

明 細 書

発明の名称：

光照射剥離用の剥離剤組成物、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、光照射剥離用の剥離剤組成物、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] 例えば研磨時の平面方向に対して高い応力（強い接着力）を持ち、取り外し時の縦方向に対して低い応力（弱い接着力）を有する性能が求められる。
このような接着と分離プロセスのためにレーザー照射による方法が開示（

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

- [0005] 本出願人は、支持体と被加工物との間に剥離可能に接着した中間層を有し被加工物を加工するための積層体であり、該中間層は少なくとも支持体側に接した剥離層を含み、剥離層が支持体を介して照射される波長 190 nm ～ 600 nm の光を吸収し変質するノボラック樹脂を含む上記積層体を提案している (特許文献 3 を参照)。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開 2004-64040 号公報
特許文献2：特開 2012-106486 号公報
特許文献3：国際公開第 2019/088103 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

- [0007] 半導体ウェハーなどの半導体基板の表面には、バンプなどによる凹凸が存在することがある。一般的に、剥離剤層は 200 nm 程度の薄い厚さで形成されるが、薄い剥離剤層では半導体基板の凹凸を被覆することが難しいことがある。
- [0008] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、厚い剥離剤層を、外観、剥離性、及び洗浄性が良好な状態で形成可能な光照射剥離用の剥離剤組成物、並びに、当該剥離剤組成物を用いた積層体、及び加工された半導体基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 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。
- [0010] すなわち、本発明は以下を包含する。

〔１〕 光照射剥離用の剥離剤組成物であって、
ノボラック樹脂と、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーと、溶媒とを
含有する、剥離剤組成物。

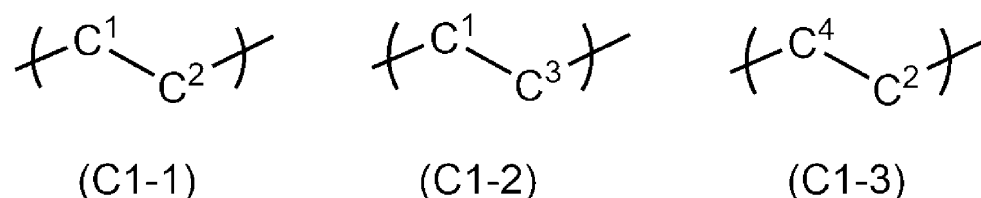
〔２〕 前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーが、炭素数４～２０
の（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位を含む、〔
１〕に記載の剥離剤組成物。

〔３〕 前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーが、メタクリル酸メ
チルに由来する繰り返し単位を含む、〔１〕又は〔２〕に記載の剥離剤組成
物。

〔４〕 前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーが、ポリメチルメタ
クリレートを含む、〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の剥離剤組成物。

〔５〕 前記ノボラック樹脂が、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、〔１〕から〔４〕のいずれかに記
載の剥離剤組成物。

〔化１〕

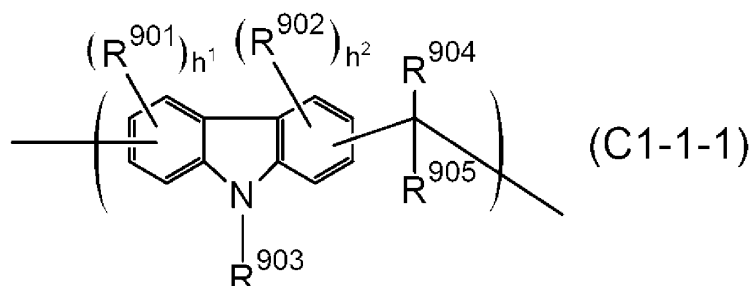


（式中、Ｃ^１は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、Ｃ^２は、
第２級炭素原子、第４級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少な
くとも１種を側鎖に有する、第３級炭素原子又は第４級炭素原子を含む基を
表すか又はメチレン基を表し、Ｃ^３は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し
、Ｃ^４は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトー
ルに由来する基、ピフェニルに由来する基又はピフェノールに由来する基を
表す。）

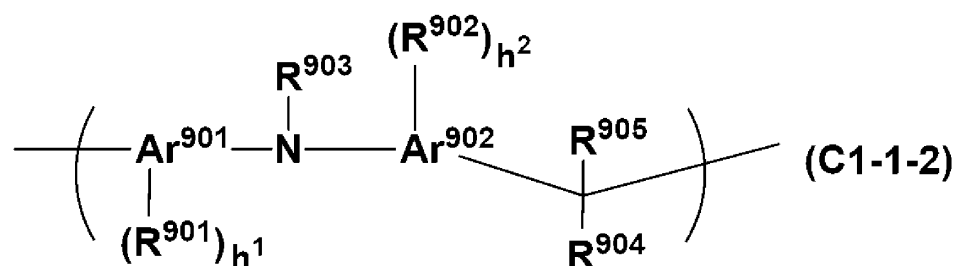
〔６〕 前記ノボラック樹脂が、前記式（Ｃ１－１）で表される構造単位

として、下記式（C 1－1－1）で表される構造単位及び下記式（C 1－1－2）で表される構造単位の少なくともいずれかを含む、〔5〕に記載の剥離剤組成物。

〔化2〕



〔化3〕



（式（C 1－1－1）及び式（C 1－1－2）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。

$A r^{901}$ 及び $A r^{902}$ は、それぞれ独立して、芳香族環を表す。

h^1 及び h^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。）

〔7〕 前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの含有量が、前記ノボラック樹脂と前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとの合計に対して、35質量%以上である、〔1〕から〔6〕のいずれかに記載の剥離剤組成物。

〔8〕 半導体基板又は電子デバイス層と、

光透過性の支持基板と、

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、剥離剤層とを有し、

前記剥離剤層が、〔1〕から〔7〕のいずれかに記載の剥離剤組成物から形成された剥離剤層である、積層体。

〔9〕 前記剥離剤層の厚さが、 $0.5\mu m \sim 10\mu m$ である、〔8〕に記載の剥離剤組成物。

〔10〕 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、接着剤層を有する、〔8〕又は〔9〕に記載の積層体。

〔11〕 前記剥離剤層が前記半導体基板と接する、〔8〕から〔10〕のいずれかに記載の積層体。

〔12〕 前記半導体基板の前記支持基板側の表面が、バンプを有する、〔8〕から〔11〕のいずれかに記載の積層体。

〔13〕 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、

〔8〕から〔12〕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5A工程、又は〔8〕から〔12〕のいずれかに記載の積層体の前記電子デバイス層が加工される第5B工程と、

前記第5A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6A工程、又は前記第5B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6B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。

[14] 前記第6A工程又は第6B工程が、前記積層体に対して、前記支持基板側からレーザーを照射する工程を含む、[13]に記載の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

[0011] 本発明によれば、厚い剥離剤層を、外観、剥離性、及び洗浄性が良好な状態で形成可能な光照射剥離用の剥離剤組成物、並びに、当該剥離剤組成物を用いた積層体、及び加工された半導体基板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [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2A]図2A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2B]図2B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2C]図2C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3）。

[図2D]図2D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4）。

[図2E]図2E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5）。

[図3]図3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4]図4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5A]図5A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5B]図5B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5C]図5 C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5D]図5 D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4）。

[図6A]図6 A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6B]図6 B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6C]図6 C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7A]図7 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7B]図7 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7C]図7 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7D]図7 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7E]図7 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7F]図7 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

[0013] （光照射剥離用の剥離剤組成物）

本発明の光照射剥離用の剥離剤組成物は、ノボラック樹脂と、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーと、溶媒とを含有する。

[0014] 本発明者らは、ノボラック樹脂と溶媒とを含有する剥離剤組成物を用いて、1、500nm程度の厚い剥離剤層を形成しようとしたところ、塗布性が

悪く、形成される剥離剤層にひび割れが生じたり、液はじきが見られ、外観が良くなかった。

そこで、本発明者らは、ノボラック樹脂と溶媒とを含有する剥離剤組成物に他の樹脂（ポリマー）を併用することを検討した。他の樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー、ポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、水添スチレン系熱可塑性エラストマーなどを検討した。

その結果、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー以外の樹脂（ポリマー）を併用した場合には、外観、剥離性、及び洗浄性の全てが良好な厚い剥離剤層は得られなかった。しかし、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーを併用した場合に、外観、剥離性、及び洗浄性にも問題がない剥離剤層が得られるを見出し、本発明の完成に至った。

[0015] <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。

[0016] 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-ジブプロモ-9-エチルカルバゾール、3, 6-ジブプロモ-9-フェニルカルバゾール、3, 6-ジブプロモカルバゾール、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-ブプロモ-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-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。

[0017] アルデヒド化合物としては、例えば、飽和脂肪族アルデヒド類、不飽和脂肪族アルデヒド類、ヘテロ環式アルデヒド類、芳香族アルデヒド類などが挙げられる。飽和脂肪族アルデヒド類としては、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、2-エチルヘキシルアル

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などが挙げられる。不飽和脂肪族アルデヒド類としては、例えば、アクロレイン、メタクロレインなどが挙げられる。ヘテロ環式アルデヒド類としては、例えば、フルフラール、ピリジンアルデヒドなどが挙げられる。芳香族アルデヒド類としては、例えば、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などが挙げられる。中でも、飽和脂肪族アルデヒド類、芳香族アルデヒド類が好ましい。

ケトン化合物としては、例えば、ジアリールケトン化合物が挙げられる。ジアリール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、ジトリルケトンなどが挙げられる。

