明　細　書

発明の名称 ： 加工された半導体基板の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、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ず、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]　そのような仮接着に用いられる仮接着剤として、ポリジメチルシロキサンを含有する接着剤（特許文献１）、エポキシ変性ポリシロキサンを含有する仮接着剤（特許文献２）などが提案されている。

[0005]　他方で、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（例えば特許文献３、４を参照）。

[0006]　半導体基板と支持基板とを分離する際に、光の照射を利用する技術に関し

て、半導体基板と、支持基板と、上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備え、上記剥離層が、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜である積層体が提案されている（特許文献５参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第２０１７／２２１７７２号パンフレット

特許文献2：国際公開第２０１８／２１６７３２号パンフレット

特許文献3：特開２００４－６４０４０号公報

特許文献4：特開２０１２－１０６４８６号公報

特許文献5：国際公開第２０２２／０１９２１１号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 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。

[0009] 本発明は、紫外線レーザーの照射を用いた剥離に掛かる時間を短縮可能な、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

[0010] 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。

[0011] 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と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた剥離剤層とを有する積層体を用意する工程と、

前記積層体における前記半導体基板が加工される加工工程と、

前記加工工程の後に、前記剥離剤層に紫外線レーザーが照射される照射工程と、

前記照射工程の後に、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分離工程と、
を含み、
前記接着剤層が、接着剤成分を含有する接着剤組成物から形成され、
前記照射工程における照射面積が、前記接着剤層の面積よりも小さい、
加工された半導体基板の製造方法。

［２］　前記剥離剤層の面積（Ｓ３）に対する照射面積（Ｓ１）の割合（Ｓ１／Ｓ３）が、０．０１以上０．５以下である、［１］に記載の加工された半導体基板の製造方法。

［３］　前記照射工程における前記剥離剤層への紫外線レーザーの照射が、前記剥離剤層の一部への照射である、［１］又は［２］に記載の加工された半導体基板の製造方法。

［４］　前記積層体における前記剥離剤層の面積が、前記接着剤層の面積よりも小さい、［１］から［３］のいずれかに記載の加工された半導体基板の製造方法。

［５］　前記剥離剤層の面積が、前記接着剤層の面積の１％～９０％である、［１］から［４］のいずれかに記載の加工された半導体基板の製造方法。

［６］　前記積層体において、前記接着剤層の外周領域の少なくとも一部で前記接着剤層と接するように前記剥離剤層が配されている、［４］又は［５］に記載の加工された半導体基板の製造方法。

［７］　前記半導体基板が、表面に電極を有し、
前記照射工程における前記剥離剤層への紫外線レーザーの照射が、厚み方向において前記半導体基板の前記電極がある箇所には行われない、
［１］から［６］のいずれかに記載の加工された半導体基板の製造方法。

［８］　前記接着剤組成物が、剥離剤成分を含有する、［１］から［７］のいずれかに記載の加工された半導体基板の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、紫外線レーザーの照射を用いた剥離に掛かる時間を短縮可能な、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

[0013] [図1]図１は、積層体の一例の概略断面図である。

[図2A]図２Ａは、積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その１）。

[図2B]図２Ｂは、積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その２）。

[図2C]図２Ｃは、積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その３）。

[図3]図３は、剥離剤層と支持基板との積層構造の一例の斜視図である。

[図4]図４は、剥離剤層と支持基板との積層構造の他の一例の斜視図である。

[図5]図５は、剥離剤層と支持基板との積層構造の他の一例の斜視図である。

[図6A]図６Ａは、紫外線レーザーの照射領域と剥離剤層との関係を示す一例の概略上面図である。

[図6B]図６Ｂは、紫外線レーザーの照射領域と剥離剤層との関係を示す他の一例の概略上面図である。

[図6C]図６Ｃは、紫外線レーザーの照射領域と剥離剤層との関係を示す他の一例の概略上面図である。

[図6D]図６Ｄは、紫外線レーザーの照射領域と剥離剤層との関係を示す他の一例の概略上面図である。

[図7A]図７Ａは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その１）。

[図7B]図７Ｂは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その２）。

[図7C]図７Ｃは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その３）。

[図7D]図７Ｄは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための

概略断面図である（その４）。

[図7E]図７Ｅは、加工された半導体基板の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その５）。

発明を実施するための形態

[0014]（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、積層体を用意する工程と、加工工程と、照射工程と、分離工程とを含む。

加工された半導体基板の製造方法は、更に、洗浄工程などのその他の工程を含んでいてもよい。

[0015] 積層体は、半導体基板と支持基板と接着剤層と剥離剤層とを有する。

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。

剥離剤層は、半導体基板と支持基板との間に設けられている。

[0016] 加工工程は、積層体における半導体基板が加工される工程である。

照射工程は、加工工程の後に、剥離剤層に紫外線レーザーが照射される工程である。

分離工程は、照射工程の後に、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。

[0017] 積層体における接着剤層は、接着剤成分を含有する接着剤組成物から形成される。

照射工程における照射面積は、接着剤層の面積よりも小さい。

[0018] 半導体基板と接着剤層と剥離剤層と支持基板とを有する積層体の半導体基板に加工を施した後、半導体基板と支持基板とを分離する際に、剥離剤層へ光を照射して、剥離剤層の接着強度を低下させることが行われる。この際、光は、通常、剥離剤層の全面に照射される。

他方、剥離剤層の全面に光を照射する場合、照射時間が長くなるという問題がある。また、照射された光が、半導体基板上の電極に当たった際に、電極が損傷することがある。

そこで、本発明者らは、鋭意検討を行った。

本発明者らは、剥離剤層に照射される紫外線レーザーの照射面積を、接着剤層の面積よりも小さくしても、剥離が可能であることを見出した。

剥離剤層に照射する紫外線レーザーの照射面積を小さくすることで、紫外線レーザーの照射を用いた剥離に掛かる時間を短縮することができる。

更には、半導体基板の表面の電極に紫外線レーザーが照射されるのを避けることができ、その結果、電極の損傷を防止できる。

[0019] 紫外線レーザーが照射された箇所の剥離剤層の接着強度は、照射前より低下する。

他方で、紫外線レーザーを剥離剤層の全面に照射して、剥離剤層の全面の接着強度を低下させなくても、紫外線レーザーが照射された箇所を端緒として、過度な荷重をかけることなく半導体基板と支持基板とが分離可能となる。

すなわち、積層体においては、例えば、半導体基板が薄化等の加工が施されている間、当該半導体基板は、支持基板に接着剤層及び剥離剤層を介して好適に支持されており、加工が終わった後は、剥離剤層に紫外線レーザーを照射することで、紫外線レーザーが剥離剤層に吸収され、剥離剤層と接着剤層との界面で、剥離剤層と支持基板との界面で又は剥離剤層の内部で、剥離剤層の変質（例えば、分離）が生じ、その結果、紫外線レーザーが照射された箇所を端緒として、過度な荷重をかけることなく、好適な剥離（分離）を実現できる。

[0020] ＜積層体を用意する工程＞

この工程で用意される積層体は、半導体基板と支持基板と接着剤層と剥離剤層とを有する。

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。

剥離剤層は、半導体基板と支持基板との間に設けられている。

[0021] 積層体の一例では、剥離剤層は、例えば、接着剤層と支持基板と接しており、半導体基板とは接していない。

積層体の他の一例では、剥離剤層は、例えば、接着剤層と半導体基板と接

しており、支持基板と接していない。

[0022] ＜＜半導体基板＞＞

半導体基板全体を構成する主な材質としては、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体、有機樹脂付のガラス基板などが挙げられる。

半導体基板の形状は、特に限定されないが、例えば、円盤状である。なお、円盤状の半導体基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、半導体基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の半導体基板の厚さとしては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、５００～１，０００μｍ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、１００～１，０００ｍｍである。

[0023] 半導体基板は、電極を有していてもよい。電極は、例えば、バンプ、パッドである。

積層体において、半導体基板が電極を有する場合、半導体基板は、支持基板側に電極を有する。

半導体基板において、電極は、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、電極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電極の材質、大きさ、形状、構造、密度としては、特に限定されない。

パッドの材質としては、例えば、金、銀、銅などが挙げられる。

パッドの大きさとしては、特に制限されない。

パッドの形状としては、例えば、円形状、四角形などが挙げられる。

バンプ（突起状の端子）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１～２００μｍ程度、バンプ半径１～２００μｍ、バンプピッチ１～５００μｍ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。

[0024] 半導体基板の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７７０μｍ程度のシリコンウエハーである。

[0025] 半導体基板における電極の配置としては、特に制限されないが、半導体基板の外周には電極が配置されていないことが好ましい。そうすることで、厚み方向から見た際に半導体基板の外周に位置する剥離剤層に紫外線レーザーが照射された場合でも、電極に紫外線レーザーが当たらず、電極の損傷を防止することができる。

[0026] ＜＜支持基板＞＞

支持基板としては、半導体基板が加工される際に、半導体基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、ガラス製支持基板、シリコン製支持基板などが挙げられる。

支持基板は、照射工程において照射される紫外線レーザーに対して透過性があることが好ましい。

[0027] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。なお、円盤状の支持基板は、その面の形状が完全な円形である必要は

なく、例えば、支持基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の支持基板の厚さとしては、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、５００～１，０００μｍ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。

[0028] 支持基板の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７００μｍ程度のガラスウエハーである。

[0029] ＜＜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、接着剤組成物から形成される。

[0030] 積層体の一例では、接着剤層は、例えば、半導体基板と剥離剤層と接している。

積層体の他の一例では、接着剤層は、例えば、支持基板と剥離剤層と接している。

また、剥離剤層の面積が接着剤層の面積よりも小さい場合、積層体の一例では、接着剤層の一方の面は、半導体基板と接し、接着剤層の他方の面は、剥離剤層と接する箇所と支持基板と接する箇所とを有する。若しくは、積層体の他の一例では、接着剤層の一方の面は、支持基板と接し、接着剤層の他方の面は、剥離剤層と接する箇所と半導体基板と接する箇所とを有する。

また、接着剤層は接着剤層それ自体が半導体基板及び／または支持基板のいずれからも過度な荷重をかけることなく容易に剥離できるものが好ましい。

接着剤層が剥離剤層と接する場合は接着剤層は過度な荷重をかけることなく容易に剥離剤層から剥離できるものが好ましい。

[0031] ＜＜＜接着剤組成物＞＞＞

接着剤組成物は、接着剤成分を含有する。接着剤組成物は、剥離剤成分を含有していてもよい。

[0032] －接着剤成分－

接着剤成分としては、特に制限されないが、硬化する成分であることが好ましく、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分であることがより好ましい。

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

[0033] －－成分（Ａ－１）及び成分（Ａ－２）－－

接着剤成分は、成分（Ａ－１）を含有することが好ましい。

接着剤成分は、成分（Ａ－２）を含有することが好ましい。

以下、成分（Ａ－１）、成分（Ａ－２）、及び触媒（Ａ－３）の組み合わせを、「硬化する成分（Ａ）」又は「成分（Ａ）」と称することがある。

[0034] 成分（Ａ－１）は、本発明の効果を好適に得る観点から、ケイ素原子に結合した炭素原子数２～４０のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（ａ１）を含有することが好ましい。

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

ここで、炭素原子数２～４０のアルケニル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0035] 他の好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応によって硬化する接着剤組成物は、SiO_2で表されるシロキサン単位（Ｑ単位）、$R^1R^2R^3Si$

$O_{1/2}$で表されるシロキサン単位（M単位）、$R^4R^5SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D単位）及び$R^6SiO_{3/2}$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、触媒（Ａ－３）とを含み、ポリシロキサン（Ａ１）は、SiO_2で表されるシロキサン単位（Q’単位）、$R^{1'}R^{2'}R^{3'}SiO_{1/2}$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。

[0036] R^1～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。

[0037] $R^{1'}$～$R^{6'}$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、$R^{1'}$～$R^{6'}$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。

[0038] Ｒ^{1}”～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}”～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。

[0039] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、その炭素原子数は、特に限定されるものではないが、通常１～４０であり、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下、より一層好ましくは１０以下である。

[0040] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ターシャリーブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、ｎ－ヘキシル基、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素原子数は、通常１～１４であり、好ましくは１～１０、より好ましくは１～６である。中でもメチル基が特に好ましい。

[0041] 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、ビシクロブチル基、ビシクロペンチル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基等のビシクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素原子数は、通常３～１４であり、好ましくは４～１０、より好ましくは５～６である。

[0042] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素原子数は、特に限定されるものではないが、通常２～４０であり、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下、より一層好ましくは１０以下である。

[0043] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素原子数は、通常２～１４であり、好ましくは２～

１０、より好ましくは１～６である。中でも、エテニル基、２－プロペニル基が特に好ましい。

置換されていてもよい環状アルケニル基の具体例としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素原子数は、通常４～１４であり、好ましくは５～１０、より好ましくは５～６である。

[0044] 上述の通り、ポリシロキサン（Ａ１）は、ポリオルガノシロキサン（ａ１’）とポリオルガノシロキサン（ａ２’）を含むが、ポリオルガノシロキサン（ａ１’）に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン（ａ２’）に含まれる水素原子（Ｓｉ－Ｈ基）とが触媒（Ａ－３）によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。その結果、硬化膜が形成される。

[0045] ポリオルガノシロキサン（ａ１’）は、Ｑ’単位、Ｍ’単位、Ｄ’単位及びＴ’単位からなる群から選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、Ｍ’単位、Ｄ’単位及びＴ’単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むものである。ポリオルガノシロキサン（ａ１’）としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0046] 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。

[0047] また、ポリオルガノシロキサン（ａ１’）に包含されるポリオルガノシロキサンが２種以上含まれる場合、（Ｑ’単位とＭ’単位）と（Ｄ’単位とＭ’単位）との組み合わせ、（Ｔ’単位とＭ’単位）と（Ｄ’単位とＭ’単位）との組み合わせ、（Ｑ’単位とＴ’単位とＭ’単位）と（Ｔ’単位とＭ’単位）との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0048] ポリオルガノシロキサン（ａ２’）は、Ｑ”単位、Ｍ”単位、Ｄ”単位及

びＴ”単位からなる群から選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、Ｍ”単位、Ｄ”単位及びＴ”単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むものである。ポリオルガノシロキサン（ａ２’）としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0049] 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。

[0050] ポリオルガノシロキサン（ａ１’）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。

[0051] ポリオルガノシロキサン（ａ２’）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。

[0052] 接着剤組成物が（ａ１）と（ａ２）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（ａ１）に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン（ａ２）に含まれる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。

[0053] ポリオルガノシロキサン（ａ１）、ポリオルガノシロキサン（ａ２）等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常５００～１，０００，０００であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは５，０００～５０，０００である。

なお、本発明において、ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量及び数

平均分子量並びに分散度は、例えば、ＧＰＣ装置（東ソー（株）製ＥｃｏＳＥＣ，ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）及びＧＰＣカラム（東ソー（株）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。

[0054] 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）の粘度は、特に限定されないが、それぞれ、通常１０～１０００００（ｍＰａ・ｓ）であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは５０～１００００（ｍＰａ・ｓ）である。なお、ポリオルガノシロキサン（ａ１）及びポリオルガノシロキサン（ａ２）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。

[0055] ポリオルガノシロキサン（ａ１）とポリオルガノシロキサン（ａ２）は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応する。従って、その硬化のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0056] －－触媒（Ａ－３）－－

触媒（Ａ－３）としては、アルケニル基とＳｉ－Ｈ基とのヒドロシリル化反応を促進する触媒であれば、特に制限されない。

触媒（Ａ－３）としては、例えば、白金族金属系触媒が挙げられる。

白金族金属系触媒は、白金系の金属触媒である。

[0057] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金系化合物（白金または白金を含む化合物）として公知のものを使用することができる。

その具体例としては、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とジオレフィンとの錯体、白金－オレフィン錯体、白金－カルボニル錯体〔白金ビス（アセトアセテート）、白金ビス（ア

