

明 細 書

発明の名称：

積層体、剥離剤組成物及び加工された半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、剥離剤組成物及び加工された半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

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

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

[0004] 例えば研磨時の平面方向に対して高い応力（強い接着力）を持ち、取り外し時の縦方向に対して低い応力（弱い接着力）を有する性能が求められる。

このような接着と分離プロセスのためにレーザー照射による方法が開示（例えば特許文献１，２を参照）されているが、昨今の半導体分野における更

なる進展に伴い、レーザー等の光の照射による剥離に関わる新たな技術は、常に求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-64040号公報

特許文献2：特開2012-106486号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] また、特許文献2に記載の技術では、半導体基板を洗浄する際に洗浄剤組成物によって光照射後の分離層を溶解することが容易ではない。

[0007] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、支持基板と半導体基板との分離の際に容易に分離することができ、かつ半導体基板を洗浄する際に洗浄剤組成物によって光照射後の剥離層を溶解できる積層体、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、及びそのような積層体を用いた加工された半導体基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

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

[0009] すなわち、本発明は以下を包含する。

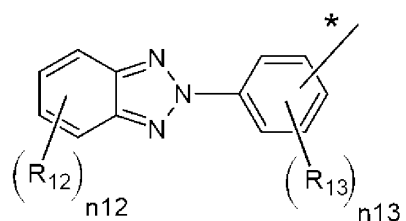
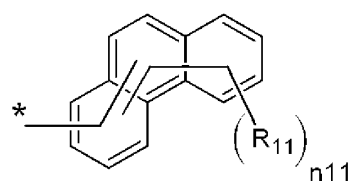
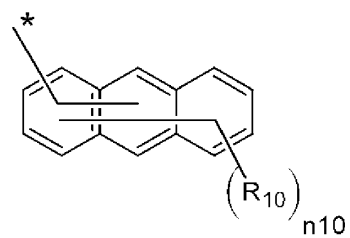
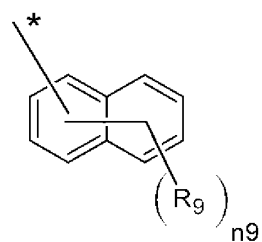
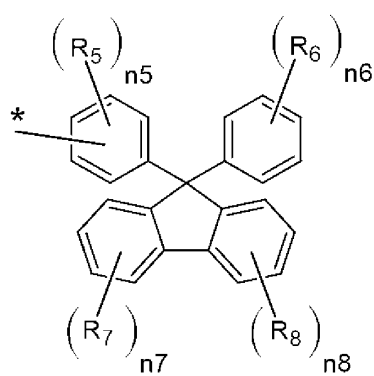
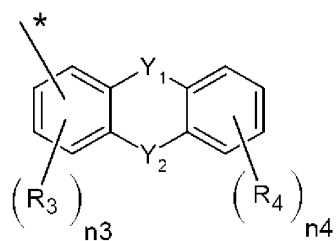
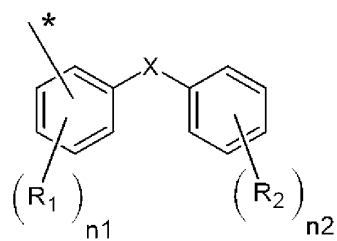
[1] 半導体基板と、
光透過性の支持基板と、
前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着層と剥離層とを有し、
前記支持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体であって、
前記剥離層が、剥離剤組成物から形成される層であり、
前記剥離剤組成物が、前記光を吸収する構造であり、前記光を吸収するこ

とによって前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされやすくなることに寄与し、かつ π 電子共役系を構成する2つ以上の芳香族環を有する第1構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する、積層体。

〔2〕 前記第1構造が、ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、9, 9-ジフェニル-9H-フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナンスレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、及びフェニルベンゾトリアゾール構造からなる群から選択される構造を有する、〔1〕に記載の積層体。

〔3〕 前記第1構造が、下記式(1)～(7)のいずれかで表される構造である、〔1〕又は〔2〕に記載の積層体。

[化1]



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

X は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{31}-$ (R_{31} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-N=N-$ を表す。

Y_1 は、単結合、又は $-CO-$ を表す。 Y_1 が単結合のとき、 Y_2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NR_{32}-$ (R_{32} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)を表す。 Y_1 が $-CO-$ のとき、 Y_2 は、 $-CO-$ を表す。

n_1 は、0～4の整数である。

n_2 は、0～5の整数である。

n_3 は、0～3の整数である。

n_4 は、0～4の整数である。

n_5 は、0～4の整数である。

n_6 は、0～5の整数である。

n_7 は、0～4の整数である。

n_8 は、0～4の整数である。

n_9 は、0～7の整数である。

n_{10} は、0～9の整数である。

n_{11} は、0～9の整数である。

n_{12} は、0～4の整数である。

n_{13} は、0～4の整数である。

$*$ は、結合手を表す。

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

[4] 前記第1構造が、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する、[1]～[3]のいずれかに記載の積層体。

[5] 前記第2構造が、 SiO_2 で表されるシロキサン単位(Q単位)、

$R_{101}R_{102}R_{103}SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $R_{104}R_{105}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）、及び $R_{106}SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）（ $R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立して、Siに結合する、水素原子若しくは1価の基を表す、又はSiと前記第1構造とを結合させている単結合若しくは連結基を表す。）からなる群から選択される少なくとも1種を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の積層体。

[6] 前記第1構造が、前記M単位、前記D単位、及び前記T単位のいずれかのSiと、単結合若しくは連結基を介して結合している、[5]に記載の積層体。

[7] 前記第1構造が、前記M単位、前記D単位、及び前記T単位のいずれかのSiと、連結基を介して結合しており、

前記連結基が、炭素数1～10のアルキレン基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2以上の組み合わせからなる群から選択される、[6]に記載の積層体。

[8] 前記接着層が、シロキサン構造を有する化合物を含有する接着剤組成物から形成される層である、[1]～[7]のいずれかに記載の積層体。

[9] 前記接着剤組成物が、硬化する成分（A）を含有する、[8]に記載の積層体。

[10] 前記成分（A）が、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分である、[9]に記載の積層体。

[11] 前記成分（A）が、

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

Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、

白金族金属系触媒（A2）と、

を含有する、[9]又は[10]に記載の積層体。

〔１２〕 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、接着層と剥離層とを有する積層体であり、かつ前記支持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体の前記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、

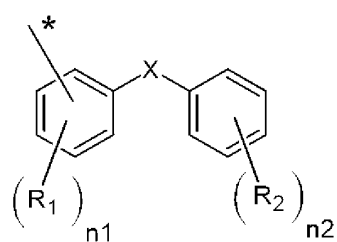
前記光を吸収する構造であり、前記光を吸収することによって前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされやすくなることに寄与し、かつ π 電子共役系を構成する２つ以上の芳香族環を有する第１構造、及び第２構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する、剥離剤組成物。

〔１３〕 前記第１構造が、ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、９，９－ジフェニル－９Ｈ－フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナンスレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、及びフェニルベンゾトリアゾール構造からなる群から選択される構造を有する、〔１２〕に記載の剥離剤組成物。

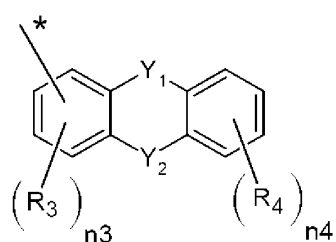
〔１４〕 ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、９，９－ジフェニル－９Ｈ－フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナンスレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、及びフェニルベンゾトリアゾール構造からなる群から選択される構造を有する第１構造と、第２構造としてのシロキサン構造とを有する化合物を含有する、剥離剤組成物。

〔１５〕 前記第１構造が、下記式（１）～（７）のいずれかで表される構造である、〔１２〕～〔１４〕のいずれかに記載の剥離剤組成物。

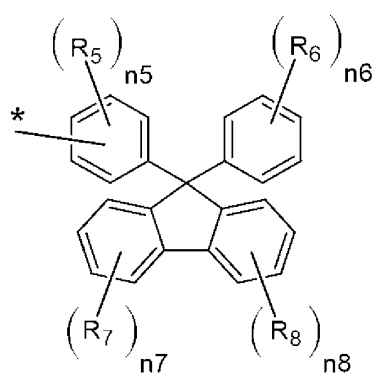
[化2]



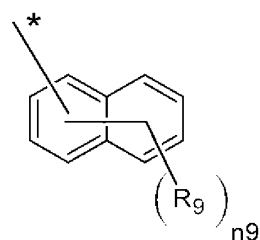
(1)



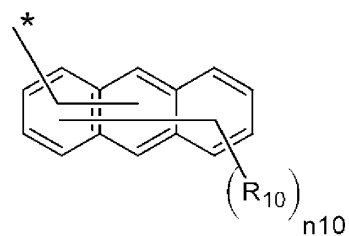
(2)



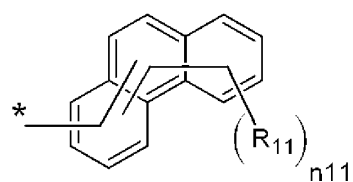
(3)



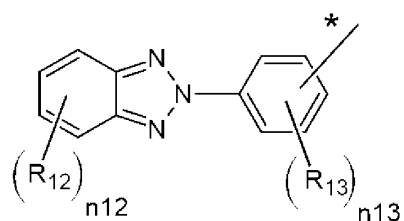
(4)



(5)



(6)



(7)

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

X は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{31}-$ (R_{31} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-N=N-$ を表す。

Y_1 は、単結合、又は $-CO-$ を表す。 Y_1 が単結合のとき、 Y_2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NR_{32}-$ (R_{32} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)を表す。 Y_1 が $-CO-$ のとき、 Y_2 は、 $-CO-$ を表す。

n_1 は、0～4の整数である。

n_2 は、0～5の整数である。

n_3 は、0～3の整数である。

n_4 は、0～4の整数である。

n_5 は、0～4の整数である。

n_6 は、0～5の整数である。

n_7 は、0～4の整数である。

n_8 は、0～4の整数である。

n_9 は、0～7の整数である。

n_{10} は、0～9の整数である。

n_{11} は、0～9の整数である。

n_{12} は、0～4の整数である。

n_{13} は、0～4の整数である。

$*$ は、結合手を表す。

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

[16] 前記第1構造が、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する、[12]～[15]のいずれかに記載の剥離剤組成物。

[17] 前記第2構造が、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q単位)

、 $R_{101}R_{102}R_{103}SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $R_{104}R_{105}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）、及び $R_{106}SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）（ $R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立して、Siに結合する、水素原子若しくは1価の基を表す、又はSiと前記第1構造とを結合させている単結合若しくは連結基を表す。）からなる群から選択される少なくとも1種を含む、[12]～[16]のいずれかに記載の剥離剤組成物。

[18] 前記第2構造が、前記M単位、前記D単位、及び前記T単位のいずれかのSiと、単結合又は連結基を介して結合している、[17]に記載の剥離剤組成物。

[19] 前記第2構造が、前記M単位、前記D単位、及び前記T単位のいずれかのSiと、連結基を介して結合しており、

前記連結基が、炭素数1～10のアルキレン基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2以上の組み合わせからなる群から選択される、[18]に記載の剥離剤組成物。

[20] 加工された半導体基板の製造方法であって、

[1]～[11]のいずれかに記載の積層体の前記半導体基板が加工される第1工程と、

前記第1工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第2工程と、

分離された前記半導体基板が、洗浄剤組成物で洗浄される第3工程とを含む、加工された半導体基板の製造方法。

[21] 前記第2工程が、前記剥離層に対して光が照射される工程を含む、[20]に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[22] 前記洗浄剤組成物が、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物である、[20]又は[21]に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[23] 前記第四級アンモニウム塩が、含ハロゲン第四級アンモニウム

塩である、〔22〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

〔24〕 前記含ハロゲン第四級アンモニウム塩が、含フッ素第四級アンモニウム塩である、〔23〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、支持基板と半導体基板との分離の際に容易に分離することができ、かつ半導体基板を洗浄する際に洗浄剤組成物によって光照射後の剥離層を溶解できる積層体、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、及びそのような積層体を用いた加工された半導体基板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]積層体の一例の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] (積層体)

本発明の積層体は、半導体基板と、支持基板と、接着層と、剥離層とを有する。

支持基板は光透過性を有する。

接着層及び剥離層は、半導体基板と支持基板との間に設けられている。

積層体は、支持基板側から照射された光を剥離層が吸収した後に半導体基板と支持基板とが剥がされることに用いられる。

剥離層は、剥離剤組成物から形成される層である。

剥離剤組成物は、第1構造及び第2構造を有する化合物を含有する。第1構造は、光を吸収する構造であり、かつ光を吸収することによって半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する構造である。第2構造は、シロキサン構造である。

[0013] 本発明の積層体は、半導体基板の薄化等の加工に好適に用いることができる。

本発明の積層体においては、半導体基板に薄化等の加工が施されている間は、半導体基板は、接着層及び剥離層を介して支持基板に支持されている。

他方、剥離層を形成するための剥離剤組成物が含有する化合物が第1構造を有することによって、当該剥離剤組成物から形成された剥離層において、第1構造が光（例えば、レーザー光）を吸収して剥離層を変質（例えば、分離又は分解）させる。その結果、剥離層に光が照射された後は、半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなる。さらに、剥離層を形成するための剥離剤組成物が含有する化合物が第2構造を有することによって、光照射後の剥離層は後述する洗浄剤組成物に対して可溶となる。光照射後の剥離層が洗浄剤組成物に対して可溶であると、例えば、支持基板と半導体基板とを分離した際に剥離層の残渣が半導体基板側に残っているときにも洗浄剤組成物で洗浄することによって、当該残渣を容易に除去できる。

[0014] 剥離に用いる光の波長は、第1構造に吸収される限り特に限定されるものではないが、通常100～600nmの範囲の光であり、例えば、好適な波長は、308nm、343nm、355nm又は365nmである。剥離に必要な光の照射量は、第1構造の好適な変質、例えば分解を引き起こせる照射量である。

剥離に用いる光は、レーザー光でもよく、ランプ等の光源から発される非レーザー光でもよい。

[0015] <半導体基板>

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

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

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

[0016] 半導体基板は、 bumps を有していてもよい。 bumps とは、突起状の端子である。

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

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

bumps としては、例えば、ボール bumps 、印刷 bumps 、スタッド bumps 、めっき bumps などが挙げられる。

通常、 bumps 高さ1～200 μ m程度、 bumps 半径1～200 μ m、 bumps ピッチ1～500 μ mという条件から bumps の高さ、半径及びピッチは適宜決定される。

bumps 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。 bumps 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 bumps 、SnBi bumps 、Sn bumps 、AuSn bumps 等のSnを主体とした合金めっき等が挙げられる。

また、 bumps 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。

[0017] 半導体基板の一例は、直径300mm、厚さ770 μ m程度のシリコンウエハーである。

[0018] <支持基板>

支持基板としては、剥離層に照射される光に対して光透過性があり、半導体基板が加工される際に、半導体基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、ガラス製支持基板などが挙げられる。

[0019] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。

円盤状の支持基板の厚さとしては、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、 $500 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 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、 $100 \sim 1,000 \text{mm}$ である。

[0020] 支持基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $700 \mu\text{m}$ 程度のガラスウエハーである。

[0021] <剥離層>

剥離層は、剥離剤組成物から形成される層である。

剥離層は、半導体基板と支持基板との間に設けられる。

剥離層は、支持基板と接していてもよく半導体基板と接していてもよい。

[0022] 剥離剤組成物から剥離層を形成する方法としては、特に限定されず、例えば、後述する形成方法が挙げられる。

[0023] <<剥離剤組成物>>

剥離剤組成物は、第1構造及び第2構造を有する化合物（以下、「特定化合物」と称することがある。）を少なくとも含有し、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。

[0024] <<<第1構造及び第2構造を有する化合物>>>

剥離剤組成物に含有される特定化合物は、第1構造及び第2構造を有する。

第1構造は、光を吸収する構造であり、かつ光を吸収することによって半

導体基板と支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する構造である。

第2構造は、シロキサン構造である。

[0025] ー第1構造ー

第1構造は、光を吸収する構造であり、かつ光を吸収することによって半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する構造である。

第1構造が光を吸収して変質することを通じて剥離層が変質する。その結果、剥離層に光が照射された後は、半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなる。

[0026] 第1構造は、例えば、 π 電子共役系を構成する2つ以上の芳香族環を有する。2つ以上の芳香族環は、縮合環を構成していてもよい。縮合環とは、2つ以上の環がそれぞれ2個（ときにはそれ以上）の原子を共有した形で一体となっているものをいう。縮合環に含まれるそれぞれの芳香族環は、芳香族炭化水素環であってもよいし、複素芳香族環であってもよい。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。複素芳香族環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環などが挙げられる。

