明　細　書

発明の名称 ： 積層体、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、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ーは、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ー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ーを積層する。

[0003] 薄化前の半導体ウエハー（ここでは単にウエハーとも呼ぶ）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ず、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ーは、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、半導体ウエハー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] そのような仮接着に用いられる仮接着剤として、ポリジメチルシロキサンを含有する接着剤（特許文献１）、エポキシ変性ポリシロキサンを含有する仮接着剤（特許文献２）などが提案されている。これらの技術では、支持体と半導体ウエハーとの剥離は、仮接着剤の層にデボンダーと呼ばれる鋭部を有する機材の鋭部を差し込むことによって行われる。

[0005] 他方で、赤外線を利用した支持体と半導体ウエハーとの剥離が提案されて

いる。

例えば、赤外線照射により剥離可能な赤外線剥離用接着剤組成物であって、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（Ａ）と、エポキシ変性ポリオルガノシロキサンを含む成分、メチル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンを含む成分からなる群から選択される少なくとも１種の成分（Ｂ）と、を含有する赤外線剥離用接着剤組成物が提案されている（特許文献３）。

また、半導体形成基板からなる第１基体と、赤外線レーザーを透過する支持基板からなる第２基体とを、前記第１基体側に設けられた第１接着層と、前記第２基体側に設けられた第２接着層とを介して接合して積層体とする際に、前記第１接着層を、ヒドロシリル化反応により硬化する成分を含有する接着剤（Ａ）を硬化して得られる接着層とし、前記第２接着層を、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に芳香環を有する高分子系接着剤である接着剤（Ｂ）を用いて得られる、前記赤外線レーザーを透過する接着層とする、第１工程と、前記積層体の前記第２基体側から前記赤外線レーザーを照射し、前記第１接着層と前記第２接着層との間で剥離する第２工程とを含む積層体の剥離方法が提案されている（特許文献４）。

赤外線を利用した剥離では、赤外線の照射によって接着剤を変質させ、剥離を容易にしている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１７／２２１７７２号パンフレット

特許文献2：国際公開第２０１８／２１６７３２号パンフレット

特許文献3：国際公開第２０２０／１００９６６号パンフレット

特許文献4：国際公開第２０２０／１００９６５号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１及び特許文献２に記載の技術における鋭部を有する機材による剥離ではある程度の差し込み力が必要なことから、処理時間が掛かること、及び半導体ウエハー又は支持基板にダメージが生じることが問題になることがある。

特許文献３及び特許文献４に記載の技術においては、剥離を容易にするために赤外線レーザーを十分に照射する必要があるが、その場合、処理時間が掛かること、及び接着剤の変質により洗浄性が低下することが問題になることがある。

[0008] 本発明は、赤外線レーザーを用いた剥離において、処理時間が掛からず、基体へのダメージが少なく、かつ洗浄性が良好な積層体、及び当該積層体を用いた、加工された半導体基板又は電子デバイス層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

[0009] 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。

[0010] すなわち、本発明は以下を包含する。

［１］ 半導体基板又は電子デバイス層である第１基体と、

赤外線レーザーを透過する支持基板である第２基体と、

前記第１基体と前記第２基体との間に設けられた、赤外線透過性接着剤層と赤外線吸収層とを有する積層体。

［２］ 前記赤外線吸収層が、前記第１基体と前記赤外線透過性接着剤層との間に設けられている、［１］に記載の積層体。

［３］ 前記赤外線吸収層が、赤外線吸収性化合物を含有する赤外線吸収組成物から形成される、［１］又は［２］に記載の積層体。

［４］ 前記赤外線透過性接着剤層の厚さが、前記赤外線吸収層の厚さよりも厚い、［１］から［３］のいずれかに記載の積層体。

［５］ 前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射せずに鋭部を有する機材の前記鋭部を前記第１基体と前記第２基体との間に差し込んで前記第

１基体と前記第２基体とを分離する際に必要な差し込み力よりも、前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射した後に前記鋭部を前記第１基体と前記第２基体との間に差し込んで前記第１基体と前記第２基体とを分離する際に必要な差し込み力の方が小さい、［１］から［４］のいずれかに記載の積層体。

［６］　［１］から［５］のいずれかに記載の積層体の前記第１基体が加工される加工工程と、

前記第２基体側から前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射し、その後、加工された前記第１基体と前記第２基体とを分離する分離工程と、

を含む、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

［７］　前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射することで、前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射しない場合と比べて、鋭部を有する機材の前記鋭部を前記第１基体と前記第２基体との間に差し込んで前記第１基体と前記第２基体とを分離する際に必要な差し込み力が低下する、［６］に記載の加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

発明の効果

[0011]　本発明によれば、赤外線レーザーを用いた剥離において、処理時間が掛からず、基体へのダメージが少なく、かつ洗浄性が良好な積層体、及び当該積層体を用いた、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、第１の実施態様における積層体の一例の概略断面図である。

[図2A]図２Ａは、第１の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その１）。

[図2B]図２Ｂは、第１の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その２）。

[図2C]図２Ｃは、第１の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その３）。

[図3]図３は、第２の実施態様における積層体の一例の概略断面図である。

[図4A]図４Ａは、第２の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その１）。

[図4B]図４Ｂは、第２の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その２）。

[図4C]図４Ｃは、第２の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その３）。

[図4D]図４Ｄは、第２の実施態様における一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その４）。

[図5A]図５Ａは、第１の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その１）。

[図5B]図５Ｂは、第１の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その２）。

[図5C]図５Ｃは、第１の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その３）。

[図5D]図５Ｄは、第１の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その４）。

[図5E]図５Ｅは、第１の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その５）。

[図6A]図６Ａは、第２の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その１）。

[図6B]図６Ｂは、第２の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その２）。

[図6C]図６Ｃは、第２の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その３）。

[図6D]図６Ｄは、第２の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その４）。

[図6E]図６Ｅは、第２の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説

明するための概略断面図である（その５）。

[図6F]図６Ｆは、第２の実施態様における一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その６）。

発明を実施するための形態

[0013]（積層体）

本発明に係る積層体は、第１基体と、第２基体と、赤外線透過性接着剤層と、赤外線吸収層とを有する。

第１基体は、半導体基板又は電子デバイス層である。

第２基体は、赤外線レーザーを透過する支持基板である。

[0014] 赤外線透過性接着剤層及び赤外線吸収層は、第１基体と第２基体との間に設けられている。

[0015] 本発明では、第１基体と第２基体との間に、赤外線透過性接着剤層と赤外線吸収層とを設ける。

積層体が赤外線レーザーを吸収する赤外線吸収層を有することで、少ない赤外線レーザー照射量で、第１基体と第２基体との分離が可能になる。そうすることにより、処理時間が掛からない。また、鋭部を有する機材による剥離が必要なくなったり、鋭部を有する機材を併用する際でも差し込み力を小さくできるため、基体へのダメージが少ない。接着剤層が赤外線透過性であることで、赤外線レーザーによる接着剤層の過度な変質をさけることができる。接着剤層の変質が少ないことにより、接着剤層の洗浄性が良好である。

[0016] 更に、積層体においては、赤外線吸収層が、第１基体と赤外線透過性接着剤層との間に設けられていることが好ましい。そうすることにより、第１基体と第２基体とを分離する際に、赤外線透過性接着剤層が第１基体である半導体基板又は電子デバイス層上に残らない剥離が可能となる。その結果、第１基体の洗浄の負担が軽減される。

[0017] 本発明の積層体は、半導体基板又は電子デバイス層を加工するに際して仮接着するために使用され、半導体基板又は電子デバイス層の薄化等の加工に好適に用いることができる。

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、支持基板に支持されている。他方、半導体基板の加工後は、支持基板と半導体基板とが分離される。

また、電子デバイス層に薄化等の加工が施されている間は、電子デバイス層は、支持基板に支持されている。他方、電子デバイス層の加工後は、その後は、支持基板と電子デバイス層とが分離される。

半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが分離がされた後に半導体基板、電子デバイス層、又は支持基板に残る赤外線吸収層や赤外線透過性接着剤層の残渣は、例えば、半導体基板等を洗浄するための洗浄剤組成物によって除去することができる。

[0018] 本発明においては、赤外線レーザーを赤外線吸収層に照射せずに鋭部を有する機材の鋭部を第１基体と第２基体との間に差し込んで第１基体と第２基体とを分離する際に必要な差し込み力（Ｆａ）よりも、赤外線レーザーを赤外線吸収層に照射した後に鋭部を第１基体と第２基体との間に差し込んで第１基体と第２基体とを分離する際に必要な差し込み力（Ｆｂ）の方が小さいことが好ましい。

差し込み力は絶対値として標記する。

差し込み力（Ｆａ）としては、例えば、０．１Ｎ～１００Ｎが挙げられる。

[0019] 差し込み力（Ｆａ）と差し込み力（Ｆｂ）との比（Ｆｂ／Ｆａ）としては、特に制限されないが、１．０未満が好ましく、０．９以下がより好ましく、０．６以下が更により好ましい。

比（Ｆｂ／Ｆａ）の下限値としては、特に制限されないが、比（Ｆｂ／Ｆａ）は、０．０１以上であってもよいし、０．０５以上であってもよいし、０．１以上であってもよい。

差し込み力は、例えば、以下の様にして測定される。

半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とを赤外線透過性接着剤層及び赤外線吸収層を介して仮接着して積層体を得た後に、剥離装置を用いて剥離

を実施する。剥離の際にはスクレーパー替刃（エスコ社製；刃厚０．２ｍｍ）をニュートン計の先端に取り付け、替刃を半導体基板又は電子デバイス層と支持基板との間に基板に対して平行に差し込み、剥離のきっかけを形成する。この際、刃を差し込むのに必要な力の最大値をフォースゲージにて測定し、差し込み力とする。

