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い、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（Ｍｎ）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（Ｍｎ）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２００ｍ^2／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３０μｍ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、加工され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］ 第１の官能基を有する固体状のポリマー（ｘ１）と、前記第１の官能基と反応可能な第２の官能基を鎖末端に有する液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）との反応生成物（Ｘ）であって、前記第１の官能基又は前記第２の官能基を有する反応生成物（Ｘ）と、

前記第１の官能基又は前記第２の官能基を有する液状の架橋剤（Ｙ）（ただし、前記反応生成物（Ｘ）が前記第１の官能基を有する場合、前記液状の架橋剤（Ｙ）は前記第２の官能基を有し、前記反応生成物（Ｘ）が前記第２の官能基を有する場合、前記液状の架橋剤（Ｙ）は前記第１の官能基を有する。）と、

を含有する接着剤組成物。

［２］　前記固体状のポリマー（ｘ１）が、前記第１の官能基を有する固体状のポリオルガノシロキサンであり、

前記液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）が、前記第２の官能基を鎖末端に有し、かつシロキサン結合を有する化合物であり、

前記液状の架橋剤（Ｙ）が、前記第１の官能基又は前記第２の官能基を有する液状のポリオルガノシロキサンである、

［１］に記載の接着剤組成物。

［３］　前記第１の官能基が、炭素数２～４０のアルケニル基であり、

前記第２の官能基が、Ｓｉ－Ｈ基である、

［１］又は［２］に記載の接着剤組成物。

［４］　前記固体状のポリマー（ｘ１）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であり、

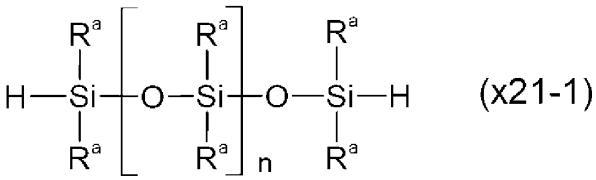
前記液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）が、Ｓｉ－Ｈ基を鎖末端に有し、かつシロキサン結合を有する化合物（ｘ２１）であり、

前記液状の架橋剤（Ｙ）が、Ｓｉ－Ｈ基を有する液状のポリオルガノシロキサンである、

［１］～［３］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［５］　前記化合物（ｘ２１）が、下記式（ｘ２１－１）で表される、［４］に記載の接着剤組成物。

[化1]



(x21-1)

（式（ｘ２１－１）中、Ｒａは、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を有さない、置換又は非置換の炭素数１～１０の炭化水素基を表す。ｎは、０以上の整数を表す。）

［６］　前記反応生成物（Ｘ）における、前記固体状のポリマー（ｘ１）と、前記液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）との構成割合が、質量割合（ポリマー（ｘ１）：化合物（ｘ２））として、９５：５～１０：９０である、［１］～［５］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［７］　前記反応生成物（Ｘ）と前記液状の架橋剤（Ｙ）との質量割合（反応生成物（Ｘ）：液状の架橋剤（Ｙ））が、９９：１～６０：４０である、［１］～［６］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［８］　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］～［７］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。

［９］　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、［８］に記載の積層体。

［１０］　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、［８］又は［９］に記載の積層体。

［１１］　［１］～［７］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。

［１２］　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、［１１］に記載の積層体の製造方法。

［１３］　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、［１１］又は［１２］に記載の積層体の製造方法。

［１４］　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、［１１］～［１３］のいずれかに記載の積層体の製造方法。

［１５］　加工された基板の製造方法であって、

［８］～［１０］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、加工され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）が悪化すること、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こと、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することなどの懸念があり、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。

発明を実施するための形態

[0012] （接着剤組成物）

本発明の接着剤組成物は、反応生成物（Ｘ）と、架橋剤（Ｙ）とを含有する。

反応生成物（Ｘ）は、固体状のポリマー（ｘ１）と、液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）との反応生成物である。

固体状のポリマー（ｘ１）は、第１の官能基を有する。

液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）は、第２の官能基を鎖末端に有する。

反応生成物（Ｘ）は、第１の官能基又は第２の官能基を有する。

液状の架橋剤（Ｙ）は、第１の官能基又は第２の官能基を有する。

第２の官能基は、第１の官能基と反応可能である。

なお、反応生成物（Ｘ）が第１の官能基を有する場合、液状の架橋剤（Ｙ）は第２の官能基を有する。反応生成物（Ｘ）が第２の官能基を有する場合、液状の架橋剤（Ｙ）は第１の官能基を有する。

[0013] 接着剤組成物として、固体状のポリマーと、液状の架橋剤とを含有し、成膜後にこれらを反応させて用いる接着剤組成物が知られている。

本発明者らは、このような接着剤組成物を用いて２つの基板を加熱しながら貼り合せる際に、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、鋭意検討を行った。

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は、固体状のポリマーの含有量を多くし、接着剤組成物の粘度を上げることが考えられる。しかし、その場合、成膜性が低く、形成した膜が割れやすくなる。

そこで、本発明者らは、固体状のポリマーに替えて、固体状のポリマーと液状かつ鎖状の成分とを反応させて得られる反応生成物を用いることを検討した。

その結果、固体状のポリマーに替えて、固体状のポリマーと液状かつ鎖状の成分とを反応させて得られる反応生成物を用いることで、２つの基板を加熱しながら貼り合せる際に、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ことを見出し、本発明の完成に至った。

本発明者らは、固体状のポリマーと液状かつ鎖状の成分とを反応させて得られる反応生成物を用いることで、２つの基板を加熱しながら貼り合せる際に、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理由について、以下のように考えている。

つまり、固体状のポリマーと液状かつ鎖状の成分とを反応させることで、固体状のポリマーの特徴である粘度向上によるはみ出し抑制および液状かつ鎖状の成分による柔らかさの付与によって膜の割れ易さの低減と接着性の向上が可能となった。

[0014] 本発明において、固体状及び液状とは以下のとおりである。

固体状とは常温（２３℃）かつ常圧（１気圧）で固体状であることを言う。

液状とは常温（２３℃）かつ常圧（１気圧）で液状であることをいう。

固体状とは、実質的に流動性を有さない状態を意味し、液状とは、実質的に流動性を有する状態を意味する。例えば、固体状であると、Ｅ型粘度計において粘度測定ができない。なお、３，０００Ｐａ・ｓ以下であれば、粘度測定が可能である。

[0015] 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。

[0016] 第１の官能基と第２の官能基との組み合わせとしては、例えば、以下の組み合わせが挙げられる。なお、以下の各組み合わせにおいては、どちらが第１の官能基であってもよい。

組み合わせ（１）：炭素数２～４０のアルケニル基と、Ｓｉ－Ｈ基との組み合わせ

組み合わせ（２）：エポキシ基と、アミノ基との組み合わせ

組み合わせ（３）：エポキシ基と、カルボキシ基との組み合わせ

組み合わせ（４）：水酸基と、ブロック化されていてもよいイソシアネート基との組み合わせ

これらの中でも、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、組み合わせ（１）が好ましく、以下の組み合わせ（１－１）がより好ましい。

組み合わせ（１－１）：第１の官能基が炭素数２～４０のアルケニル基であり、第２の官能基がＳｉ－Ｈ基である組み合わせ

[0017] 固体状のポリマー（ｘ１）における第１の官能基の数としては、特に制限されないが、２つ以上が好ましい。

[0018] 液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）における第２の官能基の数としては、特に制限されないが、２つ以上が好ましい。