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。

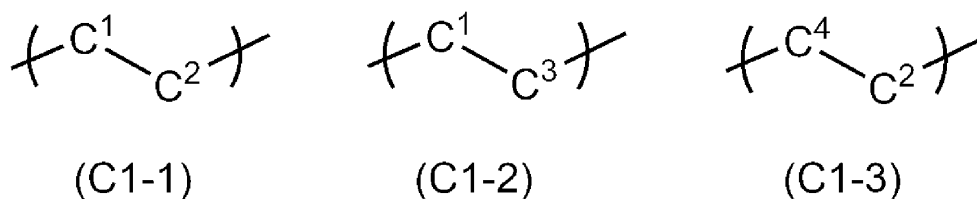
[0018] ノボラック樹脂は、例えば、光を吸収し変質するノボラック樹脂である。

当該変質は、例えば、光分解である。

[0019] ノボラック樹脂は、例えば、下記式(C 1-1)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(C 1-3)で表される構造単位の少なくともいずれかを含む。

[0020]

[化4]



[0021] 式中、 C^1 は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、 C^2 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級炭素原子又は第4級炭素原子を含む基を表すか又はメチレン基を表し、 C^3 は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、 C^4 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を表す。

[0022] 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級炭素原子若しくは第4級炭素原子を含む基又はメチレン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級炭素原子若しくは第4級炭素原子を含む基又はメチレン基との結合を有する構造単位（式（C1-3））

[0023] 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級炭素原子若しくは

第4級炭素原子を含む基又はメチレン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。

[0024] 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事ができるが、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級炭素原子若しくは第4級炭素原子を含む基又はメチレン基は、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、2－エチルヘキシル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事ができるが、これらに限定されない。

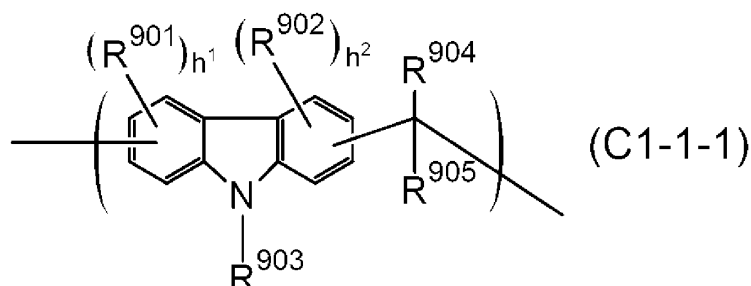
C³の脂肪族多環化合物に由来する基は、ジシクロペンタジエンに由来する基とする事ができるが、これに限定されない。

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。

[0025] 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。

[0026]

[化5]



[0027] 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。

[0028] 本発明において「アリール基」は、ヘテロ原子を有しないアリール基（芳香族炭化水素基）を意味する。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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、2-エチルヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0032] 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。

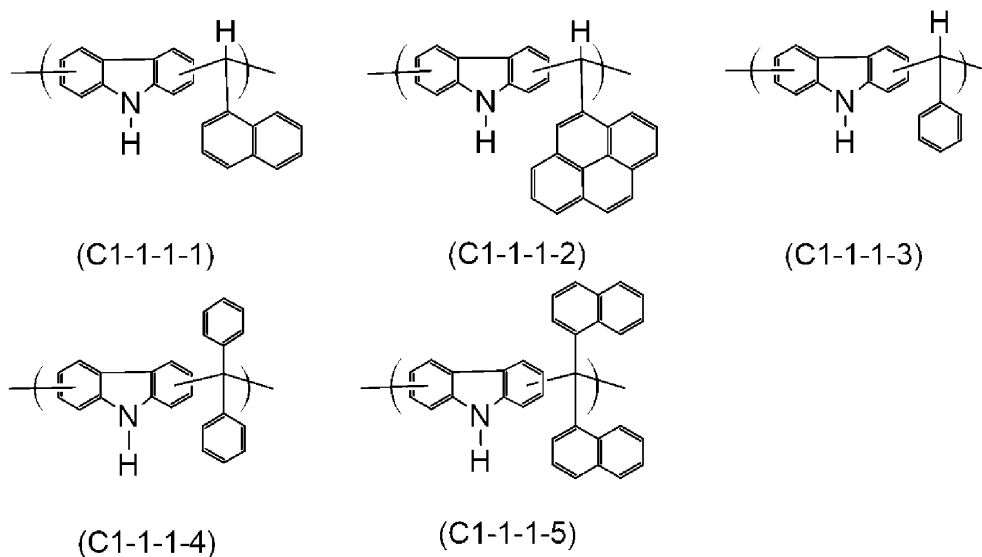
[0033] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-2-イル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、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。

[0034] 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-

ーチアゾリル基、5ーチアゾリル基、3ーイソチアゾリル基、4ーイソチアゾリル基、5ー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。

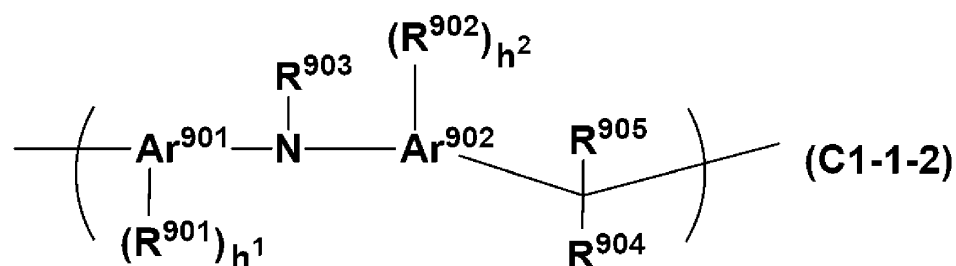
[0035] 以下、式 (C 1 - 1 - 1) で表される構造単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0036] [化6]



[0037] 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。

[0038] [化7]

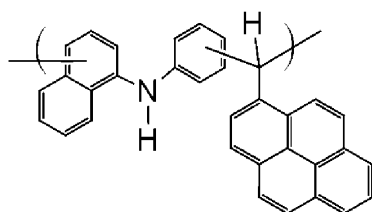


[0039] 式 (C 1 - 1 - 2) 中、 Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、芳香族環を表し、 $R^{901} \sim R^{905}$ 並びに h^1 及び h^2 は、上記と同じ意味を表す。

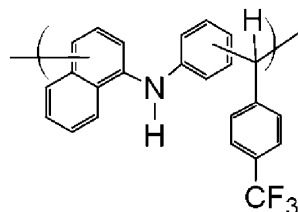
芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。

[0040] 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。

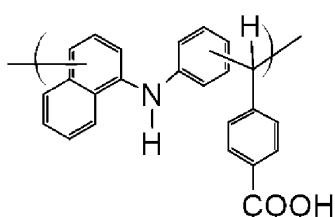
[0041] [化8]



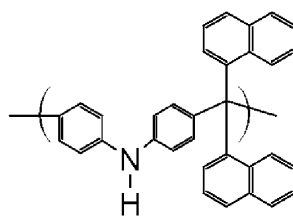
(C1-1-2-1)



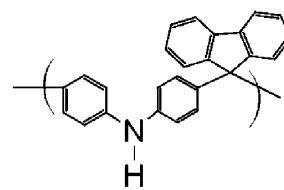
(C1-1-2-2)



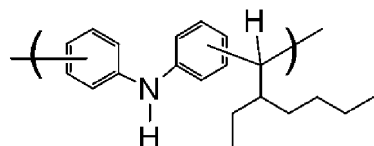
(C1-1-2-3)



(C1-1-2-4)



(C1-1-2-5)

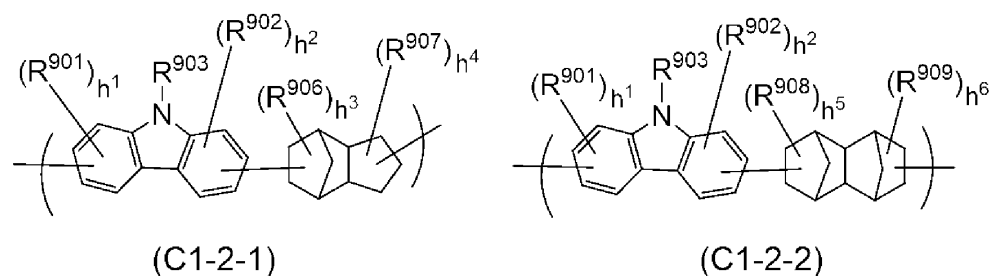


(C1-1-2-6)

[0042] 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。

[0043]

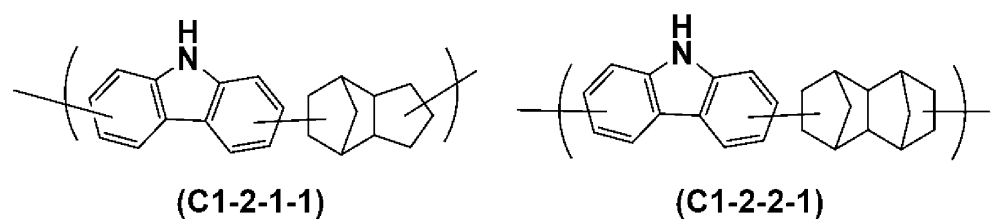
[化9]



[0044] 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、 $R^{901} \sim R^{903}$ 並びに h^1 及び h^2 は、上記と同じ意味を表す。

[0045] 以下、式(C1-2-1)及び(C1-2-2)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。

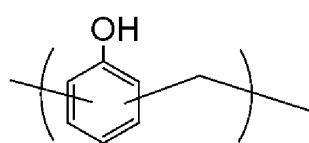
[0046] [化10]