差し込み力の測定には、例えば、フォースゲージやテクスチャーアナライザーを用いることができる。差し込み力を表すフォースゲージの値としては絶対値を用いている。

[0020] 積層体が、半導体基板を有している場合と、電子デバイス層を有している場合とで、それぞれ場合分けして、以下詳しく説明する。

積層体が半導体基板を有している場合を、下記＜第１の実施態様＞で説明し、積層体が電子デバイス層を有している場合を、下記＜第２の実施態様＞で説明する。

[0021] ＜第１の実施態様＞

半導体基板を有する積層体は、半導体基板の加工に使用される。半導体基板に加工が施されている間は、半導体基板は支持基板に接着されている。半導体基板の加工後は、半導体基板は支持基板から分離される。

[0022] ＜＜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、有機樹脂付のガラス基板などが挙げられる。

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。

[0023] 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。バンプは、例えば、電極である。

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、バンプ半径１～２００μｍ、バンプピッチ１～５００μｍ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。

[0024] 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。

[0025] ＜＜支持基板＞＞

支持基板としては、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り、かつ赤外線レーザーを透過可能であれば、特に限定されないが、例えば、シリコン製支持基板などが挙げられる。

[0026] 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、５００～１，０００μｍ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、１００～１，０００ｍｍである。

[0027] 支持基板の一例は、直径３００ｍｍ、厚さ７００μｍ程度のシリコンウエハーである。

[0028] ＜＜赤外線透過性接着剤層＞＞

赤外線透過性接着剤層は、支持基板と半導体基板との間に設けられる。

赤外線透過性接着剤層は、例えば、半導体基板と接している。赤外線透過性接着剤層は、例えば、支持基板と接していてもよい。

赤外線透過性接着剤層は、例えば、赤外線透過性接着剤組成物から形成された接着剤層である。

[0029] 赤外線透過性接着剤層は、赤外線レーザーを透過可能である。

[0030] ＜＜＜赤外線透過性接着剤組成物＞＞＞

赤外線透過性接着剤組成物としては、例えば、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に芳香環を有する高分子系接着剤が挙げられる。

このような主鎖及び側鎖の少なくとも一方に芳香環を有する高分子系接着

剤の具体例としては、ポリカーボネート系接着剤、ポリスチレン系接着剤、水添スチレン系熱可塑性エラストマー系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。即ち、赤外線透過性接着剤組成物は、例えば、接着剤成分として、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に芳香環を有するポリマーを含有する。そのようなポリマーとしては、例えば、ポリカーボネート、ポリスチレン、水添スチレン系熱可塑性エラストマー（例えば、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン（ＳＥＢＳ）ブロック共重合体）などが挙げられる。

主鎖及び側鎖の少なくとも一方に芳香環を有する高分子系接着剤は、接着剤成分である高分子化合物（ポリマー）のみで構成された無溶媒系材料でもよく、溶媒を含んだものでもよい。このような溶媒としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられ、その具体例としては、前記と同じものが挙げられるが、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。

[0031] 赤外線透過性接着剤組成物は、剥離剤成分を含有していてもよいし、剥離剤成分を含有していなくてもよい。赤外線吸収層への赤外線レーザーの照射は、必ずしも赤外線吸収層の全領域に対してなされる必要はない。赤外線レーザーの照射が赤外線吸収層の一部にされる場合には、赤外線透過性接着剤層がそれ自身で剥離性を有することが好ましい。その点において、赤外線透過性接着剤組成物は、剥離剤成分を含有していることが好ましい。

[0032] 赤外線透過性接着剤組成物は、膜構成成分と溶媒を混合することで製造できる。ただし、溶媒が含まれない場合、膜構成成分を混合することで、赤外線透過性接着剤組成物を製造することができる。

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、赤外線透過性接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、膜構成成分の全てを溶媒に溶解させる方法や、膜構成成分の一部を溶媒に溶解させ、膜構成成分の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。この場合において、必要であれば、一部の溶媒や、溶解性に優れる膜構成成分を最後に加えることもできる。

赤外線透過性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。

[0033] 本発明の積層体が備える赤外線透過性接着剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常０．５～５００μｍであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは２μｍ以上、より一層好ましくは３μｍ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１００μｍ以下、更に好ましくは８０μｍ以下である。

[0034] 赤外線透過性接着剤層の厚さは、通常、赤外線吸収層の厚さよりも厚い。

[0035] 赤外線透過性接着剤組成物から赤外線透過性接着剤層を形成する方法については、以下で記載する＜＜第１の実施態様における積層体の一例の製造方法＞＞の説明箇所で詳しく述べる。

[0036] ＜赤外線吸収層＞

赤外線吸収層は、例えば、赤外線吸収組成物から形成される層である。

赤外線吸収層は、半導体基板と支持基板との間に設けられる。

赤外線吸収層は、例えば、赤外線吸収性化合物を含有する。

赤外線吸収性化合物としては、例えば、ポリシロキサンが挙げられる。シロキサン結合を赤外線を吸収するため、ポリシロキサンは赤外線吸収能を有する。

赤外線吸収組成物は、例えば、赤外線吸収成分を含有する。

赤外線吸収組成物は、非反応性赤外線吸収成分を含有していてもよいし、非反応性赤外線吸収成分を含有していなくてもよい。

[0037] ＜＜赤外線吸収成分＞＞

赤外線吸収成分としては、特に制限されないが、硬化する成分であることが好ましく、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分であることがより好ましい。

ヒドロシリル化反応によって硬化する成分としては、特に制限されないが、ケイ素原子に結合した炭素原子数２～４０のアルケニル基を有する成分（

以下、「成分（Ａ－１）」と称することがある。）と、Ｓｉ－Ｈ基を有する成分（以下、「成分（Ａ－２）」と称することがある。）とを含有することが好ましい。

[0038] ＜＜＜成分（Ａ－１）及び成分（Ａ－２）＞＞＞

赤外線吸収組成物は、成分（Ａ－１）を含有することが好ましい。

赤外線吸収組成物は、成分（Ａ－２）を含有することが好ましい。

以下、成分（Ａ－１）、成分（Ａ－２）、及び白金族金属系触媒（Ａ－３）の組み合わせを、「硬化する成分（Ａ）」又は「成分（Ａ）」と称することがある。

[0039] 成分（Ａ－１）は、本発明の効果を好適に得る観点から、ケイ素原子に結合した炭素原子数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）を含有することが好ましい。

成分（Ａ－２）は、本発明の効果を好適に得る観点から、Ｓｉ－Ｈ基を有するポリオルガノシロキサン（ａ２）を含有することが好ましい。

ここで、炭素原子数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。

[0040] 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赤外線吸収組成物は、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（Ａ－３）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）、$R^{1'}R^{2'}R^{3'}SiO_{1/2}$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（ａ１’）と、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’）とを含む。

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

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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、その炭素原子数は、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。

[0045] 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、その炭素原子数は、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。

[0046] 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、その炭素原子数は、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。

[0047] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素原子数は、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。

[0048] 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、その炭素原子数は、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、その炭素原子数は、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。

[0049] 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（Ａ－３）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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] ポリオルガノシロキサン（ａ１’）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。

[0056] 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。

[0057] 赤外線吸収組成物が（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。

[0058] 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の重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、ＧＰＣ装置（東ソー（株）製ＥｃｏＳＥＣ，ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）及びＧＰＣカラム（東ソー（株）ＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｎ，ＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｈ）を用い、カラム温度を４０℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を０．３５ｍＬ／分とし、標準試料としてポリスチレン（昭和電工（株）製、Ｓｈｏｄｅｘ）を用いて、測定することができる。

[0059] 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１０～１０００００（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。

[0060] 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、互いに反応する。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。

[0061] 赤外線吸収組成物における赤外線吸収成分の含有量としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、赤外線吸収組成物の不揮発分に対して、３０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましく、７０質量％以上が特に好ましい。上限値としては、特に限定されないが、例えば、９５質量％以下であってもよいし、９０質量％以下であってもよいし、８５質量％以下であってもよい。

赤外線吸収組成物の不揮発分とは、赤外線吸収組成物における溶媒以外の成分を指す。

[0062] ＜＜白金族金属系触媒（Ａ－３）＞＞

赤外線吸収成分が硬化する成分である場合、赤外線吸収組成物は、白金族金属系触媒を含有することが好ましい。

白金族金属系触媒は、白金系の金属触媒である。

このような白金系の金属触媒は、アルケニル基と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。

[0063] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金系化合物（白金または白金を含む化合物）として公知のものを使用することができる。

その具体例としては、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とジオレフィンとの錯体、白金－オレフィン錯

体、白金－カルボニル錯体〔白金ビス（アセトアセテート）、白金ビス（アセチルアセトネート）等〕、塩化白金酸－アルケニルシロキサン錯体（塩化白金酸－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、塩化白金酸－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）、白金－アルケニルシロキサン錯体（白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）、塩化白金酸とアセチレンアルコール類との錯体等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロシリル化反応の促進効果が高いことから、白金－アルケニルシロキサン錯体が特に好ましい。

これらのヒドロシリル化反応用触媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0064] 白金－アルケニルシロキサン錯体に用いられるアルケニルシロキサンは、特に限定されないが、例えば、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー、およびこれらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー等が挙げられる。特に、生成する白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサンが好ましい。

[0065] 赤外線吸収組成物における白金族金属系触媒（Ａ－３）の含有量は、特に限定されないが、例えば、成分（Ａ－１）と成分（Ａ－２）との合計質量に対して、０．１～５０．０ｐｐｍの範囲である。

[0066] ＜＜重合抑制剤＞＞

赤外線吸収組成物は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤を含んでいてもよい。

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、例えば、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。

