

## 明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、積層体、積層体の製造方法、及び加工された基板の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、積層体、積層体の製造方法、及び加工された基板の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 接着剤組成物を用いて2つの基板を貼り合わせる際、接着剤組成物から形成される接着剤塗布層が2つの基板の間からはみ出してしまうことがある。2つの基板の間からはみ出した接着剤塗布層は、周辺を汚染する。

[0003] 表示パネル用接着剤が被塗布体又は被貼合体からはみ出すことを抑制するため、表示パネル用接着剤を塗布する前に、塗布領域の外側に液止め部（ダム）を形成することが提案されている（特許文献1、2）。しかし、表示部に空気が入らないようにするためには、表示パネル用接着剤が液止め部を乗り越える必要があり、この液止め部を乗り越えた表示パネル用接着剤が、被塗布体又は被貼合体からはみ出してしまう、周辺を汚染することがある。

[0004] 接着剤で接着させる部材から接着剤がはみ出さない表示パネル用接着剤として、（A）分子中に重合性の炭素－炭素二重結合を平均して1.5個以上含み、かつ数平均分子量（ $M_n$ ）が5,000以上のポリマー、（B）分子中に重合性の炭素－炭素二重結合を平均して1個以下含み、かつ数平均分子量（ $M_n$ ）が5,000以上のポリマー、（C）光重合開始剤、および（D）比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である親水性シリカ、を含む表示パネル用接着剤であり、（D）成分が、（A）成分と（B）成分の総計100重量部に対して4重量部以上、20重量部以下であり、最大粗粒子が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である表示パネル用接着剤が提案されている（特許文献3）。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-8851号公報

特許文献2：特開2010-66711号公報

特許文献3：特開2014-221893号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 2つの基板を貼り合わせる際には、貼り合せを確実なものにするために、基板を加熱しながら行うほうが良い場合がある。しかし、基板を加熱しながら2つの基板を貼り合わせる場合、接着剤組成物から形成される接着剤塗布層のはみ出しは、常温で2つの基板を貼り合わせる場合に比べて起こりやすくなる。

ところで、2つの基板を貼り合わせる際には、ボイドのない均一な接着層の形成が必要である。

[0007] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、2つの基板を加熱しながら貼り合わせる際に、ボイドのない均一な接着層を形成でき、かつ2つの基板の間からの接着剤塗布層のはみ出しを抑制できる接着剤組成物、前記接着剤組成物を用いた積層体、前記積層体の製造方法、及び前記接着剤組成物を用いた、加工させた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] 接着剤組成物であって、

前記接着剤組成物を塗布して得られる接着剤塗布層の25℃以上100℃以下における複素粘度が10Pa・s以上10,000Pa・s以下であり、かつ前記接着剤塗布層の下記式(1)で求められる粘度低下率が80%以下である、接着剤組成物。

粘度低下率 (%) =  $((V_{25} - V_{100}) / V_{25}) \times 100$  . . . 式 (1)

$V_{25}$  : 25℃時の複素粘度

$V_{25}$  : 25℃時の複素粘度

$V_{100}$  : 100℃時の複素粘度

[2] 接着剤組成物であって、

前記接着剤組成物が塗布され、接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程と、第1の基板及び第2の基板が、前記接着剤塗布層を介在して接するように、加熱及び加圧下で貼り合せられる工程と、を含む積層体の製造に使用され、

前記接着剤組成物を塗布して得られる接着剤塗布層の25℃以上前記加熱の温度以下における複素粘度が10 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、かつ前記接着剤塗布層の下記式(1)で求められる粘度低下率が80%以下である、接着剤組成物。

粘度低下率 (%) =  $((V_{25} - V_T) / V_{25}) \times 100$  . . . 式 (2)

$V_{25}$  : 25℃時の複素粘度

$V_T$  : 前記加熱の温度時の複素粘度

[3] 接着剤成分となる硬化する成分(A)を含有する[1]又は[2]に記載の接着剤組成物。

[4] 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[3]に記載の接着剤組成物。

[5] 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、[3]又は[4]に記載の接着剤組成物。

[6] 前記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（a 1）及び前記Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a 2）から選ばれる少なくとも1種の複素粘度が、1, 000～10, 000 Pa・sである[5]に記載の接着剤組成物。

[7] 硬化反応を起こさない成分（B）として、非硬化性ポリオルガノシロキサンを含有する[1]～[6]のいずれかに記載の接着剤組成物。

[8] 前記非硬化性ポリオルガノシロキサンの複素粘度が、1, 000～10, 000 Pa・sである[7]に記載の接着剤組成物。

[9] 第1の基板と、第2の基板と、前記第1の基板と前記第2の基板との間に設けられた接着層と、  
を有し、

前記接着層が、[1]～[8]のいずれかに記載の接着剤組成物から形成される層である、積層体。

[10] 前記第1の基板と前記第2の基板との間に設けられた剥離層を更に有する、[9]に記載の積層体。

[11] 前記第1の基板が半導体を備える基板であり、前記第2の基板が支持基板である、[9]又は[10]に記載の積層体。

[12] [1]～[8]のいずれかに記載の接着剤組成物が塗布され、接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程と、

第1の基板及び第2の基板が、前記接着剤塗布層を介在して接するように、加熱及び加圧下で貼り合せられる工程と、  
を含む、積層体の製造方法。

[13] 前記貼り合せられる工程の後に、前記接着剤塗布層が加熱され、前記接着層が形成される工程を更に含む、[12]に記載の積層体の製造方法。

[14] 剥離剤組成物が塗布され、剥離層を与える剥離剤塗布層が形成される工程を含み、

前記貼り合せられる工程が、第1の基板及び第2の基板が、前記剥離剤塗布層及び前記接着剤塗布層を介在して接するように、加熱及び加圧下で貼り

合せられる工程である、[12]又は[13]に記載の積層体の製造方法。

[15] 前記第1の基板が半導体を備える基板であり、前記第2の基板が支持基板である、[12]～[14]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[16] 加工された基板の製造方法であって、

[9]～[11]のいずれかに記載の積層体の前記第1の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第1の基板と前記第2の基板とが分離される第2工程と、

を含む、加工された基板の製造方法。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、2つの基板を加熱しながら貼り合わせる際に、ボイドのない均一な接着層を形成でき、かつ2つの基板の間からの接着剤塗布層のはみ出しを抑制できる接着剤組成物、前記接着剤組成物を用いた積層体、前記積層体の製造方法、及び前記接着剤組成物を用いた、加工させた基板の製造方法を提供することができる。

なお、ボイドとは、積層体の基板と層の間、2つの層の間又は層中に気泡がある状態を意味し、望ましくない気泡があるこのような状態では、積層体に製造上必要な圧力等の負荷をかけた際に負荷に偏りが生じてTTV (total thickness variation) の悪化する、半導体基板の加工工程（バックグラインド）におけるウエハー厚さの不均一性が発生する、剥離工程（デボンド時）で掛かる圧力の偏りを原因としたウエハーへのダメージや接着層残渣が発生などの懸念があり、再現性のよい、良好な半導体素子の製造を期待できない。

### 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。

[図2]積層体の他の一例の概略断面図である。

[図3]積層体の他の一例の概略断面図である。

[図4A]実施例2-1の積層体の全体写真である。

[図4B]実施例2-1の積層体のウエハーのノッチ付近の拡大写真である。

[図5A]比較例2-1の積層体の全体写真である。

[図5B]比較例2-1の積層体のウエハーのノッチ付近の拡大写真である。

### 発明を実施するための形態

#### [0012] (接着剤組成物)

本発明の一実施形態において、接着剤組成物を塗布して得られる接着剤塗布層の25℃以上100℃以下における複素粘度は10 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、かつ接着剤塗布層の下記式(1)で求められる粘度低下率は80%以下である(以下、これら2つの条件を「第1条件」と称することがある。))。

$$\text{粘度低下率}(\%) = ((V_{25} - V_{100}) / V_{25}) \times 100 \quad \cdots \text{式}(1)$$

$V_{25}$ : 25℃時の複素粘度

$V_{100}$ : 100℃時の複素粘度

[0013] 本発明の他の一実施形態において、接着剤組成物は、当該接着剤組成物が塗布され、接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程と、第1の基板及び第2の基板が、接着剤塗布層を介在して接するように、加熱及び加圧下で貼り合せられる工程と、を含む積層体の製造に使用される。

そして、接着剤組成物を塗布して得られる接着剤塗布層の25℃以上加熱の温度以下における複素粘度は10 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、かつ接着剤塗布層の下記式(2)で求められる粘度低下率は80%以下である(以下、これら2つの条件を「第2条件」と称することがある。))。

$$\text{粘度低下率}(\%) = ((V_{25} - V_T) / V_{25}) \times 100 \quad \cdots \text{式}(2)$$

$V_{25}$ : 25℃時の複素粘度

$V_T$ : 前記加熱の温度時の複素粘度

なお、第1の基板、及び第2の基板については後述する。

[0014] 本発明における複素粘度は、例えば、以下のようにして測定できる。

接着剤組成物を基材（例えば、シリコンウエハー）上に塗布し、加熱（前加熱処理：例えば、120℃で1.5分間）して、基材上に厚さが約100  $\mu\text{m}$ の接着剤塗布層を形成する。得られた、接着剤塗布層付き基材から接着剤塗布層を単離し、レオメーター（例えば、アントンパール（株）製 レオメータMCR-302）で複素粘度を測定する。なお、測定は、例えば、昇温速度0.83℃/秒、ひずみ2%、周波数1Hzの条件で実施する。

[0015] 2つの基板を加熱しながら貼り合わせる際に、ボイドのない均一な接着層を形成でき、かつ2つの基板の間からの接着剤塗布層のはみ出しを抑制するために、本発明者らは鋭意検討を行った。

その結果、接着剤塗布層の複素粘度が第1条件又は第2条件を満たすことにより、2つの基板を加熱しながら貼り合わせる際にも、ボイドのない均一な接着層を形成でき、かつ2つの基板の間からの接着剤塗布層のはみ出しを抑制できることを見出した。

[0016] 貼り合せ時の接着剤塗布層の複素粘度が低すぎると、2つの基板の間から接着剤塗布層がはみ出しやすくなる。他方、接着剤塗布層の複素粘度が高すぎると、接着剤組成物を塗布した際に均一な接着剤塗布層が形成されない結果、ボイドが発生し均一な接着層が形成できにくくなる。

また、25℃以上かつ特定の温度以下における接着剤塗布層の複素粘度の変化率が小さい方が、ボイドのない均一な接着層を形成することと、2つの基板の間からの接着剤塗布層のはみ出しを抑制することとの両立が達成される加熱条件及び加圧条件の範囲が広がる。

[0017] 接着剤塗布層の複素粘度は、例えば、25℃から100℃までにおいて、又は25℃から加熱の温度までにおいて、漸減している。

[0018] 接着剤塗布層の複素粘度が前述の第1条件又は第2条件を満たすようにする方法としては、特に限定されないが、高粘度の材料を比較的高い配合量で接着剤組成物に含有させる方法が挙げられる。高粘度の材料としては、例え

ば、25℃における複素粘度が1,000 Pa・s以上の材料が挙げられる。例えば、25℃における複素粘度が1,000 Pa・s以上10,000 Pa・s以下の材料を、膜構成成分100質量部中に20～80質量部程度含有させることで、接着剤組成物の複素粘度が前述の第1条件又は第2条件を満たしやすくなる。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。

[0019] 第1条件において、接着剤塗布層の25℃以上100℃以下における複素粘度は10 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、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100 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、より好ましくは500 Pa・s以上5,000 Pa・s以下である。

第2条件において、接着剤塗布層の25℃以上加熱の温度以下における複素粘度は10 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、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100 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、より好ましくは500 Pa・s以上5,000 Pa・s以下である。

[0020] 第1条件において、接着剤塗布層の式(1)で求められる粘度低下率は80%以下であり、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10%以上80%以下であり、より好ましくは15%以上65%以下である。

第2条件において、接着剤塗布層の式(2)で求められる粘度低下率は80%以下であり、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10%以上80%以下であり、より好ましくは15%以上65%以下である。

[0021] 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、第1の基板の一例である半導体基板等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後は好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れるため、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が、熱硬化性接着剤組成物が好ましい。

[0022] 好ましい態様においては、熱硬化性接着剤組成物は、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。

[0023] <<第一の実施態様>>

例えば、本発明の接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分(A)を含有する。本発明の接着剤組成物は、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

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、 $\text{SiO}_2$  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、 $\text{SiO}_2$  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、 $\text{SiO}_2$  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。

[0024]  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  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、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0025]  $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$  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。

[0026]  $R^{1''} \sim R^{6''}$  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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等のビスシクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常3～14であり、好ましくは4～10、より好ましくは5～6である。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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<sup>1'</sup>～R<sup>6'</sup>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<sup>1'</sup>～R<sup>6'</sup>はアルキル基とすることができる。

