

明 細 書

発明の名称：

光照射剥離用の接着剤組成物、積層体、及び加工された半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光照射剥離用の接着剤組成物、積層体、及び加工された半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来２次元的な平面方向に集積してきた半導体ウエハは、より一層の集積化を目的に平面を更に３次元方向にも集積（積層）する半導体集積技術が求められている。この３次元積層はシリコン貫通電極（TSV：through silicon via）によって結線しながら多層に集積していく技術である。多層に集積する際に、集積されるそれぞれのウエハは形成された回路面とは反対側（即ち、裏面）を研磨によって薄化し、薄化された半導体ウエハを積層する。

[0003] 薄化前の半導体ウエハ（ここでは単にウエハとも呼ぶ）が、研磨装置で研磨するために支持体に接着される。その際の接着は研磨後に容易に剥離されなければならないため、仮接着と呼ばれる。この仮接着は支持体から容易に取り外されなければならない、取り外しに大きな力を加えると薄化された半導体ウエハは、切断されたり変形したりすることがあり、その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。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 4 - 6 4 0 4 0 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 2 - 1 0 6 4 8 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献 1 及び 2 には、上記半導体ウエハーに相当する基板と支持体とをレーザー照射により剥離するため、基板と支持体の間に、接合層（接着剤層）と光吸収剤を含む光変換層（分離層ともいう）の 2 層を積層させた積層体が記載されている。

ところで、上記接着剤層の接着機能と、上記分離層の基板と支持体とを剥離できる剥離機能との 2 つの機能を併せ持つ層を 1 層で形成できると、上記接着剤層と上記分離層の 2 層構成を 1 層構成とすることができ、層数を減らせるため、より簡便な構成の積層体を作製するという観点からは望ましい。

そこで、接着機能、及び光による剥離機能の両方の機能を兼ね備えた、光照射により剥離可能な接着剤層を有する積層体を提供が望まれる。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、1 層で接着機能も剥離機能も有する、光照射により剥離可能な接着剤層を有する積層体であって、半導体基板の研磨時には、支持基板と半導体基板とを強固に接着でき、かつ研磨後には、光照射により支持基板と半導体基板とを容易に分離することができる積層体、そのような剥離可能な接着剤層を形成する接着剤組成物、及びそのような積層体を用いた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

[0008] 本発明者らは、前記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、前記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層を有する積層体であり、かつ前記支持基板側から照射された光を前記接着剤層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体の前記接着剤層を形成するための光照射剥離用の接着剤組成物であって、

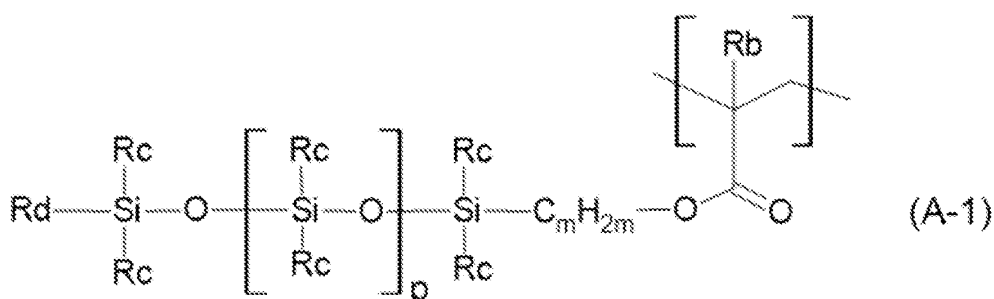
前記接着剤組成物は、接着剤成分（S）と、剥離剤成分（R）とを含み、

前記接着剤成分（S）は、ポリシロキサン系樹脂を含有し、

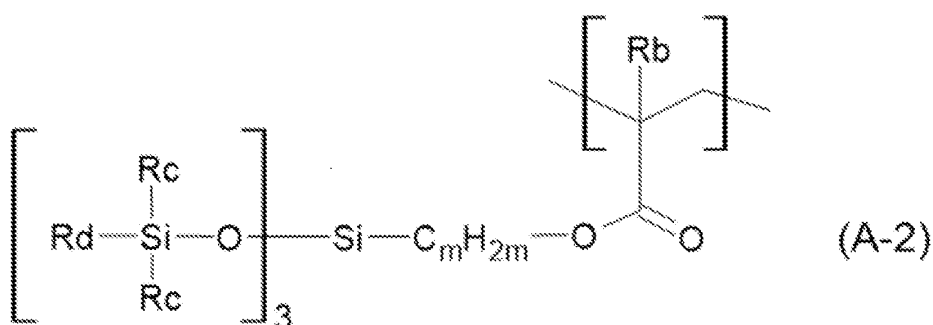
前記剥離剤成分（R）は、シリコン系の第1ユニットと光を吸収する構造の第2ユニットとを含む（メタ）アクリルポリマーを含有する、光照射剥離用の接着剤組成物。

[2] 前記シリコン系の第1ユニットが、下記式（A-1）及び下記式（A-2）のいずれかで表される、[1]に記載の接着剤組成物。

[化1]



[化2]

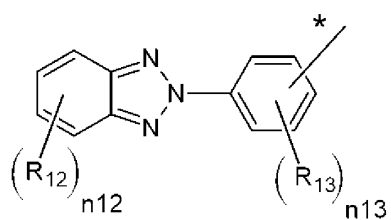
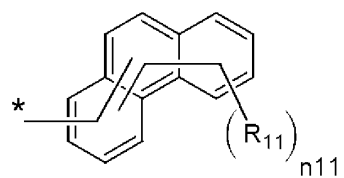
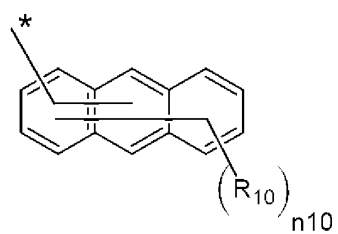
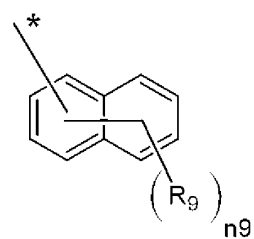
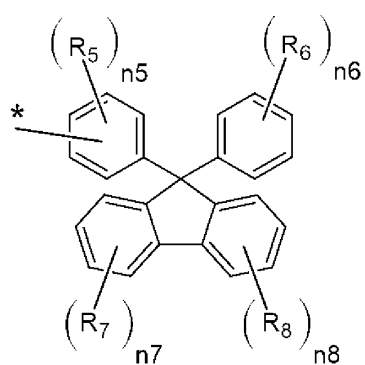
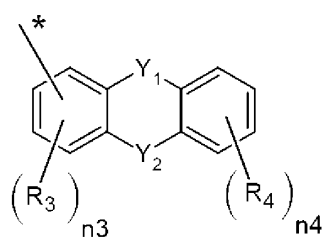
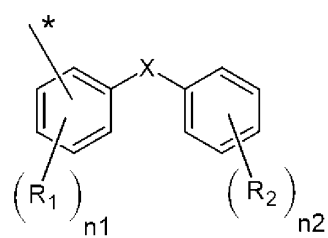


(式(A-1)及び式(A-2)中、R_bは、水素原子又はメチル基を示す。R_c、及びR_dは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基を示す。m、及びpは、それぞれ独立に、0以上の整数を示す。)

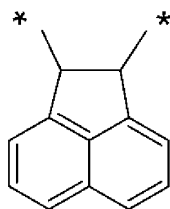
[3] 前記光を吸収する構造の第2ユニットが、ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、9, 9-ジフェニル-9H-フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、フェニルベンゾトリアゾール構造、アセナフテン構造、及びケイ皮酸由来の構造からなる群から選択される構造を有する、[1]に記載の接着剤組成物。

[4] 前記光を吸収する構造の第2ユニットが、下記式(1)～(9)のいずれかで表される構造を有する、[3]に記載の接着剤組成物。

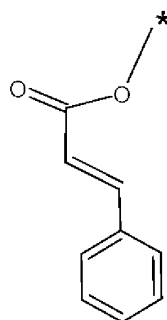
[化3]



[化4]



(8)



(9)

(式(1)～(9)中、 $R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子又は1価の基を表す。

Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{31}-$ (R_{31} は、水素原子、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リール基を表す。)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-N=N-$ を表す。

