

明 細 書

発明の名称： 積層体及び剥離剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、積層体及び剥離剤組成物に関する。

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ーは、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ー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ーを積層する。

[0003] 薄化前の半導体ウエハー（ここでは単にウエハーとも呼ぶ）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ーは、切断されたり変形したりすることがあり、そのようなことが生じない様に、容易に取り外される。しかし、半導体ウエハー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の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、特許文献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、レーザー照射による剥離に関わる新たな技術は、常に求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-64040号公報

特許文献2：特開2012-106486号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、支持基板と半導体基板との接合時、半導体基板の裏面の加工時、部品実装時等における耐熱性に優れ、支持基板や半導体基板の剥離の際に光照射をすることで容易に剥離可能な剥離層を備える積層体及びそのような剥離層として好適な膜を与える剥離剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが、上記課題を解決するために種々検討した結果、半導体基板からなる第1基体と、光透過性の支持基板からなる第2基体と、上記第1基体と上記第2基体との間に、接着層及び剥離層とを備える積層体の上記剥離層として、所定の多核フェノール誘導体と、架橋剤と、酸発生剤及び酸の少なくともいずれか一方とを含む剥離剤組成物から得られる膜を用いることで、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、

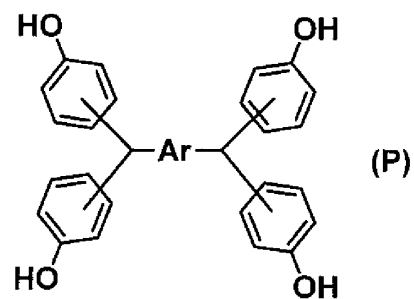
1. 半導体基板からなる第1基体と、

光透過性の支持基板からなる第2基体と、

上記第1基体と上記第2基体との間に、接着層及び剥離層とを備え、

上記剥離層が、式(P)で表される多核フェノール誘導体と、架橋剤と、酸発生剤及び酸の少なくともいずれか一方とを含む剥離剤組成物から得られる膜であることを特徴とする積層体、

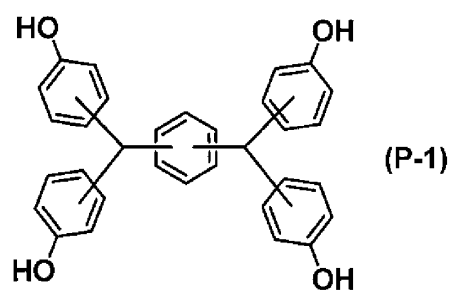
[化1]



(式中、A rは、アリーレン基を表す。)

2. 上記多核フェノール誘導体が、式 (P-1) で表される 1 の積層体、

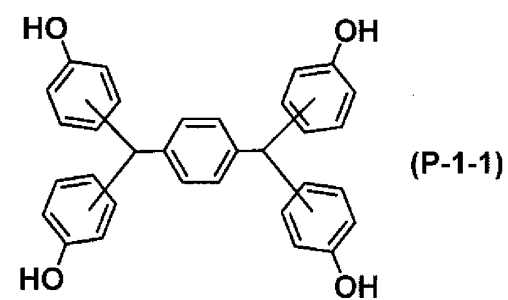
[化2]



3. 上記多核フェノール誘導体が、式 (P-1-1) で表される 2 の積層体

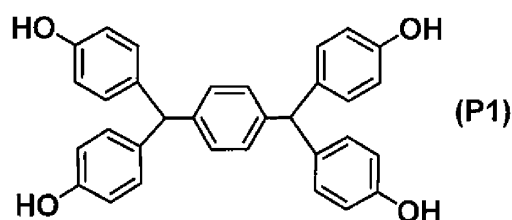
、

[化3]



4. 上記多核フェノール誘導体が、式 (P 1) で表される 3 の積層体、

[化4]



5. 上記架橋剤が、架橋形成基を有するフェノール系架橋剤、架橋形成基を有するメラミン系架橋剤、架橋形成基を有する尿素系架橋剤及び架橋形成基を有するチオ尿素系架橋剤から選ばれる少なくとも1種を含む、1～4のいずれかの積層体、

6. 上記架橋剤が、架橋形成基を有するフェノール系架橋剤を含む5の積層体、

7. 上記剥離剤組成物が、酸を含む1～6のいずれかの積層体、

8. 上記酸が、アリールスルホン酸、アリールスルホン酸の塩、アリールカルボン酸、アリールカルボン酸塩、鎖状又は環状アルキルスルホン酸、鎖状又は環状アルキルスルホン酸の塩、鎖状又は環状アルキルカルボン酸及び鎖状又は環状アルキルカルボン酸から選択される少なくとも1種を含む7の積層体、

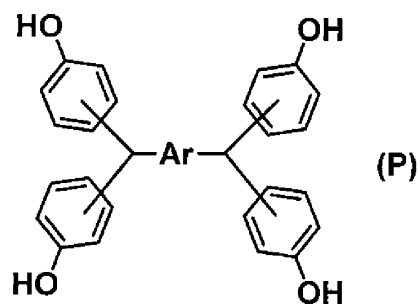
9. 上記接着層が、シリコーン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分(S)を含む接着剤組成物を用いて得られた膜であることを特徴とする1～8のいずれかの積層体、

10. 上記接着剤成分(S)が、シリコーン系接着剤を含む9の積層体、

11. 上記シリコーン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリシロキサン成分(A)を含む10の積層体、

12. 式(P)で表される多核フェノール誘導体と、架橋剤と、酸発生剤及び酸の少なくともいずれか一方とを含む剥離剤組成物、

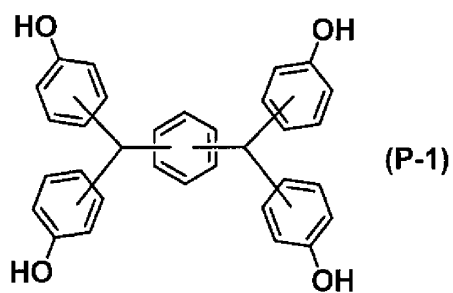
[化5]



(式中、A rは、アリーレン基を表す。)

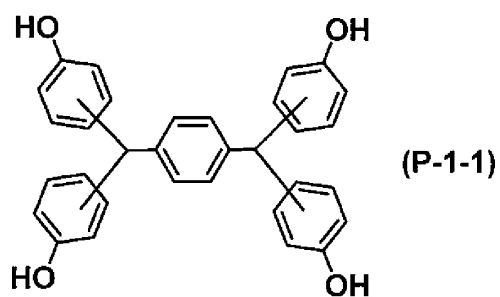
13. 上記多核フェノール誘導体が、式 (P-1) で表される12の剥離剤組成物、

[化6]