液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）は、両末端に１つずつ第２の官能基を有し、液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）における第２の官能基の数は２つであることがより好ましい。

[0019] 液状の架橋剤（Ｙ）における第２の官能基の数としては、特に制限されないが、２つ以上が好ましい。

[0020] 固体状のポリマー（ｘ１）としては、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、第１の官能基を有する固体状のポリオルガノシロキサンが好ましい。

液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）としては、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、第２の官能基を鎖末端に有し、かつシロキサン結合を有する化合物が好ましい。

液状の架橋剤（Ｙ）としては、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、第２の官能基を有する液状のポリオルガノシロキサンが好ましく、第２の官能基を有する液状かつ鎖状のポリオルガノシロキサンがより好ましい。液状かつ鎖状のポリオルガノシロキサンにおいて、第２の官能基は、鎖末端に位置していてもよいし、鎖末端以外の箇所（例えば、側鎖）に位置していてもよい。

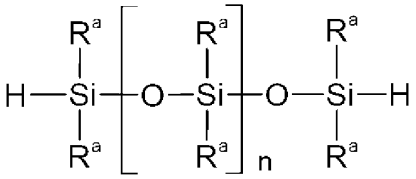
[0021] 固体状のポリマー（ｘ１）としては、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、ケイ素原子に結合した炭素数２～４０のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンがより好ましい。

液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）としては、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、Ｓｉ－Ｈ基を鎖末端に有し、かつシロキサン結合を有する化合物（ｘ２１）がより好ましい。

液状の架橋剤（Ｙ）としては、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、Ｓｉ－Ｈ基を有する液状のポリオルガノシロキサンがより好ましい。

[0022] 化合物（ｘ２１）としては、下記式（ｘ２１－１）で表される化合物が好ましい。

[化2]



(x21-1)

（式（ｘ２１－１）中、Ｒａは、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を有さない、置換又は非置換の炭素数１～１０の炭化水素基を表す。ｎは、０以上の整数を表す。）

ｎは、例えば、０～５０００の整数を表す。

[0023] Ｒａとして好ましくは、炭素数１～６のアルキル基、炭素数５～８のシクロ

アルキル基、炭素数６～１０のアリール基、及び炭素数７～１０のアラルキル基が挙げられる。

より詳細には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；及びベンジル基等のアラルキル基である。又は、これらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシシリル基、ポリオキシアルキレン基、エポキシ基、又はカルボキシル基等で置換した、炭素数１～１０の１価炭化水素基が挙げられる。

これらの中でも、メチル基又はフェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

[0024] 固体状のポリマー（ｘ１）は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

液状の架橋剤（Ｙ）は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0025] 接着剤組成物は、例えば、以下の工程（１Ａ）及び（２Ａ）を含む製造方法によって得られる。

工程（１Ａ）：第１の官能基を有する固体状のポリマー（ｘ１）と、第１の官能基と反応可能な第２の官能基を鎖末端に有する液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）とを反応させて、第１の官能基を有する反応生成物（Ｘ）を得る工程、

工程（２Ａ）：第１の官能基を有する反応生成物（Ｘ）と、第２の官能基を有する液状の架橋剤（Ｙ）とを混合する工程

[0026] また、接着剤組成物は、例えば、以下の工程（１Ｂ）及び（２Ｂ）を含む製造方法によって得られる。

工程（１Ｂ）：第１の官能基を有する固体状のポリマー（ｘ１）と、第１

の官能基と反応可能な第２の官能基を鎖末端に有する液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）とを反応させて、第２の官能基を有する反応生成物（Ｘ）を得る工程、

工程（２Ｂ）：第２の官能基を有する反応生成物（Ｘ）と、第１の官能基を有する液状の架橋剤（Ｙ）とを混合する工程

[0027] 工程（１Ａ）及び（１Ｂ）においては、第１の官能基と第２の官能基とが反応することで、反応生成物（Ｘ）が得られる。

[0028] 反応生成物（Ｘ）における、固体状のポリマー（ｘ１）と、液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）との構成割合としては、特に制限されないが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、質量割合（ポリマー（ｘ１）：化合物（ｘ２））として、９５：５～１０：９０が好ましく、９０：１０～５０：５０がより好ましく、８５：１５～７０：３０が特に好ましい。

[0029] 接着剤組成物における、反応生成物（Ｘ）と液状の架橋剤（Ｙ）との質量割合（反応生成物（Ｘ）：液状の架橋剤（Ｙ））としては、特に制限されないが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、９９：１～６０：４０が好ましく、９７：３～７０：３０がより好ましく、９５：５～８５：１５が特に好ましい。

[0030] 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。

例えば、硬化する成分（Ａ）は、反応生成物（Ｘ）と、液状の架橋剤（Ｙ）とを含有する。

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。

[0031] 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、ポリオルガノシロキサン（ａ１）は、反応生成物（Ｘ）に相当する。

ポリオルガノシロキサン（ａ２）は、液状の架橋剤（Ｙ）に相当する。

[0032] 炭素数２～４０のアルケニル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0033] 他の好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A’）は、SiO_2で表されるシロキサン単位（Q単位）、$R^1R^2R^3SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位（M単位）、$R^4R^5SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D単位）及び$R^6SiO_{3/2}$で表されるシロキサン単位（T単位）からなる群より選ばれる１種又は２種以上の単位を含むポリシロキサン（Ａ１）と、白金族金属系触媒（Ａ２）とを含む。

ポリシロキサン（Ａ１）は、反応生成物（Ｘ）の一例であるポリオルガノシロキサン（ａ１’）と、液状の架橋剤（Ｙ）の一例であるポリオルガノシロキサン（ａ２’）とを含む。

ポリオルガノシロキサン（ａ１’）は、例えば、ポリオルガノシロキサン（ａ１’－１）と、式（ｘ２１－１）で表される化合物との反応生成物である。

ポリオルガノシロキサン（ａ１’－１）は、SiO_2で表されるシロキサン

単位（Q’単位）、R^{1}’ R^{2}’ R^{3}’ $SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位（M’単位）、R^{4}’ R^{5}’ $SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D’単位）及びR^{6}’ $SiO_{3/2}$で表されるシロキサン単位（T’単位）からなる群より選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、M’単位、D’単位及びT’単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む。

ポリオルガノシロキサン（ａ２’）は、SiO_{2}で表されるシロキサン単位（Q”単位）、R^{1}” R^{2}” R^{3}” $SiO_{1/2}$で表されるシロキサン単位（M”単位）、R^{4}” R^{5}” $SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D”単位）及びR^{6}” $SiO_{3/2}$で表されるシロキサン単位（T”単位）からなる群より選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、M”単位、D”単位及びT”単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む。

なお、（ａ１’）は、（ａ１）の一例であり、（ａ２’）は、（ａ２）の一例である。

[0034] R^{1}～R^{6}は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は水素原子を表す。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0035] R^{1}’～R^{6}’は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、R^{1}’～R^{6}’の少なくとも１つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0036] R^{1}”～R^{6}”は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表すが、R^{1}”～R^{6}”の少なくとも１つは、水素原子である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、

アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、シクロペンチル基、１－メチル－シクロブチル基、２－メチル－シクロブチル基、３－メチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロプロピル基、２，３－ジメチル－シクロプロピル基、１－エチル－シクロプロピル基、２－エチル－シクロプロピル基、シクロヘキシル基、１－メチル－シクロペンチル基、２－メチル－シクロペンチル基、３－メチル－シク