セチルアセトネート）等〕、塩化白金酸－アルケニルシロキサン錯体（塩化白金酸－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、塩化白金酸－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）、白金－アルケニルシロキサン錯体（白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）、塩化白金酸とアセチレンアルコール類との錯体等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロシリル化反応の促進効果が高いことから、白金－アルケニルシロキサン錯体が特に好ましい。

これらのヒドロシリル化反応用触媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0058] 白金－アルケニルシロキサン錯体に用いられるアルケニルシロキサンは、特に限定されないが、例えば、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー、およびこれらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー等が挙げられる。特に、生成する白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンが好ましい。

[0059] 接着剤組成物における触媒（Ａ－３）の含有量は、特に限定されないが、例えば、成分（Ａ－１）と成分（Ａ－２）との合計質量に対して、０．１～５０．０ｐｐｍの範囲である。

[0060] －－重合抑制剤－－

接着剤成分は、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、例えば、ポリオルガノシロキサン（ａ１）及びポリオルガノシロキサン（ａ２）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から１０００．０ｐｐｍ以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から１００００．０ｐｐｍ以下である。

[0061] 接着剤組成物における接着剤成分の含有量としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、接着剤組成物の不揮発分に対して、３０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましく、７０質量％以上が特に好ましい。上限値としては、特に限定されないが、例えば、９５質量％以下であってもよいし、９０質量％以下であってもよいし、８５質量％以下であってもよい。

接着剤組成物の不揮発分とは、接着剤組成物における溶媒以外の成分を指す。

[0062] －剥離剤成分－

剥離剤成分としては、特に限定されないが、本発明の効果をより好適に得る観点から、ポリオルガノシロキサンが好ましい。

剥離剤成分としてのポリオルガノシロキサンは、通常、接着剤成分とは反応しない。

例えば、剥離剤成分としてのポリオルガノシロキサンは、ヒドロシリル化反応を起こさない成分である。

[0063] ポリオルガノシロキサンは、通常、シロキサン単位（Ｄ単位）を含むが、Ｑ単位、Ｍ単位、Ｔ単位を含んでいても良い。例えば、Ｄ単位のみからなる場合、Ｄ単位とＱ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＭ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＴ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＱ単位とＭ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＭ単位とＴ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＱ単位とＭ単位とＴ単位の組み合わせの場合等が挙げられる。

[0064] ポリオルガノシロキサンとしては、特に限定されず、例えば、ポリジメチ

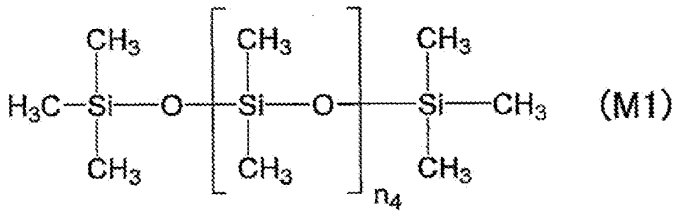
ルシロキサン、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン、カルビノール変性ポリオルガノシロキサンなどが挙げられる。

[0065] ――ポリジメチルシロキサン――

本発明における「ポリジメチルシロキサン」は、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン、フェニル基含有ポリジメチルシロキサン、カルビノール変性ポリオルガノシロキサン等と異なり、無変性のポリオルガノシロキサンであって、ケイ素原子に結合する有機基としてメチル基を有するポリオルガノシロキサンである。

[0066] ポリジメチル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。

[0067] [化1]



（n_4は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0068] ポリジメチルシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常１００，０００～２，０００，０００であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは２００，０００～１，２００，０００、より好ましくは３００，０００～９００，０００である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常１．０～１０．０であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは１．５～５．０、より好ましくは２．０～３．０である。なお、重量平均分子量及び分散度は、ポリオルガノシロキサンに関する上述の方法で測定することができる。

ポリジメチルシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常１，０００

～２，０００，０００ｍｍ^2／ｓである。なお、ポリジメチルシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス（ｃＳｔ）＝ｍｍ^2／ｓである。粘度（ｍＰａ・ｓ）を密度（ｇ／ｃｍ^3）で割って求めることもできる。すなわち、その値は、２５℃で測定したＥ型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度（ｍｍ^2／ｓ）＝粘度（ｍＰａ・ｓ）／密度（ｇ／ｃｍ^3）という式から算出することができる。

[0069] －－エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン－－

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。

[0070] Ｒ^{11}は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、Ｒ^{12}は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

エポキシ基を含む有機基におけるエポキシ基は、その他の環と縮合せずに、独立したエポキシ基であってもよく、１，２－エポキシシクロヘキシル基のように、その他の環と縮合環を形成しているエポキシ基であってもよい。

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

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

[0071] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（Ｄ^{10}単位）を含むものであるが、Ｄ^{10}単位以外に、Ｑ単位、Ｍ単位及び／又はＴ単位を含んでもよい。

本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、Ｄ^{10}単位のみからなるポリオルガノシロキサン、Ｄ^{10}単位とＱ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{10}単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{10}単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサ

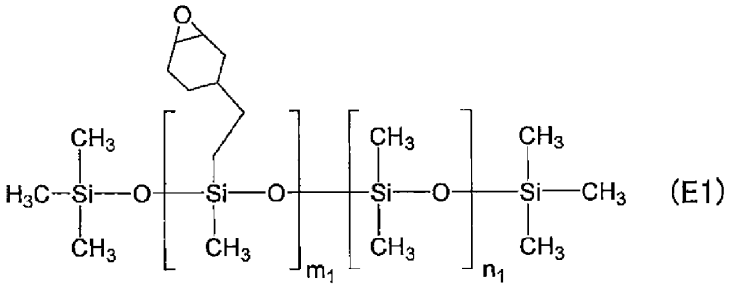
ン、D^{10}単位とＱ単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{10}単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{10}単位とＱ単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0072] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、側鎖にエポキシ基を有していてもよいし、片末端にエポキシ基を有していてもよいし、両末端にエポキシ基を有していてもい。

[0073] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が０．１～５であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましい。また、その重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常１，５００～５００，０００であり、組成物中での析出抑制の観点から、好ましくは１００，０００以下である。

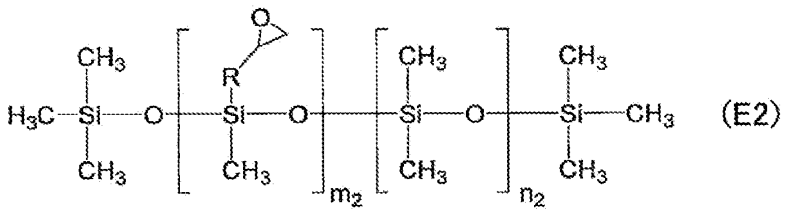
[0074] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（Ｅ１）～（Ｅ３）で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0075] [化2]



（m_1及びn_1は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

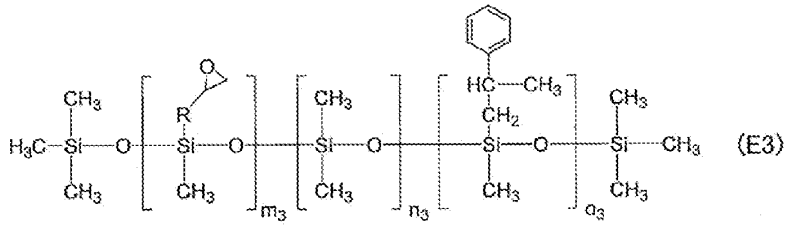
[0076] [化3]



（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、酸素

原子及び不飽和結合（例えば、炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合、－Ｎ＝Ｎ－）の少なくともいずれかで中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基である。）

[0077] [化4]



（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、酸素原子及び不飽和結合（例えば、炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合、－Ｎ＝Ｎ－）の少なくともいずれかで中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基である。）

[0078] 上記一般式において、m_1、m_2、m_3、及びO_3が２以上の場合、それらの繰り返し単位は、隣接して並んでブロックを形成していてもよいし、ランダムに並んでいてもよい。

[0079] なお、式（Ｅ３）で表されるポリオルガノシロキサンは、エポキシ基とフェニル基とを有することから、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンであり、かつフェニル基含有ポリオルガノシロキサンでもある。なお、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、フェニル基を有していてもよいし、フェニル基を有していなくてもよい。

[0080] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常１００，０００～２，０００，０００であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは２００，０００～１，２００，０００、より好ましくは３００，０００～９００，０００である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常１．０～１０．０であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは１．５～５．０、より好ましくは２．０～３．０である。なお、重量平均分子量及び分散度は

、ポリオルガノシロキサンに関する上述の方法で測定することができる。

エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常１，０００～２，０００，０００ｍｍ^2／ｓである。なお、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス（ｃＳｔ）＝ｍｍ^2／ｓである。粘度（ｍＰａ・ｓ）を密度（ｇ／ｃｍ^3）で割って求めることもできる。すなわち、その値は、２５℃で測定したＥ型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度（ｍｍ^2／ｓ）＝粘度（ｍＰａ・ｓ）／密度（ｇ／ｃｍ^3）という式から算出することができる。

[0081] －－フェニ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。

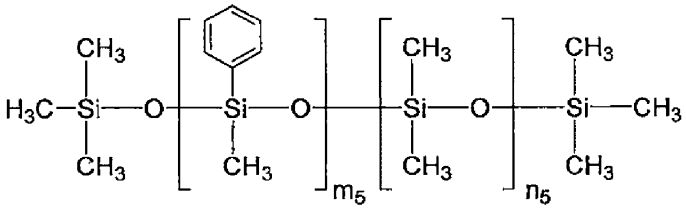
[0082] Ｒ^{31}は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、Ｒ^{32}は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0083] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（Ｄ^{30}単位）を含むものであるが、Ｄ^{30}単位以外に、Ｑ単位、Ｍ単位及び／又はＴ単位を含んでもよい。

[0084] 好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、Ｄ^{30}単位のみからなるポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＱ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＱ単位とＭ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサン、Ｄ^{30}単位とＱ単位とＭ単位とＴ単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[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（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。

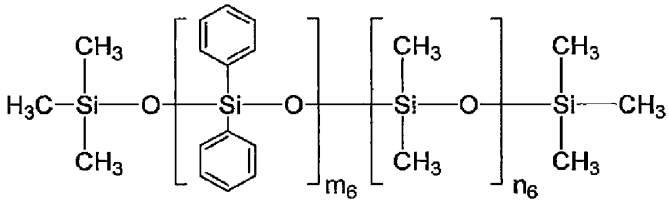
[0086] [化5]



(P1)

（ｍ５及びｎ５は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0087] [化6]



(P2)

（ｍ６及びｎ６は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0088] 上記一般式において、m_5、及びm_6が２以上の場合、それらの繰り返し単位は、隣接して並んでブロックを形成していてもよいし、ランダムに並んでいてもよい。

[0089] －－カルビノール変性ポリオルガノシロキサン－－

カルビノール変性ポリオルガノシロキサンとしては、特に制限されない。

カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサンである。このように、「カルビノール変性ポリオルガノシロキサン」におけるカルビノールとは、狭義の意味でのメタノールに限定されず、メタノール誘導体を含む。

[0090] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、例えば、カルビノール変性ポリジメチルシロキサンである。

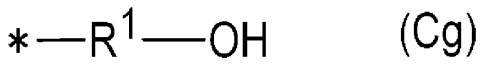
[0091] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンが有する、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基の数としては、特に限定されず、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

[0092] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、側鎖に、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有していてもよいし、片末端に、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有していてもよいし、両末端に、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有していてもよい。

カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、側鎖に、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有することが好ましい。この場合、カルビノール変性ポリオルガノシロキサンの含有量が少量でも、接着剤組成物から形成される接着剤層に良好な剥離性を付与させることができる。

[0093] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、例えば、ケイ素原子に直接結合した基として、下記式（Ｃｇ）で表される基を有する。

[0094] [化7]



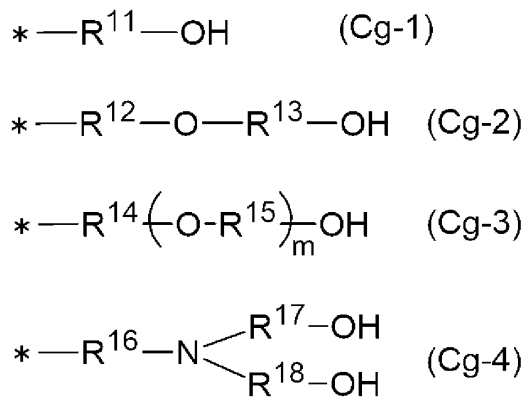
（式（Ｃｇ）中、Ｒ[1]は、炭素原子数１以上の基を表す。＊は、ケイ素原子に結合する結合手を表す。ただし、式（Ｃｇ）中のヒドロキシ基は、炭素原子に直接結合している。）

[0095] 式（Ｃｇ）で表される基が有する、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基の数としては、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。２つ以上としては、例えば、２つ、３つ、４つなどが挙げられる。

[0096] Ｒ[1]の炭素原子数としては、特に限定されず、例えば、１～３０であってもよいし、１～２０であってもよいし、１～１０であってもよい。

[0097] 式（Ｃｇ）で表される基としては、例えば、下記式（Ｃｇ－１）～式（Ｃｇ－４））で表される基が挙げられる。

[化8]



（式（Ｃｇ－１）中、Ｒ^{11}は、炭素原子数１～３のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。

式（Ｃｇ－２）中、Ｒ^{12}は、炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Ｒ^{13}は、炭素原子数１～３のアルコキシ基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。

式（Ｃｇ－３）中、Ｒ^{14}は、炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Ｒ^{15}は、炭素原子数１～３のアルキレン基を表す。ｍは、１～１０の整数を表す。

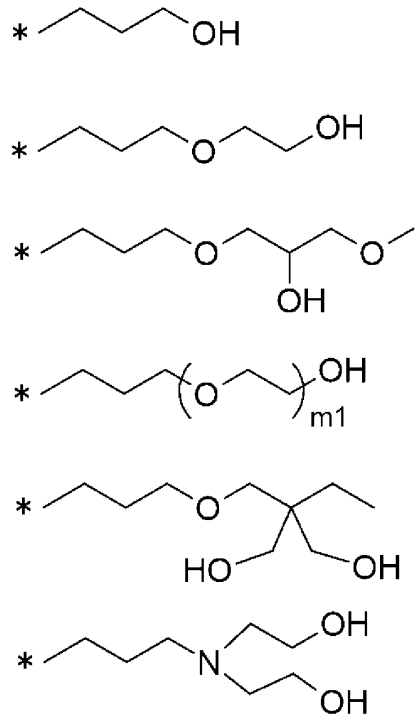
式（Ｃｇ－４）中、Ｒ^{16}～Ｒ^{18}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。

式（Ｃｇ－１）～式（Ｃｇ－４）中、＊は、ケイ素原子に結合する結合手を表す。）

[0098] Ｒ^{11}～Ｒ^{18}のアルキレン基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。

[0099] 式（Ｃｇ）で表される基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

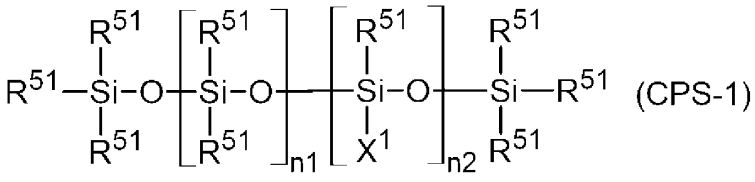
[化9]



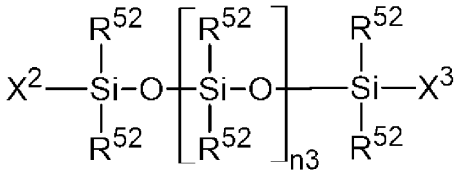
（式中、ｍ１は、２～１０の整数を表す。＊は、ケイ素原子に結合する結合手を表す。）

