

明 細 書

発明の名称：

積層体、積層体の製造方法、及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、積層体の製造方法、及び積層体を用いた半導体装置の製造方法に関する。より詳しくは、半導体素子をレーザー転写により実装する際に好適に用いられるレーザー吸収性仮接着層を含む積層体、レーザー転写後の半導体素子の被着体である粘着層を含む積層体、積層体の製造方法、及び積層体を用いて半導体素子を実装する半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に半導体装置に組み込まれる半導体素子は、回路基板などにフリップチップボンダーなどを使用したピックアンドプレイス法で移載・実装される。近年では半導体装置の高性能化、小型化が進んでおり、それに伴い、半導体装置内に組み込まれる半導体素子も、小型化、薄型化され、また、実装される数が増えてきている。

[0003] また、近年、ガリウム－ヒ素やインジウム－リンのなどのⅢ－Ⅴ族の化合物半導体チップを用いたデバイスについて、デバイス駆動時に発生する熱が課題となっていることから、放熱性向上のため、シリコン基板など放熱性の異なる基板にチップを直接接合させ、デバイスの放熱を促し駆動性を上げる検討がなされている（特許文献１）。また、シリコンフォトニクスでは、Ⅲ－Ⅴ族の化合物半導体レーザーチップを、光導波路の形成されたＳＯＩ（Silicon On Insulator）ウエハに直接接合させ、集積化による小型化と低コスト化を実現しようとしている（特許文献２、非特許文献１、２、３）。

[0004] このような中、一度で多数の半導体素子进行处理するための技術として、スタンプ法を用いたチップの移載、実装方法も実施されている。この手法によれば、シリコン系ゴム素材や、ポリジメチルシロキサン樹脂などの粘着性

樹脂からなるパターンシートをスタンプヘッドに搭載することで、一度に多量の半導体素子を移載・実装することが可能である（特許文献3、4、非特許文献2、3）。

[0005] 一方で、このような粘着性樹脂は半導体素子の移載・実装技術以外にも、基板同士の貼り合わせなどに粘着層としても用いられている。例えば、パワー半導体の分野では、デバイス基板の薄膜化処理時の基板の反り、割れを防ぐために、サポート基板を貼り合わせた上で工程を通過させる。この際、鎖長の異なるシロキサンを構造中に有するポリイミド共重合体を粘着層として用いてサポート基板を貼り合わせることで、パワー半導体の製造時に必須のイオン注入などの高温処理の工程時にボイドの発生を抑制でき、さらに処理後は溶媒で簡便に除去できることが開示されている（特許文献5）。また、シロキサンを構造中に有するポリイミド共重合体に架橋剤を添加することで、耐薬品性を改善し、TAB（Tape Automated Bonding）用銅張基板などとして使用できることも開示されている（特許文献6）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特開2006-108556号公報
特許文献2：日本国特表2017-500735号公報
特許文献3：日本国特開2015-140372号公報
特許文献4：日本国特開2020-129638号公報
特許文献5：国際公開第2016/021646号
特許文献6：日本国特開平10-226778号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Alexander W. Fang et al., Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser, OPTICS EXPRESS, 2006, Vol.14, No.20, p9203
非特許文献2：Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circu

its realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803

非特許文献3: LUO et al., Wafer-scale dies-transfer bonding technology for hybrid III/V-on-silicon photonic integrated circuit, IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 2016, Vol.22, No.6, 8200612

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1および2の技術において、半導体素子と放熱用の基板は直接接合させるため、接合には高い温度と圧力をかける必要がある。このため、高温接合が可能なフリップチップ（以下、「FC」とも称する。）ボンダーによる半導体素子の1つずつの移載・実装（移載・実装速度：0.1～1個/秒）が必要であり、移載・実装に多くの時間を要するという課題があった。また、非特許文献1、2において、高温接合はウエハー括で実施しており、工程短縮化を図っているものの、半導体素子を1つずつ移載・実装することは必要である。非特許文献1、2ではいずれもエピタキシャル成長薄膜結晶を転写させたいが、該薄膜結晶が脆く搬送中に破損してしまうという課題がある。そのため、基材とともに搬送し、その後基材を剥離するという工程が必要である。
- [0009] 一方で、特許文献3および4並びに非特許文献2の技術では、一度に多くの半導体素子を移載・実装可能であるが、スタンプの大きさがウエハサイズに依存するため、同時転写の半導体素子数に限界があった。また、回路基板のデザインに沿ったスタンプを都度作成する必要があり、不良チップも同時に移載してしまうなどの課題があった。スタンプヘッドに使用する樹脂の耐熱性が不十分であるため、直接接合のような高温での実装が必要な技術には適用できないという課題もあった。
- [0010] また、特許文献5および6に提示されるポリイミド共重合体は、耐熱性が高いものの基板や銅箔と接着した上でのプロセス通過性に特化しているため

、接着性が非常に高く、半導体素子のような微小なデバイスの移載の用途に適用しようとした場合、移載自体が困難であること、移載後のチップ表面に接着剤に起因する残渣が多いことなど、適用が困難であった。

[0011] つまり、半導体チップのFCボンダー実装におけるプロセス時間が長いこと、および、薄膜半導体チップの移載・実装時に破損することが課題であり、その両者を両立できないこともさらなる課題である。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、レーザー透過性基板1上に、レーザー吸収性仮接着層1、保護層1、および半導体層1が、この順に積層された積層体1と、支持基板2上に粘着層が積層された積層体2とを用いて、レーザーリフトオフ（LLO）技術により半導体装置を製造することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

[0013] 上記課題を解決するため、本発明は、次の（1）～（14）を特徴とする。

（1） レーザー透過性基板1上に、レーザー吸収性仮接着層1、保護層1、および半導体層1、がこの順に積層された積層体。

（2） 前記半導体層1が化合物半導体である、上記（1）に記載の積層体。

（3） 前記化合物半導体が、AlGaInAs、InGaAs、InP、InGaAsP、AlAs、InAs、GaAs、AlN、AlP、GaN、InNまたはSiCである、上記（2）に記載の積層体。

（4） 前記保護層1が、酸化膜および窒化膜の少なくとも一方である、上記（1）～（3）のいずれか1に記載の積層体。

（5） 前記保護層1がSiO₂を含む、上記（4）に記載の積層体。

（6） レーザー透過性基板1上に、レーザー吸収性仮接着層1、保護層1、および半導体層1が、この順に積層された積層体1と、支持基板2上に粘着層が積層された積層体2とを用いて、前記積層体1の、前記半導体層1側の表面と、前記積層体2の、前記粘着

層側の表面とを対向させる工程（I）と、

前記積層体 1 の、前記半導体層 1 側の表面とは反対の表面側から、前記レーザー透過性基板 1 を透過させながら、レーザーを前記レーザー吸収性仮接着層 1 に照射して、前記保護層 1 と前記半導体層 1 とが積層した構造体を前記積層体 2 へ転写して、前記支持基板 2 上に、前記粘着層、前記半導体層 1 及び前記保護層 1 がこの順に積層された積層体 3 を形成する工程（II）とを、

この順で有する、積層体の製造方法。

（7）前記工程（II）において、

前記構造体 1 が、前記レーザー吸収性仮接着層 1 と前記保護層 1 と前記半導体層 1 が積層した構造体 2 であり、

前記積層体 3 が、前記支持基板 2 上に、前記粘着層、前記半導体層 1、前記保護層 1 及び前記レーザー吸収性仮接着層 1 がこの順に積層された積層体 4 である、

前記（6）に記載の積層体の製造方法。

（8） さらに、前記積層体 3 の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（III）を有する、上記（6）に記載の積層体の製造方法。

（9） さらに、前記積層体 4 の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（III'）を有する、上記（7）に記載の積層体の製造方法。

（10） 前記工程（III）において、前記積層体 3 の前記半導体層 1 または前記保護層 1 をマスクとして、前記積層体 3 の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（III-A）を有する、上記（8）に記載の積層体の製造方法。

（11） 前記工程（III'）において、前記積層体 4 の前記半導体層 1、前記保護層 1 または前記レーザー吸収性仮接着層 1 をマスクとして、前記積層体 4 の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う

工程（ⅠⅠⅠ'－A）を有する、上記（９）に記載の積層体の製造方法。

（１２） 前記積層体３から前記保護層１を除去する工程（ⅠⅤ）をさらに有する、上記（６）、（８）又は（１０）に記載の積層体の製造方法。

（１３） 前記積層体４から前記レーザー吸収性仮接着層１および前記前記保護層１を除去する工程（ⅠⅤ'）をさらに有する、上記（７）、（９）又は（１１）に記載の積層体の製造方法。

（１４） 上記（１２）に記載の積層体の製造方法により得られた前記積層体の、前記半導体層１側の表面と、回路基板の回路が形成された表面を対向させ、熱圧着によって前記積層体の前記半導体層１と前記回路基板を接合する工程（Ⅴ）を含む、

半導体装置の製造方法。

（１５） 前記積層体の前記半導体層１と前記回路基板を接合した構造体から、粘着層付き支持基板２を除去する工程（ⅤⅠ）を、前記工程（Ⅴ）の後に含む、上記（１４）に記載の半導体装置の製造方法。

（１６） 前記半導体装置はシリコンフォトニクス半導体装置である、上記（１４）に記載の半導体装置の製造方法。

（１７） 支持基板２、粘着層、半導体層１、及び保護層１がこの順に積層され、

前記粘着層がパターン化された形状を有する積層体。

発明の効果

[0014] 本発明の積層体及び半導体装置の製造方法では、レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）技術を用いるため、従来よりも短時間で半導体装置を製造しうる。また、製造時に半導体層を保護層で保護することにより、半導体層の破損を防止しうる。

[0015] 本発明の積層体によれば、レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）技術を用いたエピタキシャル成長結晶膜の半導体チップの転写を、半導体チップのダメージなく、幅広い加工マージン、すなわち幅広い加工条件で実施することができ、量産に貢献しうる。また、従来技術とは異なり、エピタキシャル成長結晶

の下地基材なしでの転写も可能であるため、転写後の基材の除去が不要であるとともに、高価な基材の再利用が可能となる。また、1チップ当たりの実装時間が大幅に短くなり、F C実装をする場合と比較して、実装装置の必要台数が大幅に少なくなるメリットがある。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1A]図1 Aは、積層体1の一例を示す概略断面図である。
- [図1B]図1 Bは、積層体1の一例を示す概略断面図である。
- [図1C]図1 Cは、積層体1の一例を示す概略断面図である。
- [図2A]図2 Aは、積層体2の一例を示す概略断面図である。
- [図2B]図2 Bは、積層体2の一例を示す概略断面図である。
- [図3A]図3 Aは、レーザー転写による積層体3の製造の一例を示す、積層体1および積層体3の一例を示す概略断面図である。
- [図3B]図3 Bは、レーザー転写による積層体4の製造の一例を示す、積層体1および積層体4の一例を示す概略断面図である。
- [図4A]図4 Aは、パターン化し、積層体3から保護層1を除去した状態の一例を示す概略断面図である。
- [図4B]図4 Bは、パターン化し、積層体3から保護層1を除去した状態の一例を示す概略断面図である。
- [図5]図5は、半導体層1の回路基板への転写の一例を示す、概略断面図である。
- [図6A]図6 Aは、T e r h e r構造を有する積層体0”の製造過程の一例を示す概略断面図である。
- [図6B]図6 Bは、T e r h e r構造を有する積層体0”の製造過程の一例を示す概略断面図である。
- [図6C]図6 Cは、T e r h e r構造を有する積層体0”の製造過程の一例を示す概略断面図である。
- [図6D]図6 Dは、T e r h e r構造を有する積層体0”の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6E]図6Eは、T e r h e r構造を有する積層体0”の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6F]図6Fは、T e r h e r構造を有する積層体0”からの積層体1’の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6G]図6Gは、T e r h e r構造を有する積層体0”からの積層体1’の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図7A]図7Aは、T e r h e r構造を有する積層体0からの積層体1の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図7B]図7Bは、T e r h e r構造を有する積層体0からの積層体1の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図8A]図8Aは、積層体4の一例を示す概略断面図である。

[図8B]図8Bは、積層体4からレーザー吸収性仮接着層1を除去した状態の一例を示す概略断面図である。

[図9A]図9Aは、粘着層のパターニングを実施した積層体3の一例を示す概略断面図である。

[図9B]図9Bは、粘着層のパターニングを実施した積層体3の一例を示す概略断面図である。

[図10A]図10Aは、工程(VI)における、支持基板2を除去する過程の一例を示す概略断面図である。

[図10B]図10Bは、工程(VI)における、支持基板2を除去する過程の一例を示す概略断面図である。

[図10C]図10Cは、工程(VI)における、支持基板2を除去する過程の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。数値範囲の「～」は、その前後の数値を含む範囲であり、例えば、「0～100」は、0以上であり、かつ、100以下である範囲を意味する。

[0018] 本実施形態に係る積層体の製造方法は、

レーザー透過性基板 1 上に、レーザー吸収性仮接着層 1、保護層 1、および半導体層 1 が、この順に積層された積層体 1 と、

支持基板 2 上に粘着層が積層された積層体 2 とを用いて、

上記積層体 1 の、上記半導体層 1 側の表面と、上記積層体 2 の、上記粘着層側の表面とを対向させる工程 (I) と、

上記積層体 1 の、上記半導体層 1 側の表面とは反対の表面側から、上記レーザー透過性基板 1 を透過させながら、レーザーを上記レーザー吸収性仮接着層 1 に照射して、上記保護層 1 と上記半導体層 1 とが積層した構造体を上記積層体 2 へ転写して、前記支持基板 2 上に、前記粘着層、前記半導体層 1 及び前記保護層 1 がこの順に積層された積層体 3 を形成する工程 (II) とを、

この順で有する。

[0019] 以下に本実施形態の積層体の各構成要素について説明する。

[0020] [積層体 1]

まず、例えば図 1 A に示されるような、レーザー透過性基板 1 (符号 1 1) 上に、レーザー吸収性仮接着層 1 (符号 1 2)、保護層 1 (符号 1 3)、および半導体層 1 (符号 1 4)、がこの順に積層された積層体 1 (符号 1 0) について、説明する。

[0021] (レーザー透過性基板 1)

初めに、積層体 1 が含むレーザー透過性基板 1 について説明する。

レーザー透過性基板 1 は、248 nm、266 nm および 355 nm の少なくとも 1 つの波長における吸光度が 0.1 以下である基板であることが好ましい。このような吸光度を有する基板としては、石英、サファイヤ、アルカリガラス、無アルカリガラス、ほうけい酸ガラス等の無機基板が挙げられる。無機基板を用いる場合の基板の厚みは上記の吸光度を損なわない範囲で選択することができ、0.1 mm ~ 5.0 mm が好ましい。基板強度の観点から基板の厚みは 0.3 mm 以上がより好ましく、基板の取り扱い、例えば

質量や装置の基板厚み制限の観点から、基板の厚みは2.0 mm以下がより好ましい。

[0022] またレーザー透過性基板1には、PETやアラミド、ポリエステル、ポリプロピレン、シクロオレフィンなどの有機基板を用いることも可能である。有機基板を用いる場合の基板の厚みは、上記の吸光度を損なわない範囲で選択することができ、0.05 mm～3.0 mmが好ましい。基板の取り扱いの観点から基板の厚みは0.1 mm以上がより好ましく、レーザー照射時の光散乱を抑制できることから基板の厚みは1.0 mm以下がより好ましい。

[0023] (レーザー吸収性仮接着層1)

次に、積層体1が含むレーザー吸収性仮接着層1について説明する。

レーザー吸収性仮接着層1は、レーザーに対して吸収性を有する樹脂膜であり、かつその樹脂膜の表面に物品を保持できる接着性を有する樹脂膜である。レーザー吸収性仮接着層1のレーザー吸収性は、紫外線吸収剤や色素などの添加剤、レーザー吸収性を有する樹脂等を含有することで付与できる。レーザー吸収性仮接着層1における物品を保持する接着性は、接着(adhesive)性を有する樹脂を含有させることで付与でき、レーザー吸収性を有する樹脂や成分に併せて付与してもよいし、接着性に特化した樹脂や成分を添加しても構わない。また、レーザー吸収性仮接着層1には、柔軟性や屈曲性を上げる成分、架橋剤、添加剤、硬化促進剤、シラン化合物等が含まれていてもよい。レーザー吸収性仮接着層1はさらに溶剤を含む溶液状の樹脂組成物を製膜することで形成されるものでもよい。

[0024] レーザー吸収性仮接着層1は、248 nm、266 nmおよび355 nmの少なくとも1つの波長における膜厚1.0 μm換算時の吸光度が、0.4以上、6.0以下であることが好ましい。上記吸光度が0.4以上であることで、上記工程(11)において、レーザー透過性基板1側からレーザー吸収性仮接着層1側にレーザーを照射して半導体素子に対向基板に転写する(レーザーリフトオフ(LLO)とも称する。)際に、照射したレーザーをレーザー吸収性仮接着層1で集中的に吸収し、半導体素子を効率的に転写する

ことができる。レーザーをレーザー吸収性仮接着層 1 とレーザー透過性基板 1 との界面付近で特に吸収することができ、さらに低エネルギーのレーザー照射で転写が可能となるため、上記吸光度は 0.6 以上であることがより好ましい。また、材料設計の観点から上記吸光度が 6.0 以下であることが好ましく、5.0 以下であることがより好ましく、汎用性のある樹脂を使用できることから、さらに好ましくは 4.0 以下である。

[0025] レーザー吸収性仮接着層 1 の厚みは、LLO における転写性の観点から、 $1.0\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $3.0\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましい。レーザー吸収性仮接着層 1 が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の厚みであると、レーザーがレーザー吸収性仮接着層 1 ですべて吸収され、保護層 1 や半導体層 1 がレーザーで直接アブレーションを受けて損傷することを防止することができる。レーザー吸収性仮接着層 1 が $15\ \mu\text{m}$ 以下の厚みであると、レーザー照射により発生した力が半導体層 1 に十分に伝わり、レーザー転写の収率が向上する。レーザー吸収性仮接着層 1 の厚みが $3.0\ \mu\text{m}$ 以上であれば、レーザー照射による過大な衝撃をレーザー吸収性仮接着層 1 が吸収し、半導体層 1 の損傷を防ぐことができる。また、レーザー吸収性仮接着層 1 の厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以下であれば、位置精度よく半導体層 1 を転写することが可能となる。