[0039] 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<sup>1''</sup>～R<sup>6''</sup>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<sup>1''</sup>～R<sup>6''</sup>はアルキル基とすることができる。

[0040] 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。

[0041] 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

100～1,000,000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5,000～800,000である。

なお、本発明において、ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC装置（東ソー（株）製 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）Shodex）を用いて、測定することができる。

[0042] 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、特に限定されるものではないが、それぞれ、通常10～1000000（mPa・s）の範囲である。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（mPa・s）は、25℃においてE型回転粘度計で測定した値である。

但し、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、必ずしも当該範囲に含まれる必要はなく、本発明所定の範囲の複素粘度の値を有するポリオルガノシロキサンの中には、当該範囲外の粘度を有するものや、E型回転粘度計で粘度を測定できないものもある。

[0043] 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。

[0044] 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。

- [0045] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

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

白金族金属系触媒（A2）の量は、特に限定されないが、通常、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の合計量に対して、1.0～50.0ppmの範囲である。

- [0046] ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A3）を含んでもよい。

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

重合抑制剤の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から10000.0ppm以下である。

- [0047] 本発明の接着剤組成物の一例は、成分（A）とともに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、第1条件又は第2条件を満たす接着剤組成物が得られやすくなる。

このような成分（B）として、典型的には、非硬化性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、非硬化性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。

[0048] 成分（Ｂ）である非硬化性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。

[0049] 成分（Ｂ）である非硬化性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常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１５０，０００～１，２００，０００、より好ましくは２００，０００～８００，０００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、好ましくは１．５～５．０、より好ましくは２．０～３．０である。

[0050] 非硬化性ポリオルガノシロキサンの粘度は、特に限定されるものではないが、通常１０～１００００００（ｍＰａ・ｓ）の範囲である。なお、非硬化性ポリオルガノシロキサンの粘度（ｍＰａ・ｓ）は、２５℃においてＥ型回転粘度計で測定した値である。

但し、非硬化性ポリオルガノシロキサンの粘度は、必ずしも当該範囲に含まれる必要はなく、本発明所定の範囲の複素粘度の値を有するポリオルガノシロキサンの中には、当該範囲外の粘度を有するものや、Ｅ型回転粘度計で粘度を測定できないものもある。

[0051] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{11}R^{12}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（ $D^{10}$ 単位）を含むものが挙げられる。

[0052]  $R^{11}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 $R^{12}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表

し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

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

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

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

[0053] 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。

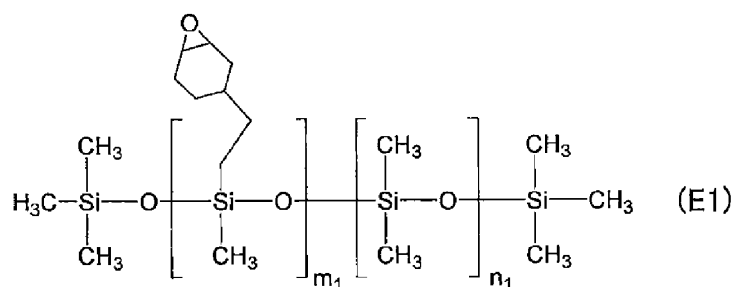
本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 $D^{10}$  単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 $D^{10}$  単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $D^{10}$  単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $D^{10}$  単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $D^{10}$  単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $D^{10}$  単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $D^{10}$  単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0054] 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。

[0055] 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。

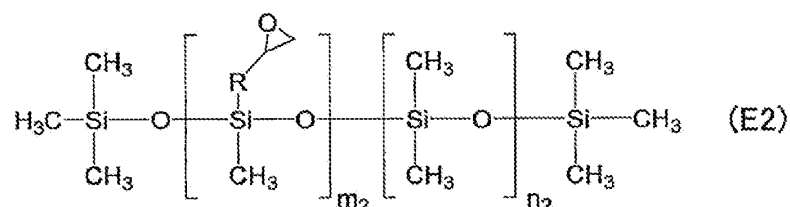
[0056]

[化1]



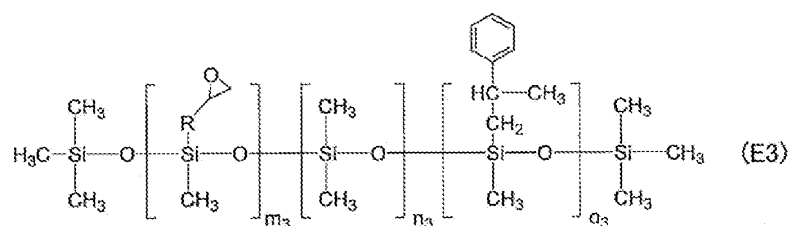
( $m_1$  及び  $n_1$  は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0057] [化2]



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

[0058] [化3]



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

[0059] 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 ( $\text{D}^{200}$  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 ( $\text{D}^{20}$  単位) を含むものが挙げられる。

[0060]  $R^{210}$ 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。

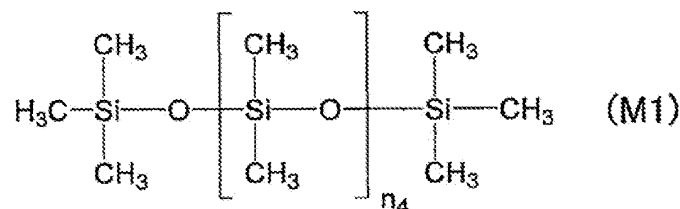
[0061] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 ( $D^{200}$ 単位又は $D^{20}$ 単位) を含むものであるが、 $D^{200}$ 単位及び $D^{20}$ 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] [化4]



( $n_4$ は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0066] 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 ( $\text{D}^{30}$ 単位) を含むものが挙げられる。

[0067]  $\text{R}^{31}$ 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、 $\text{R}^{32}$ 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。

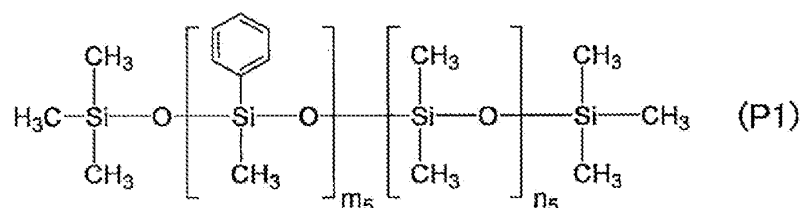
[0068] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 ( $\text{D}^{30}$ 単位) を含むものであるが、 $\text{D}^{30}$ 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0069] 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、 $\text{D}^{30}$ 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{30}$ 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{30}$ 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{30}$ 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{30}$ 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、 $\text{D}^{30}$ 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、 $\text{D}^{30}$ 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。

[0070] 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。

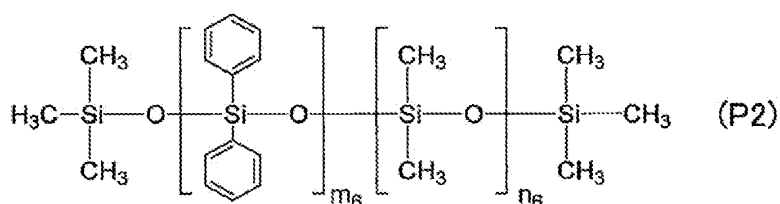
[0071]

[化5]



( $m_5$ 及び $n_5$ は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0072] [化6]



( $m_6$ 及び $n_6$ は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0073] ある態様においては、本発明の接着剤組成物は、成分(A)とともに、硬化反応を起こさない成分(B)を含み、より好ましい態様においては、成分(B)として、ポリオルガノシロキサンが含まれる。

[0074] 本発明の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、接着剤塗布層の複素粘度を所望の範囲に調製しやすい点を考慮すると、成分(A)と成分(B)との比率は、質量比〔(A):(B)〕で、好ましくは90:10~10:90、より好ましくは80:20~20:80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90:10~10:90、より好ましくは80:20~20:80である。

[0075] 本発明においては、第1条件又は第2条件を満たすには、例えば、複素粘度が1,000~10,000 Pa・s程度の高粘度のポリオルガノシロキ

サンを用いることが好ましい。ポリオルガノシロキサンは、成分（A）中の成分であってもよいし、成分（B）中の成分であってもよい。

すなわち、例えば、複素粘度が $1,000 \sim 10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度の高粘度のポリオルガノシロキサンは、成分（A）中の、ケイ素原子に結合した炭素数 $2 \sim 40$ のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）又はSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）であってもよく、成分（B）中の、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又はフェニル基含有ポリオルガノシロキサンであってもよい。

複素粘度が $1,000 \sim 10,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度の高粘度のポリオルガノシロキサンは、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0076] <<第二の実施態様>>

好ましい実施態様として、本発明の接着剤組成物は、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。

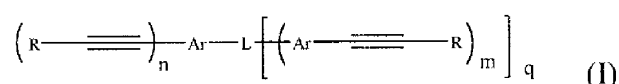
第二の実施態様の接着剤組成物としては、例えば、特開2014-150239号公報に記載の一時的結合組成物を用いることができる。

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。

[0077] 本発明の接着剤組成物は、硬化性接着剤材料及び剥離添加剤、及び場合により有機溶媒を含む。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 ~ 1 : 99、好ましくは95 : 5 ~ 5 : 95、より好ましくは90 : 10 ~ 10 : 90、さらにより好ましくは75 : 25 ~ 25 : 75の質量比で使用される。

[0078] 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：

[0079] [化7]

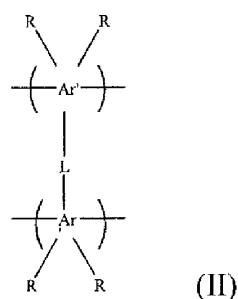


式中、各Arは、芳香族基又は不活性置換された芳香族基であり；各Rは、独立に、水素、アルキル、アリール又は不活性置換されたアルキルもしくは

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）。

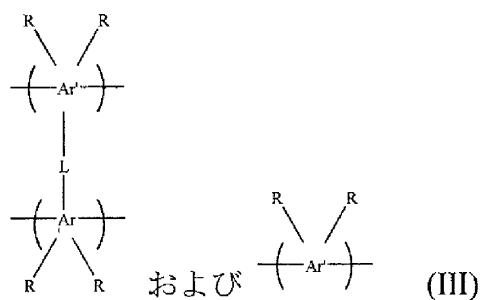
[0080] 第二の実施態様の接着剤組成物としての一時的結合組成物に使用される好適なポリアリーレンオリゴマーは、重合単位として以下を含むポリマーを含んでいてもよい：

[0081] [化8]



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：

[0082] [化9]



式中、Ar'及びRは前記で定義される通りである。

[0083] 例示的なポリアリーレンとしては、Ar-L-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-ジフェニレンプロパン）（又は $C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ ）；p，p'-（2，2-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（ $-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-$ ）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。

[0084] 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ル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ニル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ンと工程（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97／10193号（B a b b）に提供される。

[0085] 式（1）のエチニル芳香族モノマーは、式（11）又は（111）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97／10193号（B a b b）に詳述される。

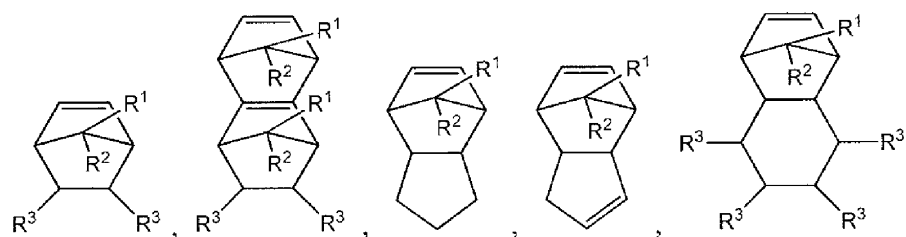
[0086] 本発明に使用するのに特に好適なポリアリーレンとしては、S i L K（商標）半導体誘電体（マサチューセッツ州マルボロのダウエレクトロニックマテリアルズから入手可能）として販売されるものが挙げられる。他の特に好適なポリアリーレンとしては、国際公開第00／31183号、同第98／11149号、同第97／10193号、同第91／09081号、欧州特許出願公開第755957号、及び米国特許第5,115,082号；同第5,155,175号；同第5,179,188号；同第5,874,516号；及び同第6,093,636号に開示されるものが挙げられる。