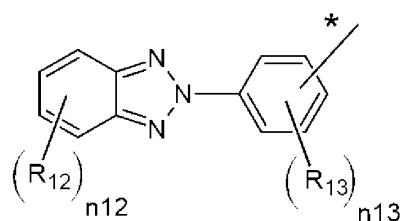
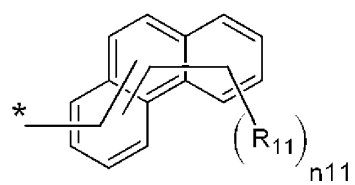
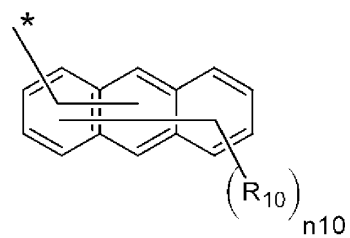
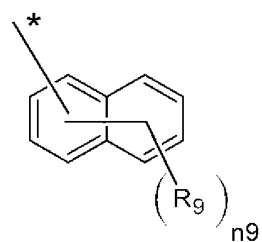
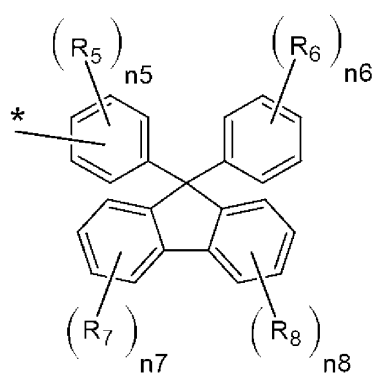
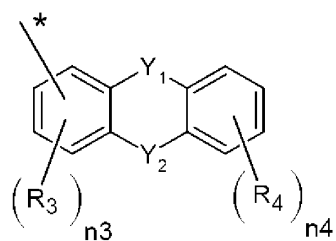
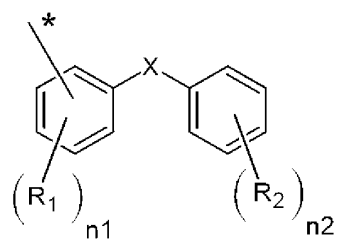
[0027] 第1構造は、優れた光吸収性による半導体基板と支持基板との良好な剥離性を実現する観点等から、ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、9,9-ジフェニル-9H-フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナンスレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、及びフェニルベンゾトリアゾール構造からなる群から選択される構造を有することが好ましい。

[0028] 第1構造は、置換基を有していてもよい。第1構造における置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、イミド基、

カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホ基、スルホン酸エステル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基などが挙げられる。

[0029] 第1構造は、優れた光吸収性による半導体基板と支持基板との良好な剥離性を実現する観点等から、下記式(1)～(7)のいずれかで表される構造であることが好ましい。

[化3]



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

X は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{31}-$ (R_{31} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-N=N-$ を表す。

Y_1 は、単結合、又は $-CO-$ を表す。 Y_1 が単結合のとき、 Y_2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NR_{32}-$ (R_{32} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)を表す。 Y_1 が $-CO-$ のとき、 Y_2 は、 $-CO-$ を表す。

n_1 は、0～4の整数である。

n_2 は、0～5の整数である。

n_3 は、0～3の整数である。

n_4 は、0～4の整数である。

n_5 は、0～4の整数である。

n_6 は、0～5の整数である。

n_7 は、0～4の整数である。

n_8 は、0～4の整数である。

n_9 は、0～7の整数である。

n_{10} は、0～9の整数である。

n_{11} は、0～9の整数である。

n_{12} は、0～4の整数である。

n_{13} は、0～4の整数である。

$*$ は、結合手を表す。

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

[0030] $R_1 \sim R_{13}$ におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

$R_1 \sim R_{13}$ における1価の基としては、例えば、2以上の原子から構成され

る原子団が挙げられ、具体的には、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、 $-N(R_{21})(R_{22})$ (R_{21} 及び R_{22} は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)などが挙げられる。

[0031] $R_1 \sim R_{13}$ の具体例における置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基が挙げられる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基などが挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

[0032] 第1構造は、以下の(A)～(C)の点から、少なくとも1つのヒドロキシ基を有することが好ましい。

(A)：光吸収性に優れる(例えば、308～355 nmなどの高波長領域の光を吸収し易くなる)。

(B)：光を吸収することによって半導体基板と支持基板とが剥がされ易くなる。

(C)：架橋反応性が付与される。

第1構造が式(1)～(7)のいずれかで表される構造である場合、前述の(A)～(C)の点から、式(1)～(7)のそれぞれは、 $R_1 \sim R_{13}$ のいずれかとして、少なくとも1つのヒドロキシ基を有することが好ましい。

[0033] 式(1)においてXが $-CO-$ である構造としては、例えば、以下の化合物から芳香族環の水素原子を一つ取り除き1価の基に変換した構造が挙げられる。

- ・ 2-ヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
- ・ 2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン
- ・ 2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン
- ・ 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
- ・ 2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
- ・ 2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン

- ・ 4-アミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 4-ジメチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 4-ジエチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 4-ジメチルアミノ-4'-メトキシ-2'-ヒドロキシベンゾフェ
ン
- ・ 4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン
- ・ 4-ジメチルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン

[0034] 式(1)においてXが-SO-である構造としては、例えば、以下の化合物から芳香族環の水素原子を一つ取り除き1価の基に変換した構造が挙げられる。

- ・ ビス(2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(2, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)-スルホキ
シド
- ・ ビス(5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシ
ド
- ・ ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド
- ・ ビス(5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシ
ド

[0035] 式(1)においてXが-SO₂-である構造としては、例えば、以下の化合物から芳香族環の水素原子を一つ取り除き1価の基に変換した構造が挙げら

れる。

- ・ビス（2，4－ジヒドロキシフェニル）スルホン
- ・ビス（3，4－ジヒドロキシフェニル）スルホン
- ・ビス（3，5－ジヒドロキシフェニル）スルホン
- ・ビス（3，6－ジヒドロキシフェニル）スルホン
- ・ビス（4－ヒドロキシフェニル）スルホン
- ・ビス（3－ヒドロキシフェニル）スルホン
- ・ビス（2－ヒドロキシフェニル）スルホン
- ・ビス（3，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）スルホン

[0036] 式（2）において Y_1 が単結合、 Y_2 が－C O－である構造としては、例えば、以下の化合物から芳香族環の水素原子を一つ取り除き1価の基に変換した構造が挙げられる。

- ・2，7－ジヒドロキシ－9 H－フルオレン－9－オン

[0037] 式（3）表される構造としては、例えば、以下の化合物から芳香族環の水素原子を一つ取り除き1価の基に変換した構造が挙げられる。

- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシフェニル）フルオレン
- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシ－3－メチルフェニル）フルオレン
- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシ－3－エチルフェニル）フルオレン
- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシ－3－n－プロピルフェニル）フルオレン
- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシ－3－イソプロピルフェニル）フルオレン
- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシ－3－n－ブチルフェニル）フルオレン
- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシ－3－sec－ブチルフェニル）フルオレン
- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシ－3－tert－ブチルフェニル）フルオレン
- ・9，9－ビス（4－ヒドロキシ－3－シクロヘキシルフェニル）フルオ

レン

・ 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン

[0038] 第1構造は、例えば、第2構造であるシロキサン構造中のSiに直接又は連結基を介して結合している。連結基は、例えば、炭素数1～10のアルキレン基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2以上の組み合わせからなる群から選択される。なお、「これらの2以上の組み合わせ」においては、 $-O-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ のように、同じ種類の基又は結合が2以上用いられていてもよい。

[0039] ー第2構造ー

第2構造としては、シロキサン構造であれば、特に限定されない。

第2構造は、例えば、 SiO_2 で表されるシロキサン単位(Q単位)、 $R_{101}R_{102}R_{103}SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位(M単位)、 $R_{104}R_{105}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D単位)、及び $R_{106}SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位(T単位)($R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立して、Siに結合する、水素原子若しくは1価の基を表す、又はSiと第1構造とを結合させている単結合若しくは連結基を表す。)からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0040] $R_{101} \sim R_{106}$ における1価の基の具体例としては、例えば、 $R_1 \sim R_{13}$ における1価の基の説明で例示した具体例が挙げられる。

$R_{101} \sim R_{106}$ における1価の基としては、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基であり、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基である。

[0041] 第1構造は、例えば、M単位、D単位、及びT単位のいずれかのSiと、単結合又は連結基を介して結合している。

連結基は、例えば、炭素数1～10のアルキレン基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2以上の組み合わせからなる群から選択される。なお、「これらの2以上の組み合わせ

せ」においては、 $-O-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ のように、同じ種類の基又は結合が2以上用いられていてもよい。

- [0042] 以上説明した特定化合物は、第1構造は、光を吸収する所定の構造とシロキサン構造とを含むため、オルガノシロキサンポリマーであり、そのような特定化合物の重量平均分子量としては、特に限定されないが、通常400～100,000であり、ポリマーの析出を抑制し保存安定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、その上限値は、好ましくは50,000、より好ましくは30,000、より一層好ましくは20,000、更に好ましくは10,000、更に一層好ましくは5,000であり、耐熱性に優れる剥離層を与える剥離剤組成物を再現性よく調製する観点等から、その下限値は、好ましくは500、より好ましくは1,000である。

特定化合物の重量平均分子量は、例えば、以下の方法により測定できる。

特定化合物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（昭和電工（株）製 Shodex〔登録商標〕 KF-801、同KF-802、同KF-803L）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（THF）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（昭和電工（株）製、Shodex）を用いて、測定する。

- [0043] 剥離剤組成物に含まれる特定化合物の量は、採用する塗布方法、所望の膜厚等に応じて異なるため一概に規定できないが、膜構成成分に対して、通常1～100質量％であり、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20質量％以上、より好ましくは30質量％以上、より一層好ましくは40質量％以上、更に好ましくは50質量％以上、特に好ましくは60質量％以上である。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。

- [0044] 特定化合物を得る方法としては、特に限定されないが、例えば、以下の（i）又は（ii）の方法が挙げられる。

（i）：第1構造を有する加水分解性シラン化合物単独の加水分解縮合に

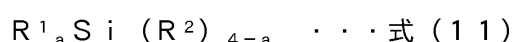
よって、又は、第1構造を有する加水分解性シラン化合物と他の加水分解性シラン化合物との加水分解縮合によって、特定化合物を得る方法。

(i i) : 加水分解性シラン化合物の加水分解縮合によって第2構造を有する化合物を得た後に、第2構造を有する化合物と第1構造を有する化合物とを反応させて、特定化合物を得る方法。

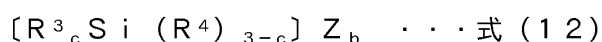
[0045] 加水分解縮合の方法としては、特に限定されず、加水分解性シラン化合物からポリシロキサンを合成する一般的な方法を用いることができる。

[0046] (i) で用いる第1構造を有する加水分解性シラン化合物としては、合成した物であってもよいし、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-(3-トリエトキシシリルプロポキシ)ジフェニルケトン(ゲレスト社製)などが挙げられる。

[0047] (i) で用いる他の加水分解性シラン化合物、及び(i i) で用いる加水分解性シラン化合物としては、例えば、下記式(11)で表される化合物、下記式(12)で表される化合物などが挙げられる。



(式中、 R^1 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はアクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、若しくはシアノ基を有する有機基であって、かつSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものを表し、 R^2 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、 a は0乃至3の整数を表す。)



(式中、 R^3 はアルキル基を表し、 R^4 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、 Z はアルキレン基又はアリーレン基を表し、 b は0又は1の整数を表し、 c は0又は1の整数を表す。)

式(11)で表される化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロルシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチル

トリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセチキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシランなどが挙げられる。

式(12)で表される化合物としては、例えば、メチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、プロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスメチルジメトキシジシランなどが挙げられる。

[0048] (i) 及び (i i) における加水分解縮合に用いる加水分解触媒としては

、例えば、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基などが挙げられる。

[0049] 加水分解触媒としての金属キレート化合物は、例えば、トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーnープロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーiープロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーnーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーsecーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーtーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーンープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジイーープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーンーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーsecーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジートーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーnープロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーiープロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーnーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーsecーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーtーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキス（アセチルアセトナート）チタン、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーnープロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーiープロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーnーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーsecーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーtーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーンープロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジイーープロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーンーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーsecーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジートーブトキシ・ビス（エチ

ルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタン、等のチタンキレート化合物; トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロ

ポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－i－プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－n－ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－s e c－ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ－t－ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－n－プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－i－プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－n－ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－s e c－ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ－t－ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－n－プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－i－プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－n－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－s e c－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－t－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキシ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；などが挙げられる。

[0050] 加水分解触媒としての有機酸は、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2－エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安

息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。

[0051] 加水分解触媒としての無機酸は、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などが挙げられる。

[0052] 加水分解触媒としての有機塩基は、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキシドなどが挙げられる。

[0053] 加水分解触媒としての無機塩基は、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。

[0054] 加水分解縮合に用いられる有機溶媒としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチ

ルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンション等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、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モノメチルエ

ーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n ーブチルエーテル、ジエチレングリコールジー n ーブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n ーヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジー n ーブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピ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エチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2ーメチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ ーブチロラクトン、 γ ーバレロラクトン、酢酸 n ープロピル、酢酸 i ープロピル、酢酸 n ーブチル、酢酸 i ーブチル、酢酸 sec ーブチル、酢酸 n ーペンチル、酢酸 sec ーペンチル、酢酸3ーメトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2ーエチルブチル、酢酸2ーエチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n ーノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノー n ーブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n ーブチル、プロピオン酸 i ーアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジー n ーブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n ーブチル、乳酸 n ーアミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸

ジエチル等のエステル系溶媒；N－メチルホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N－メチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルプロピオンアミド、N－メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3－プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒は1種又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

[0055] <<<架橋剤>>>

剥離剤組成物は、架橋剤を含んでもよい。架橋剤が含まれることによって、特定化合物同士の架橋が好適に進行し、好適な硬化を実現することが可能となり、その結果、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得ることができる。

このような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。

[0056] 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。

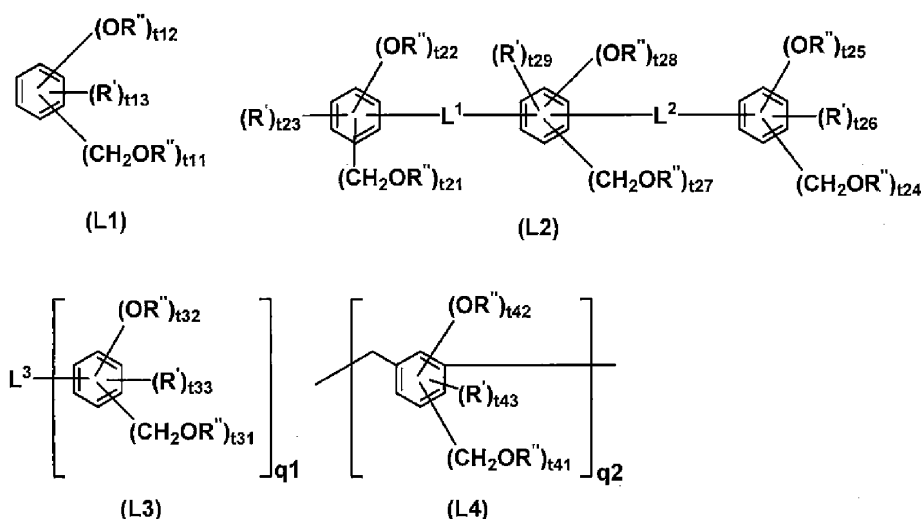
架橋形成基が結合する芳香族環とフェノール性ヒドロキシ基及び／又はフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香族環はいずれも、ベンゼン環等の非縮環型芳香族環に限られず、ナフタレン環、アントラセン等の縮環型芳香族環であってもよい。

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。

[0057] 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。

[化4]

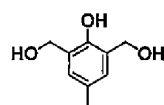


[0058] 各式中、各 R' は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各 R'' は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン-2, 2-ジイル基を表し、 L^3 は、 q_1 に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン-2, 2-ジイル基、メタントリイル基又はエタン-1, 1, 1-トリイル基を表し、 t_{11} 、 t_{12} 及び t_{13} は、 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 $1 \leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 、及び $t_{11} + t_{12} + t_{13} \leq 6$ を満たす整数であり、 t_{21} 、 t_{22} 及び t_{23} は、 $2 \leq t_{21} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{22} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{23} \leq 2$ 、及び $t_{21} + t_{22} + t_{23} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{24} 、 t_{25} 及び t_{26} は、 $2 \leq t_{24} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{25} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{26} \leq 2$ 、及び $t_{24} + t_{25} + t_{26} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{27} 、 t_{28} 及び t_{29} は、 $0 \leq t_{27} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{28} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{29} \leq 4$ 、及び $t_{27} + t_{28} + t_{29} \leq 4$ を満たす整数であり、 t_{31} 、 t_{32} 及び t_{33} は、 $2 \leq t_{31} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{32} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{33} \leq 2$ 、及び $t_{31} + t_{32} + t_{33} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{41} 、 t_{42} 及び t_{43} は、 $2 \leq t_{41} \leq 3$ 、 $1 \leq t_{42} \leq 2$ 、 $0 \leq t_{43} \leq 1$ 、及び $t_{41} + t_{42} + t_{43} \leq 4$ を満たす整数であり、 q_1 は、2 又は 3 であり、 q_2 は、繰り返し数を表し、0 以上の整数であり、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。

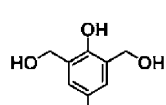
[0059] 以下、式 (L1) ~ (L4) で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業（株）や本州化学工業（株）の製品として入手することもできる。

[0060]

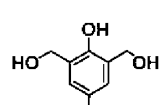
[化5]



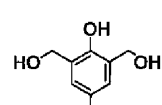
(L1)



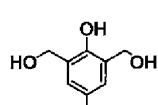
(L2)



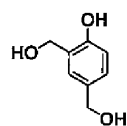
(L3)



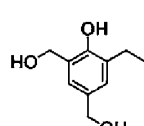
(L4)



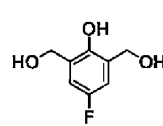
(L5)



