

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、前記事情に鑑みてなされたものであって、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、かつ半導体基板を洗浄する際に洗浄剤組成物によって光照射後の剥離層を溶解できる積層体、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、並びに前記剥離剤組成物に好適に用い得る化合物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剥がされることに用いられる積層体であって、

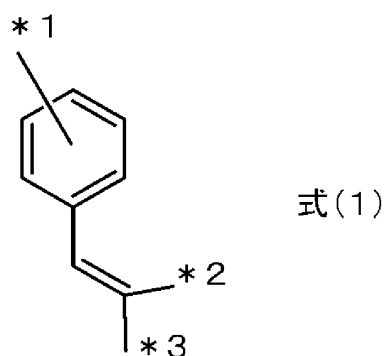
前記剥離層が、前記光を吸収する構造であり、かつ前記光を吸収することによって前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する第1構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有

する剥離剤組成物から形成される層である、ことを特徴とする積層体。

〔２〕 前記第１構造が、芳香族環を有する、〔１〕に記載の積層体。

〔３〕 前記第１構造が、下記式（１）で表されるスチリレン構造を有する、〔２〕に記載の積層体。

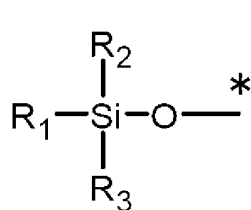
〔化１〕



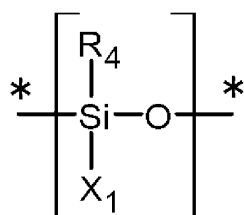
（式（１）中、*１～*３は、結合手を表す。）

〔４〕 前記剥離剤組成物が含有する前記化合物が、下記式（２－１）で表される構造と下記式（２－２）で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式（３－１）で表される繰り返し単位と下記式（３－２）で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式（４－１）で表される繰り返し単位と下記式（４－２）で表される繰り返し単位とを有する化合物、及び下記式（５）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種である、〔３〕に記載の積層体。

〔化２〕



式(2-1)



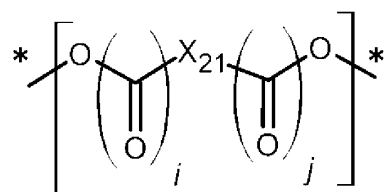
式(2-2)

（式（２－１）中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ

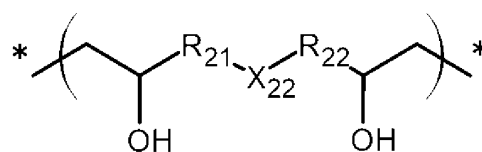
基、又は炭素数 1～6 の炭化水素基を表す。＊は結合手を表す。

式 (2-2) 中、 R_4 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数 1～6 の炭化水素基を表す。 X_1 は、前記式 (1) で表されるスチリレン構造を有する炭素数 9～30 の 1 価の基を表す。＊は結合手を表す。)

[化3]



式(3-1)

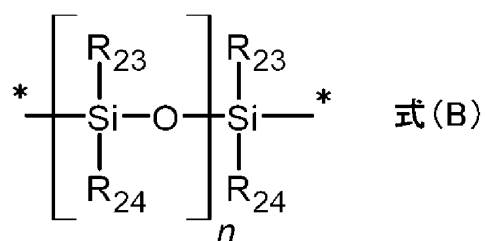


式(3-2)

(式 (3-1) 中、 X_{21} は、前記式 (1) で表されるスチリレン構造を有する炭素数 8～30 の 2 価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0 又は 1 を表す。＊は結合手を表す。

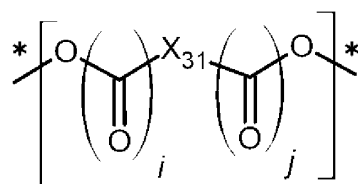
式 (3-2) 中、 X_{22} は、下記式 (B) で表される基を表す。 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数 1～10 のアルキレン基を表す。＊は結合手を表す。)

[化4]