レーザー吸収性仮接着層 1 の厚みは、この層を含む積層体を切断し、断面を走査型電子顕微鏡で観察することで測定できる。

[0026] レーザー吸収性仮接着層 1 に含有される樹脂としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体などのポリイミド系樹脂や、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アラミド樹脂、ポリシロキサン、ポリイミドシロキサンなどが挙げられるが、この限りではない。

耐熱性の観点から、レーザー吸収性仮接着層 1 中、質量基準で、上記樹脂が 10～100% 含有されることが好ましい。

またレーザー吸収性仮接着層 1 に接着性を付与する目的でアクリル樹脂、ポリシロキサン、ポリイミドシロキサンを含むことが好ましい。

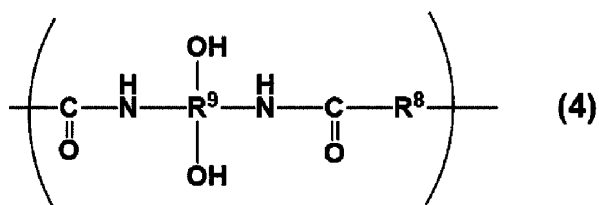
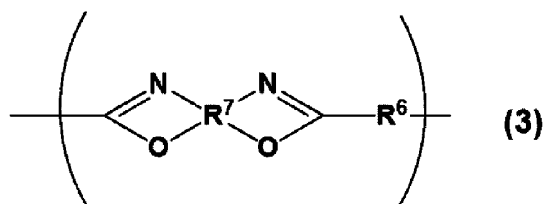
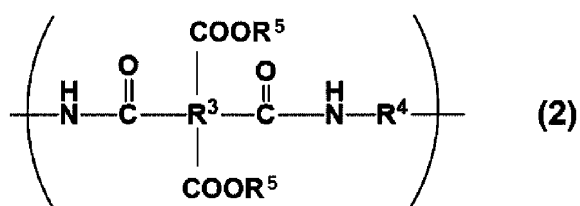
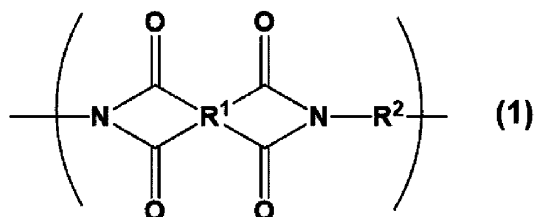
[0027] また、これらの樹脂は構造中に共役構造を有していることが好ましい。上記樹脂が共役構造を有することで、レーザー吸収性仮接着層1における248 nm、266 nmおよび355 nmの少なくとも1つの波長における膜厚1.0 μ m換算時の吸光度を、0.4以上、6.0以下の範囲に調整することができる。共役構造を有する構造としては、芳香族構造が挙げられ、中でも、ビフェニル、イミド、ベンゾオキサゾール、およびベンゾフェノンの少なくとも1つの構造を有していることが好ましい。上記の吸光度は、レーザー吸収性仮接着層1が含有する樹脂において、全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の60モル%以上を、共役構造を有するモノマー残基とすることで達成できる。これらの樹脂は、レーザー吸収性仮接着層1中に1種類のみが含有されてもよいし、複数種類が含有されてもよい。

[0028] レーザー吸収性仮接着層1に含有される樹脂は、レーザー照射時の耐熱性の観点から、下記式(1)の構造を有するポリイミド、下記式(2)の構造を有するポリイミド前駆体、下記式(3)の構造を有するポリベンゾオキサゾール、下記式(4)の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上の構造を有する樹脂(X)を含有することが好ましい。

仮接着性の観点から、レーザー吸収性仮接着層1中、質量基準で、樹脂(X)が10~100%含有されることが好ましい。本明細書において「仮接着」とは、レーザー吸収性仮接着層1の表面に、レーザー吸収性仮接着層1の有する接着性をもって物品を一時的に保持する状態を指す。この際、保持した物品は後述するレーザー照射に代表されるような剥離方法を用いて、最終的にレーザー吸収性仮接着層1の表面から脱離することができることを特徴とする。

[0029]

[化1]



[0030] 上記式(1)～式(4)中、 R^1 、 R^3 、 R^7 および R^9 はそれぞれ独立に炭素数6～40の4価の有機基を表し、 R^2 、 R^4 、 R^6 および R^8 はそれぞれ独立に炭素数2～40の2価の有機基を表す。 R^5 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。

[0031] ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールは、主鎖構造内にイミド環またはオキサゾール環の環状構造を有する樹脂である。またそれらの前駆体であるポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体は、脱水閉環する

ことでイミド環またはベンゾオキサゾール環構造を形成する樹脂である。上記式(1)～式(4)からなる群より選択される1種類以上に示される構造が繰り返し単位として、樹脂(X)1分子中に10～100,000個含まれることが好ましい。この範囲であれば、レーザー吸収性仮接着層1を適切な膜厚で塗布することができる。

[0032] ポリイミドは、テトラカルボン酸や対応するテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどと、ジアミンや対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンなどを反応させることにより得ることができ、テトラカルボン酸残基とジアミン残基を有することが好ましい。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるポリイミド前駆体の1つであるポリアミド酸を、加熱処理により脱水閉環することで得ることができる。この加熱処理時には、m-キシレンなどの水と共沸する溶媒を加えることもできる。あるいは、カルボン酸無水物やジシクロヘキシルカルボジイミドなどの脱水縮合剤やトリエチルアミンなどの塩基などの閉環触媒を加えて、化学熱処理により脱水閉環することで得ることもできる。または、弱酸性のカルボン酸化合物を加えて、100℃以下の低温で加熱処理により脱水閉環することで得ることもできる。

[0033] ポリベンゾオキサゾールは、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸や対応するジカルボン酸クロリド、ジカルボン酸活性エステルなどを反応させて得ることができ、ジカルボン酸残基とビスアミノフェノール残基を有することが好ましい。例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を反応させて得られるポリベンゾオキサゾール前駆体の1つであるポリヒドロキシアミドを、加熱処理により脱水閉環することで得ることができる。あるいは、無水リン酸、塩基、カルボジイミド化合物などを加えて、化学処理により脱水閉環することで得ることができる。

[0034] 上記式(1)および式(2)中、 R^1 および $R^3(COOR^5)_2$ はテトラカルボン酸残基を表すことが好ましい。 R^1 または $R^3(COOR^5)_2$ を構成するテトラカルボン酸残基の例としては、ピロメリット酸、3,3',4,4

’-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3’, 4, 4’-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテルなどの芳香族テトラカルボン酸残基や、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸残基などを挙げることができる。また、これら2種以上のテトラカルボン酸残基を含有していてもよい。テトラカルボン酸残基としては、吸光度の観点から芳香族を有するものが好ましい。

[0035] 上記式(1)および式(2)中、 R^2 および R^4 はジアミン誘導体残基を表すことが好ましい。 R^2 および R^4 を構成するジアミン誘導体残基の例としては、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのヒドロキシル基含有ジアミン残基、3-スルホン酸-4, 4’-ジアミノジフェニルエーテルなどのスルホン酸基含有ジアミン残基、ジメルカプトフェニレンジアミンなどのチオール基含有ジアミン残基、3, 4’-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4’-ジアミノジフェニルスルホン、p-フェニレンジアミン、2, 2’-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4’-ジアミノビフェニルなどの芳香族ジアミン残基や、これらの芳香環の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどの脂環式ジアミン残基などを挙げることができ、これら2種以上のジアミン残基を組み合わせる含有させてもよい。吸光度の観点から、レーザー吸収性仮接着層1において、芳香族ジアミン残基はジアミン残基全体の30モル%以上であることが好ましい。

[0036] 上記式(2)中、 R^5 は水素原子または炭素数1~20の1価の有機基を表す。炭素数1~20の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、

オクチル基、ドデシル基、フェニル基などを表し、重合用の原料の入手のしやすさから、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0037] 上記式(3)および式(4)中、 R^6 および R^8 はジカルボン酸残基、トリカルボン酸残基またはテトラカルボン酸残基を表すことが好ましい。

ジカルボン酸残基の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸などの残基が挙げられる。トリカルボン酸残基の例としては、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸などの残基が挙げられる。テトラカルボン酸残基の例は、 R^1 および R^3 ($COOR^5$)₂の例としてあげたテトラカルボン酸残基の例と同様である。これらを2種以上用いてもよい。

[0038] 上記式(3)および式(4)中、 R^7 および R^9 (OH)₂はビスアミノフェノール誘導体残基を表すことが好ましい。ビスアミノフェノール誘導体残基の具体的な例としては、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等の残基が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらの化合物は、1種類のみ又は2種以上を組み合わせる含有させてもよい。

[0039] また、式(1)～式(4)で表される樹脂の末端を、酸性基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、またはモノカルボン酸により封止することで、主鎖末端に酸性基を有する樹脂を得ることができる。

[0040] このようなモノアミンの好ましい例としては、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

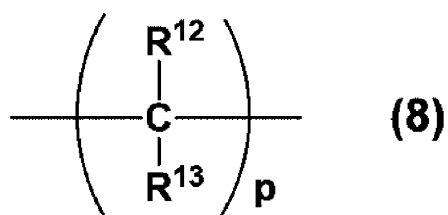
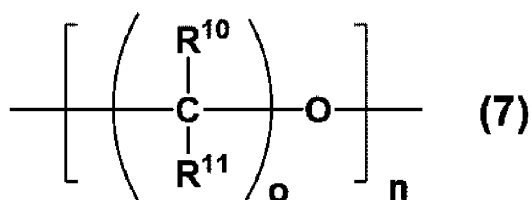
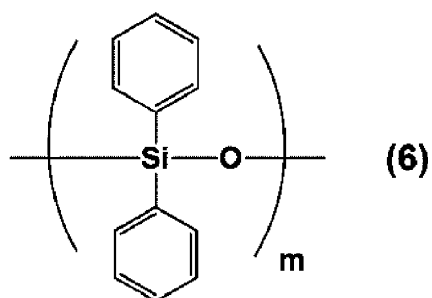
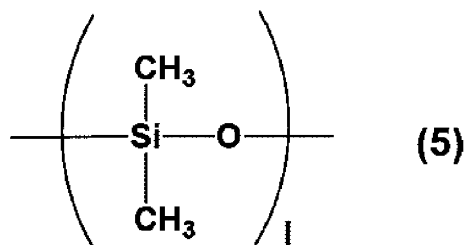
また、このような酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸の好ましい例と

しては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物などの公知のものが挙げられる。また反応性末端として、二炭酸ジ-tert-ブチルなども好ましく用いられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0041] 前述の樹脂(X)は、式(5)で表されるジメチルシロキサン構造、式(6)で表されるジフェニルシロキサン構造、式(7)で表されるアルキレングリコール構造および式(8)で表されるアルキレン構造からなる群より選択されるいずれか1種類以上の構造を有することが、好ましい。これらの柔軟性を有する構造を有することで、仮接着性の発現が期待できる。

[0042]

[化2]



[0043] 上記式(5)～式(8)中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に4～40の整数を表す。 p は10～40の整数を表す。 o は1～16の整数を表す。

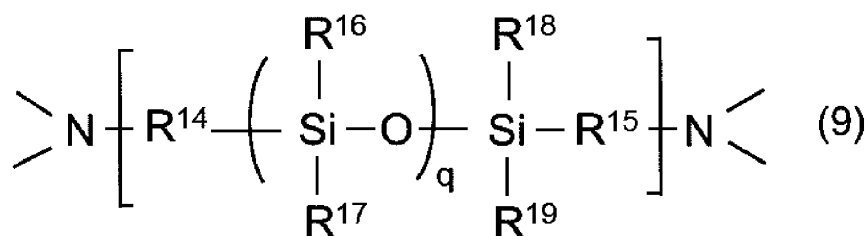
。

[0044] 上記式（５）～式（８）で表される構造からなる群より選択されるいずれか１種類以上の構造を樹脂（Ｘ）の構造中に有することにより、レーザー吸収性仮接着層１の柔軟性と接着強度が向上する効果がある。R¹⁰～R¹³は、R⁵の説明と同様である。

[0045] 上記式（５）、式（６）、式（７）、および式（８）で表される構造からなる群より選択されるいずれか１種類以上の構造として具体的には、脂肪族ジアミン残基として、ジェファーマン（登録商標）KH-511、ジェファーマン（登録商標）ED-600、ジェファーマン（登録商標）ED-900、ポリオキシプロピレンジアミンのD-400、D-2000（ハンツマン・ジャパン株式会社製）などのポリエチレンオキサイド基を含有するジアミン残基；エラスマー（登録商標）250P、エラスマー（登録商標）1000P、ポレア（登録商標）SL100A（クミアイ化学工業株式会社製）などのポリアルキレンオキサイド基を有するジアミン残基；プロピルアミン末端のシロキサンジアミンである、LP-7100、KF-8010、KF-8012、X22-161A（信越化学工業株式会社製）などのシロキサンジアミン残基が挙げられる。また、これら２種以上のジアミン残基を組み合わせ用いてもよい。

[0046] さらに、上記樹脂（Ｘ）がポリイミドシロキサンであることがより好ましい。ポリイミドシロキサンは、ポリイミドの繰り返し構造中にシロキサン構造を有する樹脂であり、樹脂（Ｘ）のポリイミドシロキサンは、特に、構造中に式（９）で表されるシロキサンジアミン残基を有することが好ましい。

[0047] [化3]



[0048] 上記式（９）中、qは１～５０までの自然数である。R¹⁴およびR¹⁵は、

それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R¹⁶～R¹⁹は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。

[0049] 上記式(9)で示されるシロキサンジアミン残基としては、以下のジアミンに由来するものが挙げられる。具体的には、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェノキシシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノフェニル)ポリジフェノキシシロキサンなどの残基が挙げられる。上記シロキサンジアミンの残基は1種類のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。ポリイミドシロキサンは接着強度が高く、かつポリイミド由来の吸光度の高さが特徴であり、特に355nmなどにおける吸光度を高くできる。

[0050] 本実施形態の積層体1において、レーザー吸収性仮接着層1が含有する樹脂のうち、少なくとも1種類の樹脂の1%質量減少温度が、300℃以上であることが好ましく、レーザー吸収性仮接着層1が含有する全ての樹脂の1%質量減少温度が、300℃以上であることがより好ましい。本明細書において、1%質量減少温度とは、該樹脂を250℃で30分加熱処理したもののについて、熱重量分析(TGA)を用い、窒素下で、100℃で5分保持した後、10℃/分で昇温した際、100℃における質量を100%と定義し、1%分の質量が減少した温度を1%質量減少温度と定義する。樹脂がすでに熱処理済みのものについても、さらに250℃で30分間熱処理をしたものから確認することができる。1%質量減少温度が300℃以上であることによって、レーザー照射時に発生する熱による、レーザー吸収性仮接着層1全体の劣化を抑制できる。これにより、劣化したレーザー吸収性仮接着層1が飛び散ってデバイス等を汚損することを防ぐことができる。このようなレーザー吸収性仮接着層1の飛び散りで生じる破片を以降「デブリ」と呼ぶ。

[0051] 1%質量減少温度を300℃以上とするには、その樹脂が熱安定性の高い成分を有することが好ましい。具体的な熱安定性の高い成分としては、芳香

環などの剛直な成分、柔軟構造の中でも比較的熱安定性の高いシロキサン、またはそれらの組み合わせたものなどが挙げられる。レーザー吸収性仮接着層1が含有する樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の50%以上が上述の熱安定性の高いモノマー残基であることで、1%質量減少温度を300℃以上とすることができる。樹脂の汎用性の観点から、1%質量減少温度は600℃以下であることが好ましい。

[0052] また、紫外線吸収剤や色素などの添加剤をレーザー吸収性仮接着層1に含有させることでも、上記の吸光度を達成することが可能である。レーザー吸収性仮接着層1に含有される添加剤の例としては、Tinuvin（登録商標）PS等（BASFジャパン株式会社製）、DAINSORB（登録商標）T-0、DAINSORB（登録商標）T-7等（大和化成株式会社製）などの紫外線吸収剤、Solvent Yellow 93等（東京化成工業株式会社製）などの色素などが挙げられる。

[0053] これら添加剤は、上記レーザー吸収性仮接着層1中に1種類のみが含有されていてもよく、複数種類が含有されてもよい。吸光度を上記範囲にするための上記添加剤の含有量は、レーザー吸収性仮接着層1全体の100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、積層体を形成する前のワニス状態における安定性の観点から、70質量部以下が好ましい。

[0054] 上記レーザー吸収性仮接着層1は、後述する隣接するフォトレジストまたは保護層1との界面の接着強度が0.02N/cm以上、0.3N/cm以下であることが好ましい。ここで挙げる接着強度とは、積層体1から、フォトレジスト、保護層1と半導体層1とが積層した構造体を取り除き、露出した上記レーザー吸収性仮接着層1の表面とポリイミドフィルムの90°ピール試験から得られる値を示す。積層体1がフォトレジストを含有しない場合は、積層体1から、保護層1と半導体層1とが積層した構造体を取り除き、上述の90°ピール試験から得られる値を示す。

具体的な測定方法は、上記レーザー吸収性仮接着層1に1cm×9cmにカットしたポリイミドフィルムであるカプトン（登録商標）100EN（東

レ・デュポン株式会社製)を真空ラミネーターにて0.1 MPa、25℃の条件で圧着し、圧着したポリイミドフィルムを上記レーザー吸収性仮接着層1に対して垂直方向に2 mm/秒の一定速度にて引張試験機で引きはがし試験を行うものである。

[0055] 上記接着強度が0.02 N/cm以上であることで、保護層1と半導体層1とが積層した構造体をレーザー吸収性仮接着層1上に安定して保持することができる。また、上記接着強度が0.3 N/cm以下であることで、低いエネルギーのレーザー照射で保護層1と半導体層1とが積層した構造体を後述の積層体2に転写することができる。さらに好ましくは上記接着強度が0.2 N/cm以下であり、このとき、該転写時のレーザー照射エネルギーをさらに抑制でき、半導体素子の破損リスクを低減できる。

