

明 細 書

発明の名称：

積層体、剥離剤組成物及び加工された半導体基板の製造方法

技術分野

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

背景技術

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

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

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

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

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

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-64040号公報

特許文献2：特開2012-106486号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、支持基板と半導体基板との分離の際に容易に分離することができ、かつ洗浄剤組成物によって光照射後の剥離層の残渣を容易に除去できる積層体、そのような剥離層として好適な膜を与える剥離剤組成物、及びそのような積層体を用いた加工された半導体基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 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。

[0008] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 半導体基板と、

光透過性の支持基板と、

前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着層と剥離層とを有し、

前記支持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが分離されることに用いられる積層体であって、

前記剥離層が、剥離剤組成物から形成される層であり、

前記剥離剤組成物が、分子量が2,000以下の光吸収性化合物を含有し

、

前記光吸収性化合物について250nm～800nmの範囲の吸収スペク

トルを測定した際に、前記吸収スペクトルが、250nm～800nmの範囲内で吸光度が最も大きい極大値を250nm～350nmの間に有する、積層体。

〔2〕 200nmの厚みの前記光吸収性化合物の膜について透過スペクトルを測定した際に、前記極大値を示す波長における透過率が30%以下である、〔1〕に記載の積層体。

〔3〕 前記光吸収性化合物が、ヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環を有する、〔1〕又は〔2〕に記載の積層体。

〔4〕 前記光吸収性化合物における前記芳香族炭化水素環の数が、分子量1,000当たり4以上10以下である、〔3〕に記載の積層体。

〔5〕 前記剥離剤組成物における前記光吸収性化合物の含有量が、前記剥離剤組成物中の不揮発分に対して、90質量%以上である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の積層体。

〔6〕 前記接着層が、シロキサン構造を有する化合物を含有する接着剤組成物から形成される層である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の積層体。

〔7〕 前記接着剤組成物が、硬化する成分（A）を含有する、〔6〕に記載の積層体。

〔8〕 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、〔7〕に記載の積層体。

〔9〕 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、〔7〕又は〔8〕に記載の積層体。

〔10〕 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板と

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

分子量が2,000以下の光吸収性化合物を含有し、

前記光吸収性化合物について250nm～800nmの範囲の吸収スペクトルを測定した際に、前記吸収スペクトルが、250nm～800nmの範囲内で吸光度が最も大きい極大値を250nm～350nmの間に有する、剥離剤組成物。

[11] 200nmの厚みの前記光吸収性化合物の膜について透過スペクトルを測定した際に、前記極大値を示す波長における透過率が30%以下である、[10]に記載の剥離剤組成物。

[12] 前記光吸収性化合物が、ヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環を有する、[10]又は[11]に記載の剥離剤組成物。

[13] 前記光吸収性化合物における前記芳香族炭化水素環の数が、分子量1,000当たり4以上10以下である、[12]に記載の剥離剤組成物。

[14] 前記光吸収性化合物の含有量が、前記剥離剤組成物中の不揮発分に対して、90質量%以上である、[10]～[13]のいずれかに記載の剥離剤組成物。

[15] 加工された半導体基板の製造方法であって、

[1]～[9]のいずれかに記載の積層体の前記半導体基板が加工される第1工程と、

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

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

[16] 前記第2工程が、前記剥離層に対して光が照射される工程を含

む、[15]に記載の加工された半導体基板の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、支持基板と半導体基板との分離の際に容易に分離することができ、かつ洗浄剤組成物によって光照射後の剥離層の残渣を容易に除去できる積層体、そのような剥離層として好適な膜を与える剥離剤組成物、及びそのような積層体を用いた加工された半導体基板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]積層体の一例の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] (積層体)

本発明の積層体は、半導体基板と、支持基板と、接着層と、剥離層とを有する。

支持基板は光透過性を有する。

接着層及び剥離層は、半導体基板と支持基板との間に設けられている。

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

剥離層は、剥離剤組成物から形成される層である。

剥離剤組成物は、分子量が2,000以下の光吸収性化合物を含有する。

光吸収性化合物について250nm～800nmの範囲の吸収スペクトルを測定した際に、吸収スペクトルは、250nm～800nmの範囲内で吸光度が最も大きい極大値（以下、「最大の極大値」と称することがある）を250nm～350nmの間に有する。

以下、上記特徴を有する光吸収性化合物を「特定の光吸収性化合物」と称することがある。

[0012] 本発明の積層体は、半導体基板の薄化等の加工に好適に用いることができる。

本発明の積層体においては、半導体基板に薄化等の加工が施されている間

は、半導体基板は、接着層及び剥離層を介して支持基板に支持されている。

他方、剥離剤組成物が含有する特定の光吸収性化合物によって、当該剥離剤組成物から形成された剥離層において、特定の光吸収性化合物が光（例えば、レーザー光）を吸収して剥離層を変質（例えば、分離又は分解）させる。その結果、剥離層に光が照射された後は、半導体基板と支持基板とが分離されやすくなる。さらに、半導体基板と支持基板とが分離された後に半導体基板又は支持基板に残る剥離層の残渣は、半導体基板を洗浄するための洗浄剤組成物によって容易に除去できる。

[0013] 剥離に用いる光の波長は、特定の光吸収性化合物の吸収スペクトルにおいて最大の極大値を示す波長（250nm～350nm）付近の波長が好ましい。例えば、好適な波長は、250nm～370nmの波長であり、より好適な波長は、308nm、343nm、355nm又は365nmである。剥離に必要な光の照射量は、特定の光吸収性化合物の好適な変質、例えば分解を引き起こせる照射量である。

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

[0014] <半導体基板>

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

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

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

円盤状の半導体基板の直径としては、半導体基板の使用目的などに応じて

適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、100～1,000mmである。

[0015] 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1～200 μ m程度、バンプ半径1～200 μ m、バンプピッチ1～500 μ mという条件からバンプの高さ、半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。

[0016] 半導体基板の一例は、直径300mm、厚さ770 μ m程度のシリコンウエハーである。

[0017] <支持基板>

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

[0018] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。

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

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

[0019] 支持基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $700 \mu\text{m}$ 程度のガラスウエハーである。

[0020] <剥離層>

剥離層は、剥離剤組成物から形成される層である。

剥離層は、半導体基板と支持基板との間に設けられる。

剥離層は、支持基板と接していてもよく、半導体基板と接していてもよい。

[0021] 剥離剤組成物から剥離層を形成する方法としては、特に限定されず、例えば、後述する形成方法が挙げられる。

[0022] 剥離剤組成物から剥離層を形成する際に、特定の光吸収性化合物は、本発明の効果が得られる限り、それ自体が架橋して又は他の成分と反応して架橋構造を形成してもよいし、架橋又は反応せずにその構造を維持してもよい。

言い換えれば、剥離層中で、特定の光吸収性化合物は、それ自体が架橋して又は他の成分と反応して架橋構造を形成していてもよいし、その構造を維持して存在していてもよい。

[0023] <<剥離剤組成物>>

剥離剤組成物は、特定の光吸収性化合物を含有する。

剥離剤組成物は、溶媒などのその他の成分を含有していてもよい。

[0024] <<<特定の光吸収性化合物>>>

剥離剤組成物に含有される特定の光吸収性化合物は、分子量が2,000以下の化合物である。当該化合物の分子量の下限值としては、特に制限されないが、例えば、当該化合物の分子量は、400以上である。

[0025] 特定の光吸収性化合物について250nm～800nmの範囲の吸収スペクトルを測定した際に、吸収スペクトルは、250nm～800nmの範囲内で吸光度が最も大きい極大値を250nm～350nmの間に有する。吸収スペクトルは、例えば、最大の極大値を260nm～315nmの間に有していてもよい。

特定の光吸収性化合物がそのような光吸収特性を有することによって、半導体基板と支持基板との良好な分離性を実現することができる。

[0026] 吸収スペクトルは、分光光度計（例えば、紫外可視近赤外（UV-Vis-NIR）分光光度計）を用いて測定することができる。

測定範囲は、250nm～800nmを含んでいれば、それ以上の範囲であっていてもよい。

吸収スペクトルの測定においては、測定サンプルとして、極大値の存在が判断できる程度の厚みの膜を形成することが好ましい。例えば、測定サンプルの膜の厚みは200nm程度である。

[0027] 特定の光吸収性化合物については、その光吸収性の高さとして、200nmの厚みの光吸収性化合物の膜について透過スペクトルを測定した際に、極大値を示す波長における透過率が30%以下であることが好ましい。透過率の下限值としては、特に制限されず0%であっていてもよい。

[0028] 特定の光吸収性化合物は、ヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環を有することが好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。

芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。

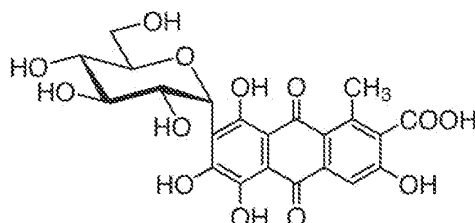
ヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環は、多環芳香族環の一部（例えば、多環芳香族複素環の一部）であってもよい。

ヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環は、他の置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0029] 特定の光吸収性化合物におけるヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環の数としては、特に制限されないが、分子量 1,000 当たり 4 以上 10 以下であることが好ましい。

例えば、特定の光吸収性化合物の一例である分子量 492.4 の以下のカルミン酸は、ヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環を 2 つ有する。そのため、当該カルミン酸におけるヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環の数は、分子量 1,000 当たり、 $4.1 (2 \times 1,000 / 492.4)$ である。

[化1]



[0030] 剥離剤組成物における特定の光吸収性化合物の含有量としては、特に制限されないが、剥離剤組成物中の不揮発分に対して、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。

[0031] 剥離剤組成物に含まれる特定の光吸収性化合物の量は、採用する塗布方法、所望の膜厚等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常0.1～80質量%であり、半導体基板と支持基板とが良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、より一層好ましくは5.0質量%以上であり、好ましくは70

質量%以下、より好ましくは60質量%以下、より一層好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。

[0032] <<<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、エフトップ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。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。

[0033] <<<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、特定の光吸収性化合物等の膜構成成分を良好に溶解できる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、2種以上の溶媒を併用してもよい。2種以上の溶媒の併用としては、例えば、高極性溶媒と低極性溶媒との併用が挙げられる。