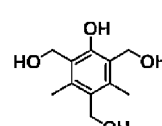
(L6)



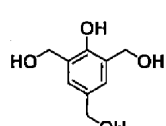
(L7)



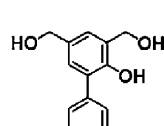
(L8)



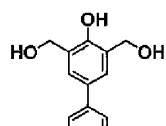
(L9)



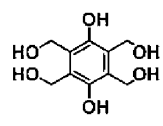
(L10)



(L11)

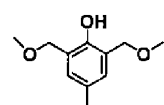


(L12)

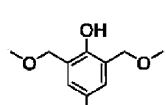


(L13)

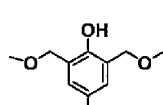
[0061] [化6]



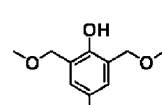
(L1M)



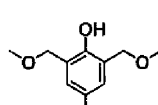
(L2M)



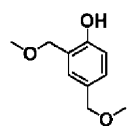
(L3M)



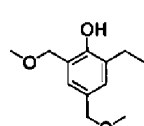
(L4M)



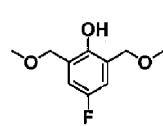
(L5M)



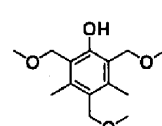
(L6M)



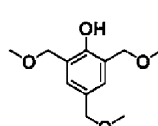
(L7M)



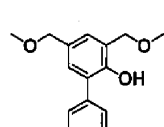
(L8M)



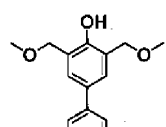
(L9M)



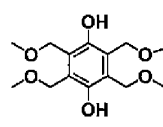
(L10M)



(L11M)



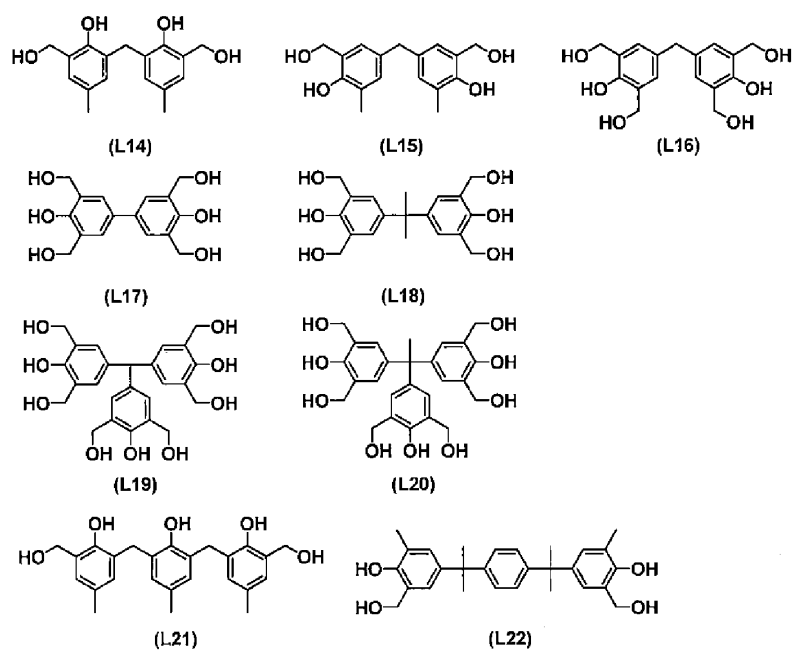
(L12M)



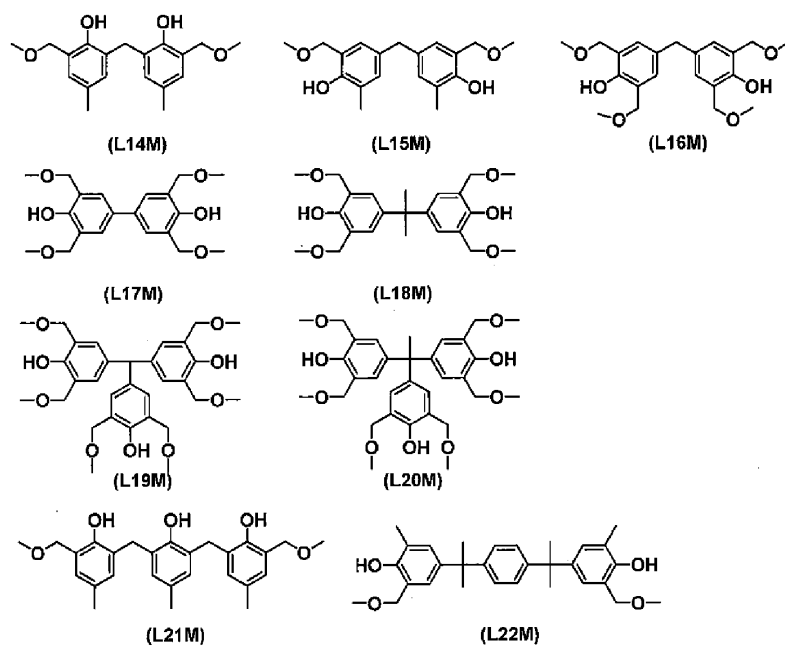
(L13M)

[0062]

[化7]



[0063] [化8]



[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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、特定化合物に対して、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。

[0068] <<<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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェ

ニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウムナイトレート、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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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ナート）、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。

[0075] 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。

[0076] <<<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ッコポリマー類、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。

[0077] <<<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、前述の特定化合物、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。

[0078] 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

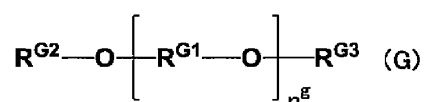
ホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。

- [0079] 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。
- [0080] 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。
- [0081] 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。
- [0082] 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。

[0083] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式 (G) で表される。

[化9]



[0084] 式 (G) 中、 $\text{R}^{\text{G}1}$ 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、 $\text{R}^{\text{G}2}$ 及び $\text{R}^{\text{G}3}$ 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] n° は、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 剥離剤組成物は、例えば、前述の特定化合物と、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、前述の特定化合物と、架橋剤を一度に溶媒に溶解させる方法や、前述の特定化合物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。なお、この際、前述の特定化合物の溶液として、前述の特定化合物の合成で得られた反応液をそのまま又は濃縮若しくは希釈して用いることもできる。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。

[0092] 本発明の積層体が備える剥離層の厚さは、特に限定されないが、通常5 nm～100 μmであり、ある態様においては10 nm～10 μmであり、その他の態様においては50 nm～1 μmであり、更にその他の態様においては100 nm～700 nmである。

[0093] 前述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によって、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。

[0094] 本発明の剥離剤組成物は、半導体基板と、支持基板と、半導体基板と支持基板との間に設けられた、接着層と剥離層とを有する積層体の剥離層を形成するために好適に用いることができる。積層体は、支持基板側から照射された光を剥離層が吸収した後に半導体基板と支持基板とが剥がされることに用いられる。

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層の特徴の一つは、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）によって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ことである。このような特異的で、選択的な除去性は、本発明の剥離剤組成物が含む特定化合物が寄与しており、特定化合物は、剥離層の洗浄剤組成物に対する溶解性向上剤或いは除去性向上剤として機能し得、また、剥離層の有機溶媒、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）に対する溶解性低下剤或いは除去性低下剤として機能し得る。

[0095] 上述の通り、本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層は、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）によって好適に除去できないことが好ましい。

このような有機溶媒の具体例としては、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脂肪族炭化水素ケトン；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脂肪族炭化水素エーテル；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脂肪族炭化水素スルフィド；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；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、シクロヘキサノール等の環状アルキルモノアルコール等のアルキルモノアルコール、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モノアルコール以外のモノアルコール；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；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、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、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ピトール、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、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; 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。

[0096] このような酸としては、りん酸、塩酸、過塩素酸、硝酸、硫酸等の鉱酸やその塩、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸(ピリジニウムパラトルエンスルホネート)、ピリジニウムフェノールスルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-フェノールスルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸等のアリールスルホン酸やピリジニウム塩等のその塩、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。

[0097] このようなアルカリ現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化第四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液等のアルカリ性水溶液等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0098] 本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層が、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）によって好適に除去されない特性は、次の方法で評価することができる。

すなわち、4 cm角のシリコンウエハー上に形成された厚さ200 nmの膜を、シリコンウエハーごと7 mLの評価用液体に浸漬し、浸漬前後の膜厚を比較した場合における浸漬前の膜厚に対する浸漬後の膜厚の膜減少率（％）で評価することができる。

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層は、このような方法に従って、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）に浸漬した後であっても、通常10％以下であり、好ましい態様においては6％以下、より好ましい態様においては5％以下、より一層好ましい態様においては4％以下、更に好ましい態様においては3％以下、更に一層好ましい態様においては2％以下、更により一層好ましい態様においては1％以下、最も好ましい態様においては0％という低い膜減少率を示す。なお、膜減少率は、下記式によって算出できる。

$$\text{膜減少率（％）} = [1 - \{ \text{浸漬後の膜厚（nm）} / \text{浸漬前の膜厚（nm）} \}] \times 100$$

[0099] なお、上記式によれば、例えば膜が膨潤し膜厚が増加する場合、浸漬後の膜厚が浸漬前の膜厚よりも増えることとなるため、膜減少率は負の値になる

が、上記式は、そのような場合な場合を否定し、本発明から除外するものではない。

[0100] <<<洗浄剤組成物>>>

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層は、洗浄剤組成物によって好適に除去することができ、このような洗浄剤組成物は、通常、塩と、溶媒を含む。

洗浄剤組成物の好適な一例としては、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。

[0101] 本発明においては、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。

[0102] 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、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数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。

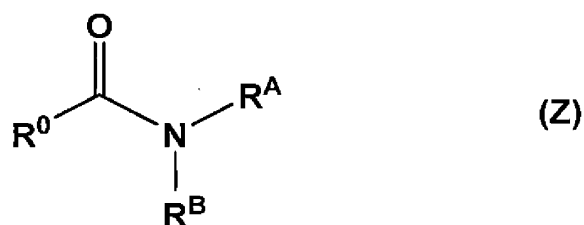
[0103] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0104] 本発明で用いる洗浄剤組成物が含む溶媒は、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、本発明で用いる洗浄剤組成物は、1種又は2種以上のアミド系溶媒を含む。

[0105] 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10]



[0106] 式中、R⁰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

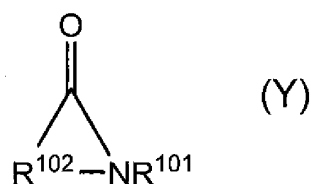
、イソプロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。R^A及びR^Bは、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。炭素数1～4のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、R^A及びR^Bとしては、メチル基又はエチル基が好ましく、ともにメチル基又はエチル基がより好ましく、ともにメチル基がより一層好ましい。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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11]



[0110] 式(Y)において、R¹⁰¹は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹⁰²は炭素数1～6のアルキレン基を表す。炭素数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。

[0111] 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る、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0112] 本発明の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。

[0113] 本発明で用いる洗浄剤組成物は、上述のアミド化合物とは異なる、1種又は2種以上のその他の有機溶媒を含んでもよい。

このようなその他の有機溶媒は、この種の用途に用いられるものであって、上述のアミド化合物と相溶性がある有機溶媒であれば特に限定されるものではない。

好ましいその他の溶媒としては、アルキレングリコールジアルキルエーテル、芳香族炭化水素化合物、環状構造含有エーテル化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

上述のアミド化合物とは異なるその他の有機溶媒の量は、洗浄剤組成物に含まれる第四級アンモニウム塩が析出又は分離せず、かつ上述のアミド化合物と均一に混ざり合う限りにおいて、通常、洗浄剤組成物に含まれる溶媒中95質量%以下で適宜決定される。

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。

[0114] 本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層が、洗浄剤組成物によって好適に除去される特性は、上述の方法に準じて、膜減少率(%)で同様に評価することができる。

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層は、上述の方法に従って、洗浄剤組成物に浸漬した後に、通常90%以上、好ましい態様においては94%以上、より好ましい態様においては95%以上、より一層好ましい態様においては96%以上、更に好ましい態様においては97%以上、更に一層好ましい態様においては98%以上、更により一層好ましい態様においては99%以上、最も好ましい態様においては100%という高い膜減少率を示す。

[0115] <接着層>

接着層は、支持基板と半導体基板との間に設けられる。

接着層は、例えば、半導体基板と接している。接着層は、例えば、支持基板と接していてもよい。

[0116] 接着層としては、特に限定されないが、接着剤組成物から形成される層であることが好ましい。

[0117] <<接着剤組成物>>

接着剤組成物としては、例えば、ポリ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、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、半導体基板等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後に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、洗浄剤組成物によって好適に除去できるため、接着剤組成物としては、ポリシロキサン系接着剤が好ましい。

また、接着剤組成物は、熱硬化性接着剤組成物であってもよいし、熱可塑性接着剤組成物であってもよい。

[0118] 好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサンを含有する。

また、他の好ましい態様においては、接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分を含む。

本発明で用いる熱硬化性接着剤組成物のより具体的な実施態様として、例えば、下記＜＜第一の実施態様＞＞から＜＜第三の実施態様＞＞を挙げることができる。

また、本発明で用いる熱可塑性接着剤組成物のより具体的な実施態様としては、例えば、＜＜第四の実施態様＞＞を挙げることができる。

[0119] ＜＜第一の実施態様＞＞

好ましい実施態様として、本発明で用いる接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサンを含有する。

例えば、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（A）を含有する。本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（A）と、硬化反応を起こさない成分（B）とを含有してもよい。ここで、硬化反応を起こさない成分（B）としては、例えば、ポリオルガノシロキサンが挙げられる。なお、本発明において「硬化反応を起こさない」とは、あらゆる硬化反応を起こさないことを意味するのではなく、硬化する成分（A）に生じる硬化反応を起こさないことを意味する。

他の好ましい態様においては、成分（A）は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分であってもよいし、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A'）であってもよい。

他の好ましい態様においては、成分（A）は、例えば、成分（A'）の一例としての、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、白金族金属系触媒（A2）と、を含有する。ここで、炭素数2～40のアルケニル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カル

ボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

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ポリオルガノシロキサン成分 (A') は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q 単位)、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M 単位)、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D 単位) 及び $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むポリシロキサン ($A1$) と、白金族金属系触媒 ($A2$) とを含み、ポリシロキサン ($A1$) は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q' 単位)、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M' 単位)、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ 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、 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、 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。

[0120] $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、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、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0121] $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表

すが、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ の少なくとも1つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0122] $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表すが、 $R^{1''} \sim R^{6''}$ の少なくとも1つは、水素原子である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0123] 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。

[0124] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、ターシャリーブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常1～14であり、好ましくは

1～10、より好ましくは1～6である。中でもメチル基が特に好ましい。

[0125] 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であり、好ましくは4～10、より好ましくは5～6である。

[0126] 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。

[0127] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては

、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常2～14であり、好ましくは2～10、より好ましくは1～6である。中でも、エテニル基、2-プロペニル基が特に好ましい。

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

[0128] 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)とが白金族金属系触媒(A2)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。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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。

- [0132] ポリオルガノシロキサン (a 2') は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及び T'' 単位からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、M'' 単位、D'' 単位及び T'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 2') としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを 2 種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0133] 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。
- [0134] ポリオルガノシロキサン (a 1') は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'} ~ R^{6'} で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは 0.1 ~ 50.0 モル%、より好ましくは 0.5 ~ 30.0 モル%であり、残りの R^{1'} ~ R^{6'} はアルキル基とすることができる。
- [0135] ポリオルガノシロキサン (a 2'') は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1''} ~ R^{6''} で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは 0.1 ~ 50.0 モル%、より好ましくは 10.0 ~ 40.0 モル%であり、残りの R^{1''} ~ R^{6''} はアルキル基とすることができる。
- [0136] 成分 (A) が (a 1) と (a 2) とを含む場合、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン (a 1) に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれる Si-H 結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0 : 0.5 ~ 1.0 : 0.66 の範囲である。
- [0137] ポリオルガノシロキサン (a 1)、ポリオルガノシロキサン (a 2) 等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常 500 ~ 1,000,000 であり、本発明の効果を再現性よく実現する観

点から、好ましくは5,000~50,000である。

なお、本発明において、ポリオルガノシロキサン（特定化合物を除く）の重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8320GPC）及びGPCカラム（東ソー（株）TSKgel SuperMultiporeHZ-N, TSKgel SuperMultiporeHZ-H）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を0.35mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（昭和電工（株）製、Shodex）を用いて、測定することができる。

[0138] 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10~1000000（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。

[0139] 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。

[0140] 本発明の好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサン成分（A'）とともに、白金族金属系触媒（A2）を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン（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。

[0141] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに

限定されない。

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

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

[0142] ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A 3）を含んでもよい。

重合抑制剤は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制できる限り特に限定されるものではなく、その具体例としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1,1-ジフェニル-2-プロピオン-1-オール等のアルキニルアルコール等が挙げられる。

重合抑制剤の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0 ppm以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から10000.0 ppm以下である。

[0143] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、硬化する成分（A）とともに剥離剤成分となる硬化反応を起こさない成分（B）を含んでもよい。このような成分（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。

このような成分（B）として、典型的には、非硬化性の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。

また、成分（B）としては、ポリジメチルシロキサンが挙げられる。当該ポリジメチルシロキサンは変性されていてもよい。変性されていてもよいポリジメチルシロキサンとしては、例えば、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン、無変性の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

ロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0144] 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。