[0056] 上記レーザー吸収性仮接着層1の接着強度を上記の範囲とするには、レーザー吸収性仮接着層1に柔軟性や屈曲性を上げる成分が含有されることが好ましい。柔軟性や屈曲性を上げる成分を導入することでガラス転移温度が下がり、接着強度を上げることができる。柔軟性や屈曲性を上げる成分としては、アルキレン基、シロキサンなどの脂肪族やシランに由来する柔軟構造；アルキレングリコールや、ビフェニルエーテルなどのエーテル基に由来する柔軟構造；脂環式構造、オレフィンなどの屈曲構造などが挙げられる。レーザー吸収性仮接着層1に含有される樹脂を構成する全てのモノマー残基100モル%に対して、これらの柔軟性を付与する構造を有するモノマー残基を20モル%以上含有していることで、上記接着強度を0.02 N/cm以上とすることができ、該モノマー残基を70モル%以下とすることで、接着強度を0.3 N/cm以下とすることができる。

[0057] 一方で、接着強度が0.3 N/cmを超えるレーザー吸収性仮接着層1については、架橋剤の添加によって、構造の一部を架橋させてレーザー吸収性仮接着層1の表面を硬質化させ、上述の範囲に接着強度を下げるができる。さらにレーザー吸収性仮接着層1の表面が架橋されて強固になることによって、レーザー吸収性仮接着層1の凝集破壊を抑制することができる。こ

れにより、フォトリソストまたは保護層 1 表面からレーザー吸収性仮接着層 1 が剥離した際に、フォトリソストまたは保護層 1 表面にレーザー吸収性仮接着層 1 の残渣が付着することを抑制することができる。このように接着層や後述する粘着層の残渣が接着対象物質の表面に残る場合、その残渣を以降「糊残り」と呼ぶ。

[0058] レーザー吸収性仮接着層 1 が有してもよい架橋剤の例としては、アルコキシメチル基またはメチロール基を有する化合物が挙げられ、例えば、N I K A L A C（登録商標）、MW-100LM（株式会社三和ケミカル製）が挙げられる。

[0059] また、架橋剤としてはエポキシ基を有する化合物も好ましく、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコン、ダイマー酸変性エポキシ樹脂などを挙げることができるが、本実施形態で用いる架橋剤はこれらに限定されない。具体的には、J E R（登録商標）871（三菱ケミカル株式会社製）、ショウフリー（登録商標）P E T G（株式会社レゾナック）などが挙げられる。

[0060] 架橋剤は、レーザー吸収性仮接着層 1 に 1 種類のみが含有されてもよく、2 種類以上含有されてもよい。架橋剤は、レーザー吸収性仮接着層 1 の 100 質量部中に、1～30 質量部含有されることが好ましい。

また、レーザー吸収性仮接着層 1 の 100 質量部中に、架橋剤が好ましくは 1 質量部以上含有されることで、糊残りを低減することができる。さらに好ましくはレーザー吸収性仮接着層 1 の 100 質量部中に、架橋剤が 5 質量部以上含有されることで、高い糊残り抑制効果が得られる。また、架橋剤は、レーザー吸収性仮接着層 1 の 100 質量部中に、好ましくは 30 質量部以下含有される。この範囲であればレーザー吸収性仮接着層 1 に一定の柔軟性が保たれる。また積層体を形成する前のワニスの状態における保存安定性の観点より、架橋剤は、レーザー吸収性仮接着層 1 の 100 質量部中に、より

好ましくは20質量部以下含有される。

[0061] また、レーザー吸収性仮接着層1が架橋剤を有する場合、架橋剤による硬化を促進させる目的で、レーザー吸収性仮接着層1は硬化促進剤を含有することもできる。硬化促進剤としては、イミダゾール類、第3級アミン類またはその塩、有機ボロン塩化合物などが挙げられ、なかでもイミダゾール類が好ましい。イミダゾール類の具体例としては、イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物などが挙げられる。また、好ましい市販のイミダゾール類としては、キュアゾール（登録商標）2E4MZ、キュアゾール（登録商標）2E4MZ-CN（四国化成工業株式会社製）などが挙げられる。

[0062] 硬化促進剤の好ましい含有量は、架橋剤の100質量部に対して、0.1質量部以上、5.0質量部以下である。この範囲にあることで、十分な架橋促進効果が得られる。また積層体1を形成する前のワニスの状態における安定性を保持できる観点からさらに好ましくは、架橋剤の100質量部に対して、硬化促進剤の含有量は0.5質量部以上、2.0質量部以下である。

[0063] また、レーザー吸収性仮接着層1は、必要に応じて、さらにシラン化合物を含有することができる。シラン化合物を含有することにより、レーザー吸収性仮接着層1とレーザー透過性基板1の密着性を調整することができる。これにより、レーザー未照射部分のレーザー吸収性仮接着層1が、レーザー透過性基板1から剥離することを防ぐことができる。シラン化合物の具体例としては、N-フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシランなどを挙げることができる。上記シラン化合物の含有量は、レーザー吸収性仮接着層1の100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、15質量部以下である。

[0064] さらに、レーザー吸収性仮接着層 1 は、必要に応じて、成膜時のレーザー透過性基板 1 との塗れ性を向上させ、均一な膜厚のレーザー吸収性仮接着層 1 を形成する目的で界面活性剤を含有してもよい。

[0065] ((レーザー吸収層 1、仮接着層 2))

また、後述の半導体層 1 の破損を防ぐ効果がより高まることから、レーザー吸収性仮接着層 1 は、レーザー吸収層 1 と、仮接着層 2 を含む 2 層以上の構造とすることが好ましい。この際、レーザー吸収層 1 は接着性を有さないことが好ましい。このとき、例えば図 1 B に示すように、少なくとも、積層体 1 (符号 100) は、レーザー透過性基板 1 (符号 11) 上に、レーザー吸収層 1 (符号 17) 及び仮接着層 2 (符号 16) を含むレーザー吸収性仮接着層 1 (符号 12)、保護層 1 (符号 13) 並びに半導体層 1 (符号 14) がこの順に積層されたものである。

[0066] レーザー吸収層 1 の厚みは、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下である。

仮接着層 2 の厚みは、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。仮接着層 2 の厚みが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることで保護層 1 を安定に接着することができ、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることで半導体素子をレーザー転写する際のエネルギーを低くすることができる。レーザー吸収層 1 と仮接着層 2 の合計の膜厚は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

レーザー吸収層 1 および仮接着層 2 の厚みは、これらの層を含む積層体を切断し、断面を走査型電子顕微鏡で観察することで測定できる。

[0067] レーザー吸収層 1 は、無機膜または有機膜である。レーザー吸収層 1 は、 $248\ \text{nm}$ 、 $266\ \text{nm}$ および $355\ \text{nm}$ の少なくとも 1 つの波長における膜厚 $1.0\ \mu\text{m}$ 換算時の吸光度が 0.4 以上、 6.0 以下であることが好ましい。上記吸光度が 0.4 以上であることで、上記工程 (11) において、

レーザー透過性基板 1 側からレーザー吸収層 1 側にレーザーを照射して、半導体層 1 を対向基板に転写する際に、照射したレーザーをレーザー吸収層 1 で集中的に吸収し、半導体層 1 を効率的に転写することができる。レーザーをレーザー吸収層 1 の特に最表面付近で吸収することができ、さらに低エネルギーのレーザー照射で転写が可能となるため、上記吸光度は 0.6 以上であることがより好ましい。また、材料設計の観点から上記吸光度が 6.0 以下であることが好ましく、汎用性のある無機膜、もしくは、有機膜を使用できることから、さらに好ましくは 5.0 以下である。

[0068] レーザー吸収層 1 に含有される有機膜としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アラミド樹脂などを好適に用いることができる。これらは仮接着層 2 にも含まれてよい。

[0069] レーザー吸収層 1 に含有される無機膜としては、例えば、金属、金属化合物およびカーボンからなる群より選択される 1 種類以上の無機物を好適に用いることができる。

[0070] 金属として好ましいものは金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、チタン、クロム及びこれらの合金から選ばれた少なくとも 1 つである。合金としては銀錫が好ましい。

金属化合物とは、金属原子を含む化合物を指し、例えば、金属酸化物、金属窒化物であり得る。

なお、カーボンとは炭素の同素体も含まれ得る概念であり、例えば、ダイヤモンド、フラーレン、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ等であり得る。

このような無機物の例示としては、これに限定されるものではないが、金、白金、パラジウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、カルシウム、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンテル、ビスマス、アンチモン、鉛、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、

チタン、クロム、錫及びこれらの合金等の金属、 SiO_2 、 SiN 、 Si_3N_4 、 TiN 等の金属化合物、およびカーボンからなる群より選ばれる1種類以上の無機物が挙げられる。

[0071] 上記有機膜が共役構造を有することで、レーザー吸収層1の、248nm、266nmおよび355nmの少なくとも1つの波長における膜厚1.0 μm 換算時の吸光度を0.4以上、6.0以下の範囲に調整することができる。共役構造を有する構造としては、芳香族構造が挙げられ、中でも、ビフェニル、イミド、ベンゾオキサゾール、およびベンゾフェノンの少なくとも1つの構造を有していることが好ましい。レーザー吸収層1に含有される樹脂の全てのモノマー残基100モル%に対して、モノマー残基の60モル%以上を、共役構造を有するモノマー残基とすることで、上記の吸光度の範囲に調整できる。これらの樹脂は、レーザー吸収層1中に1種類のみが含有されてもよいし、複数種類が含有されてもよい。

[0072] また、紫外線吸収剤や色素などの添加剤を含有させることでも、上記の吸光度を達成することが可能である。レーザー吸収層1に含有される、添加剤の例としては、Tinuvin（登録商標）477、Tinuvin（登録商標）479、（BASFジャパン株式会社製）、Tinuvin（登録商標）400、DAINSORB（登録商標、大和化成株式会社製）などの紫外線吸収剤、Violet 36（東京化成工業株式会社製）などの色素などが挙げられる。

[0073] これら添加剤は、レーザー吸収層1中に1種類のみが含有されていてもよく、複数種類が含有されていてもよい。吸光度を上記範囲にするための添加剤の含有量は、レーザー吸収層1の100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、また、積層体を形成する前のワニスの状態における安定性の観点から、50質量部以下が好ましい。

[0074] また、レーザー吸収層1は、必要に応じて、さらにシラン化合物を含有することができる。シラン化合物を含有することにより、レーザー吸収層1とレーザー透過性基板1の密着性を調整することができる。これにより、レー

ザー未照射部分のレーザー吸収層 1 が、レーザー透過性基板 1 から剥離することを防ぐことができる。シラン化合物の具体例として、レーザー吸収性仮接着層 1 に含有できるとして例示したシラン化合物が挙げられ、同等の含有量が好ましい。

[0075] また、レーザー吸収層 1 は、必要に応じて、成膜時のレーザー透過性基板 1 との塗れ性を向上させ、均一な膜厚のレーザー吸収層 1 を形成する目的で界面活性剤を含有してもよい。レーザー吸収層 1 は、粘着 (pressure sensitive adhesive) 性を有さないことが好ましく、レーザー吸収層 1 が工程 (I I) の L L O 後に半導体層 1 等とともに支持基板 2 側へ移動した場合には、支持基板 2 から容易に除去できることが好ましい。

[0076] 仮接着層 2 は、上で定義したレーザー吸収性仮接着層 1 と同じ組成及び物性を有する層であっても、レーザー吸収性能を持たない層であっても、後述の粘着層と同じ組成及び物性を有する層であってもよい。仮接着層 2 が樹脂 (X) を含む場合、樹脂 (X) は上述の式 (9) の構造を含有することが好ましい。粘着層をパターン化する工程 (I I I) において、粘着層を一部除去する際に、仮接着層 2 を粘着層と同時に除去する観点から、仮接着層 2 は後述の粘着層と同じ組成及び物性を有する層であることが好ましい。

[0077] (半導体層 1)

次に、積層体 1 が含有する半導体層 1 について説明する。

半導体層 1 は、エピタキシャル成長結晶膜を含むことが好ましい。エピタキシャル成長結晶膜は、化合物半導体、特に I I I - V 族の化合物半導体からなることが好ましい。エピタキシャル成長結晶膜として、 $AlGaInAs$ 、 $InGaAs$ 、 InP 、 $InGaAsP$ 、 $AlAs$ 、 $InAs$ 、 $GaAs$ 、 AlN 、 AlP 、 GaN 、 InN 、 SiC 、 $AlGaS$ などの化合物半導体からなることが好ましく挙げられる。これらのエピタキシャル成長結晶膜を用いた半導体素子は、1 種類の化合物半導体のみを含有しても、2 種類以上の化合物半導体を含有してもよいし、さらに異なる種類の半導体が積層されているものや、半導体基材、電極材料、サファイヤ基板やガラス基板、

配線などが積層されているものであってもよい。半導体層 1 の大きさは、最大の一辺が $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $5.0\ \text{mm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.0\ \text{mm}$ 以下である。エピタキシャル成長結晶膜の厚みは、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。エピタキシャル成長結晶膜の厚みが $0.005\ \mu\text{m}$ を下回るとであると転写時の破損のリスクがあり、 $10\ \mu\text{m}$ を上回るとエピタキシャル成長結晶膜の形成に膨大な時間を費やし、現実的ではない。エピタキシャル成長結晶膜の大きさは、例えば、非特許文献 2 (Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803) に記載の方法で調整しうる。

[0078] (フォトレジスト)

次に、積層体 1 が含有してもよいフォトレジストについて説明する。積層体 1 は、レーザー吸収性仮接着層 1 および保護層 1 の間に、フォトレジストを有していることが好ましい。この場合、例えば、図 1 C に示すように、積層体 1 (符号 100) は、レーザー透過性基板 1 (符号 11) 上に、レーザー吸収性仮接着層 1 (符号 12)、フォトレジスト層 (符号 54)、保護層 1 (符号 13) 及び半導体層 1 (符号 14) が積層されたものである。

フォトレジストとは、感光性を有し、画像様露光・現像によりパターンニングを行って表面に画像層を形成することができる物質で、感光剤と樹脂を含有する。ポジ型でもネガ型でも適用可能である。非特許文献 2 (Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803) では、フォトレジストをウエハとエピタキシャル成長結晶膜を中空で保持するための「Tether」として使用する記載がある。本実施形態においても、フォトレジストを Tether として適用する。また、本フォトレジストは保護層 1 そのものとしても使用することができる。

[0079] (保護層 1)

次に、積層体 1 が含有する保護層 1 について説明する。

保護層 1 とは、半導体層 1 を保護するために、半導体層 1 に隣接して形成される層である。半導体ウエハ上に、エピタキシャル成長結晶膜を含んでもよい半導体層 1 を形成し、その後、保護層 1 を形成する。保護層 1 は、有機膜であっても、無機膜であってもよい。有機膜としては、例えば、前述のフォトレジストや可溶性ポリイミド系樹脂などが挙げられ、フォトレジストであることが、簡便に積層体 1 を形成するために好ましく、さらに、前述の *Tether* としても活用できるため好ましい。無機膜としては、気相成長で形成した膜でも、塗布法で形成した膜であってもよい。無機膜として、シリコン、チタン、タングステン、酸化物、窒化物が、耐熱性の点から好ましい。保護層 1 は、成膜のしやすさの観点から酸化膜および窒化膜の少なくとも一方であることが好ましく、酸化ケイ素および窒素ケイ素の少なくとも 1 つを含む層であることが、後述する粘着層を一部除去する際の作業性の観点からさらに好ましく、二酸化ケイ素 (SiO_2) を含有することが特に好ましい。

[0080] 保護層 1 の厚みは、半導体層 1 の保護の観点から、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。保護層 1 の厚みが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることで、レーザー吸収性仮接着層 1 上に半導体層 1 を含む層を積層する際に半導体層 1 の破損を防ぐ効果が得やすくなる。さらに保護層 1 の厚みが $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることで、積層体 1 から積層体 2 へ半導体層 1 をレーザー転写する際に、半導体層 1 の破損を抑制する効果が高まる。また、保護層 1 の厚みは $5\ \mu\text{m}$ より薄いことが好ましく、特に保護層 1 が無機膜の場合において、膜形成に要する時間を短縮することができる。保護層 1 を無機膜として作製する場合は、CVD 技術等の公知の方法によって製造できる。

[0081] [積層体 1 の特徴]

また、本実施形態の積層体 1 に搭載される半導体層 1 の小片の数は、 $5\ \text{個}/\text{cm}^2 \sim 5\ \text{万個}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $5\ \text{個}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、さらに好ましくは $10\ \text{個}/\text{cm}^2$ 以上である。半導体層 1 の数を $5\ \text{個}/\text{cm}^2$ 以上にす

ることで、レーザー転写を利用することによるスループット向上の効果が大きくなる。またレーザーを半導体層1の小片ひとつひとつに正確に照射できることから、本実施形態の積層体1に搭載される半導体層1の小片の数は、5万個/cm²以下が好ましく、さらに好ましくは1万個/cm²以下である。

[0082] 本実施形態の積層体1は、レーザー透過性基板1上に、レーザー吸収性仮接着層1、保護層1、および半導体層1がこの順に積層されていれば、間に別の層を有していても構わない。積層体1は、レーザー吸収性仮接着層1と保護層1の間に、上述のフォトリソを有していることが好ましい。ただし、保護層1は半導体層1に隣接して形成され、かつ、レーザー透過性基板1および半導体層1は積層体1における最表面に位置する。

[0083] [積層体1の製造方法]

次に積層体1の製造方法について詳細に説明する。

上記積層体1は、レーザー透過性基板1の上に、レーザー吸収性仮接着層1を形成し、レーザー吸収性仮接着層1と前述した保護層1付き半導体層1を圧着することで形成することができる。

[0084] 積層体1の製造方法の一例を説明する。

レーザー透過性基板1上に、レーザー吸収性仮接着層1の材料成分を溶媒に溶解させたワニス塗布し、加熱硬化することでレーザー吸収性仮接着層1を作製する。このように、レーザー透過性基板1上に、レーザー吸収性仮接着層1を1層で有する積層体を、以降積層体 α と呼ぶ。レーザー吸収性仮接着層1を塗布法で作製する場合は、任意の塗布方法を選択することができ、スピンナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スリットダイコーティングなどの方法が挙げられる。塗布後のレーザー吸収性仮接着層1は、ホットプレート、乾燥オーブン、赤外線などを使用し、50℃～150℃の範囲で1分間～数10分乾燥させることが好ましい。さらにその後、必要に応じて、100℃～500℃の範囲で数分から数時間加熱硬化させる。この時のレーザー吸収性仮接着層1の膜厚は1.0μm以上30μm

m以下が好ましい。膜厚は、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計などで測定することができる。