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。

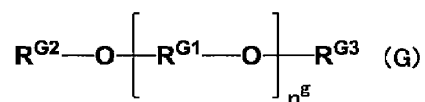
[0034] また、高極性溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；エチルメチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のシアノ系溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1，3-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール等の多価アルコール系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレン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。

- [0035] 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。
- [0036] 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、例えば、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。
- [0037] 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。
- [0038] 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。

。

[0039] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式（G）で表される。

[化2]



[0040] 式（G）中、 $\text{R}^{\text{G}1}$ は、それぞれ独立して、炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を表し、 $\text{R}^{\text{G}2}$ 及び $\text{R}^{\text{G}3}$ は、それぞれ独立し、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～8のアルキル基、又はアルキル部が炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基を表し、 n^{G} は、1～6の整数である。

[0041] 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。

[0042] 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-

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。

[0043] 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。

[0044] n° は、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、より一層好ましくは2以下であり、最も好ましくは1である。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 本発明の積層体が備える剥離層の厚さは、特に限定されないが、通常5 nm～100 μmであり、ある態様においては10 nm～10 μmであり、その他の態様においては50 nm～1 μmであり、更にその他の態様においては100 nm～700 nmである。

[0048] 前述した剥離剤組成物も、本発明の対象であり、関連する諸条件（好適な条件、製造条件等）は、上述の通りである。本発明の剥離剤組成物を用いることによって、例えば半導体素子の製造に用いることができる剥離層として好適な膜を再現性よく製造することができる。

[0049] 本発明の剥離剤組成物は、半導体基板と、支持基板と、半導体基板と支持基板との間に設けられた、接着層と剥離層とを有する積層体の剥離層を形成するために好適に用いることができる。積層体は、支持基板側から照射された光を剥離層が吸収した後に半導体基板と支持基板とが分離されることに用いられる。

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層の特徴の一つは、光照射後、半導体基板と支持基板とが分離された後に半導体基板又は支持基板に残る剥離層の残渣が洗浄剤組成物によって好適に除去できることである。

[0050] <<<洗浄剤組成物>>>

光照射後、半導体基板と支持基板とが分離された後に半導体基板又は支持基板に残る剥離層の残渣は、洗浄剤組成物によって好適に除去することがで

き、このような洗浄剤組成物は、通常、溶媒を含む。

[0051] 溶媒としては、例えば、ラクトン類、ケトン類、多価アルコール類、エステル結合を有する化合物、多価アルコール類の誘導体、環式エーテル類、エステル類、芳香族系有機溶剤などが挙げられる。

ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル- n -ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノンなどが挙げられる。

多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどが挙げられる。

エステル結合を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテートなどが挙げられる。

多価アルコール類の誘導体としては、例えば、上記多価アルコール類または上記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物が挙げられる。これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい。

環式エーテル類としては、例えば、ジオキサンなどが挙げられる。

エステル類としては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどが挙げられる。

芳香族系有機溶剤としては、例えば、アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、

フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレンなどが挙げられる。

これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、シクロヘキサノン、乳酸エチル（EL）が好ましい。

[0052] また、PGMEAと極性溶剤とを混合した混合溶媒も好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2の範囲内とすることが好ましい。

たとえば極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2である。

また、極性溶剤としてPGMEを配合する場合は、PGMEA：PGMEの質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。また、極性溶剤としてPGMEおよびシクロヘキサノンを配合する場合は、PGMEA：（PGME＋シクロヘキサノン）の質量比は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは2：8～8：2、さらに好ましくは3：7～7：3である。

[0053] 洗浄剤組成物は、塩を含んでいてもよいし、塩を含んでいなくてもよいが、塩を含んでいないことが、積層体を用いた半導体基板の加工の際の汎用性が高くなる点、及びコストが抑えられる点で好ましい。

[0054] 洗浄剤組成物が塩を含む場合の一例としては、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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

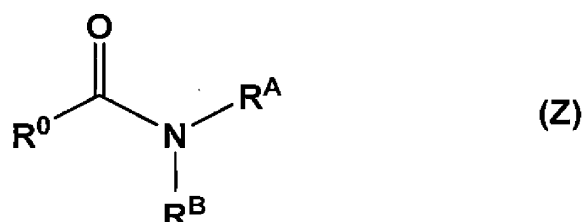
第四級アンモニウム塩の量は、洗浄剤組成物に含まれる溶媒に溶解する限り特に制限されるものではないが、洗浄剤組成物に対して、通常0.1～3

0質量%である。

[0058] 洗浄剤組成物が塩を含む場合、併用される溶媒としては、この種の用途に用いられ、かつ第四級アンモニウム塩等の塩を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、優れた洗浄性を有する洗浄剤組成物を再現性よく得る観点、第四級アンモニウム塩等の塩を良好に溶解させて、均一性に優れた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。

[0059] 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3]



[0060] 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、イソプロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。 R^{A} 及び R^{B} は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。炭素数1～4のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、 R^{A} 及び R^{B} としては、メチル基又はエチル基が好ましく、ともにメチル基又はエチル基がより好ましく、ともにメチル基がより一層好ましい。

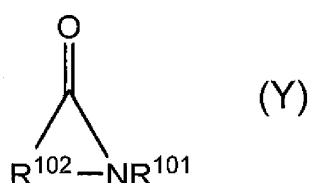
[0061] 式(Z)で表される酸アミド誘導体としては、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N,N-ジエチルプロピオンアミド、N-エチル-N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチル酪酸アミド、N,N-ジエチル酪酸アミド、N-エチル-N-メチル酪酸アミド、N,N-ジメチルイソ酪酸アミド

、N，N－ジエチルイソ酪酸アミド、N－エチル－N－メチルイソ酪酸アミド等が挙げられる。これらのうち、特に、N，N－ジメチルプロピオンアミド、N，N－ジメチルイソブチルアミドが好ましく、N，N－ジメチルプロピオンアミドがより好ましい。

[0062] 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。

[0063] 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4]



[0064] 式（Y）において、R¹⁰¹は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹⁰²は炭素数1～6のアルキレン基を表す。炭素数1～6のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n－プロピル基、n－ブチル基等が挙げられ、炭素数1～6のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0065] 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用いることができる。

[0066] 本発明の好ましい一態様においては、式（Y）で表されるラクタム化合物は、1－アルキル－2－ピロリドン（N－アルキル－γ－ブチロラクタム）を含み、より好ましい一態様においては、N－メチルピロリドン（NMP）又はN－エチルピロリドン（NEP）を含み、より一層好ましい一態様においては、N－メチルピロリドン（NMP）を含む。

[0067] 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。

[0068] <接着層>

接着層は、支持基板と半導体基板との間に設けられる。

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

[0069] 接着層としては、特に限定されないが、接着剤組成物から形成される層であることが好ましい。

[0070] <<接着剤組成物>>

接着剤組成物としては、例えば、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、半導体基板等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後には好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れるとともに、洗浄剤組成物によって好適に除去できるため、接着剤組成物としては、ポリシロキサン系接着剤が好ましい。

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

[0071] 好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサンを含有する。

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

本発明で用いる熱硬化性接着剤組成物のより具体的な実施態様として、例

えば、下記＜＜第一の実施態様＞＞から＜＜第三の実施態様＞＞を挙げることができる。

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

[0072] ＜＜第一の実施態様＞＞

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

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

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

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

他の好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A'）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q単位）、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）及び $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ で表され

るシロキサン単位（T単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むポリシロキサン（A1）と、白金族金属系触媒（A2）とを含み、ポリシロキサン（A1）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q'単位）、 $\text{R}^{1'} \text{R}^{2'} \text{R}^{3'} \text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M'単位）、 $\text{R}^{4'} \text{R}^{5'} \text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D'単位）及び $\text{R}^{6'} \text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T'単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a1'）と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q''単位）、 $\text{R}^{1''} \text{R}^{2''} \text{R}^{3''} \text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M''単位）、 $\text{R}^{4''} \text{R}^{5''} \text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D''単位）及び $\text{R}^{6''} \text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T''単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M''単位、D''単位及びT''単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a2'）とを含む。

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

[0073] $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は水素原子を表す。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0074] $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ 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、 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ 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。

[0075] $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{6''}$ 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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、ビスクロブチル基、ビスクロペンチル基、ビスクロヘキシル基、ビスクロヘプチル基、ビスクロオクチル基、ビスクロノニル基、ビスクロデシル基等のビス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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] ポリオルガノシロキサン(a 1')は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'}～R^{6'}で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは0.1～50.0モル%、より好ましくは0.5～30.0モル%であり、残りのR^{1'}～R^{6'}はアルキル基とすることができる。

[0088] ポリオルガノシロキサン(a 2')は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1''}～R^{6''}で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは0.1～50.0モル%、より好ましくは10.0～40.0モル%であり、残りのR^{1''}～R^{6''}はアルキル基とすることができる。

[0089] 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。

[0090] ポリオルガノシロキサン(a 1)、ポリオルガノシロキサン(a 2)等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常500～1,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは5,000～50,000である。

なお、本発明において、ポリオルガノシロキサン(上記オルガノシロキサンポリマーを除く)の重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC装置(東ソー(株)製EcoSEC, HLC-8320GPC)及びGPCカラム(東ソー(株)TSKgel SuperMultip

oreHZ-N, TSK gel SuperMultiporeHZ-H)を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液(溶出溶媒)としてテトラヒドロフランを用い、流量(流速)を0.35 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン(昭和電工(株)製、Shodex)を用いて、測定することができる。

[0091] ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の粘度は、特に限定されないが、それぞれ、通常10~1000000(mPa·s)であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは50~10000(mPa·s)である。なお、ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の粘度は、25℃においてE型回転粘度計で測定した値である。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計量に対して、1.0～50.0 ppmの範囲である。

[0095] ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A 3）を含んでもよい。

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

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

[0096] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、硬化する成分（A）とともに剥離剤成分となる硬化反応を起こさない成分（B）を含んでもよい。このような成分（B）を接着剤組成物に含めることで、得られる接着層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。

このような成分（B）として、典型的には、非硬化性のポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、成分（B）としては、ポリジメチルシロキサンが挙げられる。当該ポリジメチルシロキサンは変性されていてもよい。変性されていてもよいポリジメチルシロキサンとしては、例えば、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン、無変性のポリジメチルシロキサン、フェニル基含有ポリジメチルシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0097] 成分（B）であるポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定さ