[0100] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（ＣＰＳ－１）又は式（ＣＰＳ－２）で表される。

[化10]



(CPS-1)



(CPS-2)

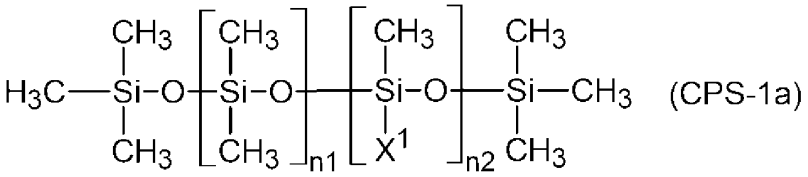
（式（ＣＰＳ－１）中、Ｒ^{51}は、それぞれ独立して、炭化水素基を表す。Ｘ^{1}

は、上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。ｎ１は、０以上の整数を表す。ｎ２は、１以上の整数を表す。

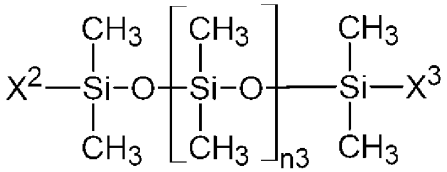
式（ＣＰＳ－２）中、R^{52}は、それぞれ独立して、炭化水素基を表す。X^{2}は、上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。X^{3}は、炭化水素基、又は上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。ｎ３は、０以上の整数を表す。）

[0101] R^{51}、R^{52}、及びX^{3}における炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～８のアルキル基が挙げられる。炭素原子数１～８のアルキル基としては、メチル基が好ましい。即ち、カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、下記式（ＣＰＳ－１ａ）又は式（ＣＰＳ－２ａ）で表されるポリジメチルシロキサンが好ましい。

[化11]



(CPS-1a)



(CPS-2a)

（式（ＣＰＳ－１ａ）中、X^{1}は、上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。ｎ１は、０以上の整数を表す。ｎ２は、１以上の整数を表す。

式（ＣＰＳ－２ａ）中、X^{2}は、上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。X^{3}は、メチル基、又は上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。ｎ３は、０以上の整数を表す。）

[0102] なお、式（ＣＰＳ－１）で表されるカルビノール変性ポリオルガノシロキサン、及び式（ＣＰＳ－１ａ）で表されるカルビノール変性ポリジメチルシロキサンは、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を、側鎖に有する。

式（ＣＰＳ－２）で表されるカルビノール変性ポリオルガノシロキサン、

及び式（ＣＰＳ－２ａ）で表されるカルビノール変性ポリジメチルシロキサンは、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を、片末端又は両末端に有する。

[0103] なお、式（ＣＰＳ－１）で表されるカルビノール変性ポリオルガノシロキサンにおいて、ｎ２が２以上の場合、－Ｓｉ（R^{51}）（X^{1}）－Ｏ－で表されるシロキサンユニットは、隣接して並んでブロックを形成していてもよいし、ランダムに並んでいてもよい。

また、式（ＣＰＳ－１ａ）で表されるカルビノール変性ポリジメチルシロキサンにおいて、ｎ２が２以上の場合、－Ｓｉ（CH_3）（X^{1}）－Ｏ－で表されるシロキサンユニットは、隣接して並んでブロックを形成していてもよいし、ランダムに並んでいてもよい。

[0104] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常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。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常１．０～１０．０であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは１．５～５．０、より好ましくは２．０～３．０である。

カルビノール変性ポリオルガノシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常１００～２００，０００mm^2／ｓである。なお、ポリジメチルシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス（ｃＳｔ）＝mm^2／ｓである。粘度（ｍＰａ・ｓ）を密度（ｇ／cm^3）で割って求めることもできる。すなわち、その値は、２５℃で測定したＥ型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度（mm^2／ｓ）＝粘度（ｍＰａ・ｓ）／密度（ｇ／cm^3）という式から算出することができる。

[0105] 剥離剤成分としてのポリオルガノシロキサンは１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。ここで、２種以上のポリオルガノシロキサンにおける２種とは、例えば、ポリジメチルシロキサンとエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとの組み合わせ、ポリジメチルシロキサンとフ

ェニル基含有ポリオルガノシロキサンとの組み合わせなどを意味し、例えば、分子量、粘度、エポキシ基の種類などが異なる２つのエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの組み合わせを指すものではない。

[0106] 剥離剤成分（Ｂ）であるポリオルガノシロキサンは、市販品であってもよいし、合成したものであってもよい。

ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えば、ワッカーケミ社製の製品であるＷＡＣＫＥＲＳＩＬＩＣＯＮＥ　ＦＬＵＩＤ　ＡＫ　シリーズ（ＡＫ５０、ＡＫ　３５０、ＡＫ　１０００、ＡＫ　１００００、ＡＫ　１０００００）やＧＥＮＩＯＰＬＡＳＴ　ＧＵＭ、信越化学工業（株）製　ジメチルシリコーンオイル（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）；ゲレスト社製　エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（商品名ＣＭＳ－２２７、ＥＣＭＳ－３２７、ＥＭＳ－６２２）、信越化学工業（株）製　エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ＫＦ－１０１、ＫＦ－１００１、ＫＦ－１００５、Ｘ－２２－３４３）、ダウ・東レ社製　エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ＤＯＷＳＩＬ　ＢＹ１６－８３９、ＤＯＷＳＩＬ８４１３、ＤＯＷＳＩＬ８４１１）；ゲレスト社製　フェニル基含有ポリオルガノシロキサン（ＰＭＭ－１０４３、ＰＭＭ－１０２５、ＰＤＭ－０４２１、ＰＤＭ－０８２１）、信越化学工業（株）製　フェニル基含有ポリオルガノシロキサン（ＫＦ５０－３０００ＣＳ）、ＭＯＭＥＮＴＩＶＥ社製　フェニル基含有ポリオルガノシロキサン（ＴＳＦ４３１、ＴＳＦ４３３）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0107] また、カルビノール変性ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えば、信越シリコーン社製のＫＦ６０００、ＫＦ６００１、ＫＦ６００２、ＫＦ６００３、Ｘ－２２－４０３９、Ｘ－２２－４０１５；Ｇｅｌｅｓｔ社製のＤＭＳ－Ｃ１５、ＤＭＳ－Ｃ１６、ＤＭＳ－Ｃ２１、ＤＭＳ－Ｃ２３、ＤＢＥ－Ｃ２５、ＤＢＥ－Ｃ２２、ＤＭＳ－ＣＡ２１、ＤＭＳ－ＣＳ２６、ＣＭＳ－２２１、ＣＭＳ－２２２、ＣＭＳ－８３２、ＣＭＳ－６２６、ＭＣＲ

－Ｃ１２、ＭＣＲ－Ｃ１８、ＭＣＲ－Ｃ２２、ＭＣＳ－Ｃ１１、ＭＣＳ－Ｃ１３、ＭＣＲ－Ｃ６１、ＭＣＲ－Ｃ６２、ＭＣＲ－Ｃ６３；ダウ・東レ社製のＤＯＷＳＩＬ　ＢＹ　１６－２０１、ＤＯＷＳＩＬ　ＳＦ　８４２７　Ｆｌｕｉｄ、ＤＯＷＳＩＬ　ＳＦ　８４２８　Ｆｌｕｉｄなどが挙げられる。

[0108] 接着剤組成物における剥離剤成分の含有量としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、接着剤組成物の不揮発分に対して、０．０１質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましく、０．１０質量％以上が特に好ましい。上限値としては、特に限定されないが、例えば、３０質量％以下が好ましく、２５質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が特に好ましい。

[0109] －溶媒－

接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでもよく、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。

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、メチシレン、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。

[0110] 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、例えば、１０～９０質量％程度の範囲である。

[0111] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、２５℃で、通常５００～２０，０００ｍＰａ・ｓであり、好ましくは１，０００～１，０００ｍＰａ・ｓである。

[0112] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分（Ａ）、剥離剤成分（Ｂ）及

び溶媒を混合することによって製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、成分（Ａ）と剥離剤成分（Ｂ）を溶媒に溶解させる方法や、成分（Ａ）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、用いる溶媒や溶液等をフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0113] 接着剤組成物としては、例えば、ＷＯ２０１７／２２１７７２に記載の接着剤、ＷＯ２０１８／２１６７３２に記載の仮接着剤、ＷＯ２０１９／００９３６５に記載の仮接着剤、ＷＯ２０２０／１１１０６９に記載の接着剤組成物、ＷＯ２０２１／１３１９２５に記載の接着剤組成物を用いることができる。これらの公開公報の内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0114] 接着剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常５～５００μｍであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは１０μｍ以上、より好ましくは２０μｍ以上、より一層好ましくは３０μｍ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２００μｍ以下、より好ましくは１５０μｍ以下、より一層好ましくは１２０μｍ以下、更に好ましくは１００μｍ以下である。

[0115] ＜＜剥離剤層＞＞

積層体は剥離剤層を有する。

剥離剤層は、例えば、剥離剤組成物から形成される。

[0116] 剥離剤層の面積は、接着剤層の面積と略同一であってもよいし、接着剤層の面積よりも小さくてもよい。剥離剤層の面積が接着剤層の面積よりも小さい場合、接着剤組成物は、剥離剤成分を含有していることが好ましい。接着

剤層が剥離剤成分を含有する接着剤組成物から形成されているため、剥離剤層の面積が接着剤層の面積よりも小さく、厚み方向で見た際に剥離剤層がない箇所があっても、半導体基板と支持基板との分離が可能である。

ここで、略同一とは、剥離剤層の面積が接着剤層の面積の９０％～１１０％であることを意味する。

剥離剤層の面積が接着剤層の面積よりも小さく場合、剥離剤層の面積は、例えば、接着剤層の面積の１％～９０％であってもよいし、１％～５０％であってもよいし、１％～１０％であってもよい。

剥離剤層は、厚み方向から見た際に半導体基板の外周に位置する箇所にのみ配されていてもよい。その際、剥離剤層は、半導体基板の外周全体に位置する箇所に配されていてもよいし、外周の一部に位置する箇所に配されていてもよい。

[0117] ＜＜＜剥離剤組成物＞＞＞

剥離剤組成物は、例えば、少なくとも有機樹脂又は多核フェノール誘導体を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

有機樹脂は、好適な剥離能を発揮できるものが好ましく、剥離剤層に対する紫外線によって半導体基板と支持基板との分離を行う際に、当該有機樹脂は、紫外線を吸収して剥離能向上に必要な変質、例えば分解が好適に生じるものである。

[0118] 有機樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂体などが挙げられる。これらの詳細については後述する。

[0119] 好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくともノボラック樹脂を含有し、更に必要に応じて、架橋剤、酸発生剤、酸、界面活性剤、溶媒などのその他の成分を含有する。

他の好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくとも多核フェノール誘導体と、架橋剤とを含有し、更に必要に応じて、酸発生剤、酸、界面活性剤、溶媒などのその他の成分を含有する。

他の好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくとも有機樹脂と、

分岐鎖状ポリシランとを含有し、更に必要に応じて、架橋剤、酸発生剤、酸、界面活性剤、溶媒などのその他の成分を含有する。

[0120] －ノボラック樹脂－

ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性化合物、カルバゾール化合物、及び芳香族アミン化合物の少なくともいずれかと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、及びジビニル化合物の少なくともいずれかとを酸触媒下で縮合反応させて得られる樹脂である。

[0121] フェノール性化合物としては、例えば、フェノール類、ナフトール類、アントロール類、ヒドロキシピレン類などが挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールＡ、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－オクチルフェノール、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタンなどが挙げられる。ナフトール類としては、例えば、１－ナフトール、２－ナフトール、１，５－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、９，９－ビス（６－ヒドロキシナフチル）フルオレンなどが挙げられる。アントロール類としては、例えば、９－アントロールなどが挙げられる。ヒドロキシピレン類としては、例えば、１－ヒドロキシピレン、２－ヒドロキシピレンなどが挙げられる。

カルバゾール化合物としては、例えば、カルバゾール、１，３，６，８－テトラニトロカルバゾール、３，６－ジアミノカルバゾール、３，６－ジブロモ－９－エチルカルバゾール、３，６－ジブロモ－９－フェニルカルバゾール、３，６－ジブロモカルバゾール、３，６－ジクロロカルバゾール、３－アミノ－９－エチルカルバゾール、３－ブロモ－９－エチルカルバゾール、４，４’ビス（９Ｈ－カルバゾール－９－イル）ビフェニル、４－グリシジルカルバゾール、４－ヒドロキシカルバゾール、９－（１Ｈ－ベンゾトリアゾール－１－イルメチル）－９Ｈ－カルバゾール、９－アセチル－３，６－ジヨードカルバゾール、９－ベンゾイルカルバゾール、９－ベンゾイルカ

ルバゾール－６－ジカルボキシアルデヒド、９－ベンジルカルバゾール－３－カルボキシアルデヒド、９－メチルカルバゾール、９－フェニルカルバゾール、９－ビニルカルバゾール、カルバゾールカリウム、カルバゾール－Ｎ－カルボニルクロリド、Ｎ－エチルカルバゾール－３－カルボキシアルデヒド、Ｎ－（（９－エチルカルバゾール－３－イル）メチレン）－２－メチル－１－インドリニルアミン等が挙げられる。

芳香族アミン化合物としては、例えば、ジフェニルアミン、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミンなどが挙げられる。

これらは、１種単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

これらは、置換基を有していてもよい。例えば、これらは、芳香族環に置換基を有していてもよい。

[0122] アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、２－メチルブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ウンデカンアルデヒド、７－メトキシ－３、７－ジメチルオクチルアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、３－メチル－２－ブチルアルデヒド、グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類、アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類、フルフラール、ピリジンアルデヒド等のヘテロ環式アルデヒド類、ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントリルアルデヒド、フェナントリルアルデヒド、サリチルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、３－フェニルプロピオンアルデヒド、トリルアルデヒド、（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンズアルデヒド、アセトキシベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられる。中でも、芳香族アルデヒドを好ましい。

ケトン化合物としては、例えば、ジフェニルケトン、フェニルナフチルケトン、ジナフチルケトン、フェニルトリルケトン、ジトリルケトン等のジアリールケトン化合物が挙げられる。

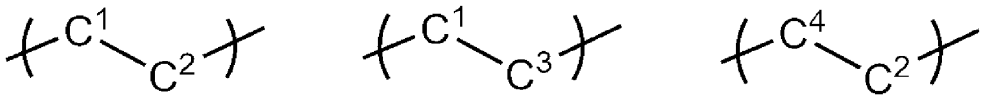
ジビニル化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、４－ビニルシクロヘキセン、５－ビニルノボルナ－２－エン、ジビニルピレン、リモネン、５－ビニルノルボルナジエン等が挙げられる。

これらは、１種単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0123] ノボラック樹脂は、例えば、支持基板側から照射された光を吸収し変質するノボラック樹脂である。当該変質は、例えば、光分解である。

[0124] ノボラック樹脂は、例えば、下記式（Ｃ１－１）で表される構造単位、下記式（Ｃ１－２）で表される構造単位、及び下記式（Ｃ１－３）で表される構造単位の少なくともいずれかを含む。

[0125] [化12]



(C1-1) (C1-2) (C1-3)

[0126] 式中、C^1は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、C^2は、第２級炭素原子、第４級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも１種を側鎖に有する第３級炭素原子を含む基を表し、C^3は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、C^4は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基を表す。

[0127] すなわち、ノボラック樹脂は、例えば、以下の構造単位の１種又は２種以上を含む。

・窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と第２級炭素原子、第４級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも１種を側鎖に有する第３級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（式（Ｃ１－１））

・窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と脂肪族多環化合物に由来する基との結合を有する構造単位（式（Ｃ１－２））

・フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基と第４級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも１種を側鎖に有する第３級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（（式（Ｃ１－３））