レーザー吸収性仮接着層1がレーザー吸収層1と仮接着層2を含む場合、レーザー吸収層1の材料成分を溶媒に溶解させたワニスと、仮接着層2の材料成分を溶媒に溶解させたワニスを用いて、それぞれ、レーザー吸収性仮接着層1と同様の方法で、レーザー吸収層1および仮接着層2が製造できる。このようにレーザー透過性基板1上に、レーザー吸収層1と仮接着層2の2層からなるレーザー吸収性仮接着層1を有する積層体を、以降積層体 β と呼ぶ。

[0085] 保護層1付き半導体層1は、積層体 α 、 β 上のレーザー吸収性仮接着層1もしくは仮接着層2上にマウンターやフリップチップ実装機等で直接並べて積層することができるが、必要に応じて、真空ラミネーターやウエハボンダー、プレス機で圧着することもできる。

[0086] または、前述の非特許文献2 (Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803) の記載の通りの積層方法があり、この積層方法は以下の通りである。本積層方法について、図6A、図6B、図6C、図6D、図6E、図6F及び図6Gを用いて説明する。

半導体ウエハ(符号51)上に、犠牲層(符号52)、半導体層1(符号14)の順に形成し(図6A)、半導体層1(符号14)および犠牲層(符号52)を小片に分割後(図6B)、半導体層1(符号14)および犠牲層(符号52)からなる小片を覆うように、フォトレジスト層(符号54)を形成する(図6C)。この時、フォトレジスト層(符号54)は犠牲層を除去できるように一部パターニングを実施する(図6D)。その後、犠牲層(符号52)を薬液で除去し、フォトレジスト層(符号54)をThe t h e rとして、半導体層1(符号14)と半導体ウエハ(符号51)が中空(符号55)でつながったブリッジ構造体である積層体0”(符号501)を形成することができる(図6E)。その後、別途、作製しておいた、レーザー

透過性基板 1（符号 1 1）上にレーザー吸収性仮接着層 1（符号 1 2）が積層されてなる積層体 α （符号 5 0 2）のレーザー吸収性仮接着層 1（符号 1 2）側に、上記積層体 0''（符号 5 0 1）のフォトレジスト層（符号 5 4）側を圧着することで（図 6 F）、フォトレジスト層（符号 5 4）のブリッジ構造が破損し、フォトレジスト層（符号 5 4）のブリッジ構造と半導体ウエハ（符号 5 1）が分離し、積層体 α （符号 5 0 2）上に、フォトレジスト層（符号 5 4）、半導体層 1（符号 1 4）、がこの順に積層された積層体 1'（符号 1 0 1）を得ることができる（図 6 G）。なお、図 6 F 及び図 6 G で例示する工程において、積層体 α の代わりに積層体 β を用いることがある。この場合、積層体 β の仮接着層 2 側に上記積層体 0'' のフォトレジスト側を圧着することで、フォトレジストのブリッジ構造が破損分離し、積層体 β 上に、フォトレジスト、半導体層 1、がこの順に積層された積層体 1' が得られる。

[0087] 上述の積層体 0'' を得る工程で、半導体ウエハ（符号 5 1）上に、犠牲層（符号 5 2）、半導体層 1（符号 1 4）、保護層 1（符号 1 3）の順に形成し、半導体層 1（符号 1 4）、犠牲層（符号 5 2）および保護層 1（符号 1 3）を小片に分割後、半導体層 1（符号 1 4）、犠牲層（符号 5 2）および保護層 1（符号 1 3）からなる小片を覆うように、フォトレジスト層（符号 5 4）を形成する以外は上記と同様の手法により、図 7 A 及び図 7 B に示すように、本発明の積層体 1 を得る前段階のブリッジ構造である積層体 0（符号 5 0 3）を作成することができる（図 7 A）。そして積層体 0'' の代わりに積層体 0（符号 5 0 3）を用いて積層体 α （符号 5 0 2）のレーザー吸収性仮接着層 1（符号 1 2）側に、上記ブリッジ構造体である積層体 0（符号 5 0 3）のフォトレジスト層（符号 5 4）側を圧着することで、フォトレジスト層（符号 5 4）のブリッジ構造が破損し、フォトレジスト層（符号 5 4）のブリッジ構造と半導体ウエハ（符号 5 1）が分離し、積層体 α （符号 5 0 2）上に、フォトレジスト層（符号 5 4）、保護層 1（符号 1 3）、半導体層 1（符号 1 4）、がこの順に積層された積層体 1（符号 1 0 0）を得る

ことができる（図7B）。

[0088] 後述する粘着層をパターンニングする際にドライエッチングを用いる場合は、保護層1はドライエッチングのマスクとして利用することができる。その場合、保護層1がフォトリソグレイドである、ドライエッチングレートの選択比が不足するため、保護層1は粘着層とのドライエッチング選択比がある無機膜を含むことが好ましい。上記無機膜は、エピタキシャル結晶成長膜を含む半導体層1の形成直後に形成することが好ましい。一方で、粘着層のパターンニングにウェットエッチングを使用する場合は、保護層1は上記の限りではない。

[0089] 保護層1付き半導体層1を積層する際の圧力は、レーザー吸収性仮接着層1の接着強度によって最適な値を選択することができ、0.05MPa～5.0MPaの範囲で選択される。半導体層1の破損を避け、半導体層1のレーザー吸収性仮接着層1への埋没を抑制できることから、上述の圧力は2.0MPa以下が好ましい。また、半導体層1を積層する際は、必要に応じて加熱しながら圧力をかけることも可能である。加熱をすることで、レーザー吸収性仮接着層1の柔軟性が上がり、より低圧で半導体素子を圧着することができるようになる。

[0090] また、積層体1にはあらかじめアライメントマークを付けることで、以降の操作での転写位置の調整が容易になる。

[0091] [積層体2]

次に、例えば図2Aに示されるような、支持基板2（符号21）上に粘着層（符号22）が積層された積層体2（符号200）について説明する。

[0092] （支持基板2）

まず、積層体2に含まれる支持基板2について説明する。支持基板2は、特に限定されないが、ガラス、石英、シリコンウエハー、サファイヤ基板、セラミックス基板、金属基板、半導体基板やセラミックス基板などの基板、さらにこれらの基板に回路の構成材料が配置された回路基板が用いられる。支持基板2の厚みは、基板の取り扱いの観点から0.3mm～5mmである。

ことが好ましい。

[0093] (粘着層)

次に、積層体 2 に含まれる粘着層について説明する。

粘着層は、熱硬化や、架橋剤や硬化剤が反応する硬化処理などを行った後も粘着性を有し、粘着層に保持された物品は可逆的に保持、脱離ができる。

[0094] 上記粘着層は、粘着性のある樹脂層である。該粘着層に含有されうる樹脂としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシシスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アラミド樹脂、シリコーン、ポリイミドシリコーン樹脂などで、ガラス転移温度が 100℃以下である樹脂が挙げられるが、この限りではない。

[0095] 粘着層は積層体 3 の形成時に半導体層 1 と粘着する。その後の半導体装置の製造時に、粘着層と半導体層 1 が粘着した状態で、半導体層 1 が回路基板に直接接合できる耐熱性、機械特性を、粘着層が保有していることが好ましい。耐熱性は 200℃以上であることが好ましく、250℃以上であることがより好ましい。上記耐熱性は、該粘着層を硬化した膜の 1%質量減少温度を意味する。機械特性を保有するとは、半導体層 1 を回路基板に高温で直接接合している際に、粘着層の溶融によるはみ出しが直接接合へ悪影響を及ぼさないことをいう。

[0096] また、粘着層の 200℃での弾性率は、好ましくは 0.1MPa 以上、より好ましくは 0.3MPa、さらに好ましくは 0.5MPa 以上である。粘着層と半導体層 1 が粘着した状態で、半導体層 1 の溶剤エッチング加工、フォトレジスト、もしくは、保護層 1 の除去を行う場合があるため、耐薬品性を持つことが好ましい。使用する溶剤は、エッチング溶剤であるフッ酸、バッファードフッ酸、塩酸、硫酸、塩化鉄、SC-2 (塩酸過酸化水素水溶液) などの酸や、レジスト溶剤、現像液 (2.38% TMAH)、SC-1 (アンモニア過酸化水素水溶液)、レジスト剥離溶剤などである。

[0097] 弾性率は、動的粘弾性 (DMA) 測定により算出でき、詳細は後述の実施

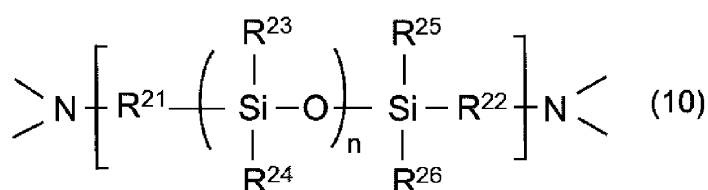
例の通りである。

[0098] 上記の特性から、粘着層はポリイミド系樹脂を含有することが好ましい。

ポリイミド系樹脂は、少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を有するポリイミド共重合体（A）を含有することが好ましい。該ジアミン残基が、式（10）で表され、好ましくはnが1以上100以下、より好ましくはnが1以上50以下の自然数である、ジアミン残基（A0）を有することが好ましい。該ポリイミド共重合体（A）中の全ジアミン残基100.0モル%において、ジアミン残基（A0）が50.0～95.0モル%含有されることが好ましい。

[0099] さらに、ポリイミド共重合体（A）はフェノール性水酸基を有するジアミン残基（A3）を有することが好ましく、該ポリイミド共重合体（A）中の全ジアミン残基100.0モル%に対し、ジアミン残基（A3）を1.0～30.0モル%含有することが好ましい。

[0100] [化4]



[0101] 式（10）中、R²¹およびR²²は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R²³～R²⁶は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。

[0102] ポリイミド共重合体（A）は、酸二無水物残基とジアミン残基を有し、これらを共重合することにより作製することができる。室温での粘着性を付与するために、ジアミン成分として、ジアミン残基（A0）を共重合させることにより作製することができる。また、ポリイミド共重合体（A）は、ジアミン残基（A0）を有するジアミンと、ジアミン残基（A3）を有するジアミンを用いて共重合させることにより作製してもよい。

- [0103] さらに、ジアミン残基（A0）に加えて、ジアミン残基（A3）を共重合することで、ポリイミド共重合体（A）を後述する架橋剤と架橋することができる。また、ジアミン残基（A3）の水酸基の水素結合の効果により、粘着層が加熱された際に、弾性率を一定に保つ効果がある。
- [0104] 粘着層を構成するポリイミド共重合体（A）において、全ジアミン残基100.0モル%中に、ジアミン残基（A0）を50.0～95.0モル%含有することが好ましい。ジアミン残基（A0）を50.0モル%以上含有することで、粘着層が良好な粘着性を示し、半導体層1を高い確率で粘着層へ積層することができる。ジアミン残基（A0）が全ジアミン残基100モル%に対して、95.0モル%以下であることで、粘着層の経時安定性が向上し、後述する積層体3の状態で保管した場合の半導体層1が位置ずれすることを低減できる。さらに好ましくは、全ジアミン残基100.0モル%中に、ジアミン残基（A0）を80.0～93.0モル%含有することが好ましい。80モル%以上であることによって、粘着層が良好な柔軟性を示し、後述する積層体1から半導体層1をレーザーで転写した際に、半導体層1を位置精度よく積層出来る。また、93モル%以下であることによって、直接接合などの熱や圧力のかかる工程を通過できる。
- [0105] また、本実施形態の粘着層を構成するポリイミド共重合体（A）は、フェノール性水酸基を有するジアミン残基（A3）を含むことが好ましい。ポリイミド共重合体（A）がジアミン残基（A3）を含むことで、ジアミン（A3）の水酸基が水素結合することで、高温時の弾性率を一定に保つことができ、直接接合の工程における粘着層のはみだしを抑制できる。また、架橋剤を添加した場合は、粘着層の表面の樹脂が架橋され、粘着層に積層した半導体層1が粘着層から離れる際に、粘着層の凝集破壊が低減され、半導体層1の表面の糊残りを防ぐことができる。この場合の糊残りは、半導体1が離れた後の、半導体層1の表面の粘着層の残留をいう。
- [0106] フェノール性水酸基を有するジアミン残基（A3）の好ましい含有量は、ポリイミド共重合体（A）中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して

1. 0モル～30.0モル%である。これによって、高温時の弾性率の安定化により半導体素子を安定に保持しながら、さらに架橋剤との架橋させた場合は糊残り抑制効果が向上する。

- [0107] フェノール性水酸基を有するジアミン残基(A3)のより好ましい含有量は、ポリイミド共重合体(A)中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して、5.0モル%～20.0モル%である。ポリイミド共重合体(A)が、ポリイミド共重合体(A)中の、全ジアミン残基100.0モル%に対して、フェノール性水酸基を有するジアミン残基(A3)を5.0モル%以上含有することで、膜表面の架橋が均一に進むため、糊残りがさらに抑制され、耐薬品性も向上する。また、ポリイミド共重合体(A)が、ポリイミド共重合体(A)中の、全ジアミン残基100.0モル%に対してジアミン残基(A3)を20.0モル%以下含有することで、半導体素子を安定して保持できる。
- [0108] フェノール性水酸基を有するジアミン残基(A3)の具体例としては、前述のレーザー吸収性仮接着層1の説明で示した式(3)および式(4)中、 R^7 および $R^9(OH)_2$ がビスアミノフェノール誘導体残基を表す場合の具体例として列挙した、ビスアミノフェノール誘導体残基などが挙げられる。
- [0109] さらにポリイミド共重合体(A)は、ジアミン残基(A0)およびフェノール性水酸基を有するジアミン残基(A3)以外のジアミン残基を有していてもよい。ジアミン残基(A0)およびフェノール性水酸基を有するジアミン残基(A3)以外のジアミン残基は、ポリイミド共重合体(A)中の、全ジアミン残基100.0モル%中、0.1モル%以上、40.0モル%以下で含有することが好ましい。
- [0110] ジアミン残基(A0)およびジアミン残基(A3)以外のジアミン残基の具体例としては、p-フェニレンジアミン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノ

フェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの残基などが挙げられる。ポリイミド共重合体(A)は、上記のジアミン残基(A0)およびジアミン残基(A3)以外のジアミン残基を1種類のみ含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

[0111] ポリイミド共重合体(A)は、酸二無水物残基を含み、好ましくは、芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基を含む。酸二無水物残基としては公知の酸二無水物の残基を含有することができる。芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基の具体例としては、先に記載した、前述のレーザー吸収性仮接着層1の説明で示した式(1)および式(2)中、 R^1 または $R^3(COOR^5)_2$ を構成するテトラカルボン酸残基の例などが挙げられる。ポリイミド共重合体(A)は、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基を1種類のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。

[0112] また、ポリイミド共重合体(A)の耐熱性を損なわない程度に、ポリイミド共重合体(A)は、脂肪族環を持つテトラカルボン酸二無水物の残基を含有することができる。脂肪族環を持つテトラカルボン酸二無水物の残基の具体例としては、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物の残基などが挙げられる。ポリイミド共重合体(A)は、上記テトラカルボン酸二無水物の残基を1種類のみ含有してもよく、2種以上を含有してもよい。

[0113] ポリイミド共重合体(A)の重量平均分子量は、粘着性の観点から、500~1000000が好ましい。この重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(以下、GPCと略記する場合がある。)法により測定しポリスチレン換算した値である。

[0114] ポリイミド共重合体(A)の分子量の調整は、合成に用いる酸二無水物成分およびジアミン成分を等モルにする、またはいずれかを過剰にすることにより行うことができる。酸二無水物成分またはジアミン成分のどちらかを過剰とし、ポリマー鎖末端を酸成分またはアミン成分などの末端封止剤で封止

することもできる。酸成分の末端封止剤としてはジカルボン酸またはその無水物が好ましく用いられ、アミン成分の末端封止剤としてはモノアミンが好ましく用いられる。このとき、酸成分またはアミン成分の末端封止剤を含めたテトラカルボン酸成分の酸当量とジアミン成分のアミン当量を等モルにすることが好ましい。

[0115] アミン成分の末端封止剤として使用できる、モノアミンは公知のものを用いることができ、その中でも、アニリン、アミノフェノールなどが好ましい。アミン成分の末端封止剤は、これらを2種以上用いてもよい。

[0116] また、酸成分の末端封止剤としては、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物などの酸無水物、3-カルボキシフェノールなどのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、フタル酸、マレイン酸などのジカルボン酸類の一方のカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールとの反応により得られる活性エステル化合物などが好ましい。酸成分の末端封止剤は、これらを2種以上用いてもよい。

[0117] ポリイミド共重合体（A）の酸二無水物成分／ジアミン成分のモル比は、樹脂組成物の粘度が塗工等において使用し易い範囲になるように、適宜調整することができ、100／100～100／95、あるいは100／100～95／100の範囲で酸二無水物成分／ジアミン成分のモル比を調整することが一般的である。ポリイミド共重合体（A）の酸二無水物成分／ジアミン成分のモル比を上記範囲外とすると、樹脂の分子量が低下し、形成した膜の機械的強度が低くなり、粘着力にムラがでる傾向にあるので、粘着力が安定する範囲でモル比を調整することが好ましい。

[0118] ポリイミド共重合体（A）は、加熱により閉環しポリイミド共重合体となるポリイミド前駆体であっても、加熱により閉環したポリイミド共重合体であっても、ポリイミド共重合体の一部が加熱により閉環したポリイミド前駆

