

明 細 書

発明の名称： 積層体及び剥離剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、積層体及び剥離剤組成物に関する。

背景技術

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

[0003] 薄化前の半導体ウエハー（ここでは単にウエハーとも呼ぶ）が、研磨装置で研磨するために支持体に接着される。その際の接着は研磨後に容易に剥離されなければならないため、仮接着と呼ばれる。この仮接着は支持体から容易に取り外されなければならない、取り外しに大きな力を加えると薄化された半導体ウエハーは、切断されたり変形したりすることがあり、そのようなことが生じない様に、容易に取り外される。しかし、半導体ウエハーの裏面研磨時に研磨応力によって外れたりずれたりすることは好ましくない。従って、仮接着に求められる性能は研磨時の応力に耐え、研磨後に容易に取り外されることである。

このような事情の下、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）を有する性能が必要となる（例えば特許文献１，２）。

[0004] ところで、半導体ウエハーは、例えば金属の導電性材料からなるバンプボールを介して半導体チップと電氣的に接続しており、このようなバンプボールを備えるチップを用いることで、半導体パッケージングの小型化が図られ

ている。

バンプボールは、ハンダ等の金属で通常構成されるため圧力等の負荷に弱く、例えば、半導体デバイスの製造プロセスにおける接合時の荷重によって変形することがある（例えば特許文献3参照）。

このような課題が存在する中、昨今の半導体分野の進展に伴い、半導体デバイスの製造プロセスにおける圧力等の負荷を原因とするバンプボールの変形を抑制する技術への要望が高まっている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004-64040号公報
特許文献2：特開2012-106486号公報
特許文献3：国際公開2018/083964号公報
特許文献4：特開2013-179135号公報
特許文献5：米国2012/0329249号公報
特許文献6：国際公開2012/118700号公報
特許文献7：特開2014-146793号公報
特許文献8：国際公開2015/190438号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、半導体基板と支持基板の接合時、半導体基板の裏面の加工時等における耐熱性に優れ、半導体デバイスの製造時等における圧力等の負荷を原因とする半導体基板の損傷を抑制できる剥離層を備える積層体及びそのような剥離層として好適な膜を与える剥離剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らが、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、半導体基板、支持基板、上記半導体基板に接するように設けられた剥離層、及び上記支

持基板と上記剥離層との間に設けられた接着層を備える積層体において、上記剥離層をポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜とし、上記ポリオルガノシロキサン成分の粘度を所定の値とし、上記膜の厚さを所定の範囲とすることで、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

なお、特許文献4～8には、ウエハー加工体、基板の加工方法、仮接着剤を用いた積層体等に関する技術が開示されているが、いずれの文献も、本発明の粘度範囲と膜厚範囲の組み合わせやそれによって奏される効果を具体的に開示していない。

[0008] すなわち、本発明は、

1. 半導体基板、

支持基板、

上記半導体基板に接するように設けられた剥離層、及び

上記支持基板と上記剥離層との間に設けられた接着層を備える積層体であって、

上記剥離層が、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜であり、

上記ポリオルガノシロキサン成分の25℃の粘度が、 $5.50 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 0.75 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、

上記膜の厚さが、 $0.01 \mu\text{m} \sim 4.90 \mu\text{m}$ であることを特徴とする積層体、

2. 上記ポリオルガノシロキサン成分の25℃の粘度が、 $5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 0.80 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である1の積層体、

3. 上記ポリオルガノシロキサン成分の25℃の粘度が、 $4.52 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 0.96 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である2の積層体、

4. 上記膜の厚さが、 $0.25 \mu\text{m} \sim 3.75 \mu\text{m}$ である1～3のいずれかの積層体、

5. 上記膜の厚さが、 $1.75 \mu\text{m} \sim 2.75 \mu\text{m}$ である4の積層体、

6. 上記接着層が、上記支持基板と上記剥離層とに接するように設けられている1～5のいずれかの積層体、

7. 上記接着層が、ポリオルガノシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド系接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分(S)を含む接着剤組成物を用いて得られる膜である1～6のいずれかの積層体、

8. 上記接着剤成分(S)が、ポリシロキサン系接着剤を含む7の積層体、

9. 上記ポリオルガノシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分(A)を含む8の積層体、

10. 半導体基板、支持基板、上記半導体基板に接するように設けられた剥離層、及び上記支持基板と上記剥離層との間に設けられた接着層を備え、上記剥離層である膜の厚さが、 $0.01\mu\text{m}\sim 4.90\mu\text{m}$ である積層体の上記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含み、上記ポリオルガノシロキサン成分の 25°C の粘度が、 $5.50\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 0.75\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ である剥離剤組成物、

11. 上記ポリオルガノシロキサン成分の 25°C の粘度が、 $5.00\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 0.80\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ である10の剥離剤組成物、

12. 上記ポリオルガノシロキサン成分の 25°C の粘度が、 $4.52\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 0.96\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ である11の剥離剤組成物、

13. 上記膜の厚さが、 $0.25\mu\text{m}\sim 3.75\mu\text{m}$ である10～12のいずれかの剥離剤組成物、

14. 上記膜の厚さが、 $1.75\mu\text{m}\sim 2.75\mu\text{m}$ である13の剥離剤組成物、

15. 上記接着層が、上記支持基板と上記剥離層とに接するように設けられている10～14のいずれかの剥離剤組成物、

16. 上記接着層が、ポリオルガノシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接

着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド系接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも 1 種を含む接着剤成分（S）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜である 10～15 のいずれかの剥離剤組成物、

17. 上記接着剤成分（S）が、ポリオルガノシロキサン系接着剤を含む 16 の剥離剤組成物、

18. 上記ポリオルガノシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含む 17 の剥離剤組成物を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の積層体は、半導体基板、支持基板、上記半導体基板に接するように設けられた剥離層、及び上記支持基板と上記剥離層との間に設けられた接着層を備える積層体であって、上記剥離層が、耐熱性に優れる熱可塑性ポリマーであるポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜であるとともに、上記ポリオルガノシロキサン成分の 25℃の粘度が所定の範囲に調整されており、且つ、上記膜の厚さが所定の範囲に調整されているため、耐熱性に優れ、圧力等の外部負荷を原因とする、半導体基板の有するバンプの変形といった半導体基板の損傷が抑制されている。