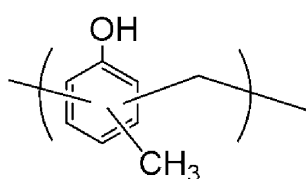
[0047] 以下、式(C1-3)で表される構造単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0048]

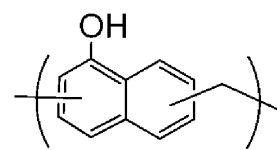
[化11]



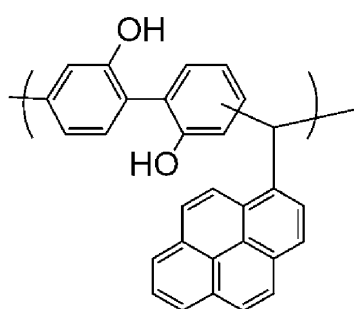
(C1-3-1-1)



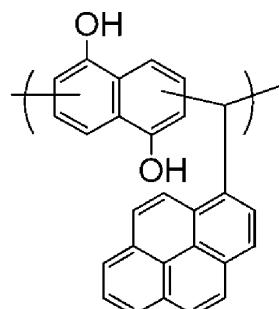
(C1-3-1-2)



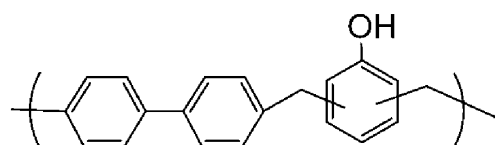
(C1-3-1-3)



(C1-3-1-4)



(C1-3-1-5)



(C1-3-1-6)

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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、エーテル化合物、エーテルエステル化合物などが挙げられる。

エーテル化合物としては、例えば、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が挙げられる。

エーテルエステル化合物としては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、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エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルプロピオネートなどが挙げられる。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] ノボラック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等から、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、ノボラック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。

[0055] 剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量の下限值としては、特に制限されない。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、ノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとの合計に対して、10質量％以上が好ましく、20質量％以上がより好ましく、25質量％以上が特に好ましい。

剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量の上限值としては、特に制限されない。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、ノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとの合計に対して、65質量％以下が好ましく、60質量％以下がより好ましく、55質量％以下が特に好ましい。

[0056] <（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー>

（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位を含むポリマーである。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとは、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの総称である。

[0057] (メタ) アクリル酸アルキルエステルの炭素数としては、特に制限されないが、4～20が好ましく、4～10がより好ましい。

アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、デシルアクリレートなどが挙げられる。

メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-ペンチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、デシルメタクリレートなどが挙げられる。

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、メチルメタクリレート（メタクリル酸メチル）が好ましい。

[0058] (メタ) アクリル酸エステル系ポリマーは、(メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位以外の繰り返し単位を有していてもよい。そのような繰り返し単位を構成するモノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸エステル系ポリマー以外の重合性不飽和基含有モノマーが挙げられる。そのようなモノマーとしては、例えば、カルボキシル基含有モノマー、ヒドロキシ基含有モノマー、(メタ) アクリルアミド系モノマー、スチレン系モノマーなどが挙げられる。

[0059] (メタ) アクリル酸エステル系ポリマーは、ホモポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよい。

(メタ) アクリル酸エステル系ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレ

ート（ポリメチルメタクリル酸）を含むことが好ましい。

[0060] （メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの全繰返し単位における（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰返し単位のモル割合としては、特に制限されないが、50モル%～100モル%が好ましく、75モル%～100モル%がより好ましく、90モル%～100モル%が特に好ましい。

[0061] （メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの T_g としては、特に制限されないが、30℃～150℃が好ましく、40℃～120℃がより好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの T_g は、例えば、示差走査熱量測定により求めることができる。

[0062] （メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの分子量としては、特に制限されないが、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの重量平均分子量は、10000～200000が好ましく、30000～100000がより好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの分子量は、例えば、標準試料としてポリスチレンを用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により求めることができる。

[0063] 剥離剤組成物における（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの含有量の下限値としては、特に制限されない。剥離剤組成物における（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの含有量としては、ノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとの合計に対して、35質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が特に好ましい。

剥離剤組成物における（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの含有量の上限値としては、特に制限されない。剥離剤組成物における（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの含有量としては、ノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとの合計に対して、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、75質量%以下が特に好ましい。

[0064] 剥離剤組成物におけるノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸エステル系ポ

リマーとの合計の含有量としては、特に制限されないが、膜構成成分に対して、50質量%～100質量%が好ましく、70質量%～100質量%がより好ましく、90質量%～100質量%が特に好ましい。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。

[0065] <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。

[0066] 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。

[0067] 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

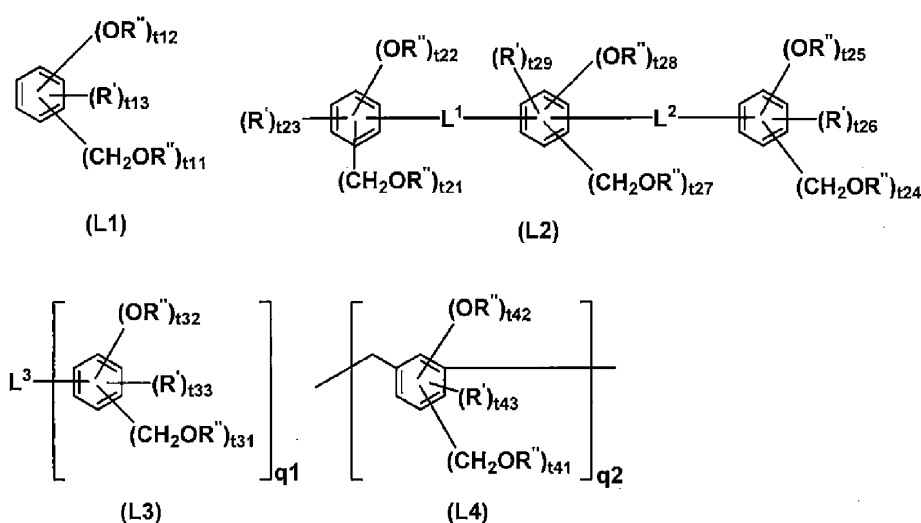
エノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香族環はいずれも、ベンゼン環等の非縮環型芳香族環に限られず、ナフタレン環、アントラセン等の縮環型芳香族環であってもよい。

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。

[0068] 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。

[0069] [化12]



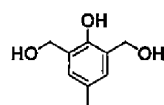
[0070] 各式中、各 R' は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各 R'' は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン-2, 2-ジイル基を表し、 L^3 は、 $q1$ に応じて定まり、単結合、メチレン

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。

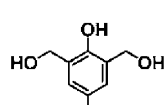
[0071] 以下、式(L1)～(L4)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業(株)や本州化学工業(株)の製品として入手することもできる。

[0072]

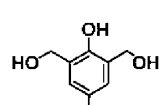
[化13]



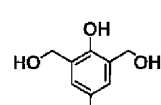
(L1)



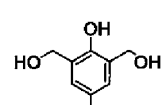
(L2)



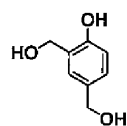
(L3)



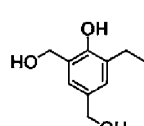
(L4)



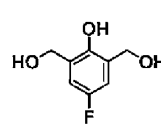
(L5)



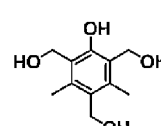
(L6)



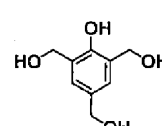
(L7)



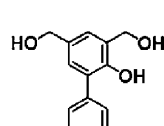
(L8)



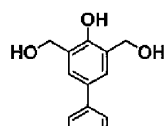
(L9)



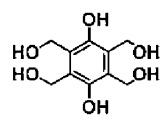
(L10)



(L11)

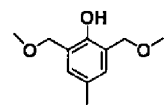


(L12)

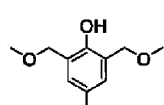


(L13)

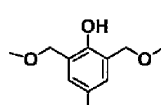
[0073] [化14]



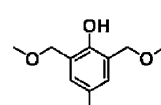
(L1M)



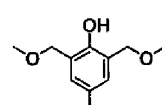
(L2M)



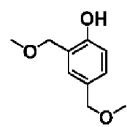
(L3M)



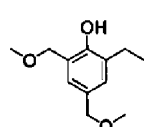
(L4M)



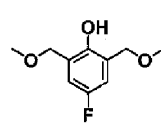
(L5M)



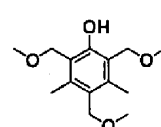
(L6M)



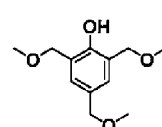
(L7M)



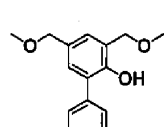
(L8M)



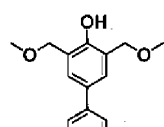
(L9M)



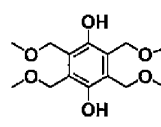
(L10M)



(L11M)