[0128] 好ましい一態様においては、ノボラック樹脂は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と第２級炭素原子、第４級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも１種を側鎖に有する第３級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（式（Ｃ１－１））及び窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と脂肪族多環化合物に由来する基との結合を有する構造単位（式（Ｃ１－２））のいずれか一方又は両方を含む。

[0129] C^1の窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基は、例えば、カルバゾールに由来する基、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミンに由来する基、Ｎ－フェニル－２－ナフチルアミンに由来する基等にすることができるが、これらに限定されない。

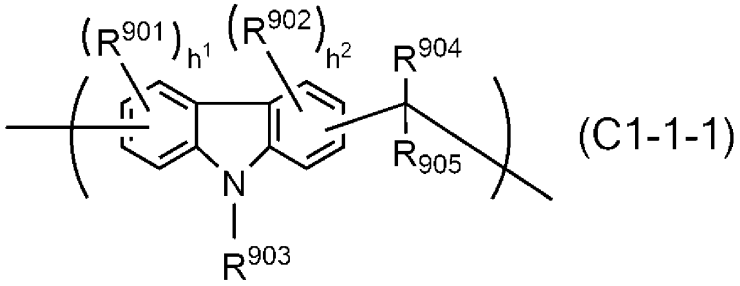
C^2の第２級炭素原子、第４級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも１種を側鎖に有する第３級炭素原子を含む基は、例えば、１－ナフトアルデヒドに由来する基、１－ピレンカルボキシアルデヒドに由来する基、４－（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒドに由来する基、アセトアルデヒドに由来する基等とすることができるが、これらに限定されない。

C^3の脂肪族多環化合物に由来する基は、ジシクロペンタジエンに由来する基とすることができるが、これに限定されない。

C^4は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基である。

[0130] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式（Ｃ１－１）で表される構造単位として、例えば、下記式（Ｃ１－１－１）で表される構造単位を含む。

[0131] [化13]



(C1-1-1)

[0132] 式（Ｃ１－１－１）中、Ｒ^{901}及びＲ^{902}は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

Ｒ^{903}は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

Ｒ^{904}は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

Ｒ^{905}は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

Ｒ^{904}の基とＲ^{905}の基とは、互いに結合して２価の基を形成してもよい。

アルキル基及びアルケニル基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

アリール基及びヘテロアリール基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

ｈ^{1}及びｈ^{2}は、それぞれ独立して、０～３の整数を表す。

[0133] 置換されていてもよいアルキル基及び置換されていてもよいアルケニル基の炭素数は、通常４０以下であり、溶解性の観点から、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下である。

置換されていてもよいアリール基及びヘテロアリール基の炭素数は、通常

４０以下であり、溶解性の観点から、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下である。

[0134] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0135] 置換されていてもよいアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、ｎ－ヘキシル、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0136] 置換されていてもよいアルケニル基の具体例としては、エテニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、１－メチル－１－エテニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、２－メチル－１－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－エチルエテニル基、１－メチル－１－プロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基、１－ペンテニル基、２－ペンテニル基、３－ペンテニル基、４－ペンテニル基、１－ｎ－プロピルエテニル基、１－メチル－１－ブテニル基、１－メチル－２－ブテニル基、１－メチル－３－ブテニル基、２－エチル－２－プロペニル基、２－メチル－１－ブテニル基、２－メチル－２－ブテニル基、２－メチル－３－ブテニル基、３－メチル－１－ブテニル基、３－メチル－２－ブテニル基、３－メチ

ル－３－ブテニル基、１，１－ジメチル－２－プロペニル基、１－ｉ－プロピルエテニル基、１，２－ジメチル－１－プロペニル基、１，２－ジメチル－２－プロペニル基、１－シクロペンテニル基、２－シクロペンテニル基、３－シクロペンテニル基、１－ヘキセニル基、２－ヘキセニル基、３－ヘキセニル基、４－ヘキセニル基、５－ヘキセニル基、１－メチル－１－ペンテニル基、１－メチル－２－ペンテニル基、１－メチル－３－ペンテニル基、１－メチル－４－ペンテニル基、１－ｎ－ブチルエテニル基、２－メチル－１－ペンテニル基、２－メチル－２－ペンテニル基、２－メチル－３－ペンテニル基、２－メチル－４－ペンテニル基、２－ｎ－プロピル－２－プロペニル基、３－メチル－１－ペンテニル基、３－メチル－２－ペンテニル基、３－メチル－３－ペンテニル基、３－メチル－４－ペンテニル基、３－エチル－３－ブテニル基、４－メチル－１－ペンテニル基、４－メチル－２－ペンテニル基、４－メチル－３－ペンテニル基、４－メチル－４－ペンテニル基、１，１－ジメチル－２－ブテニル基、１，１－ジメチル－３－ブテニル基、１，２－ジメチル－１－ブテニル基、１，２－ジメチル－２－ブテニル基、１，２－ジメチル－３－ブテニル基、１－メチル－２－エチル－２－プロペニル基、１－ｓ－ブチルエテニル基、１，３－ジメチル－１－ブテニル基、１，３－ジメチル－２－ブテニル基、１，３－ジメチル－３－ブテニル基、１－ｉ－ブチルエテニル基、２，２－ジメチル－３－ブテニル基、２，３－ジメチル－１－ブテニル基、２，３－ジメチル－２－ブテニル基、２，３－ジメチル－３－ブテニル基、２－ｉ－プロピル－２－プロペニル基、３，３－ジメチル－１－ブテニル基、１－エチル－１－ブテニル基、１－エチル－２－ブテニル基、１－エチル－３－ブテニル基、１－ｎ－プロピル－１－プロペニル基、１－ｎ－プロピル－２－プロペニル基、２－エチル－１－ブテニル基、２－エチル－２－ブテニル基、２－エチル－３－ブテニル基、１，１，２－トリメチル－２－プロペニル基、１－ターシャリーブチルエテニル基、１－メチル－１－エチル－２－プロペニル基、１－エチル－２－メチル－１－プロペニル基、１－エチル－２－メチル－２－プロペニル基、１

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

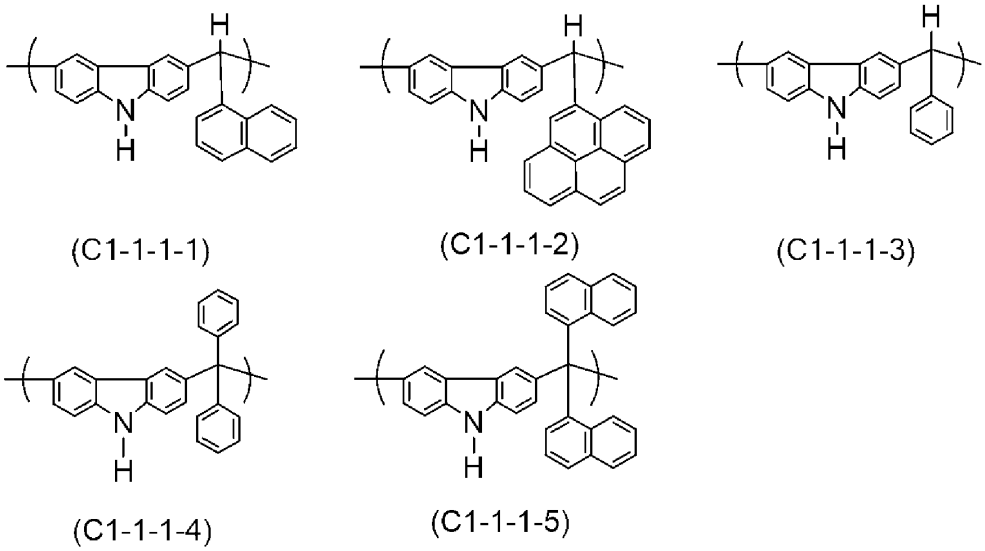
[0137] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、２－クロロフェニル基、３－クロロフェニル基、４－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－フルオロフェニル基、４－メトキシフェニル基、４－エトキシフェニル基、４－ニトロフェニル基、４－シアノフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、ビフェニル－４－イル基、ビフェニル－３－イル基、ビフェニル－２－イル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フェナントリル基、９－フェナントリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0138] 置換されていてもよいヘテロアリール基の具体例としては、２－チエニル基、３－チエニル基、２－フラニル基、３－フラニル基、２－オキサゾリル基、４－オキサゾリル基、５－オキサゾリル基、３－イソオキサゾリル基、４－イソオキサゾリル基、５－イソオキサゾリル基、２－チアゾリル基、４－チアゾリル基、５－チアゾリル基、３－イソチアゾリル基、４－イソチアゾリル基、５－イソチアゾリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0139] 以下、式（Ｃ１－１－１）で表される構造単位の具体例を挙げるが、これ

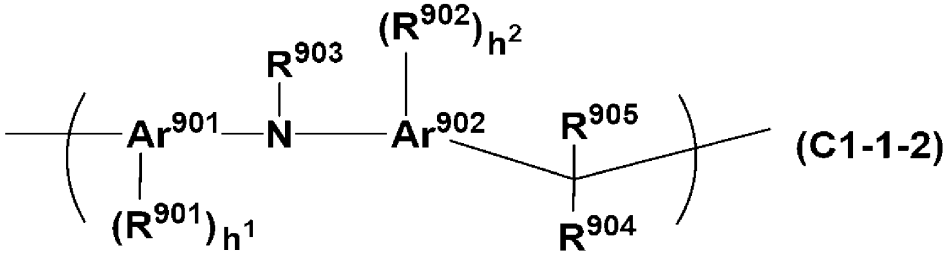
らに限定されない。

[0140] [化14]



[0141] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式（Ｃ１－１）で表される構造単位として、例えば、下記式（Ｃ１－１－２）で表される構造単位を含む。

[0142] [化15]

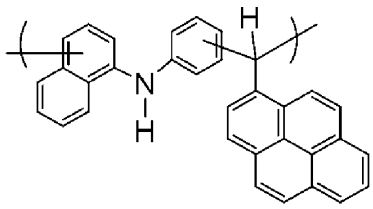


[0143] 式（Ｃ１－１－２）中、Ａｒ^{901}及びＡｒ^{902}は、それぞれ独立して、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を表し、Ｒ^{901}～Ｒ^{905}並びにｈ^{1}及びｈ^{2}は、上記と同じ意味を表す。

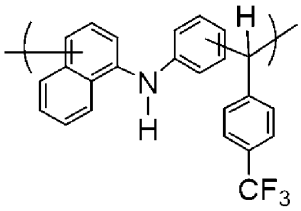
[0144] 以下、式（Ｃ１－１－２）で表される構造単位の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0145]

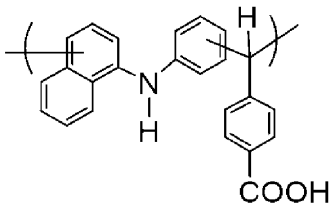
[化16]



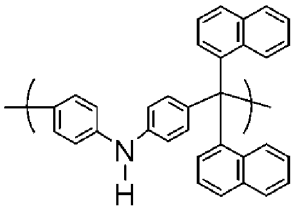
(C1-1-2-1)



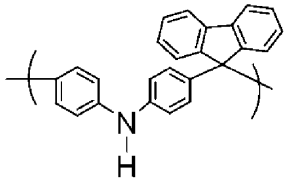
(C1-1-2-2)



(C1-1-2-3)



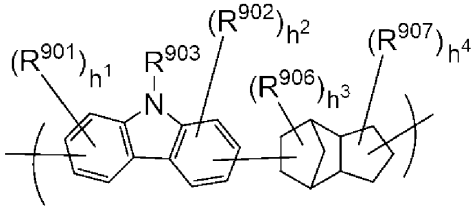
(C1-1-2-4)



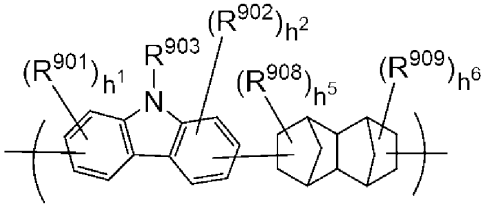
(C1-1-2-5)

[0146] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式（Ｃ１－２）で表される構造単位として、例えば、下記式（Ｃ１－２－１）又は（Ｃ１－２－２）で表される構造単位を含む。

[0147] [化17]



(C1-2-1)



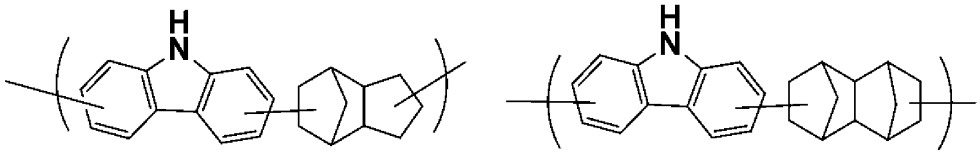
(C1-2-2)

[0148] 上記式中、Ｒ^{906}～Ｒ^{909}は、環に結合する置換基であり、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表し、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基及び置換されていてもよいアリール基の具体例及び好適な炭素数は、上述のものと同じものが挙げられ、ｈ^{3}～ｈ^{6}は、それぞれ独立して、０～３の整数を表し、Ｒ^{901}

～Ｒ^{903}並びにｈ^{1}及びｈ^{2}は、上記と同じ意味を表す。

[0149] 以下、式（Ｃ１－２－１）及び（Ｃ１－２－２）で表される構造単位の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

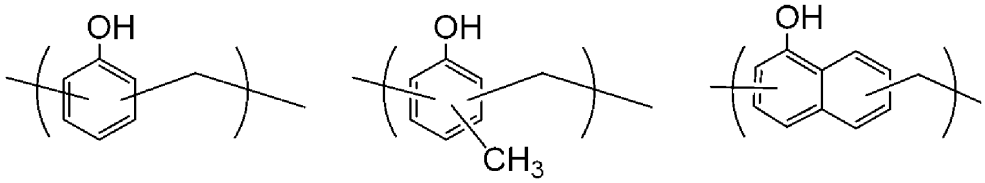
[0150] [化18]



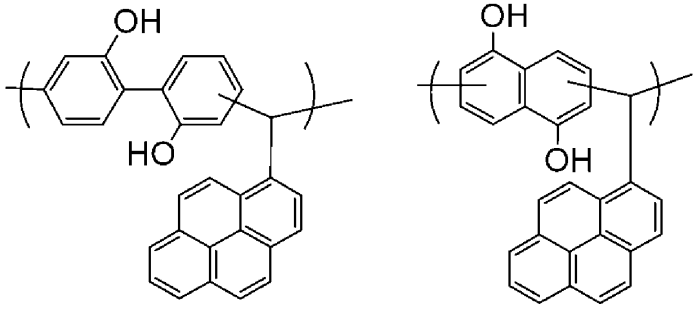
(C1-2-1-1) (C1-2-2-1)

[0151] 以下、式（Ｃ１－３）で表される構造単位の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

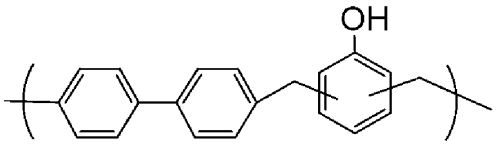
[0152] [化19]



(C1-3-1-1) (C1-3-1-2) (C1-3-1-3)



(C1-3-1-4) (C1-3-1-5)



(C1-3-1-6)

[0153] 前述の通り、ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性化合物、カルバゾ

ール化合物、及び芳香族アミン化合物の少なくともいずれかと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、及びジビニル化合物の少なくともいずれかとを酸触媒下で縮合反応させて得られる樹脂である。

この縮合反応においては、例えば、カルバゾール化合物の環を構成するベンゼン環１当量に対して、通常、アルデヒド化合物又はケトン化合物を０．１～１０当量の割合で用いる。

[0154] 上記縮合反応では、通常、酸触媒を用いる。

酸触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物等の有機スルホン酸、蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸が挙げられるが、これらに限定されない。

酸触媒の量は、使用する酸の種類等に応じて適宜決定されるため一概に規定できないが、カルバゾール化合物１００質量部に対して、通常０．００１～１００００質量部の範囲から適宜定められる。