[0010] このような特徴を有する本発明の積層体を用いることで、より信頼性の高い半導体素子の製造を期待することができる。

[0011] なお、本発明の粘度範囲と膜厚範囲の条件を満たすことで、本発明の効果が奏される理由は、次の通りと推測される。

[0012] すなわち、剥離層が薄すぎると、半導体基板へのダメージを抑制する保護機能が低下する反面、剥離層が厚すぎても流動性が高くなり、その結果、保護機能が低下し、また、ポリオルガノシロキサン成分の粘度が低すぎると流動性が高くなり、保護機能が低下してしまう反面、ポリオルガノシロキサン成分の粘度が高すぎると、接着層等の隣接する機能層や基板との間で剥離層

の密着性が悪化し、界面剥離が生じやすくなる結果、保護機能が低下すると推定される中、膜を構成することとなるポリオルガノシロキサン成分として、良好な耐熱性と剥離性を示すポリジメチルシロキサンを用いるとともに、当該成分の粘度を所定の範囲に調整した上で、更に得られる膜の膜厚を所定の範囲に調整することで、上記効果が奏されたものと推測される。

発明を実施するための形態

[0013] 半導体基板、支持基板、上記半導体基板に接するように設けられた剥離層、及び上記支持基板と上記剥離層との間に設けられた接着層を備える積層体であって、上記剥離層が、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜であり、上記ポリオルガノシロキサン成分の25℃の粘度が、 $5.50 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 0.75 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、上記膜の厚さが、 $0.01 \mu\text{m} \sim 4.90 \mu\text{m}$ である積層体である。

好ましい態様においては、本発明の積層体は、半導体基板、支持基板、上記半導体基板に接するように設けられた剥離層、及び上記支持基板と上記剥離層とに接するように接着層を備える。

[0014] 半導体基板は、例えば、ウエハーであり、表面に回路面を有し、裏面が加工されるものであって、その具体例としては、直径300mm、厚さ770 μm 程度のシリコンウエハーが挙げられるが、これに限定されない。

[0015] 特に、本発明によれば、半導体基板が、その表面に、バンプ、ピラーのような電極或いは端子等の電氣的接合用部分のような機能部分を備える場合であっても、これと接するように剥離層が設けられることで、加熱や加圧による当該機能部分の損傷を回避又は抑制することができる。

[0016] バンプ付き半導体基板の具体例としては、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプ等のバンプを有するシリコンウエハーが挙げられ、通常、バンプ高さ1～200 μm 程度、バンプ径1 $\mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 、バンプピッチ1 $\mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ という条件から適宜選択される。

[0017] めっきバンプの具体例としては、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が、これらに限定されない。

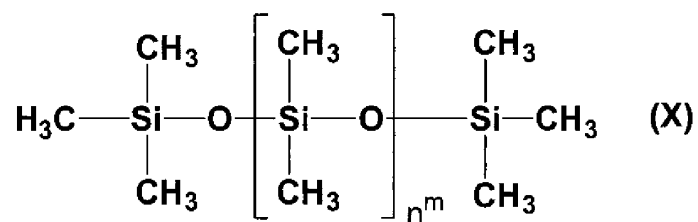
ピラー付き半導体基板のピラーの構成材料としては、Snを主体とした合金、銅やその合金等が挙げられるが、これらに限定されない。

- [0018] 支持基板は、半導体基板をサポートするために接合される支持体（キャリア）であり、その具体例としては、直径300mm、厚さ700 μ m程度のガラスウエハーを挙げることができるが、これに限定されない。
- [0019] 上述の通り、本発明の積層体が備える剥離層は、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜であり、上記ポリオルガノシロキサン成分の25℃の粘度は、 $5.50 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ～ $0.75 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、上記膜の厚さが、 $0.01 \mu\text{m}$ ～ $4.90 \mu\text{m}$ である。
- [0020] 圧力や温度のような外部負荷を原因とする、半導体基板の有するバンプの変形といった半導体基板の損傷を再現性よく抑制する観点から、当該粘度の上限値は、好ましくは $5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $4.52 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、当該粘度の下限値は、好ましくは $0.80 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $0.96 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、更に圧力や温度の外部負荷が加わった後でも容易に基板を分離できる積層体を再現性よく得る観点から、当該粘度の上限値は、より一層好ましくは $4.02 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましくは $3.50 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、当該粘度の下限値は、より一層好ましくは $0.98 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましくは $1.00 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。
- [0021] なお、本発明において、ポリオルガノシロキサン成分の粘度は、（株）アントンパール・ジャパン製 粘弾性測定装置 MCR302のようなレオメーターを用いて、測定できる。
- [0022] 圧力や温度のような外部負荷を原因とする、半導体基板の有するバンプの変形といった半導体基板の損傷を再現性よく抑制する観点から、上記膜の厚さの上限値は、好ましくは $3.75 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2.75 \mu\text{m}$ であ

り、上記膜の厚さの下限值は、好ましくは $0.25\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.75\mu\text{m}$ であり、更に圧力や温度の外部負荷が加わった後でも容易に基板を分離できる積層体を再現性よく得る観点から、上記膜の厚さの上限値は、より一層好ましくは $2.70\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $2.65\mu\text{m}$ であり、上記膜の厚さの下限值は、より一層好ましくは $1.80\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1.85\mu\text{m}$ である。

[0023] 本発明で用いるポリジメチルシロキサンは、式(X)で表されるが、ポリジメチルシロキサンのバルク中に、末端や繰り返し単位の途中に $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基や $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 基以外のその他の基が微量不純構造として含まれるポリジメチルシロキサンが存在することは否定されない。

[0024] [化1]



(n^m は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0025] 上述の通り、上記剥離剤組成物は、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含み、それ故、当該ポリオルガノシロキサン成分は、ポリジメチルシロキサンを専ら含むものであるが、ポリジメチルシロキサンのバルク中に、ポリジメチルシロキサン以外のポリオルガノシロキサンが含まれることは否定されない。

[0026] この点、本発明で用いるポリジメチルシロキサンの純度は、分子量や分散度、用いる原料の純度や採用する合成方法に応じて異なるため一概に規定できないが、通常99%以上である。

[0027] 本発明で用いるポリジメチルシロキサンの重量平均分子量は、通常100,000~2,000,000であり、その分散度は、通常1.0~10.0である。

[0028] 本発明で用いるポリオルガノシロキサン成分は、1種又は2種以上のポリジメチルシロキサンからなり、上述の粘度の条件を満たすように、上述の重量平均分子量及び分散度の範囲内の1種又は2種以上のポリジメチルシロキサンが適宜選択される。

