

明 細 書

発明の名称：

光照射剥離用接着剤組成物及び積層体並びに積層体の製造方法及び剥離方法

技術分野

[0001] 本発明は、光照射剥離用接着剤組成物及び積層体並びに積層体の製造方法及び剥離方法に関する。

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。

[0005] この様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され

ている（特許文献1、特許文献2を参照）。

[0006] しかし、これらの接着と分離プロセスに用いられる仮接着剤はレーザーの照射により発熱が生じガスの発生もあるのでウエハーへのダメージも大きい。

先行技術文献

特許文献

[0007] 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

[0008] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、支持体の接合時（硬化時）やウエハー裏面の加工時、さらには部品実装プロセスにおける耐熱性に優れ、支持体の剥離時にはレーザーを照射することで容易に剥離可能な接着層として好適な薄膜を与える光照射剥離用接着剤組成物及びそれを用いた積層体並びに積層体の製造方法及び剥離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] 本発明者らが、前記課題を解決するために種々検討した結果、本来、容易に剥離可能な程度にレーザーを吸収しないヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）を含む接着剤成分にカーボンブラックを添加すると、カーボンブラックに吸収されたレーザーの作用により、前記接着成分の接着強度が低下して容易に剥離可能となることを知見し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、

第1観点として、光照射により剥離可能な光照射剥離用接着剤組成物であって、接着剤成分と、カーボンブラックとを含み、前記接着剤成分が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）を含むことを特徴とする光照射剥離用接着剤組成物、

第2の観点として、更に、エポキシ変性ポリオルガノシロキサンを含む成

分、メチル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分からなる群から選択される少なくとも1種を含む成分（B）を含む第1の観点に記載の光照射剥離用接着剤組成物、

第3の観点として、前記ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）が、 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）（前記 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、互いに独立に、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。）と、白金族金属系触媒（A2）とを含み、前記ポリシロキサン（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、前記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）（前記 $\text{R}^{1'}\sim\text{R}^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、互いに独立に、アルキル基又はアルケニル基を表すが、前記 $\text{R}^{1'}\sim\text{R}^{6'}$ の少なくとも1つは、前記アルケニル基である。）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、前記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）（前記 $\text{R}^{1''}\sim\text{R}^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、互いに独立に、アルキル基又は水素原子を表すが、前記 $\text{R}^{1''}\sim\text{R}^{6''}$ の少なくとも1つは、水素原子である。）とを含む第1の観点又は第2の観点に記載の光照射剥離用接着剤組成物、

第4の観点として、前記カーボンブラックの含有量が、前記接着剤成分に対して、0.1～50質量%である、第1～3の観点のいずれかに記載の光照射剥離用接着剤組成物、

第5の観点として、溶媒を含む第1～4の観点のいずれかに記載の光照射剥離用接着剤組成物、

第6の観点として、前記溶媒の含有量が、前記組成物全体に対して、10～90質量%である第5の観点に記載の光照射剥離用接着剤組成物、

第7の観点として、エポキシ変性ポリオルガノシロキサンを含む成分、メチル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分からなる群から選択される少なくとも1種を含む成分を含む第1～6の観点のいずれかに記載の光照射剥離用接着剤組成物、

第8の観点として、半導体形成基板からなる第1基体と、レーザーを透過する支持基板からなる第2基体と、接着層とを備える積層体であって、前記接着層が、第1～7の観点のいずれかに記載の光照射剥離用接着剤組成物から得られる硬化膜である、積層体、

第9の観点として、第1基体又は第2基体の表面に第1～7の観点のいずれかに記載の光照射剥離用接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する第1工程と、前記第1基体と前記第2基体とを前記接着剤塗布層を介して合わせ、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、前記第1基体及び前記第2基体の厚さ方向の荷重をかけることによって、前記第1基体と前記接着剤塗布層と前記第2基体とを密着させ、その後、後加熱処理を行う第2工程と、を含む積層体の製造方法、

第10の観点として、第9の観点に記載の積層体の製造方法により得られた積層体の前記第2基体側からレーザーを照射し、前記第2基体を剥離する、剥離方法、

第11の観点として、前記レーザーの波長が、190nm～600nmである、第10の観点に記載の剥離方法、を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物は、有機溶媒への優れた分散性を示すだけでなく、良好な光吸収能を有し、更にその他の無機炭素材料よりも比較的安価であるという特徴をも有するカーボンブラックを所定の接着剤成分とともに含むことから、当該組成物から、ウエハー等の被加工体の加工がされている時は支持体と被加工体との間で好適に接着し、且つ、加工の後は、レーザーを好適に吸収し接着強度が低下して剥離できる、光照射剥離用接着層として好適な薄膜を得ることができる。それ故、本発明の光照射剥離用接着剤組成物を用いることで、支持体やウエハー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で剥離可能な接着層を、比較的安価に製造できる。

[0012] 本発明の積層体は、半導体形成基板からなる第1基体と、レーザーを透過する支持基板からなる第2基体とともに、前記特徴を有する前記光照射剥離用接着剤組成物から得られる硬化膜からなる接着層を備えることから、第2基体側から当該接着層にレーザーを照射することにより、第2基体から当該接着層及び第1基体を容易に剥離できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の積層体の製造方法を説明する概略図である。

[図2]本発明の剥離方法の一例を説明する概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の光照射剥離用接着剤組成物は、例えば、支持体とウエハーの回路面との間で剥離可能に接着しウエハーの裏面を加工するために用いる接着層を形成するために用いることができ、接着剤成分と、カーボンブラックとを含み、前記接着剤成分が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）を含む。

[0015] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物は、レーザーの照射により剥離可能な接着層を形成するものであり、当該接着層は、カーボンブラックを含むためレーザーを好適に吸収し接着強度が低下することから、支持体やウエハーな

どに剥離のための過度な荷重をかけることなく、剥離可能であるという利点を有するものである。

[0016] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物から得られる接着層によって支持体とウエハーが仮接着され、例えば、ウエハーの回路面とは反対側の裏面が研磨等によって加工されることにより、ウエハーを薄化することができる。

[0017] 本発明の積層体は、半導体形成基板からなる第1基体と、レーザーを透過する支持基板からなる第2基体と、前記光照射剥離用接着剤組成物を用いて形成された硬化膜からなる接着層とを備えるものであるが、基体と接着層との間に、レーザーを透過する又は透過しない任意の機能層を設けることもできる。この際、当該機能層は、レーザーの照射による剥離を阻害しないように適宜選択される。