[0087] 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2

000～50,000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。

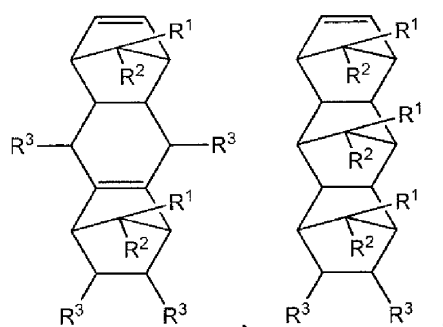
[0088] 好ましいポリ(環状オレフィン)は、環状オレフィン及び非環状オレフィンの反復モノマー、又は環状オレフィンに基づく開環ポリマーを含んでなる。本発明に使用するのに好適な環状オレフィンは、ノルボルネン系オレフィン、テトラシクロドデセン系オレフィン、ジシクロペンタジエン系オレフィン、Diels-Alderポリマー、例えばフラン及びマレイミドから誘導されるもの、及びこれらの誘導体から選択される。誘導体としては、アルキル(好ましくはC<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>アルキル、より好ましくはC<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルキル)、アルキリデン(好ましくはC<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>アルキリデン、より好ましくはC<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>アルキリデン)、アラルキル(好ましくはC<sub>6</sub>–C<sub>30</sub>アラルキル、より好ましくはC<sub>6</sub>–C<sub>18</sub>アラルキル)、シクロアルキル(好ましくはC<sub>3</sub>–C<sub>30</sub>シクロアルキル、より好ましくはC<sub>3</sub>–C<sub>18</sub>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、及びシリルー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、

[0089] [化10]



[0090]

[化11]



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。

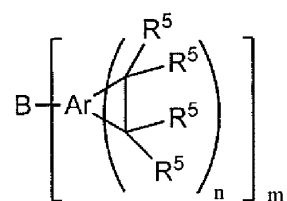
[0091] 好ましい非環状オレフィン、分岐及び非分岐  $C_2-C_{20}$  アルケン（好ましくは  $C_2-C_{10}$  アルケン）から選択される。より好ましくは、非環状オレフィンは、構造  $(R^4)_2C=C(R^4)_2$  を有し、ここで各  $R^4$  は、独立に、H 及びアルキル基（好ましくは  $C_1-C_{20}$  アルキル、より好ましくは  $C_1-C_{10}$  アルキル）から選択される。本発明に使用するのに特に好ましい非環状オレフィンとしては、エテン、プロペン及びブテンから選択されるものが挙げられ、エテンが最も好ましい。

[0092] 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。

[0093] 本発明に用いる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：

[0094] [化12]

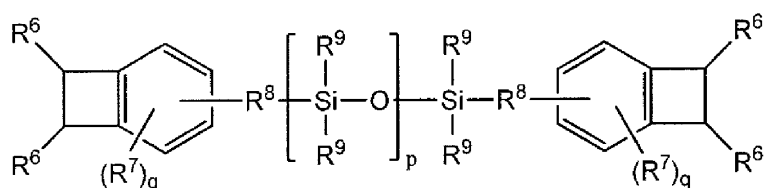


式中、Bはn価の連結基であり；Arは多価アリール基であり、シクロブテン環の炭素原子は、Arの同じ芳香族環上の隣の炭素原子に結合し；mは1以上の整数であり；nは1以上の整数であり；並びに、R<sup>5</sup>は、一価の基である。好ましくは多価アリール基Arは、1～3個の芳香族炭素環式又はへ

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、 $(C_1-C_6)$  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る1～3個の基、好ましくは $(C_1-C_6)$  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の1つ以上、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。 $m=1\sim4$  が好ましく、より好ましくは $m=2\sim4$ 、さらにより好ましくは $m=2$  である。好ましくは $R^5$  は、H及び $(C_1-C_6)$  アルキル、より好ましくはH及び $(C_1-C_3)$  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 $-[C(R^{10})=CR^{11}] \times Z$ を有し、ここで $R^{10}$  及び $R^{11}$  は、独立に、水素、 $(C_1-C_6)$  アルキル、及びアリールから選択され；Zは、水素、 $(C_1-C_6)$  アルキル、アリール、シロキサニル、 $-CO_2R^{12}$  から選択され；各 $R^{12}$  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；並びに、 $x=1$  又は2である。好ましくは、 $R^{10}$  及び $R^{11}$  は、独立に、H、 $(C_1-C_3)$  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 $(C_1-C_3)$  アルキルから選択される。 $R^{12}$  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。

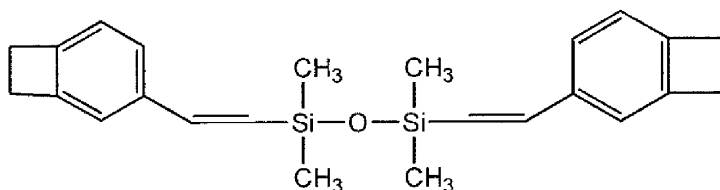
[0095] 好ましくは、アリールシクロブテンオリゴマーは、以下の式の1種以上のオリゴマーを含む：

[0096] [化13]



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  $p = 1 \sim 5$ 、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。特に好ましいアリア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。

[0097] [化14]



[0098] 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94/25903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、そのままで使用されてもよく、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。

[0099] 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<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>)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、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -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、例えばアリー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

der 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種以上の第二のコモノマーはまた、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。こうした第二のコモノマーは、エチレン性不飽和であるが、反応性部分を含有しない。例示的な第二のコモノマーとしては、(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。

[0100] 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：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。

[0101] 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、例えばスピコーティング、又は有機溶媒を除去するため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。

[0102] 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。

[0103] 好適な剥離添加剤は、 $\leq 10,000$ ダルトン、好ましくは $\leq 7500$ ダルトン、より好ましくは $\leq 7000$ 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、 $\geq 500$ 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。

[0104] 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<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>) アルコキシ、及び(C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>) アルコシカルボニル、より好ましくはヒドロキシ、(C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>) 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<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) 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り返し単位、又は2種以上の異なるアルキレンオキシド繰り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。

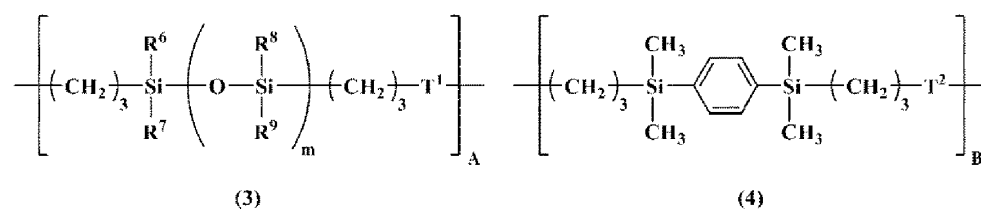
## [0105] &lt;&lt;第三の実施態様&gt;&gt;

好ましい実施態様として、本発明の接着剤組成物は、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には、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。

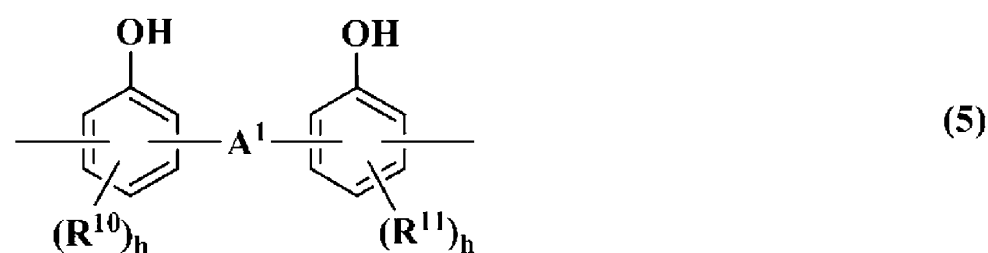
熱硬化性重合体としては、特に限定されないが、好ましい例として、下記式(3)で表される繰り返し単位及び必要に応じて下記式(4)で表される繰り返し単位からなる、重量平均分子量が3,000～500,000のシロキサン結合含有重合体（以下、シリコーンAともいう。）が挙げられる。

## [0106] [化15]



〔式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 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。 $\text{T}^1$ 及び $\text{T}^2$ は、下記式(5)で表される2価の有機基である。〕

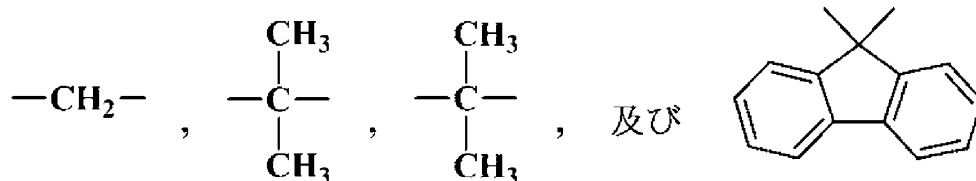
## [0107] [化16]



〔式中、 $\text{A}^1$ は、単結合、又は下記式

## [0108]

[化17]

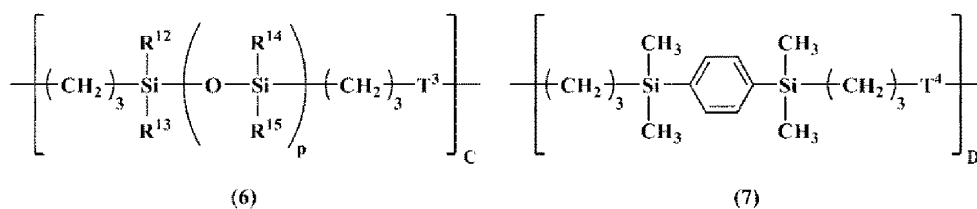


で表される基から選ばれる2価の有機基である。 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基である。 $h$ は、それぞれ独立に、0、1又は2である。) ]

[0109]  $R^6 \sim R^9$ 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、0.5～5.0を満たすことがより好ましい。

[0110] 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。

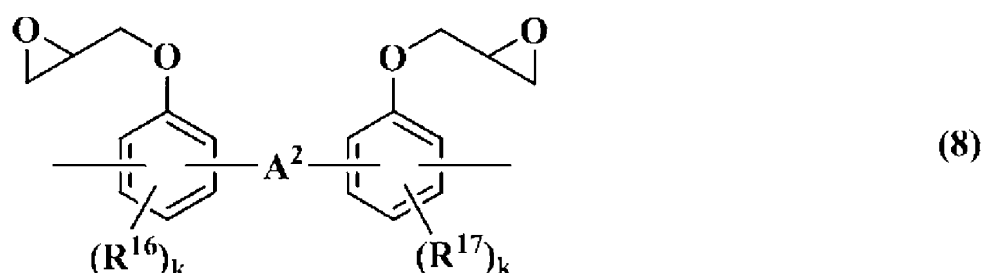
[0111] [化18]



[式中、 $R^{12} \sim R^{15}$ 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。

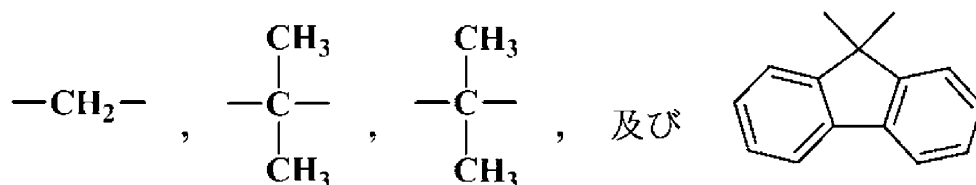
[0112]

[化19]



(式中、 $A^2$ は、単結合、又は下記式

[0113] [化20]



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。) ]

[0114] この場合、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される1価炭化水素基としては、 $R^5 \sim R^8$ 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。

[0115] 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。

[0116] 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ン-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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

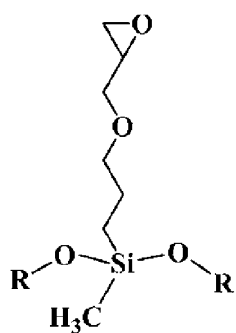
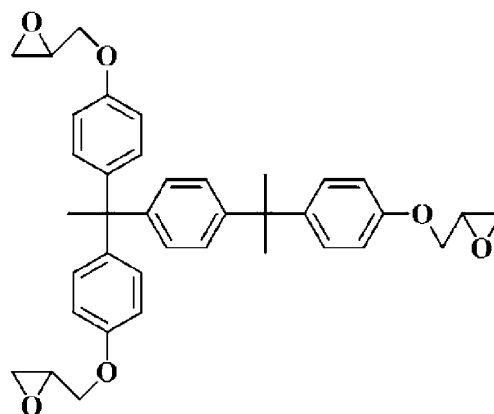
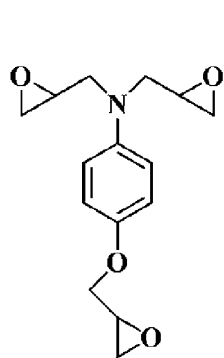
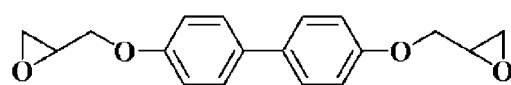
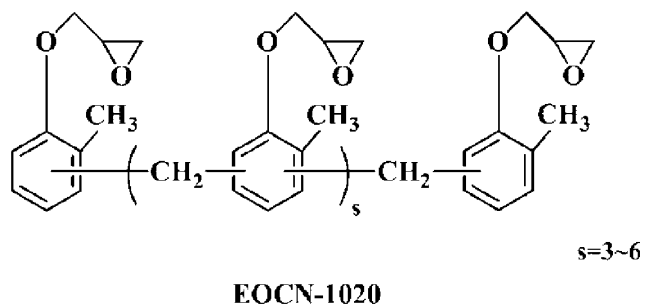
[0121] また、1 分子中に平均して 2 個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物としては、例えば、（2-ヒドロキシ-5-メチル）-1, 3-ベンゼンジメタノール、2, 2', 6, 6'-テトラメトキシメチルビスフェノール A 等が挙げられる。なお、これらは、1 種単