ロペンチル基、１－エチル－シクロブチル基、２－エチル－シクロブチル基、３－エチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロブチル基、１，３－ジメチル－シクロブチル基、２，２－ジメチル－シクロブチル基、２，３－ジメチル－シクロブチル基、２，４－ジメチル－シクロブチル基、３，３－ジメチル－シクロブチル基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、１－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピル基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビシクロブチル基、ビシクロペンチル基、ビシクロヘキシル基、ビシクロヘプチル基、ビシクロオクチル基、ビシクロノニル基、ビシクロデシル基等のビシクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常３～１４であり、好ましくは４～１０、より好ましくは５～６である。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] ポリオルガノシロキサン（ａ１’－１）は、Q’単位、M’単位、D’単位及びT’単位からなる群から選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、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’－１）としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0044] 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。

[0045] また、ポリオルガノシロキサン（ａ１’－１）に包含されるポリオルガノシロキサンが２種以上含まれる場合、（Q’単位とM’単位）と（D’単位とM’単位）との組み合わせ、（T’単位とM’単位）と（D’単位とM’単位）との組み合わせ、（Q’単位とT’単位とM’単位）と（T’単位とM’単位）との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0046] ポリオルガノシロキサン（ａ２’）は、Q”単位、M”単位、D”単位及びT”単位からなる群から選ばれる１種又は２種以上の単位を含むとともに、M”単位、D”単位及びT”単位からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むものである。ポリオルガノシロキサン（ａ２’）としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0047] 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。

[0048] ポリオルガノシロキサン（ａ１’－１）は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1}’～R^{6}’で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは０．１～５０．０モル％、より好ましくは０．５～３０．０モル％であり、残りのR^{1}’～R^{6}’はアルキル基とすることができる。

[0049] ポリオルガノシロキサン（ａ２’）は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1}”～R^{6}”で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは０．１～５０．０モル％、より好ましくは１０．０～４０．０モル％であり、残りのR^{1}”～R^{6}”はアルキル基とすることができる。

[0050] 成分（Ａ）が（ａ１）と（ａ２）とを含む場合、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン（ａ１）に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン（ａ２）に含まれるＳｉ－Ｈ結合を構成する水素原子とのモル比は、１．０：０．５～１．０：０．６６の範囲である。

[0051] ポリオルガノシロキサン（ａ１）、ポリオルガノシロキサン（ａ２）等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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１０～１０００００００（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。

[0061] 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。

[0062] 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。

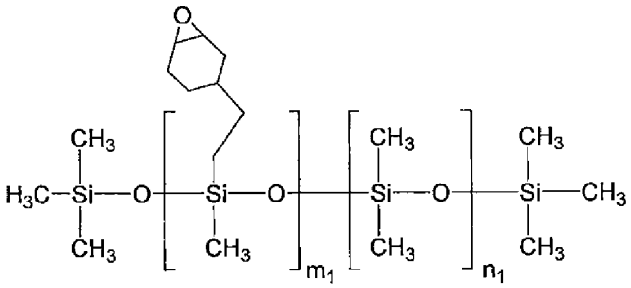
[0063] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（D^{10}単位）を含むものであるが、D^{10}単位以外に、Ｑ単位、Ｍ単位及び／又はＴ単位を含んでもよい。

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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] [化3]

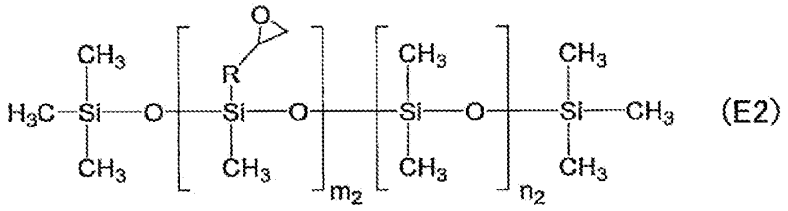


(E1)

（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。）

[0067]

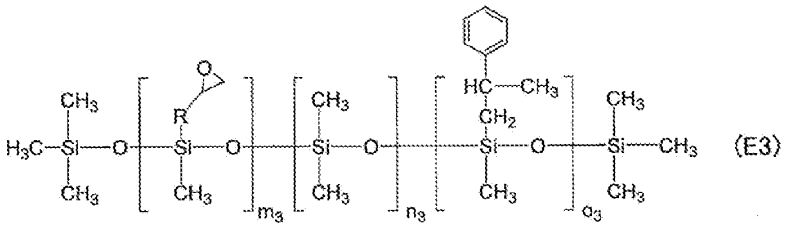
[化4]



(E2)

（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。）

[0068] [化5]



(E3)

（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。）

[0069] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、$R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D^{200}単位）を含むもの、好ましくは$R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D^{20}単位）を含むものが挙げられる。

[0070] 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。

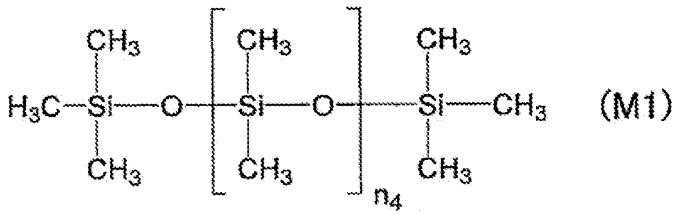
[0071] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（D^{200}単位又はD^{20}単位）を含むものであるが、D^{200}単位及びD^{20}単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] [化6]



(M1)

（n_4は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0076] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、$R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$で表されるシロキサン単位（D^{30}単位）を含むものが挙げられる。

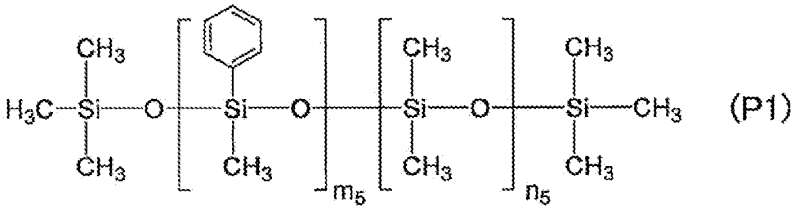
[0077] R^{31}は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、R^{32}は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0078] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（D^{30}単位）を含むものであるが、D^{30}単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0079] 本発明の好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D^{30}単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D^{30}単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{30}単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{30}単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{30}単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{30}単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D^{30}単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0080] 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。

[0081] [化7]

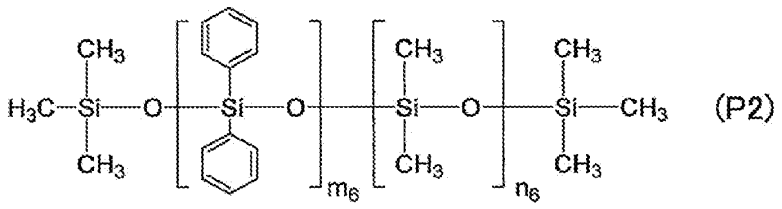


(P1)

（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。）

[0082]

[化8]



(P2)

（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。）

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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６１６７９８４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。

[0090]（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。

[0091]＜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。

[0092] 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。

[0093] 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、５００～１，０００μｍ

である。

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

[0094] 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１～２００μｍ程度、バンプ直径１～２００μｍ、バンプピッチ１～５００μｍ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。

[0095] 半導体基板の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７７０μｍ程度のシリコンウ

エハーである。

[0096] ＜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。

[0097] 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。

[0098] 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、５００～１，０００μｍ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。

[0099] 支持基板の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７００μｍｍ程度のガラスウエハーやシリコンウエハーである。