[0018] 本発明の好ましい一態様においては、本発明の積層体は、半導体形成基板からなる第1基体と、レーザーを透過する支持基板からなる第2基体と、これらの2つの基体との間に両者に接するように、前記光照射剥離用接着剤組成物を用いて形成された硬化膜からなる接着層とを備えるものである。

[0019] 本発明の積層体は、レーザーを透過する第2基体側から、レーザーを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。すなわち、第2基体を透過したレーザーは、カーボンブラックを含有する接着層に吸収されて、本来は透過してしまうレーザーの作用を受けて当該接着層の接着強度が低下し、剥離のための過度な荷重をかけることなく、剥離可能なものとなる。また、本発明においては、接着成分としてヒドロシリル化反応により硬化する成分(A)を含む接着層を用いることから、接着強度低下の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、第1基体への影響もほとんどない点が利点となる。

[0020] このようなレーザーの波長は、通常190nm～600nmであるが、再現性よく好適に剥離する観点等から、好ましくは250nm以上、より好ましくは300nm以上であり、好ましくは580nm以下、より好ましくは560nm以下であり、例えば、波長が308nm、355nm又は532nm

mのレーザーによって、本発明の積層体を好適に剥離できる。

[0021] 本発明においては、第2基体は、剥離のために照射されるレーザーを透過できるものとする必要があるが、第1基体側から光照射が可能な場合には、この限りではない。

[0022] 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、本発明の光照射剥離用接着剤組成物を用いて得られる接着層は、レーザーの照射により、照射前より接着強度が著しく低下するものである。

[0023] すなわち、本発明の光照射剥離用接着剤組成物から得られる接着層は、例えば、ウエハーからなる第1基体と、レーザーを透過する支持基板からなる第2基体とを、当該ウエハーに薄化等の加工が施されている間は好適に接着し、加工が終わった後は、レーザーの照射によって容易に剥離又は除去されるものである。

[0024] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物が含むカーボンブラックは、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどの導電性カーボンブラックであり、公知の方法で合成することもできるし、市販品として入手することもできる。具体例としては、デンカ（株）製 デンカブラック（登録商標）、DENKA BLACK Li；ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製 ケッチェンブラックEC300J、カーボンECP、ケッチェンブラックEC600JD、カーボンECP600JD；Cabot社製 PROPEL（登録商標）X14、同X20、同X22、同X25、同X35、同X39、同D11、同E3、同E6、同E7、REGAL（登録商標）300、VULCAN（登録商標）10、VULCAN10H、同10HD、同1345、同1380、同1436、同3、同3H、同6、同6-LP、同7H、同8、同9、同9H、同J、同M；旭カーボン（株）製 旭AX-015、旭F-200GS；三菱ケミカル（株）製 高級カラー（HCF）#2650、同#2600、同#2350、同#2300、中級カラー（MCF）#1000、同#980、同#970、同#960、同#

950、同#900、同#850、同MCF88、同MA600、同#750B、同#650B、汎用カラー(RCF)#52、同#47、同#45、同#45L、同#44、同#40、同#33、同#32、同#30、同#25、同#20、同#10、同#5、同#95、同#85、同#240、良流動性(LFF)MA77、同MA7、同MA8、同MA11、同MA100、同MA100R、同MA100S、同MA230、同MA220、同MA14、特殊カラー(SCF)#4000B、汎用導電#3030B、同#3050B、同#3230B；上海為替平和エネルギー有限会社製 導電添加剤KS4、KS6、KS10、KS15、SFG6、SFG10、SFG15等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0025] また、カーボンブラックは、凝集防止や分散性向上の目的で表面改質されたものや酸化処理されたものを用いてもよい。

さらに、カーボンブラックは、粉末状態で接着剤成分と混合して分散させてもよいが、予め接着剤成分や他の樹脂成分に分散させてマスターバッチ化したものや、溶媒に分散させた分散液として接着剤成分と混合して分散させてもよい。

カーボンブラックの含有量は、接着剤成分に対して、通常0.1～50質量%である。

[0026] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物は、接着剤成分として、ヒドロシリル化反応により硬化する成分(A)を含む。

[0027] 本発明のより好ましい一態様においては、ヒドロシリル化反応により硬化する成分(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、前記ポリシロキサン(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ポリシロキサン(A1')

$_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D' 単位) 及び $R^{6'} SiO_{3/2}$ 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、前記 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 (a 1) と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q'' 単位)、 $R^{1''} R^{2''} R^{3''} SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M'' 単位)、 $R^{4''} R^{5''} SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D'' 単位) 及び $R^{6''} SiO_{3/2}$ 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、前記 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 (a 2) とを含む。

[0028] $R^1 \sim R^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、互いに独立に、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。

[0029] $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、互いに独立に、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。

[0030] $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、互いに独立に、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。

[0031] 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。

[0032] 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*-

ーペンチル基、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。

[0033] 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、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、ビスシクロヘブチル基、ビシ

クロオクチル基、ビスクロノニル基、ビスクロデシル基等のビスクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0034] 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。

[0035] 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-

ーブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-
 ーブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-
 ーブテニル基、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。

[0036] 上述の通り、ポリシロキサン (A 1) は、ポリオルガノシロキサン (a 1
) とポリオルガノシロキサン (a 2) を含むが、ポリオルガノシロキサン (

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

[0037] 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、前記 M' 単位、D' 単位及び T' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 1) としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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、前記 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。

[0041] 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。

- [0042] 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。
- [0043] 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。
- [0044] 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。
- [0045] 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、好ましくは 5,000～50,000 である。
- [0046] なお、本発明における重量平均分子量は、例えば、GPC 装置（東ソー（株）製 EcoSEC, HLC-8320GPC）及び GPC カラム（昭和電工（株）製 Shodex（登録商標）、KF-803L、KF-802 及び KF-801）を用い、カラム温度を 40℃ とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を 1.0 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。
- [0047] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物に含まれる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

いに反応して硬化膜となる。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ことができる官能基を含む必要は無い。

[0048] 成分(A)は、白金族金属系触媒(A2)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(a1)のアルケニル基とポリオルガノシロキサン(a2)のSi-H基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 白金族金属系触媒(A2)の量は、通常、ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の合計量に対して、1.0～50.0ppmの範囲である。