[0145] 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、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、成分(A)の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。

成分(B)である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1,000~2,000,000 mm²/sである。なお、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。

[0146] 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。

[0147] 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。

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。

[0148] 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。

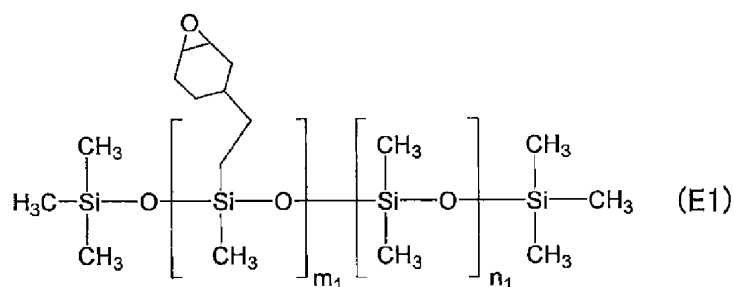
本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{10} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0149] 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。

[0150] 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。

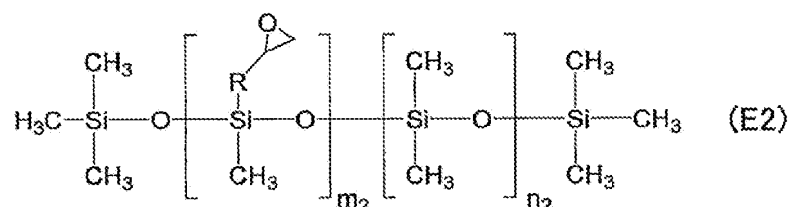
[0151]

[化12]



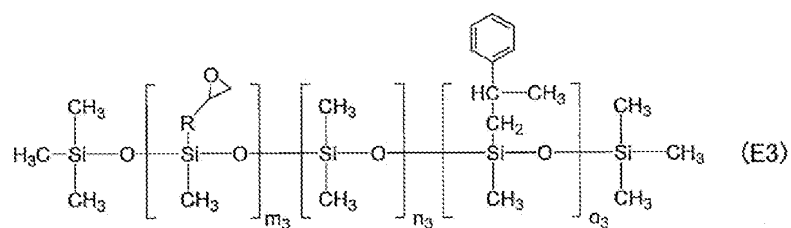
(m_1 及び n_1 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0152] [化13]



(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。)

[0153] [化14]



(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。)

[0154] 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) を含むもの、好ましくは $\text{R}^{21}\text{R}^{21}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

[0155] R^{210} 及び R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

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

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

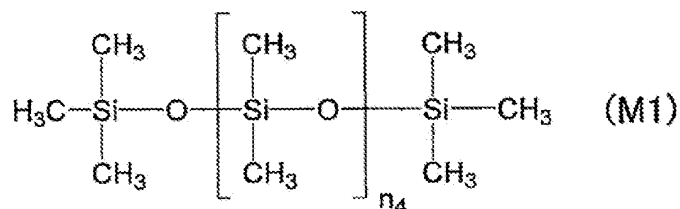
[0156] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{200} 単位又は D^{20} 単位) を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] [化15]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0161] 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、 $\text{R}^{31}\text{R}^{32}\text{SiO}_{2/2}$ 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。

[0162] 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。

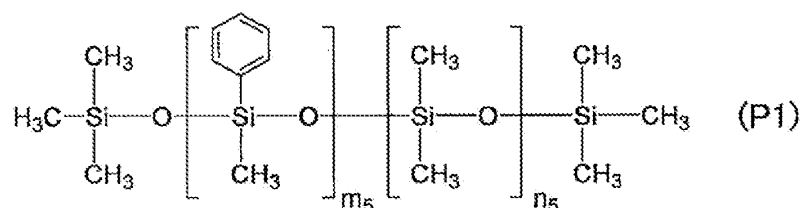
[0163] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものであるが、 D^{30} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0164] 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。

[0165] 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。

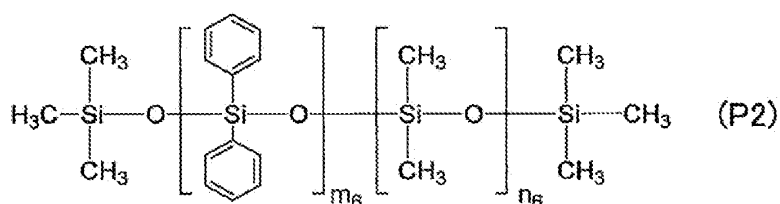
[0166]

[化16]



(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。)

[0167] [化17]



(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。)

[0168] 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)、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)、ダウコーニング社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (BY16-839) ; 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-1

025、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。

[0169] ある態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、硬化する成分(A)とともに、硬化反応を起こさない成分(B)を含み、別の態様においては、成分(B)として、ポリオルガノシロキサンが含まれる。

[0170] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分(A)と成分(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(A)と成分(B)との比率は、質量比〔(A):(B)〕で、好ましくは99.995:0.005~30:70、より好ましくは99.9:0.1~75:25である。

すなわち、ヒドロシリル化反応によって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〔(A'):(B)〕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。

[0171] 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1,000~1,0000mPa・sである。

[0172] <<第二の実施態様>>

好ましい実施態様として、本発明で用いる接着剤組成物は、例えば、以下に記載の硬化性接着剤材料、又は該硬化性接着剤材料と剥離添加剤とを含有する。

硬化性接着剤材料としては、例えば、ポリアリーレンオリゴマー、環状オレフィンオリゴマー、アリールシクロブテンオリゴマー、ビニル芳香族オリゴマー、及びこれらの混合物から選択される。

剥離添加剤としては、例えば、ポリエーテル化合物が挙げられる。

ポリエーテル化合物が、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ及びこ

これらの混合物からなる群から選択される末端基を含むことが好ましい。

ポリエーテル化合物が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（１，３－プロパンジオール）、ポリブチレングリコール、ポリ（テトラヒドロフラン）、エチレングリコール－プロピレングリコールコポリマー、及びこれらの混合物から選択されることが好ましい。

剥離添加剤が、ポリアルキレンオキシドホモポリマー及びポリアルキレンオキシドコポリマーからなる群から選択されることが好ましい。

第二の実施態様の接着剤組成物としては、例えば、特開２０１４－１５０２３９号公報に記載の一時的結合組成物を用いることができる。

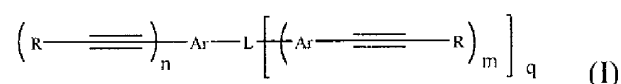
第二の実施態様の接着剤組成物について、以下さらに詳しく説明する。

[0173] 本発明で用いる接着剤組成物は、硬化性接着剤材料及び剥離添加剤を含む。通常、硬化性接着剤材料は、硬化される場合に $>1\text{ GPa}$ のモジュラスを有する。例示的な硬化性接着剤材料としては、これらに限定されないが、ポリアリーレンオリゴマー、環状オレフィンオリゴマー、アリールシクロブテンオリゴマー、ビニル芳香族オリゴマー、及びこれらの混合物が挙げられる。硬化性接着剤材料は、追加の疎水性を提供するために何らかの好適な部分、例えばフッ素含有基で置換されてもよいが、これはこうした部分が硬化した接着剤材料の機械的特性に悪影響を与えない場合に限られる。好ましくは、硬化性接着剤材料は、ポリアリーレンオリゴマー、環状オレフィンオリゴマー、アリールシクロブテンオリゴマー、ビニル芳香族オリゴマー、及びこれらの混合物から選択され、より好ましくはアリールシクロブテンオリゴマー、ビニル芳香族オリゴマー又はこれらの混合物の１つ以上から選択される。異なる硬化性接着剤材料の混合物が本発明に使用される場合、こうした材料は、硬化工程中、互いに硬化するように選択される。異なる硬化性材料の混合物が使用される場合、こうした硬化性材料は、 $99:1\sim1:99$ 、好ましくは $95:5\sim5:95$ 、より好ましくは $90:10\sim10:90$ 、さらにより好ましくは $75:25\sim25:75$ の質量比で使用される。

[0174] 種々広範なポリアリーレンオリゴマーが本発明に使用されうる。本明細書

に使用される場合、「ポリアリーレン」という用語は、ポリアリーレンエーテルを含む。好適なポリアリーレンオリゴマーは、前駆体、例えば以下の式のエチニル芳香族化合物から合成されてもよい：

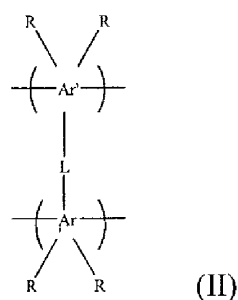
[0175] [化18]



式中、各 Ar は、芳香族基又は不活性置換された芳香族基であり；各 R は、独立に、水素、アルキル、アリール又は不活性置換されたアルキルもしくはアリール基であり；L は、共有結合、又は1つの Ar を少なくとも1つの他の Ar に連結する基であり；n 及び m は、少なくとも2の整数であり；並びに、q は、少なくとも1の整数である。そういうものとして、エチニル芳香族化合物は、通常、4つ以上のエチニル基を有する（例えば、テトラエチニル芳香族化合物）。

[0176] 第二の実施態様の接着剤組成物としての一時的結合組成物に使用される好適なポリアリーレンオリゴマーは、重合単位として以下を含むポリマーを含んでいてもよい：

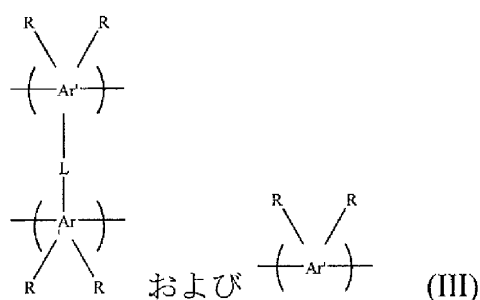
[0177] [化19]



式中、Ar' は、反応生成物の (C≡C)_n - Ar 又は Ar - (C≡C)_m 部分の残基であり、R、L、n 及び m は前記で定義された通りである。本発明に有用なポリアリーレンコポリマーとしては、重合単位として以下の式を有するモノマーを含む：

[0178]

[化20]



式中、 Ar' 及び R は前記で定義される通りである。

[0179] 例示的なポリアリーレンとしては、 $\text{Ar}-\text{L}-\text{Ar}$ が：ビフェニル；2，2-ジフェニルプロパン；9，9'-ジフェニルフルオレン；2，2-ジフェニルヘキサフルオロプロパン；ジフェニルスルフィド；オキシジフェニレン；ジフェニルエーテル；ビス（フェニレン）ジフェニルシラン；ビス（フェニレン）ホスフィンオキシド；ビス（フェニレン）ベンゼン；ビス（フェニレン）ナフタレン；ビス（フェニレン）アントラセン；チオジフェニレン；1，1，1-トリフェニレンエタン；1，3，5-トリフェニレンベンゼン；1，3，5-（2-フェニレン-2-プロピル）ベンゼン；1，1，1-トリフェニレンメタン；1，1，2，2-テトラフェニレン-1，2-ジフェニルエタン；ビス（1，1-ジフェニレンエチル）ベンゼン；2，2'-ジフェニレン-1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロプロパン；1，1-ジフェニレン-1-フェニルエタン；ナフタレン；アントラセン；又はビス（フェニレン）ナフタセン；より好ましくはビフェニレン；ナフチレン； $p, p' - (2, 2\text{-ジフェニレンプロパン})$ （又は $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ ）； $p, p' - (2, 2\text{-ジフェニレン-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロペン})$ 及び $(-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -)$ であるものが挙げられるが、これらに限定されない。有用なビスフェニル誘導体としては、2，2-ジフェニルプロパン；9，9'-ジフェニルフルオレン；2，2-ジフェニルヘキサフルオロプロパン；ジフェニルスルフィド；ジフェニルエーテル；ビス（フェニレン）ジフェニルシラン；ビス（フェニ

レン) ホスフィンオキシド; ビス (フェニレン) ベンゼン; ビス (フェニレン) ナフタレン; ビス (フェニレン) アントラセン; 又はビス (フェニレン) ナフタセンが挙げられる。

[0180] ポリアリーレン前駆体モノマーは、当分野において公知の種々の方法、例えば (a) 溶媒中、ポリフェノール (好ましくはビスフェノール) を選択的にハロゲン化、好ましくは臭素化する工程 (ここでは各フェノール性環が、フェノール性ヒドロキシ基に対してオルトの2つの位置のうち1つにおいて1つのハロゲンでハロゲン化されている)、(b) 得られたポリ (オルト-ハロフェノール) 上のフェノール性ヒドロキシルを、好ましくは溶媒中で、末端エチニル化合物と反応性であり、それらによって置き換えられるスルホネートエステルのような脱離基 (例えば、トリフルオロメタンスルホンハライド又はトリフルオロメタンスルホン酸無水物から調製されたトリフルオロメタンスルホネートエステル) に変換する工程、及び (c) アリールエチニル化触媒、好ましくはパラジウム触媒及び酸受容体の存在下で、エチニル含有化合物又はエチニルシントと工程 (b) の反応生成物を反応させて、ハロゲン及びトリフルオロメチルスルホネートを同時にエチニル含有基 (例えば、アセチレン、フェニルアセチレン、置換されたフェニルアセチレン又は置換されたアセチレン) で置き換える工程によって調製されてもよい。この合成のさらなる説明は、国際公開第WO 97 / 1 0 1 9 3 号 (B a b b) に提供される。

[0181] 式 (I) のエチニル芳香族モノマーは、式 (I I) 又は (I I I) のいずれかのポリマーを調製するのに有用である。エチニル芳香族モノマーの重合は、十分当業者の能力の範囲内である。重合の具体的な条件は、重合される具体的なエチニル芳香族モノマー (1種又は複数種) 及び得られるポリマーの所望の特性を含む種々の因子に依存するが、重合の一般的な条件は、国際公開第WO 97 / 1 0 1 9 3 号 (B a b b) に詳述される。

[0182] 本発明に使用するのに特に好適なポリアリーレンとしては、S i L K (商標) 半導体誘電体 (マサチューセッツ州マルボロのダウエレクトロニックマ

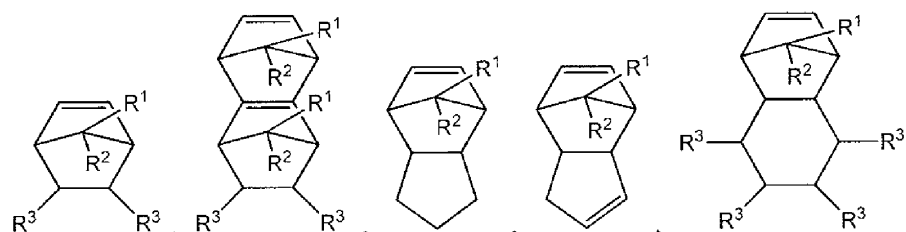
テリアルズから入手可能)として販売されるものが挙げられる。他の特に好適なポリアリーレンとしては、国際公開第00/31183号、同第98/11149号、同第97/10193号、同第91/09081号、欧州特許願公開第755957号、及び米国特許第5,115,082号;同第5,155,175号;同第5,179,188号;同第5,874,516号;及び同第6,093,636号に開示されるものが挙げられる。

[0183] 好適な環状オレフィン材料は、ポリ(環状オレフィン)であり、これは熱可塑性であってもよく、好ましくは2000~200,000ダルトン、より好ましくは5000~100,000ダルトン、さらにより好ましくは2000~50,000ダルトンの重量平均分子量(Mw)を有していてもよい。好ましいポリ(環状オレフィン)は、少なくとも100℃、より好ましくは少なくとも140℃の軟化温度(3,000PaSでの溶融粘度)を有する。好適なポリ(環状オレフィン)はまた、好ましくは少なくとも60℃、より好ましくは60~200℃、最も好ましくは75~160℃のガラス転移温度(Tg)を有する。

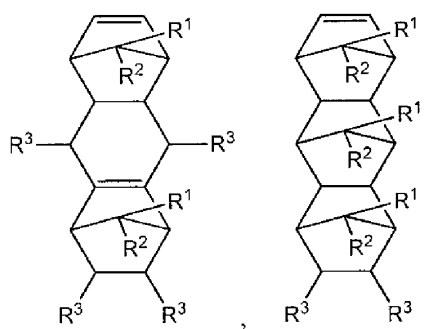
[0184] 好ましいポリ(環状オレフィン)は、環状オレフィン及び非環状オレフィンの反復モノマー、又は環状オレフィンに基づく開環ポリマーを含んでなる。本発明に使用するのに好適な環状オレフィンは、ノルボルネン系オレフィン、テトラシクロデセン系オレフィン、ジシクロペンタジエン系オレフィン、Diels-Alderポリマー、例えばフラン及びマレイミドから誘導されるもの、及びこれらの誘導体から選択される。誘導体としては、アルキル(好ましくはC₁-C₂₀アルキル、より好ましくはC₁-C₁₀アルキル)、アルキリデン(好ましくはC₁-C₂₀アルキリデン、より好ましくはC₁-C₁₀アルキリデン)、アラルキル(好ましくはC₆-C₃₀アラルキル、より好ましくはC₆-C₁₈アラルキル)、シクロアルキル(好ましくはC₃-C₃₀シクロアルキル、より好ましくはC₃-C₁₈シクロアルキル)、エーテル、アセチル、芳香族、エステル、ヒドロキシ、アルコキシ、シアノ、アミド、イミド、及びシリル置換された誘導体が挙げられる。本発明に使用するための

特に好ましい環状オレフィンとしては、以下のもの及びこれらの組み合わせから選択されるものが挙げられ、

[0185] [化21]