[0100] ＜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。

[0101] 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）の説明箇所で詳しく述べる。

[0102] 接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常５～５００μｍであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは１０μｍ以上、より好ましくは２０μｍ以上、より一層好ましくは３０μｍ以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは２００μｍ以下、より好ましくは１５０μｍ以下、より一層好ましくは１２０μｍ以下、更に好ましくは７０μｍ以下である。

[0103] ＜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。

[0104] 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の基板との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。

[0105] 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。

[0106] ＜＜有機樹脂＞＞

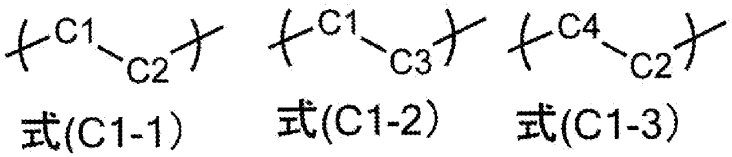
剥離剤組成物は、有機樹脂を含む。このような有機樹脂は、好適な剥離能を発揮できるものが好ましく、剥離層に対する光照射によって第１の基板と第２の基板との分離を行う場合には、当該有機樹脂は、光を吸収して剥離能向上に必要な変質、例えば分解が好適に生じるものである。

[0107] 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１９０ｎｍ～６００ｎｍ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３０８ｎｍ、３４３ｎｍ、３５５ｎｍ又は３６５ｎｍ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。

[0108] 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。

[0109] [化9]



式(C1-1) 式(C1-2) 式(C1-3)

[0110] 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、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基を表す。

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。

[0111] 有機樹脂の好ましい一例として、ノボラック樹脂及び（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの組み合わせを挙げることができる。

[0112] （メタ）アクリル酸エステル系ポリマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位を含むポリマーである。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとは、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの総称である。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルの炭素数としては、特に制限されない

が、４～２０が好ましく、４～１０がより好ましい。

アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｎ－ペンチルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、デシルアクリレートなどが挙げられる。

メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ｎ－ペンチルメタクリレート、ｎ－ヘキシルメタクリレート、ｎ－オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、デシルメタクリレートなどが挙げられる。

これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

これらの中でも、メチルメタクリレート（メタクリル酸メチル）が好ましい。

[0113] （メタ）アクリル酸エステル系ポリマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位以外の繰り返し単位を有していてもよい。そのような繰り返し単位を構成するモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー以外の重合性不飽和基含有モノマーが挙げられる。そのようなモノマーとしては、例えば、カルボキシル基含有モノマー、ヒドロキシ基含有モノマー、（メタ）アクリルアミド系モノマー、スチレン系モノマーなどが挙げられる。

[0114] （メタ）アクリル酸エステル系ポリマーは、ホモポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよい。

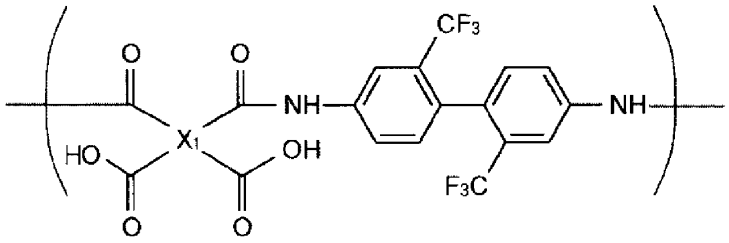
（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレート（ポリメチルメタクリル酸）を含むことが好ましい。

[0115] （メタ）アクリル酸エステル系ポリマーの全繰り返し単位における（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する繰り返し単位のモル割合としては、特に制限されないが、５０モル％～１００モル％が好ましく、７５モル％～１００モル％がより好ましく、９０モル％～１００モル％が特に好ましい。

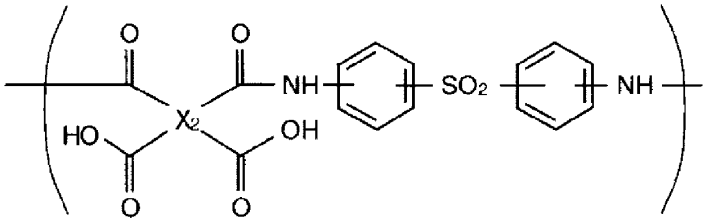
[0116] 有機樹脂の好ましい一例として、ポリイミド、ポリイミド前駆体を挙げることができる。ポリイミド前駆体として、ポリアミック酸（ポリアミック酸）を挙げることができる。

ポリアミック酸は、例えば、下記式（５）及び式（６）のそれぞれで示される構造単位から選択される１種以上を含む。

[化10]



(5)



(6)

（式中、X_1及びX_2は、それぞれ独立に、炭素数４～３２の４価の有機基である。）

[0117] また、ポリアミック前駆体としては、例えば、３５０℃において１時間加熱して膜厚０．１μｍのポリイミド樹脂膜とした時の３０８ｎｍの吸光度が０．１以上０．８以下であるポリイミド前駆体が挙げられる。そのようなポリイミド前駆体としては、例えば、特許６７３２８７１号公報に記載のポリイミド前駆体が挙げられる。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] ＜＜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。

[0122] 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。

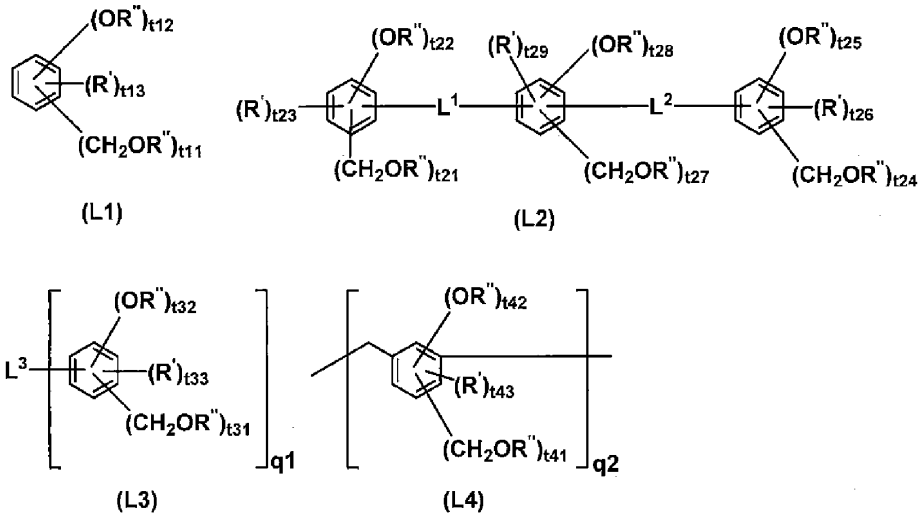
架橋形成基が結合する芳香環とフェノール性水酸基及び／又はフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香環はいずれも、ベンゼン環等の非縮環型芳香族環に限られず、ナフタレン環、アントラセン等の縮環型芳香族環であってもよい。

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。

[0123] 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11]