[0052] 成分(A)は、重合抑制剤(A3)を含んでもよい。本発明の光照射剥離用接着剤組成物に重合抑制剤を含めることで、貼り合せ時の加熱による硬化を好適に制御可能となり、接着性と剥離性に優れる接着層を与える組成物を再現性よく得ることができる。

[0053] 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いが、その具体例としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール等のアリール基で置換されていてもよいアルキニルアルキルアルコール等が挙げられるが、これに限定されない。

[0054] 重合抑制剤の量は、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)に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm

p m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1000.0 ppm以下である。

- [0055] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物は、エポキシ変性ポリオルガノシロキサンを含む成分、メチル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分からなる群から選択される少なくとも1種を含む成分(B)を含んでいてもよい。このような成分(B)を本発明の光照射剥離用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。

中でも、メチル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分が好ましい。

- [0056] エポキシ変性ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D^{200} 単位)、好ましくは $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ 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。

- [0057] 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。

- [0058] また、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。

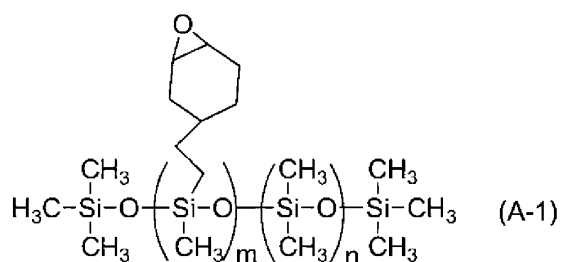
- [0059] エポキシ基を含む有機基の具体例としては、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルが挙げられるが、これらに限定されない。

- [0060] 本発明において、エポキシ変性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。

- [0061] エポキシ変性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、前記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

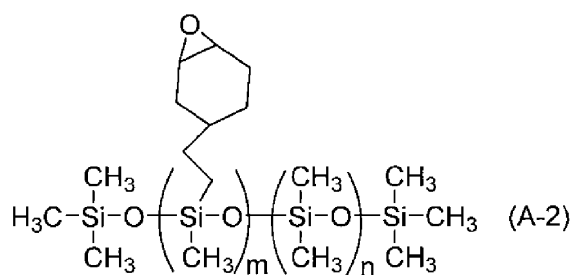
- [0062] 本発明の好ましい一態様においては、エポキシ変性ポリオルガノシロキサン
の具体例としては、D¹⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D¹⁰
単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とを含む
ポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサ
ン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位
とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM
単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。
- [0063] エポキシ変性ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5である
エポキシ変性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、組成物中での析出抑制の観点か
ら、好ましくは100,000以下である。
- [0064] エポキシ変性ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(A-1)で
表される商品名CMS-227(ゲレスト社製、重量平均分子量27,000)、式(A-2)で表される商品名ECMS-327(ゲレスト社製、重
量平均分子量28,800)、式(A-3)で表される商品名KF-101
(信越化学工業(株)製、重量平均分子量31,800)、式(A-4)で
表される商品名KF-1001(信越化学工業(株)製、重量平均分子量5
5,600)、式(A-5)で表される商品名KF-1005(信越化学工
業(株)製、重量平均分子量11,500)、式(A-6)で表される商品
名X-22-343(信越化学工業(株)製、重量平均分子量2,400)
、式(A-7)で表される商品名BY16-839(ダウコーニング社製、
重量平均分子量51,700)、式(A-8)で表される商品名ECMS-
327(ゲレスト社製、重量平均分子量28,800)等が挙げられるが、
これらに限定されない。
- [0065]

[化1]



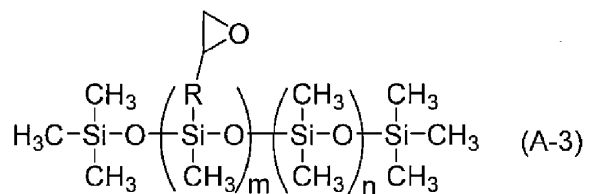
(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。)

[0066] [化2]



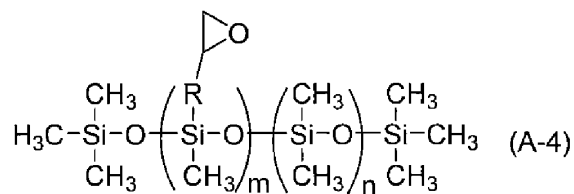
(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。)

[0067] [化3]



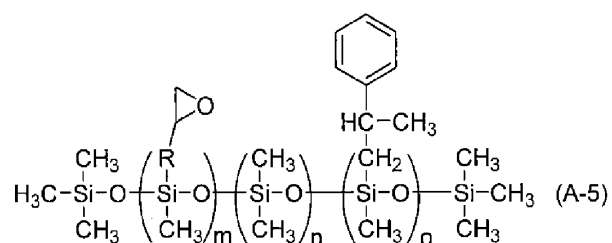
(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0068] [化4]



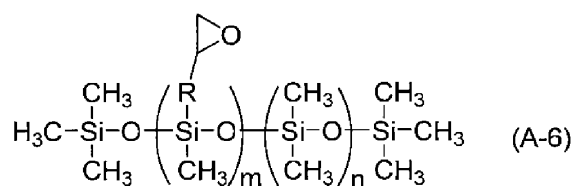
(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0069] [化5]



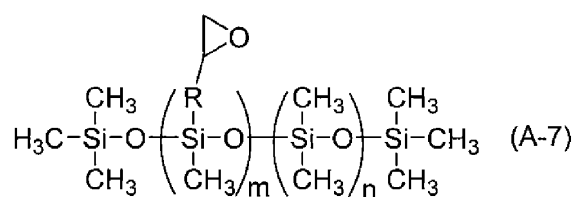
(m、n及びoはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0070] [化6]



(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。)

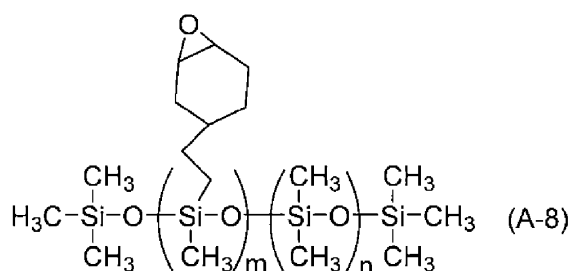
[0071] [化7]