[0186] [化22]



式中、各 R^1 及び R^2 は、独立に、H 及びアルキル基（好ましくは C_1-C_{20} アルキル、より好ましくは C_1-C_{10} アルキル）から選択され、並びに各 R^3 は、独立に、H、置換された及び置換されていないアリール基（好ましくは C_6-C_{18} アリール）、アルキル基（好ましくは C_1-C_{20} アルキル、より好ましくは C_1-C_{10} アルキル）、シクロアルキル基（好ましくは C_3-C_{30} シクロアルキル基、より好ましくは C_3-C_{18} シクロアルキル基）、アラルキル基（好ましくは C_6-C_{30} アラルキル、より好ましくは C_6-C_{18} アラルキル基、例えばベンジル、フェネチル、フェニルプロピルなど）、エステル基、エーテル基、アセチル基、アルコール（好ましくは C_1-C_{10} アルコール）、アルデヒド基、ケトン、ニトリル、及びこれらの組み合わせから選択される。

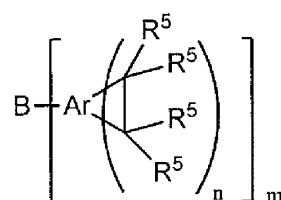
[0187] 好ましい非環状オレフィンは、分岐及び非分岐 C_2-C_{20} アルケン（好ましくは C_2-C_{10} アルケン）から選択される。より好ましくは、非環状オレフィ

ンは、構造 $(R^4)_2C=C(R^4)_2$ を有し、ここで各 R^4 は、独立に、H 及びアルキル基（好ましくは C_1-C_{20} アルキル、より好ましくは C_1-C_{10} アルキル）から選択される。本発明に使用するのに特に好ましい非環状オレフィンとしては、エテン、プロペン及びブテンから選択されるものが挙げられ、エテンが最も好ましい。

- [0188] 環状オレフィンコポリマーを製造する方法は当分野において公知である。例えば、環状オレフィンコポリマーは、環状モノマーと非環状モノマーとの連鎖重合によって製造できる。ノルボルネンがこうした条件下でエテンと反応する場合、交互ノルボルナンジイル及びエチレン単位を含有するエテンーノルボルネンコポリマーが得られる。この方法によって製造されるコポリマーの例としては、TOPAS（商標）（Topas Advanced Polymers によって製造）及びAPEL（商標）（三井化学株式会社によって製造）ブランドの下で入手可能なものが挙げられる。これらのコポリマーを製造するための好適な方法は、米国特許第6,008,298号に開示されている。シクロオレフィンコポリマーはまた、種々の環状モノマーの開環メタセシス重合と、その後の水素化によって製造できる。このタイプの重合から得られるポリマーは、エテン及び環状オレフィンモノマーのコポリマー（例えばエチレン及びシクロペンタン-1,3-ジイルの交互単位）として概念的に考えられることができる。この開環方法によって製造されるコポリマーの例としては、ZEONOR（商標）（Zeon Chemicals より）及びARTON（商標）（JSR株式会社製）ブランドの下で提供されるものが挙げられる。この開環方法によってこれらのコポリマーを製造する好適な方法は、米国特許第5,191,026号に開示されている。
- [0189] 本発明の硬化性接着剤材料として有用なアリールシクロブテンオリゴマーは当分野において周知である。好適なアリールシクロブテンオリゴマーとしては、以下の式を有するものが挙げられるが、これらに限定されない：

[0190]

[化23]

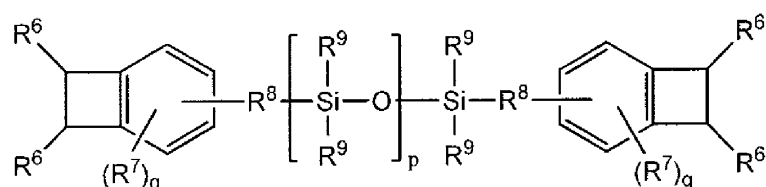


式中、Bはn価の連結基であり；Arは多価アリール基であり、シクロブテン環の炭素原子は、Arの同じ芳香族環上の隣の炭素原子に結合し；mは1以上の整数であり；nは1以上の整数であり；並びに、R⁵は、一価の基である。好ましくは多価アリール基Arは、1～3個の芳香族炭素環式又はヘテロ芳香族環で構成されてもよい。アリール基は単一芳香族環、より好ましくはフェニル環を含むのが好ましい。アリール基は、場合により、(C₁–C₆)アルキル、トリ(C₁–C₆)アルキルシリル、(C₁–C₆)アルコキシ及びハロから選択される1～3個の基、好ましくは(C₁–C₆)アルキル、トリ(C₁–C₃)アルキルシリル、(C₁–C₃)アルコキシ及びクロロの1つ以上、より好ましくは(C₁–C₃)アルキル、トリ(C₁–C₃)アルキルシリル及び(C₁–C₃)アルコキシの1つ以上で置換される。アリール基は置換されていないのが好ましい。n=1又は2が好ましく、より好ましくはn=1である。m=1～4が好ましく、より好ましくはm=2～4、さらにより好ましくはm=2である。好ましくはR⁵は、H及び(C₁–C₆)アルキル、より好ましくはH及び(C₁–C₃)アルキルから選択される。好ましくはBは、1つ以上の炭素–炭素二重結合（エチレン性不飽和）を含む。好適な一価B基は、好ましくは式–[C(R¹⁰)=CR¹¹]_xZを有し、ここでR¹⁰及びR¹¹は、独立に、水素、(C₁–C₆)アルキル、及びアリールから選択され；Zは、水素、(C₁–C₆)アルキル、アリール、シロキサニル、–CO₂R¹²から選択され；各R¹²は、独立に、H、(C₁–C₆)アルキル、アリール、アラルキル、及びアルカリールから選択され；並びに、x=1又は2である。好ましくは、R¹⁰及びR¹¹は、独立に、H、(C₁–C₃)アルキル、及びアリールから選択され、より好ましくはH及び(C₁–C₃)アルキル

ルから選択される。 R^{12} は、 (C_1-C_3) アルキル、アリール及びアラルキルであるのが好ましい。 Z は、好ましくはシロキシルである。好ましいシロキシル基は、式 $-[Si(R^{13})_2-O]_p-Si(R^{13})_2-$ を有し、ここで各 R^{13} は、独立に、 H 、 (C_1-C_6) アルキル、アリール、アラルキル、及びアルカリールから選択され； p は 1 以上の整数である。 R^{13} は、 (C_1-C_3) アルキル、アリール及びアラルキルから選択される。好適なアラルキル基としては、ベンジル、フェネチル及びフェニルプロピルが挙げられる。

[0191] 好ましくは、アリールシクロブテンオリゴマーは、以下の式の 1 種以上のオリゴマーを含む：

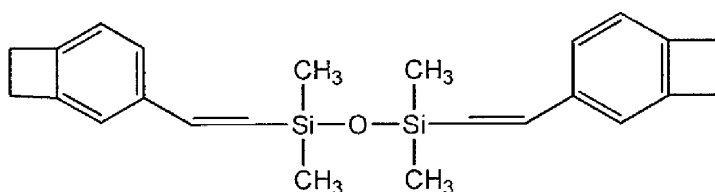
[0192] [化24]



式中、各 R^6 は、独立に、 H 及び (C_1-C_6) アルキルから選択され、好ましくは H 及び (C_1-C_3) アルキルから選択され；各 R^7 は、独立に、 (C_1-C_6) アルキル、トリ (C_1-C_6) アルキルシリル、 (C_1-C_6) アルコキシ及びハロから選択され；各 R^8 は、独立に、二価のエチレン性不飽和有機基であり；各 R^9 は、独立に、 H 、 (C_1-C_6) アルキル、アラルキル及びフェニルから選択され； p は 1 以上の整数であり；並びに q は 0～3 の整数である。各 R^6 は、好ましくは独立に、 H 及び (C_1-C_3) アルキルから選択され、より好ましくは各 R^6 は H である。各 R^7 は、独立に、 (C_1-C_6) アルキル、トリ (C_1-C_3) アルキルシリル、 (C_1-C_3) アルコキシ及びクロロから選択されるのが好ましく、より好ましくは (C_1-C_3) アルキル、トリ (C_1-C_3) アルキルシリル及び (C_1-C_3) アルコキシから選択される。好ましくは各 R^8 は、独立に、 (C_2-C_6) アルケニルから選択され、より好ましくは各 R^8 は $-CH=CH-$ である。各 R^9 は、好ましくは (C_1-C_3) アルキルから選択され、より好ましくは各 R^9 はメチルである。好ましくは p

= 1 ~ 5、より好ましくは $p = 1 \sim 3$ であり、さらにより好ましくは $p = 1$ である。 $q = 0$ であるのが好ましい。特に好ましいアリールシクロブテンオリゴマー、1, 3-ビス(2-ビシクロ[4. 2. 0]オクター-1, 3, 5-トリエン-3-イルエテニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(「DVS-bisBCB」)は、以下の式を有する。

[0193] [化25]



[0194] アリールシクロブテンオリゴマーは、いずれかの好適な手段、例えば米国特許第4, 812, 588号；同第5, 136, 069号；同第5, 138, 081号及び国際公開第WO94/25903号に記載されるものによって調製されてもよい。好適なアリールシクロブテンオリゴマーはまた、ダウエレクトロニックマテリアルズから入手可能なCYCLOTENE（商標）ブランドの下で市販されている。アリールシクロブテンオリゴマーは、そのまま使用されてもよく、又は何らかの好適な手段によってさらに精製されてもよい。

[0195] 硬化されうるビニル芳香族オリゴマーが本発明で硬化性接着剤材料として使用されうる。こうしたビニル芳香族オリゴマーは、通常、1種以上の反応性エチレン性不飽和モノマーとビニル芳香族モノマーとのオリゴマーである。好ましくはビニル芳香族モノマーは、1つのビニル基を含有する。好適なビニル芳香族モノマーは、非置換ビニル芳香族モノマー、及び置換されたビニル芳香族モノマーであって、ここでは1つ以上の水素は、 $(C_1 - C_6)$ アルキル、 $(C_1 - C_6)$ アルコキシ、ハロ及びアミノからなる群から選択される置換基で置き換えられている。例示的なビニル芳香族モノマーとしては、これらに限定されないが、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルアニソール、ビニルジメトキシベンゼン、ビニルアニリン、ハロスチ

レン、例えばフルオロスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メトキシスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロール、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましいビニル芳香族モノマーは、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルアニソール、エチルビニルベンゼン及びこれらの混合物である。好ましい反応性モノマーは、ビニル芳香族オリゴマーを形成するために使用されるオレフィン（又はエチレン性不飽和）部分に加えて、反応性部分、すなわち、ビニル芳香族オリゴマーの形成の後でのさらなる重合（又は架橋）の可能な部分、例えばアリル部分又はビニル基を含むものである。こうした反応性モノマーは、好適には、ビニル芳香族モノマーとのオリゴマー化の後で、D i e l s - A l d e r 反応によってさらに重合できる何らかの非対称ジエン又はトリエンであってもよい。より好ましくは、反応性モノマーは、ビニル芳香族オリゴマーを形成するために使用されるエチレン性不飽和に加えてアリル部分を含み、さらにより好ましくはこのエチレン性不飽和に加えてアリルエステル部分を含む。ビニル芳香族オリゴマーを形成するのに有用な例示的な反応性モノマーとしては、ビニルシクロヘキセン、ビニルエーテル、非対称ジエン又はトリエン、例えばテルペンモノマー、ジシクロペンタジエン、ジアリルマレエート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルシンナメート、ジアリルフマレート、アリルチグレート、ジビニルベンゼン、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい反応性モノマーは、ジアリルマレエート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルシンナメート、ジアリルフマレート及びこれらの混合物であり、より好ましくはジアリルマレエート、アリルメタクリレート、及びこれらの混合物である。例示的なテルペンモノマーとしては、これらに限定されないが、リモネン、ジペンテン、ミルセンなどが挙げられる。1種以上の第二のモノマーはまた、ビニル芳香族オリゴマーを形成するために使用されてもよいことは当業者に理解されるであろう。こうした第二のモノマーは、エチレン性不飽和であるが、反応性部分を含有しない。例示的な第二のモノ

マーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、(C1-C10)アルキル(メタ)アクリレート、芳香族(メタ)アクリレート、置換されたエチレンモノマー、及びポリ(アルキレンオキシド)モノマーが挙げられるが、これらに限定されない。

[0196] こうしたビニル芳香族オリゴマーにおけるビニル芳香族モノマー：コモノマーのモル比は、好ましくは99：1～1：99であり、より好ましくは95：5～5：95であり、さらにより好ましくは90：10～10：90である。こうしたビニル芳香族オリゴマーは、いずれかの好適な方法によって調製されてもよく、例えば当分野において公知の方法のいずれかによって調製されてもよい。通常、ビニル芳香族オリゴマーは、ビニル芳香族モノマー及びコモノマーのフリーラジカル重合によって調製される。好ましいビニル芳香族オリゴマーは、こうしたオリゴマーをさらに硬化できる未反応アリル部分を含む。

[0197] 一時的結合組成物において剥離添加剤として種々広範な材料が使用されてもよいが、ただしこうした材料は貯蔵及び使用の条件下で、接着剤材料と反応せず、及び接着剤材料を硬化させるために使用される条件下で非硬化性である。加えて、剥離添加剤は、一時的結合組成物と適合性であるべきであり、すなわち剥離添加剤は、接着剤材料、及び一時的結合組成物に使用される何らかの他の構成成分、例えば有機溶媒に対して、分散性、混和性又はそうでなければ実質的に適合性でなければならない。有機溶媒（又は混合溶媒系）が一時的結合組成物に使用される場合、剥離添加剤及び硬化性接着剤材料はこうした溶媒に可溶性でなければならない。本発明において剥離添加剤は、それらが使用条件下で実質的に蒸発しないように十分不揮発性であり、すなわちそれらは実質的に、堆積工程、例えばスピンコーティング、又は有機溶媒を除去するためにもしくは接着剤材料を硬化させるために使用されるいずれかの後続の加熱工程の際に蒸発しない。一時的結合組成物のフィルム又は層が、例えばスピンコーティングによってキャストされる場合、多くの（又はすべての）溶媒が蒸発する。剥離添加剤は、使用されるどの有機溶媒に

も可溶性であるが、硬化性接着剤材料中に完全には可溶性でないのが好ましい。剥離添加剤は、硬化した接着剤材料より優位に親水性である。理論に拘束されないが、接着剤材料の硬化時に、剥離添加剤相が分離し、優先的にウエハのアクティブ表面（キャリア表面に比べて親水性の高い表面）の方へ移動すると考えられる。剥離添加剤における適切な親水性部分の使用は、一時的結合組成物における剥離添加剤の完全な分散、又は好ましくは溶解を可能にし、及び親水性の高い表面に向かう剥離添加剤の移動を伴って接着剤材料の硬化中に剥離添加剤の相分離を可能にする。硬化中に接着剤材料から相分離しないどの材料も、本発明に従う剥離添加剤としては機能しない。

[0198] 一般に、剥離添加剤は、1つ以上の相対的に親水性の部分、例えば1つ以上の酸素、窒素、リン、及び硫黄を含有する部分を含有するであろう。好適な剥離添加剤としては、これらに限定されないが：エーテル、エステル、カルボキシレート、アルコール、チオエーテル、チオール、アミン、イミン、アミド、ホスフェートエステル、スルホネートエステル、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、剥離添加剤は、1つ以上の極性末端基を含有し、これは酸素、窒素及び硫黄の1つ以上、好ましくは酸素を含有する。例示的な極性末端基としては、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、アルコキシカルボニル、メルカプト、アルキルチオ、一級アミン、二級アミン、及び三級アミンが挙げられ、好ましい末端基は、 (C_1-C_6) アルコキシ、 (C_6-C_{10}) アリールオキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、 (C_1-C_6) アルコキシカルボニル、メルカプト、 (C_1-C_6) アルキルチオ、アミノ、 (C_1-C_6) アルキルアミノ、及びジ (C_1-C_6) アルキルアミノから選択され、より好ましくは (C_1-C_6) アルコキシ、 (C_6-C_{10}) アリールオキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、及び (C_1-C_6) アルコキシカルボニルから選択され、さらにより好ましくは (C_1-C_6) アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、及び (C_1-C_6) アルコキシカルボニルから選択される。特に好ましい極性末端基は、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、カルボキシル、及びアセトキシ

から選択される。好ましくは剥離添加剤は、シリコンを含まない。

[0199] 好適な剥離添加剤は、 $\leq 10,000$ ダルトン、好ましくは ≤ 7500 ダルトン、より好ましくは ≤ 7000 ダルトンの数平均分子量 (M_n) を有する。剥離添加剤は、使用条件の間、剥離添加剤が実質的に不揮発性になる (すなわち $< 5\%$ 、好ましくは $< 3\%$ 、より好ましくは $\leq 1\%$ の剥離添加剤が使用中に揮発する) のに十分な最小分子量 (M_n) を有する。好ましくは剥離添加剤は、 ≥ 500 ダルトンの M_n を有する。好ましい範囲の M_n は、 $500 \sim 10,000$ ダルトン、より好ましくは $500 \sim 7500$ ダルトン、さらにより好ましくは $500 \sim 7000$ ダルトンである。剥離添加剤は、線状ポリマー；分岐鎖状ポリマー、例えば樹状ポリマー、星状ポリマーなど；ポリマー粒子などであってもよいが、剥離添加剤は、線状ポリマー又はポリマー粒子であるのが好ましく、より好ましくは線状ポリマーである。理論に拘束されないが、線状ポリマーは、分岐鎖状ポリマーに比較して、親水性のウエハ表面に向かって硬化接着剤材料相を通して良好に移動できると考えられる。