[0029] なお、ポリジメチルシロキサン等の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）製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0.35 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。

[0030] 上記剥離剤組成物は、溶媒を含んでいてもよい。

このような溶媒としては、例えば、ポリオルガノシロキサン成分を良好に溶解できる限り特に限定されるものではないが、そのような良溶媒の具体例としては、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、イソドデカン等の直鎖状又は分岐鎖状脂肪族飽和炭化水素等の直鎖状又は分岐鎖状脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、イソプロピルシクロヘキサン、p-メンタン等の環状脂肪族飽和炭化水素、リモネン等の環状脂肪族不飽和炭化水素等の環状脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、クメン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、p-シメン等の芳香族炭化水素；MIBK（メチルイソブチルケトン）、エチルメチルケトン、アセトン、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等のジアルキルケトン、シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン等の脂肪族飽和炭化水素ケトン、イソホロン等のアルケニルケトン等の脂肪族不飽和炭化水素ケトン等のケトン；ジエチルエーテル、ジ（n-プロピル）エーテル、ジ（n-ブチル）エーテル、

ジ（*n*－ペンチル）エーテル等のジアルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状アルキルエーテル等のエーテル；ジエチルスルフィド、ジ（*n*－プロピル）スルフィド、ジ（*n*－ブチル）スルフィド等のジアルキルスルフィド等のスルフィド；*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；アセトニトリル、3－メトキシプロピオニトリル等のニトリル；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、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等のグリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールモノアリールエーテル等のグリコールモノ炭化水素エーテル；シクロヘキサノール等の環状アルキルアルコール等のアルキルアルコール、ジアセトンアルコール、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アルキルアルコール以外のモノアルコール；エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル（プロピルカルビトール）、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、2－エチルヘキシルカルビトール、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリ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、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル等、2－フェノキシエタノール等のグリコールモノアリールエーテル等のグリコールモノエーテル；エチレングリコールジブチルエーテル、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ジエチル

エーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、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、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル等のグリコールジエーテル；ジ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、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モノアルキルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート；酢酸ブチル、酢酸ペンチル等のエステル等が挙げられる。これらの溶媒は、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。

[0031] また、上記剥離剤組成物は、ポリオルガノシロキサン成分が析出しない限りにおいて、粘度や表面張力の調整等の目的として、良溶媒とともに、1種又は2種以上の貧溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、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；メタノール、エタノール、プロパノール等の直鎖状又は分岐鎖状アルキルモノアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール等のグリコール等が挙げられる。

[0032] 上記剥離剤組成物が溶媒を含む場合、溶媒の量は、組成物全体に対し、通常70質量%～99.9質量%とすることができ、それ故、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分の量は、組成物全体に対し、

0.1質量～30質量%となる。

- [0033] 上記剥離剤組成物は、本発明の効果が損なわれない範囲で、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分と溶媒以外の他の成分を含んでいてもよいが、均一性に優れる膜を再現性よく得る観点、組成物の調製の煩雑化回避の観点等から、上記剥離剤組成物は、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分及び溶媒のみを含む。
- [0034] 上記剥離剤組成物は、例えば、ポリオルガノシロキサン成分と、溶媒とを混合することで製造できる。
- [0035] 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、ポリオルガノシロキサン成分を一度に溶媒に溶解させる方法や、ポリオルガノシロキサン成分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。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。
- [0036] 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サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。
- [0037] 上記説明した剥離剤組成物も、本発明の対象であり、関連する諸条件（好適な条件、製造条件等）は、上述の通りである。本発明の剥離剤組成物を用いることで、例えば半導体素子の製造に用いることができる剥離層として好適な膜を再現性よく製造することができる。
- [0038] 本発明の剥離剤組成物から得られる膜である剥離層は、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分から構成されるため、硬化膜ではなく、熱可塑性膜であって、このような熱可塑性膜を用いることで、半導体基板への損傷を効果的に抑制することができる。
- [0039] 本発明の積層体が備える接着層は、例えば、接着剤成分（S）を含む接着剤組成物から得られる膜とすることができる。
- [0040] このような接着剤成分（S）は、この種の用途に用いられるものであれば

特に限定されるものではなく、例えば、ポリオルガノシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド系接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0041] これらの中でも、ウエハー等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後は好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れるとともに、上記剥離層と良好であるため、接着剤成分（S）としては、ポリオルガノシロキサン系接着剤（ポリオルガノシロキサン成分）が好ましい。

[0042] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分として、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含み、より好ましい一例においては、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q単位）、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）及び $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むポリシロキサン（A1）と、白金族金属系触媒（A2）とを含み、上記ポリシロキサン（A1）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q'単位）、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M'単位）、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D'単位）及び $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T'単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a1）と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q''単位）、 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M''単位）、 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D''単位）及び $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T''単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M''単位、D''単位及びT''単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a2）とを含む。

- [0043] $R^1 \sim R^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。
- [0044] $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基又はアルケニル基を表すが、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ の少なくとも1つは、アルケニル基である。
- [0045] $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基又は水素原子を表すが、 $R^{1''} \sim R^{6''}$ の少なくとも1つは、水素原子である。
- [0046] 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。
- [0047] 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、これらに限定されない。
- 中でも、メチル基が好ましい。

[0048] 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、これらに限定されない。

[0049] 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。

[0050] 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。中でも、エテニル基、2－プロペニル基が好ましい。

[0051] 上述の通り、ポリシロキサン (A 1) は、ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) を含むが、ポリオルガノシロキサン (a 1) に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれる水素原子 (Si－H基) とが白金族金属系触媒 (A 2) によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。その結果、硬化膜が形成される。

[0052] ポリオルガノシロキサン (a 1) は、Q' 単位、M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 1) としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよ

い。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] ポリオルガノシロキサン(a 2)は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、上記M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(a 2)としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0056] 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。

[0057] ポリオルガノシロキサン(a 1)は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'} ～ R^{6'} で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは0.1モル%～50.0モル%、より好ましくは0.5モル%～30.0モル%であり、残りのR^{1'} ～ R^{6'} はアルキル基とすることができる。

[0058] ポリオルガノシロキサン(a 2)は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1''} ～ R^{6''} で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好

ましくは0.1モル%～50.0モル%、より好ましくは10.0モル%～40.0モル%であり、残りのR^{1''}～R^{6''}はアルキル基とすることができる。

[0059] 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)とを含むものであるが、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。