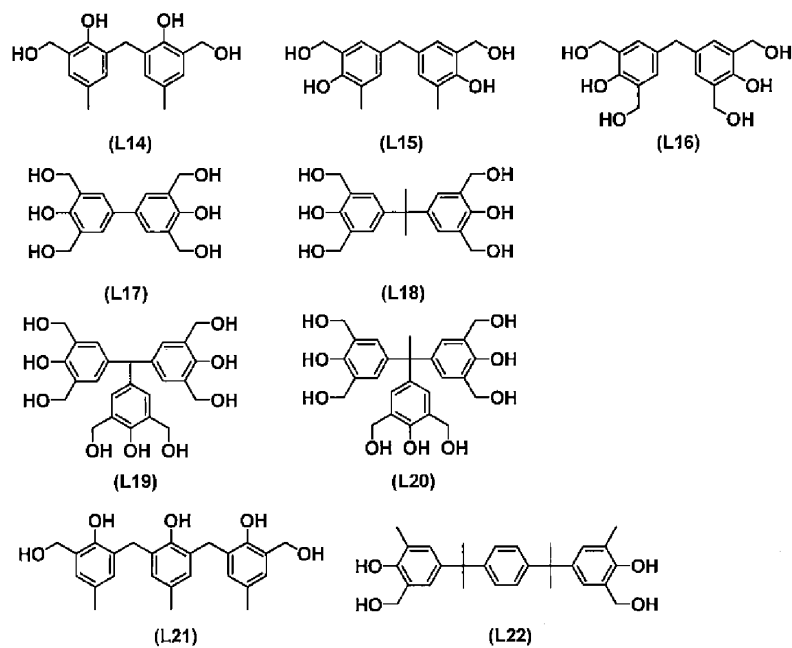
(L12M)



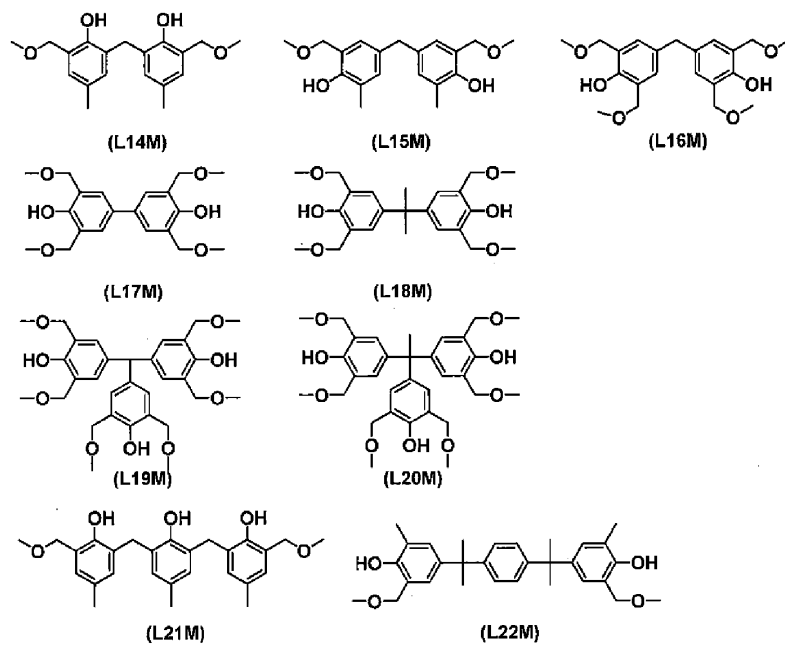
(L13M)

[0074]

[化15]



[0075] [化16]



[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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、ノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとの合計に対して、通常0.01～50質量%であり、好適な硬化を実現し、半導体基板又は電子デバイス層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。

[0080] <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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] スルホニ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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] <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ツクコポリマー類、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（AGC（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K P 3 4 1（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。

[0089] <溶媒>

剥離剤組成物は、溶媒を含む。

溶媒としては、例えば、前述のノボラック樹脂、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー、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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚さ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%、より好ましくは、組成物全体に対して75～90質量%、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、好ましくは、組成物全体に対して1～30質量%であり、より好ましくは、組成物全体に対して10～25質量%である。

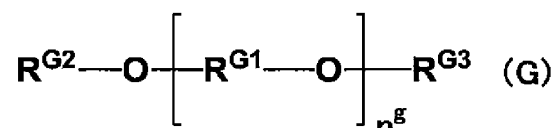
[0093] 剥離剤組成物の粘度及び表面張力は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで適宜調整される。

[0094] 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。

[0095] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式（G）で表される。

[0096] [化17]



[0097] 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、それぞれ独立して、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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] (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、光照射剥離用の剥離剤層とを有する。

本発明に係る積層体は、さらに接着剤層を有し、半導体基板又は電子デバイス層と、支持基板と、光照射剥離用の剥離剤層と、接着剤層とを有する構成であることが好ましい。

なお、本発明に係る剥離剤層が、光照射により半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とを剥離する剥離機能だけでなく、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とを接着する接着機能も併せ持つように形成されている場合には（つまり、両機能を発揮するような成分を含有する剥離剤組成物を用いて剥離剤層が形成されている場合には）、積層体は、剥離剤層と接着剤層との2層構成ではなく、接着性能を有する剥離剤層の1層構成で形成されていてもよい。

[0106] 支持基板は光透過性を有する。

光照射剥離用の剥離剤層は、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。

積層体は、支持基板側から照射された光を剥離剤層が吸収した後に半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥がされることに用いられる。

光照射剥離用の剥離剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の剥離剤組成物から形成される層である。

[0107] 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ため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、剥離剤層に光が照射され、その後は、支持基板と半導体基板とが離される。剥離剤組成物が含有するノボラック樹脂によって、当該剥離剤組成物から形成された剥離剤層において、ノボラック樹脂が光（例えば、レーザー光）を吸収して剥離剤層を変質（例えば、分離又は分解）させる。その結果、剥離剤層に光が照射された後は、半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなる。

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、剥離剤層に光が照射され、その後は、支持基板と電子デバイス層とが離される。

本発明に係る剥離剤層により、光が照射された後は、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥がされやすくなる。さらに、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥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。

[0108] 剥離に用いる光の波長は、例えば、250～600 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、ノボラック樹脂の好適な変質、

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。

[0109] 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。

[0110] ＜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、剥離剤層に光を照射した後、半導体基板は支持基板から離される。

[0111] ＜＜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。

[0112] 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。

[0113] 半導体基板の一例は、直径 300 mm 、厚さ $770 \mu\text{m}$ 程度のシリコンウエハーである。

[0114] <<支持基板>>

支持基板としては、剥離剤層に照射される光に対して光透過性があり、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、ガラス製支持基板などが挙げられる。

[0115] 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。

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、 $100 \sim 1,000 \text{mm}$ である。

[0116] 支持基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $700 \mu\text{m}$ 程度のガラスウエハである。

[0117] <<剥離剤層>>

剥離剤層は、剥離剤組成物から形成される層である。

剥離剤層は、半導体基板と支持基板との間に設けられる。

剥離剤層は、支持基板と接していてもよく半導体基板と接していてもよい。

[0118] 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。

本発明の剥離剤組成物は、半導体基板と、支持基板と、半導体基板と支持基板との間に設けられた剥離剤層とを有する積層体の剥離剤層を形成するために好適に用いることができる。積層体は、支持基板側から照射された光を剥離剤層が吸収した後に半導体基板と支持基板とが剥がされることに用いられる。

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離剤層の特徴の一つは、光照射後、半導体基板と支持基板とを容易に剥離することができることである。

[0119] 剥離剤組成物から剥離剤層を形成する際に、ノボラック樹脂は、本発明の効果が得られる限り、それ自体が架橋して又は他の成分と反応して架橋構造を形成してもよいし、架橋又は反応せずにその構造を維持してもよい。

言い換えれば、剥離剤層中で、ノボラック樹脂は、それ自体が架橋して又

は他の成分と反応して架橋構造を形成していてもよいし、その構造を維持して存在していてもよい。

[0120] 剥離剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常 $0.01 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、膜強度を保つ観点から、好ましくは $0.05 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ 、より一層好ましくは $0.2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ である。

また、バンプを有する半導体基板上に剥離剤層を形成する場合には、剥離剤層の厚みは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

剥離剤組成物から剥離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>>の説明箇所です。詳しく述べる。

[0121] <<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。

接着剤層としては、特に限定されないが、接着剤組成物から形成される層であることが好ましい。

[0122] <<接着剤組成物>>

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。

[0123] 好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサンを含有する。

また、他の好ましい態様においては、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む。

- [0124] 例えば、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（A）を含有する。本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（A）と、硬化反応を起こさない成分（B）とを含有してもよい。ここで、硬化反応を起こさない成分（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。なお、本発明において「硬化反応を起こさない」とは、あらゆる硬化反応を起こさないことを意味するのではなく、硬化する成分（A）に生じる硬化反応を起こさないことを意味する。

好ましい態様においては、成分（A）は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分であってもよいし、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'）であってもよい。

他の好ましい態様においては、成分（A）は、例えば、成分（A'）の一例としての、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（a1）と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、白金族金属系触媒（A2）と、を含有する。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、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

- [0125] 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ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q単位）、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）及び $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むポリシロキサン（A1）と、白金族金属系触媒（A2）とを含み、ポリシロキサン（A1）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q'単位）、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M'単位）、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D'単位）及び $\text{R}^{6'}\text{SiO}_3$

$\text{SiO}_{2/2}$ 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。

[0126] $R^1 \sim R^6$ 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、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0127] $R^{1'} \sim R^{6'}$ 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、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0128] $R^{1''} \sim R^{6''}$ 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、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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 (a 1') に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン (a 2') に含まれる水素原子 (Si-H 基) とが白金族金属系触媒 (A 2) によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。その結果、硬化膜が形成される。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 成分 (A) 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。

[0143] 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（上記オルガノシロキサンポリマーを除く）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（昭和電工（株）製、Shodex）を用いて、測定することができる。