れない。

[0098] 成分(B)であるポリオルガノシロキサンは、特に限定されないものの、通常100,000~2,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは200,000~1,200,000、より好ましくは300,000~900,000である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常1.0~10.0であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは1.5~5.0、より好ましくは2.0~3.0である。なお、重量平均分子量及び分散度は、ポリオルガノシロキサンに関する上述の方法で測定することができる。

成分(B)であるポリオルガノシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常1,000~2,000,000 mm²/sである。なお、成分(B)であるポリオルガノシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス(cSt)=mm²/sである。粘度(mPa·s)を密度(g/cm³)で割って求めることもできる。すなわち、その値は、25℃で測定したE型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度(mm²/s)=粘度(mPa·s)/密度(g/cm³)という式から算出することができる。

[0099] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、R¹¹R¹²SiO_{2/2}で表されるシロキサン単位(D¹⁰単位)を含むものが挙げられる。

[0100] R¹¹は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、R¹²は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

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

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

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

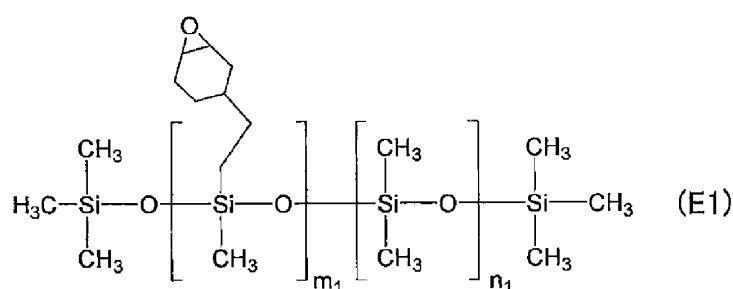
[0101] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（D¹⁰単位）を含むものであるが、D¹⁰単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

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、D¹⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0102] 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。

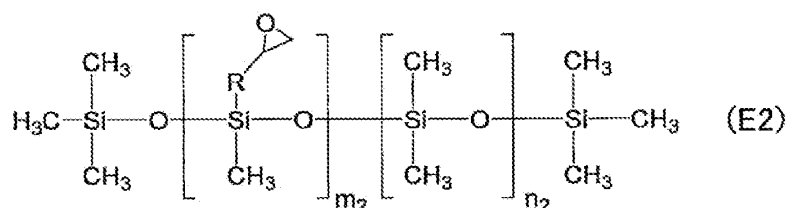
[0103] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（E1）～（E3）で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0104] [化5]



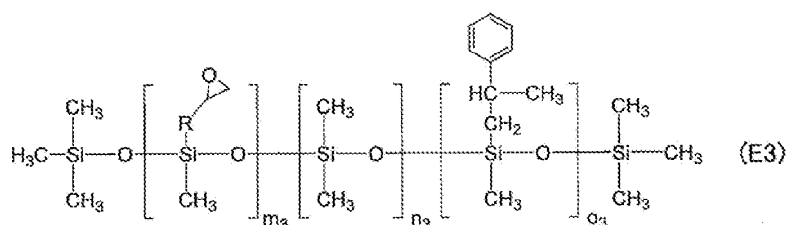
（ m_1 及び n_1 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0105] [化6]



(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。)

[0106] [化7]



(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。)

[0107] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{210}\text{R}^{220}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位) を含むもの、好ましくは $\text{R}^{21}\text{R}^{21}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

[0108] 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。

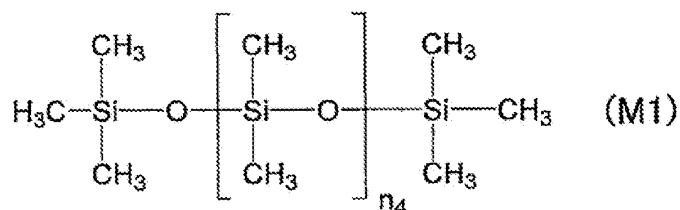
[0109] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（ D^{200} 単位又は D^{20} 単位）を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

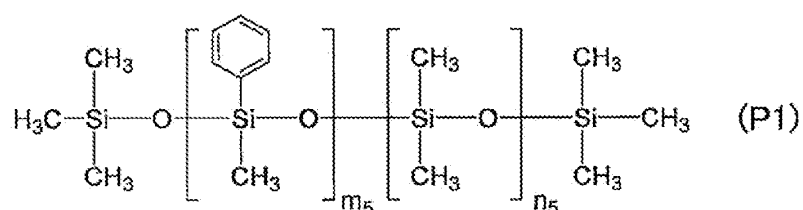
[0113] [化8]



（ n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

- [0114] 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。
- [0115] 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。
- [0116] 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。
- [0117] 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。
- [0118] 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。

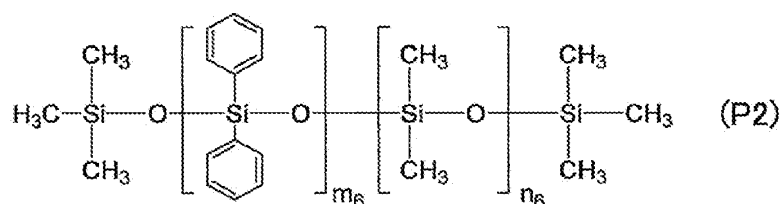
[0119] [化9]



(m_5 及び n_5 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0120]

[化10]



(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。)

[0121] 剥離剤成分(B)であるポリオルガノシロキサンは、市販品であってもよいし、合成したものであってもよい。

ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えば、ワッカーケミ社製の製品であるWACKERSILICONE FLUID AK シリーズ (AK50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 100000) やGENIOPLAST GUM、信越化学工業(株)製 ジメチルシリコンオイル (KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環状ジメチルシリコンオイル (KF-995) ; ゲレスト社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (商品名CMS-227、ECMS-327)、信越化学工業(株)製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343)、ダウコーニング社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (BY16-839) ; ゲレスト社製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン (PMM-1043、PMM-1025、PDM-0421、PDM-0821)、信越化学工業(株)製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン (KF50-3000CS)、MOMENTIVE社製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン (TSF431、TSF433) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0122] ある態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、硬化する成分(A)とともに、硬化反応を起こさない成分(B)を含み、別の態様においては、成分(B)として、ポリオルガノシロキサンが含まれる。

[0123] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分（A）と成分（B）とを、任意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分（A）と成分（B）との比率は、質量比〔（A）：（B）〕で、好ましくは99.995：0.005～30：70、より好ましくは99.9：0.1～75：25である。

すなわち、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A'）が含まれる場合、成分（A'）と成分（B）との比率は、質量比〔（A'）：（B）〕で、好ましくは99.995：0.005～30：70、より好ましくは99.9：0.1～75：25である。

[0124] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500～20,000 mPa・sであり、好ましくは1,000～1,0000 mPa・sである。

[0125] <<第二の実施態様>>

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

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

剥離添加剤としては、例えば、ポリエーテル化合物が挙げられる。

ポリエーテル化合物が、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ及びこ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。

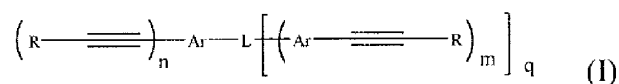
第二の実施態様の接着剤組成物としては、例えば、特開 2014-150239 号公報に記載の一時的結合組成物を用いることができる。

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。

[0126] 本発明で用いる接着剤組成物は、硬化性接着剤材料及び剥離添加剤を含む。通常、硬化性接着剤材料は、硬化される場合に $> 1 \text{ GPa}$ のモジュラスを有する。例示的な硬化性接着剤材料としては、これらに限定されないが、ポリアリーレンオリゴマー、環状オレフィンオリゴマー、アリールシクロブテンオリゴマー、ビニル芳香族オリゴマー、及びこれらの混合物が挙げられる。硬化性接着剤材料は、追加の疎水性を提供するために何らかの好適な部分、例えばフッ素含有基で置換されてもよいが、これはこうした部分が硬化した接着剤材料の機械的特性に悪影響を与えない場合に限られる。好ましくは、硬化性接着剤材料は、ポリアリーレンオリゴマー、環状オレフィンオリゴマー、アリールシクロブテンオリゴマー、ビニル芳香族オリゴマー、及びこれらの混合物から選択され、より好ましくはアリールシクロブテンオリゴマー、ビニル芳香族オリゴマー又はこれらの混合物の 1 つ以上から選択される。異なる硬化性接着剤材料の混合物が本発明に使用される場合、こうした材料は、硬化工程中、互いに硬化するように選択される。異なる硬化性材料の混合物が使用される場合、こうした硬化性材料は、99 : 1 ~ 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。

[0127] 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：

[0128] [化11]

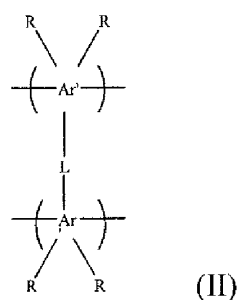


式中、各 Ar は、芳香族基又は不活性置換された芳香族基であり；各 R は

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

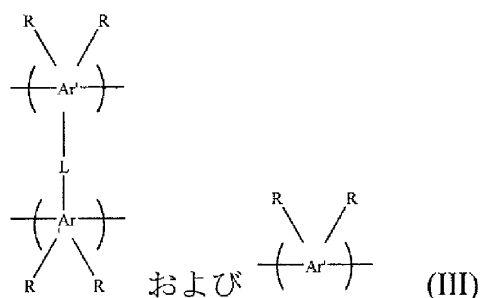
[0129] 第二の実施態様の接着剤組成物としての一時的結合組成物に使用される好適なポリアリーレンオリゴマーは、重合単位として以下を含むポリマーを含んでいてもよい：

[0130] [化12]



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：

[0131] [化13]