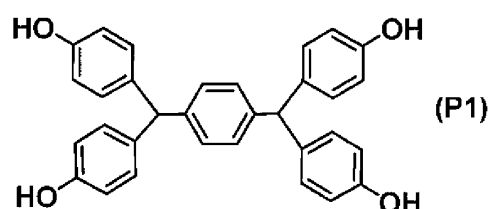
14. 上記多核フェノール誘導体が、式 (P-1-1) で表される13の剥離剤組成物、

[化7]



１５．上記多核フェノール誘導体が、式（Ｐ１）で表される１４の剥離剤組成物、

[化８]



１６．上記架橋剤が、架橋形成基を有するフェノール系架橋剤、架橋形成基を有するメラミン系架橋剤、架橋形成基を有する尿素系架橋剤及び架橋形成基を有するチオ尿素系架橋剤から選ばれる少なくとも１種を含む、１２～１５のいずれかの剥離剤組成物、

１７．上記架橋剤が、架橋形成基を有するフェノール系架橋剤を含む１２～１６のいずれかの剥離剤組成物、

１８．上記剥離剤組成物が、酸を含む１２～１７のいずれかの剥離剤組成物、

１９．上記酸が、アリールスルホン酸、アリールスルホン酸の塩、アリールカルボン酸、アリールカルボン酸塩、鎖状又は環状アルキルスルホン酸、鎖状又は環状アルキルスルホン酸の塩、鎖状又は環状アルキルカルボン酸及び鎖状又は環状アルキルカルボン酸から選択される少なくとも１種を含む１８の剥離剤組成物、

２０．半導体基板からなる第１基体と、光透過性の支持基板からなる第２基体と、上記第１基体と上記第２基体との間に、接着層及び剥離層とを備える積層体の上記剥離層を形成するために用いられる１２～１９のいずれかの剥離剤組成物を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の積層体は、半導体基板からなる第１基体と、光透過性の支持基板

からなる第2基体と、上記第1基体と上記第2基体との間に、接着層及び剥離層とを備え、上記剥離層が所定の多核フェノール誘導体と、架橋剤と、酸発生剤及び酸の少なくともいずれか一方とを含む剥離剤組成物から得られる膜であり、上記第2基体側から光を照射することで、光を受けた当該剥離層が剥離能を発揮し、その結果、上記第1基体及び上記接着層から、上記第2基体を容易に分離することができる。このように容易に分離できる理由は、第2基体を介して照射される光を剥離層が吸収し、分解又は変質するためと推察される。このような分解又は変質によって、剥離層と接着層との界面、剥離層と支持基板との界面又は剥離層の内部で、剥離層の分離が生じるものと考えられる。

このような特徴を有する本発明の積層体を用いることで、例えば、第1基体であるウエハーの裏面を加工した後に第2基体である支持基板から加工されたウエハーを分離する際に、第2基体側からレーザーを照射することで、当該加工されたウエハーを容易に分離できるため、ウエハーに対する機械的な応力を回避でき、その結果、ウエハーの反り、変形等のダメージを回避できる。更に、本発明の積層体が備える剥離層は、剥離層が剥離能を発揮する際に悪影響を引き起こす顕著なガスの発生や大きな発熱もなく、半導体基板からなる第1基体への影響も低減されている。従って、本発明の積層体を用いることで、より信頼性の高い半導体素子の製造を期待することができる。

[0010] 本発明の剥離剤組成物は、架橋剤と、酸発生剤及び酸の少なくともいずれか一方とともに、有機溶媒への優れた溶解性を示す所定の多核フェノール誘導体を含み、当該組成物から得られる膜が、良好に光を吸収する。それ故、本発明の剥離剤組成物から得られる膜を剥離層として、接着層とともに、半導体基板からなる第1基体と光透過性の支持基板からなる第2基体との間に設けることで、支持基板や半導体基板等の被加工体に剥離のための過度な荷重をかけずにレーザー照射等の光照射で支持基板から半導体基板等を剥離できる積層体を得ることができる。

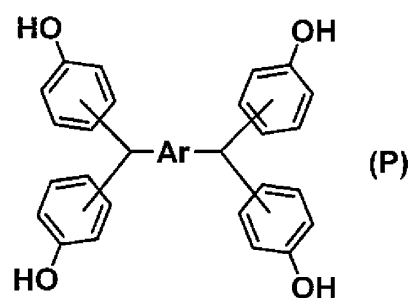
更に、本発明の剥離剤組成物は、経時に伴う変色又は着色が抑制されてお

り、保存安定性に優れる。それ故、例えば、これまで以上の量の剥離剤組成物を作り置くことが可能となり、その結果、製造設備の効率的な使用が可能となるため、当該剥離剤組成物自体の製造コストやこれを用いて製造される半導体素子のコストの低減が期待される。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の積層体は、半導体基板からなる第1基体と、光透過性の支持基板からなる第2基体と、上記第1基体と上記第2基体との間に、接着層及び剥離層とを備え、上記剥離層が、式(P)で表される多核フェノール誘導体と、架橋剤と、酸発生剤及び酸の少なくともいずれか一方とを含む剥離剤組成物から得られる膜である。

[0012] [化9]



(式中、Arは、炭素数6～60のアリーレン基を表す。)

[0013] 半導体基板からなる第1基体は、例えば、ウエハーであり、その具体例としては、直径300mm、厚さ770μm程度のガラスウエハーやシリコンウエハーが挙げられるが、これらに限定されない。

[0014] 支持基板からなる第2基体は、第1基体をサポートするために接合される支持体(キャリア)であり、光透過性を有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、直径300mm、厚さ700μm程度のガラスウエハーを挙げることができるが、これに限定されない。

光透過性の支持基板の透過率は、通常50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、より一層好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。

典型的には、光透過性の支持基板は、レーザーを透過する基板であり、そのようなレーザーの波長は、通常190nm～600nmであるが、その下限値は、ある態様においては250nm、その他の態様においては300nmであり、その上限値は、ある態様においては580nm、その他の態様においては560nmである。本発明の積層体は、波長が308nm、343nm、355nm又は532nmのレーザーによって、好適に剥離し得る。

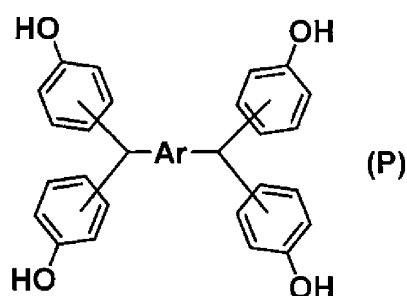
[0015] 好ましい一態様においては、本発明の積層体は、半導体基板からなる第1基体と、光透過性の支持基板からなる第2基体と、第1基体と第2基体との間に、第1基体に接するように設けられた接着層と、第2基体及び接着層に接するように設けられた剥離層とを備えるものである。