[0060] 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、それぞれ、通常500～1,000,000であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは5,000～50,000である。

[0061] 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、それぞれ、通常10～1,000,000(mPa·s)であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは50～1,000,000(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。

[0062] 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、互いに反応して膜となる。従って、その硬化のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0063] 本発明の好ましい態様においては、接着剤成分(S)は、上述のポリシロキサン(A1)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(a1)のアルケニル基とポリオルガノシロキサン(a2)のSi-H基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

- [0064] 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。
- [0065] 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。
- [0066] 白金族金属系触媒（A2）の量は、通常、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の合計量に対して、1.0～50.0ppmの範囲である。
- [0067] 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。
- [0068] 重合抑制剤の量は、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）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。
- [0069] 本発明で用いる接着剤組成物は、剥離剤成分（B）を含んでもよい。このような剥離剤成分（B）を接着剤組成物に含めることで、得られる接着層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。
- [0070] このような剥離剤成分（B）として、典型的には、ポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0071] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキ

サン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

- [0072] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常100,000～2,000,000であるが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは200,000～1,200,000、より好ましくは300,000～900,000であり、その分散度は、通常1.0～10.0であるが、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、上述の方法で測定することができる。
- [0073] 剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの粘度は、通常1,000～2,000,000 mm²/sである。なお、剥離剤成分（B）であるポリオルガノシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス（cSt）= mm²/sである。粘度（mPa・s）を密度（g/cm³）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（mm²/s）= 粘度（mPa・s）/密度（g/cm³）という式から算出することができる。
- [0074] 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、R¹¹R¹²SiO_{2/2}で表されるシロキサン単位（D¹⁰単位）を含むものが挙げられる。
- [0075] R¹¹は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、R¹²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。
- [0076] 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。
- [0077] 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。

[0078] 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。

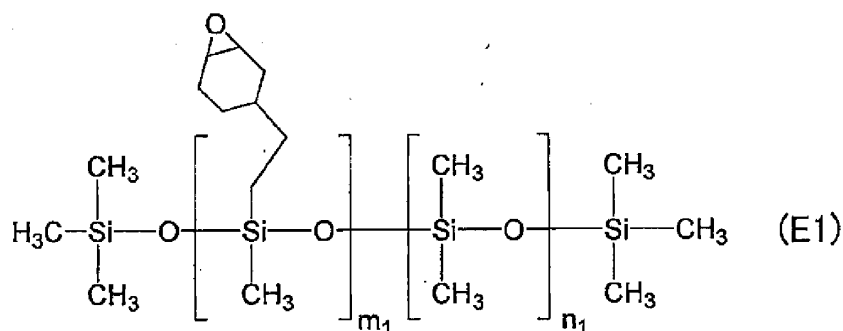
[0079] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（D¹⁰単位）を含むものであるが、D¹⁰単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0080] 本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D¹⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0081] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましく、その重量平均分子量は、通常1,500～500,000であるが、接着剤中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

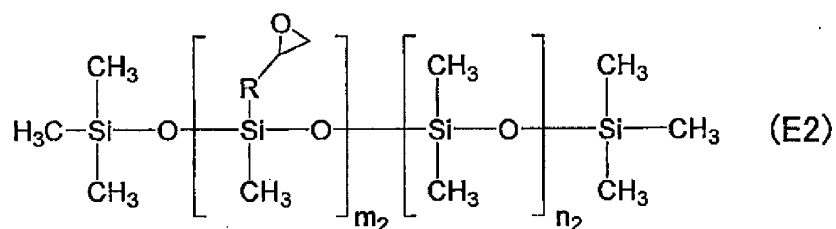
[0082] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（E1）～（E3）で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0083] [化2]



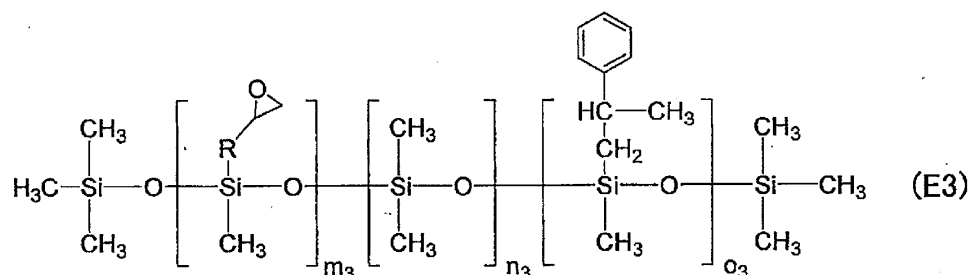
（ m_1 及び n_1 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0084] [化3]



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

[0085] [化4]



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

[0086] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{210}\text{R}^{220}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位)、好ましくは $\text{R}^{21}\text{R}^{22}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

[0087] R^{210} 及び R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

[0088] R^{21} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。中でも、 R^{21} としては、メチル基が好ましい。

[0089] 本発明において、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

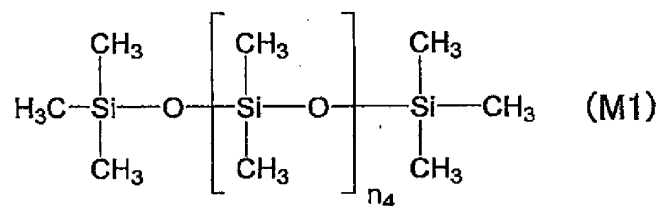
[0090] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（ D^{200} 単位又は D^{20} 単位）を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0091] 本発明のある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0092] 本発明の好ましい態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{20} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0093] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（M1）で表されるものが挙げられるが、これに限定されない。

[0094] [化5]



（ n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0095] 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。

[0096] 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

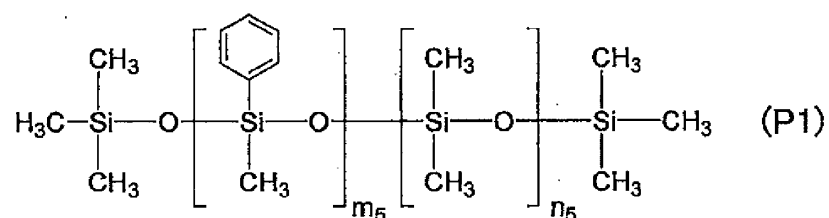
し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0097] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものであるが、 D^{30} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0098] 本発明の好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{30} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