式中、Ar'及びRは前記で定義される通りである。

[0132] 例示的なポリアリーレンとしては、 A_r-L-A_r が：ビフェニル；2，2-ジフェニルプロパン；9，9'-ジフェニルフルオレン；2，2-ジフェニルヘキサフルオロプロパン；ジフェニルスルフィド；オキシジフェニレン；ジフェニルエーテル；ビス（フェニレン）ジフェニルシラン；ビス（フェニレン）ホスフィンオキシド；ビス（フェニレン）ベンゼン；ビス（フェニレン）ナフタレン；ビス（フェニレン）アントラセン；チオジフェニレン；1，1，1-トリフェニレンエタン；1，3，5-トリフェニレンベンゼン；1，3，5-（2-フェニレン-2-プロピル）ベンゼン；1，1，1-トリフェニレンメタン；1，1，2，2-テトラフェニレン-1，2-ジフェニルエタン；ビス（1，1-ジフェニレンエチル）ベンゼン；2，2'-ジフェニレン-1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロプロパン；1，1-ジフェニレン-1-フェニルエタン；ナフタレン；アントラセン；又はビス（フェニレン）ナフタセン；より好ましくはビフェニレン；ナフチレン； $p, p'-(2, 2\text{-ジフェニレンプロパン})$ （又は $C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ ）； $p, p'-(2, 2\text{-ジフェニレン-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロペン})$ 及び $(-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-)$ 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。

[0133] ポリアリーレン前駆体モノマーは、当分野において公知の種々の方法、例えば（a）溶媒中、ポリフェノール（好ましくはビスフェノール）を選択的にハロゲン化、好ましくは臭素化する工程（ここでは各フェノール性環が、フェノール性ヒドロキシ基に対してオルトの2つの位置のうち1つにおいて1つのハロゲンでハロゲン化されている）、（b）得られたポリ（オルト-

ハロフェノール) 上のフェノール性ヒドロキシルを、好ましくは溶媒中で、末端エチニル化合物と反応性であり、それらによって置き換えられるスルホネートエステルのような脱離基（例えば、トリフルオロメタンスルホンハライド又はトリフルオロメタンスルホン酸無水物から調製されたトリフルオロメタンスルホネートエステル）に変換する工程、及び (c) アリールエチニル化触媒、好ましくはパラジウム触媒及び酸受容体の存在下で、エチニル含有化合物又はエチニルシントンと工程 (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WO 97/10193号 (B a b b) に提供される。

[0134] 式 (I) のエチニル芳香族モノマーは、式 (I I) 又は (I I I) のいずれかのポリマーを調製するのに有用である。エチニル芳香族モノマーの重合は、十分当業者の能力の範囲内である。重合の具体的な条件は、重合される具体的なエチニル芳香族モノマー (1 種又は複数種) 及び得られるポリマーの所望の特性を含む種々の因子に依存するが、重合の一般的な条件は、国際公開第WO 97/10193号 (B a b b) に詳述される。

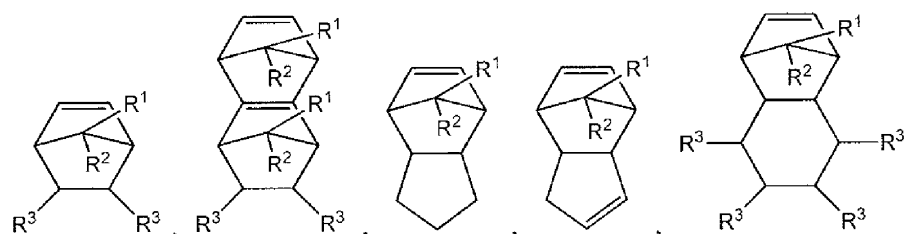
[0135] 本発明に使用するのに特に好適なポリアリーレンとしては、S i L K (商標) 半導体誘電体 (マサチューセッツ州マルボロのダウエレクトロニックマテリアルズから入手可能) として販売されるものが挙げられる。他の特に好適なポリアリーレンとしては、国際公開第00/31183号、同第98/11149号、同第97/10193号、同第91/09081号、欧州特許出願公開第755957号、及び米国特許第5, 115, 082号; 同第5, 155, 175号; 同第5, 179, 188号; 同第5, 874, 516号; 及び同第6, 093, 636号に開示されるものが挙げられる。

[0136] 好適な環状オレフィン材料は、ポリ (環状オレフィン) であり、これは熱可塑性であってもよく、好ましくは2000~200, 000ダルトン、よ

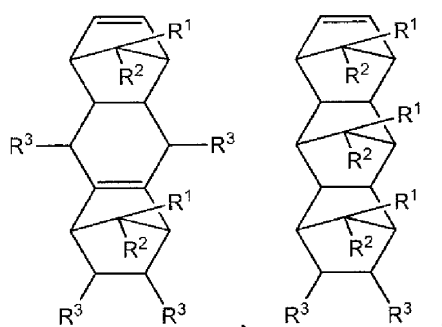
り好ましくは5000～100,000ダルトン、さらにより好ましくは2000～50,000ダルトンの重量平均分子量(Mw)を有していてもよい。好ましいポリ(環状オレフィン)は、少なくとも100℃、より好ましくは少なくとも140℃の軟化温度(3,000PaSでの溶融粘度)を有する。好適なポリ(環状オレフィン)はまた、好ましくは少なくとも60℃、より好ましくは60～200℃、最も好ましくは75～160℃のガラス転移温度(Tg)を有する。

[0137] 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C₁–C₂₀アルキル、より好ましくはC₁–C₁₀アルキル)、アルキリデン(好ましくはC₁–C₂₀アルキリデン、より好ましくはC₁–C₁₀アルキリデン)、アラルキル(好ましくはC₆–C₃₀アラルキル、より好ましくはC₆–C₁₈アラルキル)、シクロアルキル(好ましくはC₃–C₃₀シクロアルキル、より好ましくはC₃–C₁₈シクロアルキル)、エーテル、アセチル、芳香族、エステル、ヒドロキシ、アルコキシ、シアノ、アミド、イミド、及びシリル置換された誘導体が挙げられる。本発明に使用するための特に好ましい環状オレフィンとしては、以下のもの及びこれらの組み合わせから選択されるものが挙げられ、

[0138] [化14]



[0139] [化15]



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。

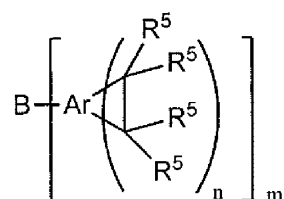
[0140] 好ましい非環状オレフィン、分岐及び非分岐 C_2-C_{20} アルケン（好ましくは C_2-C_{10} アルケン）から選択される。より好ましくは、非環状オレフィンは、構造 $(R^4)_2C=C(R^4)_2$ を有し、ここで各 R^4 は、独立に、H 及びアルキル基（好ましくは C_1-C_{20} アルキル、より好ましくは C_1-C_{10} アルキル）から選択される。本発明に使用するのに特に好ましい非環状オレフィンとしては、エテン、プロペン及びブテンから選択されるものが挙げられ、エテンが最も好ましい。

[0141] 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。

[0142] 本発明の硬化性接着剤材料として有用なアリールシクロブテンオリゴマーは当分野において周知である。好適なアリールシクロブテンオリゴマーとしては、以下の式を有するものが挙げられるが、これらに限定されない：

[0143] [化16]



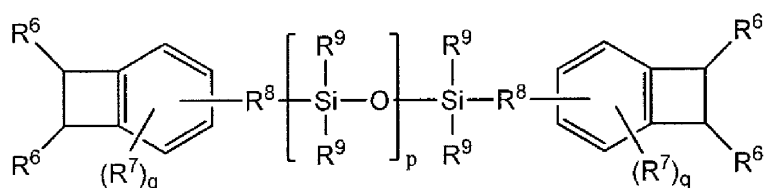
式中、Bはn価の連結基であり；Arは多価アリール基であり、シクロブテン環の炭素原子は、Arの同じ芳香族環上の隣の炭素原子に結合し；mは1以上の整数であり；nは1以上の整数であり；並びに、R⁵は、一価の基である。好ましくは多価アリール基Arは、1～3個の芳香族炭素環式又はヘテロ芳香族環で構成されてもよい。アリール基は単一芳香族環、より好まし

くはフェニル環を含むのが好ましい。アリール基は、場合により、 (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。 $m=1\sim 4$ が好ましく、より好ましくは $m=2\sim 4$ 、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。

[0144] 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：

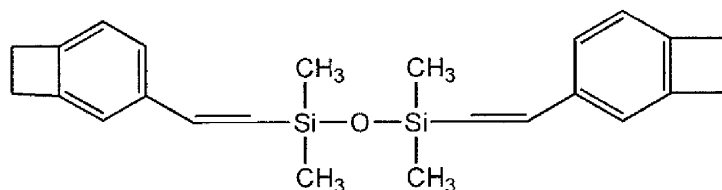
[0145]

[化17]



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。特に好ましいアリールシクロブテンオリゴマー、1, 3-ビス (2-ビシクロ [4. 2. 0] オクター-1, 3, 5-トリエン-3-イルエテニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (「DVS-bisBCB」) は、以下の式を有する。

[0146] [化18]



[0147] アリールシクロブテンオリゴマーは、いずれかの好適な手段、例えば米国特許第4, 812, 588号；同第5, 136, 069号；同第5, 138, 081号及び国際公開第WO94/25903号に記載されるものによって調製されてもよい。好適なアリールシクロブテンオリゴマーはまた、ダウエレクトロニックマテリアルズから入手可能なCYCLOTENE（商標）ブランドの下で市販されている。アリールシクロブテンオリゴマーは、そのまま使用されてもよく、又は何らかの好適な手段によってさらに精製されてもよい。

[0148] 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、(C₁–C₆)アルキル、(C₁–C₆)アルコキシ、ハロ及びアミノからなる群から選択される置換基で置き換えられている。例示的なビニル芳香族モノマーとしては、これらに限定されないが、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルアニソール、ビニルジメトキシベンゼン、ビニルアニリン、ハロスチレン、例えばフルオロスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メトキシスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロール、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましいビニル芳香族モノマーは、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルアニソール、エチルビニルベンゼン及びこれらの混合物である。好ましい反応性モノマーは、ビニル芳香族オリゴマーを形成するために使用されるオレフィン（又はエチレン性不飽和）部分に加えて、反応性部分、すなわち、ビニル芳香族オリゴマーの形成の後でのさらなる重合（又は架橋）の可能な部分、例えばアリ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種以上の第二のモノマーはまた、ビニル芳香族オリゴマーを形成するために使用されてもよいことは当業者に理解されるであろう。こうした第二のモノマーは、エチレン性不飽和であるが、反応性部分を含有しない。例示的な第二のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、(C1-C10)アルキル(メタ)アクリレート、芳香族(メタ)アクリレート、置換されたエチレンモノマー、及びポリ(アルキレンオキシド)モノマーが挙げられるが、これらに限定されない。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 一般に、剥離添加剤は、1つ以上の相対的に親水性の部分、例えば1つ以