[0144] 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 10～1000000 (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 (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。

[0145] ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応して膜となる。従って、その硬化のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0146] 本発明の好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサン成分 (A') とともに、白金族金属系触媒 (A 2) を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン (a 1) のアルケニル基とポリオルガノシロキサン (a 2) の Si-H 基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0147] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

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

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

[0148] ポリオルガノシロキサン成分 (A') は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤 (A 3) を含んでもよい。

重合抑制剤は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制できる限り特に限定され

るものではなく、その具体例としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1,1-ジフェニル-2-プロピオン-1-オール等のアルキニルアルコール等が挙げられる。

重合抑制剤の量は、特に限定されないが、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。

[0149] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、硬化する成分(A)とともに剥離剤成分となる硬化反応を起こさない成分(B)を含んでもよい。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、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。

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。

[0150] 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。

[0151] 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 $1.0 \sim 10.0$ 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 $1.5 \sim 5.0$ 、より好ましくは $2.0 \sim 3.0$ 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 $1,000 \sim 2,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 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) $= \text{mm}^2/\text{s}$ 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°C 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) $= \text{粘度} (\text{mPa} \cdot \text{s}) / \text{密度} (\text{g}/\text{cm}^3)$ という式から算出することができる。

[0152] 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、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{SiO}_{2/2}$ 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。

[0153] 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に、独立したエポキシ基であってもよく、1,2-エポキシシクロヘキシル基のように、その他の環と縮合環を形成しているエポキシ基であってもよい。

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

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

[0154] 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

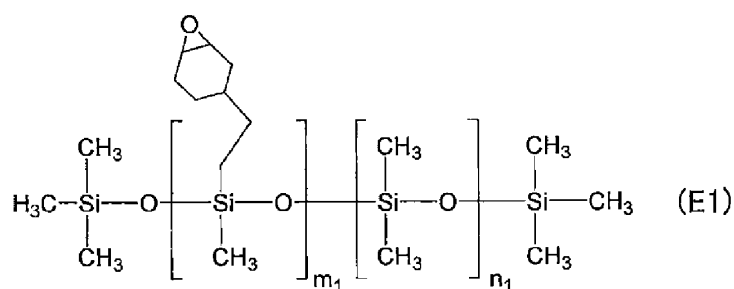
単位を含んでもよい。

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、D¹⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D¹⁰
単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とを含む
ポリオルガノシロキサン、D¹⁰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。

[0155] 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。

[0156] 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。

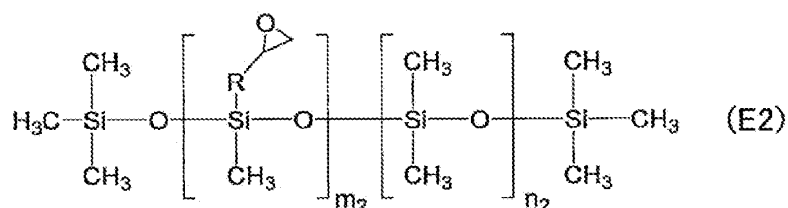
[0157] [化18]



(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。)

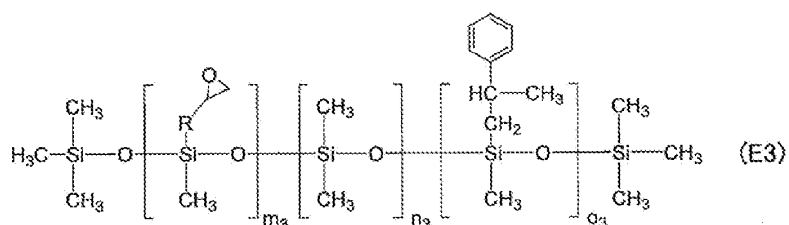
[0158]

[化19]



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

[0159] [化20]



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

[0160] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{210}\text{R}^{220}\text{SiO}_{2/2}$ 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 $\text{R}^{21}\text{R}^{21}\text{SiO}_{2/2}$ 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。

[0161] 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。

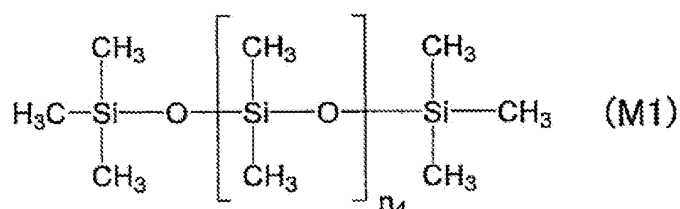
[0162] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（ D^{200} 単位又は D^{20} 単位）を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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。

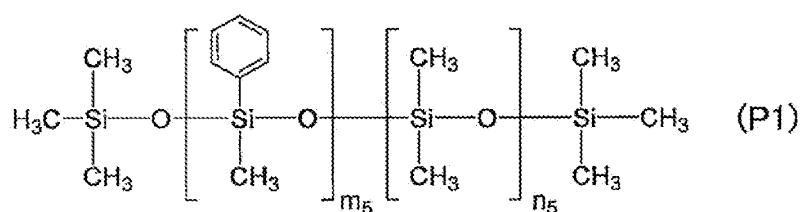
[0166] [化21]



（ n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

- [0167] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものが挙げられる。
- [0168] 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。
- [0169] 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。
- [0170] 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。
- [0171] 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。

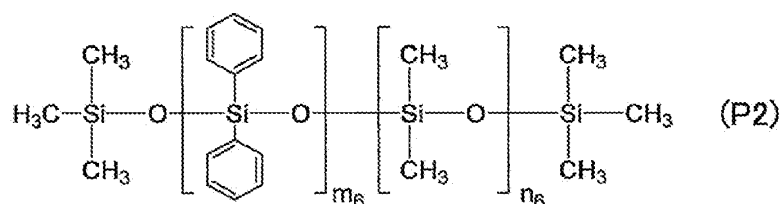
[0172] [化22]



(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。)

[0173]

[化23]



(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。)

[0174] 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-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。

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] 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500～20,000 mPa・sであり、好ましくは1,000～1,0000 mPa・sである。

[0178] 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。

[0179] 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 μmであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μm以上、より好ましくは20 μm以上、より一層好ましくは30 μm以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μm以下、より好ましくは150 μm以下、より一層好ましくは120 μm以下

、更に好ましくは70 μm 以下である。

[0180] 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＞＞の説明箇所です。詳しく述べる。

[0181] 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、バンプ1aを有する半導体基板1と、剥離剤層2と、接着剤層3と、支持基板4とをこの順で有する。

半導体基板1が有するバンプ1aは、支持基板4側に配されている。

剥離剤層2は、半導体基板1と支持基板4との間に介在する。剥離剤層2は、半導体基板1に接する。そして、剥離剤層2は、バンプ1aを覆っている。

接着剤層3は、剥離剤層2と支持基板4との間に介在する。接着剤層3は、剥離剤層2及び支持基板4に接している。

剥離剤層2の厚さは、例えば、0.5 μm ～10 μm であり、この程度の厚さであれば、30 μm ～40 μm 程度の高さのバンプを有する半導体基板を覆うことができる。

[0182] ＜＜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3工程を含む方法で製造することができる。

第1工程：半導体基板のバンプが存在する面上に剥離剤組成物を塗布し剥離剤層を形成する工程

第2工程：剥離剤層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工程

第3工程：支持基板と接着剤塗布層が接しかつ接着剤塗布層と剥離剤層が接した状態で、接着剤塗布層が加熱され、接着剤層が形成される工程

[0183] 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
ンコート法である。

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3
0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、オープン等を用いて行うことができる。

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層の
膜厚は、通常5nm～100μm程度である。

[0184] 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
ンコート法である。なお、別途スピン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。

[0185] 本発明においては、このような塗布層を互いに接するように合わせ、加熱
処理若しくは減圧処理又はこれら両方を実施しながら、半導体基板及び支持
基板の厚さ方向の荷重をかけて2つの層を密着させ、その後、後加熱処理を

実施することによって、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、剥離剤組成物の具体的組成、両組成物から得られる膜の相性、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で適宜決定される。

[0186] 加熱処理は、組成物から溶媒を除去する観点、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤層との好適に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、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。

[0187] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤層を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。

[0188] 基板が良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、互いに接する2つの層は、好ましくは減圧処理によって、より好ましくは加熱処理と減圧処理の併用によって、貼り合せられる。

[0189] 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2つ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10～1000Nの範囲内である。

[0190] 後加熱の温度は、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは120℃以上であり、基板や各層の変質を防ぐ観点等から、好ましくは260℃以下である。

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

120分以下である。

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

なお、後加熱処理の一つの目的は、より好適な自立膜である接着剤層と剥離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。

[0191] 以下、図1の積層体を製造する方法の一例を、図2A～図2Eを用いて、説明する。

図2A～図2E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、バンプ1aを有する半導体基板1を用意する(図2A)。

次に、半導体基板1のバンプ1aが存在する面上に、剥離剤組成物を塗布し、剥離剤層2を形成する(図2B)。

次に、剥離剤層2上に、接着剤組成物を塗布し、接着剤塗布層3aを形成する(図2C)。

次に、接着剤塗布層3a上に、支持基板4を配する(図2D)。

次に、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のバンプ1aが存在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3aを加熱して硬化させ接着剤層3に転化する(図2E)。

図2A～図2Eで示した工程によって、積層体が得られる。

[0192] 尚、図1では、積層体が、半導体基板1、剥離剤層2、接着剤層3、支持基板4の順で積層されているため、上記製造方法を例に挙げたが、例えば、半導体基板1、接着剤層3、剥離剤層2、支持基板4の順で積層されている積層体を製造する場合には、半導体基板の表面に接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して接着剤塗布層を形成する第1工程と、支持基板の