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。

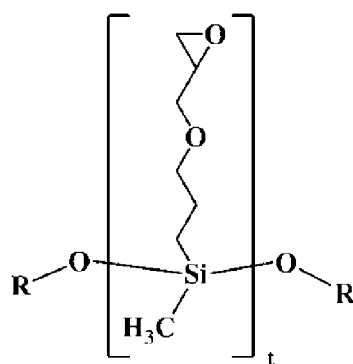
[0122] 1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、特に限定されないが、2官能、3官能又は4官能以上の多官能エポキシ樹脂、例えば、日本化薬（株）製のEOCN-1020（下記式参照）、EOCN-102S、XD-1000、NC-2000-L、EPPN-201、GAN、NC6000や、下記式で表されるもの等が挙げられる。

[0123]

[化21]



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%  |

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] <<第四の実施態様>>

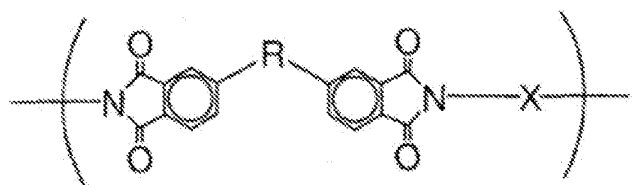
好ましい実施態様として、本発明の接着剤組成物は、例えば、以下に記載の熱可塑性組成物である。

第四の実施態様の接着剤組成物には、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（以下、「接合用組成物」という）のように、イミド、アミドイミド及びアミドイミドシロキサン（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用いることができる。

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。

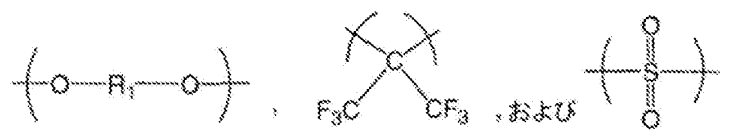
式（I）：

[化22]

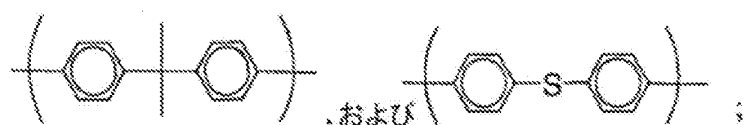


[式中、Rは、

[化23]



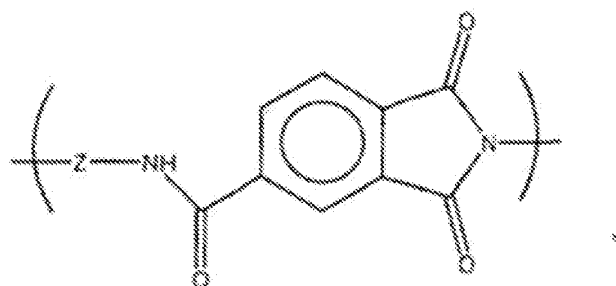
(式中、R<sub>1</sub>は、アルキル置換フェニル、



からなる群から選択される。) からなる群から選択される。]

[0128] 式(11)：

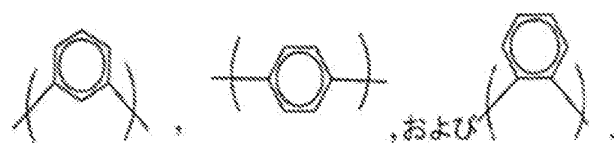
[化24]



(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。)

[0129] 好ましいアルキル置換フェニルは、C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>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25]



からなる群から選択されるものが挙げられる。

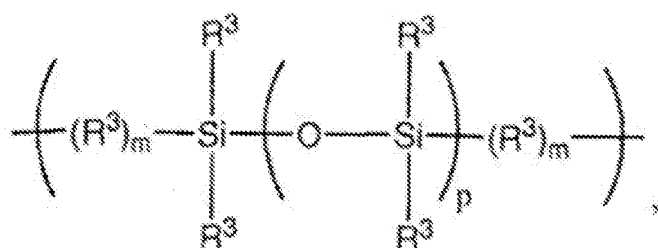
[0130] 式(Ⅰ)中、Xは、フェニルスルホン、(好ましくは $C_6-C_{60}$ 、より好ましくは $C_6-C_{30}$ 、さらに好ましくは $C_6-C_{24}$ の)芳香族化合物、(好ましくは $C_2-C_{15}$ 、より好ましくは $C_2-C_{10}$ 、さらに好ましくは $C_2-C_6$ の)脂肪族化合物、及び(好ましくは $C_4-C_{60}$ 、より好ましくは $C_4-C_{20}$ 、さらに好ましくは $C_4-C_{12}$ の)脂環式化合物からなる群から選択される。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 式(Ⅱ)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26]



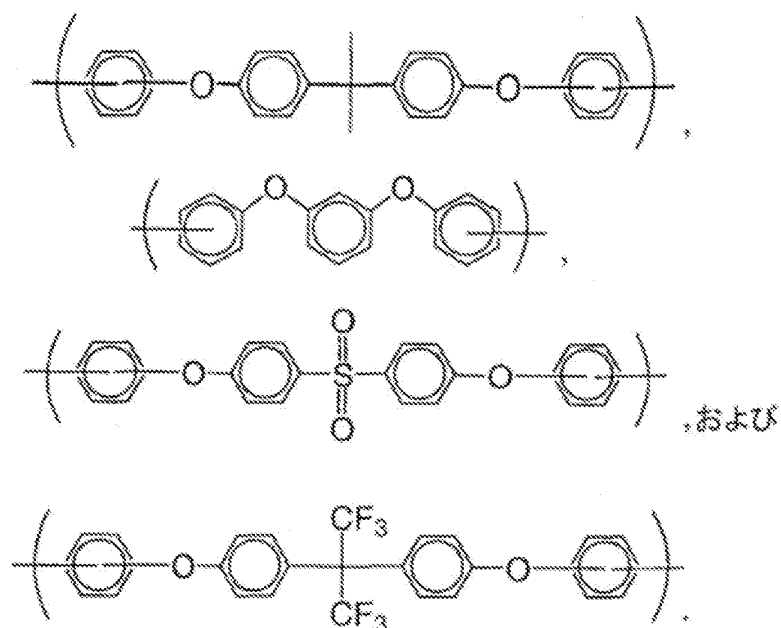
[式中、各 $R^3$ は個々に、水素、(好ましくは $C_1-C_{10}$ 、より好ましくは $C_1-C_2$ の)アルキル、及びフェニルからなる群から選択され、

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。]

[0134] 式(Ⅱ)中、Zのエーテル橋かけを有する好ましい部分は、

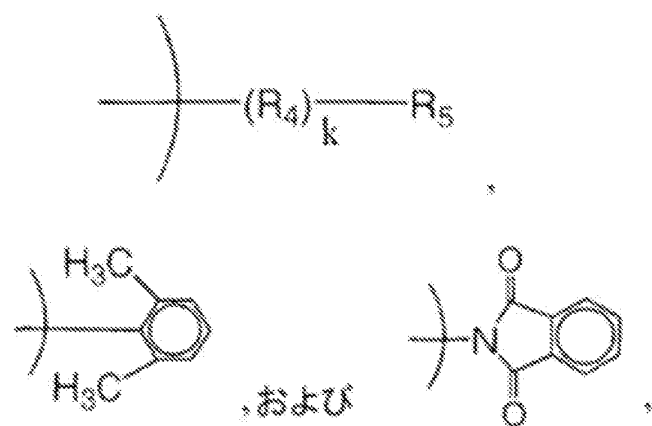
[化27]



からなる群の中から選択される。

[0135] 式(Ⅰ)の実施形態又は式(ⅠⅠ)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28]



[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。

[0136] 化合物はポリマーであってもオリゴマーであってもよい。

[0137] ポ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300000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。

[0138] 本発明の接着剤組成物は、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。

[0139] 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。

[0140] 本発明の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。

[0141] 本発明の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で製造できる。

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。

[0142] 接着剤組成物は、２つの基板の永久接着に用いてもよいし、２つの基板の仮接着に用いてもよい。

永久接着とは、接着剤組成物から形成される接着層が最終製品において２つの基板に間に介在して存在するような接着である。永久接着は、例えば、特開２０１４－２２１８９２号公報に記載されているような、表示パネルの製造における被塗布体と被接合体との接着である。

基板の仮接着とは、２つの基板のうちの一方の基板の加工のための一時的な２つの基板の接着である。そのため、接着剤組成物により仮接着された２つの基板は、一方の基板の加工がされた後に、剥離される。仮接着としては、例えば、特開２０２１－１４５０７号公報に記載されているような、裏面を加工（例えば、研削加工、ＴＳＶ加工、電極形成などの加工）すべき基板の支持基板への仮接着が挙げられる。また、仮接着は、例えば、特許６１６

7984号公報に記載されているような、反りのある基板（例えば、ウエハー）の加工のための支持基板への仮接着であってもよい。

[0143] （積層体）

本発明の積層体は、第1の基板と、第2の基板と、接着層とを有し、更に必要に応じて、剥離層、無機材料層などのその他の層を有する。

[0144] <第1の基板>

第1の基板としては、第2の基板と共に積層体を構成する基板であれば、特に限定されない。

また、第1の基板の材質、形状、大きさ、構造としては、特に限定されない。

第1の基板は、有機材料から構成されていてもよいし、無機材料から構成されていてもよいし、有機材料と無機材料との両方から構成されていてもよい。

[0145] 第1の基板は、例えば、半導体を備える基板（以下、「半導体基板」と称することがある。）である。

半導体基板とは、半導体製品（例えば、IC（integrated circuit）、LSI（large scale integration）等）の製造過程における半導体材料（例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体）を有する基板であり、例えば、回路形成された半導体ウエハー、当該ウエハーがダイシングされて得られるチップが樹脂でモールドされてなる基板などが挙げられる。

[0146] 以下に半導体基板の一例を説明する。

半導体基板全体を構成する主な材質としては、特に限定されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体などが挙げられる。

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

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

円盤状の半導体基板の直径としては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、 $100 \sim 1,000 \text{mm}$ である。

[0147] 半導体基板は、バンプを有していてもよい。バンプとは、突起状の端子である。

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

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

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

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

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

通常、バンプ高さ  $1 \sim 200 \mu\text{m}$  程度、バンプ直径  $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、バンプピッチ  $1 \sim 500 \mu\text{m}$  という条件からバンプの高さ、直径及びピッチは適宜決定される。

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

また、バンプは、これらの成分の少なくともいずれかからなる金属層を含

む積層構造を有してもよい。

[0148] 半導体基板の一例は、直径300mm、厚さ770 $\mu$ m程度のシリコンウエハーである。

[0149] <第2の基板>

第2の基板としては、第1の基板と共に積層体を構成する基板であれば、特に限定されない。

また、第2の基板の材質、形状、大きさ、構造としては、特に限定されない。

第2の基板は、有機材料から構成されていてもよいし、無機材料から構成されていてもよいし、有機材料と無機材料との両方から構成されていてもよい。

[0150] 第2の基板は、例えば、第1の基板が加工される際に第1の基板を支持する支持基板である。

支持基板としては、第1の基板が加工される際に、第1の基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、ガラス製支持基板、シリコン製支持基板などが挙げられる。

[0151] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。なお、円盤状の支持基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、支持基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

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

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

[0152] 支持基板の一例は、直径300mm、厚さ700 $\mu$ m程度のガラスウエハーやシリコンウエハーである。

[0153] <接着層>

接着層は、第1の基板と、第2の基板との間に設けられている。

接着層は、本発明の接着剤組成物から形成される層である。

[0154] 本発明の接着剤組成物から接着層を形成する方法については、以下で記載する（積層体の製造方法）の説明箇所です。

[0155] 接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常5～500 $\mu\text{m}$ であり、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以上、より一層好ましくは30 $\mu\text{m}$ 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは150 $\mu\text{m}$ 以下、より一層好ましくは120 $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは70 $\mu\text{m}$ 以下である。