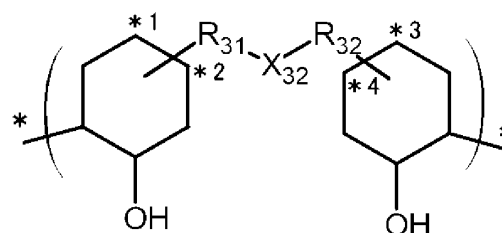


(式 (B) 中、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数 1～6 の炭化水素基を表す。 n は 0 以上の整数を表す。＊は結合手を表す。)

[化5]



式(4-1)

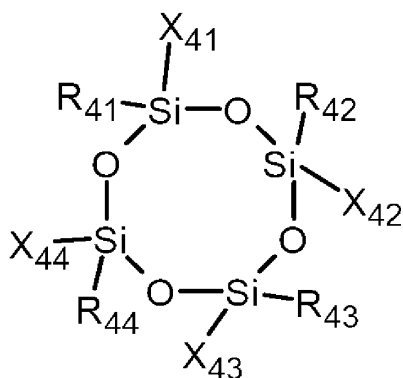


式(4-2)

(式(4-1)中、 X_{31} は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。 $*$ は結合手を表す。

式(4-2)中、 X_{32} は、前記式(B)で表される基を表す。 R_{31} 、及び R_{32} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 $*$ は結合手を表す。 R_{31} は $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。 R_{32} は $*$ 3の炭素原子又は $*$ 4の炭素原子と結合している。)

[化6]



式(5)

(式(5)中、 $R_{41} \sim R_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。 $X_{41} \sim X_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。ただし、 $X_{41} \sim X_{44}$ の少なくとも一つは、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。なお、 $X_{41} \sim X_{44}$ の二つ以上が、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の

基の場合、それらは同一であっても、異なってもよい。)

[5] 前記式(2-2)中、 X_1 が、下記式(A-1)～(A-4)のいずれかで表される1価の基であり、

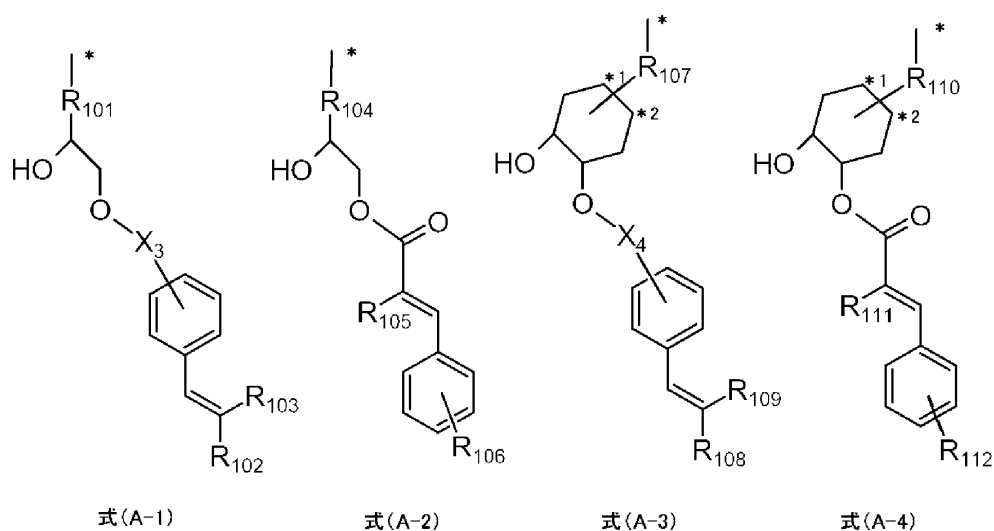
前記式(3-1)中、 X_{21} が、下記式(C)で表される2価の基であり、

前記式(4-1)中、 X_{31} が、下記式(C)で表される2価の基であり、

前記式(5)中、前記式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数9～30の1価の基が、下記式(D-1)及び(D-2)のいずれかで表される1価の基である、