(m及びnはそれぞれ繰り返し単位の数である。Rは炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0072]

[化8]



(m 及び n はそれぞれ繰り返し単位の数である。)

[0073] 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。

[0074] R^{210} および R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、互いに独立して、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。

[0075] 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。

[0076] 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、前記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

[0077] 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。

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。

[0078] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの粘度は、通常1,000～2,000,000 mm^2/s であるが、好ましくは10,000～1,000,000 mm^2/s である。なお、メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、典型的には、ポリジメチルシロキサンからなるジメチルシリコーンオイルである。この粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス (cSt) = mm^2/s である。動粘度は、動粘度計で測定することができる。また、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、25℃で測定したE型回転粘度計による粘度と密度から求めることができる。動粘度 (mm^2/s) = 粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) / 密度 (g/cm^3) という式から算出することができる。

[0079] 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、ワッカー社製 WACKER (登録商標 SILICONE FLUID AK シリーズ) や、信越化学工業 (株) 製ジメチルシリコーンオイル (KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環状ジメチルシリコーンオイル (KF-995) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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、前記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでいてもよい。

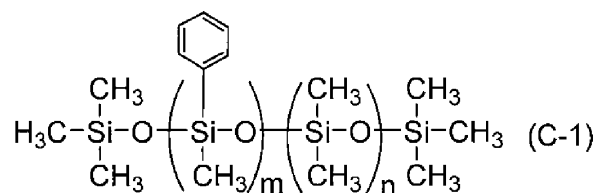
[0083] 本発明の好ましい一態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{30} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0084] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常1, 500~500, 000であるが、組成物中での析出抑制の観点等から、好ましくは100, 000以下である。

[0085] 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(C-1)で表される商品名PMM-1043 (Gelest, Inc. 製、重量平均分子量67, 000、粘度30, 000 mm²/s)、式(C-2)で表される商品名PMM-1025 (Gelest, Inc. 製、重量平均分子量25, 200、粘度500 mm²/s)、式(C-3)で表される商品名KF50-3000CS (信越化学工業(株) 製、重量平均分子量39, 400、粘度3000 mm²/s)、式(C-4)で表される商品名TSF431 (MOMENTIVE社製、重量平均分子量1, 800、粘度100 mm²/s)、式(C-5)で表される商品名TSF433 (MOMENTIVE社製、重量平均分子量3, 000、粘度450 mm²/s)、式(C-6)で表される商品名PDM-0421 (Gelest, Inc. 製、重量平均分子量6, 200、粘度100 mm²/s)、式(C-7)で表される商品名PDM-

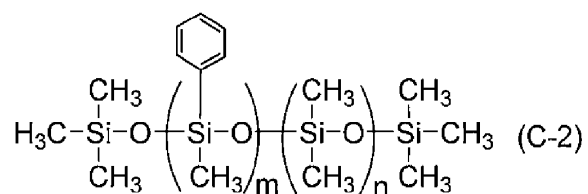
0821 (Geltest, Inc. 製、重量平均分子量 8,600、粘度 $125 \text{ mm}^2/\text{s}$) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0086] [化9]



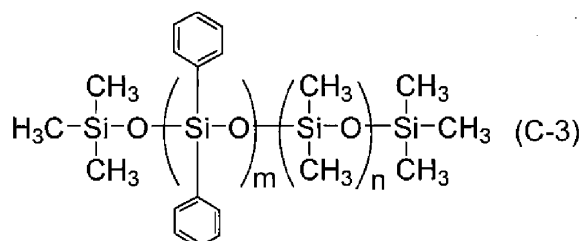
(m 及び n は繰り返し単位の数を示す。)

[0087] [化10]



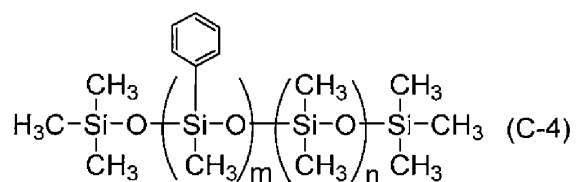
(m 及び n は繰り返し単位の数を示す。)

[0088] [化11]



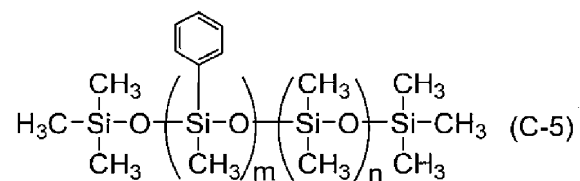
(m 及び n は繰り返し単位の数を示す。)

[0089] [化12]



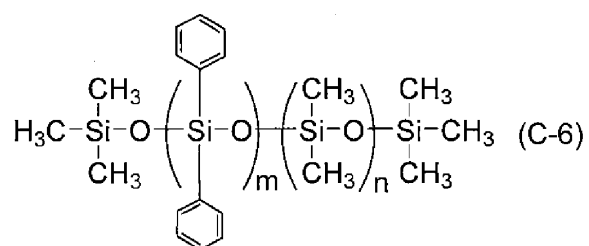
(m 及び n は繰り返し単位の数を示す。)

[0090] [化13]



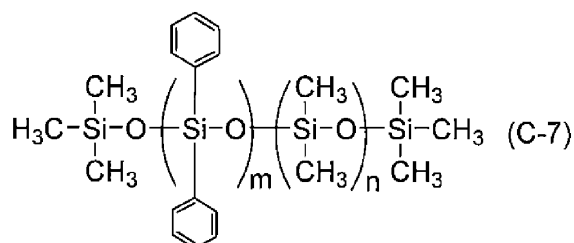
(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

[0091] [化14]



(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

[0092] [化15]



(m及びnは繰り返し単位の数を示す。)

[0093] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物は、成分(A)と成分(B)とを任意の比率で含み得るが、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。