[0156] <剥離層>

本発明の積層体は、剥離層を備えていてもよい。

積層体が剥離層を有する場合、剥離層は、第1の基板と第2の基板との間に設けられている。

積層体が剥離層を有する場合、例えば、剥離層は、第2の基板及び接着層に接するように配することができる。

[0157] 剥離層としては、加熱や光照射又は機械的力により剥離層が剥がされ、積層体における第1の基板と第2の基板とを分離に寄与することができれば、特に制限はないが、例えば、以下に記載する剥離層を用いることができる。

[0158] 好適な態様においては、剥離層は、有機樹脂と、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜であり、ある態様では、当該膜は、剥離剤組成物中の膜構成成分が硬化して得られる、硬化膜である。

剥離剤組成物は、更に、架橋剤、酸触媒、界面活性剤を含むことができる。

[0159] <<有機樹脂>>

剥離剤組成物は、有機樹脂を含む。このような有機樹脂は、好適な剥離能を発揮できるものが好ましく、剥離層に対する光照射によって第1の基板と第2の基板との分離を行う場合には、当該有機樹脂は、光を吸収して剥離能

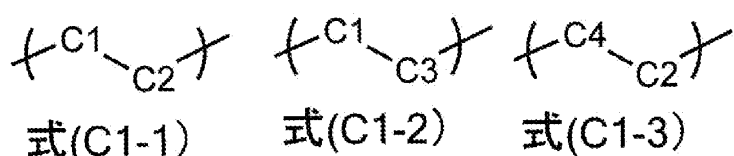
向上に必要な変質、例えば分解が好適に生じるものである。

[0160] 有機樹脂の好ましい一例として、ノボラック樹脂を挙げることができる。

本発明の積層体が備える剥離層に光を照射して剥離をする場合、波長 190 nm ~ 600 nm の光を吸収し変質するノボラック樹脂が好ましく、波長が 308 nm、343 nm、355 nm 又は 365 nm のレーザー等の光の照射によって変質するノボラック樹脂がより好ましい。

[0161] 具体的な一例を挙げれば、ノボラック樹脂は、下記式 (C1-1) で表される単位、下記式 (C1-2) で表される単位、及び下記式 (C1-3) で表される単位からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含むポリマーである。

[0162] [化29]



[0163] C1 は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、C2 は、第 2 級炭素原子、第 4 級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を側鎖に有する第 3 級炭素原子を含む基を表し、C3 は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、C4 は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ピフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基を表す。

剥離剤組成物に含有させるノボラック樹脂、及びノボラック樹脂を用いた剥離層については、国際公開第 2019/088103 号に記載のノボラック樹脂及び該ノボラック樹脂を用いた剥離層を参酌することができる。

[0164] 他の好適な態様においては、剥離層は、ポリオルガノシロキサンと、必要に応じて溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜である。

[0165] 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

商品名AK 50などが挙げられる。

- [0166] 本発明に係る積層体が備える剥離層の厚さは、剥離剤成分の種類や所望の剥離性の程度等を考慮して適宜決定されるものではあるが、通常5～10,000nmであり、薄膜による剥離能の悪化を抑制し、剥離性に優れる剥離層を再現性よく得る観点等から、好ましくは10nm以上、より好ましくは50nm以上、より一層好ましくは100nm以上であり、厚膜による不均一性を回避する観点等から、好ましくは5,000nm以下、より好ましくは1,000nm以下、より一層好ましくは500nm以下である。

- [0167] <<架橋剤>>

剥離剤組成物は、架橋剤を含んでもよい。剥離剤組成物が架橋剤を含むことによって、ともに含まれる樹脂の種類によっては、樹脂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。

[0168] 架橋形成基を有するフェノール系架橋剤とは、芳香環に結合した架橋形成基を有し、かつ、フェノール性水酸基及びフェノール性水酸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水酸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。

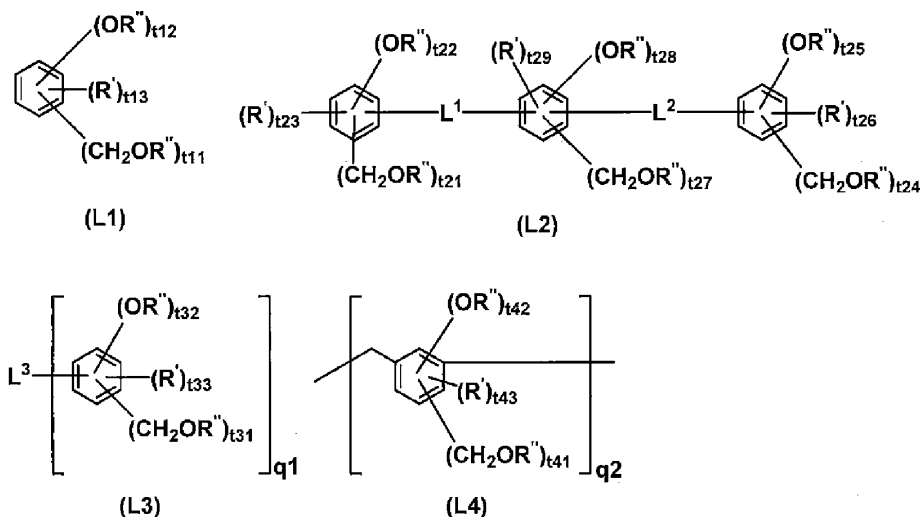
架橋形成基が結合する芳香環とフェノール性水酸基及び／又はフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香環はいずれも、ベンゼン環等の非縮環型芳香族環に限られず、ナフタレン環、アントラセン等の縮環型芳香族環であってもよい。

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

架橋形成基やフェノール性水酸基及びフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香環は、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。

[0169] 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30]

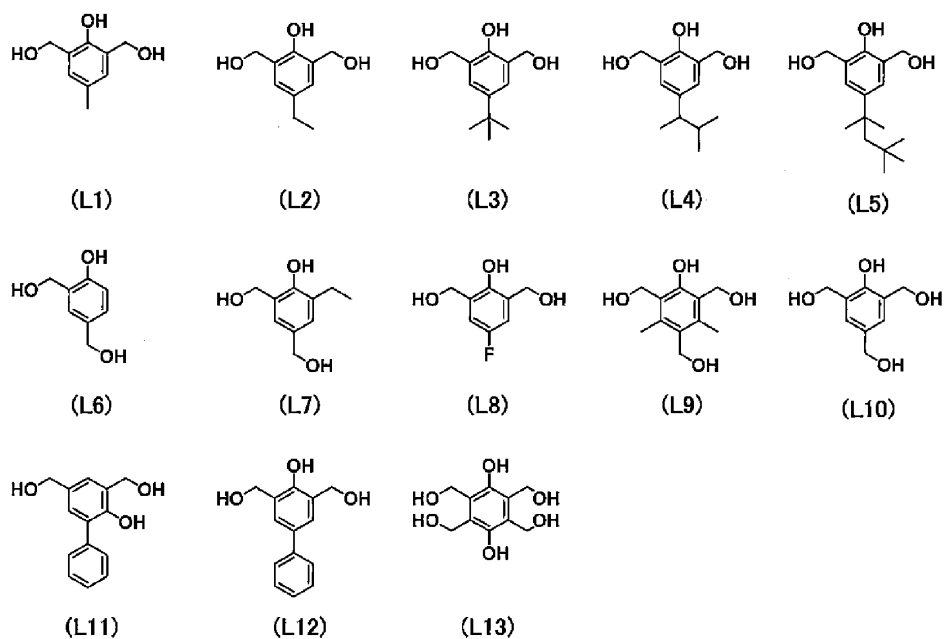


[0170] 各式中、各 $R'$ は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各 $R''$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 $L^1$ 及び $L^2$ は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン-2, 2-ジイル基を表し、 $L^3$ は、 $q_1$ に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン-2, 2-ジイル基、メタントリイル基又はエタン-1, 1, 1-トリイル基を表し、 $t_{11}$ 、 $t_{12}$ 及び $t_{13}$ は、 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 $1 \leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 、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。

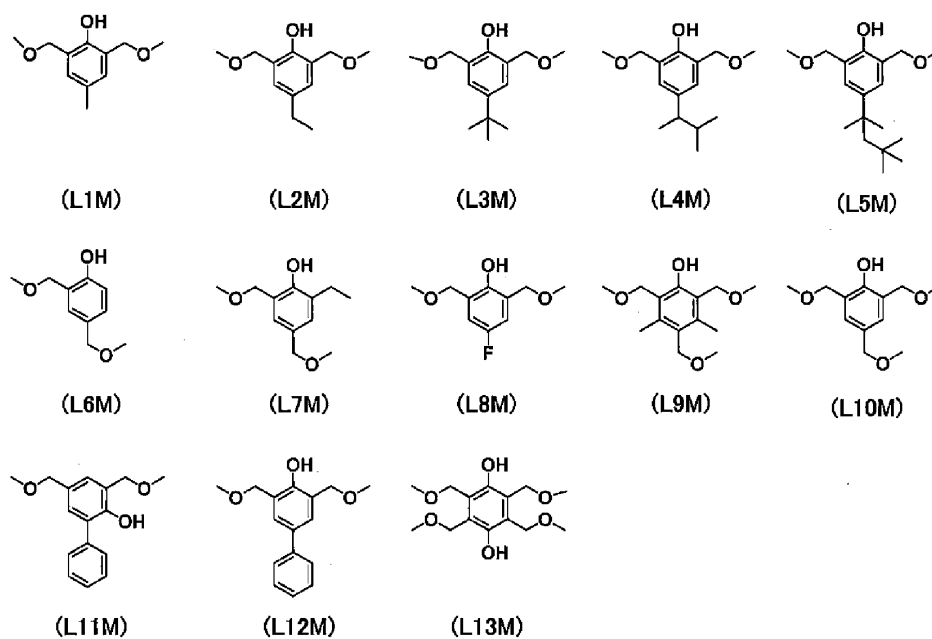
[0171] 以下、式(L1)～(L4)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業(株)や本州化学工業(株)の製品として入手することもできる。

[0172] [化31]

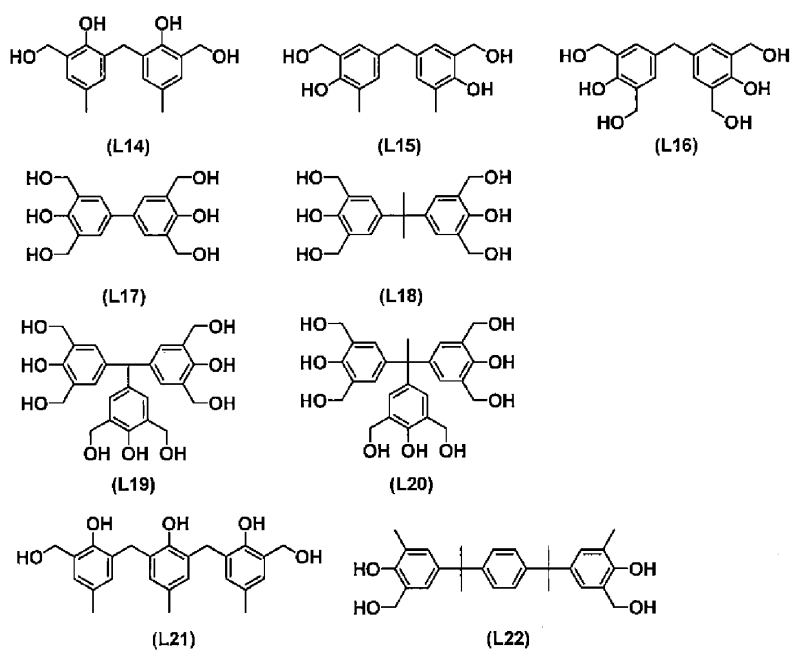


[0173]

[化32]

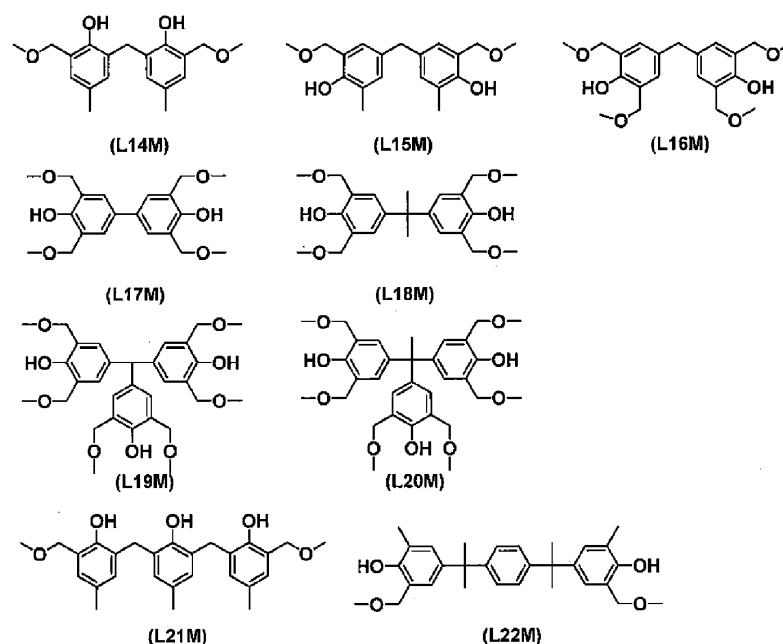


[0174] [化33]