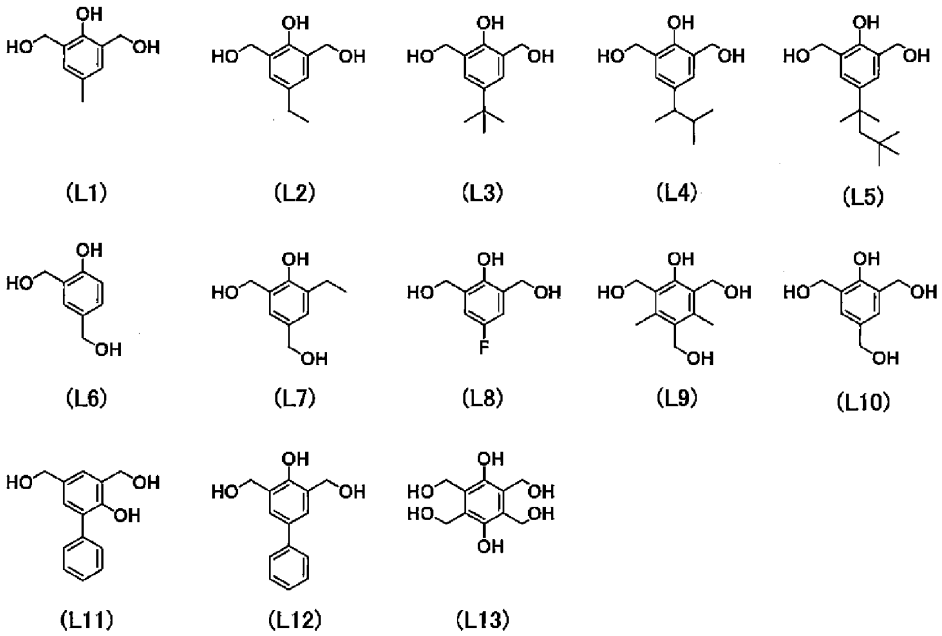


[0124] 各式中、各Ｒ’は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各Ｒ’’は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、Ｌ[1]及びＬ[2]は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン－２，２－ジイル基を表し、Ｌ[3]は、ｑ１に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン－２，２－ジイル基、メタントリイル基又はエタン－１，１，１－トリイル基を表し、ｔ１１、ｔ１２及びｔ１３は、２≦ｔ１１≦５、１≦ｔ１２≦４、０≦ｔ１３≦３、及びｔ１１＋ｔ１２＋ｔ１３≦６を満たす整数であり、ｔ２１、ｔ２２及びｔ２３は、２≦ｔ２１≦４、１≦ｔ２２≦３、０≦ｔ２３≦２、及びｔ２１＋ｔ２２＋ｔ２３≦５を満たす整数であり、ｔ２４、ｔ２５及びｔ２６は、２≦ｔ２４≦４、１≦ｔ２５≦３、０≦ｔ２６≦２、及びｔ２４＋ｔ２５＋ｔ２６≦５を満たす整数であり、ｔ２７、ｔ２８及びｔ２９は、０≦ｔ２７≦４、０≦ｔ２８≦４、０≦ｔ２９≦４、及びｔ２７＋ｔ２８＋ｔ２９≦４を満たす整数であり、ｔ３１、ｔ３２及びｔ３３は、２≦ｔ３１≦４、１≦ｔ３２≦３、０≦ｔ３３≦２、及びｔ３１＋ｔ３２＋ｔ３３≦５を満たす整数であり、ｔ４１、ｔ４２及びｔ４３は、２≦ｔ４１≦３、１≦ｔ４２≦２、０≦ｔ４３≦１、及びｔ４１＋ｔ４２＋ｔ４３≦４を満たす整数であり、ｑ１は、２又は３であり、ｑ２は、繰り返

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

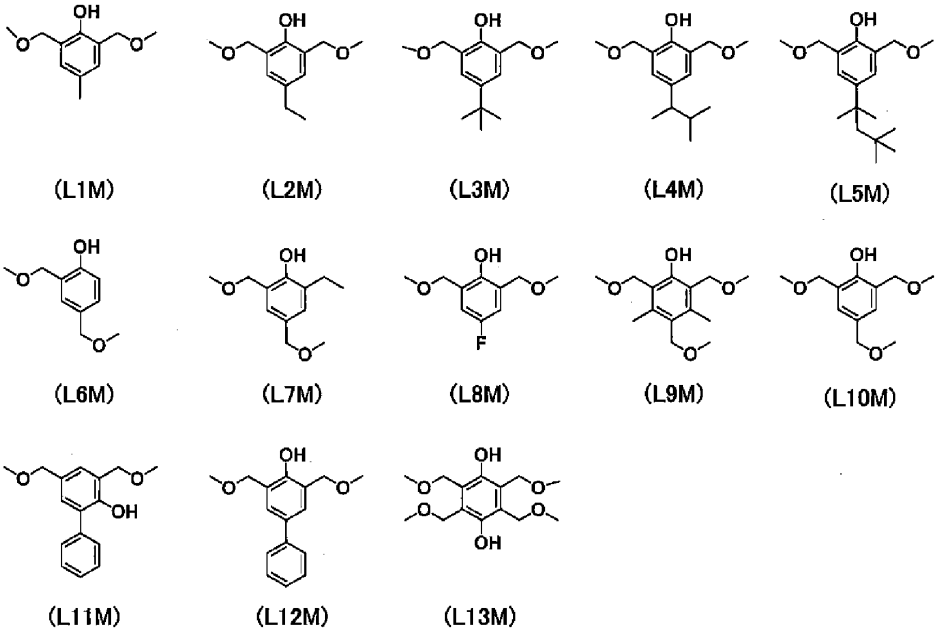
[0125] 以下、式（Ｌ１）～（Ｌ４）で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業（株）や本州化学工業（株）の製品として入手することもできる。

[0126] [化12]

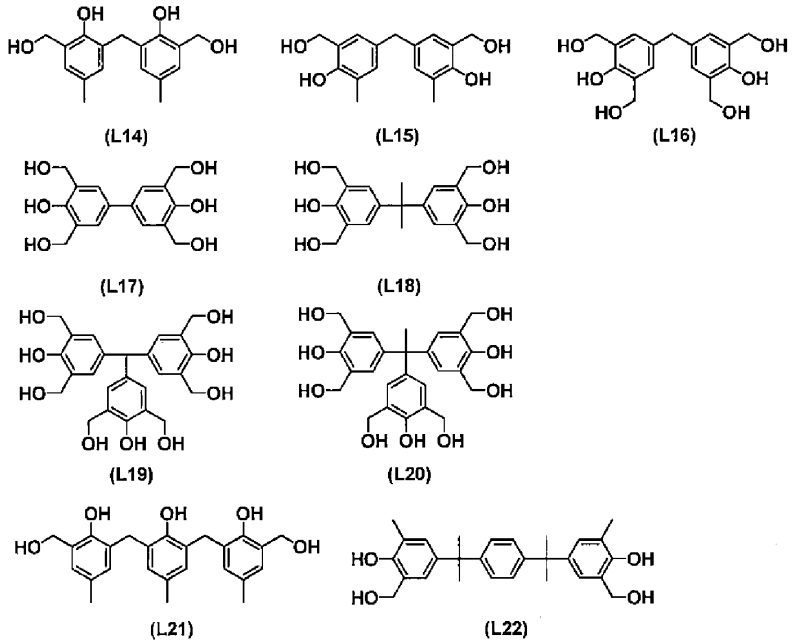


[0127]

[化13]