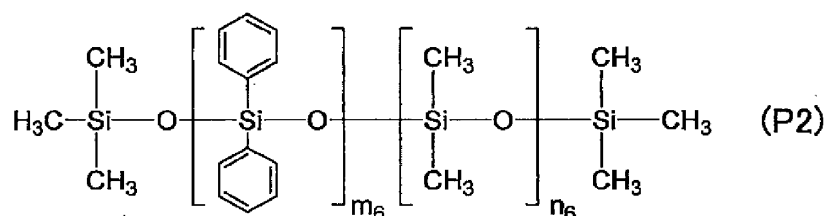
[0099] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式 (P1) 又は (P2) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0100] [化6]



(m_5 及び n_5 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0101] [化7]



(m_6 及び n_6 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

- [0102] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）とを、任意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分（S）と成分（B）との比率は、質量比で、好ましくは99.995：0.005～30：70、より好ましくは99.9：0.1～75：25である。
- [0103] すなわち、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）が含まれる場合、成分（A）と成分（B）との比率は、質量比で、好ましくは99.995：0.005～30：70、より好ましくは99.9：0.1～75：25である。
- [0104] 本発明で用いる接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0105] より具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。
- [0106] 本発明で用いる接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体に対して、10～90質量％程度の範囲である。
- [0107] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、25℃で、通常500～20,000mPa・s、好ましくは1,000～5,000mPa・sである。本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0108] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分（S）と、用いる場合には剥離剤成分（B）及び溶媒とを混合することで製造できる。

[0109] その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）を溶媒に溶解させる方法や、接着剤成分（S）と剥離剤成分（B）の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に溶解させ、得られた溶液を混合する方法が挙げられるが、これらに限定されない。なお、接着剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

[0110] 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サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0111] 本発明の積層体が備える接着層の厚さは、通常5～500 μm であるが、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上、より一層好ましくは30 μm 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは150 μm 以下、より一層好ましくは120 μm 以下、更に好ましくは70 μm 以下である。

[0112] 本発明の積層体は、例えば、半導体基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して剥離剤塗布層を形成する第1工程と、支持基板の表面に接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して接着剤塗布層を形成する第2工程と、半導体基板の剥離剤塗布層と、支持基板の接着剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、上記半導体基板及び上記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り、積層体とする第3工程と、を含む方法で、製造することができる。

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

- [0113] 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、接着剤塗布層又は剥離剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。
- [0114] 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。
- [0115] 塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、酸発生剤の種類や量、用いる溶媒の沸点、所望の剥離層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な剥離層を再現性よく実現する観点から、80℃以上であり、酸発生剤の分解を抑制する観点等から、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。
- 剥離剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した剥離剤組成物を加熱する。
- [0116] 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。
- [0117] 接着剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、最終的に、上述の接着層の厚さの範囲となるように適宜定められる。
- [0118] 剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、最終的に、上述の剥離層の厚さの範囲となるように適宜定められる。
- [0119] 本発明においては、このような塗布層を互いに接するように合わせ、加熱処理若しくは減圧処理又はこれら両方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて2つの層を密着させ、その後、後加熱処理を実施することにより、本発明の積層体を得ることができる。なお、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類、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。
- [0120] 加熱処理は、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤塗布層との好適に貼り合せ

を実現する観点、接着剤塗布層を形成する際の加熱では十分に硬化しない種類の接着剤を好適に硬化させる観点等から、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、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常30秒以上、好ましくは1分以上であるが、接着層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常10分以下、好ましくは5分以下である。

[0121] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤塗布層を10Pa～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。

[0122] 基板が良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤塗布層は、好ましくは減圧処理によって、より好ましくは加熱処理と減圧処理の併用によって、貼り合せられる。

[0123] 上記半導体基板及び上記支持基板の厚さ方向の荷重は、上記半導体基板及び上記支持基板とそれらの間の2つの層に悪影響を及ぼさず、且つこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常10～1000Nの範囲内である。

[0124] 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。

[0125] 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分以上であり、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。

[0126] 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。

- [0127] 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層を実現することであり、特に、ヒドロシリル化反応により硬化する成分が含まれる場合には、その硬化を好適に実現することである。
- [0128] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、本発明の積層体の上記半導体基板を加工する第1工程を含む。
- [0129] 第1工程において半導体基板に施される加工とは、例えば、ウエハーの回路面の反対側の加工であり、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。その後、シリコン貫通電極（TSV）等の形成を行い、その後に支持基板から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、3次元実装化される。また、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。ウエハーの薄化とTSVプロセスには支持基板に接着された状態で250～350℃程度の高温が負荷される。本発明の積層体は、接着層及び剥離層を含め、その負荷に対する耐熱性を備えるものである。
- [0130] そして、本発明の積層体は、上述の剥離層が半導体基板と接するように形成されているため、高温や圧力が加えられた場合であっても、このような外部負荷を原因とする、半導体基板の有するバンプの変形のような半導体基板の損傷が抑制されているものである。この点、接着層の種類や膜厚、剥離層の厚さ等に応じて異なるため一概には規定できないが、具体的には、本発明の積層体においては、通常、温度200℃以上という条件の下でも、好ましい態様においては温度250℃以上という条件の下でも、より好ましい態様においては300℃以上という条件の下でも、より一層好ましい態様においては350℃以上という条件の下でも、更に好ましい態様においては350℃以上、加圧力60N/cm²以上という条件の下でも、更に一層好ましい態様においては温度400℃以上、加圧力120N/cm²以上という過酷な条件の下でも、その半導体基板の損傷が低減されている。
- [0131] 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。