Y_1 は、単結合、又は $-CO-$ を表す。 Y_1 が単結合のとき、 Y_2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NR_{32}-$ (R_{32} は、水素原子、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リール基を表す。)を表す。 Y_1 が $-CO-$ のとき、 Y_2 は、 $-CO-$ を表す。

n_1 は、0～4の整数である。

n_2 は、0～5の整数である。

n_3 は、0～3の整数である。

n_4 は、0～4の整数である。

n_5 は、0～4の整数である。

n_6 は、0～5の整数である。

n_7 は、0～4の整数である。

n_8 は、0～4の整数である。

n_9 は、0～7の整数である。

n 1 0 は、0 ～ 9 の整数である。

n 1 1 は、0 ～ 9 の整数である。

n 1 2 は、0 ～ 4 の整数である。

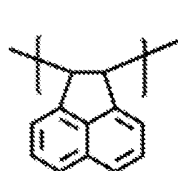
n 1 3 は、0 ～ 4 の整数である。

* は、結合手を表す。

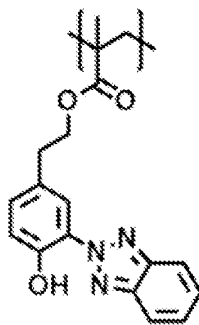
R₁ ～ R₁₃ がそれぞれ複数の場合、複数の R₁ ～ R₁₃ は、同じであってもよいし、異なってもよい。）

〔5〕前記光を吸収する構造の第2ユニットが、下記式（B-1）～下記式（B-5）のいずれかで表される、〔4〕に記載の接着剤組成物。

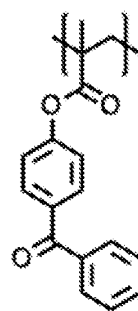
〔化5〕



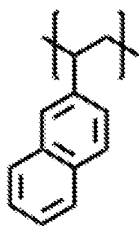
(B-1)



(B-2)



(B-3)



(B-4)



(B-5)

〔6〕前記接着剤成分（S）に含有される前記ポリシロキサン系樹脂は、

硬化する成分（A）を含有する、〔1〕に記載の接着剤組成物。

〔7〕前記硬化する成分（A）が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分である、〔6〕に記載の接着剤組成物。

〔8〕前記硬化する成分（A）が、

ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、

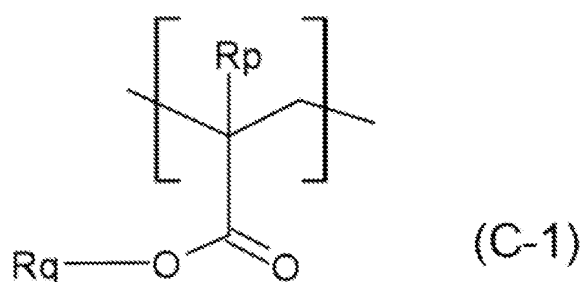
Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、

白金族金属系触媒（A2）と、

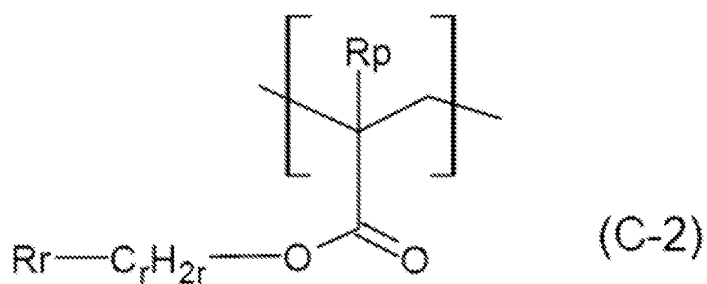
を含有する、〔7〕に記載の接着剤組成物。

〔9〕前記剥離剤成分（R）に含有される（メタ）アクリルポリマーが、さらに下記式（C-1）又は下記式（C-2）で表される第3ユニットを含む、〔1〕に記載の接着剤組成物。

〔化6〕



〔化7〕

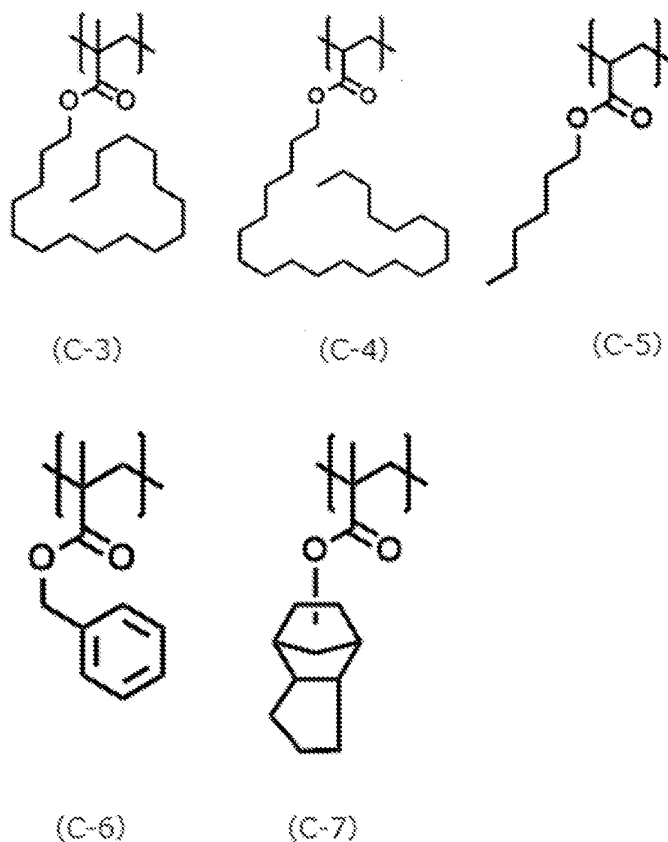


（式（C-1）及び式（C-2）中、Rpは、水素原子又はメチル基を示す

。R_qは、炭素原子数3以上の鎖式飽和炭化水素基を示す。R_rは、炭素原子数6以上の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示す。rは、0以上の整数を示す。）

〔10〕前記第3ユニットが、下記式（C-3）～下記式（C-7）のいずれかで表される、〔9〕に記載の接着剤組成物。

〔化8〕



〔11〕半導体基板と、
光透過性の支持基板と、
前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層とを有し、
前記支持基板側から照射された光を前記接着剤層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体であって、

前記接着剤層が、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の接着剤組成物から形成される、積層体。

〔１２〕加工された半導体基板の製造方法であって、

〔１１〕に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第３の工程と、前記第３の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４の工程と、

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

〔１３〕前記第４の工程が、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、〔１２〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、１層で接着機能も剥離機能も有する、光照射により剥離可能な接着剤層を有する積層体であって、半導体基板の研磨時には、支持基板と半導体基板とを強固に接着でき、かつ研磨後には、光照射により支持基板と半導体基板とを容易に分離することができる積層体、そのような剥離可能な接着剤層を形成する接着剤組成物、及びそのような積層体を用いた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

[0011] [図1]積層体の一例の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] (光照射剥離用の接着剤組成物)

本発明の接着剤組成物は、光照射により剥離可能な光照射剥離用の接着剤組成物である。

本発明の接着剤組成物は、半導体基板を加工するために仮接着するための接着剤層を形成するために好適に使用できる組成物である。

本発明の接着剤組成物は、接着剤成分（Ｓ）と、剥離剤成分（Ｒ）とを含む。

また、本発明の接着剤組成物は、接着剤成分（Ｓ）と剥離剤成分（Ｒ）の

他に、例えば、接着剤組成物の粘度等を調整するために、溶媒等のその他の成分を含んでもよい。

本発明の接着剤組成物は、接着剤成分（S）と剥離剤成分（R）とを混合するだけの簡便な方法で得ることができ、該接着剤組成物は、下記実施例でも示すように、仮接着の接着剤層としてもレーザー剥離剤層としても有効に機能する光照射剥離用の接着剤層を良好に形成することができる。

[0013] <接着剤成分（S）>

本発明に係る接着剤成分（S）は、ポリシロキサン系樹脂を含有する。

ポリシロキサン系樹脂は、例えば、接着剤成分となる硬化する成分（A）を含有する

硬化する成分（A）の好ましい態様として、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）が挙げられ、より好ましくは、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'）が挙げられる。

[0014] 本発明のより好ましい一態様においては、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。

[0015] 本発明のより好ましい他の一態様においては、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)、 $R^{4'} R^{5'} SiO_{2/2}$ 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、 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)、 $R^{1''} R^{2''} R^{3''} SiO_{1/2}$ 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、 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。

[0016] $R^1 \sim R^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は水素原子を表す。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0017] $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ の少なくとも1つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0018] $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表すが、 $R^{1''} \sim R^{6''}$ の少なくとも1つは、水素原子である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

- [0019] 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。
- [0020] 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。
- [0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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 (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。その結果、硬化膜が形成される。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、特に限定されないが、それぞれ、通常 10~1,000,000 (mPa・s) であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは 50~200,000 (mPa・s) である。なお、ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、25℃において E 型回転粘度計で測定した値である。

[0035] 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官能基を含む必要は無い。

[0036] 本発明の好ましい一態様においては、接着剤成分 (S) 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 (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 (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。

[0037] 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 (A2) 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。