[0067] ＜＜第二の赤外線吸収成分＞＞

赤外線吸収成分が硬化する成分である場合、赤外線吸収組成物は、第二の赤外線吸収成分として、上記硬化する成分とは反応しない成分（非反応性赤外線吸収成分）を含有していてもよい。

第二の赤外線吸収成分としては、特に限定されないが、本発明の効果をより好適に得る観点から、ポリオルガノシロキサンが好ましい。

ポリオルガノシロキサンは、通常、硬化する成分としての赤外線吸収成分とは反応しない。

例えば、第二の赤外線吸収成分としてのポリオルガノシロキサンは、ヒドロシリル化反応を起こさない成分である。

[0068] ポリオルガノシロキサンは、通常、シロキサン単位（Ｄ単位）を含むが、Ｑ単位、Ｍ単位、Ｔ単位を含んでいても良い。例えば、Ｄ単位のみからなる場合、Ｄ単位とＱ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＭ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＴ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＱ単位とＭ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＭ単位とＴ単位の組み合わせの場合、Ｄ単位とＱ単位とＭ単位とＴ単位の組み合わせの場合等が挙げられる。

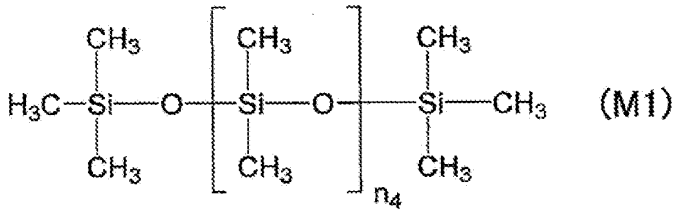
[0069] ポリオルガノシロキサンとしては、特に限定されず、例えば、ポリジメチルシロキサン、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン、カルビノール変性ポリオルガノシロキサンなどが挙げられる。

[0070] ＜＜＜ポリジメチルシロキサン＞＞＞

本発明における「ポリジメチルシロキサン」は、エポキシ基含有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、カルビノール変性ポリオルガノシロキサン等と異なり、無変性のポリオルガノシロキサンであって、ケイ素原子に結合する有機基としてメチル基を有するポリオルガノシロキサンである。

[0071] ポリジメチル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。

[0072] [化1]



（n_4は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0073] ポリジメチルシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常１００，０００～２，０００，０００であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは２００，０００～１，２００，０００、より好ましくは３００，０００～９００，０００である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常１．０～１０．０であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは１．５～５．０、より好ましくは２．０～３．０である。なお、重量平均分子量及び分散度は、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。

ポリジメチルシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常１，０００～２，０００，０００ｍｍ^2／ｓである。なお、ポリジメチル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）＝ｍｍ^2／ｓである。粘度（ｍＰａ・ｓ）を密度（ｇ／ｃｍ^3）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（ｍｍ^2／ｓ）＝粘度（ｍＰａ・ｓ）／密度（ｇ／ｃｍ^3）という式から算出することができる。

[0074] ＜＜＜エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン＞＞＞

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。

[0075] 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。

[0076] 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。

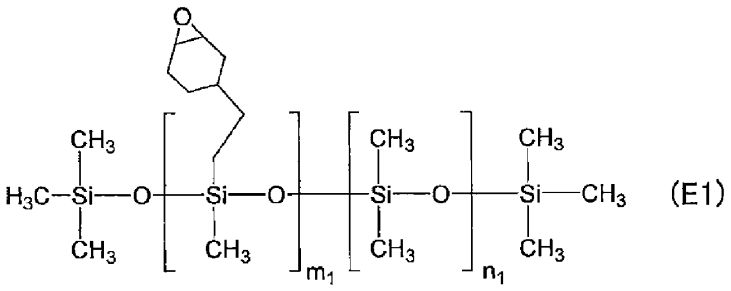
[0077] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、側鎖にエポキシ基を有してい

てもよいし、片末端にエポキシ基を有していてもよいし、両末端にエポキシ基を有していてもい。

[0078] 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。

[0079] 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。

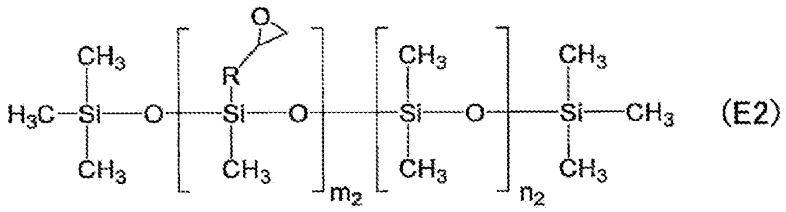
[0080] [化2]



(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。）

[0081] [化3]

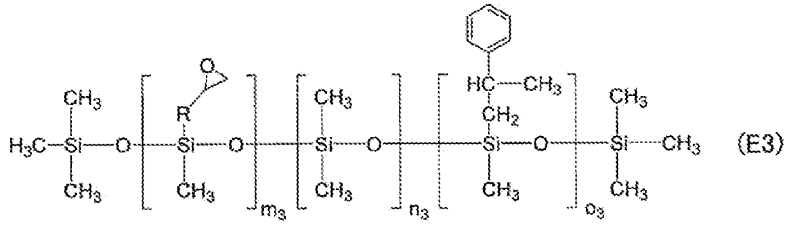


(E2)

（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、酸素原子及び不飽和結合（例えば、炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合、－Ｎ＝Ｎ－）の少なくともいずれかで中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基である。）

[0082]

[化4]



(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、酸素原子及び不飽和結合（例えば、炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合、－Ｎ＝Ｎ－）の少なくともいずれかで中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキレン基である。）

[0083] 上記一般式において、m_1、m_2、m_3、及びO_3が２以上の場合、それらの繰り返し単位は、隣接して並んでブロックを形成していてもよいし、ランダムに並んでいてもよい。

[0084] なお、式（Ｅ３）で表されるポリオルガノシロキサンは、エポキシ基とフェニル基とを有することから、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンであり、かつフェニル基含有ポリオルガノシロキサンでもある。なお、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、フェニル基を有していてもよいし、フェニル基を有していなくてもよい。

[0085] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常１００，０００～２，０００，０００であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは２００，０００～１，２００，０００、より好ましくは３００，０００～９００，０００である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常１．０～１０．０であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは１．５～５．０、より好ましくは２．０～３．０である。なお、重量平均分子量及び分散度は、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。

エポキシ基含有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１，０００～２，０００，０００ｍｍ^2／ｓである。なお、エポキシ基含

有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）＝ｍｍ^2／ｓである。粘度（ｍＰａ・ｓ）を密度（ｇ／ｃｍ^3）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（ｍｍ^2／ｓ）＝粘度（ｍＰａ・ｓ）／密度（ｇ／ｃｍ^3）という式から算出することができる。

[0086] ＜＜＜フェニ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。

[0087] 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。

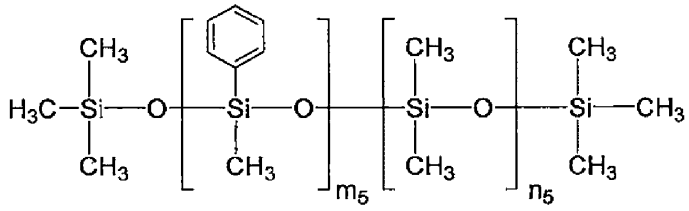
[0088] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（Ｄ^{30}単位）を含むものであるが、Ｄ^{30}単位以外に、Ｑ単位、Ｍ単位及び／又はＴ単位を含んでもよい。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091]

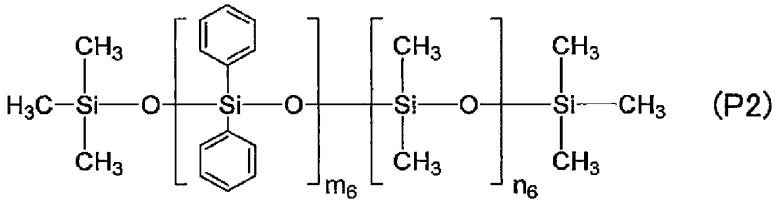
[化5]



(P1)

（ｍ５及びｎ５は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0092] [化6]



(P2)

（ｍ６及びｎ６は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0093] 上記一般式において、m_5、及びm_6が２以上の場合、それらの繰り返し単位は、隣接して並んでブロックを形成していてもよいし、ランダムに並んでいてもよい。

[0094] ＜＜＜カルビノール変性ポリオルガノシロキサン＞＞＞

カルビノール変性ポリオルガノシロキサンとしては、特に制限されない。

カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサンである。このように、「カルビノール変性ポリオルガノシロキサン」におけるカルビノールとは、狭義の意味でのメタノールに限定されず、メタノール誘導体を含む。

[0095] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、例えば、カルビノール変性ポリジメチルシロキサンである。

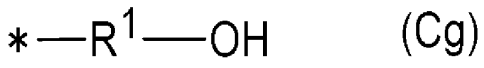
[0096] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンが有する、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基の数としては、特に限定されず、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。

[0097] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、側鎖に、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有していてもよいし、片末端に、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有していてもよいし、両末端に、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有していてもよい。

カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、側鎖に、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を有することが好ましい。

[0098] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、例えば、ケイ素原子に直接結合した基として、下記式（Ｃｇ）で表される基を有する。

[0099] [化7]