[0016] 本発明の積層体は、光透過性の第2基体側から、例えばレーザーを剥離層に対して照射することにより、剥離のための過度な荷重をかけることなく剥離可能なものである。ここで、剥離可能とは他の箇所よりも接着強度が低く、すなわち剥離性に優れ、剥離しやすいことを意味するが、本発明の積層体の備える剥離層は、例えばレーザーの照射により、照射前より接着強度が低下するものである。すなわち、本発明の積層体においては、例えば、ウエハーからなる第1基体が、レーザーを透過する支持基板からなる第2基体に当該ウエハーに薄化等の加工が施されている間は接着層及び剥離層を介して好適に支持されており、加工が終わった後は、第2基体側からレーザーを照射することで、第2基体を透過したレーザーが剥離層に吸収され、剥離層と接着層との界面、剥離層と支持体との界面又は剥離層の内部で、剥離層の分離が生じ、その結果、剥離のための過度な荷重をかけることなく、好適な剥離を実現できる。

[0017] 上述の通り、本発明の積層体が備える剥離層は、式(P)で表される多核フェノール誘導体と、架橋剤と、酸発生剤及び酸の少なくともいずれか一方とを含む剥離剤組成物から得られる膜である。

[0018]

[化10]



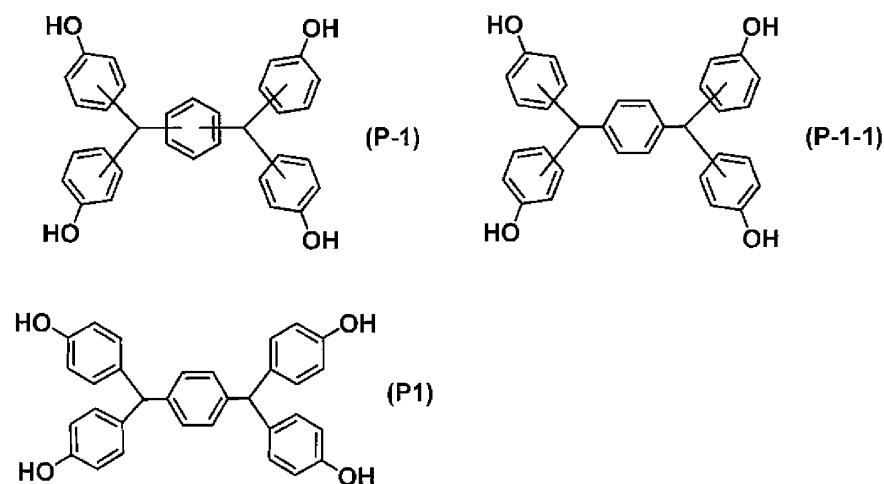
[0019] 式中、Arは、アリーレン基を表し、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常6～60であり、均一性に優れる剥離剤組成物を調製し、より平坦性の高い剥離層を再現性よく得る観点から、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは18以下、更に好ましくは12以下である。

[0020] 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。

[0021] 良好な剥離性を示す剥離層とし、支持基板が良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、式(P)で表される多核フェノール誘導体は、好ましくは式(P-1)で表される多核フェノール誘導体であり、より好ましく

は式（P-1-1）で表される多核フェノール誘導体であり、より一層好ましくは式（P1）で表される多核フェノール誘導体である。

[0022] [化11]



[0023] 上記剥離剤組成物は、架橋剤を含む。

このような架橋剤の具体例としては、上記多環フェノール誘導体と架橋をすることができる限り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。

上記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。

上記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。

[0024] 架橋形成基を有するフェノール系架橋剤とは、芳香環に結合した架橋形成基を有し、且つ、フェノール性水酸基及びフェノール性水酸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水酸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環とフェノール性水酸基及び／又はフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香環はいずれも、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。

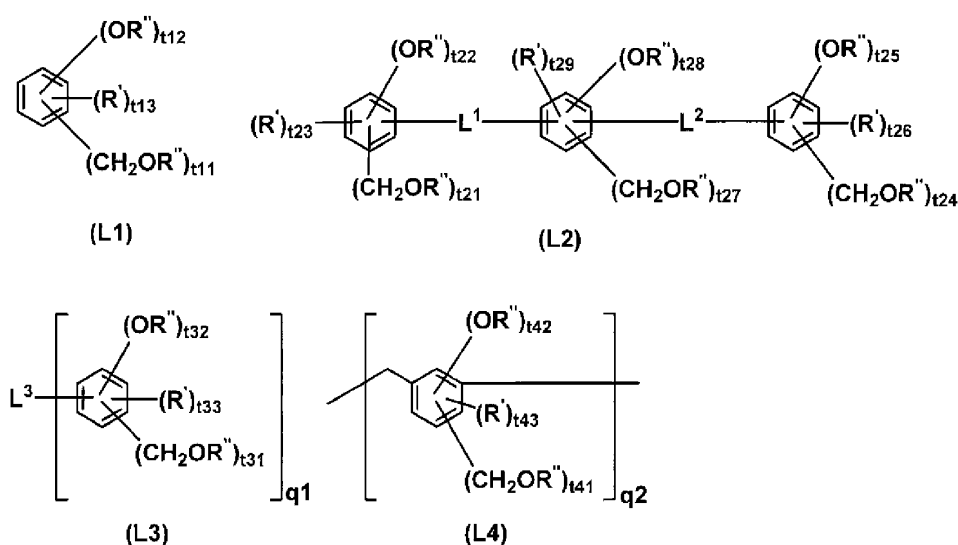
フェノール系架橋剤の分子内に芳香環が複数存在する場合、架橋形成基とフェノール性水酸基及びフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基とは、分子内の同じ芳香環に結合していてもよく、異なる芳香環に結合していてもよい。

架橋形成基やフェノール性水酸基及びフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香環は、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。

[0025] 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。

[0026]

[化12]