[0038] 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 (A3) 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（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1000.0 ppm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10000.0 ppm以下である。

[0039] <剥離剤成分（R）>

本発明に係る剥離剤成分（R）は、（メタ）アクリルポリマーを含有する。該（メタ）アクリルポリマーは、シリコン系の第1ユニットと光を吸収する構造の第2ユニットとを含む。

上述した接着剤成分（S）のポリシロキサン系樹脂と、剥離剤成分（R）としての第1ユニットと第2ユニットとを含む（メタ）アクリルポリマーとを併用した本発明の接着剤組成物は、仮接着の接着剤層としてもレーザー剥離剤層としても有効に機能する光照射剥離用の接着剤層を良好に形成することができる。

また、（メタ）アクリルポリマーは、第1ユニットと第2ユニットの他に、さらに第1ユニットと第2ユニットとの相溶性を高めるため、第3ユニットを含むことが好ましい。

以下、（メタ）アクリルポリマーの各ユニットについて、詳しく説明する。

なお、「（メタ）アクリルポリマー」とは、メタクリルポリマー及び／又はアクリルポリマーを示す。

[0040] <<第1ユニット>>

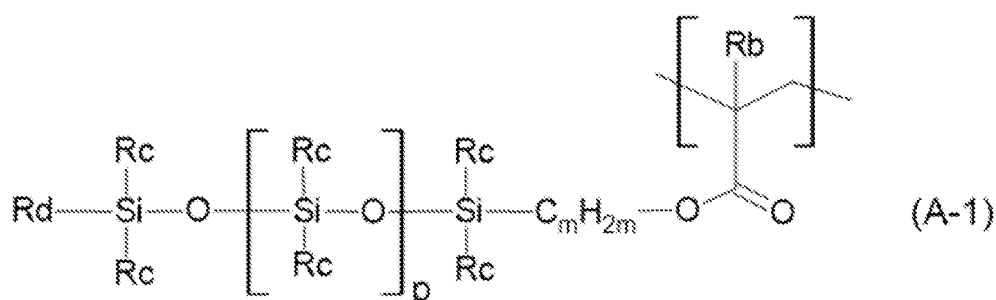
本発明に係る（メタ）アクリルポリマーは、シリコン系の第1ユニットを含む。

第1ユニットは、接着剤成分（S）と剥離剤成分（R）との混合において

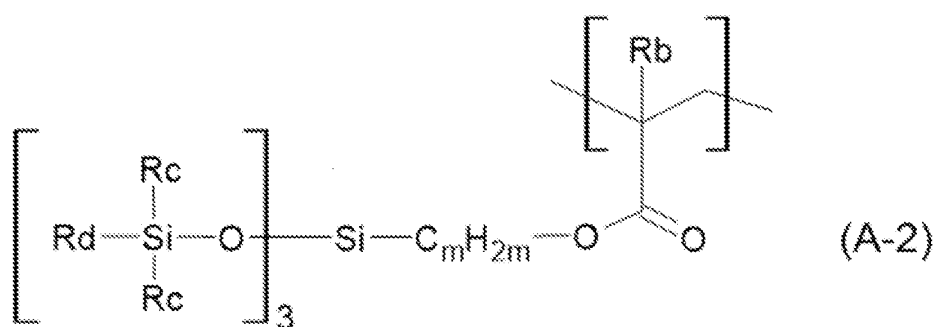
、接着剤成分（S）との溶解性を高めるために効果的なユニットである。

[0041] シリコン系の第1ユニットは、下記式（A-1）及び下記式（A-2）のいずれかで表されるユニットであることが好ましい。

[0042] [化9]



[0043] [化10]



[0044] 式（A-1）及び式（A-2）中、R bは、水素原子又はメチル基を示す。R c、及びR dは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基を示す。m、及びpは、それぞれ独立に、0以上の整数を示す。

R cとしては、メチル基が好ましい。

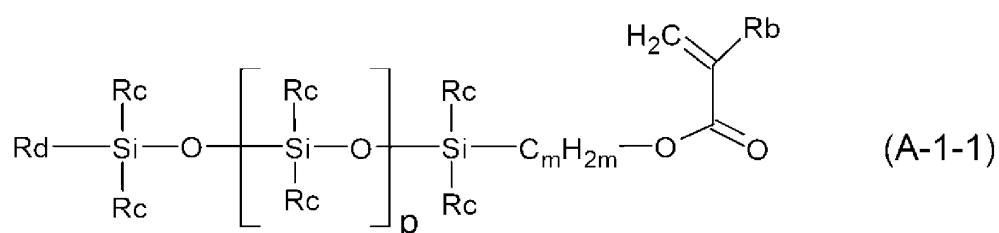
R dのアルキル基としては、例えば、炭素原子数1～6のアルキル基が挙げられる。炭素原子数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基等が挙げられる。

mとしては、例えば、1～10が挙げられ、好ましくは2～5が挙げられる。

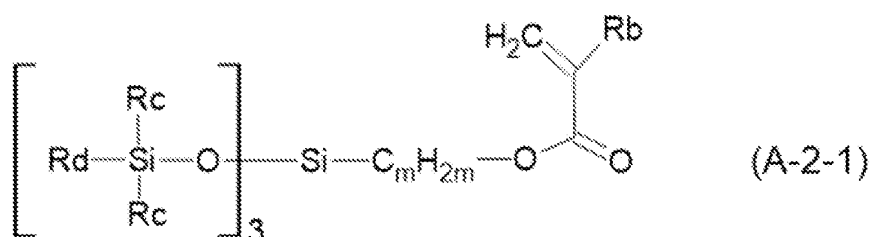
[0045] シリコン系の第1ユニットを得るには、例えば、下記式（A-1-1）

や下記式（A-2-1）で表されるモノマーを使用し、該モノマーを重合することにより得ることができる。下記式（A-1-1）や下記式（A-2-1）で表されるモノマーとしては、例えば、信越化学工業株式会社製のX-22-174ASX、X-22-2426、X-22-2475、KF-2012、JNC株式会社製のFM-0711、FM-0721、FM-0725などが挙げられる。

[0046] [化11]



[0047] [化12]



[0048] 式（A-1-1）及び式（A-2-1）中の符号は、上記式（A-1）及び式（A-2）と同様である。

[0049] <<第2ユニット>>

本発明に係る（メタ）アクリルポリマーは、光を吸収する構造の第2ユニットを含む。

第2ユニットは、光を吸収する構造であり、かつ光を吸収することによって半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する構造を有する。

第2ユニットに含まれる構造が光を吸収して変質することを通じて接着剤層が変質し、その結果、接着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。

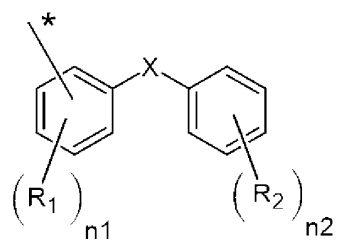
[0050] 光を吸収する構造は、優れた光吸収性による半導体基板と支持基板との良好な剥離性を実現する観点等から、ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、9, 9-ジフェニル-9H-フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、フェニルベンゾトリアゾール構造、アセナフテン構造、ケイ皮酸由来の構造からなる群から選択される構造を有することが好ましい。

[0051] 光を吸収する構造は、置換基を有していてもよい。光を吸収する構造における置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、イミド基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホ基、スルホン酸エステル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基などが挙げられる。

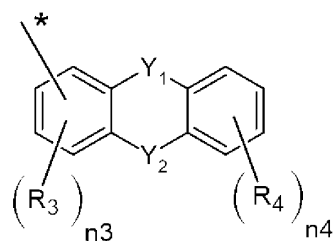
[0052] 光を吸収する構造は、優れた光吸収性により半導体基板と支持基板との良好な剥離性を実現するという観点等から、下記式(1)～(9)のいずれかで表される構造であることが好ましい。

[0053]

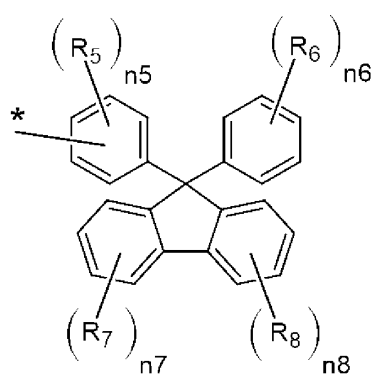
[化13]



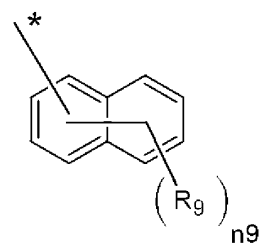
(1)



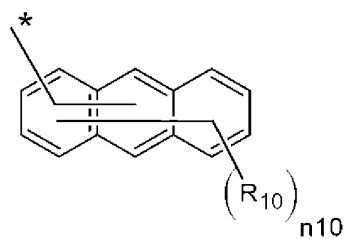
(2)