体であってもよい。

- [0119] ポリイミド共重合体（A）を重合する方法には特に制限は無い。例えば、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を重合する時は、酸二無水物とジアミンを、溶媒中、0～100℃で1～100時間攪拌してポリアミド酸樹脂溶液を得る。ポリイミド樹脂が溶媒に可溶性となる場合には、ポリアミド酸を重合後、そのまま温度を120～300℃に上げて1～100時間攪拌し、ポリイミドに変換し、ポリイミド樹脂溶液を得る。この時、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンなどを反応溶液中に添加し、イミド化反応で出る水をこれら溶媒と共沸させて除去してもよい。
- [0120] 粘着層は、架橋剤を含有してもよい。架橋剤として、多官能アクリル、多官能エポキシ、多官能メチロール化合物、多官能スチレン化合物などが挙げられる。特に好ましい架橋剤として、ダイマー酸変性エポキシ樹脂が挙げられる。ダイマー酸変性エポキシ樹脂とは、ダイマー酸の末端がエポキシ化された構造で、柔軟な骨格を有する。そのため、ポリイミド共重合体（A）に含まれるフェノール性水酸基と架橋反応した場合も、粘着層の柔軟性を落とすことなく、耐薬品性や耐熱性を向上させることができるため好ましい。
- [0121] ダイマー酸変性エポキシ樹脂は、不飽和脂肪酸を二量化して得られる二塩基酸にグリシジル基を導入したものである。ダイマー酸変性エポキシ樹脂の例としては、例えばオレイン酸、エライジン酸、オクタデセン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、ミリストレイン酸、リノレン酸、イソオレイン酸、エイコセン酸、ドコセン酸、分岐オクタデセン酸、分岐ヘキサデセン酸、ウンデシレン酸等を挙げることができる。また、リノレン酸のダイマーにグリシジル基を導入したJER（登録商標）871、JER（登録商標）872（三菱ケミカル株式会社製）、ERISYSGS-120（CVC社製）などが挙げられるが、これに限定されない。
- [0122] 架橋剤の好ましい添加量は、ポリイミド共重合体（A）100質量部に対して、0.1～20質量部である。0.1質量部以上であることで、粘着層への耐薬品性を付与することができる。20質量部以下であることで、粘着

層の粘着性および柔軟性を適切に保つことができ、後述の積層体3および4の状態、半導体層1を安定して保持できる。

[0123] 粘着層は、ポリイミド共重合体(A)と架橋剤の硬化を促進するため、必要に応じて硬化促進剤を含有してもよい。

[0124] 硬化促進剤としては、イミダゾール類、第3級アミン類またはその塩、有機ボロン塩化合物などが挙げられ、なかでもイミダゾール類が好ましい。イミダゾール類の具体例としては、イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物などが挙げられる。また、好ましいイミダゾール類の市販品として、キュアゾール(登録商標)2E4MZ、キュアゾール(登録商標)2E4MZ-CN(四国化成工業株式会社製)などが挙げられる。

[0125] 硬化促進剤の好ましい添加量は、ポリイミド共重合体(A)100質量部に対して、0.1~5.0質量部である。硬化促進剤のさらに好ましい含有量は、ポリイミド共重合体(A)100質量部に対して、0.3~1.0質量部である。硬化促進剤の添加量がこの範囲にあることによって、十分な架橋促進効果が得られ、粘着層の安定性が向上する。

[0126] また粘着層は、イミド化促進剤を含有していてもよい。ポリイミド共重合体(A)がポリアミド酸樹脂の場合、イミド化促進剤により、低温、短時間の加熱でポリイミド樹脂に変換することができる。ポリアミド酸樹脂がポリイミド樹脂に変換されることで耐熱性が向上する。

[0127] イミド化促進剤の具体例としては、ピリジン、 β -ピコリン、キノリン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、トリエチルアミン、m-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-フェノールスルホン酸、p-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [0128] イミド化促進剤の含有量は、ポリイミド共重合体（A）100質量部に対して3質量部以上10質量部以下が好ましい。イミド化促進剤の含有量がこの範囲であれば、より低温の熱処理でもイミド化を完結させることができ、また熱処理後にイミド化促進剤が粘着層中に残留する量を極小化でき、揮発分の発生を抑制できる。イミド化促進剤は上記ポリイミド共重合体（A）の重合時に添加してもよく、重合後に添加してもよい。
- [0129] 粘着層は、紫外線吸収剤や色素を含有してもよい。これにより、後述する、基板剥離工程（V1）でレーザーを用いた基板の剥離が可能となる。粘着層に用いられる、紫外線吸収剤や色素の好ましい例は、前述のレーザー吸収性仮接着層1の説明と同様である。
- [0130] 支持基板2上に形成される粘着層の厚みは、1.0～30 μm が好ましい。粘着層の厚みが1.0 μm 以上であることで、後述するレーザー照射による半導体層1の転写工程において、転写した半導体層1を粘着層に積層させることができる。また粘着層の厚みが30 μm 以下であることで、粘着層の面内均一性のムラが低減され、半導体素子を均一に保持させることができる。粘着層の厚みのより好ましい範囲は、2.5～10 μm である。粘着層の厚みが2.5 μm 以上であることで、半導体層1のレーザー転写の工程において、位置精度よく半導体層1を粘着層に積層できる。また粘着層の厚みが10 μm 以下であることで、後述する直接接合の工程において、粘着層のはみだしによる接合不良や粘着層の流動による半導体層1の位置ずれを減らすことができる。
- [0131] 粘着層の厚みは、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計、レーザー顕微鏡などで測定することができる。
- [0132] 支持基板2と粘着層の間には、前述のレーザー吸収層2を有していてもよい。このとき、例えば、図2Bに示されるように、積層体2（符号200）は、支持基板2（符号21）上に、レーザー吸収層2（符号23）及び粘着層（符号22）がこの順に積層されたものである。これにより後述する、工程（V1）での基板剥離工程において、レーザーを用いた剥離方法が適用で

きる。レーザー吸収層 2 の詳細な説明は前述のレーザー吸収層 1 における説明と同様である。

- [0133] 支持基板 2 上へ粘着層を形成する方法としては、粘着層が含有しうる上記成分を溶媒に溶解させたワニス/support基板 2 へ塗布する方法が挙げられる。塗布後、加熱硬化してもよい。

[0134] [積層体 2 の製造方法]

次に積層体 2 の製造方法について詳細に説明する。

上記積層体 2 は、支持基板 2 の上に、粘着層を形成することで製造できる。

- [0135] 積層体 2 の作製方法の一例を説明する。

支持基板 2 上に、粘着層が含有しうる上記成分を溶媒に溶解させたワニスを塗布し、加熱硬化することで粘着層を形成できる。粘着層を塗布法で作製する場合は、任意の塗布方法を選択することができ、スピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スリットダイコーティングなどの方法が挙げられる。塗布後の粘着層は、ホットプレート、乾燥オーブン、赤外線などを使用し、50℃～150℃の範囲で1分間～数10分乾燥させることが好ましい。さらにその後、必要に応じて、100℃～500℃の範囲で数分から数時間加熱硬化させる。この時の粘着層の厚みは1.0μm～30μmが好ましい。厚みは、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計などで測定することができる。

- [0136] また、支持基板 2 と粘着層の間に、レーザー吸収層 2 を有する場合は、支持基板 2 の上にレーザー吸収層 2 を形成し、その上にさらに粘着層を形成することで作成できる。

[0137] [積層体 3 の製造方法]

次に、例えば図 3 A に示されるように、本発明の一態様である、支持基板 2 (符号 2 1) 上に、粘着層 (符号 2 2)、半導体層 1 (符号 1 4)、および保護層 1 (符号 1 3) がこの順に積層された積層体 3 (符号 3 0 0) について、説明する。

[0138] 積層体 3 は、支持基板 2、粘着層、半導体層 1、及び保護層 1 がこの順に積層され、粘着層がパターン化された形状を有する積層体であることが好ましい。

[0139] 積層体 3 の製造方法の 1 例について説明するが、この例に限定されない。
例えば、図 3 A に示すように、

レーザー透過性基板 1（符号 1 1）上に、レーザー吸収性仮接着層 1（符号 1 2）、保護層 1（符号 1 3）、および半導体層 1（符号 1 4）、が、この順に積層された積層体 1（符号 1 0 0）と、

支持基板 2（符号 2 1）上に粘着層（符号 2 2）が積層された積層体 2（符号 2 0 0）とを用いて、

上記積層体 1（符号 1 0 0）の、上記半導体層 1（符号 1 4）側の表面と、上記積層体 2（符号 2 0 0）の、上記粘着層（符号 2 2）側の表面とを対向させる工程（I）と、

上記積層体 1（符号 1 0 0）の、上記半導体層 1（符号 1 4）側の表面とは反対の表面側から、上記レーザー透過性基板 1（符号 1 1）を透過させながら、上記レーザー吸収性仮接着層 1（符号 1 2）にレーザー照射（符号 1 5）して、上記保護層 1（符号 1 3）と上記半導体層 1（符号 1 4）とが積層した構造体 1 を上記積層体 2（符号 2 0 0）へ転写して、積層体 3（符号 3 0 0）を形成する工程（I 1）とを、

この順で行うことで、支持基板 2（符号 2 1）、粘着層（符号 2 2）、半導体層 1（符号 1 4）、および保護層 1（符号 1 3）がこの順に積層された積層体 3（符号 3 0 0）が得られる。

[0140] 工程（I）では、前述の方法で作製した積層体 1 と積層体 2 を、積層体 1 の半導体層 1 側の表面と、積層体 2 の粘着層側の表面を対向させ、積層体 1 と積層体 2 が平行になるように固定することが好ましい。転写時の半導体層 1 の自重による位置ずれを防ぐため、対向させた積層体 1 と積層体 2 は、積層体 1 が上になるように配置することが好ましい。積層体 1 と積層体 2 は一定の間隔をもって配置され、積層体 1 の半導体層 1 と、積層体 2 の粘着層の

間隔は、半導体層 1 の大きさや厚みによって選択することができ、 $0\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0141] 半導体層 1 の厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜である場合、レーザー照射時に発生するわずかな衝撃でも薄膜の半導体層 1 が破損する恐れがある。そのため、レーザー吸収性仮接着層 1 は、レーザー吸収層 1 と、仮接着層 2 を含む 2 層以上の構造とすることが好ましい。

[0142] また、転写位置合わせのために、レーザー透過性基板 1 および支持基板 2 は、アライメントマークを付けていてもよい。

[0143] 次に、工程 (11) について説明する。

前述の工程 (1) で配置した、積層体 1 と積層体 2 において、積層体 1 の、半導体層 1 側の表面とは反対の表面側から、レーザー透過性基板 1 を透過させながら、レーザーをレーザー吸収性仮接着層 1 に照射する。

[0144] 工程 (11) で製造される積層体 3 は、保護層 1、半導体層 1、粘着層、及び支持基板 2 以外の層を含んでいてもよい。特に、工程 (11) において、保護層 1 および薄膜の半導体層 1 とが積層した構造体 1 を転写する時に、例えば図 3 B に示すように、少なくともレーザー吸収性仮接着層 1 (符号 12) と、保護層 1 (符号 13) 及び半導体層 1 (符号 14) とを一体化して、同時に転写し、支持基板 2 (符号 21) 上に、粘着層 (符号 22)、半導体層 1 (符号 14)、保護層 1 (符号 13) 及びレーザー吸収性仮接着層 1 (符号 12) がこの順に積層された積層体 4 (符号 600) を形成することが、薄膜の半導体層 1 (符号 14) を破損なく転写させることができるため、好ましい。

[0145] レーザーの種類は、YAG レーザー、YVO4 レーザー、ファイバーレーザー、半導体レーザーといった固体レーザー、炭酸レーザー、エキシマレーザー、アルゴンレーザーといったガスレーザーなどが挙げられ、使用する波長によって選択することができる。照射するレーザーのビーム形状は限定されず、またレーザースポットサイズは半導体層 1 の大きさより小さくても構わない。ただし、転写する半導体層 1 に隣接する半導体層 1 にレーザーが当

たらない大きさとすることが好ましい。レーザーは任意のエネルギー量で選
択できる。レーザーのエネルギー量は、レーザーのエネルギー量の安定性の
観点から、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、半導体層1へのダメージを防止し
、処理時間を短くする観点から $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。より好
ましくは、レーザーのエネルギー量は、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$
以下である。

[0146] 本発明の一態様の積層体1を用いることで、低いレーザー照射エネルギー
でも転写が可能であり、さらに、レーザーの照射エネルギー量を変えた場合
も、位置精度の影響が少なくできる。

[0147] また、工程(11)において、保護層1および半導体層1とが積層した構
造体を積層体2へ転写する際、積層体2を加熱してもよい。積層体2を加熱
することで、転写後の半導体層1の粘着層への保持性が向上する。積層体2
を加熱する場合は、熱による積層体2の反りを防ぎ、位置精度よく転写でき
ることから、加熱温度は 100°C 以下であることが好ましい。

[0148] 工程(11)における、保護層1および半導体層1とが積層した構造体の
積層体2への転写は、作製する半導体装置における半導体層1の実際の実装
箇所に合わせて位置を調整しながら行うことが好ましい。

例えば、Siフォトリソグラフィ向けのデバイスを作製する場合は、光回路基板
の導波路サイズおよび配置に合わせて、半導体層1のピッチをずらしながら
積層体2へ転写を行う。次に、半導体層1を転写した積層体3と光回路基板
を向かい合わせて、半導体層1を回路基板へ圧着、転写することで、半導体
層1を実装した光回路基板を作製することができる。

[0149] 工程(11)において、図8Aに示すように、レーザー吸収性仮接着層1
(符号12)と、保護層1(符号13)と半導体層1(符号14)とが積層
した構造体2が、積層体2(符号200)に転写された、支持基板2(符号
21)上に、粘着層(符号22)、半導体層1(符号14)、保護層1(符
号13)及びレーザー吸収性仮接着層1(符号12)がこの順に積層された
積層体4(符号600)を形成する場合、その後、積層体4(符号600)

からレーザー吸収性仮接着層 1（符号 1 2）を除去する（図 8 B）。レーザー吸収性仮接着層 1 の除去は、溶剤や剥離液などのウェット洗浄で実施してもよいし、ドライエッチングで除去してもよい。この際に、後述する粘着層の一部を除去してパターン化する工程（1 1 1'）も一括して行うことが、工程を簡便にできるため好ましい。

[0150] 本発明の一態様の積層体 3 の製造方法は、上記積層体 3 を形成する工程（1 1）で得られた積層体 3 の粘着層の一部を除去し、上記粘着層をパターン化する工程（1 1 1）を有することが好ましい。

[0151] 積層体 3 は、粘着層の一部が除去され、粘着層がパターン化された形状を有することが好ましい。ここでいうパターン化は、図 9 A に示すように、粘着層（符号 2 2）について、半導体層 1（符号 1 4）と支持基板 2（符号 2 1）の間に存在する粘着層（符号 2 4）の膜厚と、支持基板 2 上（符号 2 1）の半導体層 1（符号 1 4）を有しない部分における粘着層（符号 2 5）の膜厚に差があればよい。この際、半導体層 1（符号 1 4）と支持基板 2（符号 2 1）の間に存在する粘着層（符号 2 4）と、支持基板 2（符号 2 1）上の半導体層 1（符号 1 4）を有しない部分における粘着層（符号 2 5）の膜厚差は、少なくとも $0.5 \mu\text{m}$ 以上以上あることが好ましい。特に、図 9 B に示すように、積層体 3（符号 3 0 0）において、粘着層としては、半導体層 1（符号 1 4）と支持基板 2（符号 2 1）の間に存在する粘着層（符号 2 4）のみを有することが好ましい。すなわち、積層体 3 において、半導体層 1 と支持基板 2 の間の部分以外の粘着層は除去されていることが好ましい。粘着層の除去と同時またはその後に、積層体 3 から保護層 1 を除去し、半導体層 1 の表面を露出することが好ましい。次工程以降の工程（V）及び（V 1）において、積層体 3 と回路基板との接合や、粘着層付き支持基板 2 の除去を容易にするためである。

なお、積層体 4 の粘着層の一部を除去し、粘着層をパターン化する工程を工程（1 1 1'）ともいう。

[0152] 本発明の一態様の積層体 3 の製造方法は、積層体 3 の粘着層の一部を除去

し、上記粘着層をパターン化する工程（111）において、積層体3の半導体層1または保護層1をマスクとして、積層体3の粘着層のドライエッチングもしくはウエットエッチングを行う工程（111-A）を有することが好ましい。なお、本発明の一態様の積層体3の製造方法は、積層体3が積層体4であるときには、積層体4の半導体層1、保護層1またはレーザー吸収性仮接着層1をマスクとして、積層体4の粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（111'-A）を有することが好ましい。

ドライエッチングおよびウエットエッチングは、粘着層が除去できる条件であれば、その他の制限はない。ドライエッチングにおいては、半導体層1へのダメージを抑制するため、保護層1が半導体層1上に残存している状態でドライエッチングを行うことが好ましい。

[0153] ドライエッチングに用いるガス種としては、保護層1とドライエッチングレートの選択比があることが好ましい。例えば、CF系もしくはSF系のフッ素系ガス、または酸素が好ましく、より好ましくは、高選択比で高いドライエッチングレートが得られることから、フッ素系ガス、特にCF₄またはCHF₃の少なくとも1つと酸素の混合が、好ましい。フッ素系ガスと酸素の比率として、ガス全体において、酸素濃度（体積%）が好ましくは5～98%、より好ましくは、50～95%、さらに好ましくは75～90%である。酸素濃度が5体積%未満であると、保護層1の有機樹脂系成分のエッチングレートが十分でない可能性があり、98体積%より多いと、無機系成分（特にシリコン、シロキサン、シリコーン系組成物）のエッチングレートが十分でない可能性がある。

[0154] ウエットエッチングに用いる薬液としては、粘着層を溶解し、かつ、半導体層1にダメージを与えない薬液であれば特に制限されない。具体的には、粘着層を成膜する際に粘着層の樹脂成分の溶媒として使用する溶媒や、レジスト剥離液などが挙げられる。この際、積層体3がレーザー吸収性仮接着層1やフォトリソグレイスを有する構造の場合は、これらを同時に除去しても構わない。

[0155] 本発明の一態様の積層体の製造方法は、積層体3の保護層1を除去する工程(IV)を有することが好ましい。上述の通り、工程(III-A)においてドライエッチングもしくはウエットエッチングで粘着層を除去した後で、半導体層1上の保護層1を除去することが、次工程での半導体層1の直接接合工程を進めるために好ましい。ここで、積層体3がフォトリジストを有する場合は、保護層1とあわせてフォトリジストを除去することが好ましい。なお、本発明の一態様の積層体の製造方法は、積層体3が積層体4であるときは、積層体4からレーザー吸収性仮接着層1および前記保護層1を除去する工程を有することが好ましく、この工程は工程(IV')ともいう。