[0200] ポリエーテルは、好ましい剥離添加剤である。ポリエーテル化合物としては、アルキレンオキシドホモポリマー及びアルキレンオキシドコポリマーが挙げられ、こうしたコポリマーはランダム又はブロックであってもよい。ポリアルキレンオキシド剥離添加剤は、種々の極性末端基を有していてもよく、好ましくはこうした極性末端基は、ヒドロキシ、($C_1 - C_6$) アルコキシ、及び($C_1 - C_6$) アルコキシカルボニル、より好ましくはヒドロキシ、($C_1 - C_3$) アルコキシ、及びアセトキシである。好ましいポリエーテル化合物は、ポリグリコール (又はポリアルキレンオキシド)、例えばポリ($C_1 - C_4$) アルキレンオキシド化合物であり、これは単一種のアルキレンオキシド繰返し単位、又は2種以上の異なるアルキレンオキシド繰返し単位を含んでいてもよい。好ましいポリエーテル化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(1, 3-プロパンジオール)、ポリ(テトラヒドロフラン)、エチレンオキシド-プロピレンオキシドコポ

リマー、エチレンオキシド-ブチレンオキシドコポリマー、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、剥離添加剤がブチレンオキシドを繰り返し単位として含む場合、それは、1種以上の異なるアルキレンオキシド繰り返し単位とのコポリマーである。剥離添加剤の混合物が本発明の一時的結合組成物に使用されてもよいことを当業者は理解するであろう。好適な剥離添加剤としては、製品名 PLURONIC (登録商標)、TETRONIC 及び POLYTHF (BASF、Ludwigshafen、ドイツから入手可能)、製品名 FORTEGRA (ザダウケミカルカンパニー、ミシガン州、ミッドランド)、及び製品名 TERATHANE (Invista, Wichita、カンザス州から入手可能) の下で販売されるポリエーテルが挙げられ、これらはすべてさらなる精製なしに使用されうる。

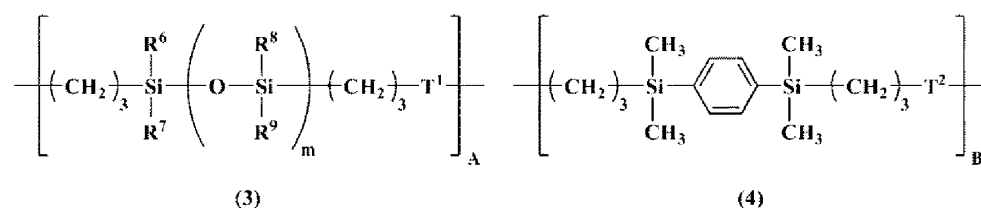
[0201] <<第三の実施態様>>

好ましい実施態様として、本発明で用いる接着剤組成物は、例えば、以下に記載の熱硬化性重合体を含有する。

第三の実施態様の接着剤組成物としては、例えば、特許第 6528747 号公報に記載の熱硬化性重合体を用いることができる。

熱硬化性重合体としては、特に限定されないが、好ましい例として、下記式 (3) で表される繰り返し単位及び必要に応じて下記式 (4) で表される繰り返し単位からなる、重量平均分子量が 3,000~500,000 のシロキサン結合含有重合体 (以下、シリコーン A ともいう。) が挙げられる。

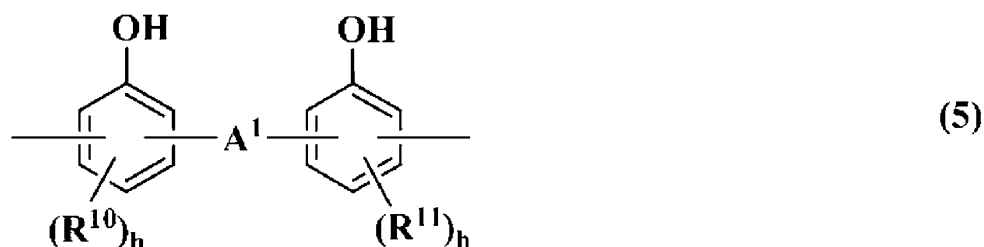
[0202] [化26]



[式中、R⁶~R⁹は、それぞれ独立に、炭素数1~8の1価炭化水素基を表す。また、mは1~100の整数を表す。A及びBは、0<A<1、0<B<1、かつA+B=1を満たす正数である。T¹及びT²は、下記式(5)

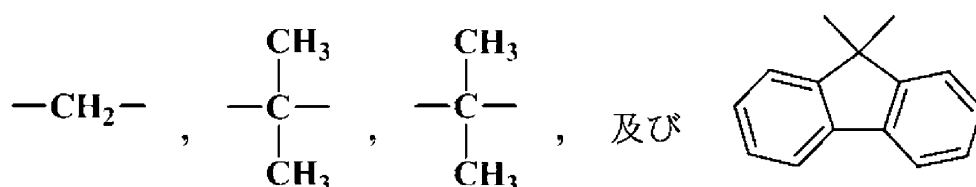
で表される 2 価の有機基である。

[0203] [化27]



(式中、A¹は、単結合、又は下記式

[0204] [化28]



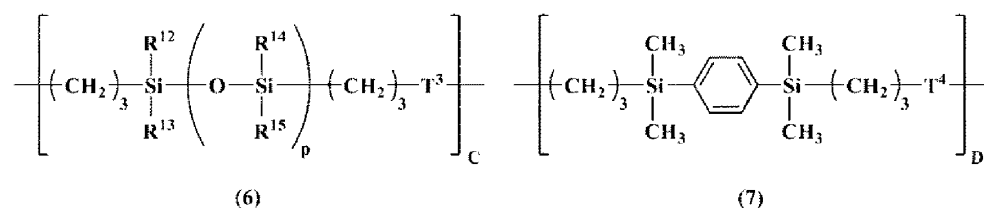
で表される基から選ばれる 2 価の有機基である。R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立に、炭素数 1～4 のアルキル基又はアルコキシ基である。h は、それぞれ独立に、0、1 又は 2 である。)]

[0205] R⁶～R⁹で表される 1 価炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基等が挙げられる。m は、好ましくは 3～60、より好ましくは 8～40 の整数である。また、A は、0.3～0.8 が好ましく、B は、0.2～0.7 が好ましく、A/B が 0.1～2.0 を満たすことが好ましく、0.5～5 を満たすことがより好ましい。

[0206] また、熱硬化性重合体の好ましい例として、下記式 (6) で表される繰り返し単位及び必要に応じて下記式 (7) で表される繰り返し単位からなる、重量平均分子量が 3,000～500,000 のシロキサン結合含有重合体 (以下、シリコーン B ともいう。) も挙げられる。

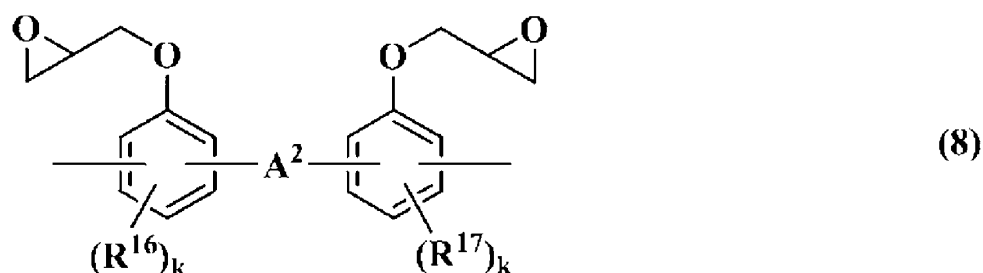
[0207]

[化29]



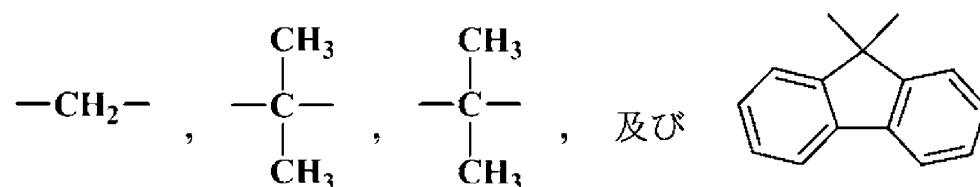
[式中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～8の1価炭化水素基を表す。 p は、1～100の整数を表す。 C 及び D は、 $0 < C \leq 1$ 、 $0 \leq D < 1$ 、かつ $C + D = 1$ を満たす正数である。 T^3 及び T^4 は、下記式(8)で表される2価の有機基である。

[0208] [化30]



(式中、 A^2 は、単結合、又は下記式

[0209] [化31]



で表される基から選ばれる2価の有機基である。 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基である。 k は、それぞれ独立に、0、1又は2である。)]

[0210] この場合、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ で表される1価炭化水素基としては、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ で表されるものとして例示したものと同一ものが挙げられる。 p は、好ましくは3～60、より好ましくは8～40の整数である。また、 C は、好ましくは0.3～1であり、 D は、好ましくは0～0.7であり、 $C + D = 1$ である

。

- [0211] 第三の実施態様の接着剤組成物としての熱硬化性重合体を用いて形成される接着層は、シリコーンA又はシリコーンBを主成分とする熱硬化性樹脂組成物の硬化物の層であることが好ましい。シリコーンAとシリコーンBとは併用することができる。その場合の割合（重合比）は、好ましくはシリコーンA：シリコーンB＝0.1：99.9～99.9：0.1、より好ましくはシリコーンA：シリコーンB＝20：80～80：20である。
- [0212] シリコーンAを主成分とする熱硬化性樹脂組成物は、その熱硬化のために、ホルマリン又はホルマリナーアルコールにより変性されたアミノ縮合物、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれる1種以上の架橋剤を含む。
- [0213] 一方、シリコーンBを主成分とする熱硬化性樹脂組成物は、その熱硬化のために、1分子中に平均して2個以上のフェノール基を有するフェノール化合物及び1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれる1種以上の架橋剤を含む。
- [0214] また、シリコーンAとシリコーンBとを含む熱硬化性樹脂組成物は、その熱硬化のために、1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物から選ばれる1種以上の架橋剤を含む。
- [0215] 前記アミノ縮合物としては、メラミン樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。ホルマリン又はホルマリナーアルコールにより変性されたメラミン樹脂としては、変性メラミンモノマー（例えば、トリメトキシメチルモノメチロールメラミン）、又はこの多量体（例えば、二量体、三量体等のオリゴマー）を公知の方法に従ってホルムアルデヒドと所望の分子量になるまで付加縮合重合させて得られたものが挙げられる。なお、これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0216] ホルマリン又はホルマリナーアルコールにより変性された尿素樹脂としては、メトキシメチル化尿素縮合物、エトキシメチル化尿素縮合物、プロポキ

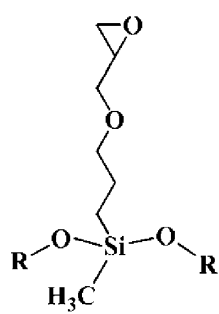
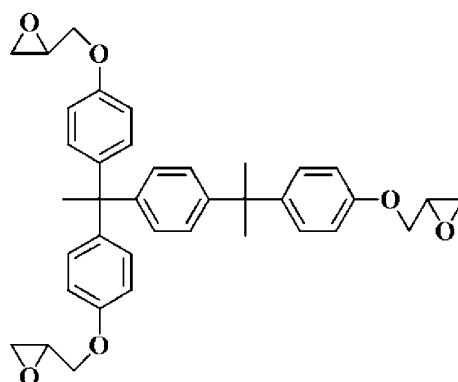
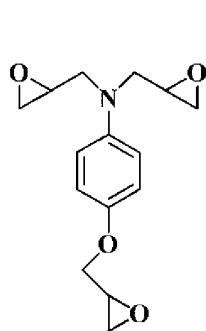
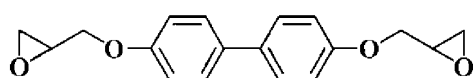
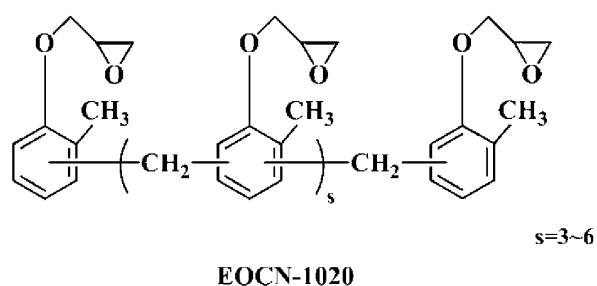
シメチル化尿素縮合物等が挙げられる。なお、これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。ホルマリン又はホルマリナーアルコールにより変性された尿素樹脂は、例えば公知の方法に従って所望の分子量の尿素縮合物をホルマリンでメチロール化して変性し、又はこれを更にアルコールでアルコキシ化して変性することで調製することができる。

[0217] また、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物としては、例えば、(2-ヒドロキシ-5-メチル)-1,3-ベンゼンジメタノール、2,2',6,6'-テトラメトキシメチルビスフェノールA等が挙げられる。なお、これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

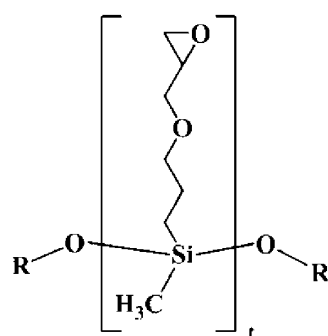
[0218] 1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、特に限定されないが、2官能、3官能又は4官能以上の多官能エポキシ樹脂、例えば、日本化薬(株)製のEOCN-1020(下記式参照)、EOCN-102S、XD-1000、NC-2000-L、EPPN-201、GAN、NC6000や、下記式で表されるもの等が挙げられる。

[0219]

[化32]



R=メチル基又はエチル基



R=メチル基又はエチル基

t=1	20 wt%
t=2	75 wt%
t≥3	5 wt%

[0220] 1分子中に平均して2個以上のフェノール基を有するフェノール化合物としては、m-又はp-系クレゾールノボラック樹脂（例えば、旭有機材工業（株）製EP-6030G）、3官能フェノール化合物（例えば、本州化学工業（株）製Tris-PPA）、4官能性フェノール化合物（例えば、旭有機材工業（株）製TEP-TPA）等が挙げられる。

[0221] 熱硬化性樹脂組成物中の架橋剤の配合量は、熱硬化性重合体100質量部に対し、好ましくは0.1～50質量部、より好ましくは0.2～30質量部、更に好ましくは1～20質量部である。架橋剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0222] また、熱硬化性樹脂組成物には、酸無水物等の硬化触媒を、熱硬化性重合体100質量部に対し、10質量部以下配合してもよい。

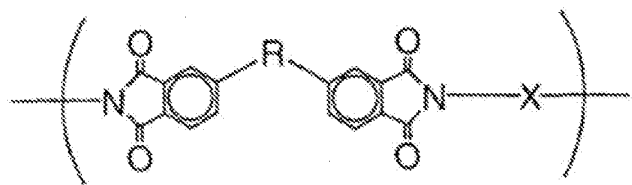
[0223] <<第四の実施態様>>

好ましい実施態様として、本発明で用いる接着剤組成物は、例えば、特許第5788173号公報に記載の接合用組成物層を形成するための熱可塑性組成物が含むイミド、アミドイミド及びアミドイミド-シロキサンをのポリマー及びオリゴマーからなる群から選択される化合物を含む。

化合物は、例えば、下記式（I）及び下記式（II）の少なくともいずれかの繰り返し単位を有するポリマー及びオリゴマーからなる群から選択される。

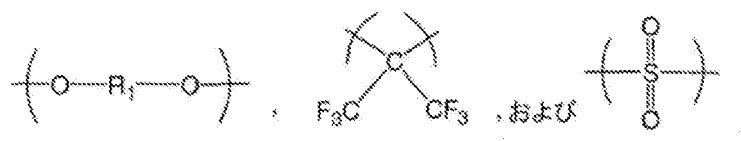
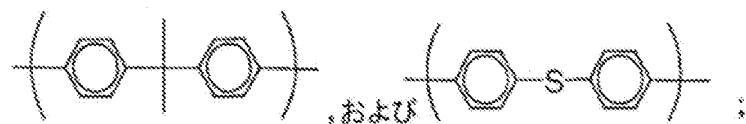
式（I）：

[化33]



[式中、Rは、

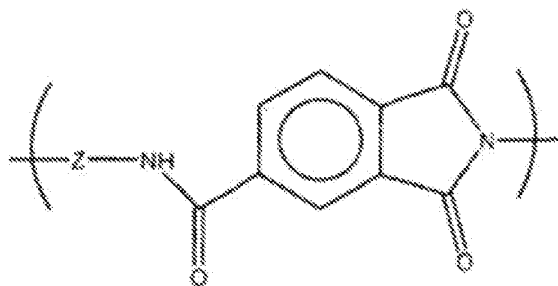
[化34]

(式中、 R_1 は、アルキル置換フェニル、

からなる群から選択される。) からなる群から選択される。]

[0224] 式(11)：

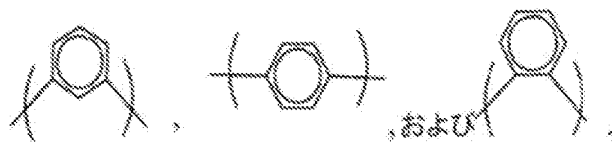
[化35]



(式中、Zは、シロキサン、及びエーテル橋かけを有する部分からなる群から選択される。)