[0155] 上記縮合反応は、用いる原料化合物や酸触媒のいずれかが液体である場合には溶媒を用いずに行うことができるときもあるが、通常、溶媒を用いて行われる。

このような溶媒は、反応を阻害しない限り特に限定されるものではないが、典型的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等のエーテル化合物が挙げられる。

[0156] 反応温度は、通常４０℃～２００℃の範囲から適宜定められ、反応時間は、反応温度によって異なるため一概に規定できないが、通常３０分～５０時間の範囲から適宜定められる。

[0157] 反応終了後は、必要があれば、定法に従って精製及び単離を行って、得られたノボラック樹脂を、剥離剤組成物の調製に用いる。

当業者であれば、上記説明及び技術常識に基づき、過度の負担なく、ノボラック樹脂の製造条件を定めることができ、それ故、ノボラック樹脂を製造することができる。

[0158] ノボラック樹脂等の有機樹脂の重量平均分子量は、通常５００～２００，

０００であり、溶媒への溶解性を確保する観点、膜とした際に分岐鎖状ポリシランとの良好に混合し、均一な膜を得る観点等、好ましくは１００，０００以下、より好ましくは５０，０００以下、より一層好ましくは１０，０００以下、更に好ましくは５，０００以下、更に一層好ましくは３，０００以下であり、膜の強度を向上させる観点等から、好ましくは６００以上、より好ましくは７００以上、より一層好ましくは８００以上、更に好ましくは９００以上、更に一層好ましくは１，０００以上である。

なお、本発明において、ポリマーであるノボラック樹脂等の有機樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、ＧＰＣ装置（東ソー（株）製ＥｃｏＳＥＣ，ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）及びＧＰＣカラム（東ソー（株）ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｎ，　ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｈ）を用い、カラム温度を４０℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を０．３５ｍＬ／分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。

[0159] 上記剥離剤組成物が含む有機樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましく、それ故、上記剥離剤組成物は、有機樹脂として、ノボラック樹脂を単独で含むことが好ましいが、膜物性の調整等を目的として、ノボラック樹脂とともに、その他のポリマーを含んでもよい。

このようなその他のポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸エステル化合物、ポリメタクリル酸エステル化合物、ポリアクリルアミド化合物、ポリメタクリルアミド化合物、ポリビニル化合物、ポリスチレン化合物、ポリマレイミド化合物、ポリマレイン酸無水物、ポリアクリロニトリル化合物等が挙げられる

[0160] 剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に限定されないが、剥離剤組成物に含有される重合体全量に対して、７０質量％以上が好ましい。

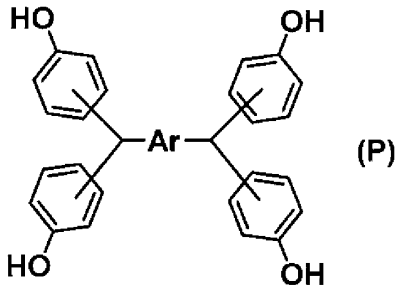
剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に限定されな

いが、膜構成成分に対して、５０～１００質量％が好ましい。なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0161] －多核フェノール誘導体－

多核フェノール誘導体は、例えば、下記式（Ｐ）で表される。

[0162] [化20]



(P)

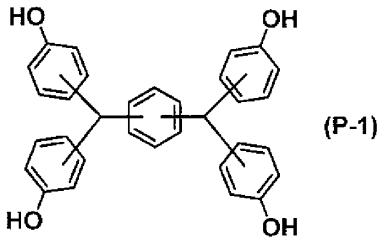
式（Ｐ）中、Ａｒは、アリーレン基を表し、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常６～６０であり、均一性に優れる剥離剤組成物を調製し、より平坦性の高い剥離剤層を再現性よく得る観点から、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下、より一層好ましくは１８以下、更に好ましくは１２以下である。

[0163] 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

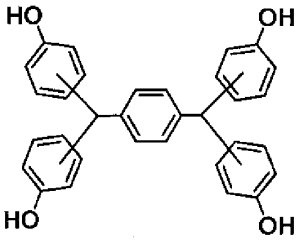
が、これらに限定されない。

[0164] 良好な剥離性を示す剥離剤層とし、支持基板が良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、式（Ｐ）で表される多核フェノール誘導体は、好ましくは式（Ｐ－１）で表される多核フェノール誘導体であり、より好ましくは式（Ｐ－１－１）で表される多核フェノール誘導体であり、より一層好ましくは式（Ｐ１）で表される多核フェノール誘導体である。

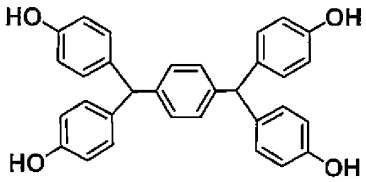
[0165] [化21]



(P-1)



(P-1-1)



(P1)

[0166] 剥離剤組成物における多核フェノール誘導体の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して、５０～１００質量％が好ましい。

[0167] －分岐鎖状ポリシラン－

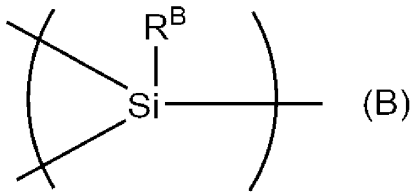
上記剥離剤組成物は、分岐鎖状ポリシランを含有していてもよい。

分岐鎖状ポリシランは、Ｓｉ－Ｓｉ結合を有し、且つ、枝分かれ構造を有するものである。上記剥離剤組成物に分岐鎖状ポリシランが含まれることで、得られる膜からなる剥離剤層が、有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）のいずれによっても好適に除去できないが、洗浄剤組成物によって好適に除去できるものとなり、その結果、積層体の半導体基板と支持基板を分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄することによって、基板上の剥離剤層の残渣を好適に除去可能とな

る。この理由は定かではないが、ポリシランの末端基（末端置換基（原子））の種類によっては、ポリシランは有機樹脂と反応して架橋することができ、また、分岐鎖状ポリシランは、直鎖状ポリシランよりも、より多くの末端基（末端置換基（原子））を有することから、分岐鎖状ポリシランは、直鎖状ポリシランよりも、より多くの架橋点を有すると考えられ、分岐鎖状ポリシラン中のこのようなより多くの架橋点を介した適度且つ好適な硬化によって、有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によって好適に除去されないという特性と、洗浄剤組成物によって好適に除去されるという特性の両立が実現できるものと推測される。

[0168] 分岐鎖状ポリシランは、好ましくは、式（Ｂ）で表される構造単位を含む。

[0169] [化22]



(B)

[0170] 式（Ｂ）中、R^Bは、水素原子、ヒドロキシ基、シリル基又は有機基を表し、このような有機基の具体例としては、炭化水素基（置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基）、これらの炭化水素基に対応するエーテル基（置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアラルキルオキシ基等）等が挙げられるが、当該有機基は、通常、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基である場合が多い。また、水素原子やヒドロキシ基、アルコキシ基、シリル基等は、末端に置換している場合が多い。

[0171] 置換されていてもよいアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれで

もよい。

置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ターシャリーブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、ｎ－ヘキシル基、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常１～１４、好ましくは１～１０、より好ましくは１～６である。

置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、シクロペンチル基、１－メチル－シクロブチル基、２－メチル－シクロブチル基、３－メチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロプロピル基、２，３－ジメチル－シクロプロピル基、１－エチル－シクロプロピル基、２－エチル－シクロプロピル基、シクロヘキシル基、１－メチル－シクロペンチル基、２－メチル－シクロペンチル基、３－メチル－シクロペンチル基、１－エチル－シクロブチル基、２－エチル－シクロブチル基、３－エチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロブチル基、１，３－ジメチル－シクロブチル基、２，２－ジメチル－シクロブチル基、２，３－ジメチル－シクロブチル基、２，４－ジメチル－シクロブチル基、３，

３－ジメチル－シクロブチル基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、１－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピル基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビシクロブチル基、ビシクロペンチル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基等のビ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、好ましくは４～１０、より好ましくは５～６である。

[0172] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常２～１４、好ましくは２～１０、より好ましくは１～６である。

置換されていてもよい環状アルケニル基の具体例としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常４～１４、好ましくは５～１０、より好ましくは５～６である。

[0173] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、４－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、２－メチルフェニル基、３，５－ジメチルフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常６～２０、好ましくは６～１４、より好ましくは６～１２である。

[0174] 置換されていてもよいアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。置換されていてもよいアラルキル基は、好ましくは炭素数１～４のアルキル

基の水素原子の１つが炭素数６～２０のアリール基で置換された基である。

[0175] 置換されていてもよいアルコキシ基は、そのアルキル部位が直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常１～１４、好ましくは１～１０、より好ましくは１～６である。

置換されていてもよい環状アルコキシ基の具体例としては、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常３～１４、好ましくは４～１０、より好ましくは５～６である。

[0176] 置換されていてもよいアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ、１－ナフチルオキシ、２－ナフチルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常６～２０、好ましくは６～１４、より好ましくは６～１０である。

[0177] 置換されていてもよいアラルキルオキシ基の具体例としては、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ、フェニルプロピルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されない。置換されていてもよいアラルキルオキシ基は、好ましくは炭素数１～４のアルキルオキシ基の水素原子の１つが炭素数６～２０のアリール基に置換された基である。

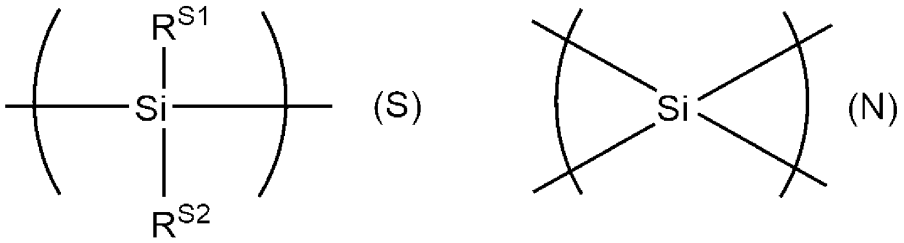
[0178] シリル基の具体例としては、シリル基、ジシラニル基、トリシラニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、そのケイ素数は、通常１～１０、好ましくは１～６である。

[0179] R^Bが、上記有機基又はシリル基である場合、その水素原子の少なくとも１つが、置換基により置換されていてもよい。このような置換基の具体例としては、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0180] 積層体を有機溶媒、酸、半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）のいずれかに接触させた際の意図しない剥離を抑制する観点、積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離剤層の残渣を好適に除去する観点等から、R^Bは、好ましくはアルキル基又はアリール基であり、より好ましくはアリール基であり、より一層好ましくはフェニル基、１－ナフチル基又は２－ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

[0181] 分岐鎖状ポリシランは、式（Ｂ）で表される構造単位とともに、下記式（Ｓ）で表される構造単位や下記式（Ｎ）で表される構造単位を含んでもよいが、積層体を有機溶媒、酸、半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）のいずれかに接触させた際の意図しない剥離を抑制する観点、積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離剤層の残渣を好適に除去する観点等から、分岐鎖状ポリシラン中の式（Ｂ）で表される構造単位の含有量は、全構造単位中、通常５０モル％以上、好ましくは６０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、より一層好ましくは８０モル％以上、更に好ましくは９０％以上、更に一層好ましくは９５モル％以上である。

[0182] [化23]



（R^{S1}は及び^{S2}は、R^Bと同じ意味を表す。）

[0183] 分岐鎖状ポリシランの末端基（末端置換基（原子））は、通常、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（塩素原子等）、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、シリル基等であってもよい。中でも、ヒドロキシ基、メチル基、フェニル基である場合が多く、なかでもメチル基が好ましく、末端基は

トリメチルシリル基であってもよい。

[0184] ある態様においては、分岐鎖状ポリシランの平均重合度は、ケイ素原子換算（すなわち、一分子あたりのケイ素原子の平均数）で、通常２～１００、好ましくは３～８０、より好ましくは５～５０、より一層好ましくは１０～３０である。

ある態様においては、分岐鎖状ポリシランの重量平均分子量の上限値は、通常３０，０００、好ましくは２０，０００、より好ましくは１０，０００、より一層好ましくは５，０００、更に好ましくは２，０００、更に一層好ましくは１，５００であり、その下限値は、通常５０、好ましくは１００、より好ましくは１５０、より一層好ましくは２００、更に好ましくは３００、更に一層好ましくは５００である。

分岐鎖状ポリシランの平均重合度及び重量平均分子量は、例えば、ＧＰＣ装置（東ソー（株）製ＥｃｏＳＥＣ，ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ）及びＧＰＣカラム（昭和電工（株）製　Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０３Ｌ、ＫＦ－８０２及びＫＦ－８０１をこの順序で使用）を用い、カラム温度を４０℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を１．０ｍＬ／分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。

用いる分岐鎖状ポリシランの重合度及び重量平均分子量が小さすぎると、剥離剤層である膜を形成する際や得られた剥離剤層を備える積層体に対する加工が施される際等の加熱によって分岐鎖状ポリシランが気化したり、膜の強度不良による不具合が生じたりする可能性があり、用いる分岐鎖状ポリシランの重合度及び分子量が大きすぎると、剥離剤組成物の調製に用いる溶媒の種類によっては十分な溶解性が確保できずに組成物中で析出が生じたり、樹脂との混合が不十分となって均一性の高い膜を再現性よく得られない可能性がある。

それ故、半導体素子の好適な製造に寄与する剥離剤層を備える積層体をより一層再現性よく得る観点からは、分岐鎖状ポリシランの重合度及び重量平

均分子量は上述の範囲を満たすことが望ましい。

[0185] 分岐鎖状ポリシランの５％重量減少温度は、耐熱性に優れる剥離剤層を再現性よく得る観点から、通常３００℃以上、好ましくは３５０℃以上、より好ましくは３６５℃以上、より一層好ましくは３８０℃以上、更に好ましくは３９５℃以上、更に一層好ましくは４００℃以上である。

分岐鎖状ポリシランの５％重量減少温度は、例えば、ＮＥＴＺＳＣＨ社製２０１０ＳＲを用いて、空気下で、常温（２５℃）から４００℃まで１０℃／分で昇温することで、測定することができる。

[0186] 積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離剤層の残渣を好適に除去する観点、均一性に優れる剥離剤組成物を再現性よく調製する観点等から、分岐鎖状ポリシランは、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、トルエンの等の芳香族化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル化合物、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン化合物及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル化合物のいずれかに溶解するものが好ましい。なお、この場合における溶解とは、１０質量％の溶液となるように、常温（２５℃）下で振とう機を用いて溶解を試みた際に、１時間以内に溶解したことが目視で確認できる場合を意味する。

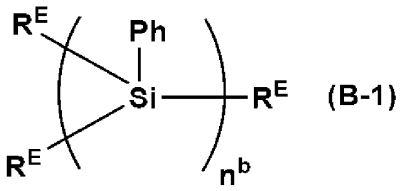
[0187] 分岐鎖状ポリシランは、常温で、固体状、液体状のいずれであってもよい。

[0188] 分岐鎖状ポリシランは、例えば特開２０１１－２０８０５４公報、特開２００７－１０６８９４公報、特開２００７－１４５８７９公報、ＷＯ２００５／１１３６４８公報等に記載の公知の方法を参考に製造することもできるし、また、市販品として入手することもできる。市販品の具体例としては、大阪ガスケミカル（株）製　ケイ素材料　ポリシラン　ＯＧＳＯＬ　ＳＩ－２０－１０，ＳＩ－２０－１４等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0189] 分岐鎖状ポリシランの好適な一例としては以下が挙げられるが、これに限

定されない。

[化24]



(B-1)

（Ｐｈは、フェニル基を表し、Ｒᴱは、それぞれ独立して、末端置換基を表し、原子又は基を表し、ｎᵇは、繰り返し単位数を示す。）

[0190] 上記剥離剤組成物中の分岐鎖状ポリシランの含有量は、膜構成成分に対して、通常１０～９０量％であるが、有機溶媒、酸又は半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によっては好適に除去できないが、洗浄剤組成物によって好適に除去できる膜を再現性よく実現する観点等から、好ましくは１５～８０質量％、より好ましくは２０～７０質量％、より一層好ましくは２５～６０質量％、更に好ましく３０～５０質量％である。