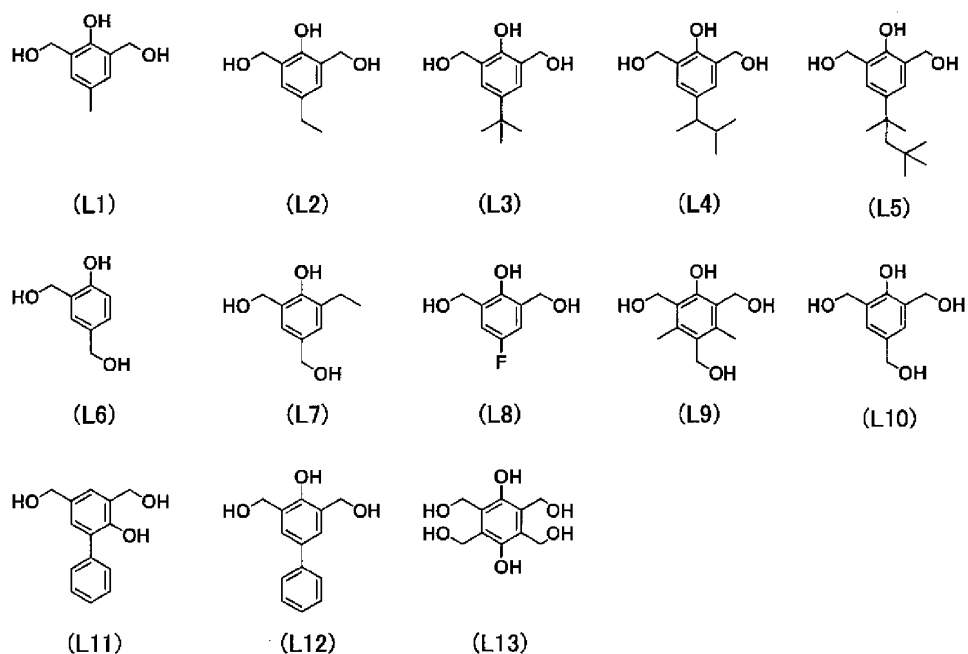


[0027] 各式中、各 R' は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各 R'' は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン-2, 2-ジイル基を表し、 L^3 は、 q_1 に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン-2, 2-ジイル基、メタントリイル基又はエタン-1, 1-トリイル基を表し、 t_{11} 、 t_{12} 及び t_{13} は、 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 $1 \leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 、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 $t_{24} + t_{25} + t_{26} \leq 4$ 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、上記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。

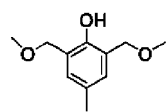
[0028] 以下、式(L1)～(L4)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業(株)や本州化学工業(株)の製品として入手することもできる。

[0029] [化13]

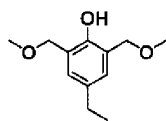


[0030]

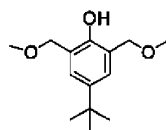
[化14]



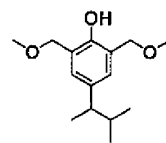
(L1M)



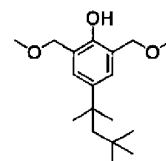
(L2M)



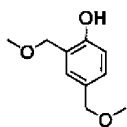
(L3M)



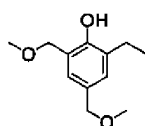
(L4M)



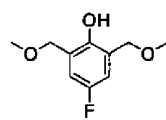
(L5M)



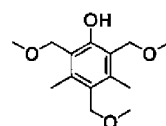
(L6M)



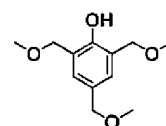
(L7M)



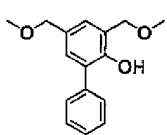
(L8M)



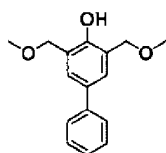
(L9M)



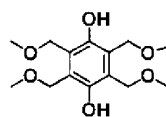
(L10M)



(L11M)



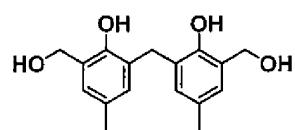
(L12M)



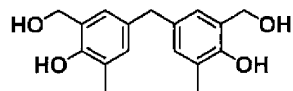
(L13M)

[0031]

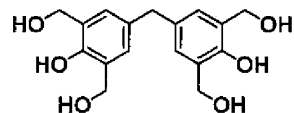
[化15]



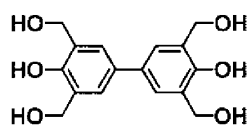
(L14)



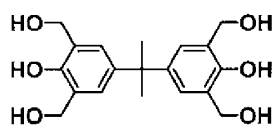
(L15)



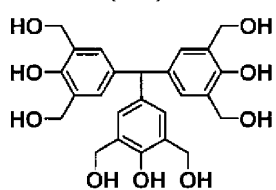
(L16)



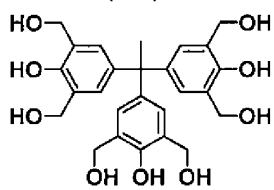
(L17)



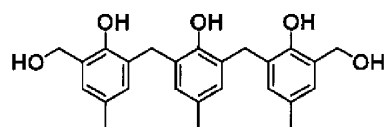
(L18)



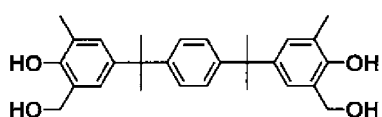
(L19)



(L20)



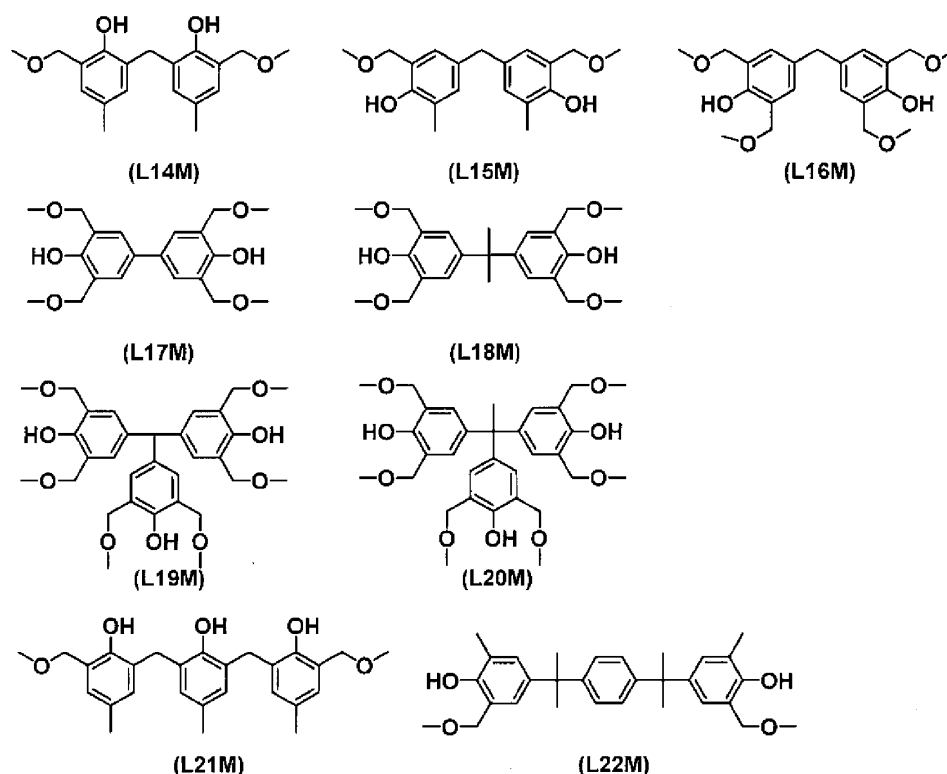
(L21)