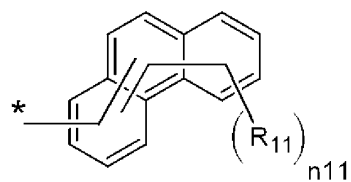
(3)



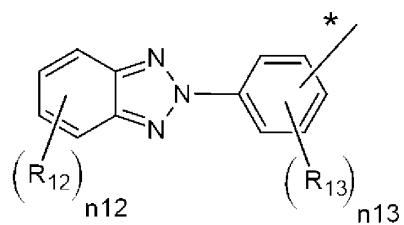
(4)



(5)

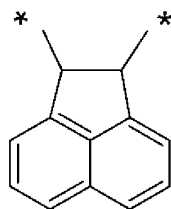


(6)

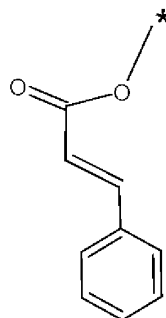


(7)

[0054] [化14]



(8)



(9)

[0055] (式(1)～(7)中、 $R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子又は1価の基を表す。

Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{31}-$ (R_{31} は、水素原子、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リール基を表す。)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-N=N-$ を表す。

Y_1 は、単結合、又は $-CO-$ を表す。 Y_1 が単結合のとき、 Y_2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NR_{32}-$ (R_{32} は、水素原子、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リール基を表す。)を表す。 Y_1 が $-CO-$ のとき、 Y_2 は、 $-CO-$ を表す。

n_1 は、0～4の整数である。

n_2 は、0～5の整数である。

n_3 は、0～3の整数である。

n_4 は、0～4の整数である。

n_5 は、0～4の整数である。

n_6 は、0～5の整数である。

n_7 は、0～4の整数である。

n_8 は、0～4の整数である。

n_9 は、0～7の整数である。

n_{10} は、0～9の整数である。

n_{11} は、0～9の整数である。

n_{12} は、0～4の整数である。

n_{13} は、0～4の整数である。

*は、結合手を表す。

$R_1 \sim R_{13}$ がそれぞれ複数の場合、複数の $R_1 \sim R_{13}$ は、同じであってもよいし、異なってもよい。）

[0056] $R_1 \sim R_{13}$ におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

$R_1 \sim R_{13}$ における1価の基としては、例えば、2以上の原子から構成される原子団が挙げられ、具体的には、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ルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、 $-N(R_{21})(R_{22})$ (R_{21} 及び R_{22} は、それぞれ独立して、水素原子、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リール基を表す。) などが挙げられる。

[0057] $R_1 \sim R_{13}$ の具体例における置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基が挙げられる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基などが挙げられる。

$R_1 \sim R_{13}$ の具体例における置換されていてもよいアルコキシ基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基が挙げられる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基などが挙げられる。

$R_1 \sim R_{13}$ の具体例における置換されていてもよいアリール基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基が挙げられる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アルコキシ基などが挙げられる。

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、及び R_{32} における置換されていてもよいアルキル基の具体例としては、 $R_1 \sim R_{13}$ の具体例における置換されていてもよいアルキル基の具体例が挙げられる。

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、及び R_{32} における置換されていてもよいアリール基の具体例としては、例えば、 $R_1 \sim R_{13}$ の具体例における置換されていてもよいアリール基の具体例が挙げられる。

置換基としてのアルキル基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。

置換基としてのアルコキシ基としては、例えば、炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。

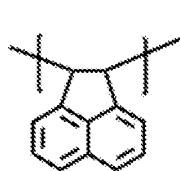
なお、「置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基」における「炭素数1～20」とは、置換基中の炭素数を除いた炭素数を表す。「置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基」、及び「置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基」においても同様である。

[0058] 光を吸収する構造の第2ユニットを得るには、例えば、光を吸収する構造を有するモノマーを使用し、該モノマーを重合することにより得ることができる。光を吸収する構造を有するモノマーとしては、例えば、アセナフチレン、2-ビニルナフタレン、ケイ皮酸ビニル、メタクリル酸4-ベンゾイルフェニル、2-[2-ヒドロキシー-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

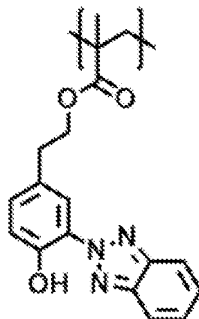
[0059] 光を吸収する構造の第2ユニットは、下記式(B-1)～下記式(B-5)のいずれかで表されるユニットであることが好ましい。

[0060]

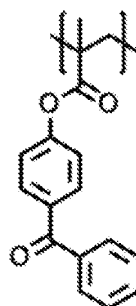
[化15]



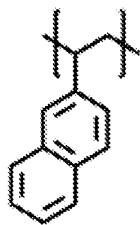
(B-1)



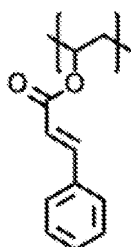
(B-2)



(B-3)



(B-4)

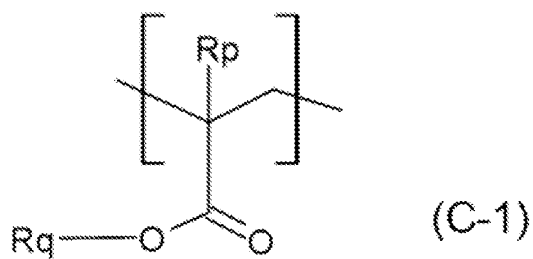


(B-5)

[0061] <<第3ユニット>>

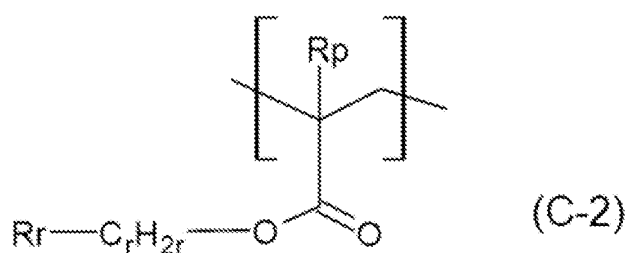
本発明に係る（メタ）アクリルポリマーは、上記第1ユニット及び上記第2ユニットの他に、さらに下記式（C-1）又は下記式（C-2）で表される第3ユニットを含むことが好ましい。

[0062] [化16]



(C-1)

[0063] [化17]



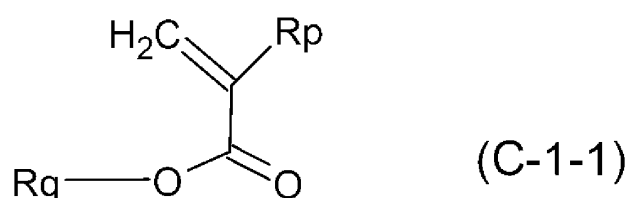
[0064] (式 (C-1) 及び式 (C-2) 中、R p は、水素原子又はメチル基を示す。R q は、炭素原子数 3 以上の鎖式飽和炭化水素基を示す。R r は、炭素原子数 6 以上の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示す。r は、0 以上の整数を示す。)

[0065] R r において、芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基は、それぞれ、単環もしくは縮合環、またはこれらの環から選ばれるいずれかの環が連結した連結環でもよい。また、芳香族炭化水素基と脂肪族炭化水素基とが連結していてもよい。

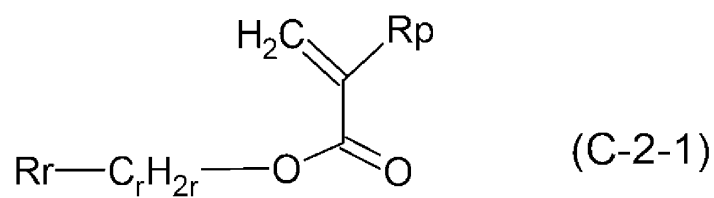
[0066] 第 3 ユニットは、第 1 ユニットと第 2 ユニットとの相溶性を高めるためのユニットとして効果的である。

第 3 ユニットを得るには、例えば、下記式 (C-1-1) や下記式 (C-2-1) で表されるモノマーを使用し、該モノマーを重合することにより得ることができる。下記式 (C-1-1) や下記式 (C-2-1) で表されるモノマーとしては、例えば、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ドコシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ジシクロペンタニルなどが挙げられる。

[0067] [化18]