[0225] 好ましいアルキル置換フェニルは、 C_1-C_6 アルキル置換フェニルである。
アルキル置換フェニルの特に好ましい例としては、

[化36]



からなる群から選択されるものが挙げられる。

[0226] 式(1)中、Xは、フェニルスルホン、(好ましくは C_6-C_{60} 、より好ま

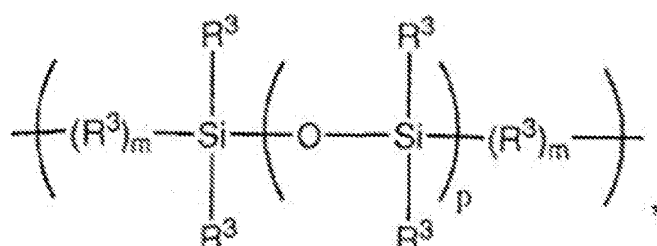
しくは C_6-C_{30} 、さらに好ましくは C_6-C_{24} の)芳香族化合物、(好ましくは C_2-C_{15} 、より好ましくは C_2-C_{10} 、さらに好ましくは C_2-C_6 の)脂肪族化合物、及び(好ましくは C_4-C_{60} 、より好ましくは C_4-C_{20} 、さらに好ましくは C_4-C_{12} の)脂環式化合物からなる群から選択される。

[0227] 一実施形態において、Xは上述の芳香族基であっても、脂肪族基であっても、脂環式基であってもよい。他の実施形態では、Xは(Zに関して論じるような)エーテル橋かけを有する芳香族基、又はメタ位に連結基及び／又は $-NH_2$ 基を有する芳香族基を含み得る。

[0228] 特に好ましいX基は、(上述したような)アルキル置換フェニル、イソプロピリデンジフェニル、及びヘキサフルオロイソプロピリデンからなる群から選択される。

[0229] 式(11)中、Zがシロキサンの実施形態では、好ましいシロキサンは、式：

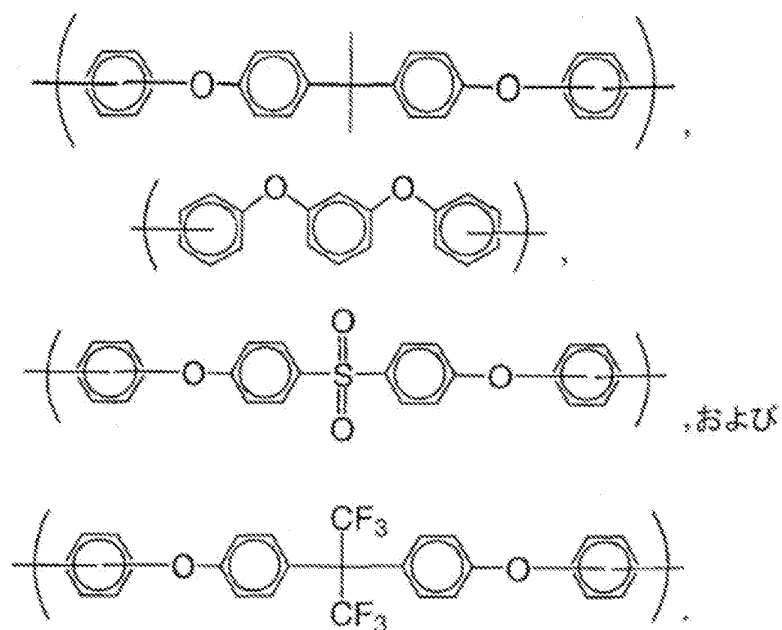
[化37]



[式中、各 R^3 は個々に、水素、(好ましくは C_1-C_{10} 、より好ましくは C_1-C_2 の)アルキル、及びフェニルからなる群から選択され、
mは1～6であり、
pは1～50、好ましくは1～20、より好ましくは1～10である。]で表される。

[0230] 式(11)中、Zのエーテル橋かけを有する好ましい部分は、

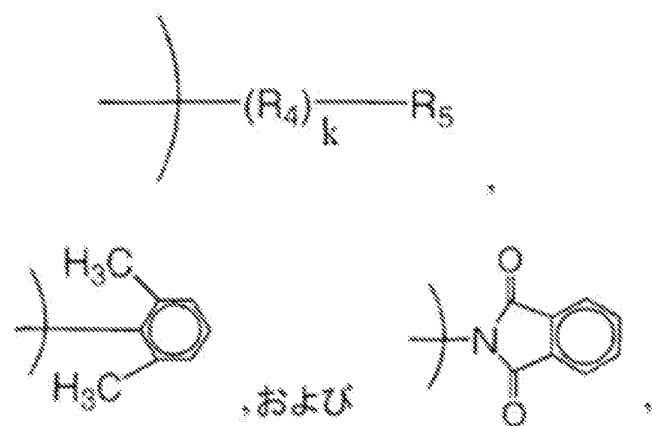
[化38]



からなる群の中から選択される。

[0231] 式(1)の実施形態又は式(11)の実施形態において、ポリマー又はオリゴマーがさらに末端封止基を有することが好ましい。好ましい末端封止基は、芳香族モノアミン、脂肪族モノアミン、脂環式モノアミン及び無水フタル酸からなる群から選択される化合物に由来する。特に好ましい末端封止基は、(好ましくは C_1-C_{15} 、より好ましくは C_1-C_{10} 、さらに好ましくは C_1-C_6 の)アルキル、

[化39]



[式中、 R_4 は、（好ましくは C_1-C_{15} 、より好ましくは C_1-C_{10} 、さらに好ましくは C_1-C_6 の）アルキルであり、 R_5 は、（好ましくは C_3-C_{12} 、より好ましくは C_5-C_6 の）脂環式基であり、 k は0～20、好ましくは0～10、より好ましくは0～5である。] からなる群から選択される基を有する。

[0232] イミド、アミドイミド及びアミドイミド-シロキサンのパリマーまたはオリゴマー化合物は熱可塑性であり、好ましくは約3000ダルトン～約30000ダルトン、より好ましくは約6000ダルトン～約50000ダルトンの重量平均分子量を有する。好ましい化合物は、（溶融粘度3000Pa・sで）好ましくは少なくとも約150℃、より好ましくは少なくとも約200℃、さらに好ましくは約200℃～約250℃の軟化温度を有する。

[0233] 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。

[0234] より具体的には、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。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。

[0235] 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決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。

[0236] 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１，０００～５，０００ｍＰａ・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。

[0237] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分（Ａ）と、用いる場合には成分（Ｂ）及び溶媒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）と成分（Ｂ）を溶媒に溶解させる方法や、成分（Ａ）と成分（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。

[0238] 本発明の積層体が備える接着層の厚さは、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７０μｍ以下である。

[0239] 本発明の積層体は、例えば、以下の本発明の積層体の製造方法によって好

適に製造される。

[0240] 以下に図を用いて積層体の一例を説明する。

図1は積層体の一例の概略断面図である。

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

接着層2及び剥離層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。接着層2は、半導体基板1に接する。剥離層3は、接着層2と支持基板4に接する。

[0241] <積層体の製造方法>

本発明の積層体は、例えば、半導体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1工程と、支持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2工程と、半導体基板の接着剤塗布層と、支持基板の剥離剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することによって、積層体とする第3工程と、を含む方法で、製造することができる。

[0242] また、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、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することによって、積層体とする第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。

[0243] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピコート法であ

る。なお、別途スピ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。

- [0244] 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。

- [0245] 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。

- [0246] 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。

- [0247] 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、上述の接着層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

- [0248] 剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、通常5nm～100μm程度であり、最終的に、上述の剥離層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

- [0249] 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って、本発明の積層体を得ることができる。なお、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類、剥離剤組成物の具体的組成、両組成物から得られる膜の相性、膜

厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で適宜決定される。

[0250] 加熱処理は、組成物に溶媒が含まれる場合には溶媒を除去する観点、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤塗布層との好適に貼り合せを実現する観点等から、通常20～150℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分(A)の過度の硬化や不要な変質を抑制又は回避する観点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは90℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度や接着剤の種類に応じて適宜決定されるものではあるが、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常30秒以上であり、好ましくは1分以上であるが、接着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。

[0251] 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10～10,000Paの気圧下にさせばよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。

[0252] 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2つの層は、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。

[0253] 半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重は、半導体基板及び支持基板とそれらの間の2つの層に悪影響を及ぼさず、かつこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常10～1000Nの範囲内である。

[0254] 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層と剥離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。

[0255] (加工された半導体基板の製造方法)

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、第1工程と、第2工程と、第3工程とを含む。

第1工程は、本発明の積層体の半導体基板が加工される工程である。

第2工程は、第1工程によって加工された半導体基板と支持基板とが分離される工程である。

第3工程は、分離された半導体基板が、洗浄剤組成物で洗浄される工程である。

[0256] 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℃程度の熱が負荷される。本発明の積層体は、通常、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。

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。

[0257] 第2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、剥離層への光照射の後に、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体とウエハ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

。

支持基板側から剥離層に光を照射することによって、上述の通りに剥離層の変質（例えば、剥離層の分離又は分解）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。

[0258] 剥離層に対する光の照射は、必ずしも剥離層の全領域に対してなされる必要はない。光が照射された領域と照射されていない領域とが混在していても、剥離層全体として剥離能が十分に向上していれば、例えば支持基板を引き上げる等のわずかな外力によって半導体基板と支持基板を分離できる。光を照射する領域と照射しない領域との比率及び位置関係は、用いる接着剤の種類やその具体的な組成、接着層の厚さ、剥離層の厚さ、照射する光の強度等によって異なるが、当業者であれば、過度の試験を要することなく、適宜条件を設定できる。このような事情のため、本発明の加工された半導体基板の製造方法によれば、例えば、用いる積層体の支持基板が光透過性を有する場合において支持基板側からの光照射によって剥離をする際に光照射時間を短くすることが可能となり、その結果、スループットの改善が期待できるだけでなく、剥離のための物理的な応力等を回避して、光の照射のみによって半導体基板と支持基板とを容易かつ効率的に分離できる。

通常、剥離のための光の照射量は、 $50 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。照射時間は、波長及び照射量に応じて適宜決定される。

光の照射は、レーザー光を用いて行ってもよく、紫外線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。

[0259] 第3工程においては、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洗浄した後、通常、溶媒を用いたリンス及び乾燥を行う。なお、洗浄剤組成物は、上述したものが挙げられる。

[0260] 本発明の加工された半導体基板の製造方法においては、第3工程を経て製造される加工された半導体基板は、洗浄剤組成物によって良好に洗浄されて

いるが、除去テープ等を用いて、加工された半導体基板の表面が更に洗浄されることが妨げられるものではなく、必要があれば、除去テープ等を用いて更に表面を洗浄してもよい。

[0261] 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。

[0262] 本発明の剥離方法は、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、半導体基板又は支持基板側から剥離層に光を照射することで、積層体の半導体基板と支持基板とを分離するものである。

本発明の積層体においては、半導体基板と支持基板とが接着層及び剥離層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、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層に照射することで、半導体基板と支持基板とを容易に分離できる。通常、剥離は、積層体の半導体基板に加工が行われた後に実施される。

実施例

[0263] 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。

[0264] [装置]

(1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(2) 粘度計：東機産業(株)製 回転粘度計TVE-22H

(3) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック(株)製 オートボンダ

ー

(4) 光学式膜厚計(膜厚測定)：フィルメトリクス(株)製 F-50

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

[0265] [アリル重合体の分子量の測定条件]

アリル重合体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（昭和電工（株）製、Shodex）を用いて、測定した。

[0266] [特定化合物（オルガノシロキサンポリマー）の分子量の測定条件]

特定化合物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（昭和電工（株）製 Shodex〔登録商標〕KF-801、同KF-802、同KF-803L）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を1.0 mL／分とし、標準試料としてポリスチレン（昭和電工（株）製、Shodex）を用いて、測定した。

[0267] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

前記攪拌機専用600 mL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、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）0.22 gを入れ、前記攪拌機で5分間攪拌し、混合物（I）を得た。

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を前記攪拌機で5分間攪拌して混合物（II）を得た。

得られた混合物（II）のうち3.96 gを混合物（I）に加え、前記攪拌機で5分間攪拌し、混合物（III）を得た。

最後に、得られた混合物（ⅠⅠⅠ）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。

[0268] [２] 洗浄剤組成物の調製

[調製例２]

テトラブチルアンモニウムフルオリド３水和物（関東化学（株）製）６ｇを、N，N－ジメチルプロピオンアミド９４ｇと混合してよく攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

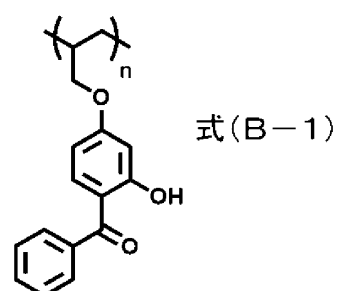
[0269] [３] アリル重合体の合成

[合成例１]

フラスコ内にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAと略称する）９．８０ｇを入れ、そこへ４－アリルオキシ－２－ヒドロキシベンゾフェノン１４．００ｇ、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．７０ｇ、及びPGMEA３４．５４ｇを加え、窒素雰囲気下で、６０℃で１８時間攪拌し、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を放冷した後、メタノール中に滴下させることによって沈殿物を得た。メタノールを除いた後、沈殿物を６０℃で減圧乾燥することによって、アリル重合体０．９１ｇを得た。得られたアリル重合体は下記式（B－１）に相当し、その重量平均分子量は、８６０であった。

[化40]



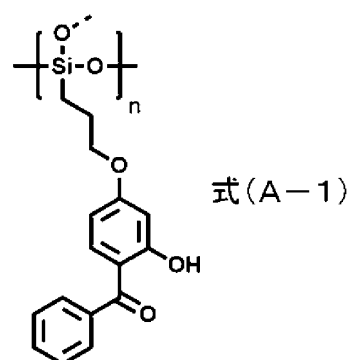
[0270] [４] オルガノシロキサンポリマーの合成

[実施例A]

フラスコ内に、２－ヒドロキシ－４－（３－トリエトキシシリルプロポキ

シ) ジフェニルケトン (ゲレスト社製) 20.93 g 及びアセトン 28.69 g を入れて原料混合物を準備し、原料混合物を攪拌しながら 0.01 mol/L 塩酸 2.70 g、及びアセトン 2.70 g を原料混合物に滴下した。滴下後、得られた混合物を室温で 30 分攪拌した後、85℃で 4 時間攪拌した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物にプロピレングリコールモノメチルエーテル (以下、PGME と略称する) 90.0 g を加え、アセトン、及び水を減圧留去し、オルガノシロキサンポリマーを含む溶液を得た。オルガノシロキサンポリマーは下記式 (A-1) に相当し、その重量平均分子量は 1,690 であった。

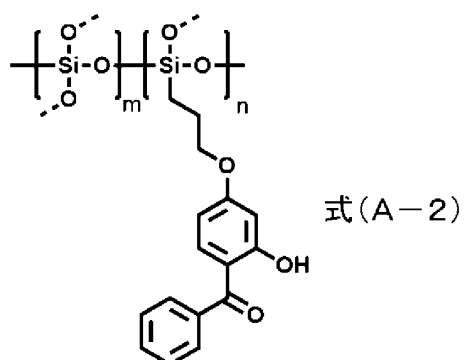
[化41]



[0271] [実施例 B]

フラスコ内に、2-ヒドロキシ-4-(3-トリエトキシシリルプロポキシ) ジフェニルケトン (ゲレスト社製) 18.84 g、テトラエトキシシラン 3.13 g 及びアセトン 29.43 g を入れて原料混合物を準備し、原料混合物を攪拌しながら 0.01 mol/L 塩酸 3.51 g、及びアセトン 3.51 g を原料混合物に滴下した。滴下後、得られた混合物を室温で 30 分攪拌した後、85℃で 4 時間攪拌した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物に PGME 90.0 g を加え、アセトン、及び水を減圧留去し、オルガノシロキサンポリマーを含む溶液を得た。得られたオルガノシロキサンポリマーは下記式 (A-2) に相当し、その重量平均分子量は 1,570 であった。

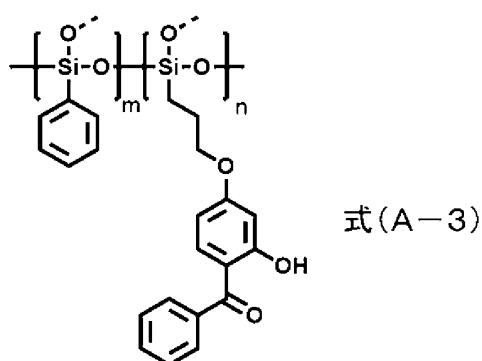
[化42]



[0272] [実施例C]

フラスコ内に、2-ヒドロキシ-4-(3-トリエトキシシリルプロポキシ)ジフェニルケトン(ゲレスト社製) 12.56 g、フェニルトリメトキシシラン5.95 g及びアセトン24.51 gを入れて原料混合物を準備し、原料混合物を攪拌しながら0.01 mol/L塩酸3.24 g、及びアセトン3.24 gを原料混合物に滴下した。滴下後、得られた混合物を室温で30分攪拌した後、85℃で4時間攪拌した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物にPGME 90.0 gを加え、アセトン、及び水を減圧留去し、オルガノシロキサンポリマーを含む溶液を得た。得られたオルガノシロキサンポリマーは下記式(A-3)に相当し、その重量平均分子量は1,150であった。

[化43]



[0273] [5] 剥離剤組成物の調製

[比較例 1-1]