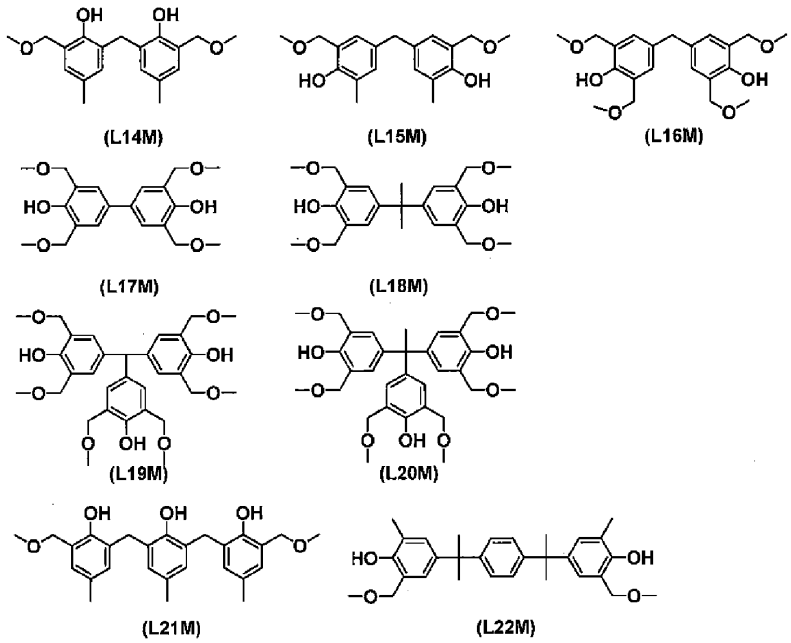


[0128] [化14]



[0129]

[化15]



[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] ＜＜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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウム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。

[0138] スルホンイミド化合物の具体例としては、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] ＜＜＜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ツクコポリマー類

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

界面活性剤は、一種単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

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

[0143] ＜＜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。

[0144] 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。

[0145] 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。

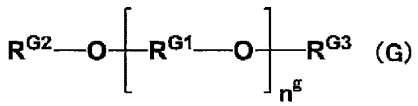
[0146] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体の９９質量％以下であり、好ましくは、組成物全体に対して、７０～９９質量％、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、組成物全体に対して１～３０質量％である。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式（Ｇ）で表される。

[化16]



(G)

[0150] 式（Ｇ）中、R^{G1}は、それぞれ独立して、炭素数２～４の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を表し、R^{G2}及びR^{G3}は、それぞれ独立し、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数１～８のアルキル基、又はアルキル部が炭素数１～８の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基を表し、n^{g}は、１～６の整数である。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] アルキル部が炭素数１～８の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基における炭素数１～８の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるの具体例としては、上述の具体例と同じものが挙げられる。

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

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

[0154] n^gは、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、好ましくは４以下、より好ましくは３以下、より一層好ましくは２以下であり、最も好ましくは１である。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] ＜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。

[0158] 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。

[0159] 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_2やN_2O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。

[0160] 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、プロポ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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] （積層体の製造方法）

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

[0168] ＜剥離剤塗布層形成工程＞

剥離剤塗布層形成工程は、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、剥離剤塗布層は形成されるが、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溶媒含有塗布層を形成し、溶媒含有塗布層を加熱して溶媒を除去することによって、剥離剤塗布層は形成されるが、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、スピンコート法である。

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、オーブンやホットプレートを用いて行うことができる。

[0169] ＜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。

[0170] ＜接着剤塗布層形成工程＞

接着剤塗布層形成工程としては、本発明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。

[0171] 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応じて異なるため一概に規定できないが、通常８０～１５０℃、その加熱時間は、通常３０秒～５分である。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0172] ＜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。通常、接着層形成工程における加熱の温度は、貼り合せ工程における加熱の温度より

も高い。

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、オーブ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。

[0173] ＜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。

積層体の製造方法が、剥離層形成工程を含む場合、貼り合せ工程は、第１の基板及び第２の基板が、剥離剤塗布層及び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、１７０℃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^{2}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^2）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。

[0174]（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）とを少なくとも含み、更に必要に応じて、除去工程などのその他の工程を含む。

[0175]＜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。

[0176]＜＜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が得られる。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、３０～３００μｍであってもよいし、３０～１００μｍであってもよい。

[0177]＜＜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ーによって行われる。

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。

[0178] ＜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^{2}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。

[0179] ＜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。

[0180] 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（ＯＨ$^-$）；フッ素イオン（Ｆ$^-$）、塩素イオン（Ｃｌ$^-$）、臭素イオン（Ｂｒ$^-$）、ヨウ素イオン（Ｉ$^-$）等のハロゲンイオン；テトラフルオロホウ酸イオン（BF_4^-）；ヘキサフルオロリン酸イオン（PF_6^-）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0181] 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。

[0182] 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。

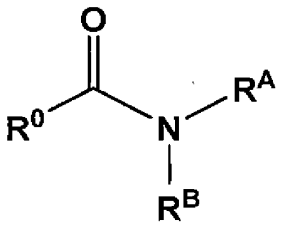
[0183] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、１種単独で又は２種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0184] 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、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。

[0185] 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17]



(Z)

[0186] 式中、R^0は、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、エチル基が好ましい。R^A及びR^Bは、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基を表す。炭素数１～４のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでも

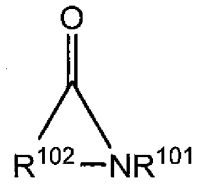
よく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、R^A及びR^Bとしては、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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18]



(Y)

[0190] 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、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。

[0191] 前記式（Ｙ）で表されるラクタム化合物の具体例としては、α－ラクタム

化合物、β－ラクタム化合物、γ－ラクタム化合物、δ－ラクタム化合物等を挙げることができ、これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0192] 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－γ－ブチロラクタム）を含み、より好ましい一態様においては、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）又はＮ－エチルピロリドン（ＮＥＰ）を含み、より一層好ましい一態様においては、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を含む。

[0193] 洗浄剤組成物は、上述のアミド化合物とは異なる、１種又は２種以上のその他の有機溶媒を含んでもよい。

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

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

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

なお、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

[0194] 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。

[0195] ［装置］

（１）撹拌機Ａ：（株）シンキー製　自転公転ミキサー　ＡＲＥ－５００

（２）撹拌機Ｂ：アズワン（株）　ミックスローター　ＶＭＲ－５Ｒ

（３）スピン塗布装置：ズースマイクロテック（株）製　コーター

（４）真空加熱貼り合わせ装置：アユミ工業（株）製　ＶＥ０９－０７

[0196] （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。

[0197] ［合成例２］

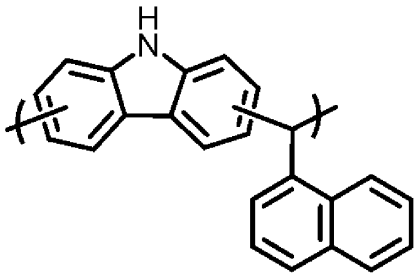
窒素下、１００ｍＬ四口フラスコに、カルバゾール（東京化成工業（株）製）８．００ｇ、１－ナフトアルデヒド（東京化成工業（株）製）７．５５ｇ、及びパラトルエンスルホン酸一水和物（関東化学（株）製）０．９５ｇを加え、更に１，４－ジオキサン（関東化学（株）製）８ｇを加え、撹拌し、１００℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。４時間後６０℃まで放冷後、クロロホルム（関東化学（株）製）４０ｇを加え希釈し、メタノール２００ｇへ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で６０℃、１０時間さらに１２０℃、２４時間乾燥し、目的とするポリマー（以下ＰＣｚＮＡと略す）を得た。

ＰＣｚＮＡのＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量

Ｍｗは２６００であった。得られたポリマーをＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）に溶解させ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を４時間実施することで、目的のポリマー溶液を得た。

ＰＣｚＮＡは、以下の繰り返し単位を有する。

[化19]