[0175]

## [化34]



[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 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。

[0179] 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、膜構成成分に対して、通常0.001～80質量%であり、好適な硬化を実現し、第1の基板と第2の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0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、より一層好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上であり、好ましくは50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20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0180] <<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。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 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。

[0184] 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）ナフタリイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0185] 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。

[0186] 酸の具体例としては、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸(ピリジニウムパラトルエンスルホネート)、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、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。

[0187] 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。

[0188] <<<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クコポリマー類

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

界面活性剤は、一種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

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

[0189] <<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、有機樹脂、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。

[0190] 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。

[0191] 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。

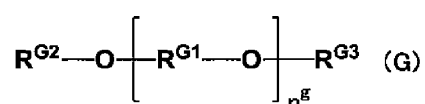
[0192] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体の99質量%以下であり、好ましくは、組成物全体に対して、70～99質量%、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、組成物全体に対して1～30質量%である。

[0193] 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。

[0194] 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。

[0195] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式(G)で表される。

[化35]



[0196] 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、 $n^{\text{G}}$ は、1～6の整数である。

[0197] 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。

[0198] 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。

[0199] 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、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

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。

[0200]  $n^{\circ}$ 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。

[0201] 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。

[0202] 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。

[0203] <無機材料層>

積層体は、無機材料層を有していてもよい。

無機材料層は、通常、剥離層及び接着層の間に介在する。無機材料層によって、剥離層と接着層とが混ざることが抑制される。

[0204] 無機材料層としては、無機材料からなる層であれば、特に限定されず、例

えば、ケイ素、ホウ素、チタン、ジルコニウム、及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素の酸化物、窒化物、炭化物等の化合物及びそれらの混合物から形成される層などが挙げられる。

好ましくは、無機材料層は、有機ケイ素化合物をプラズマ重合して得られる層である。

[0205] 無機材料層は、例えば、化学蒸着法（CVD（Chemical Vapor Deposition））によって形成される。化学蒸着法によって、例えば、プラズマ重合コーティングが行われる。

プラズマ重合コーティングに用いられる材料としては、例えば、有機ケイ素化合物が挙げられる。例えば、剥離層又は接着層上に有機ケイ素化合物のプラズマ重合コーティングを行うことによって、有機ケイ素化合物を含む原料ガスを分解させて、剥離層又は接着層上にSi-O結合を含む薄膜である無機材料層を形成できる。

有機ケイ素化合物を含む原料ガスには、O<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>Oなどの酸素を含有する気体を配合することが好ましい。また、アルゴンやヘリウムなどの希ガスをキャリアガスとして原料ガスに配合してもよい。原料ガスを分解する方法の好ましい一例においては、プラズマ発生装置を用いて、適切な圧力条件下、発生させたプラズマによって原料ガスを分解させる。なお、プラズマを用いて原料ガスを分解させて膜（層）を形成させる技術を一般に、プラズマ重合法ということがある。

[0206] 有機ケイ素化合物としては、例えば、シロキサン化合物、ジシラザン化合物、シラン化合物などが挙げられる。

シロキサン化合物としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-オクタ

メチルテトラシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-1, 3, 3, 5-テトラメチルトリシロキサン等の鎖状シロキサン；ヘキサメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサンなどが挙げられる。

ジシラザン化合物としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシラザンなどが挙げられる。

シラン化合物としては、例えば、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエチルシラン、トリクロロメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、テトラメトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、エトキシジメチルシラン、アセトキシトリメチルシラン、アリルオキシトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、ブチルトリメトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、エトキシジメチルビニルシラン、ジフェニルシランジオール、トリアセトキシメチルシラン、トリアセトキシエチルシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、トリエトキシオクチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリメチルフェニルシラン、プロボキシトリメチルシラン、トリエトキシプロピルシラ

ン、テトラアセトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラプロポキシシラン、トリアセトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリフェニルシラノール、トリメチルビニルシラン、トリス（２－メトキシエトキシ）ビニルシランなどが挙げられる。

[0207] 無機材料層の厚さとしては、特に限定されないが、通常１～１，０００ｎｍであり、好ましくは１００～５００ｎｍである。

[0208] 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、第１の基板１と、接着層２と、第２の基板３とをこの順で有する。

接着層２は、第１の基板１及び第２の基板３の間に介在する。接着層２は、第１の基板１と第２の基板３に接している。

[0209] 図２は積層体の他の一例の概略断面図である。

図２の積層体は、第１の基板１と、接着層２と、剥離層４と、第２の基板３とをこの順で有する。

接着層２は、第１の基板１及び第２の基板３の間に介在する。接着層２は、第１の基板１と剥離層４に接している。

剥離層４は、第１の基板１及び第２の基板３の間に介在する。剥離層４は、接着層２と第２の基板３に接している。

他の一例の積層体は、第１の基板１と、剥離層４と、接着層２と、第２の基板３とをこの順で有していてもよい。

[0210] 図３は積層体の他の一例の概略断面図である。

図３の積層体は、第１の基板１と、接着層２と、無機材料層５と、剥離層４と、第２の基板３とをこの順で有する。

接着層２は、第１の基板１及び第２の基板３の間に介在する。接着層２は、第１の基板１と無機材料層５に接している。

剥離層４は、第１の基板１及び第２の基板３の間に介在する。剥離層４は、無機材料層５と第２の基板３に接している。

無機材料層 5 は、第 1 の基板 1 及び第 2 の基板 3 の間に介在する。無機材料層 5 は、接着層 2 と剥離層 4 に接している。

他の一例の積層体は、第 1 の基板 1 と、剥離層 4 と、無機材料層 5 と、接着層 2 と、第 2 の基板 3 とをこの順で有していてもよい。

[0211] なお、他の一例の積層体では、図 1 ～図 3 において、基板と層との間、及び層と層との間の少なくともいずれかに、更に他の層を有していてもよい。

[0212] 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。

[0213] (積層体の製造方法)

本発明の積層体の製造方法は、例えば、剥離層形成工程と、接着剤塗布層形成工程と、接着層形成工程とを含み、更に必要に応じて、無機材料層形成工程、貼り合せ工程などのその他の工程を含む。

[0214] <剥離層形成工程>

剥離層形成工程は、剥離層が形成される工程である。

用いる剥離剤組成物が溶媒を含まない場合、例えば、第 1 の基板又は第 2 の基板上に、剥離剤組成物を塗布することによって、剥離層は形成されるが、層を軟化させて基板への密着性を向上させる等の目的で、必要があれば、層を形成する過程で加熱をしてもよい。

用いる剥離剤組成物が溶媒を含む場合、例えば、第 1 の基板又は第 2 の基板上に、剥離剤組成物を塗布して剥離剤塗布層を形成し、剥離剤塗布層を加熱して溶媒を除去することによって、剥離層は形成されるが、スピンによる成膜に伴って溶媒も除去される等の事情で、必要がなければ、層を形成する過程で加熱をしなくてもよい。

塗布方法としては、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。

加熱温度は、溶媒の沸点や加熱の目的に応じて適宜決定されるものではあるが、通常 50 ～ 250℃であり、加熱時間は、加熱温度に応じて適宜決定されるものではあるが、通常 30 秒～1 時間である。

加熱は、例えば、オープンやホットプレートを用いて行うことができる。

[0215] <無機材料層形成工程>

無機材料層形成工程は、無機材料層が形成される工程であれば、特に限定されないが、例えば、上述の無機材料層の説明において挙げた無機材料層の形成方法を含む工程が挙げられる。

[0216] <接着剤塗布層形成工程>

接着剤塗布層形成工程としては、接着剤塗布層が形成される工程であれば特に制限されず、例えば、第1の基板、剥離層上、無機材料層上又は第2の基板上に、接着剤組成物を塗布した後に、加熱（前加熱処理）して、未硬化又は未完全硬化の接着層である接着剤塗布層が形成される方法を含む工程が挙げられる。このようにして、接着剤塗布層が、例えば、第1の基板、剥離層、無機材料層、又は第2の基板上に、形成される。

[0217] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。なお、別途スピンコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

接着剤塗布層の厚さは、積層体中の接着層の厚さ等を考慮して、適宜決定される。

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（前加熱処理）。

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依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。

加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。

[0218] <接着層形成工程>

接着層形成工程としては、接着剤塗布層が加熱され、接着層が形成される工程であれば、特に限定されない（後加熱処理）。

例えば、接着剤塗布層が形成された第1の基板と、剥離層が形成された第

2の基板とを用いて、2つの層（接着剤塗布層及び剥離層）を挟み込むように2つの基板（第1の基板及び第2の基板）を配することによって、接着剤塗布層と剥離層が接するようにした後、加熱処理を施せばよい。また、例えば、剥離層及び接着剤塗布層が形成された第1の基板と第2の基板とを用いて、2つの層（剥離層及び接着剤塗布層）を挟み込むように2つの基板（第1の基板及び第2の基板）を配することによって、第2の基板と接着剤塗布層が接するようにした後、加熱処理を施せばよい。または、例えば、剥離層が形成された第1の基板と、接着剤塗布層が形成された第2の基板とを用いて、2つの層（剥離層及び接着剤塗布層）を挟み込むように2つの基板（第1の基板及び第2の基板）を配することによって、剥離層と接着剤塗布層が接するようにした後、加熱処理を施せばよい。

例えば、剥離層、無機材料層及び接着剤塗布層が形成された第1の基板と第2の基板とを用いて、3つの層（剥離層、無機材料層及び接着剤塗布層）を挟み込むように2つの基板（第1の基板及び第2の基板）を配することによって、第2の基板と接着剤塗布層が接するようにした後、加熱処理を施せばよい。または、例えば、剥離層及び無機材料層が形成された第1の基板と、接着剤塗布層が形成された第2の基板とを用いて、3つの層（剥離層、無機材料層及び接着剤塗布層）を挟み込むように2つの基板（第1の基板及び第2の基板）を配することによって、無機材料層と接着剤塗布層が接するようにした後、加熱処理を施せばよい。

加熱の温度及び時間としては、接着剤塗布層が接着層に転化される温度及び時間であれば、特に限定されない。

加熱の温度としては、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、積層体を構成する各層（第2の基板及び第1の基板を含む）の変質を防ぐ観点等から、好ましくは260℃以下である。

加熱の時間としては、積層体を構成する各層（第2の基板及び第1の基板を含む）の好適な接合を実現する観点から、好ましくは1分以上であり、より好ましくは5分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又

は回避する観点から、好ましくは180分以下であり、より好ましくは120分以下である。

加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。

加熱は、段階的に行ってもよい。

[0219] <貼り合せ工程>

通常、接着剤塗布層形成工程と接着層形成工程の間には、第1の基板と第2の基板との貼り合せを十分なものとするために、貼り合せ工程が行われる。

貼り合せ工程は、第1の基板及び第2の基板が、接着剤塗布層を介在して接するように、加熱及び加圧下で貼り合せられる工程である。

貼り合せ工程としては、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、典型的には、加熱と、第1の基板及び第2の基板の厚さ方向への荷重の負荷とが行われる工程であり、より好ましくは、減圧下で、加熱と、第1の基板及び第2の基板の厚さ方向への荷重の負荷とが行われる工程である。

加熱の温度としては、常温（25℃）以上であれば、特に限定されないが、通常50以上であり、過度の加熱を回避する観点から、通常220℃以下であり、ある態様においては、100℃以下である。

荷重は、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、0.5～50kNである。

また、貼り合せ時の圧力としては、例えば、0.1～20N/mm<sup>2</sup>が挙げられる。なお、圧力は、荷重を掛ける治具に接する基板の単位面積（mm<sup>2</sup>）当たりの力（荷重）を指す。

減圧度は、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、10～10,000Paである。

[0220] （加工された基板の製造方法）

本発明の加工された基板の製造方法は、例えば、加工工程（第1工程）と

、剥離工程（第2工程）と、除去工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む。

[0221] <加工工程（第1工程）>

加工工程としては、本発明の積層体における第1の基板が加工される工程であれば、特に限定されないが、例えば、研磨処理、貫通電極形成処理などを含む。

[0222] <<研磨処理>>

研磨処理としては、例えば、半導体を備える基板である第1の基板の第2の基板側の面と反対側の面を研磨し、半導体を薄くする処理であれば、特に限定されないが、例えば、研磨剤や砥石を用いた物理的研磨などが挙げられる。