レーザー吸収性仮接着層1やフォトリジストは、工程(III-A)の粘着層のドライエッチングもしくはウエットエッチング時に一括で除去することが可能である。また、フォトリジスト向けのレジスト剥離液を用いることでフォトリジストを剥離することができる。保護層1は、保護層1が溶解するエッチャント液で除去することができる。エッチャント液としては、フッ化水素酸、リン酸などが挙げられる。

[0156] [半導体装置の製造方法]

本発明の一態様である半導体装置の製造方法においては、例えば、図5に示すように、上記工程(IV)で得られた、積層体3から保護層1を除去した、支持基板2(符号21)上に、粘着層(符号22)と半導体層1(符号14)がこの順に積層した積層体の、上記半導体層1(符号14)側の表面と、回路基板(符号41)の回路が形成された表面を対向させ、熱圧着によって上記積層体の半導体層1(符号14)と回路基板(符号41)を接合する工程(V)を含むことにより、半導体装置(符号400)を製造する。上記半導体装置の製造方法は、上記積層体の半導体層1と回路基板を接合した構造体から、上記粘着層(符号22)付き支持基板2(符号21)を除去する工程(VI)を、上記工程(V)の後に含むことが好ましい。

[0157] 前述のように、工程(III)で積層体3において粘着層をパターン化し、かつ、工程(IV)で保護層1を除去した状態にすることで、工程(V)

では、半導体層 1 の回路基板への熱圧着による接合性を良好にするとともに、工程 (V 1) において、粘着層と半導体層 1 の剥離性を向上させることができる。すなわち、工程 (1 1 1) で積層体 3 から半導体層 1 の直下の粘着層以外の粘着層の膜厚を薄くする、もしくは完全に除去することで、工程 (V) において熱圧着による接合時に半導体層 1 のみを、対向する回路基板に接触し、接合しうる。このようにして、積層体 3 において粘着層をパターン化し、保護層を除去した積層体の概略断面図は、例えば図 4 A および図 4 B に示されるように、支持基板 2 (符号 2 1) の上にパターン化された粘着層 (符号 2 2) および半導体層 1 (1 4) を有する。

[0158] 工程 (V) の後、次の工程 (V 1) で、粘着層付き支持基板 2 を半導体層 1 から剥離させ、除去する。除去前に、粘着層を溶剤に浸漬し、膨潤もしくは溶解させることで、粘着層付き支持基板 2 を半導体層 1 から剥離して除去することが容易になる。この溶剤浸漬による粘着層の膨潤もしくは溶解を加速させるためにも、工程 (1 1 1) における粘着層のパターン化を行うことが好ましい。粘着層のパターン化により、粘着層が除去された空間に溶剤が容易に侵入し、粘着層の膨潤が容易に進むためである。

[0159] また、粘着層がレーザー吸収性を有する場合、図 10 A に示すように、支持基板 2 (符号 2 1) 側からレーザー照射 (符号 1 5) を行い、支持基板 2 (符号 2 1) を半導体層 1 (符号 1 4) から剥離させてもよい (図 10 B)。この場合も、(1 1 1) における粘着層のパターン化を行うことで、支持基板 2 の全面にレーザーを照射することなく、半導体層 1 の部分だけにレーザーを照射することで支持基板 2 を剥離することができる。支持基板 2 除去後、粘着層を除去することで、回路基板 (符号 4 1) に半導体層 1 (符号 1 4) を接合した半導体装置 (符号 4 0 0) を得ることができる (図 8 C)。粘着層がレーザー吸収性を有するのではなく、支持基板 2 と粘着層の間にレーザー吸収層 2 を有する場合も同様に、支持基板 2 側からレーザーを照射し、粘着層付き支持基板 2 を半導体層 1 から剥離させることができる。この場合、支持基板 2 の除去後、レーザー吸収層 2 は粘着層とともに除去する。

- [0160] 上述のように、熱圧着によって半導体層 1 を回路基板に接合して半導体装置を作製することができる。回路基板は、非特許文献 1～3 (Alexander W. Fang et al., Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser, OPTICS EXPRESS, 2006, Vol.14, No.20, p9203; Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803; LUO et al., Wafer-scale die s-transfer bonding technology for hybrid III/V-on-silicon photonic integrated circuit, IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 2016, Vol.22, No.6, 8200612) で示すように、光導波路が形成された S O I ウエハでもよいし、放熱性を重視するために S i、C u、A l などの基板であってもよい。非特許文献 1、2 (Alexander W. Fang et al., Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser, OPTICS EXPRESS, 2006, Vol.14, No.20, p9203; Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803) で示すように、半導体層 1 を転写後に、複数の半導体層 1 を回路基板上で一括加工することができる。
- [0161] 半導体層 1 付き回路基板は、半導体装置として好適に使用できる。半導体装置としては、半導体通信素子、画像撮像素子、増幅器素子等に好適に使用される。これらは、データセンター、マシンラーニング等の高速通信・高速処理や、距離センサー (L i d a r)、ヘルスケア (スマートウォッチ搭載ヘルスマニター)、ガス検知向けのセンサー用途などのシリコンフォトニクス技術を適用したシリコンフォトニクス半導体装置に好適である。
- [0162] 上述の半導体装置において、工程 (V) で半導体層 1 と回路基板を接合後、工程 (V I) 後に残留した粘着層を除去することが好ましいが、除去しなくても構わない。上述の粘着層は絶縁性のため、半導体装置に残留した場合は回路基板のショートを防ぐことができる。粘着層を除去する場合は、溶媒で粘着層を溶解して除去、もしくは、ドライエッチングすることができる。
- [0163] 本発明の一態様の積層体を用いて熱圧着による転写を行う場合は、高い位

置精度で転写できるため、最終的に実装する基板の回路からのずれがなく半導体層 1 を転写でき、位置ずれに起因する実装不良を低減することができる。

[0164] 上記半導体装置の製造方法を用い、シリコン基板上に発光素子や受光器、光変調器といった素子を実装、集積することでシリコンフォトリクス半導体装置が製造できる。また、本発明の一態様は、レーザー転写法を用いた化合物半導体チップの移送を行って製造したシリコンフォトリクス半導体装置、および、その製造方法に関する。

[0165] 以上説明したように、本明細書には以下の事項が開示されている。

[1] レーザー透過性基板 1 上に、レーザー吸収性仮接着層 1、保護層 1、および半導体層 1、がこの順に積層された積層体。

[2] 前記半導体層 1 が化合物半導体である、上記 [1] に記載の積層体。

[3] 前記化合物半導体が、AlGaInAs、InGaAs、InP、InGaAsP、AlAs、InAs、GaAs、AlN、AlP、GaN、InNまたはSiCである、上記 [2] に記載の積層体。

[4] 前記保護層 1 が、酸化膜および窒化膜の少なくとも一方である、上記 [1] ~ [3] のいずれか 1 に記載の積層体。

[5] 前記保護層 1 がSiO₂を含む、上記 [4] に記載の積層体。

[6] レーザー透過性基板 1 上に、レーザー吸収性仮接着層 1、保護層 1、および半導体層 1 が、この順に積層された積層体 1 と、

支持基板 2 上に粘着層が積層された積層体 2 とを用いて、

前記積層体 1 の、前記半導体層 1 側の表面と、前記積層体 2 の、前記粘着層側の表面とを対向させる工程 (I) と、

前記積層体 1 の、前記半導体層 1 側の表面とは反対の表面側から、前記レーザー透過性基板 1 を透過させながら、レーザーを前記レーザー吸収性仮接着層 1 に照射して、前記保護層 1 と前記半導体層 1 とが積層した構造体を前記積層体 2 へ転写して、前記支持基板 2 上に、前記粘着層、前記半導体層 1

及び前記保護層 1 がこの順に積層された積層体 3 を形成する工程 (I I) とを、

この順で有する、積層体の製造方法。

[7] 前記工程 (I I) において、

前記構造体 1 が、前記レーザー吸収性仮接着層 1 と前記保護層 1 と前記半導体層 1 が積層した構造体 2 であり、

前記積層体 3 が、前記支持基板 2 上に、前記粘着層、前記半導体層 1、前記保護層 1 及び前記レーザー吸収性仮接着層 1 がこの順に積層された積層体 4 である、

上記 [6] に記載の積層体の製造方法。

[8] さらに、前記積層体 3 の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程 (I I I) を有する、上記 [6] 又は [7] に記載の積層体の製造方法。

[9] さらに、前記積層体 4 の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程 (I I I') を有する、上記 [7] 又は [8] に記載の積層体の製造方法。

[10] 前記工程 (I I I) において、前記積層体 3 の前記半導体層 1 または前記保護層 1 をマスクとして、前記積層体 3 または前記積層体 4 の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程 (I I I - A) を有する、上記 [8] に記載の積層体の製造方法。

[11] 前記工程 (I I I') において、前記積層体 4 の前記半導体層 1、前記保護層 1 または前記レーザー吸収性仮接着層 1 をマスクとして、前記積層体 4 の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程 (I I I' - A) を有する、上記 [9] に記載の積層体の製造方法。

[12] 前記積層体 3 から前記保護層 1 を除去する工程 (I V) をさらに有する、上記 [6] ~ [11] のいずれか 1 に記載の積層体の製造方法。

[13] 前記積層体 4 から前記レーザー吸収性仮接着層 1 および前記前記保護層 1 を除去する工程 (I V') をさらに有する、上記 [7] ~ [12]

のいずれか 1 に記載の積層体の製造方法。

[14] 上記 [12] 又は [13] に記載の積層体の製造方法により得られた前記積層体の、前記半導体層 1 側の表面と、回路基板の回路が形成された表面を対向させ、熱圧着によって前記積層体の前記半導体層 1 と前記回路基板を接合する工程 (V) を含む、

半導体装置の製造方法。

[15] 前記積層体の前記半導体層 1 と前記回路基板を接合した構造体から、粘着層付き支持基板 2 を除去する工程 (VI) を、前記工程 (V) の後に含む、上記 [14] に記載の半導体装置の製造方法。

[16] 前記半導体装置はシリコンフォトニクス半導体装置である、上記 [14] 又は [15] に記載の半導体装置の製造方法。

[17] 支持基板 2、粘着層、半導体層 1、及び保護層 1 がこの順に積層され、

前記粘着層がパターン化された形状を有する積層体。

実施例

[0166] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0167] (1) 積層体 1 における、積層体 α および積層体 β の作製

厚み 0.5 mm のアライメントマーク付きの 4 インチ石英基板に、後述の方法で作製したワニス a を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレートで 120℃、3 分間プリベークし、さらに続けて 225℃ 5 分間で加熱硬化させ、石英基板（レーザー透過性基板 1）上にレーザー吸収性仮接着層 1 が積層した積層体 $\alpha-1$ を作製した。

また、別の石英基板に、後述の方法で作製したワニス b を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレートで 120℃、3 分間プリベーク、250℃で 30 分間加熱硬化させ、石英基板上にレーザー吸収層 1 を積層させた。さらに後述の方法で作製したワニス c をレーザー吸収層 1 の上にスピナーで塗布し、ホットプレートで 120℃、3 分間プリベークし、さらに続けて 225

℃で5分間加熱硬化させ、石英基板（レーザー透過性基板1）上にレーザー吸収層1と仮接着層2がこの順に積層された積層体β-1を作製した。

[0168] 積層体α-1のレーザー吸収性仮接着層1、積層体β-1のレーザー吸収層1および仮接着層2の膜厚は、各積層体を切断し、断面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテク製、S-4800）で観察することで測定した。

さらに積層体α-1においてワニスの種類、膜厚を変えた積層体α-2～α-6、および、積層体β-1においてワニスの種類、膜厚を変えた積層体β-2～β-11をそれぞれ作成した。各組成および、膜厚の測定結果について、表1および表2にまとめた。

[0169] [表1]

	基板	ワニス名	膜厚 (μm)	膜厚1μm当たりの レーザー吸収性仮接着層1の吸光度		
				248nm	266nm	355nm
積層体α-1	石英	ワニスa	5	2.4	3.9	0.6
積層体α-2	石英	ワニスf	0.8	2.2	2.8	0.6
積層体α-3	石英	ワニスf	2.5	2.2	2.8	0.6
積層体α-4	石英	ワニスf	5	2.2	2.8	0.6
積層体α-5	石英	ワニスf	11	2.2	2.8	0.6
積層体α-6	石英	ワニスf	16	2.2	2.8	0.6

[0170]

[表2]

	基板	レーザー吸収性仮接着層 1				膜厚 1 μm 当たりの		
		レーザー吸収層 1		仮接着層 2		レーザー吸収層 1 の吸光度		
		ワニス	膜厚(μm)	ワニス	膜厚(μm)	248nm	266nm	355nm
積層体β-1	石英	ワニスb	3	ワニスc	2	4.5	4.8	1.9
積層体β-2	石英	ワニスb	2	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-3	石英	ワニスb	2	ワニスg	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-4	石英	ワニスb	2	ワニスe	0.08	4.5	4.8	1.9
積層体β-5	石英	ワニスb	2	ワニスe	0.25	4.5	4.8	1.9
積層体β-6	石英	ワニスb	2	ワニスe	5.5	4.5	4.8	1.9
積層体β-7	石英	ワニスb	2	ワニスe	11	4.5	4.8	1.9
積層体β-8	石英	ワニスb	0.05	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-9	石英	ワニスb	0.25	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-10	石英	ワニスb	3.5	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-11	石英	ワニスb	6	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9

[0171] (2) − 1 T e t h e r 構造を有する積層体 0 からの積層体 1 の作製

別途、非特許文献 2 (Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803) 記載などの公知技術の通り、I n P 基板上に、犠牲層、および、犠牲層の上に半導体層 1 として、I n G a A s P のエピタキシャル成長結晶膜 (厚み: 0.5 μm、多重量子井戸 (MQW (=M u l t i p l e Q u a n t u m W e l l 構造))) (以降、MQW ともいう) を形成した。その上に保護層 1 として、CVD 技術を用いて S i O₂ 膜を 0.3 μm 形成後、S i O₂ 付 MQW を小片に分離 (サイズ: 50 μm × 400 μm) した。該小片間の距離は 200 μm とした。その後、小片を覆うようにフォトリジストを形成し、犠牲層を除去することで、フォトリジストが T e t h e r として I n P 基板とエピタキシャル成長結晶膜をつなげたブリッジ構造を有する積層体 0 − 1 を形成した。すなわち、上述のブリッジ構造体は、図 7 A に例示するように、I n P 基板、すなわち半導体ウエハ (符号 51) の上に、犠牲層が存在していた空間、すなわち中空 (符号 55) があり、その上に積層した半導体層 1 (符号 14) (エピタキシャル成長結晶膜) および保護層

1（符号13）がフォトリソ層（符号54）によって側面から支えられた構造をしており、半導体層1（符号14）および保護層1（符号13）からなる小片は上面及び側面をフォトリソ層（符号54）に覆われている。この時、MQW層の上面のフォトリソの厚みは $2\mu\text{m}$ であった。その後、ブリッジ構造体をInP基板ごと切断し、SiO₂付きMQWの小片がInP基板上に100個搭載された積層体0-1を作成した。

[0172] 積層体0-1の作製において、MQWの厚みを $2.0\mu\text{m}$ とし、SiO₂層を形成せずにフォトリソ層を形成後してTether構造を形成した。その後、MQWの上面のフォトリソをドライエッチングにて除去し、フォトリソ層が犠牲層と半導体層1（MQW）の側面にのみ形成され、MQW上にフォトリソが残らないようにした。その後、犠牲層を除去して基板を切断しInP基板上のMQWの小片数を100個とした。これにより、MQWの上面に保護層1を有さない積層体0-3を作成した。

[0173] 積層体0-1の作製において、無機系の保護層1（SiO₂）を作成しなかったこと以外は、積層体0-1と同様の方法で、保護層1としてフォトリソ $2\mu\text{m}$ のみを有する積層体0-4を作成した。

[0174] 積層体0-1の作製において、SiO₂層の代わりに $0.08\mu\text{m}$ のSiN層を作成した。続いて、フォトリソ層を作成後に、SiN層上のフォトリソ層をドライエッチングにて除去し、フォトリソ層が絶縁層と半導体層1（MQW）および保護層1（SiN）の側面にのみ形成し、SiN上にフォトリソが残らないようにした。その後、犠牲層を除去して基板を切断し、InP基板上にSiN付きのMQWの小片数を100個とした。MQWの上面に保護層1としてSiNを $0.08\mu\text{m}$ 有する積層体0-5を作成した。

[0175] 積層体0-5の作製において、保護層1の種類と厚みを下記表3にしたがって変更し、積層体0-6～0-8を作成した。作製した積層体0の各構成について、表3にまとめた。

[0176]

[表3]

積層体0 種類	構造	基板	半導体層1	保護層1	
		種類	種類 厚み(μm)	種類 厚み(μm)	
積層体0-1	ブリッジ構造	InP	InGaAsP 0.5	フォトレジスト 2.0	SiO ₂ 0.3
積層体0'-2	積層構造	ダイシング テープ	GaAsおよびAlGaS 合計0.5	—	SiO ₂ 0.1
積層体0-3	ブリッジ構造	InP	InGaAsP 2.0	—	—
積層体0-4	ブリッジ構造	InP	InGaAsP 0.5	フォトレジスト 2.0	—
積層体0-5	ブリッジ構造	InP	InGaAsP 0.5	—	SiN 0.08
積層体0-6	ブリッジ構造	InP	InGaAsP 0.5	—	SiN 0.15
積層体0-7	ブリッジ構造	InP	InGaAsP 0.5	—	SiN 0.35
積層体0-8	ブリッジ構造	InP	InGaAsP 0.5	—	SiO ₂ 0.4

[0177] 前述の積層体β-1の仮接着層2側に、積層体0-1の保護層1上のフォトレジスト側を対向させた状態で積層体0-1を重ね、次に、真空ラミネーターで圧着、仮接着した。その後、積層体0-1におけるInP基板を剥離し、石英基板、レーザー吸収層1、仮接着層2、フォトレジスト、保護層1(SiO₂)、および半導体層1(MQW)の順に積層した積層体1-1を作製した。積層体1-1上のMQWを光学顕微鏡で観察し、仮接着層2上に積層できた半導体層1(MQW)の小片の個数および、各チップの割れの有無を確認した。すなわち、半導体層1(MQW)の小片の個数は、4インチ石英基板上の個数である。