上の酸素、窒素、リン、及び硫黄を含有する部分を含有するであろう。好適な剥離添加剤としては、これらに限定されないが：エーテル、エステル、カルボキシレート、アルコール、チオエーテル、チオール、アミン、イミン、アミド、ホスフェートエステル、スルホネートエステル、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、剥離添加剤は、1つ以上の極性末端基を含有し、これは酸素、窒素及び硫黄の1つ以上、好ましくは酸素を含有する。例示的な極性末端基としては、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、アルコキシカルボニル、メルカプト、アルキルチオ、一級アミン、二級アミン、及び三級アミンが挙げられ、好ましい末端基は、(C₁ - C₆) アルコキシ、(C₆ - C₁₀) アリールオキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、(C₁ - C₆) アルコキシカルボニル、メルカプト、(C₁ - C₆) アルキルチオ、アミノ、(C₁ - C₆) アルキルアミノ、及びジ(C₁ - C₆) アルキルアミノから選択され、より好ましくは(C₁ - C₆) アルコキシ、(C₆ - C₁₀) アリールオキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、及び(C₁ - C₆) アルコキシカルボニルから選択され、さらにより好ましくは(C₁ - C₆) アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、及び(C₁ - C₆) アルコキシカルボニルから選択される。特に好ましい極性末端基は、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、カルボキシル、及びアセトキシから選択される。好ましくは剥離添加剤は、シリコンを含まない。

[0152] 好適な剥離添加剤は、 $\leq 10,000$ ダルトン、好ましくは ≤ 7500 ダルトン、より好ましくは ≤ 7000 ダルトンの数平均分子量(M_n)を有する。剥離添加剤は、使用条件の間、剥離添加剤が実質的に不揮発性になる(すなわち $<5\%$ 、好ましくは $<3\%$ 、より好ましくは $\leq 1\%$ の剥離添加剤が使用中に揮発する)のに十分な最小分子量(M_n)を有する。好ましくは剥離添加剤は、 ≥ 500 ダルトンのM_nを有する。好ましい範囲のM_nは、 $500 \sim 10,000$ ダルトン、より好ましくは $500 \sim 7500$ ダルトン、さらにより好ましくは $500 \sim 7000$ ダルトンである。剥離添加剤は、線状ポリマー；分岐鎖状ポリマー、例えば樹状ポリマー、星状ポリマーなど；

ポリマー粒子などであってもよいが、剥離添加剤は、線状ポリマー又はポリマー粒子であるのが好ましく、より好ましくは線状ポリマーである。理論に拘束されないが、線状ポリマーは、分岐鎖状ポリマーに比較して、親水性のウエハ表面に向かって硬化接着剤材料相を通して良好に移動できると考えられる。

[0153] ポリエーテルは、好ましい剥離添加剤である。ポリエーテル化合物としては、アルキレンオキシドホモポリマー及びアルキレンオキシドコポリマーが挙げられ、こうしたコポリマーはランダム又はブロックであってもよい。ポリアルキレンオキシド剥離添加剤は、種々の極性末端基を有していてもよく、好ましくはこうした極性末端基は、ヒドロキシ、 (C_1-C_6) アルコキシ、及び (C_1-C_6) アルコキシカルボニル、より好ましくはヒドロキシ、 (C_1-C_3) アルコキシ、及びアセトキシである。好ましいポリエーテル化合物は、ポリグリコール（又はポリアルキレンオキシド）、例えばポリ (C_1-C_4) アルキレンオキシド化合物であり、これは単一種のアルキレンオキシド繰り返し単位、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。

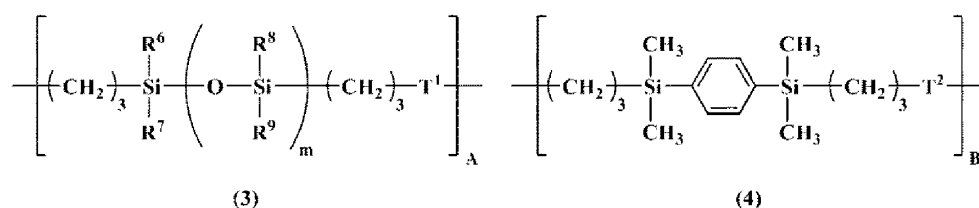
[0154] <<第三の実施態様>>

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

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

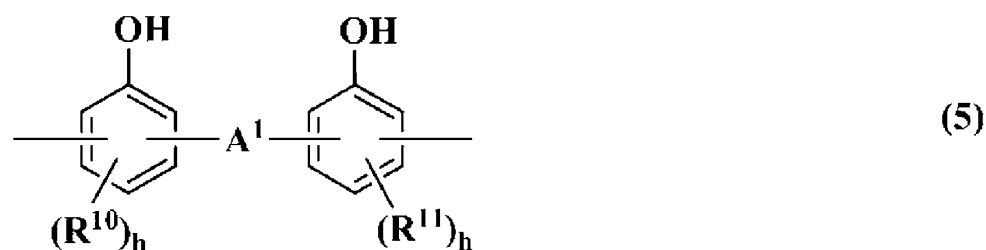
熱硬化性重合体としては、特に限定されないが、好ましい例として、下記式(3)で表される繰り返し単位及び必要に応じて下記式(4)で表される繰り返し単位からなる、重量平均分子量が3,000~500,000のシロキサン結合含有重合体(以下、シリコーンAともいう。)が挙げられる。

[0155] [化19]



[式中、R⁶~R⁹は、それぞれ独立に、炭素数1~8の1価炭化水素基を表す。また、mは1~100の整数を表す。A及びBは、0<A<1、0<B<1、かつA+B=1を満たす正数である。T¹及びT²は、下記式(5)で表される2価の有機基である。]

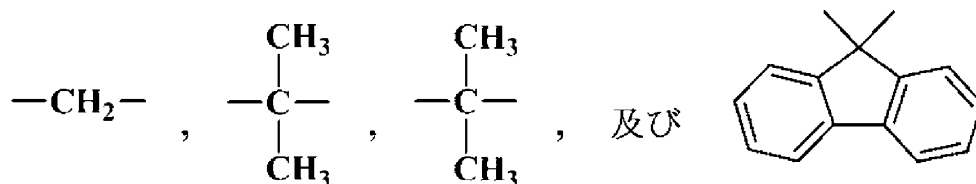
[0156] [化20]



(式中、A¹は、単結合、又は下記式

[0157]

[化21]

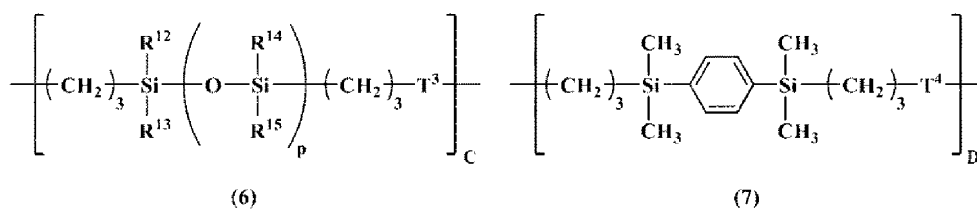


で表される基から選ばれる2価の有機基である。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基である。 h は、それぞれ独立に、0、1又は2である。)]

[0158] $R^6 \sim R^9$ 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。

[0159] 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。

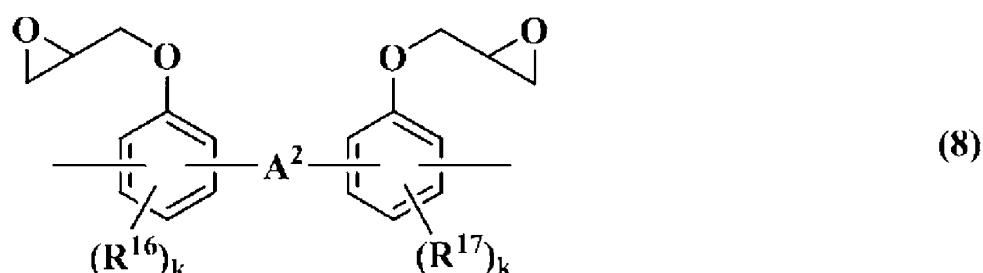
[0160] [化22]



[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。

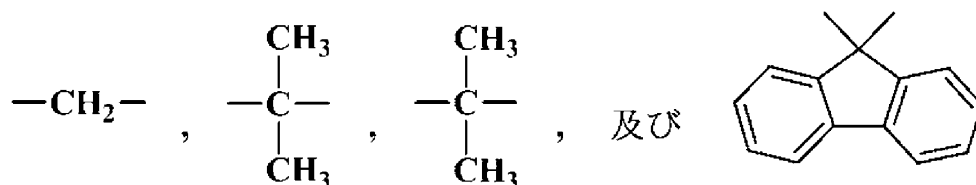
[0161]

[化23]



(式中、 A^2 は、単結合、又は下記式

[0162] [化24]



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。)]

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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。