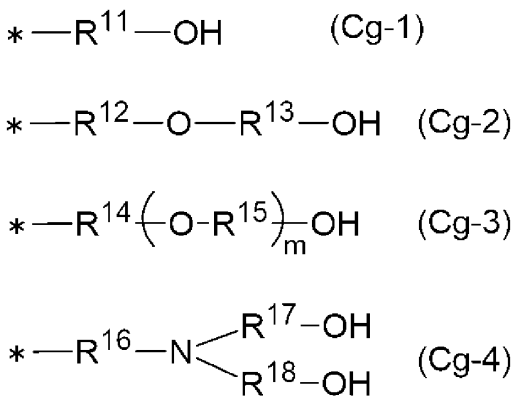
（式（Ｃｇ）中、Ｒ[1]は、炭素原子数１以上の基を表す。＊は、ケイ素原子に結合する結合手を表す。ただし、式（Ｃｇ）中のヒドロキシ基は、炭素原子に直接結合している。）

[0100] 式（Ｃｇ）で表される基が有する、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基の数としては、１つであってもよいし、２つ以上であってもよい。２つ以上としては、例えば、２つ、３つ、４つなどが挙げられる。

[0101] Ｒ[1]の炭素原子数としては、特に限定されず、例えば、１～３０であってもよいし、１～２０であってもよいし、１～１０であってもよい。

[0102] 式（Ｃｇ）で表される基としては、例えば、下記式（Ｃｇ－１）～式（Ｃｇ－４））で表される基が挙げられる。

[化8]



（式（Ｃｇ－１）中、Ｒ^{11}は、炭素原子数１～３のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。

式（Ｃｇ－２）中、Ｒ^{12}は、炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Ｒ^{13}は、炭素原子数１～３のアルコキシ基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。

式（Ｃｇ－３）中、Ｒ^{14}は、炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Ｒ^{15}は、炭素原子数１～３のアルキレン基を表す。ｍは、１～１０の整数を表す。

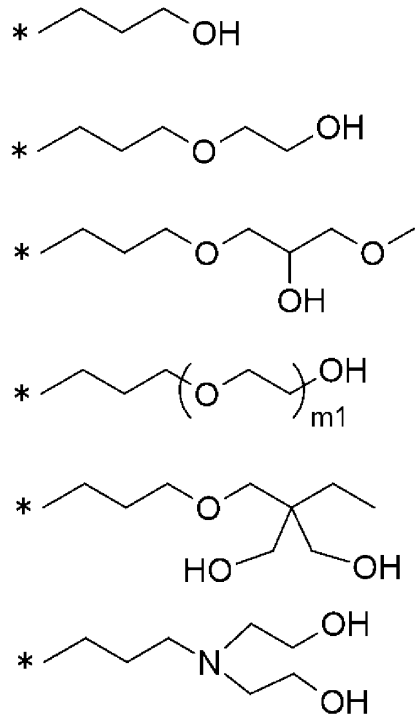
式（Ｃｇ－４）中、Ｒ^{16}～Ｒ^{18}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。

式（Ｃｇ－１）～式（Ｃｇ－４）中、＊は、ケイ素原子に結合する結合手を表す。）

[0103] Ｒ^{11}～Ｒ^{18}のアルキレン基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。

[0104] 式（Ｃｇ）で表される基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

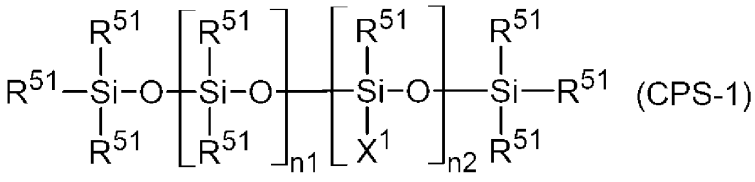
[化9]



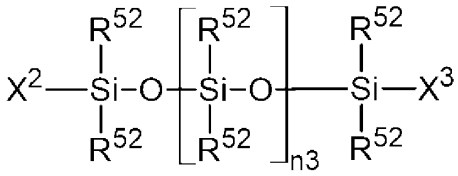
（式中、ｍ１は、２～１０の整数を表す。＊は、ケイ素原子に結合する結合手を表す。）

[0105] カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（ＣＰＳ－１）又は式（ＣＰＳ－２）で表される。

[化10]



(CPS-1)



(CPS-2)

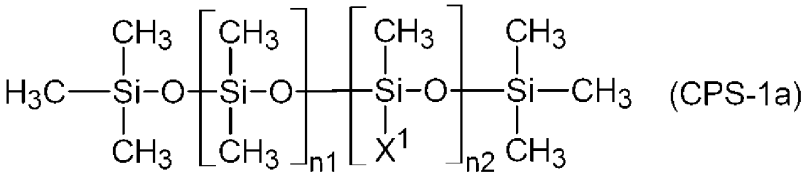
（式（ＣＰＳ－１）中、Ｒ^{51}は、それぞれ独立して、炭化水素基を表す。Ｘ^{1}

は、上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。ｎ１は、０以上の整数を表す。ｎ２は、１以上の整数を表す。

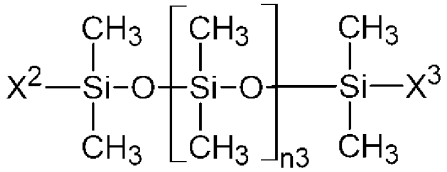
式（ＣＰＳ－２）中、R^{52}は、それぞれ独立して、炭化水素基を表す。X^{2}は、上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。X^{3}は、炭化水素基、又は上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。ｎ３は、０以上の整数を表す。）

[0106] R^{51}、R^{52}、及びX^{3}における炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～８のアルキル基が挙げられる。炭素原子数１～８のアルキル基としては、メチル基が好ましい。即ち、カルビノール変性ポリオルガノシロキサンは、下記式（ＣＰＳ－１ａ）又は式（ＣＰＳ－２ａ）で表されるポリジメチルシロキサンが好ましい。

[化11]



(CPS-1a)



(CPS-2a)

（式（ＣＰＳ－１ａ）中、X^{1}は、上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。ｎ１は、０以上の整数を表す。ｎ２は、１以上の整数を表す。

式（ＣＰＳ－２ａ）中、X^{2}は、上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。X^{3}は、メチル基、又は上記式（Ｃｇ）で表される基を表す。ｎ３は、０以上の整数を表す。）

[0107] なお、式（ＣＰＳ－１）で表されるカルビノール変性ポリオルガノシロキサン、及び式（ＣＰＳ－１ａ）で表されるカルビノール変性ポリジメチルシロキサンは、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を、側鎖に有する。

式（ＣＰＳ－２）で表されるカルビノール変性ポリオルガノシロキサン、

及び式（ＣＰＳ－２ａ）で表されるカルビノール変性ポリジメチルシロキサンは、炭素原子に直接結合したヒドロキシ基を、片末端又は両末端に有する。

[0108] なお、式（ＣＰＳ－１）で表されるカルビノール変性ポリオルガノシロキサンにおいて、ｎ２が２以上の場合、－Ｓｉ（R^{51}）（X^{1}）－Ｏ－で表されるシロキサンユニットは、隣接して並んでブロックを形成していてもよいし、ランダムに並んでいてもよい。

また、式（ＣＰＳ－１ａ）で表されるカルビノール変性ポリジメチルシロキサンにおいて、ｎ２が２以上の場合、－Ｓｉ（CH_3）（X^{1}）－Ｏ－で表されるシロキサンユニットは、隣接して並んでブロックを形成していてもよいし、ランダムに並んでいてもよい。

[0109] カルビノール変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。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。

カルビノール変性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１００～２００，０００mm^2／ｓである。なお、ポリジメチル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）＝mm^2／ｓである。粘度（ｍＰａ・ｓ）を密度（ｇ／cm^3）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（mm^2／ｓ）＝粘度（ｍＰａ・ｓ）／密度（ｇ／cm^3）という式から算出することができる。

[0110] 第二の赤外線吸収成分としてのポリオルガノシロキサンは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。ここで、２種以上のポリオルガノシロキサンにおける２種とは、例えば、ポリジメチルシロキサンとエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとの組み合わせ、ポリジメチルシロ

キサンとフェニル基含有ポリオルガノシロキサンとの組み合わせなどを意味し、例えば、分子量、粘度、エポキシ基の種類などが異なる２つのエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの組み合わせを指すものではない。

[0111] 第二の赤外線吸収成分（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　ジメチルシリコーンオイル（ＫＦ－９６Ｌ、ＫＦ－９６Ａ、ＫＦ－９６、ＫＦ－９６Ｈ、ＫＦ－６９、ＫＦ－９６５、ＫＦ－９６８）、環状ジメチルシリコーンオイル（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、ＥＭＳ－６２２）、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・東レ社製　エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（ＤＯＷＳＩＬ　ＢＹ１６－８３９、ＤＯＷＳＩＬ８４１３、ＤＯＷＳＩＬ８４１１）；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。

[0112] また、カルビノール変性ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えば、信越シリコーン社製のＫＦ６０００、ＫＦ６００１、ＫＦ６００２、ＫＦ６００３、Ｘ－２２－４０３９、Ｘ－２２－４０１５；Ｇｅｌｅｓｔ社製のＤＭＳ－Ｃ１５、ＤＭＳ－Ｃ１６、ＤＭＳ－Ｃ２１、ＤＭＳ－Ｃ２３、ＤＢＥ－Ｃ２５、ＤＢＥ－Ｃ２２、ＤＭＳ－ＣＡ２１、ＤＭＳ－ＣＳ２６、ＣＭＳ－２２１、ＣＭＳ－２２２、ＣＭＳ－８３２、ＣＭＳ－６２６、ＭＣＲ

－Ｃ１２、ＭＣＲ－Ｃ１８、ＭＣＲ－Ｃ２２、ＭＣＳ－Ｃ１１、ＭＣＳ－Ｃ１３、ＭＣＲ－Ｃ６１、ＭＣＲ－Ｃ６２、ＭＣＲ－Ｃ６３；ダウ・東レ社製のＤＯＷＳＩＬ　ＢＹ　１６－２０１、ＤＯＷＳＩＬ　ＳＦ　８４２７　Ｆｌｕｉｄ、ＤＯＷＳＩＬ　ＳＦ　８４２８　Ｆｌｕｉｄなどが挙げられる。