(L22)

[0032]

[化16]



[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 上記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、膜構成成分に対して、通常0.001～80質量%であり、好適な硬化を実現し、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、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、より一層好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上であり、好ましくは50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20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0037] 上記剥離剤組成物に含まれる架橋剤は、架橋剤同士による自己縮合による

架橋反応をし得るが、当該組成物に含まれる多環フェノール誘導体と架橋反応をし、最終的に硬化膜を構成する。

[0038] 上記剥離剤組成物は、酸発生剤及び酸の少なくともいずれか一方を含む。酸発生剤及び酸は、架橋反応を促進し、好適な硬化膜を再現性よく得ることに寄与する。

[0039] 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。

[0040] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホニイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 上記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、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質量％～5質量％であり、好適な硬化を実現し、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、好ましくは0.1質量％以上、より好ましくは0.5質量％以上、より一層好ましくは1.0質量％以上であり、好ましくは30質量％以下、より好ましくは20質量％以下、より一層好ましくは10質量％以下である。

- [0046] 上記剥離剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよい。このような溶媒としては、例えば、多核フェノール誘導体などの成分を良好に溶解できる高溶解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種以上組み合わせ用いることができる。
- [0047] 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。
- [0048] 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。

[0049] 上記剥離剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体の９９質量％以下である。

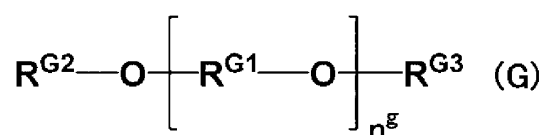
[0050] 上記剥離剤組成物の粘度及び表面張力は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる有機溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで適宜調整される。

[0051] 好ましい態様においては、上記剥離剤組成物は、溶媒を含む。その量は、組成物全体に対して、８０～９９質量％であり、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１～２０質量％である。

[0052] 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、均一性の高い薄膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、上記剥離剤組成物は、グリコール系溶媒を含む。なお、ここでいう「グリコール系溶媒」とは、グリコール類、グリコールモノエーテル類、グリコールジエーテル類、グリコールモノエステル類、グリコールジエステル類及びグリコールエステルエーテル類の総称である。

[0053] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式（Ｇ）で表される。

[0054] [化17]



[0055] 式 (G) 中、 R^{G1} は、それぞれ独立して、炭素数 2～4 の直鎖状又は分岐状アルキレン基を表し、 R^{G2} 及び R^{G3} は、それぞれ独立し、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1～8 のアルキル基、又はアルキル部が炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状アルキル基であるアルキルアシル基を表し、 n^g は、1～6 の整数である。

[0056] 炭素数 2～4 の直鎖状又は分岐状アルキレン基の具体例としては、エチレン基、トリメチレン基、1-メチルエチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、等が挙げられるが、これらに限定されない。

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

[0057] 直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1～8 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 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。

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、均一性の高い薄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。

[0058] アルキル部が炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状アルキル基であるアルキルアシル基における炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状アルキル基の具体例としては、上述の具体例と同じものが挙げられる。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い薄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。

[0059] 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、均一性の高い薄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。

[0060] 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、均一性の高い薄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 の直鎖状又は分岐状アルキル基であるアルキルアシル基である。

[0061] 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、均一性の高い薄膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、グリコール系溶媒の含有量は、上記剥離剤組成物に含まれる溶媒に対して、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上、より一層好ましくは 80 質量%以上、更に好ましくは 90 質量%以上、更に一層好ましくは 95 質量%以上である。

[0062] 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、均一性の高い薄膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、上記剥離剤組成物においては、膜構成成分は、溶媒に均一に分散又は溶解しており、好ましくは溶解している。

[0063] 上記剥離剤組成物は、式（P）で表される多核フェノール誘導体と、架橋剤と、酸発生剤及び／又は酸と、用いる場合には溶媒とを混合することで製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく剥離剤組成物を製造できる方法の一例としては、式（P）で表される多核フェノール誘導体、架橋剤並びに酸発生剤及び／又は酸を一度に溶媒に溶解させる方法や、式（P）で表される多核フェノール誘導体、架橋剤並びに酸発生剤及び／又は酸の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に別途溶解させ、得られた各溶液を混合する方法が挙げられるが、これらに限定されない。なお、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、サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0064] 本発明の積層体が備える剥離層の厚さは、通常10nm～10μmである。

[0065] 上記説明した剥離剤組成物も、本発明の対象であり、関連する諸条件（好適な条件、製造条件等）は、上述の通りである。本発明の剥離剤組成物を用いることで、例えば半導体素子の製造に用いることができる剥離層に好適な膜を再現性よく製造することができる。

[0066] 本発明の積層体が備える接着層は、例えば、接着剤成分（S）を含む接着剤組成物から得られる膜とすることができる。

このような接着剤成分（S）は、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、シリコーン系接着剤、アクリル樹脂

系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、ウエハー等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後は好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れることから、接着剤成分（S）としては、シリコン系接着剤が好ましい。

[0067] 好ましい一態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分として、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含み、より好ましい一例においては、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q単位）、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）及び $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むポリシロキサン（A1）と、白金族金属系触媒（A2）とを含み、上記ポリシロキサン（A1）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q'単位）、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M'単位）、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D'単位）及び $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T'単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a1）と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q''単位）、 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M''単位）、 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D''単位）及び $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T''単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M''単位、D''単位及びT''単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a2）とを含む。

[0068] $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。

[0069] $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基又はアルケニル基を表すが、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ の少なくとも1つは、アルケニル基である。

[0070] $R^{1''} \sim R^{6''}$ 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、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。

[0071] 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。

[0072] 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、*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。

中でも、メチル基が好ましい。

[0073] 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-

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

[0074] 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。

[0075] 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-メチルー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-メチルー1-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチルー1-プロペニル基、1-メチルー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-メチルー1-ブテニル基、1-メチルー2-ブテニル基、1-メチルー3-ブテニル基、

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-ブ

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

中でも、エテニル基、2-プロペニル基が好ましい。

[0076] 上述の通り、ポリシロキサン (A 1) は、ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) を含むが、ポリオルガノシロキサン (a 1) に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれる水素原子 (S i-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。

[0077] ポリオルガノシロキサン (a 1) は、Q' 単位、M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 1) としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] ポリオルガノシロキサン（a 2）は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン（a 2）としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0081] 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。

[0082] ポリオルガノシロキサン（a 1）は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'} ～ R^{6'} で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは0.1モル%～50.0モル%、より好ましくは0.5モル%～30.0モル%であり、残りのR^{1'} ～ R^{6'} はアルキル基とすることができる。