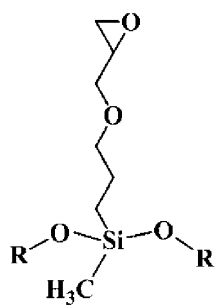
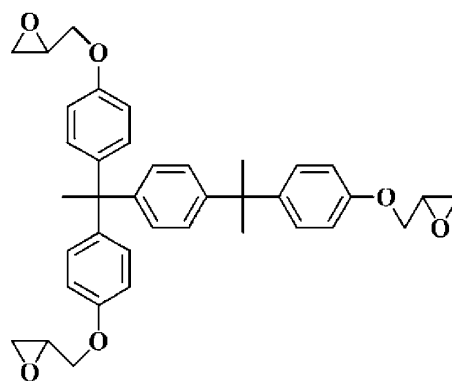
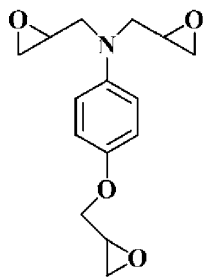
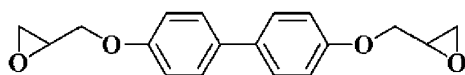
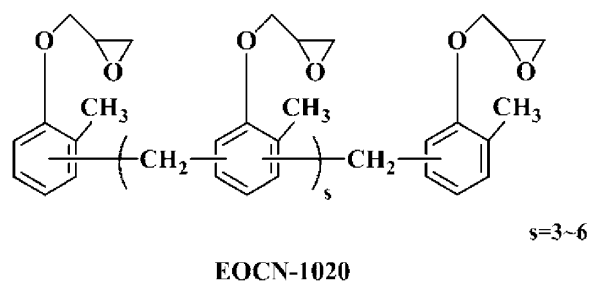
[0170] また、1 分子中に平均して 2 個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物としては、例えば、（2-ヒドロキシ-5-メチル）-1, 3-ベンゼンジメタノール、2, 2', 6, 6'-テトラメトキシメチルビスフェノール A 等が挙げられる。なお、これらは、1 種単

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。

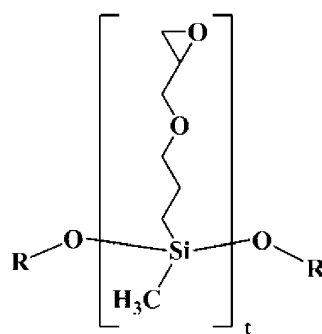
[0171] 1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、特に限定されないが、2官能、3官能又は4官能以上の多官能エポキシ樹脂、例えば、日本化薬（株）製のEOCN-1020（下記式参照）、EOCN-102S、XD-1000、NC-2000-L、EPPN-201、GAN、NC6000や、下記式で表されるもの等が挙げられる。

[0172]

[化25]



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%
$t\geq 3$	5 wt%

[0173] 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。

[0174] 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。

[0175] 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。

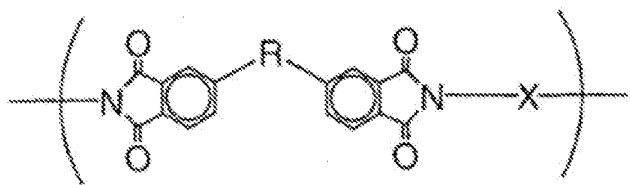
[0176] <<第四の実施態様>>

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

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

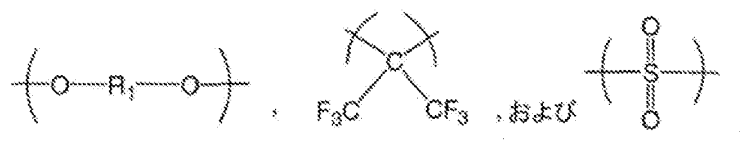
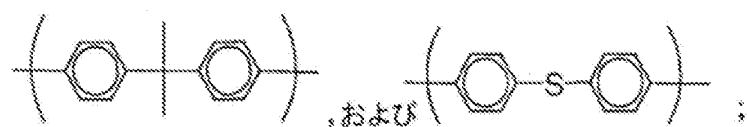
式（I）：

[化26]



[式中、Rは、

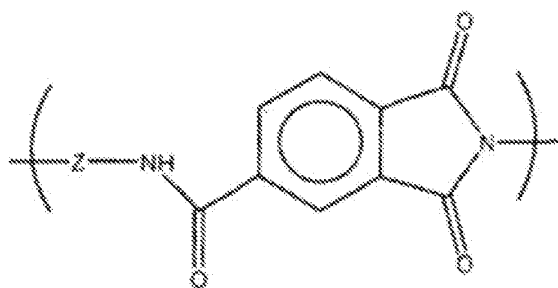
[化27]

(式中、 R_1 は、アルキル置換フェニル、

からなる群から選択される。) からなる群から選択される。]

[0177] 式(11)：

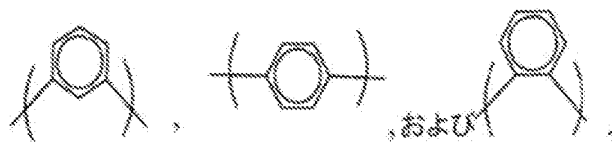
[化28]



(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。)

[0178] 好ましいアルキル置換フェニルは、 C_1-C_6 アルキル置換フェニルである。
アルキル置換フェニルの特に好ましい例としては、

[化29]



からなる群から選択されるものが挙げられる。

[0179] 式(1)中、Xは、フェニルスルホン、(好ましくは C_6-C_{60} 、より好ま

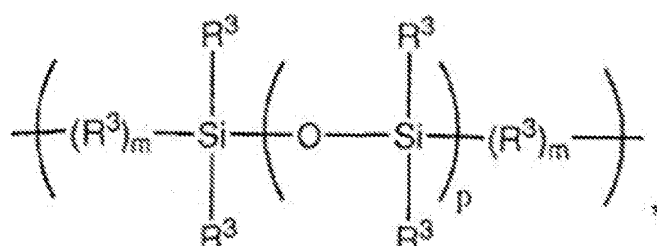
しくは C_6-C_{30} 、さらに好ましくは C_6-C_{24} の)芳香族化合物、(好ましくは C_2-C_{15} 、より好ましくは C_2-C_{10} 、さらに好ましくは C_2-C_6 の)脂肪族化合物、及び(好ましくは C_4-C_{60} 、より好ましくは C_4-C_{20} 、さらに好ましくは C_4-C_{12} の)脂環式化合物からなる群から選択される。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 式(11)中、Zがシロキサンの実施形態では、好ましいシロキサンは、式：

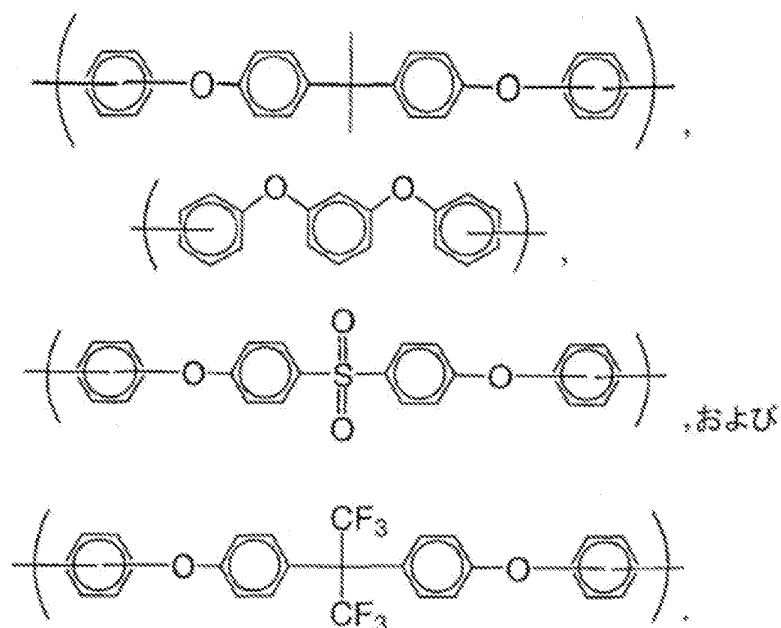
[化30]



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

[0183] 式(11)中、Zのエーテル橋かけを有する好ましい部分は、

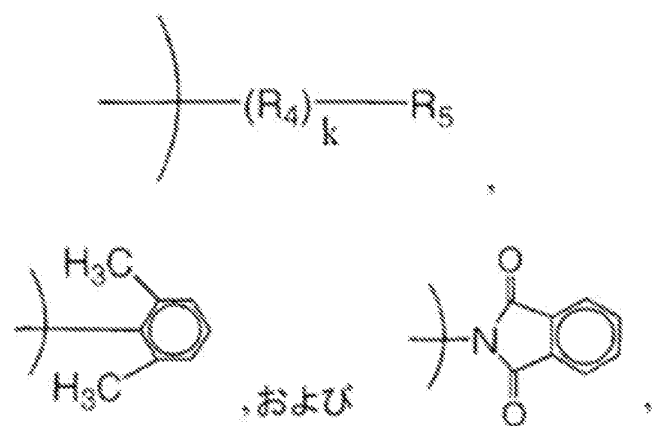
[化31]



からなる群の中から選択される。

[0184] 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32]



[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。

[0185] イミド、アミドイミド及びアミドイミド-シロキサンのパリマーまたはオリゴマー化合物は熱可塑性であり、好ましくは約3000ダルトン～約30000ダルトン、より好ましくは約6000ダルトン～約50000ダルトンの重量平均分子量を有する。好ましい化合物は、（溶融粘度3000Pa・sで）好ましくは少なくとも約150℃、より好ましくは少なくとも約200℃、さらに好ましくは約200℃～約250℃の軟化温度を有する。

[0186] 接合用組成物中の膜構成成分量は、組成物の総質量を100質量%として、少なくとも約10質量%、好ましくは約10質量%～約40質量%、より好ましくは約10質量%～約30質量%とすべきである。

[0187] 本発明で用いる接着剤組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0188] 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。

[0189] 本発明で用いる接着剤組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体に対して、10～90質量%程度の範囲である。

[0190] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500～20,000 mPa・sであり、好ましくは1,000～5,000 mPa・sである。本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

[0191] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分（A）と、用いる場合には成分（B）及び溶媒とを混合することによって製造できる。

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

本発明においては、異物を除去する目的で、接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0192] 本発明の積層体が備える接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常5～500 μm であり、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上、より一層好ましくは30 μm 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μm 以

下、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 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。

[0193] 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。

[0194] 以下に図を用いて積層体の一例を説明する。

図1は積層体の一例の概略断面図である。

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

接着層2及び剥離層3は、半導体基板1と支持基板4との間に設けられている。接着層2は、半導体基板1に接する。剥離層3は、接着層2と支持基板4に接する。

[0195] <積層体の製造方法>

本発明の積層体は、例えば、半導体基板の表面に接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して接着剤塗布層を形成する第A1工程と、支持基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して剥離剤塗布層を形成する第A2工程と、半導体基板の接着剤塗布層と、支持基板の剥離剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することによって、積層体とする第A3工程と、を含む方法で、製造することができる。