[0191] －架橋剤－

剥離剤組成物は、架橋剤を含んでもよい。

架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、ノボラック樹脂中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0192] 架橋剤の具体例としては、特に限定されるものではないが、典型的には、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ブトキシメチル基等のアルコキシメチル基等の架橋形成基を分子内に有する、フェノール系架橋剤、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、チオ尿素系架橋剤等が挙げられ、これらは低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

剥離剤組成物が含む架橋剤は、通常、２個以上の架橋形成基を有するが、より好適な硬化を再現性よく実現する観点から、架橋剤である化合物に含まれる架橋形成基の数は、好ましくは２～１０、より好ましくは２～６である

。

剥離剤組成物が含む架橋剤は、より高い耐熱性を実現する観点からは、好ましくは分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有し、そのような架橋剤の典型例としては、これに限定されるものではないが、フェノール系架橋剤が挙げられる。

[0193] 架橋形成基を有するフェノール系架橋剤とは、芳香族環に結合した架橋形成基を有し、かつ、フェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基の少なくとも一方を有する化合物であり、このようなフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基としては、メトキシ基、ブトキシ基等が挙げられるが、これらに限定されない。

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

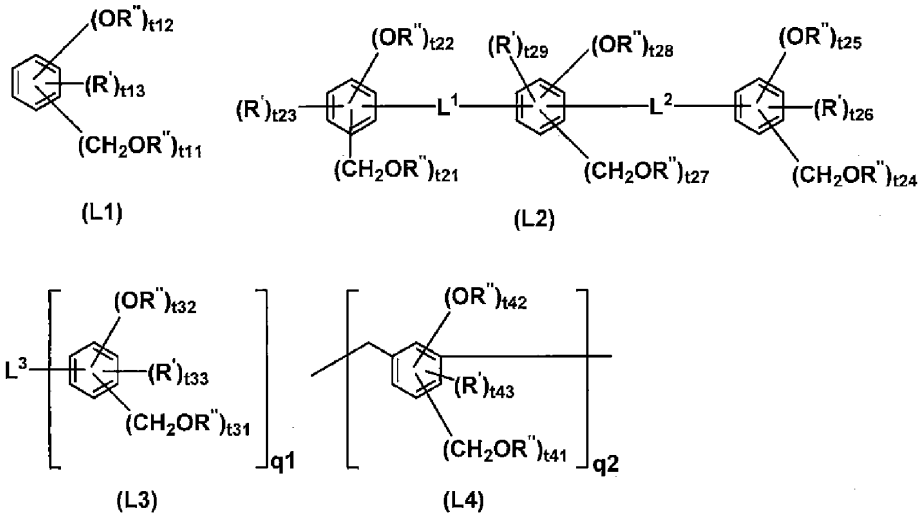
フェノール系架橋剤の分子内に芳香族環が複数存在する場合、架橋形成基とフェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基とは、分子内の同じ芳香族環に結合していてもよく、異なる芳香族環に結合していてもよい。

架橋形成基やフェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香族環は、メチル基、エチル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基等の炭化水素基、フッ素原子等のハロゲン原子等で更に置換されていてもよい。

[0194] 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。

[0195]

[化25]

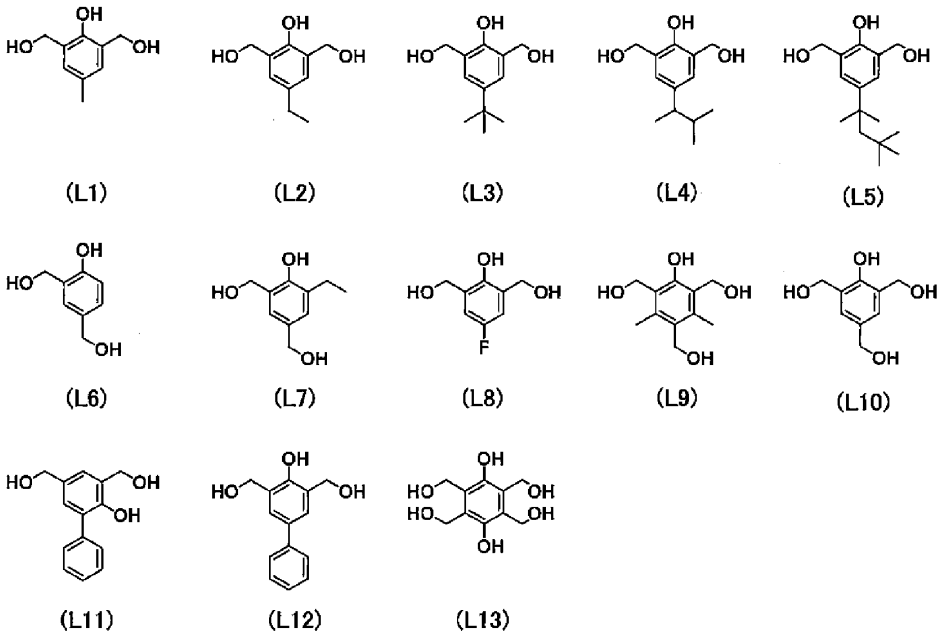


[0196] 各式中、各Ｒ’は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各Ｒ’’は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、Ｌ[1]及びＬ[2]は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン－２，２－ジイル基を表し、Ｌ[3]は、ｑ１に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン－２，２－ジイル基、メタントリイル基又はエタン－１，１，１－トリイル基を表し、ｔ１１、ｔ１２及びｔ１３は、２≦ｔ１１≦５、１≦ｔ１２≦４、０≦ｔ１３≦３、及びｔ１１＋ｔ１２＋ｔ１３≦６を満たす整数であり、ｔ２１、ｔ２２及びｔ２３は、２≦ｔ２１≦４、１≦ｔ２２≦３、０≦ｔ２３≦２、及びｔ２１＋ｔ２２＋ｔ２３≦５を満たす整数であり、ｔ２４、ｔ２５及びｔ２６は、２≦ｔ２４≦４、１≦ｔ２５≦３、０≦ｔ２６≦２、及びｔ２４＋ｔ２５＋ｔ２６≦５を満たす整数であり、ｔ２７、ｔ２８及びｔ２９は、０≦ｔ２７≦４、０≦ｔ２８≦４、０≦ｔ２９≦４、及びｔ２７＋ｔ２８＋ｔ２９≦４を満たす整数であり、ｔ３１、ｔ３２及びｔ３３は、２≦ｔ３１≦４、１≦ｔ３２≦３、０≦ｔ３３≦２、及びｔ３１＋ｔ３２＋ｔ３３≦５を満たす整数であり、ｔ４１、ｔ４２及びｔ４３は、２≦ｔ４１≦３、１≦ｔ４２≦２、０≦ｔ４３≦１、及びｔ４１＋ｔ４２＋ｔ４３≦４を満たす整数であり、ｑ１は、２又は３であり、ｑ２は、繰り返

し数を表し、０以上の整数であり、アリール基及びアルキル基の具体例としては、下記の具体例と同じものが挙げられるが、アリール基としてはフェニル基が好ましく、アルキル基としては、メチル基、ｔ－ブチル基が好ましい。

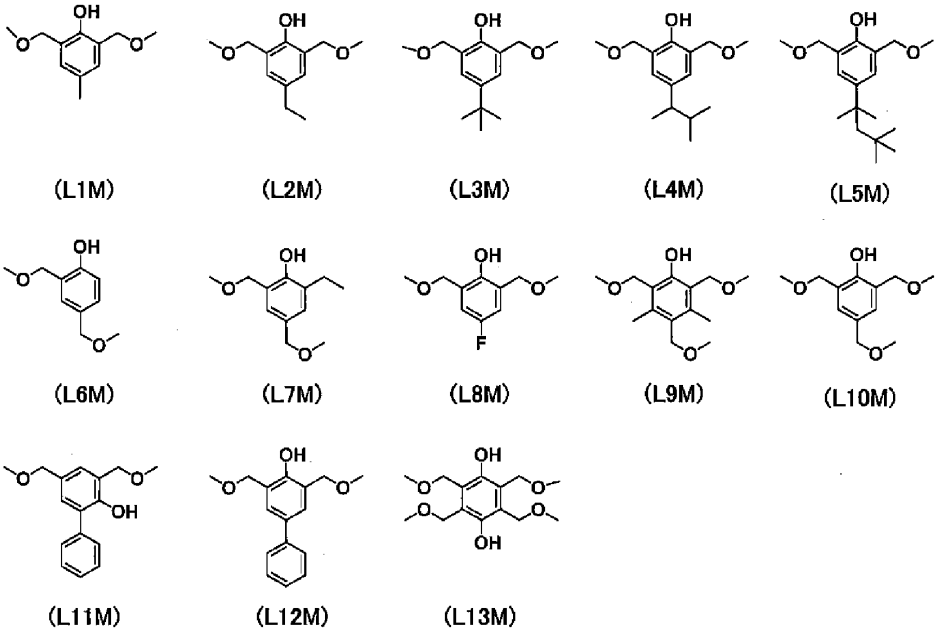
[0197] 以下、式（Ｌ１）～（Ｌ４）で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業（株）や本州化学工業（株）の製品として入手することもできる。

[0198] [化26]

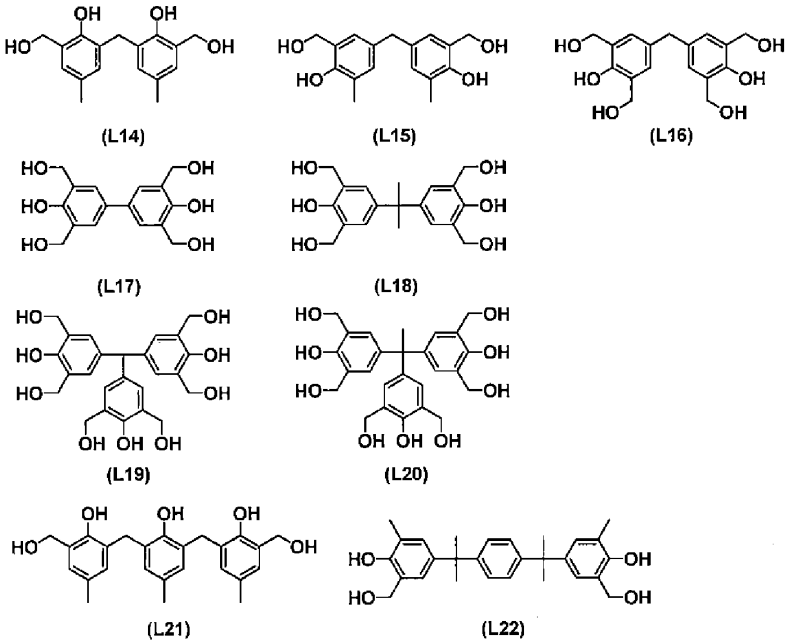


[0199]

[化27]

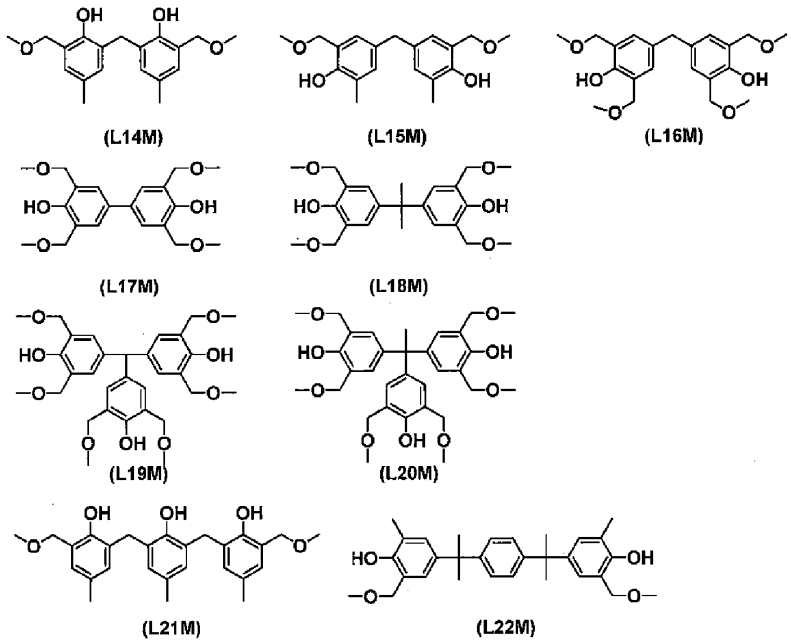


[0200] [化28]



[0201]

[化29]



[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] 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。

[0205] 剥離剤組成物に含まれる架橋剤の量は、採用する塗布方法、所望の膜厚等に応じて異なるため一概に規定できないが、有機樹脂又は多核フェノール誘導体に対して、通常０．０１～５０質量％であり、好適な硬化を実現し、半導体基板と支持基板とが良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは１質量％以上、より一層好ましくは３質量％以上、更に好ましくは５質量％以上であり、好ましくは４５質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、より一層好ましくは３５質量％以下、更に好ましくは３０質量％以下である。

[0206] －酸発生剤、及び酸－

架橋反応の促進等を目的として、剥離剤組成物は、酸発生剤や酸を含んでもよい。

[0207] 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。

[0208] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0209] 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エート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウムナイトレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0210] スルホンイミド化合物の具体例としては、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0211] 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。

[0212] 酸の具体例としては、ｐ－トルエンスルホン酸、ピリジニウムｐ－トルエンスルホン酸（ピリジニウムパラトルエンスルホネート）、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、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。

[0213] 剥離剤組成物に含まれる酸発生剤及び酸の量は、ともに用いる架橋剤の種類、膜を形成する際の加熱温度等に応じて異なるため一概に規定できないが、膜構成成分に対して、通常０．０１～５質量％である。

[0214] －界面活性剤－

剥離剤組成物は、組成物自体の液物性や得られる膜の膜物性を調整することや、均一性の高い剥離剤組成物を再現性よく調製すること等を目的として、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロツクコポリマー

類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトツプＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｒ－３０、Ｒ－３０Ｎ（ＤＩＣ（株）製、商品名）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（旭硝子（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

界面活性剤は、一種単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

界面活性剤の量は、剥離剤組成物の膜構成成分に対して、通常２質量％以下である。

[0215] －溶媒－

剥離剤組成物は、好ましくは溶媒を含む。

このような溶媒としては、例えば、前述の有機樹脂、多核フェノール誘導体、分岐鎖状ポリシラン、架橋剤等の膜構成成分を良好に溶解できる高極性溶媒を用いることができ、必要に応じて、粘度、表面張力等の調整等を目的に、低極性溶媒を用いてもよい。なお、本発明において、低極性溶媒とは周波数１００ｋＨｚでの比誘電率が７未満のものを、高極性溶媒とは周波数１００ｋＨｚでの比誘電率が７以上のものと定義する。溶媒は、１種単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0216] 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。

[0217] 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。

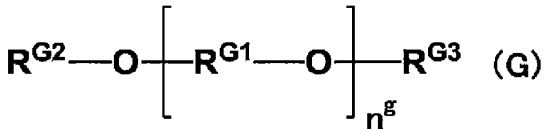
[0218] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体の９９質量％以下であり、好ましくは、組成物全体に対して７０～９９質量％、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、組成物全体に対して１～３０質量％である。

[0219] 剥離剤組成物の粘度及び表面張力は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで適宜調整される。

[0220] 本発明のある態様においては、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、剥離剤組成物は、グリコール系溶媒を含む。なお、ここでいう「グリコール系溶媒」とは、グリコール類、グリコールモノエーテル類、グリコールジエーテル類、グリコールモノエステル類、グリコールジエステル類及びグリコールエステルエーテル類の総称である。

[0221] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式（Ｇ）で表される。

[0222] [化30]



(G)