[0113] 赤外線吸収組成物における第二の赤外線吸収成分の含有量としては、特に制限されないが、赤外線吸収組成物の不揮発分に対して、０．０１質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましく、０．１０質量％以上が特に好ましい。上限値としては、特に限定されないが、例えば、３０質量％以下が好ましく、２５質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が特に好ましい。

[0114] ＜＜溶媒＞＞

赤外線吸収組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでもよく、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。

より具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、イソノナン、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、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられるが、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。

[0115] 赤外線吸収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、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体に対して、例えば、１０～９０質量％程度の範囲である。

[0116] 本発明で用いる赤外線吸収組成物の粘度は、特に限定されないが、２５℃で、通常５００～２０，０００ｍＰａ・ｓであり、好ましくは１，０００～

１，００００ｍＰａ・ｓである。

[0117] 本発明で用いる赤外線吸収組成物の一例は、赤外線吸収成分（Ａ）、第二の赤外線吸収成分（Ｂ）及び溶媒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赤外線吸収組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、赤外線吸収成分（Ａ）と第二の赤外線吸収成分（Ｂ）を溶媒に溶解させる方法や、赤外線吸収成分（Ａ）と第二の赤外線吸収成分（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、赤外線吸収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、赤外線吸収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。

[0118] 赤外線吸収組成物としては、例えば、ＷＯ２０１７／２２１７７２に記載の接着剤、ＷＯ２０１８／２１６７３２に記載の仮接着剤、ＷＯ２０１９／００９３６５に記載の仮接着剤、ＷＯ２０２０／１１１０６９に記載の赤外線吸収組成物、ＷＯ２０２１／１３１９２５に記載の赤外線吸収組成物を用いることができる。これらの公開公報の内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0119] 赤外線吸収層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常０．０１～２０μｍであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは０．０３μｍ以上、より好ましくは０．０５μｍ以上、より一層好ましくは０．１μｍ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１０μｍ以下、より好ましくは８μｍ以下、より好ましくは５μｍ以下、より一層好ましくは２μｍ以下である。

[0120] 赤外線吸収組成物から赤外線吸収層を形成する方法については、以下で記載する＜＜第１の実施態様における積層体の一例の製造方法＞＞の説明箇所で詳しく述べる。

[0121] 以下、第１の実施態様の積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図１は、第１の実施態様の積層体の一例の概略断面図を示す。

図１の積層体は、半導体基板１と、赤外線吸収層２と、赤外線透過性接着剤層３と、支持基板４とをこの順で有する。

赤外線吸収層２及び赤外線透過性接着剤層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。赤外線吸収層２は、半導体基板１に接する。赤外線透過性接着剤層３は、赤外線吸収層２と支持基板４に接する。

[0122] ＜＜第１の実施態様における積層体の一例の製造方法＞＞

第１の実施態様における積層体のうち図１で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体の一例は、例えば、以下の第１工程～第３工程を含む方法で製造することができる。

第１工程：半導体基板上に赤外線吸収組成物を塗布し赤外線吸収層を形成する工程

第２工程：支持基板上に赤外線透過性接着剤組成物を塗布し赤外線透過性接着剤塗布層を形成する工程

第３工程：赤外線透過性接着剤塗布層と赤外線吸収層が接した状態で、赤外線透過性接着剤塗布層が加熱され、赤外線透過性接着剤層が形成される工程

[0123] 赤外線透過性接着剤組成物の塗布方法は、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形成し、シート状の塗布膜を、赤外線透過性接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

塗布した赤外線透過性接着剤組成物の加熱温度は、赤外線透過性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、所望の赤外線透過性接着剤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。

赤外線透過性接着剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した赤外線透過性接着剤組成物を加熱する。

赤外線透過性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赤外線透過性接着剤塗布層の膜厚は、通常５～５００μｍ程度であり、最終的に、上述の赤外線透過性接着剤層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0124] 赤外線吸収組成物の塗布方法は、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。

塗布した赤外線吸収組成物の加熱温度は、赤外線吸収組成物が含む赤外線吸収性化合物の種類や量、所望の赤外線吸収層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な赤外線吸収層を再現性よく実現する観点から、８０℃以上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。加熱温度は好ましくは１００℃以上２８０℃以下であり、より好ましくは１５０℃以上２５０℃以下である。加熱時間は好ましくは３０秒以上８分以下、より好ましくは１分以上５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。

赤外線吸収組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる赤外線吸収層の膜厚は、通常５ｎｍ～１００μｍ程度である。

[0125] 本発明の一例においては、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、赤外線透過性接着剤組成物の種類、赤外線吸収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。

[0126] 加熱処理は、組成物から溶媒を除去する観点、赤外線透過性接着剤塗布層

を軟化させて赤外線吸収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、赤外線透過性接着剤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。

[0127] 減圧処理は、互いに接する赤外線透過性接着剤塗布層及び赤外線吸収層を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。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 後加熱の温度は、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは１２０℃以上であり、基板や各層の変質を防ぐ観点等から、好ましくは２６０℃以下である。

後加熱の時間は、積層体を構成する基板及び層の好適な接合を実現する観点から、通常１分以上、好ましくは５分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又は回避する観点から、通常１８０分以下、好ましくは１２０分以下である。

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

、半導体基板を下にして後加熱することが好ましい。

なお、後加熱処理の一つの目的は、より好適な自立膜である赤外線透過性接着剤層と赤外線吸収層を実現することである。

[0131] 以下、図１の積層体を製造する方法の一例を、図２Ａ～図２Ｃを用いて、説明する。

図２Ａ～図２Ｃは、積層体の製造を行う一態様を説明するための図である。

まず、半導体基板１上に赤外線吸収層２が形成された積層体を用意する（図２Ａ）。この積層体は、例えば、半導体基板１上に赤外線吸収組成物を塗布し、加熱することで得ることができる。

また、別途、支持基板４上に赤外線透過性接着剤塗布層３ａが形成された積層体を用意する（図２Ｂ）。この積層体は、例えば、支持基板４上に赤外線透過性接着剤組成物を塗布し、加熱することで得ることができる。

次に、図２Ａに示す積層体と図２Ｂに示す積層体とを、赤外線吸収層２と赤外線透過性接着剤塗布層３ａが接するように貼り合せる。そして、減圧下で半導体基板１と支持基板４との厚さ方向に荷重を掛けた後、半導体基板１の赤外線吸収層２が接する面と反対側の面に、加熱装置（不図示；ホットプレート）を配し、加熱装置によって赤外線透過性接着剤塗布層３ａを加熱して硬化させ赤外線透過性接着剤層３に転化する（図２Ｃ）。

図２Ａ～図２Ｃで示した工程によって、積層体が得られる。

[0132] 尚、図１では、積層体が、半導体基板１、赤外線吸収層２、赤外線透過性接着剤層３、支持基板４の順で積層されているため、上記製造方法を例に挙げたが、例えば、半導体基板１、赤外線透過性接着剤層３、赤外線吸収層２、支持基板４の順で積層されている積層体を製造する場合には、半導体基板の表面に赤外線透過性接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して赤外線透過性接着剤塗布層を形成する第１工程と、支持基板の表面に赤外線吸収組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して赤外線吸収層を形成する第２工程と、半導体基板の赤外線透過性接着剤塗布層と、支持基板の赤外線

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

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

[0133] ＜第２の実施態様＞

電子デバイス層を有する積層体は、電子デバイス層の加工に使用される。電子デバイス層に加工が施されている間は、電子デバイス層は支持基板に接着されている。電子デバイス層の加工後は、赤外線吸収層に例えば赤外線レーザーを照射した後、電子デバイス層は支持基板から離される。

[0134] ＜＜電子デバイス層＞＞

電子デバイス層とは、電子デバイスを有する層をいい、本発明においては、封止樹脂に複数の半導体チップ基板が埋め込まれた層、つまり複数の半導体チップ基板と該半導体チップ基板間に配された封止樹脂とからなる層をいう。

ここで、「電子デバイス」とは、電子部品の少なくとも一部を構成する部材を意味する。電子デバイスは、特に制限されず、半導体基板の表面に、各種機械構造や回路が形成されたものであることができる。電子デバイスは、好ましくは、金属又は半導体により構成される部材と、該部材を封止又は絶縁する樹脂と、の複合体である。電子デバイスは、後述する再配線層、及び／又は半導体素子若しくはその他素子が、封止材又は絶縁材で封止又は絶縁されたものであってもよく、単層又は複数層の構造を有してなる。

[0135] ＜＜支持基板＞＞

支持基板としては、上記＜第１の実施態様＞の上記＜＜支持基板＞＞の欄で説明したものと同様のものが例示される。

[0136] ＜＜赤外線吸収層＞＞

赤外線吸収層は、例えば、赤外線吸収組成物を用いて形成される。

赤外線吸収層の詳しい説明は、上記＜第１の実施態様＞の上記＜＜赤外線吸収層＞＞の欄で説明したとおりである。

[0137] ＜＜赤外線透過性接着剤層＞＞

赤外線透過性接着剤層は、上述した赤外線透過性接着剤組成物を用いて形成される。

赤外線透過性接着剤層の詳しい説明は、上記＜第１の実施態様＞の上記＜＜赤外線透過性接着剤層＞＞の欄で説明したとおりである。

[0138] 以下、第２の実施態様の積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図３は、第２の実施態様の積層体の一例の概略断面図を示す。