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

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

[0193] <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、剥離剤層に光を照射した後、電子デバイス層は支持基板から離される。

[0194] <<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。

[0195] <<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。

[0196] <<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。

[0197] <<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。

[0198] 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3は、第2の実施態様の積層体の一例の概略断面図を示す。

図3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。

また、第2の実施態様の積層体の構成の他の一例を、図4に示す。

本発明に係る剥離剤層が、剥離機能と接着機能を併せ持つ接着性能を有する剥離剤層である場合には、積層体は、剥離剤層と接着剤層との2層構成ではなく、接着性能を有する剥離剤層の1層構成で形成されていてもよい。

図4は積層体の他の一例の概略断面図を示す。

図4の積層体は、支持基板24と、接着性能を有する剥離剤層27と、電子デバイス層26とをこの順で有する。

接着性能を有する剥離剤層27は、支持基板24と電子デバイス層26との間に設けられている。接着性能を有する剥離剤層27は、剥離剤を形成する剥離剤組成物の構成成分と接着剤層を形成する接着剤組成物の構成成分と

を混合することにより作製することができる。

[0199] <<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3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5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剥離剤組成物を塗布し剥離剤塗布層を形成する（必要に応じ、さらに加熱して剥離剤層を形成する）工程

第2の工程：上記剥離剤塗布層又は剥離剤層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3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4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5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3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。

[0200] 尚、第4の工程は、第3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3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4の工程は、第3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。

[0201] 塗布方法、塗布した剥離剤組成物や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。

[0202] 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3に示す積層体が製造される。

図5Aで示すように、支持基板24上に、剥離剤組成物からなる剥離剤塗布層23'を形成する。その際、剥離剤塗布層23'を加熱し、剥離剤層23を形成してもよい。

次に、図5Bで示すように、剥離剤塗布層23'又は剥離剤層23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5C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。

尚、接着剤塗布層22'に対して後加熱処理する際、剥離剤塗布層23'も併せて後加熱処理することにより、剥離剤層23を形成させるようにしてもよい。

次に、図5D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5D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。

[0203] <<<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50～500N/cm²である。

[0204] （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。

[0205] ＜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＞の欄に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。

[0206] 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、ウエハの回路面の反対側の加工であり、ウエハ裏面の研磨によるウエハ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を剥離してウエハの積層体を形成し、3次元実装化される。また、例えば、それに前後してウエハ裏面電極等の形成も行われる。ウエハの薄化と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。

[0207] 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、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持

体と半導体ウエハー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。

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。

[0208] 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。

[0209] 剥離に用いる光の波長は、上述したように、例えば、 $250 \sim 600 \text{ nm}$ の波長であることが好ましく、 $250 \sim 370 \text{ nm}$ 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、ノボラック樹脂の好適な変質、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さ

れる非レーザー光でもよい。

- [0210] 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。

- [0211] 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。

- [0212] 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。

- [0213] 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。

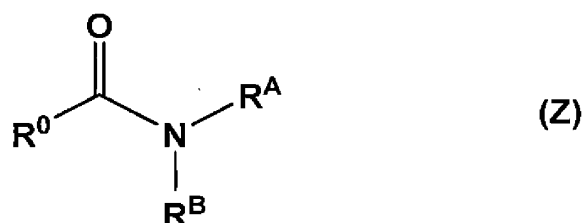
[0214] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1 種単独で又は 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0215] 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。

[0216] 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24]



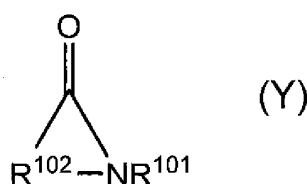
[0217] 式中、 R^0 は、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、エチル基、イソプロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。 R^{A} 及び R^{B} は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。炭素数1～4のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、 R^{A} 及び R^{B} としては、メチル基又はエチル基が好ましく、ともにメチル基又はエチル基がより好ましく、ともにメチル基がより一層好ましい。

[0218] 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。

[0219] 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。

[0220] 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25]



[0221] 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。

[0222] 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る用いることができる。

[0223] 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。

[0224] 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。

[0225] 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。

[0226] 本発明の剥離方法は、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。

[0227] 第3の実施態様の一例を、図6A～図6C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6A）。この積層体は、図1及び図2E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のバンプ1aが存在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6B）。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、支持基板 4 側から剥離剤層 2 に光照射をした後に、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 とを剥離する。そうすると、薄化された半導体基板 1 が得られる（図 6 C）。

ここで、薄化された半導体基板 1 上には、剥離剤層 2 及び接着剤層 3 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 上から剥離剤層 2 及び接着剤層 3 の残渣を取り除くことが好ましい。

[0228] <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 5 B 工程と、下記第 6 B 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 B 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 7 A～図 7 F を用いつつ、説明する。

[0229] 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。

[0230] <<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 7 B に示すように、図 7 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 7 A に示す積層体は、図 3 及び図 5 D に示す

積層体と同じ積層体である。

[0231] <<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 21 上に配線層を形成する工程である。

図 7C では、半導体チップ基板 21 及び封止樹脂 25 の層からなる電子デバイス層 26 上に、配線層 28 が形成されている。

配線層 28 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、例えばスピンコート、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。

[0232] 第6B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、剥離剤層への光照射の後に、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。

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。

[0233] 図7D～図7E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7F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7D～図7F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7Dで示すように、支持基板24を介して剥離剤層23に光（矢印）を照射して、剥離剤層23を変質させることにより、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。

剥離剤層23に光（矢印）を照射して剥離剤層23を変質させた後、図7Eで示すように、電子デバイス層26から支持基板24を分離する。

接着剤層に対する光照射の照射条件や照射方法等については、上記＜第3の実施態様＞の欄で説明した通りである。

[0234] 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7Eでは、分離工程の後、電子デバイス層26に接着剤層22

や剥離剤層 2 3 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 2 2 や剥離剤層 2 3 を分解することにより、接着剤層 2 2 や剥離剤層 2 3 を除去することができる。剥離剤層や接着剤層を除去することにより、図 7 F 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。

[0235] 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。

[0236] 本発明の積層体においては、電子デバイス層と支持基板とが接着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、電子デバイス層と支持基板とを容易に分離できる。通常、剥離は、積層体の電子デバイス層に加工が行われた後に実施される。

実施例

[0237] 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。

[0238] [装置]

- (1) 攪拌機 A : (株) シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
- (2) 攪拌機 H : アズワン製 加温型ロッキングミキサー HRM-1
- (3) 粘度計 : 東機産業 (株) 製 回転粘度計 TVE-22H
- (4) 光学式膜厚計 (膜厚測定) : フィルメトリクス (株) 製 F-50
- (5) 真空貼り合わせ装置 : ズースマイクロテック (株) 製、マニュアルボンダー
- (6) 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 SuperMultipore HZ-N、TSKgel SuperMultipore HZ-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）

（7）レーザー照射装置：コヒレント（株）製 Lambda SX

[0239] [1] 剥離剤層に含まれるポリマーの合成

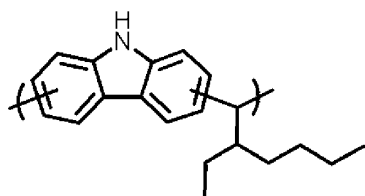
[合成例1-1]

窒素下、200 mL 四口フラスコに、カルバゾール（東京化成工業（株）製）15.0 g、2-エチルヘキシルアルデヒド（東京化成工業（株）製）11.88 g、及びメタンスルホン酸（東京化成工業（株）製）0.90 gを加え、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（関東化学（株）製、以下PGMEAと略す）64.33 gを加え、攪拌し、150℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。24時間後、室温まで放冷後、メタノール：水（7：3（質量比））300 gへ再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、減圧乾燥機で60℃、24時間乾燥し、目的とするポリマー（以下PCzEHAと略す）を得た。

PCzEHA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Mwは1800であった。得られたポリマーをPGMEAに溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を4時間実施することで、目的のポリマー溶液を得た。

PCzEHAは、以下の繰り返し単位を有する。

[化26]



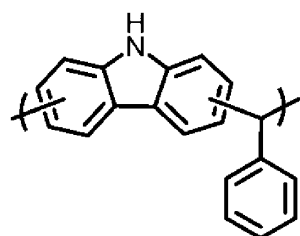
[0240] [合成例 1-2]

窒素下、200 mL 四口フラスコに、カルバゾール（東京化成工業（株）製）15.03 g、ベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）9.51 g、及びメタンスルホン酸（東京化成工業（株）製）0.44 gを加え、更に PGMEA（関東化学（株）製）58.24 gを加え、攪拌し、120℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。3時間後、室温まで放冷後、メタノール：水（7：3（質量比））300 gへ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で60℃、24時間乾燥し、目的とするポリマー（以下 PCzBA と略す）を得た。

PCzBA 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 M_w は 3200 であった。得られたポリマーを PGMEA に溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を4時間実施することで、目的のポリマー溶液を得た。

PCzBA は、以下の繰り返し単位を有する。

[化27]



[0241] [合成例 1-3]

