剤塗布層
- 3

剥離剤層
- 4

支持基板
- 2 1

半導体チップ基板
- 2 2

接着剤層
- 2 2'

接着剤塗布層

- 2 3 剥離剤層
- 2 4 支持基板
- 2 5 封止樹脂
- 2 6 電子デバイス層
- 2 8 配線層

請求の範囲

- [請求項1] ヒドロシリル化反応によって硬化する接着剤組成物であって、
前記接着剤組成物から形成される接着剤層の伸び率が、70%以上である、接着剤組成物。
- [請求項2] 前記接着剤層の20%伸長時の応力が、0.40MPa以下である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記接着剤層の伸び率が、150%以下である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記接着剤層の20%伸長時の応力が、0.05MPa以上である、請求項2に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有する成分(A-1)と、Si-H基を有する成分(A-2)とを含有する、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 前記成分(A-1)が、ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(a1)を含有する、請求項5に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 前記成分(A-2)が、Si-H基を有するポリオルガノシロキサンを含有する、請求項5に記載の接着剤組成物。
- [請求項8] ヒドロシリル化反応を起こさない成分としてのポリオルガノシロキサンを含有する、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 半導体基板又は電子デバイス層と、
支持基板と、
前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層とを有する積層体の前記接着剤層の形成に用いられる、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項10] 半導体基板又は電子デバイス層と、
支持基板と、
前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設

けられた、接着剤層とを有し、

前記接着剤層が、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の接着剤組成物から形成された接着剤層である、積層体。

[請求項11] 前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、剥離剤層を有する、請求項 10 に記載の積層体。

[請求項12] 加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法であって、請求項 10 に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第 5 A 工程、又は請求項 10 に記載の積層体の前記電子デバイス層が加工される第 5 B 工程と、

前記第 5 A 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 6 A 工程、又は前記第 5 B 工程によって加工された前記電子デバイス層と前記支持基板とが分離される第 6 B 工程と、を含む、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。