合成例 1 で得られたアリル重合体 0.28 g、架橋剤として 1, 3, 4, 6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル 0.06 g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート 5 質量% PGME 溶液 0.14 g、PGME 0.10 g、及び PGMEA 4.42 g をスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0274] [実施例 1-1]

実施例 A で得られた前記式 (A-1) に相当するオルガノシロキサンポリマーを含む溶液(ポリマー濃度 25.15 質量%) 10.24 g、架橋触媒としてトリフェニルスルホニウムナイトレート 1 質量% PGME 溶液 2.57 g、及び PGME 7.19 g をスクリー管内に加えて混合し、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0275] [実施例 1-2]

実施例 B で得られた前記式 (A-2) に相当するオルガノシロキサンポリマーを含む溶液(ポリマー濃度 32.28 質量%) 7.97 g、架橋触媒としてトリフェニルスルホニウムナイトレート 1 質量% PGME 溶液 2.57 g、及び PGME 9.45 g をスクリー管内に加えて混合し、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0276] [実施例 1-3]

実施例 C で得られた前記式 (A-3) に相当するオルガノシロキサンポリマーを含む溶液(ポリマー濃度 27.26 質量%) 9.44 g、架橋触媒としてトリフェニルスルホニウムナイトレート 1 質量% PGME 溶液 2.57 g、PGME 7.98 g をスクリー管内に加えて混合し、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0277] [6] 膜の除去性（膜減少率）の確認

[実施例 2-1 ~ 2-3]

実施例 1-1 乃至実施例 1-3 で得られた剥離剤組成物を、4 cm 角にカットしたシリコンウエハー上に最終的な膜厚を 500 nm としてスピコートし、190℃で1分間加熱し、ウエハー上に膜を形成した。膜が形成されたウエハーは必要な数だけ作製した。

[0278] [比較例 2-1]

比較例 1-1 で得られた剥離剤組成物を、4 cm 角にカットしたシリコンウエハー上に最終的な膜厚を 500 nm としてスピコートし、250℃で5分間加熱し、ウエハー上に膜を形成した。膜が形成されたウエハーは必要な数だけ作製した。

[0279] 実施例 2-1 乃至実施例 2-3、及び比較例 2-1 で得られた各膜の膜厚を測定した（浸漬前の膜厚）。そして、各膜を、基板（ウエハー）ごと、調製例 2 で得られた洗浄剤組成物 7 mL に5分間浸漬し、エアガンで乾燥した後、各膜の膜厚を再度測定した（浸漬後の膜厚）。

また、洗浄剤組成物の代わりに、OK73シンナー（成分はプロピレングリコールモノメチルエーテル70%、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30%）（東京応化工業（株）製）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）をそれぞれ用いた以外は同様の作業を行い、膜厚を測定した。

浸漬による膜減少率（%）を、下記式によって算出した。

$$\text{膜減少率（\%）} = [1 - \{ \text{浸漬後の膜厚（nm）} / \text{浸漬前の膜厚（nm）} \}] \times 100$$

結果を表 1 に示す。

[0280]

[表1]

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2-1
剥離剤組成物	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1-1
洗浄剤組成物	100 %	100 %	100 %	<5 %
OK73シンナー	<5 %	<5 %	<5 %	<5 %
NMP	<5 %	<5 %	<5 %	<5 %

[0281] 表1に示される通り、比較例2-1で得られた膜は、洗浄剤組成物に浸漬した場合、OK73シンナーに浸漬した場合、NMPに浸漬した場合のいずれにおいても膜減少率は5%未満であった。これは、比較例2-1で得られた膜は、洗浄剤組成物、OK73シンナー、NMPのいずれにも良好に溶解しなかったことを意味する。実施例2-1乃至実施例2-3で得られた各膜については、各種溶媒に浸漬した場合の膜減少率が5%以下であったが、洗浄剤組成物に浸漬した場合の膜減少率は100%であった。すなわち、実施例2-1乃至実施例2-3で得られた膜は、各種溶媒によって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することができた。

[0282] [7] 積層体の製造と光照射による剥離性の確認

[実施例3-1]

実施例1-1で得られた剥離剤組成物を、キャリア側の基板として100mmのガラスウエハー（EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ700 μ m）に、最終的に得られる積層体中の膜厚が500nmとなるようにスピコートし、支持基板であるガラスウエハー上に剥離剤塗布層を形成した。

一方、調製例1で得られた接着剤組成物を、デバイス側の基板として100mmのシリコンウエハー（厚さ775 μ m）に、最終的に得られる積層体中の膜厚が65 μ mとなるようにスピコートし、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、無荷重にて行った。

レーザー照射装置を用いて、波長308nmのレーザーを、固定した積層体のガラスウエハー側から剥離層に照射し、剥離が生じた最も低い照射量を最適照射量とした。そして、最適照射量にて波長308nmのレーザーを固定した積層体のガラスウエハー側から剥離層全面に照射し、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、剥離可とした。結果を表2に示した。なお、括弧内の数値は最適照射量である。

[0283] [実施例3-2～3-3]

実施例1-1で得られた剥離剤組成物の代わりに、実施例1-2～1-3で得られた剥離剤組成物をそれぞれ用いた以外は、実施例3-1と同様の方法で積層体を製造し、剥離可否を確認した。

[0284] [比較例3-1]

実施例1-1で得られた剥離剤組成物の代わりに、比較例1-1で得られた剥離剤組成物を用いた以外は、実施例3-1と同様の方法で積層体を製造し、剥離可否を確認した。

[0285] [表2]

	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	比較例 3-1
剥離剤組成物	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1-1
レーザー 剥離可否	可 (250mJ/cm ²)	可 (250mJ/cm ²)	可 (250mJ/cm ²)	可 (300mJ/cm ²)

[0286] 表2に示される通り、特定化合物を含む剥離剤組成物を用いて得られた膜を剥離層として備える積層体の半導体基板と支持基板とを、剥離層に光を照射することによって分離した場合も、アリル重合体を含む剥離剤組成物を用いた場合と同様に、良好な剥離性を確認した。

産業上の利用可能性

[0287] 本発明によれば、本発明の積層体は、支持基板と半導体基板との分離の際

に容易に分離することができ、かつ半導体基板を洗浄する際に洗浄剤組成物によって光照射後の剥離層を溶解できるため、加工された半導体基板の製造に有用である。

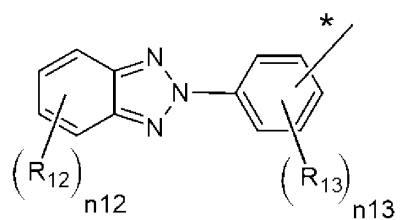
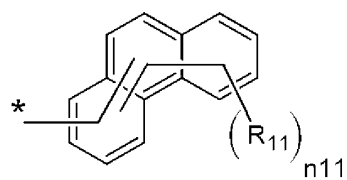
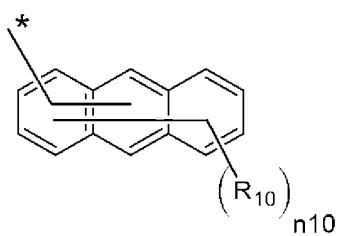
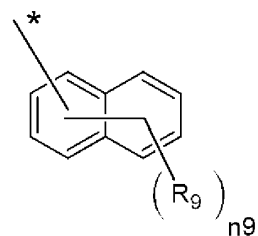
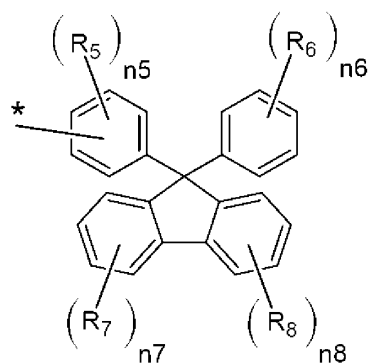
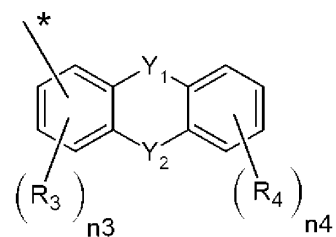
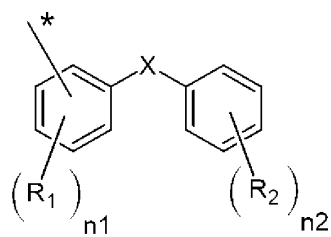
符号の説明

- [0288] 1 半導体基板
 2 接着層
 3 剥離層
 4 支持基板

請求の範囲

- [請求項1] 半導体基板と、
光透過性の支持基板と、
前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着層と剥離層とを有し、
前記支持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体であって、
前記剥離層が、剥離剤組成物から形成される層であり、
前記剥離剤組成物が、前記光を吸収する構造であり、前記光を吸収することによって前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされやすくなることに寄与し、かつ π 電子共役系を構成する2つ以上の芳香族環を有する第1構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する、積層体。
- [請求項2] 前記第1構造が、ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、9, 9-ジフェニル-9H-フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナンスレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、及びフェニルベンゾトリアゾール構造からなる群から選択される構造を有する、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記第1構造が、下記式(1)～(7)のいずれかで表される構造である、請求項1又は2に記載の積層体。

[化1]



(式 (1) ~ (7) 中、 $R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ独立して、ハロゲン

原子又は1価の基を表す。

Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{31}-$ (R_{31} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-N=N-$ を表す。

Y_1 は、単結合、又は $-CO-$ を表す。 Y_1 が単結合のとき、 Y_2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NR_{32}-$ (R_{32} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)を表す。 Y_1 が $-CO-$ のとき、 Y_2 は、 $-CO-$ を表す。

n_1 は、0～4の整数である。

n_2 は、0～5の整数である。

n_3 は、0～3の整数である。

n_4 は、0～4の整数である。

n_5 は、0～4の整数である。

n_6 は、0～5の整数である。

n_7 は、0～4の整数である。

n_8 は、0～4の整数である。

n_9 は、0～7の整数である。

n_{10} は、0～9の整数である。

n_{11} は、0～9の整数である。

n_{12} は、0～4の整数である。

n_{13} は、0～4の整数である。

*は、結合手を表す。

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

[請求項4] 前記第1構造が、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する、請求項1～3のいずれかに記載の積層体。

[請求項5] 前記第2構造が、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q単位)、

$R_{101}R_{102}R_{103}SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、
 $R_{104}R_{105}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）、及び
 $R_{106}SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）（ $R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立して、Siに結合する、水素原子若しくは1価の基を表す、又はSiと前記第1構造とを結合させている単結合若しくは連結基を表す。）からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～4のいずれかに記載の積層体。

[請求項6] 前記第1構造が、前記M単位、前記D単位、及び前記T単位のいずれかのSiと、単結合若しくは連結基を介して結合している、請求項5に記載の積層体。

[請求項7] 前記第1構造が、前記M単位、前記D単位、及び前記T単位のいずれかのSiと、連結基を介して結合しており、

前記連結基が、炭素数1～10のアルキレン基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2以上の組み合わせからなる群から選択される、請求項6に記載の積層体。

[請求項8] 前記接着層が、シロキサン構造を有する化合物を含有する接着剤組成物から形成される層である、請求項1～7のいずれかに記載の積層体。

[請求項9] 前記接着剤組成物が、硬化する成分（A）を含有する、請求項8に記載の積層体。

[請求項10] 前記成分（A）が、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分である、請求項9に記載の積層体。

[請求項11] 前記成分（A）が、
 ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、
 Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、
 白金族金属系触媒（A2）と、

を含有する、請求項 9 又は 10 に記載の積層体。

[請求項12] 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、接着層と剥離層とを有する積層体であり、かつ前記支持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体の前記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、

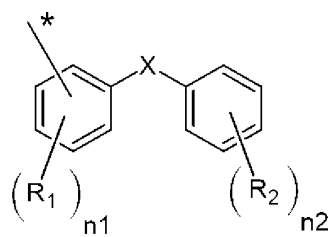
前記光を吸収する構造であり、前記光を吸収することによって前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされやすくなることに寄与し、かつ π 電子共役系を構成する2つ以上の芳香族環を有する第1構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する、剥離剤組成物。

[請求項13] 前記第1構造が、ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、9, 9-ジフェニル-9H-フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナンスレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、及びフェニルベンゾトリアゾール構造からなる群から選択される構造を有する、請求項12に記載の剥離剤組成物。

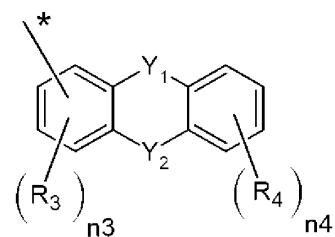
[請求項14] ベンゾフェノン構造、ジフェニルアミン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造、アゾベンゼン構造、ジベンゾフラン構造、フルオレノン構造、カルバゾール構造、アントラキノン構造、9, 9-ジフェニル-9H-フルオレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナンスレン構造、アクリジン構造、ピレン構造、及びフェニルベンゾトリアゾール構造からなる群から選択される構造を有する第1構造と、第2構造としてのシロキサン構造とを有する化合物を含有する、剥離剤組成物。

[請求項15] 前記第1構造が、下記式(1)～(7)のいずれかで表される構造である、請求項12～14のいずれかに記載の剥離剤組成物。

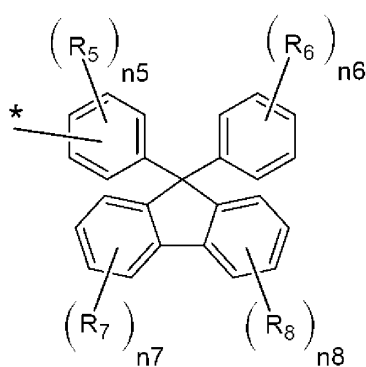
[化2]



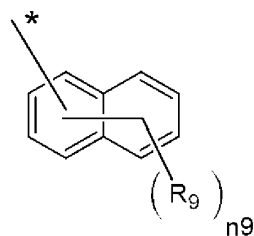
(1)



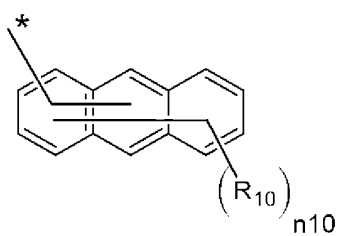
(2)



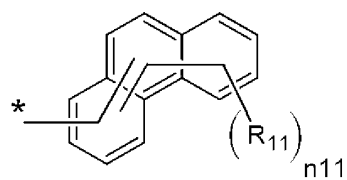
(3)



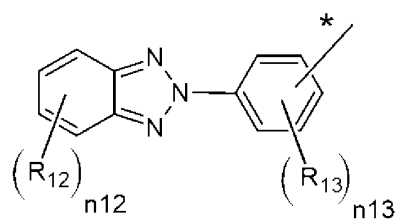
(4)



(5)



(6)



(7)

(式 (1) ~ (7) 中、 $R_1 \sim R_{13}$ は、それぞれ独立して、ハロゲン

原子又は1価の基を表す。

Xは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_{31}-$ (R_{31} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-N=N-$ を表す。

Y_1 は、単結合、又は $-CO-$ を表す。 Y_1 が単結合のとき、 Y_2 は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、又は $-NR_{32}-$ (R_{32} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表す。)を表す。 Y_1 が $-CO-$ のとき、 Y_2 は、 $-CO-$ を表す。

n_1 は、0～4の整数である。

n_2 は、0～5の整数である。

n_3 は、0～3の整数である。

n_4 は、0～4の整数である。

n_5 は、0～4の整数である。

n_6 は、0～5の整数である。

n_7 は、0～4の整数である。

n_8 は、0～4の整数である。

n_9 は、0～7の整数である。

n_{10} は、0～9の整数である。

n_{11} は、0～9の整数である。

n_{12} は、0～4の整数である。

n_{13} は、0～4の整数である。

*は、結合手を表す。

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

[請求項16] 前記第1構造が、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する、請求項12～15のいずれかに記載の剥離剤組成物。

[請求項17] 前記第2構造が、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q単位)、

$R_{101}R_{102}R_{103}SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $R_{104}R_{105}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）、及び $R_{106}SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）（ $R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立して、Siに結合する、水素原子若しくは1価の基を表す、又はSiと前記第1構造とを結合させている単結合若しくは連結基を表す。）からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項12～16のいずれかに記載の剥離剤組成物。

[請求項18] 前記第2構造が、前記M単位、前記D単位、及び前記T単位のいずれかのSiと、単結合又は連結基を介して結合している、請求項17に記載の剥離剤組成物。

[請求項19] 前記第2構造が、前記M単位、前記D単位、及び前記T単位のいずれかのSiと、連結基を介して結合しており、

前記連結基が、炭素数1～10のアルキレン基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2以上の組み合わせからなる群から選択される、請求項18に記載の剥離剤組成物。

[請求項20] 加工された半導体基板の製造方法であって、

請求項1～11のいずれかに記載の積層体の前記半導体基板が加工される第1工程と、

前記第1工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第2工程と、

分離された前記半導体基板が、洗浄剤組成物で洗浄される第3工程と

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

[請求項21] 前記第2工程が、前記剥離層に対して光が照射される工程を含む、請求項20に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項22] 前記洗浄剤組成物が、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物である、請求項20又は21に記載の加工された半導体基板

の製造方法。

[請求項23] 前記第四級アンモニウム塩が、含ハロゲン第四級アンモニウム塩である、請求項22に記載の加工された半導体基板の製造方法。

[請求項24] 前記含ハロゲン第四級アンモニウム塩が、含フッ素第四級アンモニウム塩である、請求項23に記載の加工された半導体基板の製造方法。

。