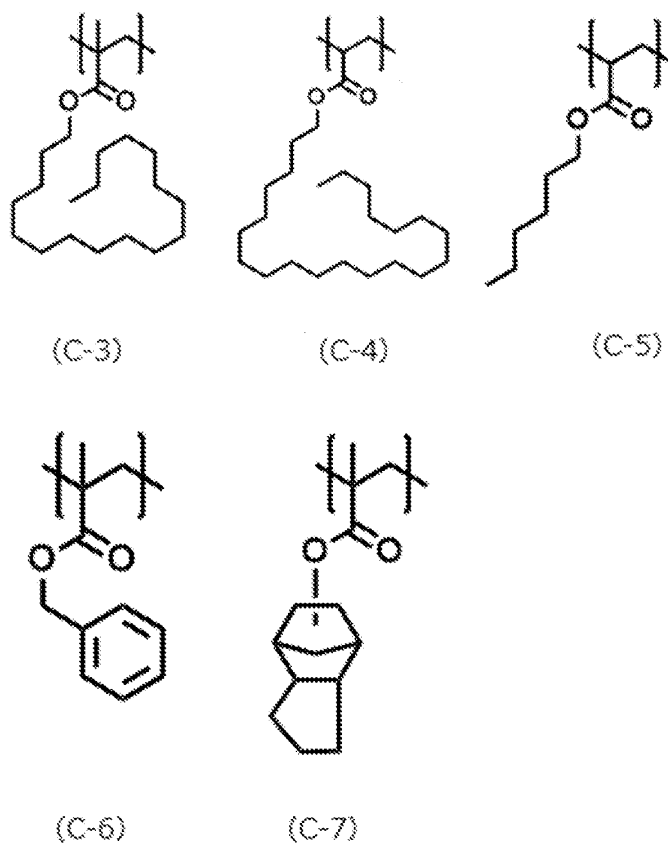


[0068] [化19]



[0069] 第3ユニットは、下記式（C-3）～下記式（C-7）のいずれかで表されるユニットであることが好ましい。

[0070] [化20]



[0071] 接着剤成分（S）に剥離剤成分（R）を混合する際、例えば、光を吸収す

る構造の第2ユニットのみ有するポリマーを用いて混合させても、接着剤成分（S）との相溶性が悪く、混合物は濁ってしまうことから、本発明では、接着剤成分との溶解性のよい第1ユニットを用い、第1ユニットと第2ユニットとを有するポリマーを接着剤成分（S）に混合させることで、ポリマーと接着剤成分（S）との溶解性を上げ、混合物の濁りを生じさせないようにしている。

但し、第1ユニットと第2ユニットとの間での溶解性は十分とはいえないため、第1ユニットと第2ユニットとを有するポリマー自体の濁りを防止するため、本発明では、第1ユニットと第2ユニットとの相溶性を高めるための第3ユニットをポリマーに含める態様がより好ましい。

つまり、本発明のより好ましい態様として、第1ユニットと第2ユニットと第3ユニットとを有するポリマーを接着剤成分（S）に混合させる態様が挙げられる。これにより、ポリマーを接着剤成分（S）に混合させても、混合物の濁りを生じさせず、かつ接着剤成分（S）に混合させるポリマー自体の濁りも防止することができる。

[0072] <<（メタ）アクリルポリマーにおける各ユニットの割合>>

第1ユニットと第2ユニットとを有する（メタ）アクリルポリマーにおいて、第1ユニットと第2ユニットとが占める割合は、本発明の効果を奏する限り特に制限はなく適宜設定することができるが、例えば、質量比で第1ユニット：第2ユニットが、5：5～8：2の割合であることが好ましい。

また、第1ユニットと第2ユニットと第3ユニットとを有する（メタ）アクリルポリマーにおいて、第1ユニットと第2ユニットと第3ユニットとが占める割合は、本発明の効果を奏する限り特に制限はなく適宜設定することができるが、例えば、質量比で第1ユニット：第2ユニット：第3ユニットが、1～8：1～5：1～2の割合であることが好ましく、5～8：2～5：1～2の割合であることがより好ましく、7：2：1の割合であることが特に好ましい。

[0073] <<（メタ）アクリルポリマーの作製>>

第1ユニット及び第2ユニット（第3ユニットを含む場合は第3ユニットも含む）を作製するためのモノマーを混合する。これらの混合物には、ラジカル重合する（メタ）アクリレート基を有する化合物が含まれているため、該混合物に熱でラジカルが発生するラジカル開始剤を混合し、加熱するとラジカル重合により、第1ユニット及び第2ユニット（第3ユニットを含む場合は第3ユニットも含む）を含む（メタ）アクリルポリマーが作製できる。なお、上記混合物には、さらに粘度の調整等を目的に、溶媒を混合させてもよい。

[0074] 熱でラジカルが発生する熱ラジカル開始剤としては、ケトンパーオキシサイド構造、パーオキシケタール構造、ハイドロパーオキシサイド構造、ジアルキルパーオキシサイド構造、ジアシルパーオキシサイド構造、パーオキシエステル構造、パーオキシジカーボネート構造、又はアゾ系構造を有する化合物などが挙げられる。なおラジカル発生時にガスが発生する熱ラジカル開始剤を用いると、空隙が発生する場合があるため、熱ラジカル開始剤としては、ケトンパーオキシサイド構造、パーオキシケタール構造、ハイドロパーオキシサイド構造、ジアルキルパーオキシサイド構造、ジアシルパーオキシサイド構造、パーオキシエステル構造又はパーオキシジカーボネート構造を有する化合物が好ましい。

[0075] 具体的には、ジイソブチリルパーオキシサイド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、ジ(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、*tert*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシピバレート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシサイド、ジラウリルパーオキシサイド、1,

1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジスクシン酸パーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジベンゾイルパーオキサイド、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(tert-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(tert-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ジ(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキシル)プロパン、tert-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジ-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ジ-tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ(2-tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ヘキシルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、及びtert-ブチルヒドロパーオキサイドなどが挙げられる。

[0076] より具体的には、パーロイル I B、パークミル ND、パーロイル N P P、パーロイル I P P、パーロイル S B P、パーオクタ ND、パーロイル T C P、パーロイル O P P、パーヘキシル ND、パーブチル ND、パーブチル N H P、パーヘキシル P V、パーブチル P V、パーロイル 3 5 5、パーロイル L、パーオクタ O、パーロイル S A、パーヘキサ 2 5 O、パーヘキシル O、ナイパー P M B、パーブチル O、ナイパー B M T、ナイパー B W、パーヘキサ M C、パーヘキサ T M H、パーヘキサ H C、パーヘキサ C、パーテトラ A、パーヘキシル I、パーブチル M A、パーブチル 3 5 5、パーブチル L、パーブチル I、パーブチル E、パーヘキシル Z、パーヘキサ 2 5 Z、パーブチル A、パーヘキサ 2 2、パーブチル Z、パーヘキサ V、パーブチル P、パークミル D、パーヘキシル D、パーヘキサ 2 5 B、パーブチル C、パーブチル D、パーメンタ H、パーヘキシン 2 5 B、パークミル P、パーオクタ H、パークミル H、パーブチル H、又はノフマー B C（以上、日油社製）などが挙げられる。

[0077] なかでも、反応性や反応開始温度の点から、ジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（パーロイル T C P／日油社製）、tert-ブチルパーオキシピバレート（パーブチル P V／日油社製）、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（パーオクタ O／日油社製）、1, 1-ジ（tert-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン（パーヘキサ H C／日油社製）、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン（パーヘキサ 2 5 Z／日油社製）、tert-ブチルパーオキシベンゾエート（パーブチル Z／日油社製）及びジ（2-tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（パーブチル P／日油社製）を用いることが好ましい。

[0078] 溶媒の具体例としては、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。

より具体的には、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、ト

ルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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、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エチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、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、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プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸エチル、エトシキ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシー-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等も挙げられる。

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。

[0079] 本発明の接着剤組成物は、上記接着剤成分（S）と、上記剥離剤成分（R）とを含有する。

上記接着剤成分（S）と上記剥離剤成分（R）との配合比率は、本発明の効果を奏する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、質量比で50：50～95：5が好ましい。

<その他の成分>

本発明の接着剤組成物は、粘度の調整等の目的や、膜構成成分を良好に溶解するために、溶媒を含んでいてもよい。

[0080] 溶媒の具体例としては、上記<<（メタ）アクリルポリマーの作製>>の欄で溶媒について説明した記載と同様である。

[0081] （積層体）

本発明の積層体は、半導体基板と、支持基板と、光照射剥離用の接着剤層とを有する。

支持基板は光透過性を有する。

光照射剥離用の接着剤層は、半導体基板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接着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。

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

[0082] 本発明の積層体は、半導体基板を加工するため仮接着するために使用され、半導体基板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、接着剤層を介して支持基板に支持されている。他方、半導体基板の加工後は、接着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。

本発明に係る接着剤層により、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。さらに、半導体基板と支持基板とが剥がされた後に半導体基板又は支持基板に残る接着剤層の残渣は、例えば、半導体基板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。