- [0132] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、通常、半導体基板と支持基板とを分離（剥離）する第2工程を含む。
- [0133] 本発明の積層体は、基板や接着層が剥離層を介して剥離可能に接着されているため、半導体基板と支持基板とを分離（剥離）する方法は、溶媒への浸漬、レーザー剥離、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体とウエハーとの間で引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0134] とりわけ、本発明の積層体は、その剥離層が好適に形成されているため、積層体を有機溶媒に浸漬することで、剥離層と接着層との界面で容易に剥離することができる。このような有機溶媒としては、典型的には、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、イソドデカン等の直鎖状又は分岐鎖状脂肪族飽和炭化水素等の直鎖状又は分岐鎖状脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、イソプロピルシクロヘキサン、p-メンタン等の環状脂肪族飽和炭化水素、リモネン等の環状脂肪族不飽和炭化水素等の環状脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、クメン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、p-シメン等の芳香族炭化水素；MIBK（メチルイソブチルケトン）、エチルメチルケトン、アセトン、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等のジアルキルケトン、シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン等の脂肪族飽和炭化水素ケトン、イソホロン等のアルケニルケトン等の脂肪族不飽和炭化水素ケトン等のケトン；ジエチルエーテル、ジ（n-プロピル）エーテル、ジ（n-ブチル）エーテル、ジ（n-ペンチル）エーテル等のジアルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状アルキルエーテル等のエーテル；ジエチルスルフィド、ジ（n-プロピル）スルフィド、ジ（n-ブチル）スルフィド等のジアルキルスルフィド等のスルフィド；酢酸ブチル、酢酸ペンチル等のエステル等が挙げられる。これらの有機溶媒は、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。
- [0135] 支持基板が光透過性を有する場合は、支持基板側から剥離層や接着層に必

要な光を照射することによって、剥離層や接着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。

光の照射は、レーザー光を用いて行ってもよく、ランプ等の光源からの非レーザー光で用いて行ってもよい。

[0136] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、通常、分離した半導体基板を洗浄する第3工程を含む。洗浄は、接着剤残渣や剥離剤残渣を取り除くため、分離した半導体基板の表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した半導体基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして行うことができる。また、除去テープ等を用いて、残渣を取り除いてもよい。

[0137] 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。

[0138] 本発明の剥離方法は、本発明の積層体を有機溶媒に浸漬することで、半導体基板と支持基板とを分離するものである。

実施例

- [0139] (1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
(2) レオメーター：(株)アントンパール・ジャパン製 粘弾性測定装置 MCR 302
(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) 加熱圧着装置：ズースマイクロテック(株)製、8インチマニュアルボンダー

[0140] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

自転公転ミキサー専用600mL攪拌容器に、ポリシロキサン骨格とビニ

ル基とを含有するMQ樹脂（ワッカーケミ社製）80 g、粘度100 mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）2.52 g、粘度70 mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.89 g、1-エチニル-1-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。

- [0141] 得られた混合物に、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.147 gと粘度1,000 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分間攪拌して別途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、接着剤組成物を得た。

- [0142] [2] 剥離剤組成物の調製

[調製例2-1]

自転公転ミキサー専用600 mL攪拌容器に、粘度5000000 mPa・sのポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名GENIOPLAST GUM）50 gとp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）450 gを入れ、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、剥離剤組成物を得た。

- [0143] [調製例2-2]

自転公転ミキサー専用600 mL攪拌容器に、粘度5000000 mPa・sのポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名GENIOPLAST GUM）25 gと粘度1000000 mPa・sのポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名AK1000000）25 gとp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）450 gを入れ、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、剥離剤組成物を得た。

[0144] [調製例 2-3]

自転公転ミキサー専用 600 mL 攪拌容器に、粘度 1000000 mPa・s のポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名 AK1000000）50 g と p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）450 g を入れ、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、剥離剤組成物を得た。

[0145] [調製例 2-4]

自転公転ミキサー専用 600 mL 攪拌容器に、粘度 5000000 mPa・s のポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名 GENIOPLAST GUM）25 g と粘度 10000 mPa・s のポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名 AK10000）25 g と p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）450 g を入れ、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、剥離剤組成物を得た。

[0146] [調製例 2-5]

自転公転ミキサー専用 600 mL 攪拌容器に、粘度 5000000 mPa・s のポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名 GENIOPLAST GUM）25 g と粘度 10000 mPa・s のポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製、商品名 AK10000）25 g と p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）450 g を入れ、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、剥離剤組成物を得た。

[0147] [調製例 2-6]

自転公転ミキサー専用 600 mL 攪拌容器に、粘度 5000000 mPa・s のポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン（ワッカーケ

ミ社製、商品名GENIOPLAST GUM) 25 gと粘度50 mPa・sのポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン(ワッカーケミ社製、商品名AK50) 25 gとp-メンタン(日本テルペン化学(株)製) 450 gを入れ、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、剥離剤組成物を得た。

[0148] [調製例2-7]

自転公転ミキサー専用600 mL攪拌容器に、粘度5000000 mPa・sのポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン(ワッカーケミ社製、商品名GENIOPLAST GUM) 25 gと粘度30000 mPa・sのポリメチルフェニルシロキサンであるポリオルガノシロキサン(ゲレスト社製、商品名PMM-1043) 25 gとp-メンタン(日本テルペン化学(株)製) 450 gを入れ、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、剥離剤組成物を得た。

[0149] [調製例2-8]

自転公転ミキサー専用600 mL攪拌容器に、粘度5000000 mPa・sのポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン(ワッカーケミ社製、商品名GENIOPLAST GUM) 25 gと粘度500 mPa・sのポリメチルフェニルシロキサンであるポリオルガノシロキサン(ゲレスト社製、商品名PMM-1023) 25 gとp-メンタン(日本テルペン化学(株)製) 450 gを入れ、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、剥離剤組成物を得た。

[0150] [3] ポリオルガノシロキサン混合物(ポリオルガノシロキサン成分)の粘度測定

[調製例3-1~3-8]

まず、p-メンタンを用いなかった以外は、調製例2-1~2-8と同様

の作業をそれぞれ行い、ポリオルガノシロキサン混合物を調製した。

[0151] 得られた各ポリオルガノシロキサン混合物を、それぞれ、45℃恒温槽内のミックスローターで一晩攪拌した。次いで、各混合物を室温まで放冷した後、攪拌機で更に5分間攪拌した。このように攪拌することで、よく混合された均一性の高いポリオルガノシロキサン混合物を得た。そして、レオメーターを用いて、得られた各混合物の25℃の粘度を測定することによって、ポリオルガノシロキサン成分（以下、POS成分ともいう。）の粘度を算出した。結果を表1に示す。

[0152] [表1]

調製例	粘度 (Pa・s)
3-1	5573
3-2	3473
3-3	1277
3-4	1023
3-5	893
3-6	705
3-7	1225
3-8	741

[0153] [4] サンプル基板の作製

[製造例1]

デバイス側のウエハー（半導体基板）としてバンプ付き基板（ウエハー）をカットし、4cm×4cmのサンプル基板を準備した。なお、1つのサンプル基板当たりのバンプの数は、5044個であり、バンプの構造はピラー部が銅で、キャップ部がスズ銀（銀1.8wt%）およびピラーとキャップの間がニッケルからなっている。