[4]に記載の積層体。

[化7]



(式(A-1)中、 R_{101} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 X_3 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{102} 及び R_{103} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の Si との結合手を表す。

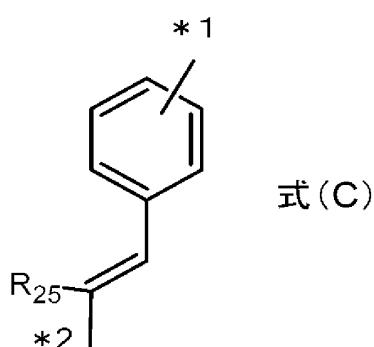
式(A-2)中、 R_{104} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 R_{105} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{106} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭

素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルコキシ基を表す。＊は、前記式 (2-2) 中の S i との結合手を表す。

式 (A-3) 中、R₁₀₇ は単結合又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。X₄ は単結合又は -CO- を表す。R₁₀₈ 及び R₁₀₉ はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。＊は、前記式 (2-2) 中の S i との結合手を表す。R₁₀₇ は、＊1 の炭素原子又は ＊2 の炭素原子と結合している。

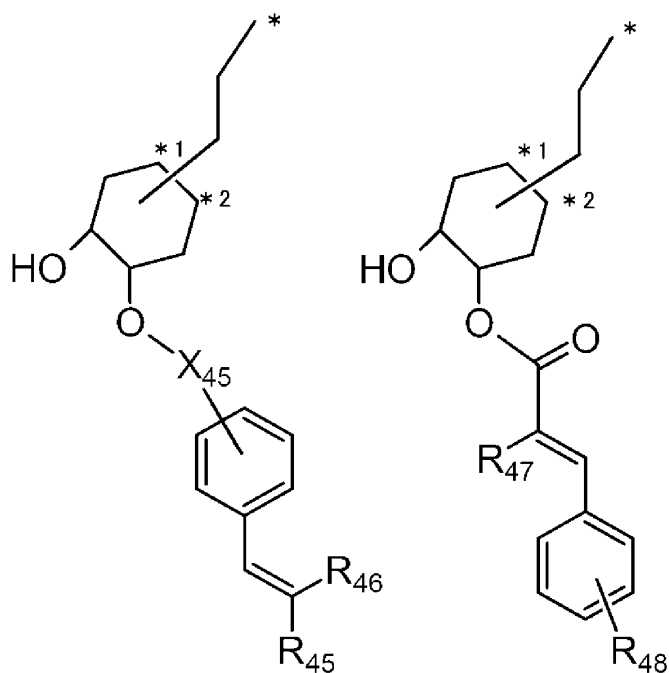
式 (A-4) 中、R₁₁₀ は単結合又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。R₁₁₁ は水素原子又はシアノ基を表す。R₁₁₂ は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルキル基、又は炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルコキシ基を表す。＊は、前記式 (2-2) 中の S i との結合手を表す。R₁₁₀ は、＊1 の炭素原子又は ＊2 の炭素原子と結合している。)

[化8]



(式 (C) 中、R₂₅ は、水素原子又はシアノ基を表す。＊1 及び ＊2 は結合手を表す。)

[化9]



式(D-1)

式(D-2)

(式(D-1)中、 X_{45} は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{45} 及び R_{46} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。)

式(D-2)中、 R_{47} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{48} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。)

[6] 前記剥離剤組成物が、架橋剤を含む、[1]～[5]のいずれかに記載の積層体。

[7] 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]～[6]のいずれかに記載の積層体。

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

[9] 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[8]に記載の積層体。

[10] 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、[8]又は[9]に記載の積層体。

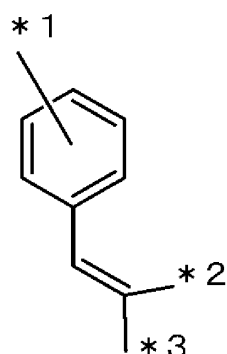
[11] 半導体基板と、支持基板と、前記半導体基板と前記支持基板との間に設けられた、接着層と剥離層とを有する積層体であり、かつ前記支持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体の前記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、