[0083] 剥離に用いる光の波長は、例えば、250～600nmの波長であることが好ましく、250～370nmの波長であることがより好ましい。より好適な波長は、308nm、343nm、355nm、365nm、又は532nmである。剥離に必要な光の照射量は、特定の光吸収性化合物の好適な変質、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。

[0084] <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。

[0085] 半導体基板は、バンプを有していてもよい。バンプとは、突起状の端子である。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[0086] 半導体基板の一例は、直径300mm、厚さ770 μm 程度のシリコンウエハーである。

[0087] <支持基板>

支持基板としては、接着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。

[0088] 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、500～1,000 μm である。

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

[0089] 支持基板の一例は、直径300mm、厚さ700 μm 程度のガラスウエハーである。

[0090] <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、支持基板と接する。

[0091] 接着剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の接着剤組成物を用いて形成される。

本発明の接着剤組成物は、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接着剤層とを有する積層体の接着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接着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。

本発明の接着剤組成物から得られる接着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。

[0092] 接着剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、膜強度を保つ観点から、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上、より一層好ましくは $30 \mu\text{m}$ 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 $200 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下、より一層好ましくは $120 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $70 \mu\text{m}$ 以下である。

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＜積層体の製造方法＞の説明箇所ですく詳しく述べる。

[0093] 本発明の積層体は、例えば、以下の本発明の積層体の製造方法によって好適に製造される。

[0094] 以下に図を用いて積層体の一例を説明する。

図1は積層体の一例の概略断面図である。

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

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

[0095] ＜積層体の製造方法＞

本発明の積層体は、例えば、上記半導体基板と上記支持基板のいずれか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の工程と、半導体基板と支持基板とを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いずれかを実施しながら、半導体基板と接着剤塗布層と支持基板とを貼り合わせる第2の工程と、を含む方法で、製造することができる。

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

(i) 接着剤組成物が半導体基板の表面に塗布されている場合には、半導体基板の接着剤塗布層と、支持基板とを、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。

(ii) 接着剤組成物が支持基板の表面に塗布されている場合には、支持基板の接着剤塗布層と、半導体基板とを、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。

[0096] 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、接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

[0097] 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80～200℃、その加熱時間は、通常30秒～10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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 本発明においては、接着剤層に接するように半導体基板と支持基板とを合

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。

[0101] 加熱処理は、組成物に溶媒が含まれる場合には溶媒を除去する観点、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤塗布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（S）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。

[0102] 減圧処理は、接着剤塗布層を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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] (加工された半導体基板の製造方法)

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、第3の工程と、第4の工程とを含む。

第3の工程は、本発明の積層体の半導体基板が加工される工程である。

第4の工程は、第3の工程によって加工された半導体基板と支持基板とが分離される工程である。

[0106] 第3の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、シリコン貫通電極(TSV)等の形成を行い、その後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、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。

[0107] 第4の工程において、半導体基板と支持基板とを分離(剥離)する方法は、接着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、支持体とウエハ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。

支持基板側から接着剤層に光を照射することによって、上述の通りに接着剤層の変質（例えば、接着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。

[0108] 接着剤層に対する光の照射は、必ずしも接着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、接着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、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。

[0109] 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、特定の光吸収性化合物の好適な変質、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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 本発明に係る剥離工程は、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接着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。

本発明の積層体においては、半導体基板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接着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。

実施例

[0113] 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。

[0114] [装置]

(1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(2) 粘度計：東機産業(株)製 回転粘度計 TVE-22H

(3) 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

(4) レーザー照射装置：オプテック(株)製 NC-LD300-EXC

[0115] [1] 接着剤組成物の調製

〔調製例 1〕 接着剤成分の作製

攪拌機専用 600 mL 攪拌容器に、ポリオルガノシロキサン (a 1) としてポリシロキサンとビニル基とを含有する MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) 80 g、ポリオルガノシロキサン (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) 2.52 g、ポリオルガノシロキサン (a 2) として粘度 70 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) 5.89 g、重合抑制剤 (A 3) として 1-エチニルシクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 0.22 g を入れ、攪拌機で 5 分間攪拌した。

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) 0.147 g とポリオルガノシロキサン (a 1) として粘度 100 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) 5.81 g を攪拌機で 5 分間攪拌して得られた混合物のうち 3.96 g を加え、攪拌機で 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、接着剤成分 1 を得た。粘度計で測定した接着剤の粘度は、10,000 mPa・s であった。

[0116] 〔調製例 2〕 剥離剤成分の作製ー (メタ) アクリルポリマーの重合

100 mL ガラス瓶に、KF-2012 (信越化学工業製) 25.7 g、アセナフチレン (東京化成工業製) 12.4 g、アクリル酸ヘキシル (東京化成工業製) 4.2 g、パーブチル P (日油製) 4.2 g、メシチレン (東京化成工業製) 43.2 g を入れ攪拌した溶液ー 1 を作製した。別途 300 mL ナスフラスコに、メシチレン (東京化成工業製) 57.5 g を入れ、スターラーにて攪拌しながら 100℃ オイルバス中にて加熱し溶液ー 1 を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を 24 時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分 1 とした。

[0117] 〔調製例 3〕 剥離剤成分の作製ー (メタ) アクリルポリマーの重合

100 mL ガラス瓶に、KF-2012 (信越化学工業製) 30.0 g、

２－ビニルナフタレン（東京化成工業製）８．５ｇ、アクリル酸ヘキシル（東京化成工業製）４．２ｇ、パーブチルＰ（日油製）４．２ｇ、メシチレン（東京化成工業製）４３．２ｇを入れ攪拌した溶液－２を作製した。別途３００ｍＬナスフラスコに、メシチレン（東京化成工業製）５７．５ｇを入れ、スターラーにて攪拌しながら１００℃オイルバス中にて加熱し溶液－２を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を２４時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分２とした。

[0118] [調製例４] 剥離剤成分の作製－（メタ）アクリルポリマーの重合

１００ｍＬガラス瓶に、ＫＦ－２０１２（信越化学工業製）２５．７ｇ、２－ビニルナフタレン（東京化成工業製）１２．４ｇ、アクリル酸ヘキシル（東京化成工業製）４．２ｇ、パーブチルＰ（日油製）４．２ｇ、メシチレン（東京化成工業製）４３．２ｇを入れ攪拌した溶液－３を作製した。別途３００ｍＬナスフラスコに、メシチレン（東京化成工業製）５７．５ｇを入れ、スターラーにて攪拌しながら１００℃オイルバス中にて加熱し溶液－３を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を２４時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分３とした。

[0119] [調製例５] 剥離剤成分の作製－（メタ）アクリルポリマーの重合

１００ｍＬガラス瓶に、ＫＦ－２０１２（信越化学工業製）２１．２ｇ、アセナフチレン（東京化成工業製）１０．６ｇ、メタクリル酸ステアリル（東京化成工業製）１０．６ｇ、パーブチルＰ（日油製）４．２ｇ、メシチレン（東京化成工業製）４３．２ｇを入れ攪拌した溶液－４を作製した。別途３００ｍＬナスフラスコに、メシチレン（東京化成工業製）５７．５ｇを入れ、スターラーにて攪拌しながら１００℃オイルバス中にて加熱し溶液－４を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を２４時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分４とした。

[0120] [調製例６] 剥離剤成分の作製－（メタ）アクリルポリマーの重合

１００ｍＬガラス瓶に、ＫＦ－２０１２（信越化学工業製）２１．２ｇ、ケイ皮酸ビニル（東京化成工業製）１７．１ｇ、アクリル酸ヘキシル（東京

化成工業製) 4.2 g、パーブチルP (日油製) 4.2 g、メシチレン (東京化成工業製) 43.2 g を入れ攪拌した溶液-5 を作製した。別途300 mL ナスフラスコに、メシチレン (東京化成工業製) 57.5 g を入れ、スターラーにて攪拌しながら100℃オイルバス中にて加熱し溶液-5 を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を24時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分5とした。

[0121] [調製例7] 剥離剤成分の作製- (メタ) アクリルポリマーの重合

100 mL ガラス瓶に、X-22-167C (信越化学工業製) 21.2 g、2-ビニルナフタレン (東京化成工業製) 21.2 g、パーブチルP (日油製) 4.2 g、メシチレン (東京化成工業製) 43.2 g を入れ攪拌した溶液-6 を作製した。別途300 mL ナスフラスコに、メシチレン (東京化成工業製) 57.5 g を入れ、スターラーにて攪拌しながら100℃オイルバス中にて加熱し溶液-6 を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を24時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分6とした。