研磨処理は、半導体（例えば、シリコンウエハー）の研磨に使用されている一般的な研磨装置を用いて行うことができる。

研磨処理によって、半導体の厚さが減り、所望の厚さに薄化した半導体を得られる。薄化した半導体の厚みとしては、特に限定されないが、例えば、 $30\sim300\mu\text{m}$ であってもよいし、 $30\sim100\mu\text{m}$ であってもよい。

[0223] <<貫通電極形成工程>>

研磨された半導体には、複数の薄化された半導体を積層した際に薄化された半導体間の導通を実現するための貫通電極が形成される場合がある。

そのため、加工された基板の製造方法は、研磨処理の後であって剥離工程の前に、研磨された半導体に貫通電極が形成される貫通電極形成処理を含んでいてもよい。

半導体に貫通電極を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、貫通孔を形成し、形成された貫通孔に導電性材料を充填することなどが挙げられる。

貫通孔の形成は、例えば、フォトリソグラフィによって行われる。

貫通孔への導電性材料の充填は、例えば、めっき技術によって行われる。

[0224] <剥離工程（第2工程）>

剥離工程は、加工工程の後に、第2の基板と加工された第1の基板とが分離される工程である限り特に限定されない。

例えば、溶剤剥離、光照射による剥離（レーザー光、非レーザー光）、鋭部を有する機材（いわゆるディボンダー）による機械的な剥離、第1の基板と第2の基板との間でマニュアル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。通常、剥離は、本発明の積層体を製造し、それに所定の加工等が行われた後に、実施される。

特に、積層体が剥離層を含む場合であって、剥離層が光を吸収して剥離能向上に必要な変質が生じる有機樹脂を用いて形成された剥離層である場合には、例えば、第2の基板側からレーザーを照射することにより剥離層を剥がすことができる。

レーザー光の波長は190nm～400nm、又は190nm～600nmの波長（例えば、308nm、355nm、532nm）の紫外光を用いて行われる。

剥離は、パルスレーザーの加工エネルギー密度を50～500mJ/cm<sup>2</sup>程度とすることで行うことができる。

積層体が剥離層を含む場合、通常、剥離層内部又は剥離層と隣接する基板若しくは層（例えば接着層）との界面で剥離が起こる。剥離層内部で剥離が起こるとは、剥離層が開裂することを意味する。

#### [0225] <除去工程>

除去工程としては、剥離工程の後に、半導体基板上の層やその残渣が除去される工程であれば、特に限定されないが、例えば、溶解除去が挙げられる。また、除去テープ等を用いて除去を実施してもよい。

洗浄剤組成物を用いる場合、例えば、第1の基板を洗浄剤組成物に浸漬したり、洗浄剤組成物を吹き付けたりすることができる。

[0226] 除去する対象が接着層やその残渣、特にポリシロキサン系接着剤やその残渣である場合、本発明で用いる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（ $\text{OH}^-$ ）；フッ素イオン（ $\text{F}^-$ ）、塩素イオン（ $\text{Cl}^-$ ）、臭素イオン（ $\text{Br}^-$ ）、ヨウ素イオン（ $\text{I}^-$ ）等のハロゲンイオン；テトラフルオロホウ酸イオン（ $\text{BF}_4^-$ ）；ヘキサフルオロリン酸イオン（ $\text{PF}_6^-$ ）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0227] 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。

[0228] 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。

[0229] 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

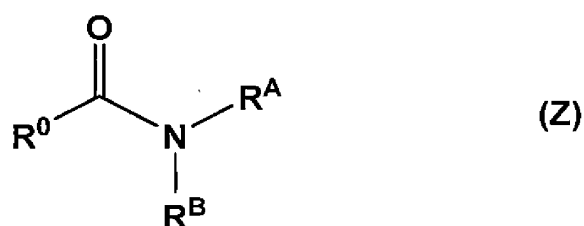
四級アンモニウム塩は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0230] 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、前記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。

[0231] 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36]



[0232] 式中、 $\text{R}^0$ は、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、エチル基が好ましい。 $\text{R}^A$ 及び $\text{R}^B$ 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、 $\text{R}^A$ 及び $\text{R}^B$ としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

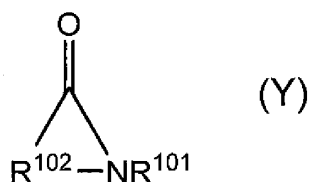
[0233] 式(Z)で表される酸アミド誘導体としては、N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジエチルプロピオンアミド、N-エチル-N-メチルプ

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が好ましい。

[0234] 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。

[0235] 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37]



[0236] 前記式（Y）において、 $R^{101}$ は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R^{102}$ 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。

[0237] 前記式（Y）で表されるラクタム化合物の具体例としては、 $\alpha$ －ラクタム化合物、 $\beta$ －ラクタム化合物、 $\gamma$ －ラクタム化合物、 $\delta$ －ラクタム化合物等を挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0238] 本発明の好ましい一態様においては、前記式（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－ $\gamma$ －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。

[0239] 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が、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。

## 実施例

[0240] 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。

[0241] [装置]

(1) 攪拌機A：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(2) 攪拌機B：アズワン(株) ミックスローター VMR-5R

(3) 粘度の測定：東機産業(株)製 回転粘度計TVE-22H

(4) 複素粘度の測定：アントンパール(株)製 レオメータMCR-30

2

(5) スピン塗布装置：ズースマイクロテック（株）製 コーター

(6) 真空加熱貼り合わせ装置：アユミ工業（株）製 VE09-07

(7) 重量平均分子量及び分散度の測定：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（カラム温度：40℃、溶離液（溶出溶媒）：テトラヒドロフラン、流量（流速）：0.35mL/分、標準試料：ポリスチレン（シグマアルドリッチ社製））

[0242]（剥離層に含まれるポリマーの合成）

〔合成例1〕

1-フェニルナフチルアミン56.02g、1-ピレンカルボキシアルデヒド（丸善化学工業（株）製）50.00g、4-（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒド6.67g、及びメタンスルホン酸2.46gに1,4-ジオキサン86.36g、及びトルエン86.36gを加え、窒素雰囲気下、18時間還流撹拌した。反応終了後、テトラヒドロフラン96gで希釈し、希釈液をメタノール中に滴下させることで沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過し、メタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂72.12gを得た。GPCより標準ポリスチレン換算で測定される重量平均分子量は1100であった。

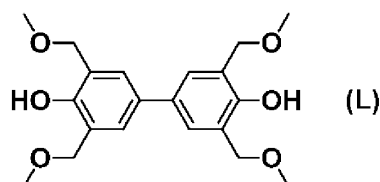
[0243] [1] 組成物の調製

〔調製例1〕

合成例1で得た樹脂20gに、架橋剤として式（L1）で表される化合物（本州化学工業（株）製 商品名 TMOM-BP）4.0g、酸触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホネート0.60g、及び界面活性剤としてR-30N（DIC大日本インキ化学（株）製、商品名）0.06gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル100.8g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100.8gに溶解させ溶液

とした。その後、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、剥離剤組成物の溶液を調製した。

[0244] [化38]



[0245] [実施例 1 - 1]

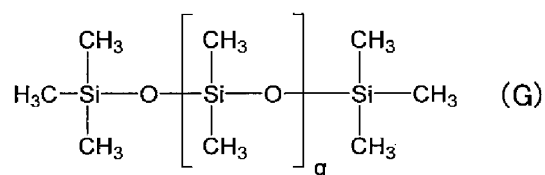
100 mLの蓋付きガラス容器に、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.01 g及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0.01 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した後、ビニル基含有MQ樹脂（ワッカーケミ社製）のp-メンタン溶液（濃度81.4質量%）4.29 g、及び粘度100 mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）0.58 gを加え、さらに式（G）で表されるポリオルガノシロキサン（複素粘度6000 Pa・s、重量平均分子量642,000（分散度2.6）、ワッカーケミ社製 商品名GENIOPLAST GUM）のp-メンタン溶液（濃度60質量%）8.31 gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、混合物（I）を得た。

容器に、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.01 g及び粘度200 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）1.84 gを加え、攪拌機Bで終夜攪拌して混合物（II）を得た。

混合物（I）に、混合物（II）のうち0.92 gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、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。

[化39]



(g は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0246] [実施例 1-2]

100 mL の蓋付きガラス容器に、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール (東京化成工業 (株) 製) 0.02 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) 0.02 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌した後、ビニル基含有 MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) の p-メンタン溶液 (濃度 81.4 質量%) 5.71 g、及び粘度 100 mPa・s の Si-H 基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン (ワッカーケミ社製) 0.77 g を加え、さらに式 (G) で表されるポリオルガノシロキサン (複素粘度 6000 Pa・s、重量平均分子量 642,000 (分散度 2.6)、ワッカーケミ社製 商品名 GENIOPLAST GUM) の p-メンタン溶液 (濃度 60 質量%) 5.53 g を加え、攪拌機 A で混合物が均一になるまで攪拌し、混合物 (I) を得た。

容器に、白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.01 g 及び粘度 200 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) 2.44 g を加え、攪拌機 B で終夜攪拌して混合物 (II) を得た。

混合物 (I) に、混合物 (II) のうち 1.23 g を加え、攪拌機 A で混合物が均一になるまで攪拌し、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。

[0247] [実施例 1-3]

100 mL の蓋付きガラス容器に、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール (東京化成工業 (株) 製) 0.02 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）0.02 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌した後、ビニル基含有MQ樹脂（ワッカーケミ社製）のp-メンタン溶液（濃度81.4質量%）5.71 g、及び粘度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）0.77 gを加え、さらに式（G）で表されるポリオルガノシロキサン（複素粘度6000 Pa・s、重量平均分子量642,000（分散度2.6）、ワッカーケミ社製 商品名GENIOPLAST GUM）のp-メンタン溶液（濃度60質量%）2.77 gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、混合物（I）を得た。

容器に、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.01 g及び粘度200 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）2.44 gを加え、攪拌機Bで終夜攪拌して混合物（II）を得た。

混合物（I）に、混合物（II）のうち1.23 gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、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。

[0248] [実施例1-4]

100 mLの蓋付きガラス容器に、ビニル基含有直鎖状ポリシロキサン（複素粘度100 Pa・s、ワッカーケミ社製）33.24 g、粘度1000 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）7.48 g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）96.0 gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を実施した。続いて、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.05 gを加え、再度攪拌機Aによる5分間の攪拌後、攪拌機Bで終夜攪拌し、混合物（I）を得た。

容器に、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.27 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）0.27 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌して混合物（II）を得た。

混合物 (I) に、混合物 (II) のうち 0.27 g を加え、攪拌機 A で混合物が均一になるまで攪拌し、混合物 (III) を得た。

続いて、混合物 (III) に、粘度 1000 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) 8.05 g、及び粘度 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) 4.91 g を加え、攪拌機 A で混合物が均一になるまで攪拌し、混合物 (IV) を得た。

得られた混合物 (IV) に、溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 30.0 g を加え、攪拌機 A で混合物が均一になるまで攪拌し、混合物 (V) を得た。

最後に、得られた混合物 (V) 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。

[0249] [実施例 1-5]

100 mL の蓋付きガラス容器に、ビニル基含有直鎖状ポリシロキサン (複素粘度 100 Pa・s、ワッカーケミ社製) 9.62 g、粘度 1000 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) 2.16 g、及び溶媒として p-メンタン (日本テルペン化学 (株) 製) 11.8 g を加え、攪拌機 A による 5 分間の攪拌を実施した。続いて、白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.04 g を加え、再度攪拌機 A による 5 分間の攪拌後、攪拌機 B で終夜攪拌し、混合物 (I) を得た。

容器に、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール (東京化成工業 (株) 製) 0.19 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) 0.19 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌して混合物 (II) を得た。

混合物 (I) に、混合物 (II) のうち 0.19 g を加え、攪拌機 A で混合物が均一になるまで攪拌し、混合物 (III) を得た。

続いて、混合物 (III) に、ビニル基含有 MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) の p-メンタン溶液 (濃度 81.4 質量%) 18.76 g、及び粘度 10

0 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）3.49 gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、混合物（IV）を得た。

得られた混合物（IV）に、溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）14.0 gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、混合物（V）を得た。

最後に、得られた混合物（V）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。

[0250] [実施例1-6]