前記光を吸収する構造であり、かつ前記光を吸収することによって前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する第1構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する、剥離剤組成物。

[12] 前記第1構造が、芳香族環を有する、[11]に記載の剥離剤組成物。

[13] 前記第1構造が、下記式(1)で表されるスチレン構造を有する、[12]に記載の剥離剤組成物。

[化10]

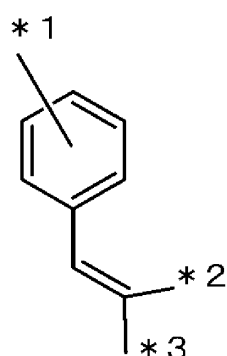


式(1)

(式(1)中、*1～*3は、それぞれ独立して結合手を表す。)

[14] 第1構造としての下記式(1)で表されるスチリレン構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する、剥離剤組成物。

[化11]

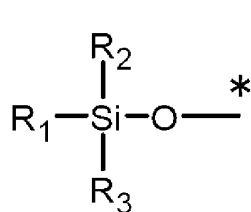


式(1)

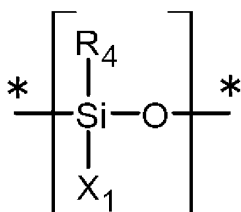
(式(1)中、*1～*3は、それぞれ独立して結合手を表す。)

[15] 前記化合物が、下記式(2-1)で表される構造と下記式(2-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式(3-1)で表される繰り返し単位と下記式(3-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式(4-1)で表される繰り返し単位と下記式(4-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、及び下記式(5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である、[13]又は[14]に記載の剥離剤組成物。

[化12]



式(2-1)

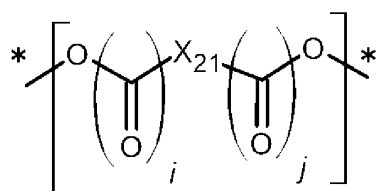


式(2-2)

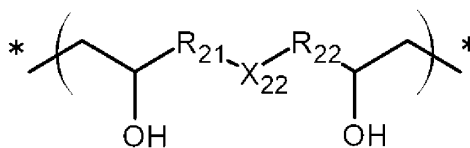
(式(2-1)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。＊は結合手を表す。

式(2-2)中、 R_4 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 X_1 は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。＊は結合手を表す。)

[化13]



式(3-1)

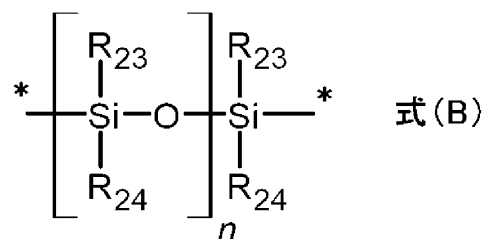


式(3-2)

(式(3-1)中、 X_{21} は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。＊は結合手を表す。

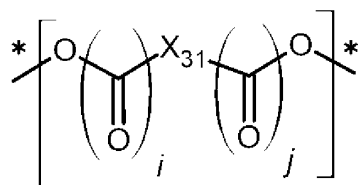
式(3-2)中、 X_{22} は、下記式(B)で表される基を表す。 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。＊は結合手を表す。)

[化14]

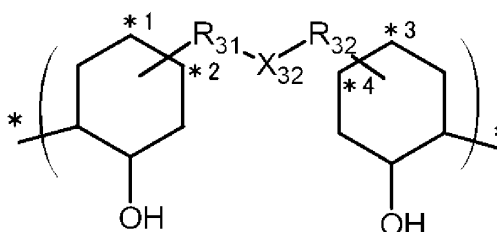


(式(B)中、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 n は0以上の整数を表す。 $*$ は結合手を表す。)

[化15]



式(4-1)