[0198] ［合成例３］

５００ｍｌセパラブルフラスコを窒素置換し、そのセパラブルフラスコに、溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を、重合後の固形分含有量が１５質量％となる量を入れ、更に、ジアミンとして２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（ＴＦＭＢ）１５．６９ｇ（４９．０ｍｍｏｌ）を入れ、撹拌してＴＦＭＢを溶解させた。その後、テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）９．８２ｇ（４５．０ｍｍｏｌ）及び４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（６ＦＤＡ）２．２２ｇ（５．０ｍｍｏｌ）を加えた。次いで、窒素フロー下、８０℃において４時間撹拌し、重合を行うことにより、ポリアミド酸のＮＭＰ溶液を得た。得られたポリアミド酸の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１８０，０００であった。

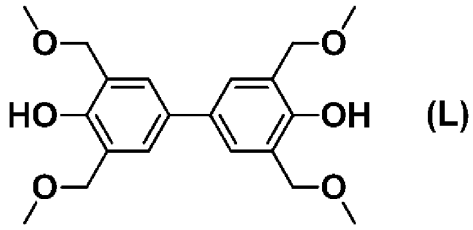
[0199] ［１］組成物の調製

［調製例１］

合成例１で得たノボラック樹脂２０ｇに、架橋剤として式（Ｌ）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（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０．２μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、剥離剤組成物の溶液を調製した。

[0200] [化20]



[0201] ［調製例２］

５０ｍＬスクリューバイアルに、合成例２で得られたポリマー溶液６．７４ｇ（ＰＣｚＮＡの３０質量％ＰＧＭＥＡ溶液）、ポリメチルメタクリル酸（Ｔｇ：４８℃、重量平均分子量：５４０００、富士フィルム和光純薬工業（株）製）をＰＧＭＥＡに溶かし２０質量％溶液としたものを１１．２６ｇ、さらに溶媒としてＰＧＭＥＡを７．０１ｇを加え、撹拌機Ａによる５分間の撹拌を行ない、剥離剤組成物を得た。

[0202] ［調製例３］

５０ｍＬスクリューバイアルに合成例３で得られたポリマー溶液１０ｇを入れ、ＮＭＰを追加して溶液粘度を５１，０００ｍＰａ・ｓに調整することで、剥離剤組成物を得た。

[0203] ［実施例１－１］

２００ｍＬの蓋付きガラス容器に、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８１．７質量％）９６．２ｇ、及び１，１，３，３－Ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌｄｉｓｉｌｏｘａｎｅ（東京化成株式会社製）１．４４ｇ、及び粘度１０２０ｍＰａ・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）１２．９ｇを加え、撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌した。その後、白金触媒（ワッカーケミ社製）０

．００５ｇを加え、再度撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌した後、撹拌機Ｂを用いて２０時間４０℃で反応することで混合物（Ｉ）を得た。

次に、１，１－ジフェニル－２－プロピン－１－オール（東京化成工業（株）製）０．５０ｇ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）０．５０ｇを加え、撹拌機Ａで５分間撹拌することで、混合物（ＩＩ）を得た。

混合物（Ｉ）に、混合物（ＩＩ）のうち０．５０ｇを加え、撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌した。その後、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）６．５２ｇを加え、再度撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌し、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４００メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物は、反応生成物（Ｘ）と、架橋剤（Ｙ）とを含有する。

なお、使用したビニル基含有ＭＱ樹脂は、それ自体は固体状である。

また、使用した１，１，３，３－Ｔｅｔｒａｍｅｔｈｙｌｄｉｓｉｌｏｘａｎｅ及び粘度１０２０ｍＰａ・ｓのＳｉＨ基含有直鎖状ポリジメチルシロキサンは、ＳｉＨ基を鎖末端に有する液状かつ鎖状の化合物である。

また、使用した粘度１００ｍＰａ・ｓのＳｉＨ基含有直鎖状ポリジメチルシロキサンは、ＳｉＨ基を側鎖に有する架橋剤である。

[0204] ［実施例１－２］

２００ｍＬの蓋付きガラス容器に、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８１．７質量％）９６．２ｇ、及び１，１，３，３，５，５，７，７，９，９，１１，１１－Ｄｏｄｅｃａｍｅｔｈｙｌｈｅｘａｓｉｌｏｘａｎｅ（東京化成株式会社製）４．６２ｇ、及び粘度１０２０ｍＰａ・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）１２．９ｇを加え、撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌した。その後、白金触媒（ワッカーケミ社製）０．０１ｇを加え、再度撹拌機

Ａで混合物が均一になるまで撹拌した後、撹拌機Ｂを用いて２０時間室温で反応することで混合物（ｌ）を得た。

次に、１，１－ジフェニル－２－プロピン－１－オール（東京化成工業（株）製）１．００ｇ及び１－エチニル－１－シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）１．００ｇを加え、撹拌機Ａで５分間撹拌することで、混合物（ｌｌ）を得た。

混合物（ｌ）に、混合物（ｌｌ）のうち０．５０ｇを加え、撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌した。その後、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）１４．１ｇを加え、再度撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌し、混合物（ｌｌｌ）を得た。

最後に、得られた混合物（ｌｌｌ）をナイロンフィルター４００メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物は、反応生成物（Ｘ）と、架橋剤（Ｙ）とを含有する。

なお、使用したビニル基含有ＭＱ樹脂は、それ自体は固体状である。

また、使用した１，１，３，３，５，５，７，７，９，９，１１，１１－Ｄｏｄｅｃａｍｅｔｈｙｌｈｅｘａｓｉｌｏｘａｎｅ及び粘度１０２０ｍＰａ・ｓのＳｉＨ基含有直鎖状ポリジメチルシロキサンは、ＳｉＨ基を鎖末端に有する液状かつ鎖状の化合物である。

また、使用した粘度１００ｍＰａ・ｓのＳｉＨ基含有直鎖状ポリジメチルシロキサンは、ＳｉＨ基を側鎖に有する架橋剤である。

[0205] ［比較例１－１］

１０００ｍＬの蓋付き容器に、ビニル基含有ＭＱ樹脂（ワッカーケミ社製）（Ａ）、粘度２００ｍＰａ・ｓのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）（Ｂ）、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）（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３８５．２ｇを加え、そこに粘度１００ｍＰａ・ｓのＳｉＨ基含有直鎖状ポリ

ジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）５７．８７ｇを加え、混合物（Ｉ）を得た。

５０ｍＬ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）３．０５ｇ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）３．０５ｇを加え、撹拌機Ａで５分間撹拌して混合物（ＩＩ）を得た。

混合物（Ｉ）に、混合物（ＩＩ）のうち４．０７ｇを加え、撹拌機Ｂで終夜撹拌し、混合物（ＩＩＩ）を得た。

２００ｍＬの蓋付きガラス容器に、白金触媒（ワッカーケミ社製）０．８６ｇ及びビニル基含有ＭＱ樹脂（ワッカーケミ社製）４７８．８９ｇを加え、撹拌機Ｂで終夜撹拌して混合物（ＩＶ）を得た。

混合物（ＩＩＩ）に、混合物（ＩＶ）のうち４５６．９０ｇを加え、撹拌機Ｂで混合物が均一になるまで撹拌し、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４００メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物は、反応生成物（Ｘ）を含有しない。

[0206] ［比較例１－２］

１００ｍＬ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）０．１２ｇ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）０．１２ｇを加え、撹拌機Ａで５分間撹拌した後、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％）４２．７８ｇ、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）５．８ｇを加え、撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌し、混合物（Ｉ）を得た。