[0223] 式（Ｇ）中、R^{G1}は、それぞれ独立して、炭素数２～４の直鎖状又は分岐鎖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鎖状の炭素数１～８のアルキル基、又はアルキル部が炭素数１～８の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基を表し、n^{g}は、１～６の整数である。

[0224] 炭素数２～４の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基の具体例としては、エチレン基、トリメチレン基、１－メチルエチレン基、テトラメチレン基、２－メチルプロパン－１，３－ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基

、等が挙げられるが、これらに限定されない。

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

[0225] 直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～８のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ターシャリーブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、ｎ－ヘキシル、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0226] アルキル部が炭素数１～８の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基における炭素数１～８の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるの具体例としては、上述の具体例と同じものが挙げられる。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得

る観点等から、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基が好ましく、メチルカルボニル基がより好ましい。

[0227] n^gは、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、好ましくは４以下、より好ましくは３以下、より一層好ましくは２以下であり、最も好ましくは１である。

[0228] 均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、式（Ｇ）において、好ましくは、R^{G2}及びR^{G3}の少なくともいずれか一方は、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～８のアルキル基であり、より好ましくは、R^{G2}及びR^{G3}の一方は、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～８のアルキル基であり、他方は、水素原子又はアルキル部が炭素数１～８の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基である。

[0229] 均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、グリコール系溶媒の含有量は、剥離剤組成物に含まれる溶媒に対して、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、より一層好ましくは８０質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上、更に一層好ましくは９５質量％以上である。

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

[0230] 剥離剤組成物は、例えば、有機樹脂又は多核フェノール誘導体と、溶媒と、必要に応じて架橋剤とを混合することによって製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく剥離剤組成物を製造できる方法の一例としては、有機樹脂又は多核フェノール誘導体と、架橋剤を一度に溶媒に溶解させる方法や、有機樹脂又は多核フェ

ノール誘導体、及び架橋剤の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に別途溶解させ、得られた各溶液を混合する方法が挙げられるが、これらに限定されない。また、剥離剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

本発明においては、異物を除去する目的で、剥離剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0231] 剥離剤層の厚さは、特に限定されないが、通常５ｎｍ～１００μｍであり、ある態様においては１０ｎｍ～１０μｍであり、その他の態様においては５０ｎｍ～１μｍであり、更にその他の態様においては１００ｎｍ～７００ｎｍである。

[0232] 以下、積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図１は、積層体の一例の概略断面図を示す。

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

接着剤層２は、半導体基板１と支持基板４との間に設けられている。

剥離剤層３は、半導体基板１と支持基板４との間に設けられている。

接着剤層２は、半導体基板１に接する。剥離剤層３は、接着剤層２と支持基板４に接する。

[0233] ＜＜積層体の製造方法＞＞

図１で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体の一例は、例えば、以下の第１工程～第３工程を含む方法で製造することができる。

第１工程：半導体基板上に接着剤組成物を塗布し接着剤塗布層を形成する工程

第２工程：支持基板上に剥離剤組成物を塗布し剥離剤層を形成する工程

第３工程：接着剤塗布層と剥離剤層が接した状態で、接着剤塗布層が加熱され、接着剤層が形成される工程

[0234] 接着剤組成物の塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。なお、別途スピンコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

塗布した接着剤組成物の加熱温度は、接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、溶媒が含まれるか否か、用いる溶媒の沸点、所望の接着剤層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常８０～１５０℃、その加熱時間は、通常３０秒～５分である。

接着剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した接着剤組成物を加熱する。

接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、通常５～５００μｍ程度であり、最終的に、上述の接着剤層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0235] 剥離剤組成物の塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。

塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、剥離剤組成物が含む剥離剤成分の種類や量、所望の剥離剤層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な剥離剤層を再現性よく実現する観点から、８０℃以上３００℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度に応じて、通常１０秒～１０分の範囲で適宜決定される。加熱温度は好ましくは１００℃以上２８０℃以下であり、より好ましくは１５０℃以上２５０℃以下である。加熱時間は好ましくは３０秒以上８分以下、より好ましくは１分以上５分以下である。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0236] 本発明においては、加熱処理若しくは減圧処理又はこれら両方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて、その後、後加熱処理を実施することによって、本発明の積層体を得ることができる。なお、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で適宜決

定される。

[0237] 加熱処理は、組成物から溶媒を除去する観点等から、通常２０～１６０℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分の過度の硬化や不要な変質を抑制又は回避する観点から、好ましくは１５０℃以下、より好ましくは１３０℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度や接着剤の種類に応じて適宜決定されるものではあるが、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常３０秒以上であり、好ましくは１分以上であるが、接着剤層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常１０分以下、好ましくは５分以下である。

[0238] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層を１０～１０，０００Ｐａの気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常１～３０分である。

[0239] 半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重は、半導体基板及び支持基板とそれらの間の層に悪影響を及ぼさず、かつこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常１０～５００００Ｎの範囲内である。

[0240] 後加熱の温度は、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは１２０℃以上であり、基板や各層の変質を防ぐ観点等から、好ましくは２６０℃以下である。

後加熱の時間は、積層体を構成する基板及び層の好適な接合を実現する観点から、通常１分以上、好ましくは５分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又は回避する観点から、通常１８０分以下、好ましくは１２０分以下である。

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

なお、後加熱処理の一つの目的は、より好適な自立膜である接着剤層を実現することであり、特にヒドロシリル化反応による硬化を好適に実現することである。

[0241] 以下、図１の積層体を製造する方法の一例を、図２Ａ～図２Ｃを用いて、説明する。

図２Ａ～図２Ｃは、積層体の製造を行う一態様を説明するための図である。

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

また、別途、支持基板４上に剥離剤層３が形成された積層構造を用意する（図２Ｂ）。この積層構造は、例えば、支持基板４上に剥離剤組成物を塗布し、加熱することで得ることができる。

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

図２Ａ～図２Ｃで示した工程によって、積層体が得られる。

[0242] ここで、図２Ｂで用意した、支持基板４上に剥離剤層３が形成された積層体の変形例を紹介する。

図３～図５は、剥離剤層と支持基板との積層構造の一例の斜視図である。

図３に示す積層構造では、支持基板４のほぼ全面に剥離剤層３が形成されている。この積層構造を用いて積層体を形成した場合、剥離剤層３の面積と接着剤層２の面積と略同一であり、剥離剤層３のほぼ全面と接着剤層２のほぼ全面とが接する。

図４に示す積層構造では、支持基板４の外周にのみ剥離剤層３が形成されている。この積層構造を用いて積層体を形成した場合、剥離剤層３の面積は、接着剤層２の面積よりも小さくなる。

図５に示す積層構造では、支持基板４の外周（端部）の一部に剥離剤層３

が形成されている。この積層構造を用いて積層体を形成した場合、剥離剤層３の面積は、接着剤層２の面積よりも非常に小さくなる。

図４、及び図５に示すような剥離剤層３であっても、紫外線レーザーが照射された箇所の剥離剤層の接着強度が照射前より低下する。そのため、紫外線レーザーを剥離剤層の全面に照射して、剥離剤層の全面の接着強度を低下させなくても、紫外線レーザーが照射された箇所を端緒として、過度な荷重をかけることなく半導体基板と支持基板とが分離可能となる。

[0243] ＜加工工程＞

加工工程において半導体基板に施される加工とは、例えば、半導体基板の回路面の反対側の加工であり、例えば、半導体基板裏面の研磨による半導体基板の薄化が挙げられる。その後、例えば、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）等の形成を行い、その後に支持基板から薄化された半導体基板を剥離して半導体基板の積層体を形成し、３次元実装化される。また、例えば、それに前後して半導体基板裏面電極等の形成も行われる。半導体基板の薄化と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。

[0244] ＜照射工程＞

照射工程は、加工工程の後に、剥離剤層に紫外線レーザーが照射される工程である。

[0245] 紫外線レーザーの波長としては、例えば、２５０～３７０ｍの波長であることが好ましい。より好適な波長は、３０８ｎｍ、３４３ｎｍ、３５５ｎｍ、又は３６５ｎｍである。

[0246] 紫外線レーザーの照射量としては、剥離に必要な照射量であれば、特に制限されず、例えば、５０～３，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。照射時間は、波長

及び照射量に応じて適宜決定される。

[0247] 照射工程における照射面積は、接着剤層の面積よりも小さい。

ここで、照射面積、及び接着剤層の面積とは、積層体の厚み方向から見た際の面積である。

接着剤層の面積（Ｓ２）に対する照射面積（Ｓ１）の割合（Ｓ１／Ｓ２）としては、１未満であれば、特に制限されないが、０．５以下が好ましく、０．１以下がより好ましい。割合（Ｓ１／Ｓ２）の下限値としては、特に制限されず、例えば、割合（Ｓ１／Ｓ２）は、０．０１以上であってもよいし、０．０５以上であってもよい。

[0248] 照射工程における剥離剤層への紫外線レーザーの照射は、剥離剤層の一部であってもよいし、全部であってもよいが、一部であることが、照射工程の時間短縮の点で好ましい。

[0249] 照射工程における剥離剤層への紫外線レーザーの照射は、基本的には、接着剤層と接する剥離剤層部分に行われる。

[0250] 照射工程における剥離剤層への紫外線レーザーの照射は、剥離剤層の表面（主面）に対して行われてもよいし、剥離剤層の側面に対して行われてもよいし、これらの組み合わせであってもよい。

照射工程における剥離剤層への紫外線レーザーの照射は、剥離剤層の表面（主面）側から表面に対して行われてもよいし、剥離剤層の側面側から側面に対して行われてもよいし、これらの組み合わせであってもよい。

[0251] 照射工程における剥離剤層への紫外線レーザーの照射は、厚み方向から見た際に、半導体基板の外周に対して行われることが好ましい。この場合、半導体基板の外周における紫外線レーザーの照射は、外周の全体（全周）に対して行われてもよいし、外周の一部に対して行われてもよい。剥離剤層への紫外線レーザーの照射が、厚み方向から見た際に、半導体基板の全面ではなく半導体基板の外周に対して行われることにより、照射工程に掛かる時間をより短縮できる。照射箇所は１か所でも２か所以上でもよいが、１か所であることが好ましい。

[0252] 照射工程における照射面積は、剥離剤層の面積よりも小さいことが好ましい。

ここで、剥離剤層の面積とは、積層体の厚み方向（上方）から見た際の面積である。

剥離剤層の面積（Ｓ３）に対する照射面積（Ｓ１）の割合（Ｓ１／Ｓ３）としては、特に制限されないが、０．５以下が好ましく、０．１以下がより好ましい。割合（Ｓ１／Ｓ３）の下限値としては、特に制限されず、例えば、割合（Ｓ１／Ｓ３）は、０．０１以上であってもよいし、０．０５以上であってもよい。

上記（Ｓ１／Ｓ３）の範囲としては、例えば、０．０１～０．５、０．０１～０．２、０．０１～０．１、０．０２～０．１、０．０３～０．２、又は０．０５～０．２である。

[0253] 照射工程における剥離剤層への紫外線レーザーの照射が、剥離剤層の外周に対して行われる場合、剥離剤層の外周長さ（Ｌ３）に対する照射長さ（Ｌ１）の割合（Ｌ１／Ｌ３）としては、特に制限されないが、０．５以下が好ましく、０．１以下がより好ましい。割合（Ｌ１／Ｌ３）の下限値としては、特に制限されず、例えば、割合（Ｌ１／Ｌ３）は、０．０１以上であってもよいし、０．０５以上であってもよい。

上記（Ｌ１／Ｌ３）の範囲としては、例えば、０．０１～０．５、０．０１～０．２、０．０１～０．１、０．０２～０．１、０．０３～０．２、又は０．０５～０．２である。

[0254] 照射工程における剥離剤層への紫外線レーザーの照射が、例えば、剥離剤層側面側からの照射の場合であって、（Ｌ１／Ｌ３）が０．５の場合は、剥離剤層の外周部全体に対し、半分が照射されることになる（剥離剤層を正円とした場合、直径×π（円周率）／２の長さ）。（Ｌ１／Ｌ３）が０．１の場合は、剥離剤層の外周部全体に対し、１０％が照射されたことになる（剥離剤層を正円とした場合、直径×π（円周率）／１０の長さ）。

[0255] 半導体基板が表面に電極を有する場合、照射工程における剥離剤層への紫

外線レーザーの照射は、厚み方向において半導体基板の電極がある箇所には行われないことが好ましい。そうすることで、紫外線レーザーによる電極の損傷を防止することができる。

[0256] 照射箇所は、剥離剤層の面方向の中心であってもよいし、端部であってもよい。照射箇所は１か所でも２か所以上でもよい。

剥離剤層上方から剥離剤層に対して紫外線レーザーを照射する場合の紫外線レーザーの照射領域の形状としては、略円、略半円、略円外周部（略円環形）、略長方形、略正方形、略三角形、円、半円、円外周部（円環形）、長方形、正方形、三角形の形状であってよく、前記の形状全体や、その一部分であってもよい。

略円外周部又は円外周部の場合、剥離剤層端部に側面方向又は上面から照射されることが好ましい。その際のレーザーの照射領域の幅は１～５ｍｍの範囲にあるか、左記範囲で一定幅であることが望ましい。

紫外線レーザーの照射領域の形状は、これらの形状の組み合わせであってもよい。半導体基板の形状を円形や略円形とした場合、紫外線レーザーの照射領域の形状は、弦で区切られた部分の一方であってよい。その場合、照射領域は、弦で区切られた２つの部分における弧が長い方であってもよいし、弧が短い方であってもよい。また、弧は、円形又は略円形を２等分する弧であってもよい。

[0257] 紫外線レーザーの照射領域の一例を図を用いて説明する。

図６Ａ～図６Ｄは、紫外線レーザーの照射領域Ｒと剥離剤層３との関係を示す一例の概略上面図である。なお、図６Ａ～図６Ｄでは、紫外線レーザーの照射領域Ｒと重なる剥離剤層３の輪郭部分を破線で示した。

図６Ａにおいては、紫外線レーザーの照射領域Ｒは、長方形であり、その長方形の照射領域Ｒが、円形の剥離剤層３の一部に重なっている。

図６Ｂにおいては、紫外線レーザーの照射領域Ｒは、円環形であり、その円環形の照射領域Ｒが、円形の剥離剤層３の外周部の全周と重なっている。

図６Ｃにおいては、紫外線レーザーの照射領域Ｒは、円弧状であり、その

円弧状の照射領域Ｒが、円形の剥離剤層３の外周部の一部と重なっている。

図６Ｄにおいては、紫外線レーザーの照射領域Ｒは、２つの長方形が端部で重なってなる多角形状であり、その多角形状の照射領域Ｒが、円形の剥離剤層３の外周部の略半分と重なっている。

[0258] ＜分離工程＞

分離工程において、半導体基板と支持基板とを分離（剥離）する方法は、特に限定されない。

分離工程では、紫外線レーザーが照射された箇所が分離の端緒となり、半導体基板と支持基板とが分離される。

分離工程における半導体基板と支持基板との分離方法としては、例えば、半導体基板と支持基板とをそれぞれ保持具で保持し、それら保持具の一方又は両方を半導体基板と支持基板とが離れる方向に移動する方法などが挙げられる。この場合、紫外線レーザーが照射された箇所の接着強度が低下しているため、例えば、紫外線レーザーが照射された箇所から半導体基板と支持基板との分離が始まる。

保持具としては、例えば、吸着プレートが挙げられる。

[0259] ＜洗浄工程＞

洗浄工程では、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。

洗浄に用いる洗浄剤組成物は、以下のものが挙げられる。

[0260] 洗浄剤組成物は、通常、溶媒を含む。

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

ラクトン類としては、例えば、γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。

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

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

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

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

環式エーテル類としては、例えば、ジオキサンなどが挙げられる。

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

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

これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

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

[0261] また、ＰＧＭＥＡと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、ＰＧＭＥＡと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは１：９～９：１、より好ましくは２：８～８：２の範囲内とすることが好ましい。