図３の積層体は、支持基板２４と、赤外線透過性接着剤層２３と、赤外線吸収層２２と、電子デバイス層２６とをこの順で有する。

電子デバイス層２６は、複数の半導体チップ基板２１と、該半導体チップ基板２１間に配された封止材である封止樹脂２５とを有してなる。

赤外線吸収層２２及び赤外線透過性接着剤層２３は、電子デバイス層２６と支持基板２４との間に設けられている。赤外線吸収層２２は、電子デバイス層２６に接する。赤外線透過性接着剤層２３は、赤外線吸収層２２と支持基板２４に接する。

[0139] ＜＜第２の実施態様における積層体の一例の製造方法＞＞

第２の実施態様における積層体のうち図３で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体は、例えば、以下の第１の工程～第５の工程を含む方法で製造することができる。

第１の工程：上記支持基板の表面に赤外線透過性接着剤組成物を塗布し赤外線透過性接着剤塗布層を形成する（必要に応じ、さらに加熱して赤外線透過性接着剤層を形成する）工程

第２の工程：上記赤外線透過性接着剤塗布層又は赤外線透過性接着剤層の表面に赤外線吸収組成物を塗布し赤外線吸収組成物塗布層を形成する（必要に応じ、さらに加熱して赤外線吸収層を形成する）工程

第３の工程：半導体チップ基板を赤外線吸収組成物塗布層又は赤外線吸収層上に載置して、加熱処理及び減圧処理の少なくともいずれかを実施しながら、半導体チップ基板を赤外線吸収組成物塗布層又は赤外線吸収層に貼り合わせる工程

第４の工程：赤外線吸収組成物塗布層を後加熱処理することにより硬化させ赤外線吸収層を形成する工程

第５の工程：赤外線吸収層上に固定された半導体チップ基板に対して封止樹脂を用いて封止する工程

第３の工程についてより詳しく説明すると、例えば、下記（ｉ）の実施態様の工程が挙げられる。

（ｉ）赤外線吸収組成物塗布層又は赤外線吸収層上に半導体チップ基板を載置して、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、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、半導体チップ基板を赤外線吸収組成物塗布層又は赤外線吸収層に貼り合わせる。

[0140] 尚、第４の工程は、第３の工程の半導体チップ基板を赤外線吸収組成物塗布層に貼り合わせた後に行ってもよいし、あるいは、第３の工程と併せて行うようにしてもよい。例えば、半導体チップ基板を赤外線吸収組成物塗布層上に載置して、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけながら、赤外線吸収組成物塗布層を加熱し硬化させることで、半導体チップ基板と赤外線吸収組成物塗布層との密着及び赤外線吸収組成物塗布層から赤外線吸収層への硬化を一緒に行い、赤外線吸収層と半導体チップ基板とを貼り合わせるようにしてもよい。

また、第４の工程は、第３の工程の前に行ってもよく、赤外線吸収層上に半導体チップ基板を載置して、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけながら、赤外線吸収層と半導体チップ基板とを貼り合わせてもよい。

[0141] 塗布方法、塗布した赤外線吸収組成物や赤外線透過性接着剤組成物の加熱温度、加熱手段等は、上記＜第１の実施態様＞の上記＜＜第１の実施態様に

おける積層体の一例の製造方法＞＞に記載したとおりである。

[0142] 第２の実施態様の積層体の製造方法について、以下、図を用いてその手順をさらに詳しく説明する。この製造方法では、図３に示す積層体が製造される。

図４Ａで示すように、支持基板２４上に、赤外線透過性接着剤組成物からなる赤外線透過性接着剤塗布層２３’を形成する。その際、赤外線透過性接着剤塗布層２３’を加熱し、赤外線透過性接着剤層２３を形成してもよい。

次に、図４Ｂで示すように、赤外線透過性接着剤塗布層２３’又は赤外線透過性接着剤層２３上に、赤外線吸収組成物からなる赤外線吸収組成物塗布層２２’を形成する。その際、赤外線吸収組成物塗布層２２’を加熱し、赤外線吸収層２２を形成してもよい。

次に、図４Ｃで示すように、赤外線吸収層２２又は赤外線吸収組成物塗布層２２’上に半導体チップ基板２１を載置し、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、半導体チップ基板２１及び支持基板２４の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、半導体チップ基板２１を赤外線吸収層２２又は赤外線吸収組成物塗布層２２’に貼り合わせる。赤外線吸収組成物塗布層２２’に半導体チップ基板２１が貼り合わされている場合には、赤外線吸収組成物塗布層２２’を後加熱処理することにより硬化させ赤外線吸収層２２とし、半導体チップ基板２１を赤外線吸収層２２に固定する。

尚、赤外線吸収組成物塗布層２２’に対して後加熱処理する際、赤外線透過性接着剤塗布層２３’も併せて後加熱処理することにより、赤外線透過性接着剤層２３を形成させるようにしてもよい。

次に、図４Ｄで示すように、赤外線吸収層２２上に固定された半導体チップ基板２１を、封止樹脂２５を用いて封止する。図４Ｄでは、赤外線吸収層２２を介して、支持基板２４上に仮接着された複数の半導体チップ基板２１が、封止樹脂２５により封止されている。赤外線吸収層２２上に、半導体チップ基板２１と半導体チップ基板２１間に配された封止樹脂２５とを有する電子デバイス層２６が形成されており、このように、電子デバイス層２６は

、封止樹脂に複数の半導体チップ基板が埋め込まれた基材層となっている。

[0143] ＜＜＜封止工程＞＞＞

封止材を用いて、半導体チップ基板２１を封止する。

半導体チップ基板２１を封止するための封止材としては、金属または半導体により構成される部材を絶縁または封止可能な部材が用いられる。

本発明では、封止材として、例えば、樹脂組成物（封止樹脂）が用いられる。封止樹脂の種類としては、金属または半導体を封止および／または絶縁可能なものであれば、特に限定されないが、例えば、エポキシ系樹脂又はシリコーン系樹脂等を用いることが好ましい。

封止材は、樹脂成分のほか、フィラー等の他の成分を含んでいてもよい。フィラーとしては、例えば、球状シリカ粒子等が挙げられる。

封止工程においては、例えば１３０～１７０℃に加熱された封止樹脂が、高粘度の状態を維持しつつ、半導体チップ基板２１を覆うように、赤外線吸収層２２上に供給され、圧縮成形されることによって、赤外線吸収層２２上に封止樹脂２５からなる層が形成される。その際、温度条件は、例えば１３０～１７０℃である。また、半導体チップ基板２１に加えられる圧力は、例えば５０～５００Ｎ／ｃｍ^{2}である。

[0144] （加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法）

本発明に係る積層体を用いると、加工された半導体基板の製造方法、あるいは加工された電子デバイス層の製造方法を提供することができる。

「加工された半導体基板の製造方法」は、上記（積層体）の上記＜第１の実施態様＞の欄で記載した積層体を用いる。また、「加工された電子デバイス層の製造方法」は、上記（積層体）の上記＜第２の実施態様＞の欄で記載した積層体を用いる。

「加工された半導体基板の製造方法」について、下記＜第３の実施態様＞で説明し、「加工された電子デバイス層の製造方法」について、下記＜第４の実施態様＞で説明する。

[0145] 加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法は、以下の工程を含

む。

・本発明の積層体の第１基体が加工される加工工程

・第２基体側から赤外線レーザーを赤外線吸収層に照射し、その後、加工された第１基体と第２基体とを分離する分離工程

[0146] 赤外線レーザーとしては、例えば、波長が１μｍ～２０μｍのレーザーが挙げられる。。赤外線レーザーの波長は、９．２～１０．８μｍが好ましい。

赤外線レーザーの光源としては、例えば、半導体レーザー、Ｈｅ－Ｎｅレーザー、Ａｒレーザー、炭酸ガスレーザー、ＹＡＧレーザー、ファイバーレーザーなどが挙げられる。

赤外線レーザーによる赤外線の出力としては、例えば、１０Ｗ～１００Ｗが好ましく、３０Ｗ～９０Ｗがより好ましい。

[0147] 赤外線吸収層への赤外線レーザーの照射は、必ずしも赤外線吸収層の全領域に対してなされる必要はない。赤外線レーザー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、赤外線吸収層の一部の接着強度が十分に低下していれば、わずかな外力を加えて第２基体を引き上げることによって第２基体を積層体から剥離することができる。赤外線レーザーを照射する領域と照射しない領域との比率および位置関係は、赤外線吸収層を形成する赤外線吸収組成物、赤外線吸収層の厚さ、照射する赤外線レーザー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。たとえば、赤外線の描写線幅と同一幅でもって、赤外線レーザーを照射しない領域を、赤外線レーザーを照射する領域の隣に設けるようにしてもよい。

また、赤外線吸収層への赤外線レーザーの照射は、第１基体と第２基体とに挟まれた赤外線吸収層の端部のみであってもよい。

[0148] 赤外線吸収層へ赤外線レーザーを照射した後には、第１基体と第２基体との分離をより容易にするために、鋭部を有する機材を第１基体と第２基体との間に差し込んでもよい。

[0149] 第１基体と第２基体との分離は、赤外線吸収層への赤外線レーザーの照射によって赤外線吸収層の接着力が低下した後に、例えば、第１基体と第２基体とをそれぞれ保持具で保持し、それら保持具の一方又は両方を第１基体と第２基体とが離れる方向に移動する方法などが挙げられる。