[0083] ポリオルガノシロキサン（a 2）は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1''} ～ R^{6''} で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは0.1モル%～50.0モル%、より好ましくは10.0モル%～40.0モル%であり、残りのR^{1''} ～ R^{6''} はアルキル基とすることができる。

[0084] ポリシロキサン（A 1）は、ポリオルガノシロキサン（a 1）とポリオル

ガノシロキサン（a 2）とを含むものであるが、本発明の好ましい一態様においては、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。

[0085] 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）の重量平均分子量は、それぞれ、通常500~1,000,000であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは5,000~50,000である。

なお、本発明における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）製TSKgel SuperMulti poreHZ-N, TSKgel SuperMulti poreHZ-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。

[0086] ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の粘度は、それぞれ、通常10~1,000,000（mPa・s）であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは50~1,000（mPa・s）である。なお、本発明における粘度は、25℃においてE型回転粘度計で測定した値である。

[0087] 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。

[0088] 本発明の好ましい一態様においては、接着剤成分（S）は、上述のポリシロキサン（A 1）とともに、白金族金属系触媒（A 2）を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン（a 1）のアル

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

[0089] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

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

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

[0090] 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、ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から10000.0ppm以下である。

[0091] 本発明で用いる接着剤組成物は、剥離剤成分（B）を含んでいてもよい。このような剥離剤成分（B）を、本発明で用いる接着剤組成物に含めることで、得られる接着層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。

このような剥離剤成分（B）として、典型的には、ポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ変性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。

- [0092] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの複素粘度は、特に限定されるものではなく、剥離性と接着性との優れる接着層を再現性よく得る観点から、通常100～10000（Pa・s）である。本発明において、特に剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの複素粘度については、25℃でレオメータを用いて測定した値を意味する。このような複素粘度は、例えば、アントンパール（株）製レオメータMCR-302を用いて測定することができる。
- [0093] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0094] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常100000～2000000であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは200000～1200000、より好ましくは300000～900000であり、その分散度は、通常1.0～10.0であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは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、上述の方法で測定することができる。
- [0095] 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、 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 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。
- [0096] 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、エポキシ変性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。

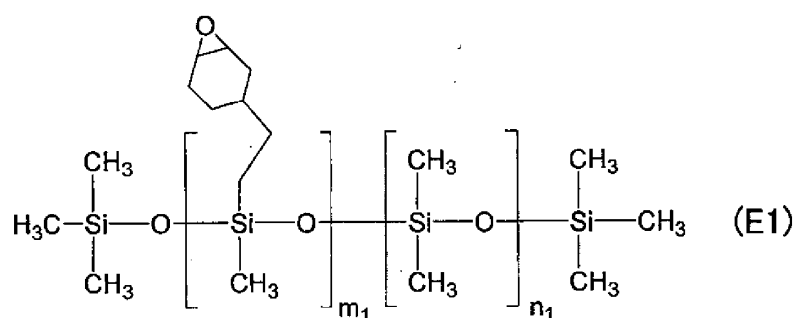
[0097] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（D¹⁰単位）を含むものであるが、D¹⁰単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

本発明の好ましい一態様においては、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。

[0098] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましく、その重量平均分子量は、通常1,500～500,000であるが、接着剤中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

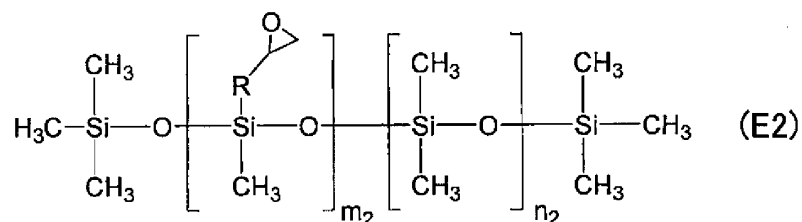
[0099] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（E1）～（E3）で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0100] [化18]



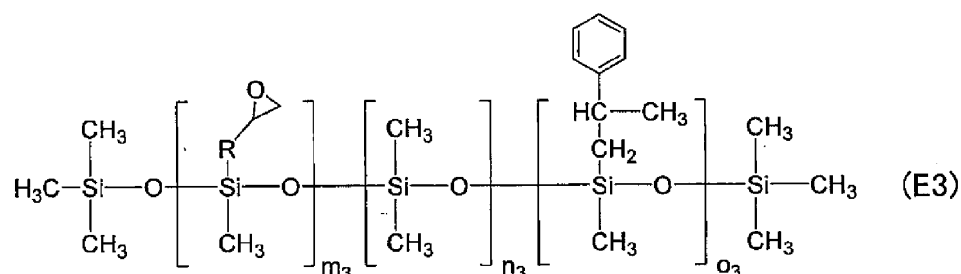
（ m_1 及び n_1 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0101] [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。)

[0102] [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。)

[0103] 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)、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。

[0104] 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。

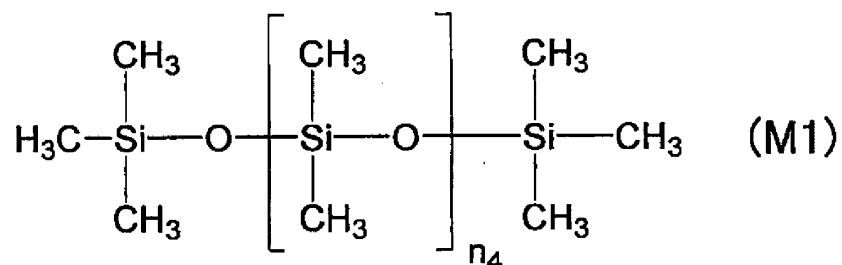
[0105] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（ D^{200} 単位又は D^{20} 単位）を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

[0106] 本発明のある一態様においては、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。

[0107] 本発明の好ましい一態様においては、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。

[0108] 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。

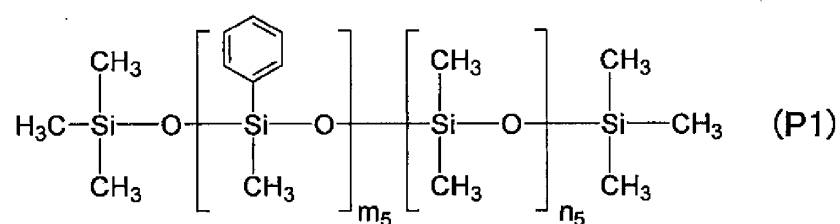
[0109] [化21]



（ n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

- [0110] 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。
- [0111] 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。
- [0112] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものであるが、 D^{30} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。
- [0113] 本発明の好ましい一態様においては、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。
- [0114] 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 (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。