１００ｍＬの蓋付きガラス容器に、白金触媒（ワッカーケミ社製）０．０１ｇ及び粘度２００ｍＰａ・ｓのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）４５．７７ｇを加え、撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌し、混合物（ＩＩ）を得た。

混合物（Ｉ）に、混合物（ＩＩ）のうち９．１６ｇを加え、撹拌機Ａで混合物が均一になるまで撹拌し、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４００メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物は、反応生成物（Ｘ）を含有しない。

[0207] ［２］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となるようにスピンコートし、３００℃で３０分間加熱することにより、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。

[0208] ［製造例２］

調製例２で得られた剥離剤組成物を、キャリア側の基板として３００ｍｍのガラスウエハー（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１５００ｎｍとなるようにスピンコートし、２００℃で５分間加熱することにより、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。

[0209] ［製造例３］

調製例３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１００ｎｍとなるようにスピンコートし、３５０℃で６０分間加熱することにより、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。

[0210] ［３］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３００ｍｍのシリコンウエハー（厚さ：７７０μｍ）に、実施例１－１で得られた接着剤組成物をスピンコートし、９０

℃で３分間加熱（前加熱処理）することにより、ウエハー表面に、最終的に得られる積層体中の接着層の厚さが約６０μｍ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１２０℃または１３０℃、減圧度７００Ｐａで、１５ｋＮの荷重を１８０秒間かけて行った。

[0211] ［実施例２－２］

実施例１－１で得られた接着剤組成物の代わりに、実施例１－２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。

[0212] ［実施例２－３］

製造例１で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーの代わりに、製造例２で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーを用いた以外は、実施例２－１と同様の方法で積層体を得た。

[0213] ［実施例２－４］

製造例１で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーの代わりに、製造例２で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーを用いた以外は、実施例２－２と同様の方法で積層体を得た。

[0214] ［実施例２－５］

製造例１で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーの代わりに、製造例３で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーを用いた以外は、実施例２－１と同様の方法で積層体を得た。

[0215] ［実施例２－６］

製造例１で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーの代わりに、製造例

３で得られた剥離剤塗布層付きガラスウエハーを用いた以外は、実施例２－２と同様の方法で積層体を得た。

[0216] ［比較例２－１］

実施例１－１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。

[0217] ［比較例２－２］

実施例１－１で得られた接着剤組成物の代わりに、比較例１－２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。

[0218] 実施例２－１及び実施例２－２、比較例２－１及び比較例２－２で得られた積層体を用いて、接着層の接着性を評価した。

[0219] 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った。また、ウエハー外周から接着層のはみ出しを同様にガラスウエハー（支持体）側から目視で確認することにより行った。ボイドや接着層のはみ出し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。接着性の評価結果を表１に示す。

[0220] [表1]

	接着剤組成物	剥離剤塗布層	接着性	
			貼り合わせ温度120℃	貼り合わせ温度130℃
実施例２－１	実施例１－１	製造例1	良好	良好
実施例２－２	実施例１－２	製造例1	良好	良好
実施例２－３	実施例１－１	製造例2	良好	良好
実施例２－４	実施例１－２	製造例2	良好	良好
実施例２－５	実施例１－１	製造例3	良好	良好
実施例２－６	実施例１－２	製造例3	良好	良好
比較例２－１	比較例１－１	製造例1	不良（はみ出し）	不良（ボイド）
比較例２－２	比較例１－２	製造例1	不良（はみ出し）	不良（はみ出し）

[0221] 実施例２－１乃至実施例２－６は、いずれもウエハーからのはみ出しやボイドが見られず、接着性が良好であった。一方、比較例２－１では、１２０℃での貼り合わせではみ出しが発生し、１３０℃ではボイドが発生した。

比較例２－２は、１２０℃、１３０℃いずれもはみ出しが見られ、接着性が不良であった。

[0222] 表１に示すように、本発明の接着剤組成物である実施例１－１乃至実施例１－２については、比較例１－１及び比較例１－２の接着剤組成物に比べ、はみ出しが出にくく、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

[0223] 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

[0224] 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] 第１の官能基を有する固体状のポリマー（ｘ１）と、前記第１の官能基と反応可能な第２の官能基を鎖末端に有する液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）との反応生成物（Ｘ）であって、前記第１の官能基又は前記第２の官能基を有する反応生成物（Ｘ）と、

前記第１の官能基又は前記第２の官能基を有する液状の架橋剤（Ｙ）（ただし、前記反応生成物（Ｘ）が前記第１の官能基を有する場合、前記液状の架橋剤（Ｙ）は前記第２の官能基を有し、前記反応生成物（Ｘ）が前記第２の官能基を有する場合、前記液状の架橋剤（Ｙ）は前記第１の官能基を有する。）と、

を含有する接着剤組成物。

[請求項2] 前記固体状のポリマー（ｘ１）が、前記第１の官能基を有する固体状のポリオルガノシロキサンであり、

前記液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）が、前記第２の官能基を鎖末端に有し、かつシロキサン結合を有する化合物であり、

前記液状の架橋剤（Ｙ）が、前記第１の官能基又は前記第２の官能基を有する液状のポリオルガノシロキサンである、

請求項１に記載の接着剤組成物。

[請求項3] 前記第１の官能基が、炭素数２～４０のアルケニル基であり、

前記第２の官能基が、Ｓｉ－Ｈ基である、

請求項１に記載の接着剤組成物。

[請求項4] 前記固体状のポリマー（ｘ１）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であり、

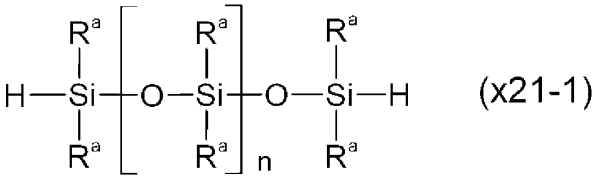
前記液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）が、Ｓｉ－Ｈ基を鎖末端に有し、かつシロキサン結合を有する化合物（ｘ２１）であり、

前記液状の架橋剤（Ｙ）が、Ｓｉ－Ｈ基を有する液状のポリオルガノシロキサンである、

請求項１に記載の接着剤組成物。

[請求項5] 前記化合物（ｘ２１）が、下記式（ｘ２１－１）で表される、請求項４に記載の接着剤組成物。

[化1]



(x21-1)

（式（ｘ２１－１）中、Ｒ^{a}は、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を有さない、置換又は非置換の炭素数１～１０の炭化水素基を表す。ｎは、０以上の整数を表す。）

[請求項6] 前記反応生成物（Ｘ）における、前記固体状のポリマー（ｘ１）と、前記液状かつ鎖状の化合物（ｘ２）との構成割合が、質量割合（ポリマー（ｘ１）：化合物（ｘ２））として、９５：５～１０：９０である、請求項１に記載の接着剤組成物。

[請求項7] 前記反応生成物（Ｘ）と前記液状の架橋剤（Ｙ）との質量割合（反応生成物（Ｘ）：液状の架橋剤（Ｙ））が、９９：１～６０：４０である、請求項１に記載の接着剤組成物。

[請求項8] 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１～７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9] 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８に記載の積層体。

[請求項10] 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８に記載の積層体。

[請求項11] 請求項１～７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12] 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１１に記載の積層体の製造方法。

[請求項13] 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１１に記載の積層体の製造方法。

[請求項14] 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１１に記載の積層体の製造方法。

[請求項15] 加工された基板の製造方法であって、

請求項８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。