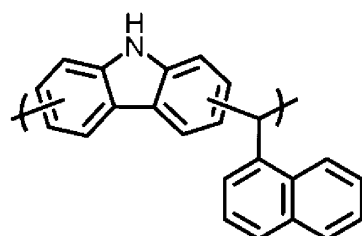
窒素下、100 mL 四口フラスコに、カルバゾール（東京化成工業（株）製）8.00 g、1-ナフトアルデヒド（東京化成工業（株）製）7.55 g、及びパラトルエンスルホン酸一水和物（関東化学（株）製）0.95 gを加え、更に 1,4-ジオキサン（関東化学（株）製）8 gを加え、攪拌し、100℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。4時間後60℃まで放冷後、クロロホルム（関東化学（株）製）40 gを加え希釈し、メタノール200 gへ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で60℃、10

時間さらに 120℃、24 時間乾燥し、目的とするポリマー（以下 PCzNA と略す）を得た。

PCzNA 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 M_w は 2600 であった。得られたポリマーを PGMEA に溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を 4 時間実施することで、目的のポリマー溶液を得た。

PCzNA は、以下の繰り返し単位を有する。

[化28]



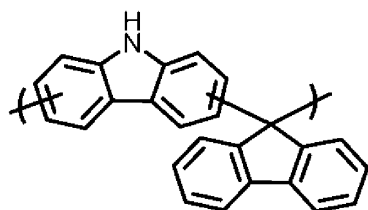
[0242] [合成例 1-4]

窒素下、200 mL 四口フラスコに、カルバゾール（東京化成工業（株）製）8.00 g、9-フルオレノン（東京化成工業（株）製）8.63 g、及びメタンスルホン酸（東京化成工業（株）製）2.3 g を加え、更に PGMEA（関東化学（株）製）18.93 g を加え、攪拌し、150℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。1.5 時間後、室温まで放冷後、メタノール：水（7：3（質量比））300 g へ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で 60℃、24 時間乾燥し、目的とするポリマー（以下 PCzFL と略す）を得た。

PCzFL 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 M_w は 2600 であった。得られたポリマーを PGMEA に溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を 4 時間実施することで、目的のポリマー溶液を得た。

PCzFL は、以下の繰り返し単位を有する。

[化29]



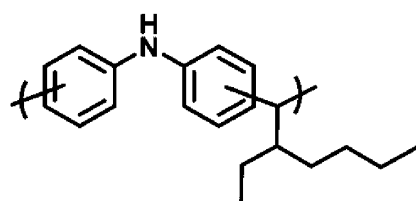
[0243] [合成例 1－5]

窒素下、200 mL 四口フラスコに、ジフェニルアミン（東京化成工業（株）製）9.99 g、2-エチルヘキシルアルデヒド（東京化成工業（株）製）7.52 g、及びメタンスルホン酸（東京化成工業（株）製）0.86 gを加え、更にPGMEA（関東化学（株）製）42.88 gを加え、攪拌し、150℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。24時間後、室温まで放冷後、メタノール：水（7：3（質量比））300 gへ再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、減圧乾燥機で60℃、24時間乾燥し、目的とするポリマー（以下DPAEHAと略す）を得た。

DPAEHA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Mwは1200であった。得られたポリマーをPGMEAに溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を4時間実施することで、目的のポリマー溶液を得た。

DPAEHAは、以下の繰り返し単位を有する。

[化30]



[0244] [合成例 1－6]

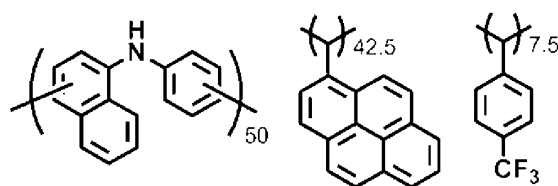
1-フェニルナフチルアミン56.02 g、1-ピレンカルボキシアリデヒド（丸善化学工業（株）製）50.00 g、4-（トリフルオロメチル）

ベンズアルデヒド 6.67 g、及びメタンスルホン酸 2.46 g に、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、18 時間還流撹拌した。反応終了後、テトラヒドロフラン 96 g で希釈し、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し、メタノールで洗浄し、60℃、24 時間乾燥し、目的とするポリマー（以下 PPNAPCA-F と略す）を得た。

PPNAPCA-F の GPC より標準ポリスチレン換算で測定される重量平均分子量は 1100 であった。得られたポリマーを PGMEA に溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を 4 時間実施することで、目的のポリマー溶液を得た。

PPNAPCA-F は、以下の構造単位を以下の割合で有する。

[化31]



[0245] [2] 剥離剤組成物の調製

[調製例 2-1]

50 mL スクリューバイアルに合成例 1-1 で得られたポリマー溶液 0.92 g (PCzEHA の 30 質量% PGMEA 溶液)、ポリメチルメタクリル酸 (T_g: 48℃、重量平均分子量: 54000、富士フィルム和光純薬工業 (株) 製) を PGMEA に溶かし 10 質量% 溶液としたものを 2.76 g、さらに溶媒として PGMEA を 1.33 g を加え、撹拌機 A による 5 分間の撹拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0246] [調製例 2-2]

50 mL スクリューバイアルに合成例 1-2 で得られたポリマー溶液 3.01 g (PCzBA の 30 質量% PGMEA 溶液)、ポリメチルメタクリル酸 (T_g: 48℃、重量平均分子量: 54000、富士フィルム和光純薬工

業（株）製）をPGMEAに溶かし20質量％溶液としたものを4.50g、さらに溶媒としてPGMEAを2.50gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0247] [調製例2-3]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-3で得られたポリマー溶液6.74g（PCzNAの30質量％PGMEA溶液）、ポリメチルメタクリル酸（T_g：48℃、重量平均分子量：54000、富士フィルム和光純薬工業（株）製）をPGMEAに溶かし20質量％溶液としたものを11.26g、さらに溶媒としてPGMEAを7.01gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0248] [調製例2-4]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-4で得られたポリマー溶液3.03g（PCzFLの30質量％PGMEA溶液）、ポリメチルメタクリル酸（T_g：48℃、重量平均分子量：54000、富士フィルム和光純薬工業（株）製）をPGMEAに溶かし20質量％溶液としたものを4.50g、さらに溶媒としてPGMEAを2.51gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0249] [調製例2-5]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-5で得られたポリマー溶液3.01g（DPAEHAの30質量％PGMEA溶液）、ポリメチルメタクリル酸（T_g：48℃、重量平均分子量：54000、富士フィルム和光純薬工業（株）製）をPGMEAに溶かし20質量％溶液としたものを4.50g、さらに溶媒としてPGMEAを2.51gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0250] [調製例2-6]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-6で得られたポリマー溶液3.34g（PPNAPCA-Fの30質量％PGMEA溶液）、ポリメチルメタクリル酸（T_g：48℃、重量平均分子量：54000、富士フィルム和

光純薬工業（株）製）をPGMEAに溶かし20質量％溶液としたものを4.51g、さらに溶媒としてPGMEAを2.16gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0251] [比較調製例2-1]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-1で得られたポリマー溶液4.08g（PCzEHAの30質量％PGMEA溶液）と溶媒としてPGMEAを1.02gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0252] [比較調製例2-2]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-3で得られたのポリマー溶液10.00g（PCzNAの30質量％PGMEA溶液）と溶媒としてPGMEAを6.70gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0253] [比較調製例2-3]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-6で得られたポリマー溶液10.01g（PPNAPCA-Fの30質量％PGMEA溶液）と溶媒としてPGMEAを2.50gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0254] [比較調製例2-4]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-1で得られたポリマー溶液6.60g（PCzEHAの30質量％PGMEA溶液）、ポリスチレン（シグマアルドリッチ製）を2.01g、さらに溶媒としてPGMEAを20.00gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0255] [比較調製例2-5]

50mLスクリーブバイアルに合成例1-1で得られたポリマー溶液6.68g（PCzEHAの30％PGMEA溶液）、ポリヒドロキシスチレンを2.00g、さらに溶媒としてPGMEAを20.01gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0256] [比較調製例 2-6]

50 mL スクリューバイアルに合成例 1-1 で得られた乾燥後のポリマーをメシチレンに溶解させた溶液 1.25 g (PCzEHA の 30 質量%メシチレン溶液)、SEPTON4033 (クラレ (株) 製) をメシチレンに溶解させた溶液 (SEPTON4033 の 10 質量%メシチレン溶液) 3.75 g を加え、攪拌機 A による 5 分間の攪拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

なお、SEPTON4033 は、水添スチレン系熱可塑性エラストマーであって、(メタ) アクリル酸エステルユニットを有さない。

[0257] [3] 接着剤組成物の調製

[調製例 3]

自転公転ミキサー専用の 600 mL 攪拌容器に、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 80.6 質量%) 104.14 g、成分 (B) としてポリオルガノシロキサン (ワッカーケミ社製、商品名 AK1000000、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 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、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) 16.79 g 及び成分 (a1) として粘度 200 mPa・s のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン (ワッカーケミ社製) 24.54 g を加え、混合物 (II) を得た。

成分 (A3) 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 及び 1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 1.61 g 並びに溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 3.23 g を前記攪拌機で 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（I V）を得た。

成分（A 2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.65 g 及び成分（a 1）として粘度1000 mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）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（I V）に加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（V I）を得た。

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

[0258] [4] 洗浄剤組成物の調製

[調製例4]

テトラブチルアンモニウムフルオリド3水和物（関東化学（株）製）5 gに、N，N-ジメチルプロピオンアミド95 gを加えて攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

[0259] [5] 塗布性試験

[実施例1-1～1-6及び比較例1-1～1-6]