[0196] また、本発明の積層体は、例えば、半導体基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して剥離剤塗布層を形成する第B1工程と、支持基板の表面に接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して接着剤塗布層を形成する第B2工程と、半導体基板の剥離剤塗布層と、支持基板の接着剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することによって、積層体とする第B3工程と、を含む方法で、製造することができる。

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

[0197] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピコート法である。なお、別途スピコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層又は剥離剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

[0198] 塗布した接着剤組成物の加熱温度は、接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、溶媒が含まれるか否か、用いる溶媒の沸点、所望の接着層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常80～150℃、その加熱時間は、通常30秒～5分である。

接着剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した接着剤組成物を加熱する。

[0199] 塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、酸発生剤の種類や量、用いる溶媒の沸点、所望の剥離層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な剥離層を再現性よく実現する観点から、80℃以上であり、酸発生剤の分解を抑制する観点等から、300℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度に応じて、通常10秒～10分の範囲で適宜決定される。

剥離剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した剥離剤組成物を加熱する。

[0200] 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。

[0201] 接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、通常5～500μm程度であり、最終的に、上述の接着層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0202] 剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、通常5nm～100μm程度であり、最終的に、上述の剥離層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0203] 本発明においては、このような塗布層を互いに接するように合わせ、加熱処理若しくは減圧処理又はこれら両方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて2つの層を密着させ、その後、後加熱処理を

実施することによって、本発明の積層体を得ることができる。なお、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類、剥離剤組成物の具体的組成、両組成物から得られる膜の相性、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で適宜決定される。

[0204] 加熱処理は、組成物に溶媒が含まれる場合には溶媒を除去する観点、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤塗布層との好適に貼り合せを実現する観点等から、通常20～150℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分（A）の過度の硬化や不要な変質を抑制又は回避する観点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは90℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度や接着剤の種類に応じて適宜決定されるものではあるが、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常30秒以上であり、好ましくは1分以上であるが、接着層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常10分以下、好ましくは5分以下である。

[0205] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤塗布層を10～10,000Paの気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。

[0206] 基板が良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、互いに接する2つの層は、好ましくは減圧処理によって、より好ましくは加熱処理と減圧処理の併用によって、貼り合せられる。

[0207] 半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重は、半導体基板及び支持基板とそれらの間の2つの層に悪影響を及ぼさず、かつこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常10～1000Nの範囲内である。

[0208] 後加熱の温度は、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは120℃以上であり、基板や各層の変質を防ぐ観点等から、好ましくは260℃以下である。

後加熱の時間は、積層体を構成する基板及び層の好適な接合を実現する観点から、通常1分以上、好ましくは5分以上であり、過度の加熱による各層

への悪影響等を抑制又は回避する観点から、通常１８０分以下、好ましくは１２０分以下である。

加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。ホットプレートを用いて後加熱をする場合、積層体の半導体基板と支持基板のいずれを下にして加熱してもよいが、好適な剥離を再現性よく実現する観点から、半導体基板を下にして後加熱することが好ましい。

なお、後加熱処理の一つの目的は、より好適な自立膜である接着層と剥離層を実現することであり、特にヒドロシリル化反応による硬化を好適に実現することである。

[0209] （加工された半導体基板の製造方法）

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、第１工程と、第２工程とを含む。

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、更に第３工程を含んでいてもよい。

第１工程は、本発明の積層体の半導体基板が加工される工程である。

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

第３工程は、分離された半導体基板及び支持基板の少なくともいずれかが、洗浄剤組成物で洗浄される工程である。

[0210] 第１工程において半導体基板に施される加工とは、例えば、ウエハーの回路面の反対側の加工であり、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。その後、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）等の形成を行い、その後に支持基板から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、３次元実装化される。また、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。ウエハーの薄化とＴＳＶプロセスには支持基板に接着された状態で２５０～３５０℃程度の熱が負荷される。本発明の積層体は、通常、接着層及び剥離層を含め、その負荷に対する耐熱性を備えるものである。

なお、加工は、上述したものに限定されず、例えば、半導体部品を実装す

るための基材をサポートするために支持基板と仮接着した場合の半導体部品の実装プロセスの実施等も含まれる。

- [0211] 第2工程において、半導体基板と支持基板とを分離（剥離）する方法は、剥離層への光照射の後に、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体とウエハーとの間で引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

支持基板側から剥離層に光を照射することによって、上述の通りに剥離層の変質（例えば、剥離層の分離又は分解）を生じさせ、その後、例えば、いずれか一方の基板を引き上げて、容易に、半導体基板と支持基板とを分離することができる。

- [0212] 剥離層に対する光の照射は、必ずしも剥離層の全領域に対してなされる必要はない。光が照射された領域と照射されていない領域とが混在していても、剥離層全体として剥離能が十分に向上していれば、例えば支持基板を引き上げる等のわずかな外力によって半導体基板と支持基板を分離できる。光を照射する領域と照射しない領域との比率及び位置関係は、用いる接着剤の種類やその具体的な組成、接着層の厚さ、剥離層の厚さ、照射する光の強度等によって異なるが、当業者であれば、過度の試験を要することなく、適宜条件を設定できる。このような事情のため、本発明の加工された半導体基板の製造方法によれば、例えば、用いる積層体の支持基板が光透過性を有する場合において支持基板側からの光照射によって剥離をする際に光照射時間を短くすることが可能となり、その結果、スループットの改善が期待できるだけでなく、剥離のための物理的な応力等を回避して、光の照射のみによって半導体基板と支持基板とを容易かつ効率的に分離できる。

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

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

- [0213] 第3工程においては、分離した半導体基板及び支持基板の少なくともいずれ

れかの表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した半導体基板又は支持基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして洗浄した後、通常、溶媒を用いたリンス及び乾燥を行う。なお、洗浄剤組成物は、上述したものが挙げられる。

[0214] 本発明の加工された半導体基板の製造方法においては、第3工程を経て製造される加工された半導体基板は、洗浄剤組成物によって良好に洗浄されているが、除去テープ等を用いて、加工された半導体基板の表面が更に洗浄されることが妨げられるものではなく、必要があれば、除去テープ等を用いて更に表面を洗浄してもよい。

[0215] 本発明の加工された半導体基板の製造方法の上述の工程に関する構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、上述の工程以外の工程を含んでもよい。

[0216] 本発明の分離方法は、本発明の積層体の半導体基板又は支持基板が光透過性を有する場合に、半導体基板側又は支持基板側から剥離層に光を照射することで、積層体の半導体基板と支持基板とを分離するものである。

本発明の積層体においては、半導体基板と支持基板とが接着層及び剥離層によって好適に分離可能に仮接着されているので、例えば、支持基板が光透過性を有する場合には、積層体の支持基板側から光を剥離層に照射することで、半導体基板と支持基板とを容易に分離できる。通常、剥離は、積層体の半導体基板に加工が行われた後に実施される。

実施例

[0217] 次に実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0218] [装置]

(1) 光学式膜厚計：フィルメトリクス（株）製 F-50

(2) 透過率測定装置：（株）島津製作所製 UV3600Plus

(3) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック（株）製 マニュアルボ

ンダー

(4) レーザー剥離装置：オプテック（株）製 NC-LD300-EXC

[0219] [1] 剥離剤組成物の調製

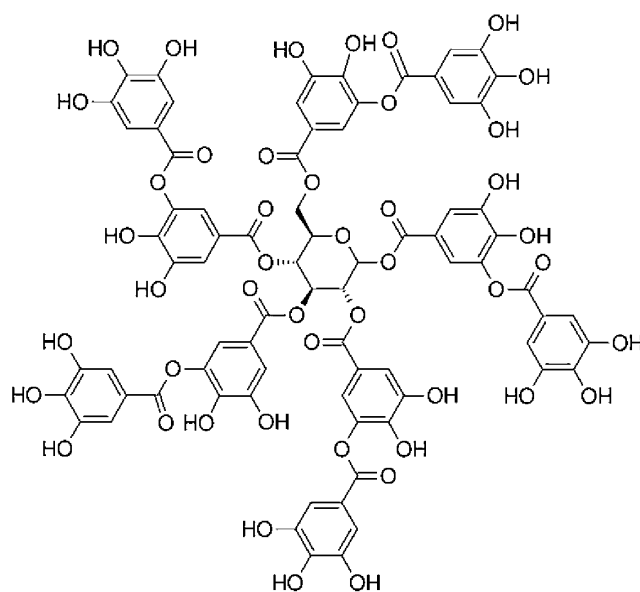
[調製例1]

タンニン酸（関東化学株式会社製）10gとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業株式会社製）90gを混合し、5分間ミックスローターを用いて攪拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、剥離剤組成物-1を得た。

[0220] タンニン酸：下記構造式、分子量1701.2

[化33]



[0221] [調製例2]

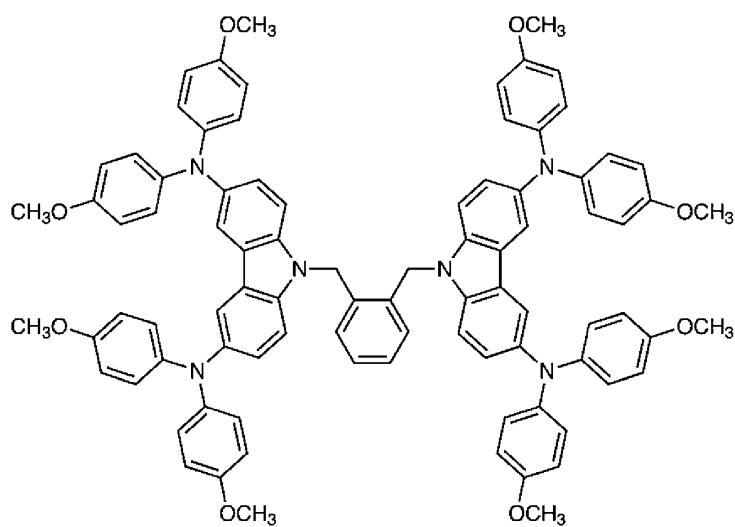
V886（東京化成工業株式会社製）10gとテトラヒドロフラン（東京化成工業株式会社製）90gを混合し、5分間ミックスローターを用いて攪拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、

剥離剤組成物－２を得た。

[0222] V 8 8 6 : 下記構造式、9, 9' - [1, 2-フェニレンビス(メチレン)]ビス[N3, N3, N6, N6-テトラキス(4-メトキシフェニル)-9H-カルバゾール-3, 6-ジアミン]、分子量1345.6