[0094] 光照射剥離用接着剤組成物は、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。

- [0095] より具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。
- [0096] 本発明の光照射剥離用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。
- [0097] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物の粘度は、25℃で、通常500～20,000mPa・s、好ましくは1,000～5,000mPa・sである。本発明の光照射剥離用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。なお、本発明において、膜構成成分とは、溶媒以外の成分を意味する。
- [0098] 本発明の光照射剥離用接着剤組成物は、膜構成成分と溶媒を混合することで製造できる。ただし、溶媒が含まれない場合、膜構成成分を混合することで、本発明の光照射剥離用接着剤組成物を製造することができる。
- [0099] 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、本発明の光照射剥離用接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、膜構成成分の全てを溶媒に溶解又は分散させる方法や、膜構成成分の一部を溶媒に溶解又は分散させ、膜構成成分の残りを溶媒に溶解又は分散させ、得られた溶液を混合する方法が挙げられる。この場合において、必要であれば、一部の溶媒や、溶解性に優れる膜構成成分を最後に加えることもできる。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。
- [0100] 本発明においては、光照射剥離用接着剤組成物は、組成物中の異物を除去

する目的で、組成物を製造する途中段階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。

[0101] 本発明の積層体は、上述の通り、半導体形成基板からなる第1基体と、レーザーを透過する支持基板からなる第2基体と、前記光照射剥離用接着剤組成物を用いて形成された硬化膜からなる接着層とを備えるものであるから、その製造方法は、前記光照射剥離用接着剤組成物を用いて硬化膜からなる接着層を形成する限り特に限定されるものではない。ここで再現性よく本発明の効果を実現する観点等から、接着層のレーザーの透過率は、剥離に必要な量のレーザーを吸収できる限り特に限定されるものではないが、好ましくは99%以下、より好ましくは90%以下、より一層好ましくは85%以下、更に好ましくは80%以下とするのが好ましく、その下限値は、0%（すなわちレーザーを全吸収する）である。

[0102] 本発明の好適な一態様としては、本発明の積層体の製造方法は、第1基体又は第2基体の表面に前記光照射剥離用接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する第1工程と、前記第1基体と前記第2基体とを前記接着剤塗布層を介して合わせ、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、前記第1基体及び前記第2基体の厚さ方向の荷重をかけることによって、前記第1基体と前記接着剤塗布層と前記第2基体とを密着させ、その後、後加熱処理を行う第2工程と、を含む。第2工程の後加熱処理により、接着剤塗布層が最終的に好適に硬化して接着層となる。

[0103] ここで、例えば、第一基体がウエハーであり、第二基体が支持体である。光照射剥離用接着剤組成物を塗布するのは、第1基体又は第2基体のいずれか一方であっても、両方であってもよいが、第1基体が好ましい。

[0104] ウエハーとしては例えば直径300mm、厚さ770 μ m程度のシリコンウエハーやガラスウエハーが挙げられるが、これらに限定されない。

[0105] 支持体（キャリア）は、レーザーを透過する限り特に限定されるものではないが、その透過率は、通常80%以上、好ましくは90%以上である。例えば直径300mm、厚さ700 μ m程度のシリコンウエハーを挙げるこ

ができるが、これに限定されない。

- [0106] ここで、レーザーとは、後述する剥離工程で使用するレーザーであり、その波長は、通常、 $190\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ であるが、再現性よく好適に剥離する観点等から、好ましく 250 nm 以上、より好ましくは 300 nm 以上であり、好ましくは 580 nm 以下、より好ましくは 560 nm 以下であり、例えば、 308 nm 、 355 nm 又は 532 nm のレーザーによって、本発明の積層体を好適に剥離できる。
- [0107] 前記接着塗布層の膜厚は、通常 $5 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であるが、膜強度を保つ観点から、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より一層好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より一層好ましくは $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。
- [0108] 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。
- [0109] 塗布した光照射剥離用接着剤組成物の加熱処理の温度は、膜厚等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常 80°C 以上であり、過度の硬化を防ぐ観点から、好ましくは 150°C 以下であり、その加熱時間は、仮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 分以上であり、接着層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常 5 分以下、好ましくは 2 分以下である。なお、加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。
- [0110] 減圧処理は、 2 つの基体及びそれらの間の接着剤塗布層を $10 \sim 10,000\text{ Pa}$ の気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常 $1 \sim 30$ 分である。
- [0111] 本発明の好ましい態様においては、 2 つの基体及びそれらの間の層は、好ましくは加熱処理によって、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。

- [0112] 前記第1基体及び前記第2基体の厚さ方向の荷重は、前記第1基体及び前記第2基体とそれらの間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10～1,000Nの範囲内である。
- [0113] 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、硬化によるウエハーの好適な接合を実現する観点から、通常1分以上であり、さらに接着剤の物性安定化の観点等から、好ましくは5分以上であり、過度の加熱による接着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、オーブ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(A)をより好適に硬化させることである。
- [0114] 図1には、本発明の積層体の製造方法を説明する概略図を示す。図1に示すように、第1基体11と第2基体12を用意し、例えば、第2基体12の表面に前記光照射剥離用接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層13を形成する第1工程を実施する(図1(a))。次に、前記第1基体11と前記第2基体12とを前記接着剤塗布層13を介して合わせ、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、第1基体及び第2基体の厚さ方向の荷重L1をかけて、第1基体と第2基体とこれらの間の層を密着させ、その後、後加熱処理を行うことで、接着層13Aで接着された積層体10を得る第2工程を実施する(図1(b))。
- [0115] 本発明の積層体の剥離方法は、上述した本発明の積層体を製造した後、所定の加工等を行った後、前記第2基体側から前記レーザーを照射し、前記第2基体を剥離するものである。
- [0116] 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、本発明の接着層を含む積層体はそれらの耐熱性を有している。

[0117] 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。

[0118] 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80μm～4μm程度まで薄化することができる。

[0119] 図2は、剥離方法の一例を説明する概略図である。

図2(a)に示すのは加工などのプロセス後の積層体10Aであり、積層体10Aの第2基体12側からレーザー20を照射する。接着層13Aがレーザー20の照射を受けると、接着層13Aが分解等により変質して、接着強度が著しく低下し、剥離可能な状態となる。

[0120] 次に、図2(b)に示すように、第2基体12を第1基体11から剥離する。この際、接着層13Aは接着強度が著しく低下した状態であるので、第2基体12は、例えば、わずかな外力L2を加えて引き上げることによって、第1基体11から容易に剥離される。

なお、第1基体11に残った接着層13Aを、例えば有機溶媒からなるクリーナーで除去することで、薄化などのプロセスが施された第1基体11を得ることができる(図2(c))。