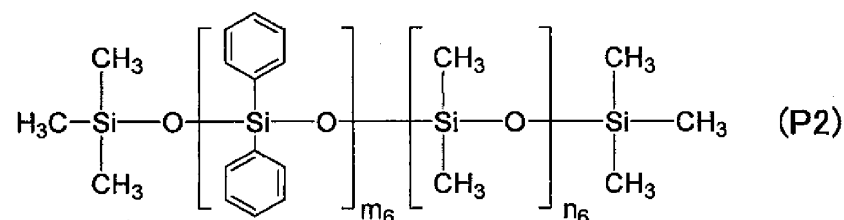
[0115] [化22]



(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。)

[0116]

[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。)

[0117] 好ましい一態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）とともに、剥離剤成分（B）を含み、好ましい態様においては、剥離剤成分（B）として、ポリオルガノシロキサンを含む。

[0118] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）とを、任意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分（S）と成分（B）との比率は、質量比で、好ましくは99.995 : 0.005 ~ 30 : 70、より好ましくは99.9 : 0.1 ~ 75 : 25である。

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

[0119] 本発明で用いる接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0120] より具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メントン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、1種単独で又

は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0121] 本発明で用いる接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体に対して、10～90質量%程度の範囲である。

[0122] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、25℃で、通常500～20,000 mPa・s、好ましくは1,000～5,000 mPa・sである。本発明の接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる有機溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

[0123] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分(S)と、用いる場合には剥離剤成分(B)及び溶媒とを混合することで製造できる。

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

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

[0124] 本発明の積層体が備える接着層の厚さは、通常5～500 μmであるが、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μm以上、より好ましくは20 μm以上、より一層好ましくは30 μm以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μm以下、より好ましくは150 μm以下、より一層好ましくは120 μm以下、更に好ましくは70 μm以下である。

[0125] 本発明の積層体は、例えば、第1基体の表面に接着剤組成物を塗布し、それを加熱して接着剤塗布層を形成する第1工程と、第2基体の表面に剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して剥離剤塗布層を形成する第2工程と、第1基体の接着剤塗布層と、第2基体の剥離剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、上記第1基体及び上記第2基体の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、積層体とする第3工程と、を含む方法で、製造することができる。

ここで、接着剤組成物を第1基体に、剥離剤組成物を第2基体にそれぞれ塗布し、加熱してもよいが、本発明の効果が損なわれない限り、いずれか一方の基体に、接着剤組成物及び剥離剤組成物の塗布及び加熱をそれぞれ順次行ってもよく、この際の塗布の順序も任意であるが、本発明においては、第2基体を良好に分離できる積層体を再現性よく得る観点から、第1基体の表面に接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成し、第2基体の表面に剥離剤組成物を塗布して剥離剤塗布層を形成する態様が好ましい。

[0126] より具体的には、接着剤組成物又は剥離剤組成物を、第1基体であるウエハーの回路面又は第2基体である支持体の表面に塗布して加熱して、それぞれ接着剤塗布層又は剥離剤塗布層を形成し、ウエハーの回路面と支持体の表面とを2つの塗布層が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、上記第1基体及び上記第2基体の厚さ方向の荷重をかけて2つの層を密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、積層体を製造することができる。

[0127] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピコート法である。なお、別途スピコート法などで塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を貼付する方法を採用してもよく、これも塗布又は塗布膜という。

[0128] 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、所望の接着層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常80℃～150℃、その加熱時間は、通常30秒～5分である。

- [0129] 塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、架橋剤、酸発生剤や酸等の種類や量、溶媒が含まれるか否か、所望の剥離層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な硬化を再現性よく実現する観点から、120℃以上であり、過度の硬化を防ぐ観点から、400℃以下であり、その加熱時間は通常1分～10分である。
- [0130] 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。
- [0131] 接着剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、通常5～500μm程度であり、最終的に、上述の接着層の厚さの範囲となるように適宜定められる。
- [0132] 剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、通常10nm～10μm程度であり、最終的に、上述の剥離層の厚さの範囲となるように適宜定められる。
- [0133] 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、第1基体及び第2基体の厚さ方向の荷重をかけて2つの層を密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、本発明の積層体を得ることができる。なお、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類、剥離剤組成物の具体的組成、両組成物から得られる膜の相性、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で決定される。
- [0134] 加熱処理は、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤塗布層との好適に貼り合せを実現する観点、剥離剤塗布層の好適な硬化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（S）の過度の硬化や不要な変質を抑制・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、接着能を確実に発現させる観点から、通常30秒以上、好ましくは1分以上であるが、接着層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常10分以下、好ましくは5分以下である。
- [0135] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤塗布層を10Pa～1

0, 000 Paの気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。

[0136] 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、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤塗布層は、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。

[0137] 上記第1基体及び上記第2基体の厚さ方向の荷重は、上記第1基体及び上記第2基体とそれらの間の2つの層に悪影響を及ぼさず、且つこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常10～1000 Nの範囲内である。

[0138] 後加熱温度は、十分な硬化速度を得る観点から、好ましくは120℃以上であり、基板や接着剤の変質を防ぐ観点から、好ましくは260℃以下である。加熱時間は、積層体を構成する基体及び層の好適な接合を実現する観点から、通常1分以上であり、好ましくは5分以上であり、過度の加熱による接着層や剥離層への悪影響等を回避する観点から、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。

なお、後加熱処理の一つの目的は、接着剤成分(S)をより好適に硬化させることである。

[0139] 本発明の剥離方法は、本発明の積層体の第2基体側から剥離層に光を照射し、第2基体を第1基体及び接着層から分離するものである。本発明の積層体においては第1基体と光を透過する第2基体とが接着層及び光を吸収する剥離層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、第2基体側から例えばレーザーを照射した際、剥離層がレーザーの照射を受けると、上述の通りにその剥離能が発揮され、第2基体と、第1基体及び接着層とを容易に分離できる。通常、剥離は、本発明の積層体を製造し、それに所定の加工等が行われた後に、実施される。

[0140] ここで、加工とは、例えば、ウエハーの回路面の反対側の加工であり、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。その後、シリコン貫

通電極（TSV）等の形成を行い、その後に支持体から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、3次元実装化される。また、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。ウエハーの薄化とTSVプロセスには支持体に接着された状態で250～350℃の熱が負荷されるが、本発明の積層体は、接着層を含め、その負荷に対する。

また、加工は上述した加工に限定されず、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体と仮接着した場合の半導体部品の実装プロセスの実施なども加工に含まれる。

[0141] 例えば、直径300mm、厚さ770μm程度のウエハーは、表面の回路面とは反対の裏面を研磨して、厚さ10μm～100μm程度まで薄化することができる。