[0154] [製造例2]

デバイス側のウエハー（半導体基板）としてシリコンウエハーをカットし、4cm×4cmのサンプル基板を準備した。

[0155] [5] 評価用積層体の作製

[比較例 1]

調製例 1 で得られた接着剤組成物を、製造例 1 で得られたサンプル基板のバンプが存在する面に、最終的に得られる積層体中の膜厚が $60\ \mu\text{m}$ となるようにスピンコートし、半導体基板であるサンプル基板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、サンプル基板（シリコンウエハー）と支持基板としての 100mm ガラスウエハーを、接着剤塗布層を挟み込むように貼り合わせた後、サンプル基板を下にして、ホットプレート上で 200°C 10 分間の後加熱処理をすることにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23°C 、減圧度 $1, 500\text{Pa}$ で行った。

[0156] [比較例 2]

調製例 2-1 で得られた剥離剤組成物を、製造例 1 で得られたサンプル基板のバンプが存在する面に、最終的に得られる積層体中の膜厚が $2.50\ \mu\text{m}$ となるようにスピンコートし、 120°C で 90 秒間加熱し、半導体基板であるサンプル基板上に剥離剤塗布層を形成した。

一方、調製例 1 で得られた接着剤組成物を、 100mm ガラスウエハー（EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ $500\ \mu\text{m}$ 、以下同様）に、最終的に得られる積層体中の膜厚が $60\ \mu\text{m}$ となるようにスピンコートし、支持基板であるガラス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、サンプル基板（シリコンウエハー）とガラスウエハーを、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、サンプル基板を下にして、ホットプレート上で 200°C 10 分間の後加熱処理をすることにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23°C 、減圧度 $1, 500\text{Pa}$ で行った。

[0157] [実施例 1～4 及び比較例 3]

調製例 2-1 で得られた剥離剤組成物の代わりに、それぞれ、調製例 2-2～2-6 で得られた剥離剤組成物を用いた以外は、比較例 2 と同様の方法で積層体を作製した。

[0158] [実施例5～8, 比較例4]

剥離層の厚さを、それぞれ、 $0.50\mu\text{m}$ 、 $1.00\mu\text{m}$ 、 $1.50\mu\text{m}$ 、 $2.00\mu\text{m}$ 又は $5.00\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様の方法で積層体を作製した。

[0159] [比較例5～6]

調製例2-1で得られた剥離剤組成物の代わりに、それぞれ、調製例2-7～2-8で得られた剥離剤組成物を用いた以外は、比較例2と同様の方法で積層体を作製した。

[0160] [6] 積層体の高温高圧処理

加熱圧着装置を用いて、実施例1～5及び比較例1～4で得られた各積層体に高温高圧処理を施した。処理は次の手順で行った。

70°C に設定したステージ上に積層体の支持基板を下にして置き、温度 420°C 、圧力 $120\text{N}/\text{cm}^2$ 及び処理時間8秒間との加熱圧着条件で、半導体基板側から、半導体基板及び支持基板の垂直方向に圧力を加えつつ、加熱した。

処理後の各積層体の半導体基板の状況を支持基板であるガラス基板越しに光学顕微鏡を用いて観察し、バンプ変形の有無を目視で確認した。また、一部の積層体については、観察後、積層体からバンプ付き基板をマニュアルで剥離できるか否かを確認した。結果を表2及び3に示す。

[0161] [表2]

	膜厚 (μm)	POS成分の粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	バンプ変形	剥離可否
比較例1	-	-	あり	不可
比較例2	2.50	5573	あり	-
実施例1	2.50	3473	なし	可能
実施例2	2.50	1277	なし	可能
実施例3	2.50	1023	なし	可能
実施例4	2.50	893	なし	-
比較例3	2.50	705	あり	不可

[0162]

[表3]

	膜厚 (μm)	P O S 成分の粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	バンプ変形	剥離可否
実施例 5	0. 5 0	3 4 7 3	なし	-
実施例 1	2. 5 0	3 4 7 3	なし	可能
比較例 4	5. 0 0	3 4 7 3	あり	-

[0163] 表 2 及び 3 に示される通り、本発明の所定の範囲の粘度を有する、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られた、本発明の所定の範囲の膜厚を有する膜を剥離層として備える積層体については、高温高圧処理によって引き起こされるバンプ変形を抑制できた。また、実施例 1 ～ 3 の積層体については、高温高圧処理後であっても、支持基板を手で持ち上げるだけで支持基板を積層体から簡単に取り外すことができ、半導体基板と支持基板とを容易に分離できることを確認した。

[0164] 一方、表 2 に示される通り、本発明の所定の範囲の粘度を有さない、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜を剥離層として備える積層体については、当該膜が本発明の所定の範囲の膜厚を有していても、バンプ変形を抑制できなかった。

[0165] また、表 3 に示される通り、本発明の所定の範囲の膜厚を有さない膜を剥離層として備える積層体については、当該膜が、本発明の所定の範囲の粘度を有する、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜であっても、バンプ変形を抑制できなかった。

[0166] 以上の結果から、バンプ変形を抑制するためには、本発明の所定の範囲の粘度を有するポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分から構成された、本発明の所定の範囲の膜厚を有する剥離層が必要であることが分かった。

[0167] [7] 積層体の高温処理

ホットプレートを用いて、実施例 1 , 5 ～ 8 及び比較例 4 ～ 6 で得られた各積層体に高温処理を施した。処理は次の手順で行った。

280℃に設定したホットプレート上に積層体の支持基板を下にして置き、5分間加熱した。

処理後の各積層体の半導体基板の状況を支持基板であるガラス基板越しに光学顕微鏡を用いて観察し、バンプ変形の有無を目視で確認した。また、一部の積層体については、観察後、積層体からバンプ付き基板をマニュアルで剥離できるか否かを確認した。結果を表4及び5に示す。

[0168] [表4]

	膜厚 (μm)	POS成分の粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	バンプ変形	剥離可否
実施例5	0.50	3473	なし	-
実施例6	1.00	3473	なし	-
実施例7	1.50	3473	なし	-
実施例8	2.00	3473	なし	可能
実施例1	2.50	3473	なし	可能
比較例4	5.00	3473	あり	-

[0169] [表5]