[0121] 以上のように、本発明に係る積層体10は、本発明の光照射剥離用接着剤組成物で形成した接着層13Aで接着しているので、レーザー20の照射によって、第1基体11及び接着層13Aから第2基体12を容易に剥離することができる。

[0122] なお、レーザー20の照射は、必ずしも接着層13Aの全領域に対してなされる必要はない。レーザー20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13A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12を引き上げることによって、第2基体12を積層体10から剥離することができる。レーザー20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、接着層13Aを形成する光照射剥離用接着剤組成物、接着層13Aの厚さ、照射するレーザー20の強度等によって異なるが、当業者であれば、過度の試行錯誤を要することなく、適宜条件を設定できる。たとえば、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。

- [0123] このように、接着層13Aの一部にのみレーザーを照射する場合であっても第2基体12を分離することができるため、レーザー20の総照射時間を短くでき、その結果、分離処理に要する時間を短縮することができ、最終的に、製造効率を向上させることが可能となる。

実施例

- [0124] (1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
(2) 粘度測定：東機産業(株)製 回転粘度計TVE-22H
(3) 透過率の測定：(株)島津製作所製 紫外可視分光光度計UV2550
(4) 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
(5) 308nmレーザー照射装置：ズースマイクロテック(株)製、308nmレーザー照射装置
(6) 赤外放射温度計：(株)テスト製、赤外放射温度計835-H1
(7) 532nmレーザー照射装置：Lotus-TII製 LT-2137

- [0125] [1] 組成物の調製

[調製例1]

攪拌機専用600mL攪拌容器にポリシロキサン(a1)としてビニル基含有のMQ樹脂(ワッカーケミ社製)95g、溶媒としてp-メンタン(日

本テルペン化学（株）製）93.4 gおよび重合抑制剤（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）0. 41 gを入れ、攪拌機で5分間攪拌した。

[0126] 得られた混合物に、ポリシロキサン（a2）として粘度100 mPa・sのSi-H基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）、ポリシロキサン（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）29. 5 g、成分（B）としてポリジメチルシロキサンである粘度1000000 mm²/sのポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名AK1000000）、（A3）として1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0. 41 gを入れ、攪拌機で5分間攪拌した。

[0127] 得られた混合物に、白金族金属系触媒（A2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0. 20 gとポリシロキサン（a1）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）17. 7 gを攪拌機で5分間攪拌して別途得られた混合物のうち14. 9 gを加え、攪拌機で5分間攪拌した。

[0128] 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、前駆組成物を得た。組成物の粘度は、2, 400 mPa・sであった。

[0129] [調製例2]

攪拌機専用600 mL攪拌容器にポリシロキサン（a1）としてビニル基含有のMQ樹脂（ワッカーケミ社製）95 g、溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）93. 4 gおよび重合抑制剤（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）0. 41 gを入れ、攪拌機で5分間攪拌した。

[0130] 得られた混合物に、ポリシロキサン（a2）として粘度100 mPa・sのSi-H基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）、ポリシロキサン（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）23. 6 g、成分（B）として

ポリジメチルシロキサンである粘度 $1000000\text{ mm}^2/\text{s}$ のポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名AK1000000）、（A3）として1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0.41 gを入れ、攪拌機で5分間攪拌した。

[0131] 得られた混合物に、白金族金属系触媒（A2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.20 gとポリシロキサン（a1）として粘度 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）17.7 gを攪拌機で5分間攪拌して別途得られた混合物のうち14.9 gを加え、攪拌機で5分間攪拌した。

[0132] 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、前駆組成物を得た。

[0133] [調製例3]

攪拌機専用600 mL攪拌容器にポリシロキサン（a1）としてビニル基含有のMQ樹脂（ワッカーケミ社製）95 g、溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）93.4 gおよび重合抑制剤（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）0.41 gを入れ、攪拌機で5分間攪拌した。

[0134] 得られた混合物に、ポリシロキサン（a2）として粘度 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のSi-H基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）、ポリシロキサン（a1）として粘度 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）17.7 g、成分（B）としてポリジメチルシロキサンである粘度 $1000000\text{ mm}^2/\text{s}$ のポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名AK1000000）、（A3）として1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0.41 gを入れ、攪拌機で5分間攪拌した。

[0135] 得られた混合物に、白金族金属系触媒（A2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.20 gとポリシロキサン（a1）として粘度 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）1

7. 7 g を攪拌機で 5 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 14. 9 g を加え、攪拌機で 5 分間攪拌した。

[0136] 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、前駆組成物を得た。

[0137] [調製例 4]

攪拌機専用 600 mL 攪拌容器にポリシロキサン (a 1) としてビニル基含有の MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) 95 g、溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 93. 4 g および重合抑制剤 (A 3) として 1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール (東京化成工業 (株) 製) 0. 41 g を入れ、攪拌機で 5 分間攪拌した。

[0138] 得られた混合物に、ポリシロキサン (a 2) として粘度 100 mPa · s の Si-H 基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン (ワッカーケミ社製)、ポリシロキサン (a 1) 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) 11. 8 g、成分 (B) としてポリジメチルシロキサンである粘度 1000000 mm²/s のポリオルガノシロキサン (ワッカーケミ社製、商品名 AK1000000)、(A 3) として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 0. 41 g を入れ、攪拌機で 5 分間攪拌した。

[0139] 得られた混合物に、白金族金属系触媒 (A 2) として白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0. 20 g とポリシロキサン (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) 17. 7 g を攪拌機で 5 分間攪拌して別途得られた混合物のうち 14. 9 g を加え、攪拌機で 5 分間攪拌した。

[0140] 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、前駆組成物を得た。

[0141] [実施例 1-1]

攪拌機専用 350 mL 攪拌容器に調製例 1-1 で得られた前駆組成物 100 g と、カーボンブラックとして KS-4 (上海為替平和エネルギー有限会社

製) 5 g を入れ、攪拌機で 5 分間攪拌し、実施例 1-1 の光照射剥離用接着剤組成物を得た。

[0142] [実施例 1-2、実施例 1-3]

それぞれ、カーボンブラックの使用量を 10 g, 15 g とした以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 1-2、実施例 1-3 の光照射剥離用接着剤組成物を得た。

[0143] [実施例 1-4]