100 mLの蓋付きガラス容器に、ビニル基含有直鎖状ポリシロキサン（複素粘度100 Pa・s、ワッカーケミ社製）10.41 g、粘度1000 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）2.34 g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）12.8 gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を実施した。続いて、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.04 gを加え、再度攪拌機Aによる5分間の攪拌後、攪拌機Bで終夜攪拌し、混合物（I）を得た。

容器に、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.21 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）0.21 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌して混合物（II）を得た。

混合物（I）に、混合物（II）のうち0.21 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（III）を得た。

続いて、混合物（III）に、ビニル基含有MQ樹脂（ワッカーケミ社製）のp-メンタン溶液（濃度81.4質量%）15.23 g、及び粘度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）3.78 gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（IV）を得た。

得られた混合物（IV）に、溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学

(株) 製) 15.0 g を加え、攪拌機 A で混合物が均一になるまで攪拌し、混合物 (V) を得た。

最後に、得られた混合物 (V) 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。

[0251] [比較例 1-1]

容器に、ビニル基含有 MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) (A)、粘度 200 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) (B)、及び粘度 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) (C) がそれぞれ質量比 [A : B : C] 51.6 : 9.5 : 38.9 で混合された液状混合物 385.2 g を加え、そこに粘度 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) 57.87 g を加え、混合物 (I) を得た。

容器に、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール (東京化成工業 (株) 製) 3.05 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) 3.05 g を加え、攪拌機 A で 5 分間攪拌して混合物 (II) を得た。

混合物 (I) に、混合物 (II) のうち 4.07 g を加え、攪拌機 B で終夜攪拌し、混合物 (III) を得た。

容器に、白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.86 g 及びビニル基含有 MQ 樹脂 (ワッカーケミ社製) 478.89 g を加え、攪拌機 B で終夜攪拌して混合物 (IV) を得た。

混合物 (III) に、混合物 (IV) のうち 456.90 g を加え、攪拌機 B で混合物が均一になるまで攪拌し、混合物 (V) を得た。

最後に、得られた混合物 (V) 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。

[0252] [比較例 1-2]

100 mL の蓋付きガラス容器に、ビニル基含有直鎖状ポリシロキサン (複素粘度 100 Pa・s、ワッカーケミ社製) 8.68 g、粘度 1000 m

Pa・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）1.95g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）10.6gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を実施した。続いて、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.03gを加え、再度攪拌機Aによる5分間の攪拌後、攪拌機Bで終夜攪拌し、混合物（I）を得た。

容器に、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.17g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）0.17gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌して混合物（II）を得た。

混合物（I）に、混合物（II）のうち0.17gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（III）を得た。

続いて、混合物（III）に、ビニル基含有MQ樹脂（ワッカーケミ社製）のp-メンタン溶液（濃度81.4質量%）25.39g、及び粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）3.15gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（IV）を得た。

得られた混合物（IV）に、溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）19.0gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、混合物（V）を得た。

最後に、得られた混合物（V）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。

[0253] [比較例1-3]

100mLの蓋付きガラス容器に、ビニル基含有直鎖状ポリシロキサン（複素粘度100Pa・s、ワッカーケミ社製）9.32g、粘度1000mPa・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）2.10g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）11.4gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を実施した。続いて、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.04gを加え、再度攪拌機Aによる5分間の

攪拌後、攪拌機Bで終夜攪拌し、混合物（I）を得た。

容器に、1，1－ジフェニル－2－プロピン－1－オール（東京化成工業（株）製）0.19g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）0.19gを加え、攪拌機Aで5分間攪拌して混合物（II）を得た。

混合物（I）に、混合物（II）のうち0.19gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、混合物（III）を得た。

続いて、混合物（III）に、ビニル基含有MQ樹脂（ワッカーケミ社製）のp－メンタン溶液（濃度81.4質量%）22.72g、及び粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）3.38gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、混合物（IV）を得た。

得られた混合物（IV）に、溶媒としてp－メンタン（日本テルペン化学（株）製）10.0gを加え、攪拌機Aで混合物が均一になるまで攪拌し、混合物（V）を得た。

最後に、得られた混合物（V）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。

#### [0254] [2] 複素粘度評価

実施例1－1乃至実施例1－6及び比較例1－1乃至比較例1－3で得られた接着剤組成物を200mmのシリコンウエハーにスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、ウエハーの回路面に厚さが約100μmの接着剤塗布層を形成した。得られた膜付きウエハーから膜を回収し、レオメーターで複素粘度を評価した。温度毎の複素粘度の評価結果を表1に示す。なお、粘度低下率は、以下の式（1）により算出した。

$$\text{粘度低下率（\%）} = \left( \left( V_{25} - V_{100} \right) / V_{25} \right) \times 100 \quad \cdots \text{式（1）}$$

$V_{25}$ ：25℃時の複素粘度

$V_{100}$  : 100℃時の複素粘度

なお、測定は、昇温速度0.83℃/秒、ひずみ2%、周波数1Hzの条件で実施した。

[0255] [表1]

|         | 複素粘度 (Pa・s) |      |           |
|---------|-------------|------|-----------|
|         | 25℃         | 100℃ | 粘度低下率 (%) |
| 実施例 1-1 | 940         | 520  | 44.7      |
| 実施例 1-2 | 240         | 120  | 50.0      |
| 実施例 1-3 | 130         | 26   | 80.0      |
| 実施例 1-4 | 3290        | 2250 | 31.6      |
| 実施例 1-5 | 1800        | 480  | 73.3      |
| 実施例 1-6 | 1500        | 540  | 64.0      |
| 比較例 1-1 | 29100       | 55   | 97.4      |
| 比較例 1-2 | 2150        | 195  | 90.9      |
| 比較例 1-3 | 1750        | 340  | 80.6      |

実施例 1-1 乃至実施例 1-6 及び比較例 1-1 乃至比較例 1-3 のいずれも 25℃～100℃において、複素粘度は漸減傾向にあった。

[0256] 表 1 に示すように高粘度の直鎖状ポリジメチルシロキサンを多く含む実施例 1-1 乃至実施例 1-6 で得られた接着剤組成物の粘度は、温度を上げた場合でも粘度の低下率が 80%程度までに抑えられており、温度による粘度の低下が少ないことが確認された。一方、比較例 1-1 乃至比較例 1-3 で得られた接着剤組成物の粘度は、温度を上げることで粘度が非常に大きく低下することが確認された。

[0257] [3] 剥離剤塗布層付き基板の製造

[製造例 1]

調製例 1 で得られた剥離剤組成物を、キャリア側の基板として 300mm のガラスウエハー（コーニング社製、厚さ 700μm）に、最終的に得られる積層体中の膜厚が 200nm となるようにスピコートし、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。

[0258] [4] 積層体の作製および接着性評価

## [実施例 2-1]

デバイス側のウエハーとして 300 mm のシリコンウエハー（厚さ：770  $\mu\text{m}$ ）に、実施例 1-4 で得られた接着剤組成物をスピコートし、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、ウエハーの回路面に、最終的に得られる積層体中の接着層の厚さが約60  $\mu\text{m}$ となるように接着剤塗布層を形成した。

その後、真空加熱貼り合わせ装置内で、この接着剤塗布層を有するシリコンウエハーと、製造例 1 で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーとを、接着剤塗布層及び剥離剤塗布層を挟むように貼り合わせ、ホットプレート上でデバイス側のウエハーを下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度100℃、減圧度100 Paで、15 kNの荷重をかけて行った。

[0259] 接着性の評価は、ボイドの有無を積層体のガラスウエハー（支持体）側から目視で確認することにより行い、ウエハー外周から接着層のはみ出しやボイドが確認されない場合は良好とし、ウエハー外周から接着層のはみ出しやボイドが確認された場合は不良とした。

実施例 2-1 で得られた積層体を用いて、接着層の接着性を評価したところ、図 4 A 及び図 4 B のようにウエハー外周から接着層のはみ出しやボイドが確認されず、接着性は良好であった。

## [0260] [比較例 2-1]

実施例 1-4 で得られた接着剤組成物の代わりに、比較例 1-1 で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例 2-1 と同様の方法で積層体を得た。

[0261] 得られた積層体を用いて実施例 2-1 の接着性評価と同様の方法で接着層の接着性を評価した。その結果、図 5 A 及び図 5 B のようにウエハー外周からはみ出しが確認され、接着性は不良であった。

[0262] このように、本発明の接着剤組成物については、比較例 1-1 の接着剤組成物に比べ、加熱による粘度低下が好適に抑制されているため、同じ温度、

圧力で接着した場合、良好な接着性を示すことが確認された。

### 産業上の利用可能性

[0263] 本発明によれば、本発明の接着剤組成物は、2つの基板を加熱しながら貼り合わせる際に、ボイドのない均一な接着層を形成でき、かつ2つの基板の間からの接着剤塗布層のはみ出しを抑制できるため、汚染を避けたい環境下での2つの基板の貼り合せに有用である。

### 符号の説明

- [0264]
- |   |       |
|---|-------|
| 1 | 第1の基板 |
| 2 | 接着層   |
| 3 | 第2の基板 |
| 4 | 剥離層   |
| 5 | 無機材料層 |

## 請求の範囲

[請求項1]

接着剤組成物であって、

前記接着剤組成物を塗布して得られる接着剤塗布層の25℃以上100℃以下における複素粘度が10 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、かつ前記接着剤塗布層の下記式(1)で求められる粘度低下率が80%以下である、接着剤組成物。

$$\text{粘度低下率}(\%) = ((V_{25} - V_{100}) / V_{25}) \times 100 \quad \dots$$

・式(1)

 $V_{25}$ : 25℃時の複素粘度 $V_{100}$ : 100℃時の複素粘度

[請求項2]

接着剤組成物であって、

前記接着剤組成物が塗布され、接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程と、第1の基板及び第2の基板が、前記接着剤塗布層を介在して接するように、加熱及び加圧下で貼り合せられる工程と、を含む積層体の製造に使用され、

前記接着剤組成物を塗布して得られる接着剤塗布層の25℃以上前記加熱の温度以下における複素粘度が10 Pa・s以上10,000 Pa・s以下であり、かつ前記接着剤塗布層の下記式(1)で求められる粘度低下率が80%以下である、接着剤組成物。

$$\text{粘度低下率}(\%) = ((V_{25} - V_T) / V_{25}) \times 100 \quad \dots$$

式(2)

 $V_{25}$ : 25℃時の複素粘度 $V_T$ : 前記加熱の温度時の複素粘度

[請求項3]

接着剤成分となる硬化する成分(A)を含有する請求項1又は2に記載の接着剤組成物。

[請求項4]

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3に記載の接着剤組成物。

[請求項5]

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3又は4に記載の接着剤組成物。

[請求項6] 前記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)及び前記Si-H基を有するポリオルガノシロキサン(a2)から選ばれる少なくとも1種の複素粘度が、1,000～10,000Pa・sである請求項5に記載の接着剤組成物。

[請求項7] 硬化反応を起こさない成分(B)として、非硬化性ポリオルガノシロキサンを含有する請求項1～6のいずれかに記載の接着剤組成物。

[請求項8] 前記非硬化性ポリオルガノシロキサンの複素粘度が、1,000～10,000Pa・sである請求項7に記載の接着剤組成物。

[請求項9] 第1の基板と、第2の基板と、前記第1の基板と前記第2の基板との間に設けられた接着層と、  
を有し、

前記接着層が、請求項1～8のいずれかに記載の接着剤組成物から形成される層である、積層体。

[請求項10] 前記第1の基板と前記第2の基板との間に設けられた剥離層を更に有する、請求項9に記載の積層体。

[請求項11] 前記第1の基板が半導体を備える基板であり、前記第2の基板が支持基板である、請求項9又は10に記載の積層体。

[請求項12] 請求項1～8のいずれかに記載の接着剤組成物が塗布され、接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程と、

第1の基板及び第2の基板が、前記接着剤塗布層を介在して接するように、加熱及び加圧下で貼り合せられる工程と、  
を含む、積層体の製造方法。

- [請求項13] 前記貼り合せられる工程の後に、前記接着剤塗布層が加熱され、前記接着層が形成される工程を更に含む、請求項 1 2 に記載の積層体の製造方法。
- [請求項14] 剥離剤組成物が塗布され、剥離層を与える剥離剤塗布層が形成される工程を含み、  
前記貼り合せられる工程が、第 1 の基板及び第 2 の基板が、前記剥離剤塗布層及び前記接着剤塗布層を介在して接するように、加熱及び加圧下で貼り合せられる工程である、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の積層体の製造方法。
- [請求項15] 前記第 1 の基板が半導体を備える基板であり、前記第 2 の基板が支持基板である、請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- [請求項16] 加工された基板の製造方法であって、  
請求項 9 ～ 1 1 のいずれかに記載の積層体の前記第 1 の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第 1 の基板と前記第 2 の基板とが分離される第 2 工程と、  
を含む、加工された基板の製造方法。