	膜厚 (μm)	POS成分の粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	バンプ変形	剥離可否
実施例1	2.50	3473	なし	可能
比較例5	2.50	1225	あり	-
比較例6	2.50	741	あり	-

[0170] 表4に示される通り、本発明の所定の範囲の膜厚を有さない膜を剥離層として備える積層体については、当該膜が、本発明の所定の範囲の粘度を有する、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜であっても、加熱処理をした場合、バンプ変形を抑制できなかった。一方、本発明の所定の範囲の粘度を有する、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られた、本発明の所定の範囲の膜厚を有する膜を剥離層として備える積層体については、高温処理によって引き起こされるバンプ変形を抑制できた。また、実施例1及び8の積層体については、高温処理後であっても、支持基板を手で持ち上げるだけで支持基板を積層体から簡単に取り外すことができ

、半導体基板と支持基板とを容易に分離できることを確認した。

[0171] 表5に示される通り、ポリジメチルシロキサンとポリメチルフェニルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物を得られる膜を剥離層として備える積層体については、加熱処理をした場合、バンプ変形を抑制できなかった。

[0172] 以上の結果から、バンプ変形を抑制するためには、本発明の所定の範囲の粘度を有するポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分から構成された、本発明の所定の範囲の膜厚を有する剥離層が必要であることが分かった。

[0173] [8] 溶媒による剥離性の確認

[比較参考例1]

調製例1で得られた接着剤組成物を、製造例2で得られたサンプル基板に、最終的な膜厚が $60\mu\text{m}$ となるようにスピコートして接着剤塗布層を形成し、この接着剤塗布層が形成されたサンプル基板を、基板を下にしてホットプレート上で 200°C で10分間加熱して、接着層を有するサンプル基板を得た。当該基板を、p-メンタン9mLに浸漬し、接着層の剥離が開始するまでの時間を計測した。なお、5分後までに剥離が確認できない場合は、剥離なしと評価した（以下同様）。

[0174] [参考例1]

調製例2-2で得られた剥離剤組成物を、製造例2で得られたサンプル基板に、最終的な膜厚が $2.50\mu\text{m}$ となるようにスピコートして剥離剤塗布層を形成し、その層の上に、調製例1で得られた接着剤組成物を、最終的な膜厚が $60\mu\text{m}$ となるようにスピコートして接着剤塗布層を形成し、この2つの塗布層が形成されたサンプル基板を、基板を下にしてホットプレート上で 200°C で10分間加熱して、接着層と剥離層を有するサンプル基板を得た。当該基板を、p-メンタン9mLに浸漬し、接着層の剥離が開始するまでの時間を計測した。

[0175] 結果を表6にまとめて示す。表6に示される通り、本発明の剥離剤組成物

から得られた剥離層上に形成された接着層は、有機溶媒への浸漬によって良好に剥離することが確認された。

[0176] [表6]

	膜厚 (μm)	P O S 成分の粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	剥離開始までの時間 (秒)
比較参考例 1	-	-	剥離なし
参考例 1	2 . 5 0	3 4 7 3	1 5

請求の範囲

- [請求項1] 半導体基板、
支持基板、
上記半導体基板に接するように設けられた剥離層、及び
上記支持基板と上記剥離層との間に設けられた接着層を備える積層体であって、
上記剥離層が、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含む剥離剤組成物から得られる膜であり、
上記ポリオルガノシロキサン成分の25℃の粘度が、 $5.50 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 0.75 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、
上記膜の厚さが、 $0.01 \mu\text{m} \sim 4.90 \mu\text{m}$ であることを特徴とする積層体。
- [請求項2] 上記ポリオルガノシロキサン成分の25℃の粘度が、 $5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 0.80 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である請求項1記載の積層体。
- [請求項3] 上記ポリオルガノシロキサン成分の25℃の粘度が、 $4.52 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 0.96 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である請求項2記載の積層体。
- [請求項4] 上記膜の厚さが、 $0.25 \mu\text{m} \sim 3.75 \mu\text{m}$ である請求項1～3のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項5] 上記膜の厚さが、 $1.75 \mu\text{m} \sim 2.75 \mu\text{m}$ である請求項4記載の積層体。
- [請求項6] 上記接着層が、上記支持基板と上記剥離層とに接するように設けられている請求項1～5のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項7] 上記接着層が、ポリオルガノシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド系接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分（S）を含む接着剤組成物を用

いて得られる膜である請求項1～6のいずれか1項記載の積層体。

- [請求項8] 上記接着剤成分（S）が、ポリオルガノシロキサン系接着剤を含む請求項7記載の積層体。
- [請求項9] 上記ポリオルガノシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含む請求項8記載の積層体。
- [請求項10] 半導体基板、支持基板、上記半導体基板に接するように設けられた剥離層、及び上記支持基板と上記剥離層との間に設けられた接着層を備え、上記剥離層である膜の厚さが、 $0.01\mu\text{m}\sim 4.90\mu\text{m}$ である積層体の上記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、ポリジメチルシロキサンからなるポリオルガノシロキサン成分を含み、上記ポリオルガノシロキサン成分の 25°C の粘度が、 $5.50\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 0.75\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ である剥離剤組成物。
- [請求項11] 上記ポリオルガノシロキサン成分の 25°C の粘度が、 $5.00\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 0.80\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ である請求項10記載の剥離剤組成物。
- [請求項12] 上記ポリオルガノシロキサン成分の 25°C の粘度が、 $4.52\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 0.96\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ である請求項11記載の剥離剤組成物。
- [請求項13] 上記膜の厚さが、 $0.25\mu\text{m}\sim 3.75\mu\text{m}$ である請求項10～12のいずれか1項記載の剥離剤組成物。
- [請求項14] 上記膜の厚さが、 $1.75\mu\text{m}\sim 2.75\mu\text{m}$ である請求項13記載の剥離剤組成物。
- [請求項15] 上記接着層が、上記支持基板と上記剥離層とに接するように設けられている請求項10～14のいずれか1項記載の剥離剤組成物。
- [請求項16] 上記接着層が、ポリオルガノシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド系接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ば

れる少なくとも1種を含む接着剤成分（S）を含む接着剤組成物を用いて得られる膜である請求項10～15のいずれか1項記載の剥離剤組成物。

[請求項17] 上記接着剤成分（S）が、ポリオルガノシロキサン系接着剤を含む請求項16記載の剥離剤組成物。

[請求項18] 上記ポリオルガノシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含む請求項17記載の剥離剤組成物。