[0122] [調製例8] 剥離剤成分の作製- (メタ) アクリルポリマーの重合

100 mL ガラス瓶に、X-22-167C (信越化学工業製) 21.2 g、アセナフチレン (東京化成工業製) 21.2 g、パーブチルP (日油製) 4.2 g、メシチレン (東京化成工業製) 43.2 g を入れ攪拌した溶液-7 を作製した。別途300 mL ナスフラスコに、メシチレン (東京化成工業製) 57.5 g を入れ、スターラーにて攪拌しながら100℃オイルバス中にて加熱し溶液-7 を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を24時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分7とした。

[0123] [調製例9] 剥離剤成分の作製- (メタ) アクリルポリマーの重合

100 mL ガラス瓶に、KF-2012 (信越化学工業製) 21.2 g、メタクリル酸4-ベンゾイルフェニル (東京化成工業製) 17.1 g、アクリル酸ヘキシル (東京化成工業製) 4.2 g、パーブチルP (日油製) 4.2 g、メシチレン (東京化成工業製) 43.2 g を入れ攪拌した溶液-8 を作製した。別途300 mL ナスフラスコに、メシチレン (東京化成工業製)

57.5 gを入れ、スターラーにて攪拌しながら100℃オイルバス中にて加熱し溶液-8を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を24時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分8とした。

[0124] [調製例10] 剥離剤成分の作製- (メタ) アクリルポリマーの重合

100 mL ガラス瓶に、KF-2012 (信越化学工業製) 21.2 g、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール (東京化成工業製) 17.1 g、アクリル酸ヘキシル (東京化成工業製) 4.2 g、パーブチルP (日油製) 4.2 g、メシチレン (東京化成工業製) 43.2 g を入れ攪拌した溶液-9を作製した。別途300 mL ナスフラスコに、メシチレン (東京化成工業製) 57.5 g を入れ、スターラーにて攪拌しながら100℃オイルバス中にて加熱し溶液-5を滴下した。滴下終了後にそのまま溶液を24時間加熱攪拌し、回収したポリマー溶液を剥離剤成分9とした。

[0125] [実施例1] 接着剤組成物の作製

調製例-1 で得られた接着剤成分1 を50.0 g 用い、該接着剤成分1 に、調製例-2 で得られた剥離剤成分1 を50.0 g と1, 1-ジフェニル-2-プロピオン-1-オール (東京化成工業製) 0.5 g を入れ攪拌機で5分間攪拌し接着剤組成物 (A) を得た。

引き続き剥離剤成分1 を、剥離剤成分2~9 に変更して同様の操作を行い、接着剤組成物 (B) ~ (I) を得た。また、各接着剤組成物に関して目視にて懸濁が生じているか確認を行った。

[0126] [実施例2] 積層体の作製

デバイス側のウェハーとして100 mm シリコンウェハー (厚さ: 500 μ m) に接着剤組成物 (A) ~ (I) をスピコートで塗布し、90℃のホットプレート上で90秒間加熱し、接着剤組成物層 (A) ~ (I) を30 μ m となるように形成した。キャリア側のウェハー (支持体) として100 mm ガラスウェハー (EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ500 μ m) を用意し、接着剤組成物層 (A) ~ (I) を挟むように真空貼り合わせ装

置内で貼り合わせ、積層体を作製した。その後、ホットプレート上でデバイス側ウェハーを下にして200℃で10分間加熱処理を行い、各接着剤組成物層を硬化させ、積層体(A)～(I)を得た。

[0127] [比較例1] 積層体の作製(剥離剤成分の混合なし)

デバイス側のウェハーとして100mmシリコンウェハー(厚さ:500μm)に接着剤組成物1をスピンコーターで塗布し、90℃のホットプレート上で90秒間加熱し、接着剤組成物層1を30μmとなるように形成した。キャリア側のウェハー(支持体)として100mmガラスウェハー(EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ500μm)を用意し、接着剤組成物層1を挟むように真空貼り合わせ装置内で貼り合わせ、積層体を作製した。その後、ホットプレート上でデバイス側ウェハーを下にして200℃で10分間加熱処理を行い、接着剤組成物層を硬化させ、積層体(1)を得た。

[0128] [実施例3] レーザー照射試験

得られた積層体にレーザー照射装置を使って、ガラスウェハー側からレーザーを出力300mJ/cm²にて照射し、ガラスウェハーが剥離可能かを確認した。レーザー照射後、ピンセットでガラスウェハーを持ち上げ、容易に剥離が可能であった場合を「○」、剥離出来なかった場合を「×」と表記した。

各積層体の結果を下記表1に示す。

[0129]

[表1]

接着剤成分	剥離剤成分	接着剤組成物 (積層体)	剥離剤成分 の濁り	レーザー照射 試験結果
1	なし	1	なし	×
1	1	A	なし	○
1	2	B	なし	○
1	3	C	なし	○
1	4	D	なし	○
1	5	E	なし	○
1	6	F	あり	○
1	7	G	あり	○
1	8	H	なし	○
1	9	I	なし	○

[0130] 剥離剤成分を添加した積層体A～Iではレーザー照射後に剥離可能な結果となった。一方で剥離剤成分を添加していない積層体1については剥離不可となった。

また、剥離剤成分に第3ユニットが含まれていると、剥離剤成分の濁りを有効に防止できることがわかった。

符号の説明

- [0131] 1 半導体基板
 2 接着剤層
 3 支持基板

請求の範囲

[請求項1] 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層を有する積層体であり、かつ前記支持基板側から照射された光を前記接着剤層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体の前記接着剤層を形成するための光照射剥離用の接着剤組成物であって、

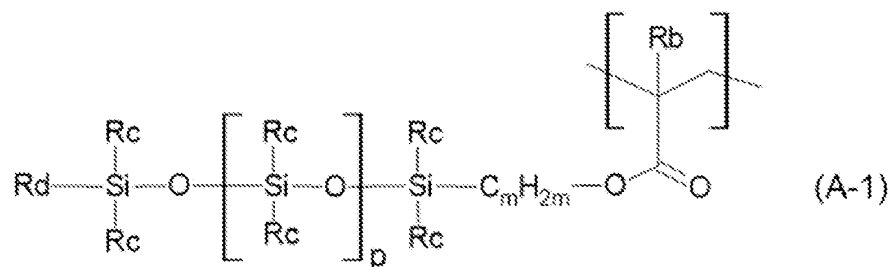
前記接着剤組成物は、接着剤成分（S）と、剥離剤成分（R）とを含み、

前記接着剤成分（S）は、ポリシロキサン系樹脂を含有し、

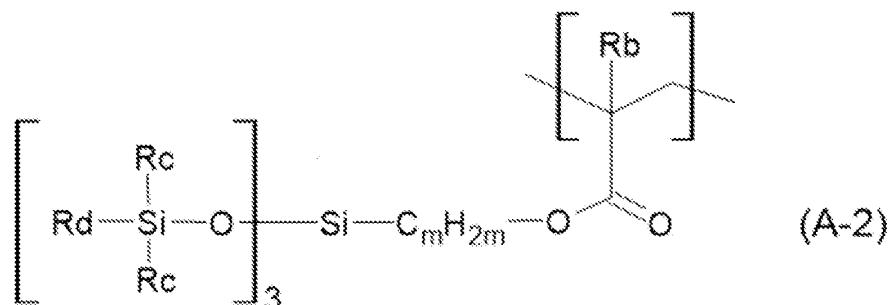
前記剥離剤成分（R）は、シリコン系の第1ユニットと光を吸収する構造の第2ユニットとを含む（メタ）アクリルポリマーを含有する、光照射剥離用の接着剤組成物。

[請求項2] 前記シリコン系の第1ユニットが、下記式（A-1）及び下記式（A-2）のいずれかで表される、請求項1に記載の接着剤組成物。

[化1]



[化2]

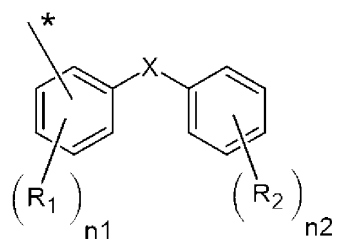


(式(A-1)及び式(A-2)中、R_bは、水素原子又はメチル基を示す。R_c、及びR_dは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はフェニル基を示す。m、及びpは、それぞれ独立に、0以上の整数を示す。)

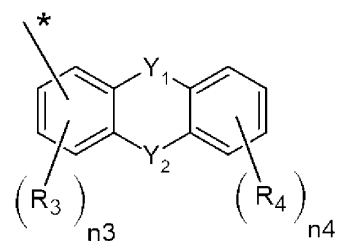
[請求項3] 前記光を吸収する構造の第2ユニットが、ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、9,9-ジフェニル-9H-フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、フェニルベンゾトリアゾール構造、アセナフテン構造、及びケイ皮酸由来の構造からなる群から選択される構造を有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項4] 前記光を吸収する構造の第2ユニットが、下記式(1)～(9)のいずれかで表される構造を有する、請求項3に記載の接着剤組成物。