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

[0262] 洗浄剤組成物は、塩を含んでいてもよいし、塩を含んでいなくてもよいが、塩を含んでいないことが、積層体を用いた半導体基板の加工の際の汎用性が高くなる点、及びコストが抑えられる点で好ましい。

[0263] 洗浄剤組成物が塩を含む場合の一例としては、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物が挙げられる。

第四級アンモニウム塩は、第四級アンモニウムカチオンと、アニオンとから構成されるものであって、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されるものではない。

このような第四級アンモニウムカチオンとしては、典型的には、テトラ（炭化水素）アンモニウムカチオンが挙げられる。一方、それと対を成すアニオンとしては、水酸化物イオン（OH^-）；フッ素イオン（F^-）、塩素イオン（Cl^-）、臭素イオン（Br^-）、ヨウ素イオン（I^-）等のハロゲンイオン；テトラフルオロホウ酸イオン（BF_4^-）；ヘキサフルオロリン酸イオン

（PF_6^-）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0264] 第四級アンモニウム塩は、好ましくは含ハロゲン第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは含フッ素第四級アンモニウム塩である。

第四級アンモニウム塩中、ハロゲン原子は、カチオンに含まれていても、アニオンに含まれていてもよいが、好ましくはアニオンに含まれる。

[0265] 好ましい一態様においては、含フッ素第四級アンモニウム塩は、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムである。

フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムにおける炭化水素基の具体例としては、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数２～２０のアルキニル基、炭素原子数６～２０のアリール基等が挙げられる。

より好ましい一態様においては、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムは、フッ化テトラアルキルアンモニウムを含む。

フッ化テトラアルキルアンモニウムの具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム（テトラブチルアンモニウムフルオリドともいう）等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、フッ化テトラブチルアンモニウムが好ましい。

[0266] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、１種単独で又は２種以上組み合わせて用いてもよい。

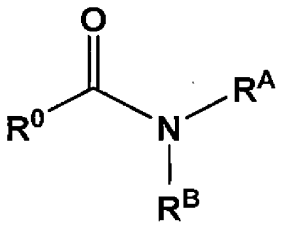
第四級アンモニウム塩の量は、洗浄剤組成物に含まれる溶媒に溶解する限り特に制限されるものではないが、洗浄剤組成物に対して、通常０．１～３０質量％である。

[0267] 洗浄剤組成物が塩を含む場合、併用される溶媒としては、この種の用途に用いられ、かつ第四級アンモニウム塩等の塩を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、優れた洗浄性を有する洗浄剤組成物を再現性よく

得る観点、第四級アンモニウム塩等の塩を良好に溶解させて、均一性に優れる洗浄剤組成物を得る観点等から、好ましくは、洗浄剤組成物は、１種又は２種以上のアミド系溶媒を含む。

[0268] アミド系溶媒の好適な一例としては、式（Ｚ）で表される酸アミド誘導体が挙げられる。

[化31]



(Z)

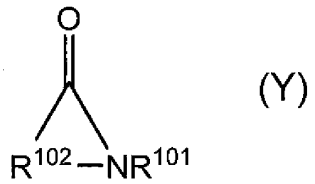
[0269] 式中、R^0は、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、エチル基、イソプロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。R^A及びR^Bは、それぞれ独立して、炭素原子数１～４のアルキル基を表す。炭素原子数１～４のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、R^A及びR^Bとしては、メチル基又はエチル基が好ましく、ともにメチル基又はエチル基がより好ましく、ともにメチル基がより一層好ましい。

[0270] 式（Ｚ）で表される酸アミド誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルプロピオンアミド、Ｎ－エチル－Ｎ－メチルプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル酪酸アミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル酪酸アミド、Ｎ－エチル－Ｎ－メチル酪酸アミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソ酪酸アミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルイソ酪酸アミド、Ｎ－エチル－Ｎ－メチルイソ酪酸アミド等が挙げられる。これらのうち、特に、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソブチルアミドが好ましく、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミドがより好ましい。

[0271] 式（Ｚ）で表される酸アミド誘導体は、対応するカルボン酸エステルとアミンの置換反応によって合成してもよいし、市販品を使用してもよい。

[0272] 好ましいアミド系溶媒の他の一例としては、式（Ｙ）で表されるラクタム化合物が挙げられる。

[化32]



(Y)

[0273] 式（Ｙ）において、Ｒ^{101}は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を表し、Ｒ^{102}は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。炭素原子数１～６のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基等が挙げられ、炭素原子数１～６のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0274] 式（Ｙ）で表されるラクタム化合物の具体例としては、α－ラクタム化合物、β－ラクタム化合物、γ－ラクタム化合物、δ－ラクタム化合物等を挙げることができ、これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0275] 好ましい一態様においては、式（Ｙ）で表されるラクタム化合物は、１－アルキル－２－ピロリドン（Ｎ－アルキル－γ－ブチロラクタム）を含み、より好ましい一態様においては、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）又はＮ－エチルピロリドン（ＮＥＰ）を含み、より一層好ましい一態様においては、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を含む。

[0276] なお、本発明で用いる洗浄剤組成物は、溶媒として、水を含んでもよいが、基板の腐食等を回避する観点等から、通常、有機溶媒のみが、溶媒として意図して用いられる。なお、この場合において、塩の水和水や、有機溶媒に含まれる微量含まれる水が、洗浄剤組成物に含まれてしまうことまでもが、

否定される訳ではない。本発明で用いる洗浄剤組成物の含水量は、通常５質量％以下である。

[0277] 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。

[0278] 本発明の剥離方法の一例は、本発明の積層体の半導体基板又は支持基板が光透過性を有する場合に、半導体基板側又は支持基板側から剥離剤層に光を照射することで、積層体の半導体基板と支持基板とを分離するものである。

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

[0279] 加工された半導体基板の製造方法の一例を、図７Ａ～図７Ｅを用いて、説明する。この一例は、薄化した半導体基板の製造の一例である。

まず、積層体を用意する（図７Ａ）。この積層体は、図１及び図２Ｃに示す積層体と同じ積層体である。

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

次に、支持基板４側から剥離剤層３に紫外線レーザーＬを照射する（図７Ｃ）。紫外線レーザーＬの照射面積は、接着剤層の面積よりも小さく、半導体基板１の外周（端部）に位置する剥離剤層３にのみ紫外線レーザーＬが照射される。

次に、剥離装置（不図示）を用いて、紫外線レーザーＬが照射された剥離剤層３の箇所を端緒として、薄化した半導体基板１と支持基板４とを離す（

図７Ｄ）。

そうすると、薄化された半導体基板１が得られる。

ここで、薄化された半導体基板１上には、接着剤層２及び剥離剤層３の残渣が残っていることがある。そこで、洗浄剤組成物を用いて薄化した半導体基板１を洗浄し、半導体基板１上から接着剤層２及び剥離剤層３の残渣を取り除くことが好ましい（図７Ｅ）。

実施例

[0280] 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。

[0281] ［装置］

（１）撹拌機：（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　オートボンダー

（４）膜厚測定：ＢＲＵＫＥＲ製　ＤＥＫＴＡＫ　ＸＴ－Ａ

（５）レーザー照射装置：Ｌｉｇｈｔ　Ｍａｃｈｉｎｅｒｙ（株）製　ＩＰＥＸ－８４８

[0282] ［分子量の測定条件］

樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ装置（東ソー（株）製　ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）及びＧＰＣカラム（ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ－ＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｎ　（２本））を用い、カラム温度を４０℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてＴＨＦ（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、測定した。

[0283] ［１］接着剤組成物の調製

［調製例１］

撹拌機Ａ専用の６００ｍＬ撹拌容器に、ポリシロキサン骨格とビニル基と

を有するＭＱ樹脂（ワッカーケミ社製）のｐ－メンタン溶液（濃度８０．６質量％）１０４．１４ｇ、下記式（Ｍ１）で表されるポリオルガノシロキサン（複素粘度８００Ｐａ・ｓ、重量平均分子量１７１，８９９（分散度２．１８）、ワッカーケミ社製）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、撹拌機Ａで５分間撹拌し混合物（Ｉ）を得た。

得られた混合物（Ｉ）に、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、及び下記式（Ｖ）で表される粘度２００ｍＰａ・ｓのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）２４．５４ｇを加え、混合物（ＩＩ）を得た。

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を撹拌機Ａで６０分間撹拌して混合物（ＩＩＩ）を得た。

得られた混合物（ＩＩＩ）のうち１．２９ｇを混合物（ＩＩ）に加え、撹拌機Ａで５分間撹拌し、混合物（ＩＶ）を得た。

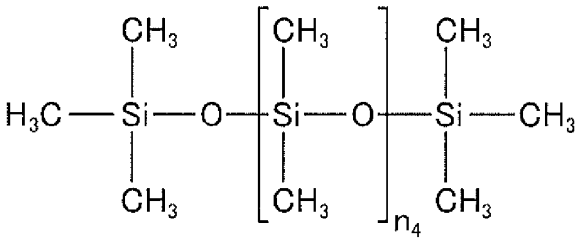
白金触媒（ワッカーケミ社製）０．６５ｇ、及び下記式（Ｗ）で表される粘度１０００ｍＰａ・ｓのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）１９．３７ｇを撹拌機Ａで５分間撹拌し、混合物（Ｖ）を得た。

得られた混合物（Ｖ）のうち４．００ｇを混合物（ＩＶ）に加え、撹拌機Ａで５分間撹拌し、混合物（ＶＩ）を得た。

最後に、得られた混合物（ＶＩ）をナイロンフィルター３００メッシュでろ過し、接着剤組成物１を得た。なお、得られた接着剤組成物１の粘度は、３０００ｍＰａ・ｓであった。

[0284] 上記各成分の構造式を以下に示す。

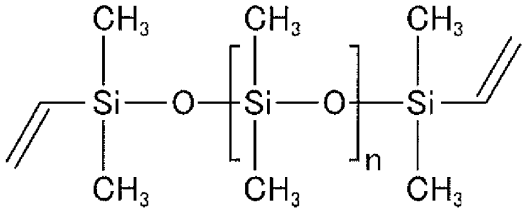
[化33]



(M1)

n_4は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。

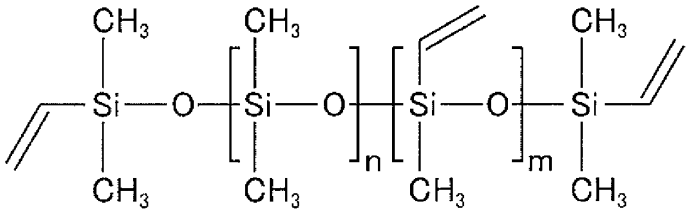
[化34]



(V)

nは、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。

[化35]



(W)

n、mは、それぞれ繰り返し単位の数を示し、正の整数である。

[0285] ［２］剥離剤組成物の調製

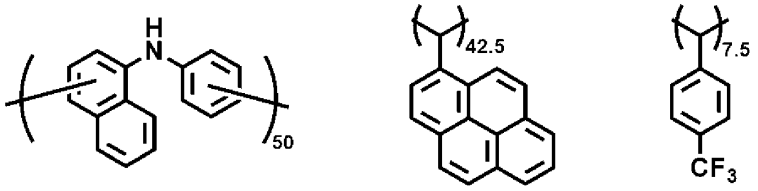
［調製例２］

フラスコ内に、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミン５６．０２ｇ、１－ピレンカルボキシアルデヒド５０．００ｇ、４－（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒド６．６７ｇ、及びメタンスルホン酸２．４６ｇを入れ、そこへ１，４－ジオキサン８６．３６ｇ、及びトルエン８６．３６ｇを加え、窒素

雰囲気下で１８時間還流撹拌した。

得られた反応混合物を放冷した後、テトラヒドロフラン９６ｇを加えて希釈し、得られた希釈液をメタノール中に滴下させることで沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過で回収し、ろ物をメタノールで洗浄し、６０℃で減圧乾燥することで、反応生成物７２．１２ｇを得た。得られた反応生成物は下記式に相当し、上述の方法で測定した結果、その重量平均分子量は１，１００であった。

[化36]



[0286] 得られた反応生成物６０ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート８４９ｇに溶解させ、孔径０．２μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、剥離剤組成物を調製した。

[0287] ［３］積層体の製造

［調製例３］

調製例２で得られた剥離剤組成物を、キャリア側の基板として３００ｍｍのガラスウエハー（ＥＡＧＬＥ－ＳＧ、コーニング社製、厚さ７００μｍ）に、最終的に得られる積層体中の膜厚が２００ｎｍとなるようにスピンコートし、２３０℃で５分間焼成することで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１を、デバイス側の基板として３００ｍｍのシリコンウエハー（厚さ７７５μｍ）に、最終的に得られる積層体中の膜厚が６５μｍとなるようにスピンコートした。次に、ｐ－メンタンを用いてエッジの接着剤を７ｍｍ除去し、半導体基板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を、

剥離剤塗布層及び接着剤塗布層を挟み込むように貼り合わせた後、２００℃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℃、減圧度１，０００Ｐａで、３０Ｎの荷重をかけて行った。

[0288] ［４］剥離性の確認

［実施例１］

レーザー照射装置を用いて、波長３０８ｎｍのレーザーを、固定した積層体（調製例３で作製した積層体）のガラスウエハー側から２００ｍＪ／ｃｍ^{2}の照射量で剥離剤層に照射した。そして、支持基板をマニュアルで持ち上げることによって、剥離可否を確認した。シリコンウエハーの破損なく剥離ができた場合を「〇」、剥離できなかった場合を「×」とした。剥離の結果を表１に示す。

なお、照射は、ガラスウエハーの円弧（円周の一部、１４４ｍｍの長さ）と、当該円弧の一方の端部及び他方の端部を結ぶ直線とに囲まれた領域に対して行った。なお、１４４ｍｍの長さの円弧の中点から当該直線までの距離（エッジからの距離）は１７ｍｍである。

[0289] ［比較例１］

紫外線レーザーの照射を行わなかった以外は、実施例１と同様にして、剥離性の確認を行った。結果を表１に示す。

[0290] [表1]

	接着剤層	剥離剤層	ﾚｰｻﾞｰ照射範囲（ｴｯｼﾞからの距離）	剥離結果
実施例1	調製例1	調製例2	17 mm	〇
比較例1	調製例1	調製例2	照射無し	×

符号の説明

[0291]

１	半導体基板
２	接着剤層
２ａ	接着剤塗布層
３	剥離剤層

4　　支持基板

L　　紫外線レーザー

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と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた剥離剤層とを有する積層体を用意する工程と、

前記積層体における前記半導体基板が加工される加工工程と、

前記加工工程の後に、前記剥離剤層に紫外線レーザーが照射される照射工程と、

前記照射工程の後に、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分離工程と、

を含み、

前記接着剤層が、接着剤成分を含有する接着剤組成物から形成され、

前記照射工程における照射面積が、前記接着剤層の面積よりも小さい、

加工された半導体基板の製造方法。

[請求項2] 前記剥離剤層の面積（Ｓ３）に対する照射面積（Ｓ１）の割合（Ｓ１／Ｓ３）が、０．０１以上０．５以下である、請求項１に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項3] 前記照射工程における前記剥離剤層への紫外線レーザーの照射が、前記剥離剤層の一部への照射である、請求項１に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項4] 前記積層体における前記剥離剤層の面積が、前記接着剤層の面積よりも小さい、請求項１に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項5] 前記剥離剤層の面積が、前記接着剤層の面積の１％～９０％である、請求項１に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項6] 前記積層体において、前記接着剤層の外周領域の少なくとも一部で前記接着剤層と接するように前記剥離剤層が配されている、請求項４に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項7] 前記半導体基板が、表面に電極を有し、

前記照射工程における前記剥離剤層への紫外線レーザーの照射が、厚み方向において前記半導体基板の前記電極がある箇所には行われない、

請求項１に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項8] 前記接着剤組成物が、剥離剤成分を含有する、請求項１に記載の加工された半導体基板の製造方法。