攪拌機専用 350 mL 攪拌容器に、調製例 1 で得られた前駆組成物に含まれる膜構成成分 100 g 当たりのカーボンブラックの添加量が 10 g となるように、調製例 1 で得られた前駆組成物と KS-4 (上海為替平和エネルギー有限公司製) を入れ、攪拌機で 5 分間攪拌し、実施例 7-1 の光照射剥離用接着剤組成物を得た。

[0144] [実施例 1-5 ~ 1-7]

それぞれ、調製例 1 で得られた前駆組成物の代わりに調製例 2 ~ 4 で得られた前駆組成物を用いた以外は、実施例 1-4 と同様の方法で、実施例 1-5 ~ 1-7 の光照射剥離用接着剤組成物を得た。

[0145] [比較例 1-1]

スクリー管 50 mL にヒドロシリル化反応により硬化する材料でないシリコン系材料スワンボンド 102 (タカダ化学品製造 (株) 製) 20 g と、カーボンブラックとして KS-4 (上海為替平和エネルギー有限公司製) 1 g とを入れ、攪拌機で 5 分間攪拌し、比較例 1-1 の組成物を得た。

[0146] [2] 薄膜の形成および透過率測定

[実施例 2-1]

実施例 1-1 で得られた光照射剥離用接着剤組成物をメタノールで希釈し、希釈した組成物をスピンコーターで石英基板上に塗布し、ホットプレートで、120℃で 1 分間、次いで 200℃で 10 分間加熱し、厚さ 100 μm の実施例 2-1 の薄膜を形成した。

[0147] [実施例 2-2 ~ 2-3]

実施例 1-1 で得られた光照射剥離用接着剤組成物の代わりに、それぞれ、実施例 1-2 ～ 1-3 の光照射剥離用接着剤組成物を用いた以外は、実施例 2-1 と同様の方法で実施例 2-2 ～ 2-3 の薄膜を形成した。

[0148] [参考例 1]

実施例 1-1 で得られた光照射剥離用接着剤組成物の代わりに、調製例 1 で得られた組成物を用いた以外は、実施例 2-1 と同様の方法で参考例 1 の薄膜を形成した。

[0149] [透過率測定]

得られた薄膜が、レーザー剥離用の層として使用可能か否かを判断するため、波長 308 nm、355 nm、532 nm の光の透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0150] 実施例 2-1 ～ 2-3 で得られた薄膜は、カーボンブラックの添加量の増加に伴い、308 nm、355 nm、532 nm のレーザーの透過率が低下しており、当該薄膜がレーザー剥離に適用可能であることが示唆された。参考例 1 は、吸収を持たず透過率はすべて 100% を示した。

[0151] [表1]

	透過率(%)		
	@308nm	@355nm	@532nm
実施例2-1	80.0	80.4	81.6
実施例2-2	66.0	66.6	68.1
実施例2-3	44.3	45.2	46.6
参考例1	100.0	100.0	100.0

[0152] [3] レーザー (308 nm) による剥離の最適照射量と照射時の発熱の確認

[実施例 3-1 ～ 3-3]

デバイス側のウエハー (半導体形成基板) としての 300 mm シリコンウエハー (厚さ 700 μ m) に実施例 1-1 で得られた光照射剥離用接着剤組成物をスピンコーターで塗布し、ホットプレート上で、120℃で1.5分間加熱し、薄膜 (接着剤塗布層) を形成した。

[0153] キャリア側のウエハー (支持基板) としての 100 mm ガラスウエハー (

EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ $700\mu\text{m}$)で、前記形成した薄膜を挟むように真空貼り合わせ装置内で貼り合わせ、これを、デバイス側のウエハーを下にして、ホットプレート上で 200°C で10分間加熱し、前記形成した薄膜を硬化させ、積層体を得た。貼り合わせは、温度 25°C 、減圧度 $1,000\text{Pa}$ で、 30N の荷重をかけて行った。

[0154] また、実施例1-1で得られた光照射剥離用接着剤組成物の代わりに、実施例1-2～1-3の光照射剥離用接着剤組成物をそれぞれ用いた以外は、前記と同様の方法で積層体を得た。

[0155] 得られた3つの積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長 308nm のレーザーを照射した。この際、出力を変化させ、出力 $100\sim550\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲における剥離が生じる最低の照射量を確認した。

[0156] その結果、いずれの積層体においても、 $525\text{mJ}/\text{cm}^2$ で剥離が確認された。この値を最適照射量とし、以下、波長 308nm のレーザーによる剥離試験を行った。

[0157] また、レーザー照射時に発熱があったか否かを確認するために、赤外放射温度計を用い、レーザー照射前後の積層体の温度を測定した。

[0158] その結果、各積層体の温度は、レーザー照射前は約 23°C 、レーザー照射後は約 23°C であり、レーザー照射による膜の実質的な発熱は無いと判断した。

[0159] [4] 波長 308nm のレーザーによる剥離試験

[実施例4-1～4-3]

実施例3-1～3-3と同様の方法で得た3つの積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長 308nm のレーザーをウエハーの全面に走査しながら照射し、ガラスウエハーの剥離が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走査して照射した。また、レーザー出力は、いずれの実施例でも $525\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。

[0160] その結果、実施例4-1～4-3のいずれの積層体においても、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を確認できた。

[0161] [5] レーザー（532 nm）による剥離の最適照射量と照射時の発熱の確認

[実施例5-1～5-3]

それぞれ、実施例3-1～3-3と同様の方法で積層体を得た。

[0162] 得られた3つの積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長532 nmのレーザーを照射した。この際、出力を変化させ、出力100～500 mJ/cm²の範囲における剥離が生じる最低の照射量を確認した。

[0163] その結果、いずれの積層体においても、400 mJ/cm²で剥離が確認された。この値を最適照射量とし、以下、波長532 nmのレーザーによる剥離試験を行った。

[0164] また、レーザー照射時に発熱があったか否かを確認するために、実施例5-1～5-3の積層体について、赤外放射温度計を用い、レーザー照射前後の積層体の温度を測定した。

[0165] その結果、各積層体の温度は、レーザー照射前は約23℃、レーザー照射後は約24℃であり、レーザー照射による膜の実質的な発熱は無いと判断した。

[0166] [6] 波長532 nmのレーザーによる剥離試験

[実施例6-1～6-3]

実施例5-1～5-3と同様の方法で得た3つの積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長532 nmのレーザーをウエハーの全面に走査しながら照射し、ガラスウエハーの剥離が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走査して照射した。また、レーザー出力は、実施例6-1～6-3のすべてが400 mJ/cm²とした。