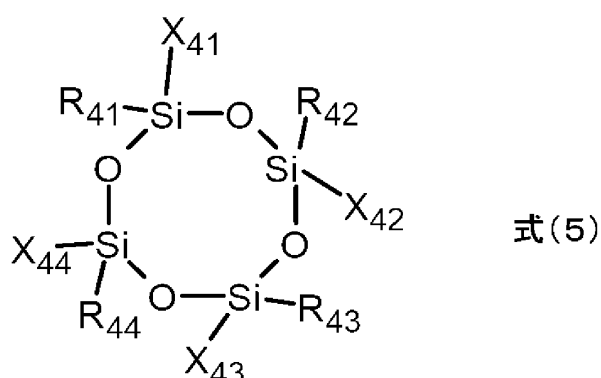


式(4-2)

(式(4-1)中、 X_{31} は、前記式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。 $*$ は結合手を表す。)

式(4-2)中、 X_{32} は、前記式(B)で表される基を表す。 R_{31} 、及び R_{32} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 $*$ は結合手を表す。 R_{31} は $*1$ の炭素原子又は $*2$ の炭素原子と結合している。 R_{32} は $*3$ の炭素原子又は $*4$ の炭素原子と結合している。)

[化16]



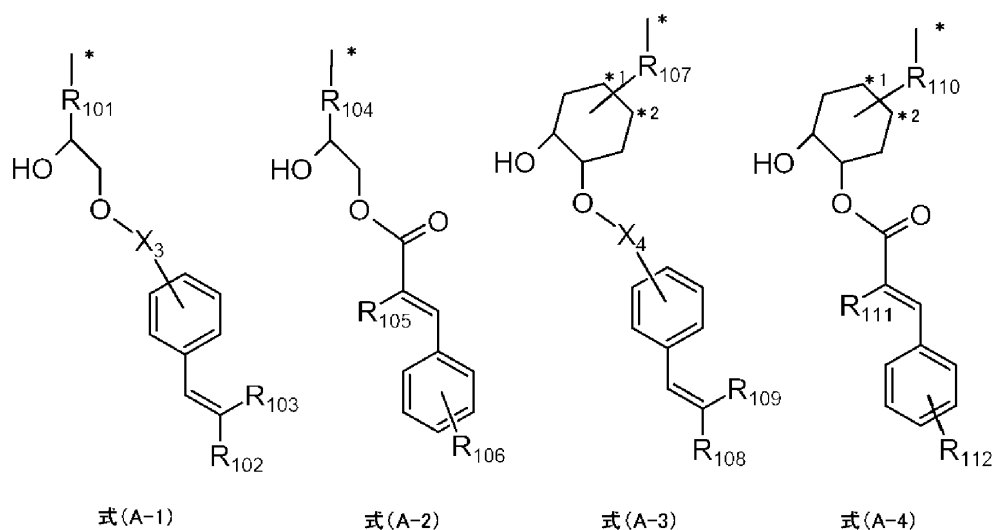
(式(5)中、 $R_{41} \sim R_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。 $X_{41} \sim X_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。ただし、 $X_{41} \sim X_{44}$ の少なくとも一つは、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。なお、 $X_{41} \sim X_{44}$ の二つ以上が、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基の場合、それらは同一であっても、異なってもよい。)

[16] 前記式(2-2)中、 X_1 が、下記式(A-1)～(A-4)のいずれかで表される1価の基であり、

前記式(3-1)中、 X_{21} が、下記式(C)で表される2価の基であり、
 前記式(4-1)中、 X_{31} が、下記式(C)で表される2価の基であり、
 前記式(5)中、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基が、下記式(D-1)及び(D-2)のいずれかで表される1価の基である、

[15] に記載の剥離剤組成物。

[化17]



(式(A-1)中、 R_{101} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 X_3 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{102} 及び R_{103} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の S_i との結合手を表す。