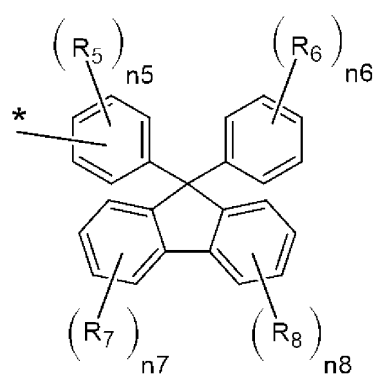
[化3]



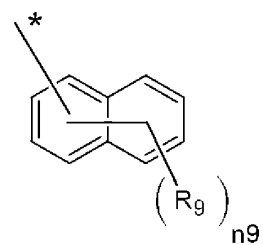
(1)



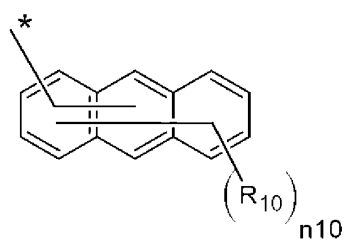
(2)



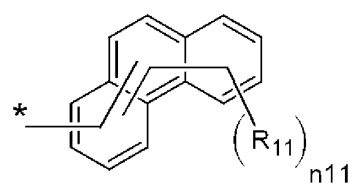
(3)



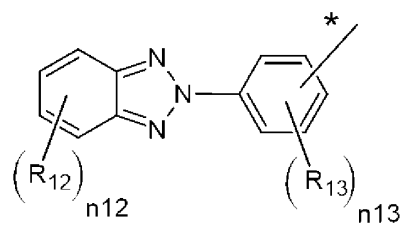
(4)



(5)

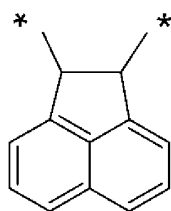


(6)

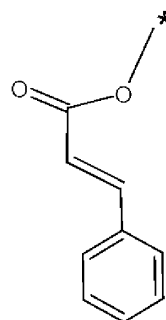


(7)

[化4]



(8)



(9)

(式(1)～(9)中、 $R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子又は1価の基を表す。

Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{31}-$ (R_{31} は、水素原子、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リール基を表す。)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-N=N-$ を表す。

Y_1 は、単結合、又は $-CO-$ を表す。 Y_1 が単結合のとき、 Y_2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NR_{32}-$ (R_{32} は、水素原子、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リール基を表す。)を表す。 Y_1 が $-CO-$ のとき、 Y_2 は、 $-CO-$ を表す。

n_1 は、0～4の整数である。

n_2 は、0～5の整数である。

n_3 は、0～3の整数である。

n_4 は、0～4の整数である。

n_5 は、0～4の整数である。

n_6 は、0～5の整数である。

n_7 は、0～4の整数である。

n_8 は、0～4の整数である。

n_9 は、0～7の整数である。

n_{10} は、0～9の整数である。

n_{11} は、0～9の整数である。

n_{12} は、0～4の整数である。

n_{13} は、0～4の整数である。

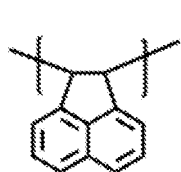
*は、結合手を表す。

$R_1 \sim R_{13}$ がそれぞれ複数の場合、複数の $R_1 \sim R_{13}$ は、同じであってもよいし、異なってもよい。）

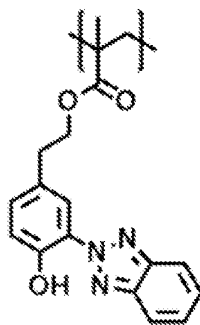
[請求項5]

前記光を吸収する構造の第2ユニットが、下記式(B-1)～下記式(B-5)のいずれかで表される、請求項4に記載の接着剤組成物。

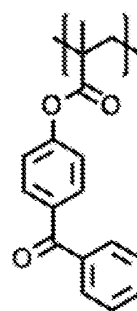
[化5]



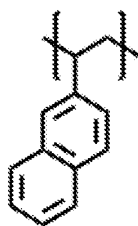
(B-1)



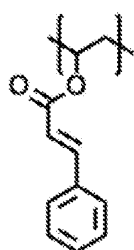
(B-2)



(B-3)



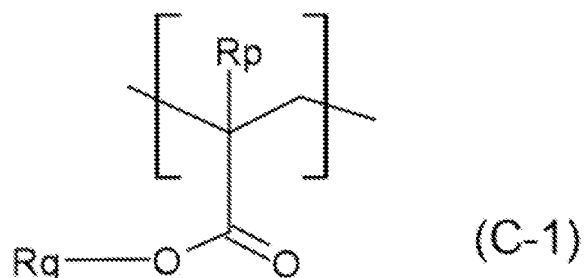
(B-4)



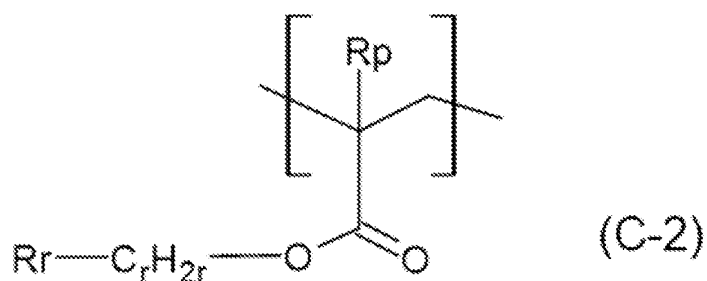
(B-5)

- [請求項6] 前記接着剤成分（S）に含有される前記ポリシロキサン系樹脂は、硬化する成分（A）を含有する、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 前記硬化する成分（A）が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分である、請求項6に記載の接着剤組成物。
- [請求項8] 前記硬化する成分（A）が、
ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（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、請求項7に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 前記剥離剤成分（R）に含有される（メタ）アクリルポリマーが、さらに下記式（C-1）又は下記式（C-2）で表される第3ユニットを含む、請求項1に記載の接着剤組成物。

[化6]



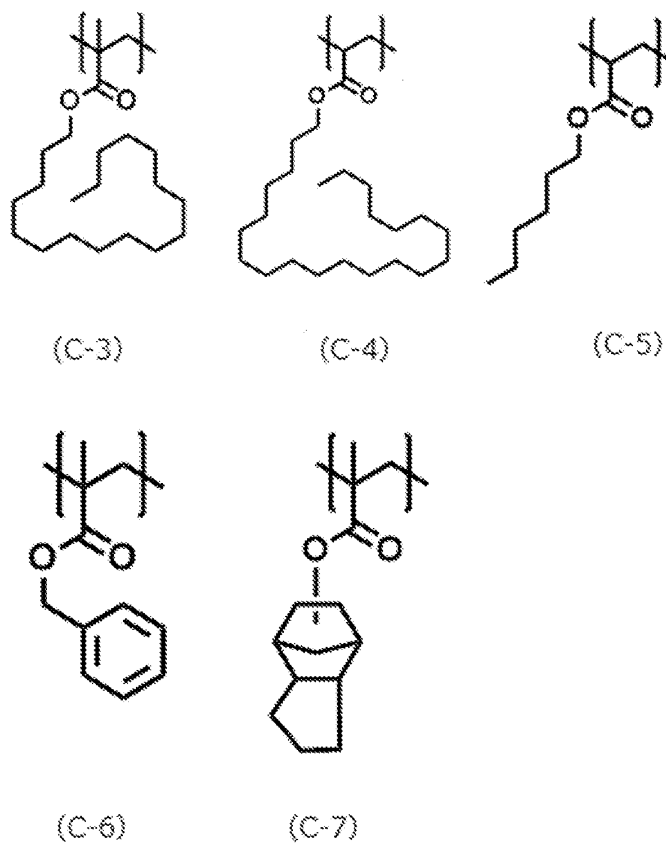
[化7]



(式(C-1)及び式(C-2)中、 R_p は、水素原子又はメチル基を示す。 R_q は、炭素原子数3以上の鎖式飽和炭化水素基を示す。 R_r は、炭素原子数6以上の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示す。 r は、0以上の整数を示す。)

[請求項10] 前記第3ユニットが、下記式(C-3)～下記式(C-7)のいずれかで表される、請求項9に記載の接着剤組成物。

[化8]



[請求項11] 半導体基板と、
光透過性の支持基板と、
前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層とを

有し、

前記支持基板側から照射された光を前記接着剤層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体であって、

前記接着剤層が、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の接着剤組成物から形成される、積層体。

[請求項12]

加工された半導体基板の製造方法であって、

請求項 11 に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第 3 の工程と、

前記第 3 の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 4 の工程と、

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

[請求項13]

前記第 4 の工程が、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 12 に記載の加工された半導体基板の製造方法。