[0167] その結果、いずれの積層体においても、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を確認が確認できた。

[0168] [比較例 6-1]

デバイス側のウエハー（半導体形成基板）としての 100 mm シリコンウエハー（厚さ 500 μm ）に比較例 1-1 で得られた組成物 2 g を垂らし、ヘラを使って伸ばして塗布することによって塗膜を形成し、キャリア側のウエハー（支持基板）としての 100 mm ガラスウエハー（EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ 700 μm ）で、前記形成した塗膜を挟むように手で貼り合せ、それを一晩放置して塗膜を固まらせ、積層体を得た。

[0169] 得られた積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長 532 nm のレーザーをウエハーの全面に走査しながら照射し、ガラスウエハーの剥離が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走査して照射した。また、レーザー出力は、500 mJ/cm²とした。

その結果、ガラスウエハー（キャリア側）を剥離できないことが確認できた。

[0170] [実施例 8-1 ~ 8-4]

それぞれ、実施例 1-1 で得られた光照射剥離用接着剤組成物の代わりに実施例 1-4 ~ 1-7 の光照射剥離用接着剤組成物を用いた以外は、実施例 3-1 と同様の方法で積層体を得た。

[0171] 実施例 8-1 ~ 8-4 の 4 つの積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長 532 nm のレーザーをウエハーの全面に走査しながら照射し、ガラスウエハーの剥離が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走査して照射した。また、レーザー出力は、いずれの実施例でも 400 mJ/cm²とした。

[0172] その結果、実施例 8-1 ~ 8-4 のいずれの積層体においても、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を確認できた。

[0173] [7] 波長 355 nm のレーザーによる剥離試験

[実施例 7-1 ~ 7-3、比較例 7-1]

実施例 5-1 ~ 5-3 と同様の方法で得た 3 つの積層体と比較例 6-1 と

同様の方法で得た積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長355nmのレーザーをウエハーの全面に走査しながら照射し、ガラスウエハーの剥離が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走査して照射した。また、レーザー出力は、160mJ/cm²とした。

[0174] その結果、いずれの実施例の積層体においても、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を確認が確認できた。

一方、比較例の積層体では、ガラスウエハー（キャリア側）を剥離できないことが確認できた。

[0175] [実施例9-1～9-3]

それぞれ、実施例1-1で得られた光照射剥離用接着剤組成物の代わりに実施例1-4～1-6の光照射剥離用接着剤組成物を用いた以外は、実施例3-1と同様の方法で積層体を得た。

[0176] 実施例9-1～9-3の3つの積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長355nmのレーザーをウエハーの全面に走査しながら照射し、ガラスウエハーの剥離が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走査して照射した。また、レーザー出力は、いずれの実施例でも160mJ/cm²とした。

[0177] その結果、実施例9-1～9-3のいずれの積層体においても、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を確認できた。

符号の説明

[0178] 10、10A 積層体

11 第1基体

12 第2基体

13 接着剤塗布層

13A 接着層

20 レーザー

請求の範囲

- [請求項1] 光照射により剥離可能な光照射剥離用接着剤組成物であって、
 接着剤成分と、カーボンブラックとを含み、
 前記接着剤成分が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）
 を含むことを特徴とする光照射剥離用接着剤組成物。
- [請求項2] 更に、エポキシ変性ポリオルガノシロキサンを含む成分、メチル基
 含有ポリオルガノシロキサンを含む成分及びフェニル基含有ポリオル
 ガノシロキサンを含む成分からなる群から選択される少なくとも1種
 を含む成分（B）を含む請求項1記載の光照射剥離用接着剤組成物。
- [請求項3] 前記ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）が、 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）（前記 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は
 原子であり、互いに独立に、アルキル基、アルケニル基又は水素原子
 を表す。）と、白金族金属系触媒（A2）とを含み、
 前記ポリシロキサン（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、前記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）（前記 $\text{R}^{1'}\sim$
 $\text{R}^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、互いに独立に、アルキル
 基又はアルケニル基を表すが、前記 $\text{R}^{1'}\sim\text{R}^{6'}$ の少なくとも1つ
 は、前記アルケニル基である。）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）、 $R^{4''} R^{5''} SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D” 単位）及び $R^{6''} SiO_{3/2}$ 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、前記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（a 2）（前記 $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、互いに独立に、アルキル基又は水素原子を表すが、前記 $R^{1''} \sim R^{6''}$ の少なくとも1つは、水素原子である。）とを含む請求項1又は2記載の光照射剥離用接着剤組成物。

[請求項4] 前記カーボンブラックの含有量が、前記接着剤成分に対して、0.1～50質量%である、請求項1～3のいずれか1項記載の光照射剥離用接着剤組成物。

[請求項5] 溶媒を含む請求項1～4のいずれか1項記載の光照射剥離用接着剤組成物。

[請求項6] 前記溶媒の含有量が、前記組成物全体に対して、10～90質量%である請求項5記載の光照射剥離用接着剤組成物。

[請求項7] エポキシ変性ポリオルガノシロキサンを含む成分、メチル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分からなる群から選択される少なくとも1種を含む成分を含む請求項1～6のいずれか1項記載の光照射剥離用接着剤組成物。

[請求項8] 半導体形成基板からなる第1基体と、レーザーを透過する支持基板からなる第2基体と、接着層とを備える積層体であって、
前記接着層が、請求項1～7のいずれか1項記載の光照射剥離用接着剤組成物から得られる硬化膜である、積層体。

[請求項9] 第1基体又は第2基体の表面に請求項1～7のいずれか1項記載の光照射剥離用接着剤組成物を塗布して接着剤塗布層を形成する第1工程と、

前記第1基体と前記第2基体とを前記接着剤塗布層を介して合わせ、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、前記第1基体及び前記第2基体の厚さ方向の荷重をかけることによって、前記第1基体と前記接着剤塗布層と前記第2基体とを密着させ、その後、後加熱処理を行う第2工程と、を含む積層体の製造方法。

[請求項10] 請求項9に記載の積層体の製造方法により得られた積層体の前記第2基体側からレーザーを照射し、前記第2基体を剥離する、剥離方法。

[請求項11] 前記レーザーの波長が、190nm～600nmである、請求項10に記載の剥離方法。