[0178] さらに、積層体0-1、積層体0-3~0-6、および、前述の積層体α-1~α-6、およびβ-1~β-11のそれぞれの組み合わせにおいて、同様の方法で半導体層1を仮接着し、積層体1-3~1-25を作成した。各積層体の組み合わせおよび、半導体層1の仮接着結果について、表4及び5にまとめた。

[0179]

[表4]

積層体 1 種類	積層体 α および β 種類	積層体 0 種類	積層体 α もしくは β への 半導体層 1 の積層結果		レーザー吸収性仮接着層 1、 もしくは仮接着層 2 と、 フォトリソスト又は保護層 1 との界面の接着強度 (N/cm)
			積層できた 半導体層 1 の個数	左記において 半導体層 1 を 割れ、欠けなく 積層できた個数	
積層体 1-1	積層体 $\beta-1$	積層体 0-1	98	98	0.12
積層体 1-2	積層体 $\alpha-1$	積層体 0'-2	95	98	0.14
積層体 1-3	積層体 $\alpha-1$	積層体 0-1	98	96	0.14
積層体 1-4	積層体 $\alpha-2$	積層体 0-1	80	65	0.01
積層体 1-5	積層体 $\alpha-3$	積層体 0-1	87	80	0.08
積層体 1-6	積層体 $\alpha-4$	積層体 0-1	99	98	0.1
積層体 1-7	積層体 $\alpha-5$	積層体 0-1	99	97	0.13
積層体 1-8	積層体 $\alpha-6$	積層体 0-1	100	98	0.22
積層体 1-9	積層体 $\beta-2$	積層体 0-1	97	94	0.07
積層体 1-10	積層体 $\beta-3$	積層体 0-1	99	96	0.1
積層体 1-11	積層体 $\beta-4$	積層体 0-1	73	53	0.02
積層体 1-12	積層体 $\beta-5$	積層体 0-1	85	73	0.03

[0180]

[表5]

積層体 1 種類	積層体 α および β 種類	積層体 0 種類	積層体 α もしくは β への 半導体層 1 の積層結果		レーザー吸収性仮接着層 1、 もしくは仮接着層 2 と、 フォトレジスト又は保護層 1 との界面の接着強度 (N/cm)
			積層できた 半導体層 1 の個数	左記において 半導体層 1 を 割れ、欠けなく 積層できた個数	
積層体 1-13	積層体 $\beta-6$	積層体 0-1	97	95	0.07
積層体 1-14	積層体 $\beta-7$	積層体 0-1	96	93	0.11
積層体 1-15	積層体 $\beta-8$	積層体 0-1	97	94	0.07
積層体 1-16	積層体 $\beta-9$	積層体 0-1	97	94	0.07
積層体 1-17	積層体 $\beta-10$	積層体 0-1	97	94	0.07
積層体 1-18	積層体 $\beta-11$	積層体 0-1	97	94	0.07
積層体 1-19	積層体 $\beta-2$	積層体 0-3	94	19	0.12
積層体 1-20	積層体 $\beta-2$	積層体 0-4	96	83	0.12
積層体 1-21	積層体 $\beta-2$	積層体 0-5	95	51	0.12
積層体 1-22	積層体 $\beta-2$	積層体 0-6	95	69	0.12
積層体 1-23	積層体 $\beta-2$	積層体 0-7	96	86	0.12
積層体 1-24	積層体 $\beta-2$	積層体 0-8	97	87	0.12

[0181] (2)-2 ダイシングテープを用いて作成した積層体 0' を用いること
による積層体 1 の作製

ダイシングテープ上の GaAs 基板 (厚み $150\mu\text{m}$) に、半導体層 1 と
して、高周波デバイス向け HEMT (High Electron Mobility Transistor) 用の GaAs および AlGaS のエピ
タキシャル成長結晶膜 (厚み: 合計 $0.5\mu\text{m}$) を形成し、その上に保護層
1 として SiO_2 を $0.1\mu\text{m}$ 形成した。ダイシングテープ上で、ダイシング

を行い、チップ化（サイズ：1.1×1.1mm）し、ダイシングテープ上にHEMTの小片が100個載った積層体0' - 2を作製した。

積層体0' - 2の構成について、前述の表3にまとめた。

- [0182] 積層体0' - 2のSiO₂の表面と、前述の積層体 α -1のレーザー吸収性仮接着層1の表面を真空ラミネーターで貼り合わせた。その後、ダイシングテープの表面にUV光を照射し、ダイシングテープのGaAs基板と接する面の粘着性を落とし、ダイシングテープを積層体から除去し（リバースマウント法）、積層体 α -1のレーザー吸収性仮接着層1側に、石英基板、レーザー吸収性仮接着層1、保護層1（SiO₂）、半導体層1（HEMT）、GaAs基板の順で積層した積層体1 - 2を作製した。積層体1 - 2上の半導体層1を石英基板側から光学顕微鏡で目視観察し、仮接着層2上に積層できた半導体層1（MQW）の小片の個数および、各チップの割れの有無を確認した。すなわち、半導体層1（MQW）の小片の個数は、4インチ石英基板上の個数である。積層体1 - 2の構成及び評価結果について、前述の表4にまとめた。

- [0183] （3）レーザー吸収性仮接着層1、レーザー吸収層1の吸光度の測定
- 石英基板上に、積層体 α -1～ α -6に使用したワニスaおよびfを、前述（1）と同様の方法で塗布し、プリベークし、加熱硬化し、吸光度測定用のレーザー吸収性仮接着層1付き石英基板を作製した。また、（1）における積層体 β -1～ β -11の作製において、レーザー吸収層1に使用したワニスbを同様に成膜、プリベーク、加熱硬化し、吸光度測定用のレーザー吸収層1付き石英基板を作製した。膜厚も前述（1）と同様に測定した。

- [0184] 上述のようにして得た、吸光度測定用のレーザー吸収性仮接着層1付き石英基板およびレーザー吸収層1付き石英基板について、紫外可視分光光度計（株式会社日立製作所製、U-2910）を用いて、200nmから400nmまでの吸光度を連続測定した。その中から、248nm、266nm、355nmにおける値を読み取り、以下の式（1）より、1 μ m当たりのそれぞれの吸光度を算出した。結果について、前述の表1および表2にまとめ

た。

$1\ \mu\text{m}$ 当たりの吸光度＝測定で得られた実際の吸光度／測定膜厚（ μm ）

・・・式（１）

- [0185] （４）レーザー吸収性仮接着層１または仮接着層２と、保護層１とが接する面の接着強度の測定

上記（２）－１で作製した積層体１－１、１～３～１－２４において、半導体層１の面にダイシングテープ（UDT-1025MC）を貼り付け、引きはがすことで、仮接着層２から保護層１付き半導体層１及びフォトレジストを剥がしとった。上記（２）－２で作製した積層体１－２においても同様に、レーザー吸収性仮接着層１から保護層１付き半導体層１を剥がしとった。

- [0186] 保護層１付き半導体層１を剥離した、該仮接着層２およびレーザー吸収性仮接着層１の表面に、 $1\text{cm}\times 9\text{cm}$ の短冊状にカットしたポリイミドフィルム、カプトン（登録商標）100EN（登録商標）（東レ・デュポン株式会社製）を、真空ラミネーターを使用して 0.1MPa 、 25°C で圧着した。引張試験機（日本電産シンボ株式会社製、FGS-VC）にサンプルをセットし、圧着したカプトンフィルムを $2\text{mm}/\text{秒}$ の一定速度で、垂直方向に剥離した。この時のピール強度をデジタルフォースゲージ（日本電産シンボ株式会社製、FGJN-5）にて測定した。測定はサンプルを変えて３回行い、その平均値を接着強度とした。

各積層体１において測定した接着強度の結果を前述の表４及び５にまとめた。

- [0187] （６）半導体層１のレーザー転写（LLO）試験

（６）－１ 積層体２の作製

支持基板２として用いる、厚み 0.5mm のアライメントマーク付き４インチ石英基板に、後述する粘着層用ワニスdを、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレートで 120°C 、３分間プリベークし、さらに続けて 225°C で１０分間加熱硬化させ、石英基板上に厚さ約 $5\ \mu\text{m}$ の粘着層を成膜し、粘

着層付き支持基板 2（積層体 2－1）を作製した。

熱硬化後の粘着層の膜厚は光学式膜厚計（株式会社 S C R E E N ホールディングス製、ラムダエース、屈折率＝1.543）にて測定した。

粘着層に用いるワニスと膜厚を変えて上記と同様の方法で、積層体 2－2～2－11 を作成した。積層体 2 の構成を表 6 にまとめた。

[0188] [表6]

積層体 2 種類	支持基板 2	レーザー吸収層 2		粘着層		粘着層の 200℃に おける弾性率 M P a
		ワニス	膜厚 (μm)	ワニス	膜厚 (μm)	
積層体 2－1	石英基板	－	－	ワニス d	5	2.05
積層体 2－2	石英基板	－	－	ワニス e	0.8	0.4
積層体 2－3	石英基板	－	－	ワニス e	1.5	0.4
積層体 2－4	石英基板	－	－	ワニス e	3	0.4
積層体 2－5	石英基板	－	－	ワニス e	32	0.4
積層体 2－6	石英基板	－	－	ワニス e	28	0.4
積層体 2－7	石英基板	－	－	ワニス e	12	0.4
積層体 2－8	石英基板	－	－	ワニス e	8	0.4
積層体 2－9	石英基板	－	－	ワニス g	3	0.5
積層体 2－10	石英基板	－	－	ワニス f	5	0.3
積層体 2－11	石英基板	ワニス b	2	ワニス e	3	0.4

[0189] （6）－2 保護層 1 付き半導体層 1 のレーザー転写による積層体 4 の製造（積層体 1－1 の適用）

続いて、レーザー光源、前述の方法で作製した積層体 1－1、積層体 2－1 をこの順に配置した。この際、積層体 1－1 の半導体層 1 が保持されている表面と、積層体 2－1 の粘着層が形成させている表面を、半導体層 1 の表面と粘着層表面の間隔が 50 μm になるよう向かい合わせて保持した。積層体 1－1 と、積層体 2－1 はそれぞれのアライメントマークで位置合わせを行った。レーザーのスポットサイズは 90 μm×440 μm の角型とし、レーザーのスポットの中央に MQW 小片が 1 個配置されるようにレーザー光源と積層体 1－1 の位置を調整し、隣接する半導体層 1 にはレーザーが当たら

ないようにした。

[0190] レーザー照射位置に配置されたMQWに対して波長355nmのレーザーを100mJ/cm²のエネルギー照射量で照射を行い、支持基板2、粘着層、半導体層1(MQW)、保護層1(SiO₂)、フォトリソ、仮接着層2、レーザー吸収層1の順で積層した積層体4-1を作製した。半導体層1のLLOは各サンプルにおいて10個行い、その後、光学顕微鏡で観察し、MQWおよびSiO₂層のクラック・破損の有無を確認した。また、転写前後の半導体層1の小片位置をアライメントマークから算出し、積層体1における位置と比較した。MQWのチップにおける短軸方向および長軸方向のずれがどちらも±2μm未満のものを評価A、±2μm以上、±5μm以下のものを評価B、±5μmよりずれが大きいものを評価C、転写ができなかったものを評価D、また、転写ができたものの割れやかけが生じたものについては評価Eとし、それぞれの個数を表7にまとめた。

[0191] (6)-3 保護層1付き半導体層1の転写による積層体3の製造(積層体1-2の適用)

積層体1-1の代わりに積層体1-2を使用した以外は上記(6)-2と同様に実施し、支持基板2、粘着層、GaAs、半導体層1(HEMT)、保護層1(SiO₂)、レーザー吸収性仮接着層1の順で積層した、積層体3-2を作製した。光学顕微鏡で観察したところ、転写されたGaAs、HEMT、SiO₂の上部、周辺の粘着層表面に、レーザー吸収性仮接着層1由来のデブリや糊残りは観察されなかった。転写されたHEMTの破損の有無、位置精度の評価方法は(6)-2と同様である。評価結果を表7にまとめた。

[0192]

[表7]

実施例	積層体 3 および 4 種類	積層体 1 種類	積層体 2 種類	転写された半導体層 1 の評価結果				
				評価 A	評価 B	評価 C	評価 D	評価 E
実施例 1	積層体 4 − 1	積層体 1 − 1	積層体 2 − 1	2	1	5	0	2
実施例 2	積層体 3 − 2	積層体 1 − 2	積層体 2 − 1	4	1	0	5	0
実施例 3	積層体 4 − 3	積層体 1 − 3	積層体 2 − 4	4	3	2	0	1
実施例 4	積層体 4 − 4	積層体 1 − 4	積層体 2 − 4	4	0	0	0	6
実施例 5	積層体 4 − 5	積層体 1 − 5	積層体 2 − 4	7	0	0	0	3
実施例 6	積層体 4 − 6	積層体 1 − 6	積層体 2 − 4	6	1	0	2	1
実施例 7	積層体 4 − 7	積層体 1 − 7	積層体 2 − 4	4	2	0	4	0
実施例 8	積層体 4 − 8	積層体 1 − 8	積層体 2 − 4	0	0	3	7	0
実施例 9	積層体 4 − 9	積層体 1 − 9	積層体 2 − 4	9	1	0	0	0
実施例 1 0	積層体 4 − 1 0	積層体 1 − 1 0	積層体 2 − 4	7	2	1	0	0
実施例 1 1	積層体 4 − 1 1	積層体 1 − 1 1	積層体 2 − 4	4	1	0	0	5
実施例 1 2	積層体 4 − 1 2	積層体 1 − 1 2	積層体 2 − 4	5	2	0	0	3
実施例 1 3	積層体 4 − 1 3	積層体 1 − 1 3	積層体 2 − 4	3	2	3	1	1
実施例 1 4	積層体 4 − 1 4	積層体 1 − 1 4	積層体 2 − 4	1	4	2	3	0
実施例 1 5	積層体 4 − 1 5	積層体 1 − 1 5	積層体 2 − 4	1	4	1	4	0
実施例 1 6	積層体 4 − 1 6	積層体 1 − 1 6	積層体 2 − 4	2	5	1	2	0
実施例 1 7	積層体 4 − 1 7	積層体 1 − 1 7	積層体 2 − 4	3	3	1	3	0
実施例 1 8	積層体 4 − 1 8	積層体 1 − 1 8	積層体 2 − 4	0	0	3	7	0
実施例 1 9	積層体 4 − 2 0	積層体 1 − 2 0	積層体 2 − 4	4	2	0	0	4
実施例 2 0	積層体 4 − 2 1	積層体 1 − 2 1	積層体 2 − 4	2	1	0	0	7
実施例 2 1	積層体 4 − 2 2	積層体 1 − 2 2	積層体 2 − 4	3	2	0	0	5
実施例 2 2	積層体 4 − 2 3	積層体 1 − 2 3	積層体 2 − 4	4	4	0	0	2
実施例 2 3	積層体 4 − 2 4	積層体 1 − 2 4	積層体 2 − 4	4	4	0	0	2
実施例 2 4	積層体 4 − 2 5	積層体 1 − 9	積層体 2 − 2	2	1	4	0	3
実施例 2 5	積層体 4 − 2 6	積層体 1 − 9	積層体 2 − 3	3	2	3	0	2
実施例 2 6	積層体 4 − 2 7	積層体 1 − 9	積層体 2 − 5	9	1	0	0	0
実施例 2 7	積層体 4 − 2 8	積層体 1 − 9	積層体 2 − 6	9	1	0	0	0
実施例 2 8	積層体 4 − 2 9	積層体 1 − 9	積層体 2 − 7	9	1	0	0	0
実施例 2 9	積層体 4 − 3 0	積層体 1 − 9	積層体 2 − 8	9	1	0	0	0
実施例 3 0	積層体 4 − 3 1	積層体 1 − 9	積層体 2 − 9	8	2	0	0	0
実施例 3 1	積層体 4 − 3 2	積層体 1 − 9	積層体 2 − 1 0	9	1	0	0	0
実施例 3 2	積層体 4 − 3 3	積層体 1 − 9	積層体 2 − 1 1	9	1	0	0	0
比較例 1	積層体 4 − 1 9	積層体 1 − 1 9	積層体 2 − 4	0	0	0	0	10

[0193] （7）− 1 粘着層のドライエッチング

（6）− 2 で作製した積層体 4 − 1 を、ハイスループットアッシング・エッチング装置（MAS − 8 2 2 0 A T ; キヤノン株式会社製）を用いて、以下の条件にてドライエッチングで処理し、保護層 1（SiO₂）をマスクとして、仮接着層 2、レーザー吸収層 1、フォトレジストおよび保護層 1（Si

O₂) 以外の領域の粘着層を除去した。粘着層と、その上の仮接着層 2、レーザー吸収層 1、フォトレジストの除去の確認は、顕微 I R 分光光度計で、仮接着層 2、レーザー吸収層 1、フォトレジスト、及び粘着層のピークがなくなることを確認することにより行った。

(6) - 3 で作製した積層体 3 - 2 についても同様に、保護層 1 (S i O₂) をマスクとして、レーザー吸収性仮接着層 1 および保護層 1 (S i O₂) 以外の領域の粘着層を除去した。粘着層の除去の確認は、顕微 I R 分光光度計で、レーザー吸収性仮接着層 1、粘着層のピークがなくなることを確認することにより行った。

[0194] ドライエッチング条件：

エッチングガス：C F₄ / O₂ = 8 0 / 2 0 (体積比)

R F 電力：3 0 0 W

エッチング温度：1 0 0 °C

処理圧力：2 0 P a

ガス流量：5 0 s c c m

[0195] (7) - 2 粘着層のウェットエッチング

(6) - 2 で作製した積層体 4 - 1 を、室温の C H N に浸漬した。浸漬後、表面をアセトン、純水の順番で洗浄し、1 5 0 °C のホットプレートにて 5 分間乾燥させた。保護層 1 上に積層されていたレーザー吸収性仮接着層 1 が除去されていることを確認した。また、半導体層 1 が積層されていない箇所の粘着層については、光学式膜厚計 (株式会社 S C R E E N ホールディングス製、ラムダエース、屈折率 = 1. 5 4 3) にて測定し、処理前の膜厚と比較し、エッチングされた量を算出した。結果を表 8 にまとめる。

[0196] (8) - 1 回路基板への熱圧着による転写

(7) で作製した粘着層をパターン化した積層体 4 - 1、または積層体 3 - 2 を用いて、日本国特表 2 0 1 7 - 5 0 0 7 3 5 号公報に記載の S O I 基板を用いたフォトニック集積回路、またはパワーアンプ向け S i 回路基板へ、それぞれ熱転写を実施した。熱転写の直前に、粘着層をパターン化した積