[化34]



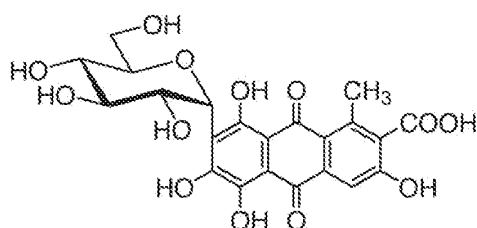
[0223] [調製例3]

カルミン酸（東京化成工業株式会社製）10gとテトラヒドロフラン（東京化成工業株式会社製）90gを混合し、5分間ミックスローターを用いて攪拌した。

最後に、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、剥離剤組成物－３を得た。

[0224] カルミン酸：下記構造式、分子量492.4

[化35]



[0225] [2] 接着剤組成物の調製

[調製例4]

自転公転ミキサー専用600mL攪拌容器に、ポリシロキサン骨格とビニル基とを含有するMQ樹脂（ワッカーケミ社製）80g、粘度100mPa・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）2.52g、粘度70mPa・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）5.89g、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）0.22gを入れ、攪拌機で5分間攪拌し、混合物Iを得た。

白金触媒（ワッカーケミ社製）0.147gと粘度1,000mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.81gを攪拌機で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3.96gを加え、攪拌機で5分間攪拌し、混合物IIIを得た。

最後に、得られた混合物IIIをナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。

[0226] [3] 薄膜の形成および透過率測定

[実施例1-1]

調製例1で得られた剥離剤組成物-1を、スピンコーターを用いて石英基板上に塗布し、ホットプレートで、200℃5分間加熱し、厚さ200nmの薄膜を形成した。

[0227] [実施例1-2]

調製例1で得られた剥離剤組成物-1の代わりに調製例2で得られた剥離剤組成物-2を用いた以外は実施例1-1と同様の手順で操作を実施した。

[0228] [実施例1-3]

調製例1で得られた剥離剤組成物-1の代わりに調製例3で得られた剥離剤組成物-3を用いた以外は実施例1-1と同様の手順で操作を実施した。

[0229] 得られた薄膜が、レーザー剥離用の層として使用可能か否かを判断するた

め、波長 308 nm の光透過率と光吸収の最大値を示した波長を測定した。結果を表 1 に示す。また、各光吸収性化合物の分子量についても併せて示す。

吸収スペクトル及び透過率の測定には（株）島津製作所製 UV3600 Plus を用いた。実施例 1-1～1-3 で得られた剥離剤組成物塗布済み石英基板と、リファレンスとして何も塗布されていない石英基板を装置内のステージに固定し、190～800 nm の波長領域に関して、0.5 nm 毎に石英基板上に塗布された層の吸光度及び透過率を測定した。

[0230] [表1]

実施例	分子量	308nmにおける透過率(%)	光吸収の最大値を示した波長(nm)
1-1	1701.2	14.5	276
1-2	1345.6	2.1	306
1-3	492.4	27.0	275

表 1 の様に、どの実施例でも 308 nm において透過率が 30 % 以下となり、良好な光吸収性を示すことが確認された。吸収の極大値（極大値）に関しては 250～350 nm 付近に存在し、実施例 1-1～1-3 では類似の吸収スペクトルを示すことが確認された。また、各光吸収性化合物の分子量は全て 2000 以下であった。

[0231] [4] レーザー（308 nm）による剥離の最適照射量確認と全面照射
[実施例 2-1]

デバイス側のウエハとしての 100 mm シリコンウエハ（厚さ 500 μ m）に調製例 4 で得られた接着剤組成物をスピncerコーターで塗布し、60 μ m の薄膜を形成した。キャリア側のウエハ（支持体）としての 100 mm ガラスウエハ（EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ 500 μ m）に調製例 1 で得られた剥離剤組成物-1 をスピncerコーターで塗布し、ホットプレート上で、200℃で5分間加熱し、200 nm の薄膜を形成した。前記形成した二つの薄膜を挟むように真空貼り合わせ装置内で貼り合わせ、これを、デバイス側のウエハを下にして、ホットプレート上で200℃で10

分間加熱し、前記形成した薄膜を硬化させ、積層体を得た。貼り合わせは、温度 25℃、減圧度 1, 000 Pa で、30 N の荷重をかけて行った。

[0232] [実施例 2-2]

調製例 1 で得られた剥離剤組成物-1 の代わりに、調製例 2 で得られた剥離剤組成物-2 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。

[0233] [実施例 2-3]

調製例 1 で得られた剥離剤組成物-1 の代わりに、調製例 3 で得られた剥離剤組成物-3 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。

[0234] [[最適照射量確認]]

実施例 2-1 ~ 2-3 で得られた積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長 308 nm のレーザーを照射した。この際、出力を変化させ、出力 100 ~ 500 mJ / cm² の範囲で 50 mJ / cm² ずつ出力を変化させ一点一点レーザーを照射し、レーザーを照射した部分に気泡が発生し、部分的な剥離が生じているか確認した。レーザーを照射した部分全面に気泡が生じた際の最小のレーザー出力を最適照射量とした。結果を表 2 に示す。

[[全面照射]]

また実施例 2-1 ~ 2-3 と同様の方法で得た積層体に、ガラスウエハー側からレーザー照射装置を用いて波長 308 nm のレーザーをウエハーの全面に照射し、ガラスウエハーをピンセットで持ち上げる事で剥離が可能か否かを確認した。この際、レーザーは前後左右にオーバーラップしない様に照射した。また、レーザー出力は上記の最適照射量とした。結果を表 2 に示す。

[0235] [5] レーザー剥離後の基板洗浄性確認

レーザー剥離後のガラスウエハー（支持基板）を 4 cm 角にカットし、OK 73 シンナー（東京応化工業株式会社製）10 ml に 5 分間浸漬し、浸漬

後のガラスウエハーを200℃1分ホットプレート上で焼成して乾燥させた後に表面を光学顕微鏡で観察した。観察の際にはガラスウエハー表面の剥離層の分解物が除去されているか確認した。結果を表2に示す。

[0236] [表2]

実施例	最適照射量 (mJ/cm ²)	全面照射後の 剥離可否	OK73シンナーでの 洗浄後の支持基板上残渣
2-1	150	可	なし
2-2	200	可	部分的にあり (概ね除去可能)
2-3	200	可	なし

実施例2-1では全面照射後に容易に剥離が可能であり、かつレーザー剥離後の分解物がOK73シンナーにて除去可能であった。

実施例2-2に関しては、全面照射後に容易に剥離が可能であった。レーザー剥離後の分解物はOK73シンナーにて部分的には除去可能であった。基板全体で観察した場合には、残渣が一部残留している部分も見られたが問題ないレベルであった。

実施例2-3に関しては全面照射後に容易に剥離が可能であり、かつレーザー剥離後の分解物がOK73シンナーにて除去可能であった。

なお、実施例2-1において、剥離剤組成物-1を用いずに、接着剤組成物のみで、シリコンウエハーとガラスウエハーとを貼り合せた場合は、レーザー照射を行っても実施例2-1～2-3で見られたような剥離は生じなかった。

符号の説明

- [0237]
- 1 半導体基板
 - 2 接着層
 - 3 剥離層
 - 4 支持基板

請求の範囲

- [請求項1] 半導体基板と、
光透過性の支持基板と、
前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着層と剥離層とを有し、
前記支持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが分離されることに用いられる積層体であって、
前記剥離層が、剥離剤組成物から形成される層であり、
前記剥離剤組成物が、分子量が2,000以下の光吸収性化合物を含有し、
前記光吸収性化合物について250nm～800nmの範囲の吸収スペクトルを測定した際に、前記吸収スペクトルが、250nm～800nmの範囲内で吸光度が最も大きい極大値を250nm～350nmの間に有する、積層体。
- [請求項2] 200nmの厚みの前記光吸収性化合物の膜について透過スペクトルを測定した際に、前記極大値を示す波長における透過率が30%以下である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記光吸収性化合物が、ヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環を有する、請求項1に記載の積層体。
- [請求項4] 前記光吸収性化合物における前記芳香族炭化水素環の数が、分子量1,000当たり4以上10以下である、請求項3に記載の積層体。
- [請求項5] 前記剥離剤組成物における前記光吸収性化合物の含有量が、前記剥離剤組成物中の不揮発分に対して、90質量%以上である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項6] 前記接着層が、シロキサン構造を有する化合物を含有する接着剤組成物から形成される層である、請求項1に記載の積層体。

- [請求項7] 前記接着剤組成物が、硬化する成分（A）を含有する、請求項6に記載の積層体。
- [請求項8] 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7に記載の積層体。
- [請求項9] 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7に記載の積層体。
- [請求項10] 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着層と剥離層とを有する積層体であり、かつ前記支持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが分離されることに用いられる積層体の前記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、
分子量が2,000以下の光吸収性化合物を含有し、
前記光吸収性化合物について250nm～800nmの範囲の吸収スペクトルを測定した際に、前記吸収スペクトルが、250nm～800nmの範囲内で吸光度が最も大きい極大値を250nm～350nmの間に有する、剥離剤組成物。
- [請求項11] 200nmの厚みの前記光吸収性化合物の膜について透過スペクトルを測定した際に、前記極大値を示す波長における透過率が30%以下である、請求項10に記載の剥離剤組成物。
- [請求項12] 前記光吸収性化合物が、ヒドロキシ基及びアルコキシ基の少なくともいずれかを有する芳香族炭化水素環を有する、請求項10に記載の剥離剤組成物。
- [請求項13] 前記光吸収性化合物における前記芳香族炭化水素環の数が、分子量1,000当たり4以上10以下である、請求項12に記載の剥離剤

組成物。

[請求項14] 前記光吸収性化合物の含有量が、前記剥離剤組成物中の不揮発分に対して、90質量%以上である、請求項10に記載の剥離剤組成物。

[請求項15] 加工された半導体基板の製造方法であって、
請求項1～9のいずれかに記載の積層体の前記半導体基板が加工される第1工程と、

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

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

[請求項16] 前記第2工程が、前記剥離層に対して光が照射される工程を含む、請求項15に記載の加工された半導体基板の製造方法。