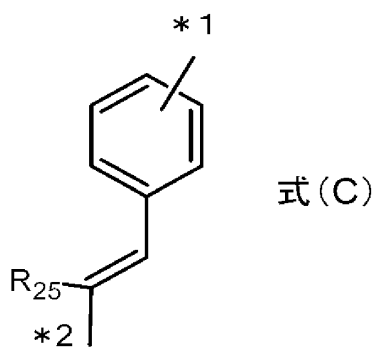
式(A-2)中、 R_{104} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 R_{105} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{106} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の S_i との結合手を表す。

式(A-3)中、 R_{107} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 X_4 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{108} 及び R_{109} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の S_i との結合手を表す。 R_{107} は、 $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。

式(A-4)中、 R_{110} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 R_{111} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{112} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数

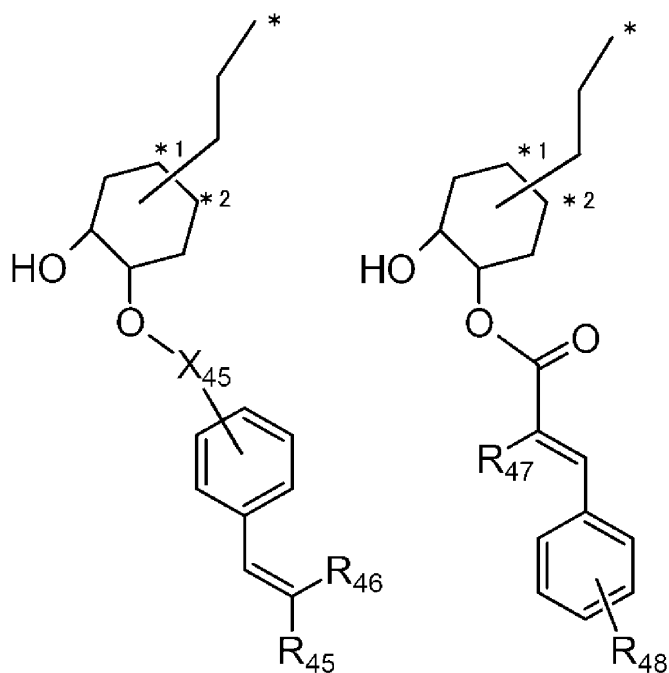
1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。＊は、前記式（2－2）中のSiとの結合手を表す。R₁₁₀は、＊1の炭素原子又は＊2の炭素原子と結合している。）

[化18]



（式（C）中、R₂₅は、水素原子又はシアノ基を表す。＊1及び＊2は結合手を表す。）

[化19]



式(D-1)

式(D-2)

(式(D-1)中、 X_{45} は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{45} 及び R_{46} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。)

式(D-2)中、 R_{47} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{48} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。)

[17] 架橋剤を含む、[11]～[16]のいずれかに記載の剥離剤組成物。

[18] 加工された半導体基板の製造方法であって、

〔１〕～〔１０〕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、

分離された前記半導体基板が、洗浄剤組成物で洗浄される第３工程とを含む、加工された半導体基板の製造方法。

〔１９〕 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〔１８〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

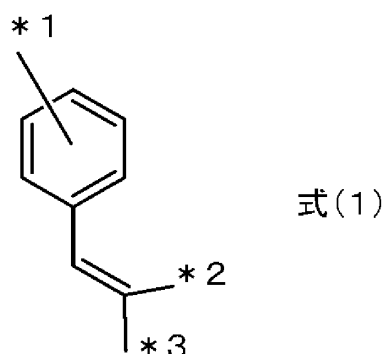
〔２０〕 前記洗浄剤組成物が、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物である〔１８〕又は〔１９〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

〔２１〕 前記第四級アンモニウム塩が、含ハロゲン第四級アンモニウム塩である〔２０〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

〔２２〕 前記含ハロゲン第四級アンモニウム塩が、含フッ素第四級アンモニウム塩である〔２１〕に記載の加工された半導体基板の製造方法。

〔２３〕 第１構造としての下記式（１）で表されるスチレン構造、及び第２構造としてのシロキサン構造を有する、化合物。

[化20]