保持具としては、例えば、吸着プレートが挙げられる。

[0150] 分離工程においては、好ましくは、赤外線レーザーを赤外線吸収層に照射することで、赤外線レーザーを赤外線吸収層に照射しない場合と比べて、鋭部を有する機材の鋭部を第１基体記第２基体との間に差し込んで第１基体と第２基体とを分離する際に必要な差し込み力が低下する。言い換えれば、赤外線レーザーを赤外線吸収層に照射せずに鋭部を有する機材の鋭部を第１基体と第２基体との間に差し込んで第１基体と第２基体とを分離する際に必要な差し込み力（Ｆａ）よりも、赤外線レーザーを赤外線吸収層に照射した後に鋭部を第１基体と第２基体との間に差し込んで第１基体と第２基体とを分離する際に必要な差し込み力（Ｆｂ）の方が小さいことが好ましい。

差し込み力は絶対値として標記する。

差し込み力（Ｆａ）としては、例えば、０．１Ｎ～１００Ｎが挙げられる。

[0151] 差し込み力（Ｆａ）と差し込み力（Ｆｂ）との比（Ｆｂ／Ｆａ）としては、特に制限されないが、１．０未満が好ましく、０．９以下がより好ましく、０．６以下が更により好ましい。

比（Ｆｂ／Ｆａ）の下限値としては、特に制限されないが、比（Ｆｂ／Ｆａ）は、０．０１以上であってもよいし、０．０５以上であってもよいし、０．１以上であってもよい。

差し込み力は、例えば、前述の様にして測定される。

[0152] ＜第３の実施態様＞

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、下記第５Ａ工程と、下記第６Ａ工程とを含む。加工された半導体基板の製造方法は、更に、下記第７Ａ工程を含んでいてもよい。

ここで、第５Ａ工程は、上記＜第１の実施態様＞の欄で記載の積層体における半導体基板を加工する工程である。

また、第６Ａ工程は、第５Ａ工程によって加工された半導体基板と、支持基板とを分離する工程である。

また、第７Ａ工程は、第６Ａ工程の後に、加工された半導体基板を洗浄する工程である。

[0153] 第５Ａ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、例えば、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、例えば、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、赤外線透過性接着剤層及び赤外線吸収層を含め、その負荷に対する耐熱性を備えるものである。

第５Ａ工程において半導体基板に施される加工は、半導体基板をダイシング（個片化）する工程であってもよい。

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。

[0154] 第６Ａ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、前述の分離工程である。

[0155] 分離した半導体基板及び支持基板の少なくともいずれかの表面に、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基板を洗浄することができる。

また、除去テープ等を用いて、加工された半導体基板等の表面を洗浄してもよい。

基板の洗浄の一例として、第６Ａ工程の後に、加工された半導体基板を洗

浄する第７Ａ工程を行ってもよい。

洗浄に用いる洗浄剤組成物は、以下のものが挙げられる。

[0156] 洗浄剤組成物は、通常、溶媒を含む。

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て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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 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、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数２～２０のアルキニル基、炭素原子数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。

[0162] 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

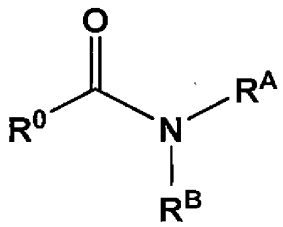
。

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。

[0163] 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。

[0164] 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12]



(Z)

[0165] 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、炭素原子数１～４のアルキル基を表す。炭素原子数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。

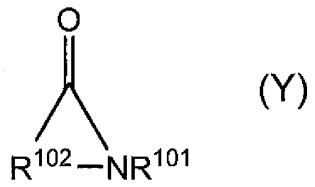
[0166] 式（Ｚ）で表される酸アミド誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオ

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。

[0167] 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。

[0168] 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13]



(Y)

[0169] 式（Ｙ）において、R^{101}は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を表し、R^{102}は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。炭素原子数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、炭素原子数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。

[0170] 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。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 本発明の剥離方法は、本発明の積層体の半導体基板又は支持基板が光透過性を有する場合に、半導体基板側又は支持基板側から赤外線吸収層に赤外線レーザーを照射することで、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。

本発明の積層体の一例においては、半導体基板と支持基板とが赤外線透過性接着剤層及び赤外線吸収層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、例えば、支持基板が光透過性を有する場合には、積層体の支持基板側から赤外線レーザーを赤外線吸収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。

[0175] 第３の実施態様の一例を、図５Ａ～図５Ｅを用いて、説明する。この一例は、薄化した半導体基板の製造の一例である。

まず、積層体を用意する（図５Ａ）。この積層体は、図１及び図２Ｃに示す積層体と同じ積層体である。

次に、研磨装置（不図示）を用いて半導体基板１の赤外線吸収層２が接する面と反対側の面を研磨し、半導体基板１を薄化する（図５Ｂ）。なお、薄化された半導体基板１に対して貫通電極の形成などが施されてもよい。

次に、支持基板４側から赤外線吸収層２に赤外線レーザーＬを照射する（図５Ｃ）。赤外線レーザーの照射は、赤外線吸収層２の全面に行ってもよいし、一部に行ってもよい。

次に剥離装置（不図示）を用いて、薄化した半導体基板１と支持基板４とを離す（図５Ｄ）。

そうすると、薄化された半導体基板１が得られる（図５Ｅ）。

この実施態様では、赤外線吸収層２が、半導体基板１と赤外線透過性接着剤層３との間に設けられているため、赤外線透過性接着剤層３が半導体基板１上に残らない剥離が可能となる。

ただし、薄化された半導体基板１上には、赤外線吸収層２及び赤外線透過性接着剤層３の残渣がわずかに残っていることがある。そこで、洗浄剤組成物を用いて薄化した半導体基板１を洗浄し、半導体基板１上から赤外線吸収層２及び赤外線透過性接着剤層３の残渣を取り除くことが好ましい。

[0176] ＜第４の実施態様＞

本発明の加工された電子デバイス層の製造方法は、下記第５Ｂ工程と、下記第６Ｂ工程とを含む。加工された電子デバイス層の製造方法は、更に、下記第７Ｂ工程を含んでいてもよい。

ここで、第５Ｂ工程は、上記＜第２の実施態様＞の欄で記載の積層体における電子デバイス層を加工する工程である。

また、第６Ｂ工程は、第５Ｂ工程によって加工された電子デバイス層と、支持基板とを分離する工程である。

また、第７Ｂ工程は、第６Ｂ工程の後に、加工された電子デバイス層を洗浄する工程である。

以下、第４の実施態様の具体例について、図６Ａ～図６Ｆを用いつつ、説明する。

[0177] 第５Ｂ工程において電子デバイス層に施される加工とは、例えば、研削工程や配線層形成工程等が挙げられる。

[0178] ＜＜研削工程＞＞

研削工程は、電子デバイス層２６における封止樹脂２５の層の樹脂部分を、半導体チップ基板２１の一部が露出するように研削する工程である。

封止樹脂部分の研削は、例えば図６Ｂに示すように、図６Ａに示す積層体の封止樹脂２５の層を、半導体チップ基板２１とほぼ同等の厚さになるまで削ることにより行う。なお、図６Ａに示す積層体は、図３及び図４Ｄに示す積層体と同じ積層体である。

[0179] ＜＜配線層形成工程＞＞

配線層形成工程は、上記研削工程の後、露出した半導体チップ基板２１上に配線層を形成する工程である。

図６Ｃでは、半導体チップ基板２１及び封止樹脂２５の層からなる電子デバイス層２６上に、配線層２８が形成されている。

配線層２８は、ＲＤＬ（Ｒｅｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　Ｌａｙｅｒ：再配線層）とも呼ばれ、基板に接続する配線を構成する薄膜の配線体であり、単層又は複数層の構造を有し得る。配線層は、誘電体（酸化シリコン（SiO_x）、感光性エポキシ等の感光性樹脂など）の間に導電体（例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、金及び銀等の金属並びに銀一錫合金等の合金）によって配線が形成されたものであり得るが、これに限定されない。

配線層２８を形成する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、封止樹脂２５の層上に、酸化シリコン（SiO_x）、感光性樹脂等の誘電体層を形成する。酸化シリコンからなる誘電体層は、例えばスパッタ法、真空蒸着法等により形成することができる。感光性樹脂からなる誘電体層は、例えばスピンコート、ディッピング、ローラーブレード、スプレー塗布、スリット塗布等の方法により、封止樹脂２５の層上に、感光性樹脂を塗布することで形成することができる。

続いて、誘電体層に、金属等の導電体によって配線を形成する。配線を形

成する方法としては、例えば、フォトリソグラフィー（レジストリソグラフィー）等のリソグラフィー処理、エッチング処理等の公知の半導体プロセス手法を用いることができる。このような、リソグラフィー処理としては、例えば、ポジ型レジスト材料を用いたリソグラフィー処理、ネガ型レジスト材料を用いたリソグラフィー処理が挙げられる。

第４の実施形態に係る積層体の製造方法においては、さらに、配線層２８上にバンプの形成、又は素子の実装を行うことができる。配線層２８上への素子の実装は、例えば、チップマウンター等を用いて行うことができる。

第４の実施形態に係る積層体は、半導体チップ基板に設けられた端子がチップエリア外に広がる配線層に実装される、ファンアウト型技術に基づく過程において作製される積層体であってもよい。

[0180] 第６Ｂ工程において、電子デバイス層と支持基板とを分離（剥離）する方法は、前述の分離工程である。

[0181] 図６Ｄ～図６Ｆは、積層体の分離方法を説明するための概略断面図である。図６Ｄ～図６Ｆにより、半導体パッケージ（電子部品）の製造方法の一実施態様を説明することができる。

積層体を分離する工程は、図６Ｄで示すように、支持基板２４を介して赤外線吸収層２２に赤外線レーザーＬを照射して、赤外線吸収層２２を変質させることにより、電子デバイス層２６と支持基板２４とを分離する工程である。