層体4-1、または積層体3-2の SiO_2 面、フォトニック集積回路面、 Si 回路面は、 UV-O_3 処理機で5分処理を行い、十分接触界面を親水化させ、フリップチップボンダー（FC-3000（東レエンジニアリング株式会社製））にて 150°C 、 1MPa で熱圧着させた。これを接合基板という。各積層体における詳細を表8にまとめた。

[0197]

[表8]

実施例	積層体3および4 種類	粘着層の パターニング方法	粘着層の エッチング割合	接合基材	支持基板2の 剥離	回路基板に接合された半導体層1の 評価結果			
						評価A	評価B	評価C	評価E
実施例33	積層体4-1	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	2	1	5	2
実施例34	積層体3-2	ドライエッチング	100%	SI回路基板	機械剥離	4	1	0	0
実施例35	積層体4-9	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	10	0	0	0
実施例36	積層体4-25	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	8	0	0	2
実施例37	積層体4-26	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	9	1	0	0
実施例38	積層体4-27	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	1	4	1	4
実施例39	積層体4-28	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	2	5	0	3
実施例40	積層体4-29	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	4	4	0	2
実施例41	積層体4-30	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	6	4	0	0
実施例42	積層体4-31	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	10	0	0	0
実施例43	積層体4-32	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	レーザー剥離	10	0	0	0
実施例44	積層体4-33	ドライエッチング	100%	フォトリソック集積回路	レーザー剥離	10	0	0	0
実施例45	積層体4-9	ウエットエッチング	100%	フォトリソック集積回路	機械剥離	10	0	0	0
実施例46	積層体4-9	ウエットエッチング	50%	フォトリソック集積回路	機械剥離	9	0	0	1
実施例47	積層体4-9	エッチングなし	0%	フォトリソック集積回路	溶剤剥離	9	0	0	1

[0198] (8) - 2 接合基板からの支持基板2および粘着層の剥離

(8) - 1で作成した、接合基板について、粘着層と半導体層1の界面で機械的に剥離を行った（機械剥離）。積層体4-32および4-33につい

ては、支持基板2側から半導体層1に対して(6)-2と同じエネルギー量及びスポットサイズでレーザー照射を行って半導体層1に接する粘着層ごと支持基板2から剥離した(レーザー剥離)。積層体4-9において、粘着層のパターンニングを実施せずに熱圧着を行った接合基板については、接合基板をシクロヘキサノンに一晚浸漬し、端部からシクロヘキサンをしみこませ、粘着層を溶解させることで基板の剥離を行った(溶剤剥離)。

剥離後に、半導体層1における短軸方向および長軸方向のずれが接合前と比較してどちらも $\pm 2 \mu\text{m}$ 未満のものを評価A、 $\pm 2 \mu\text{m}$ 以上、 $\pm 5 \mu\text{m}$ 未満のものを評価B、 $\pm 5 \mu\text{m}$ 以上のものを評価C、また、接合ができたものの割れやかけが生じたものについては評価Eとした。

結果を表8にまとめる。

[0199] (9) 200℃における貯蔵弾性率の評価

後述するワニス、アルミカップに約1g入れ、ホットプレートを用いて120℃で30分間乾燥した後、ホットプレートを用いて250℃で2時間加熱処理を行い、膜厚約500 μm の硬化物を得た。続いて、得られた硬化物の単膜を、0.5cm $\times$ 3cmの長さに切り出し、短冊状のサンプルを作成した。このサンプルを、動的粘弾性測定装置(アイティー計測制御(株)製DVA-200)を用いて、引張モード、周波数1Hz、25℃~250℃の温度範囲で測定し、得られた温度-貯蔵弾性率曲線より200℃における貯蔵弾性率を求めた。

[0200] 以下の製造例および調合例に示してある酸二無水物、ジアミン、添加剤および溶媒の略記号の名称は下記の通りである。

PMDA:ピロメリット酸無水物(株式会社ダイセル製)

BPDA:3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物(三菱ケミカル株式会社製)

DIBOC:二炭酸ジ-tert-ブチル(東京化成工業株式会社製)

PA:無水フタル酸(東京化成工業株式会社製)

[0201] PDA:p-フェニレンジアミン(東京化成工業株式会社製)

BAHF : 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、(メルク株式会社製)

FDA : 9, 9-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン (メルク株式会社製)

APPS2 : α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (数平均分子量 860)

APPS3 : α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (数平均分子量 1550)

APPS4 : α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (数平均分子量 3000)

[0202] NMP : 2-メチル-1-ピロリドン (三菱ケミカル株式会社製)

CHN : シクロヘキサノン (東洋合成工業株式会社製)

BDM : ジエチレングリコールブチルメチルエーテル (東邦化学工業株式会社製)

JER (登録商標) 871 : ダイマー酸変性エポキシ樹脂 (三菱ケミカル株式会社製)

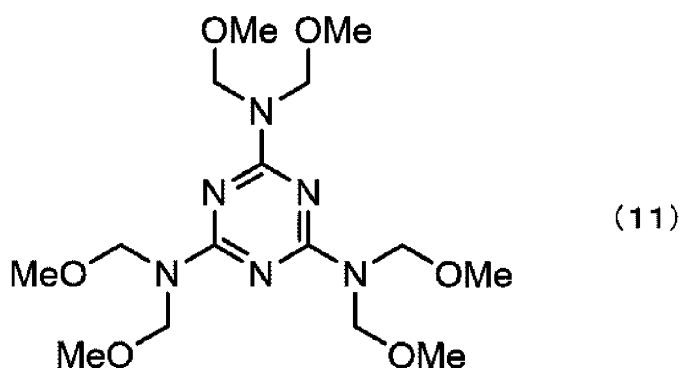
PETG : ペンタエリスリトール系骨格エポキシ樹脂 (昭和電工株式会社製)

2E4MZ : 2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成工業株式会社製)

100LM : 以下の式 (11) の構造であらわされるメチロール基を有する架橋剤。(製品名: ニカラック (登録商標) MW-100LM、株式会社三和ケミカル製)

[0203]

[化5]



(式中のMeはメチル基を示す。)

[0204] Tinuvin (登録商標) 477 ; 紫外線吸収剤 (BASFジャパン株式会社製)

[0205] 製造例1 (レーザー吸収層1に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、PDA 11.82g (109mmol)、NMP 195.80gをともに仕込み、溶解させた。ここに、攪拌しながらDIBOC 0.48g (2.19mmol)、NMP 26.10gを混合した溶液を滴下し、40℃で1時間攪拌した。次にBPDA 12.87g (43.7mmol)、NMP 13.05gを添加し、60℃で30分攪拌した。続いて、PMDA 13.83g (63mmol)と、NMP 13.05gを添加し、60℃で4時間攪拌し、容積全体100重量部に対して、ポリイミド前駆体PAA-1を13重量部含む、PAA-1含有溶液を得た。

[0206] 製造例2 (レーザー吸収性仮接着層1、仮接着層2に含有される樹脂の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、APPS2 344.00g (400mmol)、APPS3 37.50g (25mmol)、BAHF 27.47g (75mmol)をCHN 481.40gと共に仕込み、溶解させた後、

PA 14.81 g (100 mmol) と CHN 20.00 g を添加し、60℃で15分撹拌した。続いて、PMDA 97.61 g (450 mmol) と CHN 20.00 g を添加し、60℃で1時間撹拌し、続いて145℃に昇温して4時間反応させて、容積全体100重量部に対して、ポリイミドシロキサンPIS-1を50重量部含む、PIS-1含有溶液を得た。

[0207] 製造例3（粘着層に含有される樹脂の重合）

APPS2を340.56 g (396 mmol)、APPS3を44.95 g (29 mmol)、BAHFを27.47 g (75 mmol)、CHNを482.00 gとした以外は製造例2と同様に重合を行い、容積全体100重量部に対して、ポリイミドシロキサンPIS-2を50重量部含む、PIS-2含有溶液を得た。

[0208] 製造例4（仮接着層2および粘着層に含有される樹脂の重合）

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、撹拌装置を付した反応釜に、APPS3を620 g (400 mmol)、APPS4を150 g (50 mmol)、BAHFを18.31 g (50 mmol) をCHN856 gと共に仕込み、60℃で15分撹拌した。続いて、PMDA 107.97 g (495 mmol) とCHN 40.00 g を添加し、60℃で1時間撹拌し、続いて145℃に昇温して4時間反応させて、容積全体100重量部に対して、ポリイミドシロキサンPIS-3を50重量部含む、PIS-3含有溶液を得た。

[0209] 製造例5（レーザー吸収層1および粘着層に含有される樹脂の重合）

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、撹拌装置を付した反応釜に、APPS3を736 g (475 mmol)、FDAを9.51 g (25 mmol) をBDM 821 gと共に仕込み、60℃で60分撹拌した。続いて、PMDA 107.97 g (495 mmol) とBDM 40.00 g を添加し、60℃でさらに1時間撹拌し、続いて145℃に昇温して4時間反応させて、容積全体100重量部に対して、ポリイミドシロキサンPIS-4を50重量部含む、PIS-4含有溶液を得

た。

[0210] 調合例 1 (ワニス a の調製)

P I S - 1 含有溶液 2. 8 2 g (ポリイミドシロキサン P I S - 1 として 1. 4 1 g、CHN として 1. 4 1 g) をバイアル瓶に投入して、P E T G を 0. 2 8 g、1 0 0 L M を 0. 0 1 g、2 E 4 M Z を 0. 0 1 g、T i n u v i n (登録商標) 4 7 7 を 0. 2 8 g、さらに CHN 6. 5 9 g を加え攪拌してワニス a を調合した。

[0211] 調合例 2 (ワニス b の調製)

P A A - 1 含有溶液 5. 0 g (ポリイミド前駆体 P A A - 1 として 0. 6 5 g、NMP として 4. 3 5 g) をバイアル瓶に投入して、NMP 5. 0 g を加え、攪拌してワニス b を調合した。

[0212] 調合例 3 (ワニス c の調製)

P I S - 1 含有溶液を 4 1 g (ポリイミドシロキサン P I S - 1 として 2 0. 5 g、CHN として 2 0. 5 g) バイアル瓶に投入して、J E R (登録商標) 8 7 1 を 4 g、1 0 0 L M を 0. 2 g、2 E 4 E M Z を 0. 2 g、C H N を 4. 5 g 加え、攪拌してワニス c を調合した。

[0213] 調合例 4 (ワニス d の調製)

P I S - 2 含有溶液を 4 1 g (ポリイミドシロキサン P I S - 2 として 2 0. 5 g、CHN として 2 0. 5 g)、バイアル瓶に投入して、J E R (登録商標) 8 7 1 を 4 g、1 0 0 L M を 0. 2 g、2 E 4 E M Z を 0. 2 g、C H N を 4. 5 g 加え、攪拌してワニス d を調合した。

[0214] 以下、表 9 の記載に従い、ワニス e ~ g を調整した。

[0215]

[表9]

ワニス名	樹脂溶液	添加剤				溶剤	用途
	種類 重量	種類 重量	種類 重量	種類 重量	種類 重量	種類 重量	
ワニス a	P I S - 1 2. 8 2 g	P E T G 0. 2 8 g	1 0 0 L M 0. 0 1 g	2 E 4 M Z 0. 0 1 g	T i n u v i n 4 7 7 0. 2 8 g	C H N 6. 5 9 g	レーザー吸収層性仮接着層 1
ワニス b	P A A - 1 5. 0 0 g	—	—	—	—	N M P 5. 0 0 g	レーザー吸収層 1
ワニス c	P I S - 1 4 1. 0 0 g	J E R 8 7 1 4. 0 0 g	1 0 0 L M 0. 2 0 g	2 E 4 M Z 0. 2 0 g	—	C H N 4. 5 g	仮接着層 2
ワニス d	P I S - 2 4 1. 0 0 g	J E R 8 7 1 4. 0 0 g	1 0 0 L M 0. 2 0 g	2 E 4 M Z 0. 2 0 g	—	C H N 4. 5 g	粘着層
ワニス e	P I S - 3 7. 0 0 g	—	—	—	—	C H N 3. 0 0 g	仮接着層 2 および粘着層
ワニス f	P I S - 4 6. 6 7 g	—	—	—	T i n u v i n 4 7 7 0. 6 7 g	B D M 2. 6 6 g	レーザー吸収層性仮接着層 1 および粘着層
ワニス g	P I S 4 7. 0 0 g	—	—	—	—	B D M 3. 0 0 g	仮接着層 2 および粘着層

[0216] ワニス a～g はすべて孔径 0. 2 μm のポリテトラフルオロエチレン（P T F E）フィルターでろ過を行った。これらのワニスを用い、前述の方法で積層体 α および β を作製した。

[0217] 上記、ワニスを用いて、上記（9）2 0 0℃における貯蔵弾性率の評価に記載の通り、粘着層の 2 0 0℃における貯蔵弾性率を評価した。結果について、表 1 0 に記載する。

[0218] [表10]

ワニス名	2 0 0℃における弾性率
	M P a
ワニス d	2.05
ワニス e	0.4
ワニス f	0.3
ワニス g	0.5

[0219] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、2 0 2 3 年 4 月 2 6 日付けで出願された日本特許出願（特願 2 0 2 3 - 0 7 2 5 8 1）に基づいており、その全体が引

用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

符号の説明

- [0220] 1 1 レーザー透過性基板 1
1 2 レーザー吸収性仮接着層 1
1 3 保護層 1
1 4 半導体層 1
1 5 レーザー照射
1 6 仮接着層 2
1 7 レーザー吸収層 1
2 1 支持基板 2
2 2 粘着層
2 3 レーザー吸収層 2
2 4 半導体層 1 と支持基板 2 の間に存在する粘着層
2 5 支持基板 2 上の半導体層 1 を有しない部分における粘着層
4 1 回路基板
5 1 半導体ウエハ
5 2 犠牲層
5 4 フォトレジスト層
5 5 中空
1 0 0 積層体 1
1 0 1 積層体 1'
2 0 0 積層体 2
3 0 0 積層体 3
4 0 0 半導体装置
5 0 1 積層体 0"
5 0 2 積層体 α
5 0 3 積層体 0

6 0 0 積層体 4

請求の範囲

- [請求項1] レーザー透過性基板 1 上に、レーザー吸収性仮接着層 1、保護層 1、および半導体層 1、がこの順に積層された積層体。
- [請求項2] 前記半導体層 1 が化合物半導体である、請求項 1 に記載の積層体。
- [請求項3] 前記化合物半導体が、AlGaInAs、InGaAs、InP、InGaAsP、AlAs、InAs、GaAs、AlN、AlP、GaN、InNまたはSiCである、請求項 2 に記載の積層体。
- [請求項4] 前記保護層 1 が、酸化膜および窒化膜の少なくとも一方である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記保護層 1 がSiO₂を含む、請求項 4 に記載の積層体。
- [請求項6] レーザー透過性基板 1 上に、レーザー吸収性仮接着層 1、保護層 1、および半導体層 1 が、この順に積層された積層体 1 と、
支持基板 2 上に粘着層が積層された積層体 2 とを用いて、
前記積層体 1 の、前記半導体層 1 側の表面と、前記積層体 2 の、前記粘着層側の表面とを対向させる工程（I）と、
前記積層体 1 の、前記半導体層 1 側の表面とは反対の表面側から、前記レーザー透過性基板 1 を透過させながら、レーザーを前記レーザー吸収性仮接着層 1 に照射して、前記保護層 1 と前記半導体層 1 とが積層した構造体 1 を前記積層体 2 へ転写して、前記支持基板 2 上に、前記粘着層、前記半導体層 1 及び前記保護層 1 がこの順に積層された積層体 3 を形成する工程（II）とを、
この順で有する、積層体の製造方法。
- [請求項7] 前記工程（II）において、
前記構造体 1 が、前記レーザー吸収性仮接着層 1 と前記保護層 1 と前記半導体層 1 とが積層した構造体 2 であり、
前記積層体 3 が、前記支持基板 2 上に、前記粘着層、前記半導体層 1、前記保護層 1 及び前記レーザー吸収性仮接着層 1 がこの順に積層された積層体 4 である、

請求項 6 に記載の積層体の製造方法。

[請求項 8] さらに、前記積層体 3 の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（ⅠⅠⅠ）を有する、請求項 6 に記載の積層体の製造方法。

[請求項 9] さらに、前記積層体 4 の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（ⅠⅠⅠ'）を有する、請求項 7 に記載の積層体の製造方法。

[請求項 10] 前記工程（ⅠⅠⅠ）において、前記積層体 3 の前記半導体層 1 または前記保護層 1 をマスクとして、前記積層体 3 の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（ⅠⅠⅠ－A）を有する、

請求項 8 に記載の積層体の製造方法。

[請求項 11] 前記工程（ⅠⅠⅠ'）において、前記積層体 4 の前記半導体層 1、前記保護層 1 または前記レーザー吸収性仮接着層 1 をマスクとして、前記積層体 4 の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（ⅠⅠⅠ'－A）を有する、

請求項 9 に記載の積層体の製造方法。

[請求項 12] 前記積層体 3 から前記保護層 1 を除去する工程（ⅠⅤ）をさらに有する、請求項 6、8 又は 10 に記載の積層体の製造方法。

[請求項 13] 前記積層体 4 から前記レーザー吸収性仮接着層 1 および前記前記保護層 1 を除去する工程（ⅠⅤ'）をさらに有する、請求項 7、9 又は 11 に記載の積層体の製造方法。

[請求項 14] 請求項 12 に記載の積層体の製造方法により得られた前記積層体の、前記半導体層 1 側の表面と、回路基板の回路が形成された表面を対向させ、熱圧着によって前記積層体の前記半導体層 1 と前記回路基板を接合する工程（Ⅴ）を含む、

半導体装置の製造方法。

[請求項 15] 前記積層体の前記半導体層 1 と前記回路基板を接合した構造体から

、粘着層付き支持基板 2 を除去する工程（V 1）を、前記工程（V）の後に含む、請求項 1 4 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項16] 前記半導体装置はシリコンフォトニクス半導体装置である、請求項 1 4 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項17] 支持基板 2、粘着層、半導体層 1、及び保護層 1 がこの順に積層され、
前記粘着層がパターン化された形状を有する積層体。