デバイス側のウエハー（半導体基板）として100 mmのシリコンウエハー（厚さ：770 μm）に、調製例2-1～2-6及び比較調製例2-1～2-6で得られた剥離性組成物をスピコートで塗布し、200℃で5分間加熱することにより、シリコンウエハーに剥離剤層の最終的な厚さが約1500 nmとなるように剥離剤層を形成した。

塗布性の評価はシリコンウエハー上に塗布された剥離剤層にひび割れや液はじきを確認されない場合を「○」、ひび割れや液はじきを確認された場合を「×」とした。塗布性の評価結果は以下の表1のようになった。

なお、デバイス側のウエハーとして、高さ30～40 μmのバンプを有するデバイスウエハーを用いた場合でも、同様の塗布性が得られた。

[0260]

[表1]

	剥離剤層に用いた組成物	ポリマー比率 (質量比)	塗布性
実施例1-1	調製例2-1	PCzEHA : PMMA =50:50	○
実施例1-2	調製例2-2	PCzBA : PMMA =50:50	○
実施例1-3	調製例2-3	PCzNA : PMMA =47:53	○
実施例1-4	調製例2-4	PCzFL : PMMA =50:50	○
実施例1-5	調製例2-5	DPAEHA : PMMA =50:50	○
実施例1-6	調製例2-6	PPNAPCA-F : PMMA =53:47	○
比較例1-1	比較調製例2-1	PCzEHA 100%	×
比較例1-2	比較調製例2-2	PCzNA 100%	×
比較例1-3	比較調製例2-3	PPNAPCA-F 100%	×
比較例1-4	比較調製例2-4	PCzEHA : PSt =50:50	×
比較例1-5	比較調製例2-5	PCzEHA : PHSt =50:50	○
比較例1-6	比較調製例2-6	PCzEHA : SEPTON4033 =50:50	○

表1中、PMMAは、ポリメチルメタクリル酸を表す。PStはポリスチレンを表す。PHStは、ポリヒドロキシスチレンを表す。

[0261] [5] 剥離性試験

[5-1] 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100mmのシリコンウエハー（厚さ：770 μ m）に、調製例2-1で得られた剥離剤組成物をスピコートで塗布し、200℃で5分間加熱することにより、シリコンウエハー上に積層体中の剥離剤層の最終的な厚さが約1500nmとなるように剥離剤層を形成した。その後、剥離剤層が形成されたシリコンウエハー上に調製

例3で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、積層体中の接着剤層の最終的な厚さが約60 μm となるように接着剤塗布層を形成した。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して100mmガラスウエハー（厚さ：500 μm ）とを、接着剤塗布層及び剥離剤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10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、貼り合わせは、温度23℃、減圧度1,000Paで行った。

[0262] [実施例2-2～2-6及び比較例2-1、2-2]

調製例2-1で得られた剥離剤組成物の代わりに、調製例2-2～2-6及び比較調製例2-5、2-6で得られた剥離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。

[0263] [5-2] 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剤層に120mJ/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。剥離性の評価は支持基板を持ち上げることでより負荷なく剥離することができた場合を「○」、剥離に負荷がかかった場合を「×」とした。結果を表2に示した。

なお、デバイス側のウエハーとして、高さ30～40 μm のバンプを有するデバイスウエハーを用いた場合でも、同様の剥離性が得られた。

[表2]

	剥離剤層に用いた組成物	剥離性
実施例2-1	調製例2-1	○
実施例2-2	調製例2-2	○
実施例2-3	調製例2-3	○
実施例2-4	調製例2-4	○
実施例2-5	調製例2-5	○
実施例2-6	調製例2-6	○
比較例2-1	比較調製例2-5	○
比較例2-2	比較調製例2-6	×

[0264] [6] 洗浄性試験

[実施例3-1～3-6及び比較例3-1]

実施例2-1～2-6及び比較例2-1で得られたレーザー剥離後のデバイス側のウェハー（半導体基板）を4cm角のチップに切り出し、直径9cmのステンレスシャーレに入れ、調製例4で得られた洗浄剤組成物7mLを添加して蓋をした後、攪拌機Hに載せて、23℃で5分間攪拌及び洗浄した。

洗浄後、チップを取り出し、イソプロパノール及び純水で洗浄し、120℃で1分間乾燥した。その後、デバイスウェハー上に接着剤組成物または剥離剤組成物の残渣が確認されなかった場合を「○」、確認された場合を「×」とした。結果を表3に示した。

なお、デバイス側のウェハーとして、高さ30～40μmの bumps を有するデバイスウェハーを用いた場合でも、同様の洗浄性が得られた。

[0265]

[表3]

	剥離剤層に用いた組成物	洗浄性
実施例3-1	調製例2-1	○
実施例3-2	調製例2-2	○
実施例3-3	調製例2-3	○
実施例3-4	調製例2-4	○
実施例3-5	調製例2-5	○
実施例3-6	調製例2-6	○
比較例3-1	比較調製例2-5	×

符号の説明

- [0266]
- 1

半導体基板
- 1 a

バンプ
- 2

剥離剤層
- 3

接着剤層
- 3 a

接着剤塗布層
- 4

支持基板
- 2 1

半導体チップ基板
- 2 2

接着剤層
- 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 7

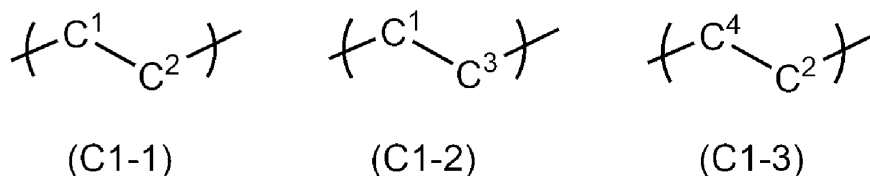
接着性能を有する剥離剤層
- 2 8

配線層

請求の範囲

- [請求項1] 光照射剥離用の剥離剤組成物であって、
ノボラック樹脂と、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーと、溶媒とを含有する、剥離剤組成物。
- [請求項2] 前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーが、炭素数4～20の（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位を含む、請求項1に記載の剥離剤組成物。
- [請求項3] 前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーが、メタクリル酸メチルに由来する繰り返し単位を含む、請求項1に記載の剥離剤組成物。
- [請求項4] 前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーが、ポリメチルメタクリレートを含む、請求項1に記載の剥離剤組成物。
- [請求項5] 前記ノボラック樹脂が、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、請求項1に記載の剥離剤組成物。

[化1]

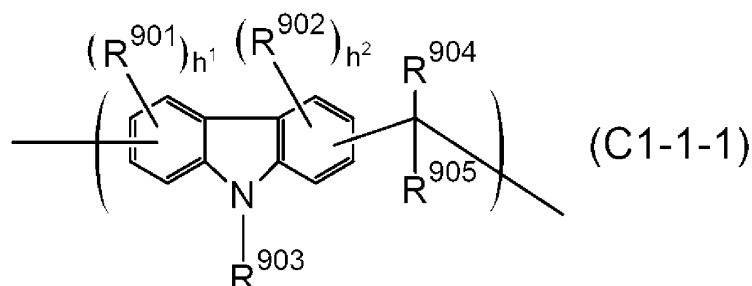


（式中、C¹は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、C²は、第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する、第3級炭素原子又は第4級炭素原子を含む基を表すか又はメチレン基を表し、C³は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基を表す。）

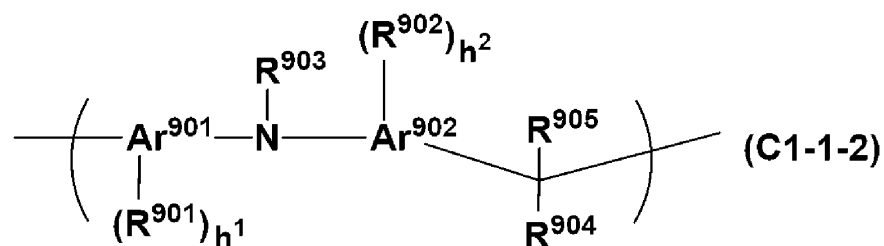
- [請求項6] 前記ノボラック樹脂が、前記式（C1-1）で表される構造単位と

して、下記式（C 1－1－1）で表される構造単位及び下記式（C 1－1－2）で表される構造単位の少なくともいずれかを含む、請求項 5 に記載の剥離剤組成物。

[化2]



[化3]



（式（C 1－1－1）及び式（C 1－1－2）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。

Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、芳香族環を表す。

h^1 及び h^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。）

[請求項7] 前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの含有量が、前記ノボラック樹脂と前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとの合計に対して、35質量%以上である、請求項1に記載の剥離剤組成物。

[請求項8] 半導体基板又は電子デバイス層と、
光透過性の支持基板と、
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、剥離剤層とを有し、
前記剥離剤層が、請求項1から7のいずれかに記載の剥離剤組成物から形成された剥離剤層である、積層体。

[請求項9] 前記剥離剤層の厚さが、 $0.5\mu m \sim 10\mu m$ である、請求項8に記載の剥離剤組成物。

[請求項10] 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、接着剤層を有する、請求項8に記載の積層体。

[請求項11] 前記剥離剤層が前記半導体基板と接する、請求項8に記載の積層体。

[請求項12] 前記半導体基板の前記支持基板側の表面が、バンプを有する、請求項8に記載の積層体。

[請求項13] 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8に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第5A工程、又は請求項8に記載の積層体の前記電子デバイス層が加工される第5B工程と、
前記第5A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6A工程、又は前記第5B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6B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。

[請求項14] 前記第6 A 工程又は第6 B 工程が、前記積層体に対して、前記支持基板側からレーザーを照射する工程を含む、請求項13に記載の加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。