赤外線吸収層２２に赤外線レーザーＬを照射して赤外線吸収層２２を変質させた後、図６Ｅで示すように、電子デバイス層２６から支持基板２４を分離する。

この実施態様では、赤外線吸収層２２が、電子デバイス層２６と赤外線透過性接着剤層２３との間に設けられているため、赤外線透過性接着剤層２３が電子デバイス層２６上に残らない剥離が可能となる。

赤外線吸収層に対する赤外線レーザーの照射条件や照射方法等については、上記＜第３の実施態様＞の欄で説明した通りである。

[0182] 分離した電子デバイス層及び支持基板の少なくともいずれかの表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した電子デバイス層又は支持基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして基板を洗浄することができる。

また、除去テープ等を用いて、加工された電子デバイス層等の表面を洗浄してもよい。

以上により、図６Ｆで示すような加工された電子デバイス層（電子部品）を好適に得ることができる。

[0183] 本発明の加工された電子デバイス層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電子デバイス層の製造方法は、上述の工程以外の工程を含んでもよい。

実施例

[0184] 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。

[0185] ［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）粘度の測定：東機産業（株）製　回転粘度計ＴＶＥ－２２Ｈ

（４）スピン塗布装置：ＡＰＯＧＥＥ（株）製　コーター

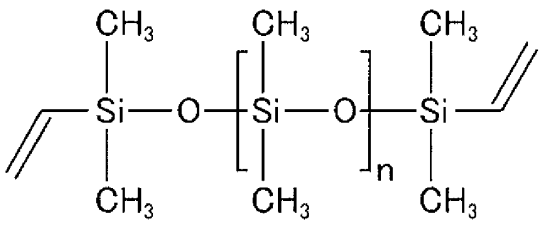
（５）真空加熱貼り合わせ装置：アユミ工業（株）製　ＶＥ０９－０７

（６）フォースゲージ：アイコーエンジニアリング（株）製　ＲＺＥ－１０

（７）赤外線レーザー剥離装置：Ａｆｌａｉｒ社製、ＡＦＳ－ＭＣＴＩＩ－ＦＸ

[0186] 以下に、使用したポリシロキサン（式（Ｖ）及び式（Ｗ））の構造及び特性を示す。

[化14]



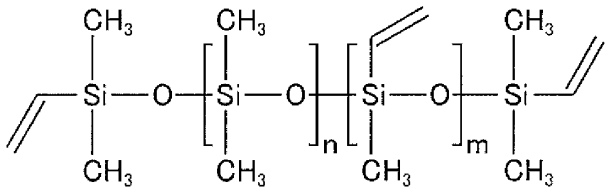
(V)

[0187] （式（Ｖ）中、ｎは、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）なお、式（Ｖ）で示される構造を有し、下記表１の特性を示すポリシロキサンを使用した。

[0188] [表1]

ビニル基含有 直鎖状ポリジメチルシロキサン	数平均分子量 Ｍｎ	ビニル基含有量 （モル／ｋｇ）
Ｖ１	6000	0.24

[0189] [化15]



(W)

（式（Ｗ）中、ｎ、及びｍは、繰り返し単位の数を示し、それぞれ独立して、正の整数である。）また、２．７モル／ｋｇのビニル基を有し、ＧＰＣによる数平均分子量（Ｍｎ）は９０００である。

[0190] ［１］赤外線吸収組成物と赤外線透過性接着剤組成物の調製

［調製例１］

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）０．０６ｇと、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、混合物（Ｉ）を得た。

５０ｍＬのスクリュー管に、上記式（Ｗ）のポリシロキサン１．０ｇ、及び上記式（Ｗ）のポリシロキサンで希釈された白金触媒（価数０、白金含有量１ｗｔ％）０．１３ｇを加え、撹拌機Ａで５分間撹拌し、混合物（ＩＩ）を得た。

得られた混合物（Ｉ）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％）５．７ｇ、及び以下の混合物Ａ１８．１ｇを加え、撹拌機Ａで５分間撹拌し、混合物（ＩＩＩ）を得た。

混合物Ａ：ビニル基含有ＭＱ樹脂（ワッカーケミ社製）、上記式（Ｖ）で表される粘度２００ｍＰａ・ｓのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（表１中のＶ１）、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）が、５４．５：３６．０：９．５の質量比率で混合された混合物

得られた混合物（ＩＩＩ）に、混合物（ＩＩ）のうち０．５ｇを加え、撹拌機Ａで５分間撹拌し、混合物（ＩＶ）を得た。

最後に、得られた混合物（ＩＶ）をナイロンフィルター３００メッシュでろ過し、赤外線吸収組成物を得た。

[0191] ［調製例２］

スクリュー管５０ｍＬに水添スチレン系ブロック共重合体（セプトン４０３３、（株）クラレ製）６．０ｇと、シクロペンタノン４４．０ｇを加え、撹拌機Ａで５分間撹拌し、赤外線透過性接着剤組成物を得た。

[0192] ［２］赤外線吸収層付き基板の製造

［製造例１］

調製例１にて得られた赤外線吸収組成物を４ｃｍ角のシリコン基板に２０００ｒｐｍで３０秒間スピンコートで塗布後、９０℃で１．５分、１３０℃で５分、及び２００℃で５分間加熱することにより、赤外線吸収層を形成した。

[0193] ［３］積層体の作製

［実施例１］

調製例２にて得られた、赤外線透過性接着剤組成物を４ｃｍ角のシリコン基板に９５０ｒｐｍで３０秒間スピンコートで塗布後、２００℃で１分間加熱することにより、赤外線透過性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、この赤外線透過性接着剤塗布層を有するシリコン基板と、製造例１で製造した赤外線吸収層が形成されたシリコン基板とを、赤外線透過性接着剤塗布層と赤外線吸収層とが接するように貼り合わせることにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、真空加熱貼り合わせ装置を用いて温度２００℃、減圧度１０００Ｐａで、１５０ｋｇの荷重を３分間かけて行った。

なお、積層体における赤外線吸収層の厚みは、１μｍであった。積層体における赤外線透過性接着剤層の厚みは、４．５μｍであった。

[0194] ［４］レーザー照射

［実施例２］

実施例１にて作製した積層体に対し、赤外線吸収層を形成した基板をデバイス（下）側になるように設置し、赤外線レーザー剥離装置を用いて、波長９．３μｍのレーザーを、キャリア（上）側のシリコンウエハに対して垂直方向から４ｃｍ角基板の全面に照射した。なお、レーザーの照射条件は以下の通りとした。

・スキャンスピード：１０００ｎｍ／ｓｅｃ

・レーザーパワー：６０Ｗ

・周波数：２０Ｈｚ

[0195] ［５］差し込み力の評価

［実施例３］

実施例２でレーザー照射した積層体のデバイス側を両面テープで作業台上に固定した。次に、先端に剃刀の刃を取り付けたフォースゲージの刃を、固定された積層体の赤外線透過性接着剤層に差し込み、その際のフォースゲージの絶対値の最大値を差し込み力とした。

[0196] ［比較例１］

実施例１で作製した積層体を使用した以外は実施例３と同様の試験方法で差し込み力を評価した。

なお、比較例１においては、赤外線レーザー照射を行っていない。

[0197] 実施例３及び比較例１の評価結果を表２に示す。

[0198] [表2]

	差し込み力(N)
実施例3	13.7N
比較例1	差し込み不可

[0199] 実施例３及び比較例１の結果から、赤外線レーザー照射を行った場合、赤外線吸収層を形成した積層体では、低差し込み力で、鋭部を有する機材を基板の間に差し込むことが可能であることが明らかとなった。このことから、本発明に係る組成物及びプロセスを用いた場合、積層体の分離する際に基板へのダメージが少なく、剥離が可能であることが確認された。

符号の説明

[0200]

１ 半導体基板

２ 赤外線吸収層

３ 赤外線透過性接着剤層

３ａ 赤外線透過性接着剤塗布層

４ 支持基板

２１ 半導体チップ基板

２２ 赤外線吸収層

２２’ 赤外線吸収組成物塗布層

２３ 赤外線透過性接着剤層

２３’ 赤外線透過性接着剤塗布層

２４ 支持基板

２５ 封止樹脂

２６ 電子デバイス層

２８ 配線層

L　　赤外線レーザー

請求の範囲

[請求項1] 半導体基板又は電子デバイス層である第１基体と、

赤外線レーザーを透過する支持基板である第２基体と、

前記第１基体と前記第２基体との間に設けられた、赤外線透過性接着剤層と赤外線吸収層とを有する積層体。

[請求項2] 前記赤外線吸収層が、前記第１基体と前記赤外線透過性接着剤層との間に設けられている、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記赤外線吸収層が、赤外線吸収性化合物を含有する赤外線吸収組成物から形成される、請求項１に記載の積層体。

[請求項4] 前記赤外線透過性接着剤層の厚さが、前記赤外線吸収層の厚さよりも厚い、請求項１に記載の積層体。

[請求項5] 前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射せずに鋭部を有する機材の前記鋭部を前記第１基体と前記第２基体との間に差し込んで前記第１基体と前記第２基体とを分離する際に必要な差し込み力よりも、前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射した後に前記鋭部を前記第１基体と前記第２基体との間に差し込んで前記第１基体と前記第２基体とを分離する際に必要な差し込み力の方が小さい、請求項１に記載の積層体。

[請求項6] 請求項１から５のいずれかに記載の積層体の前記第１基体が加工される加工工程と、

前記第２基体側から前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射し、その後、加工された前記第１基体と前記第２基体とを分離する分離工程と、

を含む、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

[請求項7] 前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射することで、前記赤外線レーザーを前記赤外線吸収層に照射しない場合と比べて、鋭部を有する機材の前記鋭部を前記第１基体と前記第２基体との間に差し込んで前記第１基体と前記第２基体とを分離する際に必要な差し込み力

が低下する、請求項６に記載の加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。