[0142] なお、レーザーの照射は、必ずしも接着層の全領域に対してなされる必要はない。レーザー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、接着層全体としての接着強度が十分に低下していれば、わずかな外力を加えて第2基体を例えば引き上げることによって、第2基体を積層体から取り外すことができる。レーザーを照射する領域と照射しない領域との比率および位置関係は、用いる接着剤の種類やその具体的な組成、接着層の厚さ、照射するレーザー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。例えば、レーザーの描写線幅と同一幅でもって、レーザーを照射しない領域を、レーザーを照射する領域の隣に設けるようにしてもよい。

このように、接着層の一部のみにレーザーを照射する場合であっても第2基体を分離することができるため、積層体1つ当たりのレーザーの照射時間を短くでき、その結果、剥離に要する総時間を短縮することができる。

[0143] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、本発明の積層体を製造する第1工程、得られた積層体の第1基体である半導体基板を加工する第2工程、第2基体である支持基板を第1基体である加工された半導体基板及び接着層から分離する第3工程、及び第1基体である加工された半導体基板上から

接着層を除去し、第1基体である加工された半導体基板を洗浄する第4工程を含む、薄化等の加工がされた半導体基板の製造方法である。

[0144] ここで、第1工程における本発明の積層体を製造する方法、第2工程における半導体基板を加工する方法及び第3工程における支持基板を加工された半導体基板及び接着層から分離する方法に関する諸条件（好適な条件等）については、上記と同じである。

[0145] 第1基体である加工された半導体基板上から接着層を除去し、第1基体である加工された半導体基板を洗浄する第4工程は、薄化等の加工がされた半導体基板上の接着層を除去する。この際、当該接着層上に剥離層が残っている場合はそれも除去する。除去は、例えば、塩を含む洗浄剤組成物を用いて行うことができる。

[0146] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、上述の第1工程から第4工程までを備えるものであるが、これらの工程以外の工程を含んでいてもよい。また、第1工程から第4工程に関する上記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。

実施例

[0147] 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。

- (1) 攪拌機A：(株)シンキー製 あわとり練太郎
- (2) 攪拌機B：アズワン(株)製 ミックスローター VMR-5R
- (3) 貼り合せ装置：ズースマイクロテック社製 マニュアルボンダー
- (4) レーザー照射装置(剥離装置)：Lotus-TII製、LT-2137

[0148] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

攪拌機A専用の600mL攪拌容器に、(a1)としてビニル基含有MQ

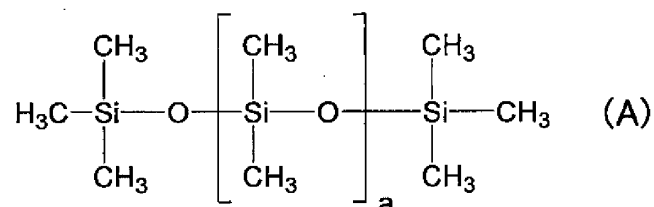
樹脂（ワッカーケミ社製）のp-メンタン溶液（濃度80.6質量%）104.14g、（H）として式（A）で表されるポリオルガノシロキサン（複素粘度800Pa・s）58.11g、溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）34.94g及びn-デカン（三協化学（株）製）6.20gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

得られた混合物に、（a2）として粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）16.79g及び（a1）として粘度200mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）24.54gを加え、更にそこへ、（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）1.61g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）1.61g並びに溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）3.23gを攪拌機Bで60分間攪拌して別途得られた混合物のうち1.29gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

得られた混合物に、（A2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.65g及び（a1）として粘度1000mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）19.37gを攪拌機Aで5分間攪拌して別途得られた混合物のうち4.00gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。なお、得られた接着剤組成物の粘度は、3000mPa・sであった。

[0149] [化24]



(aは、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

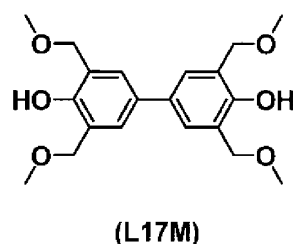
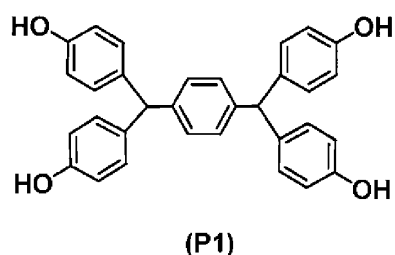
[0150] [2] 剥離剤組成物の調製

[実施例 1-1]

式(P1)で表される多核フェノール誘導体1.11g(旭有機材(株)製、商品名TEP-TPA)に、架橋剤として式(L17M)で表される化合物(本州化学工業(株)製 商品名TMOM-BP)0.22g及び酸としてピリジニウムパラトルエンスルホネートの1質量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液2.23gを加えて攪拌し、更にそこへプロピレングリコールモノメチルエーテル10.84g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5.59gを加えて攪拌し、溶液を得た。

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。

[0151] [化25]



[0152] [3] 積層体の製造

[実施例 2-1]

実施例 1-1 で得られた剥離剤組成物を、100mmのガラスウエハーに、最終的に得られる積層体中の膜厚が200nm程度となるようにスピコートし、250℃で5分間加熱し、第2基体であるガラスウエハー上に剥離剤塗布層を形成した。

一方、調製例 1 で得られた接着剤組成物を、100mmのシリコンウエハーに、最終的に得られる積層体中の膜厚が60μm程度となるようにスピコートし、120℃で1.5分間加熱し、第1基体であるシリコンウエハー

上に接着剤塗布層を形成した。

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

[0153] [4] 355nm レーザーによる最適照射量の確認

得られた積層体にレーザー照射装置を使って、ガラスウエハー側からレーザーを照射し、出力 $40\sim 160\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲にて剥離が生じる最低のレーザー出力を確認し、これを最適照射量とした。その結果、最適照射量は $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

[0154] [5] 355nm レーザーによる剥離性の確認（全面照射による剥離の確認）

実施例2-1と同様の方法で得た積層体に、レーザー照射装置を使って、ガラスウエハー側からレーザーをウエハーの全面に照射し、照射後にガラスウエハーが剥離可能か否かを確認した。この際、レーザーは前後左右にオーバーラップしない様に照射した。また、レーザー出力は最適照射量である $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。

その結果、照射後、ほぼ力をかけることなくマニュアルで、ガラスウエハー（キャリア側）を容易に剥離可能であることが確認できた。

[0155] [6] 剥離剤組成物の保存安定性試験

[実施例3-1]

実施例1-1で得られた剥離剤組成物を、 23°C で1か月保管した。なお、保管前の組成物の波長 560nm の光の透過率は 89% であった。その結果、保管後の組成物の波長 560nm の光の透過率は 88% であり、透過率についての実質的な変化は認められず、目視による外観の確認でも目立った変化は確認されなかった。

このように、本発明の剥離剤組成物は、優れた保存安定性を示した。