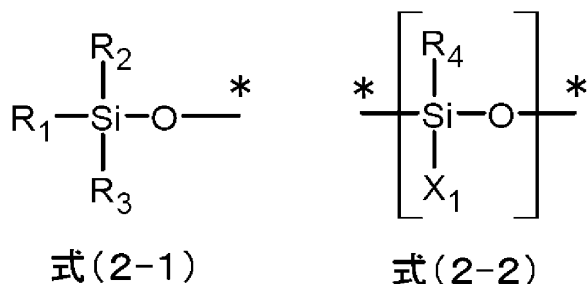


(式(1)中、*1～*3は、それぞれ独立して結合手を表す。)

〔２４〕 下記式（２－１）で表される構造と下記式（２－２）で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式（３－１）で表される繰り返し単

位と下記式（３－２）で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式（４－１）で表される繰り返し単位と下記式（４－２）で表される繰り返し単位とを有する化合物、及び下記式（５）で表される化合物からなる群から選択される、〔２３〕に記載の化合物。

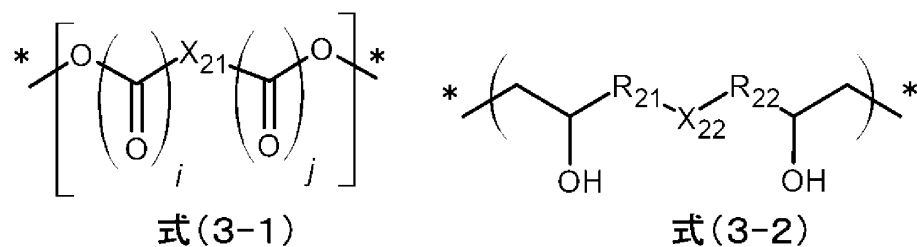
[化21]



（式（２－１）中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。＊は結合手を表す。

式（２－２）中、 R_4 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。 X_1 は、前記式（１）で表されるスチリレン構造を有する炭素数９～３０の１価の基を表す。＊は結合手を表す。）

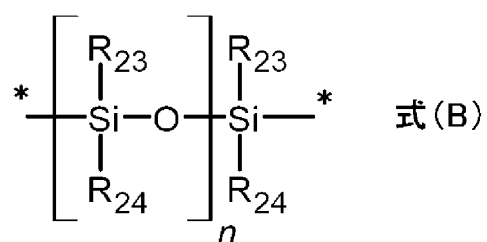
[化22]



（式（３－１）中、 X_{21} は、前記式（１）で表されるスチリレン構造を有する炭素数８～３０の２価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、０又は１を表す。＊は結合手を表す。

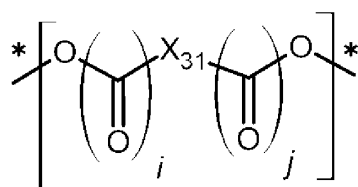
式（３－２）中、 X_{22} は、下記式（Ｂ）で表される基を表す。 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。＊は結合手を表す。）

[化23]

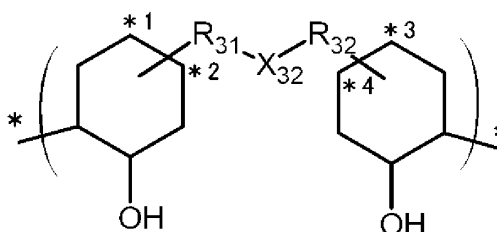


(式(B)中、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 n は0以上の整数を表す。＊は結合手を表す。)

[化24]



式(4-1)

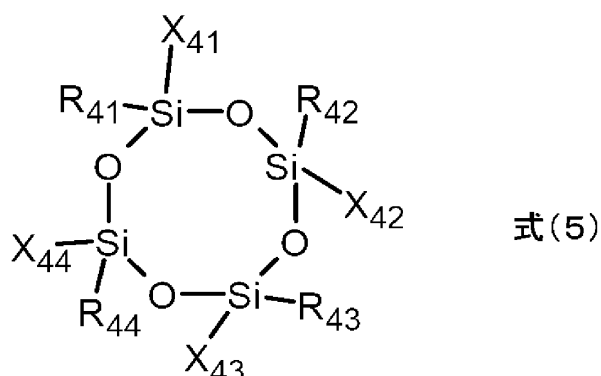


式(4-2)

(式(4-1)中、 X_{31} は、前記式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。＊は結合手を表す。)

式(4-2)中、 X_{32} は、前記式(B)で表される基を表す。 R_{31} 、及び R_{32} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。＊は結合手を表す。 R_{31} は＊1の炭素原子又は＊2の炭素原子と結合している。 R_{32} は＊3の炭素原子又は＊4の炭素原子と結合している。)

[化25]



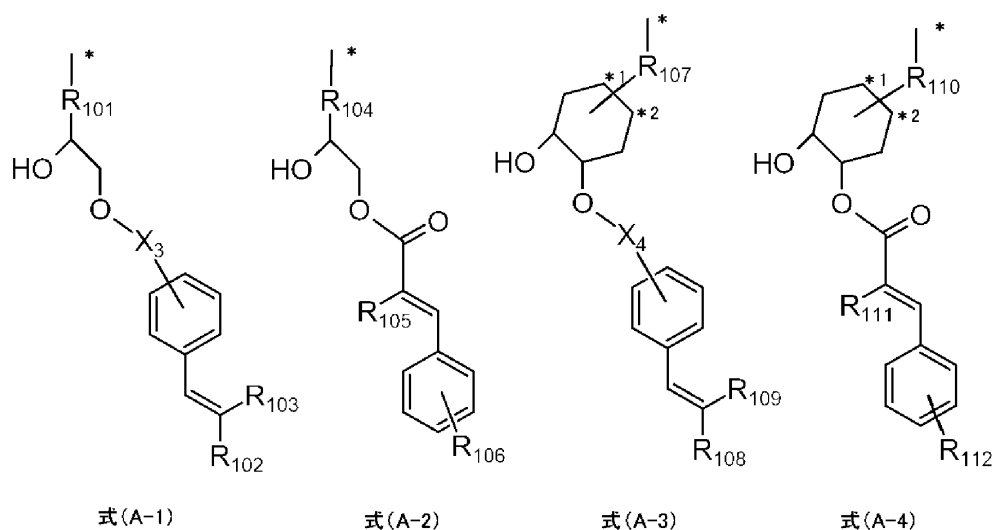
(式(5)中、 $R_{41} \sim R_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。 $X_{41} \sim X_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。ただし、 $X_{41} \sim X_{44}$ の少なくとも一つは、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。なお、 $X_{41} \sim X_{44}$ の二つ以上が、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基の場合、それらは同一であっても、異なってもよい。)

[25] 前記式(2-2)中、 X_1 が、下記式(A-1)～(A-4)のいずれかで表される1価の基であり、

前記式(3-1)中、 X_{21} が、下記式(C)で表される2価の基であり、
 前記式(4-1)中、 X_{31} が、下記式(C)で表される2価の基であり、
 前記式(5)中、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基が、下記式(D-1)及び(D-2)のいずれかで表される1価の基である、

[24]に記載の化合物。

[化26]



(式(A-1)中、 R_{101} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 X_3 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{102} 及び R_{103} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の S_i との結合手を表す。

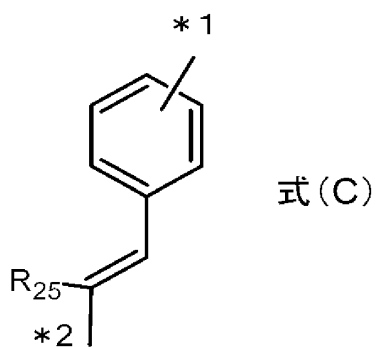
式(A-2)中、 R_{104} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 R_{105} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{106} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の S_i との結合手を表す。

式(A-3)中、 R_{107} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 X_4 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{108} 及び R_{109} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の S_i との結合手を表す。 R_{107} は、 $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。

式(A-4)中、 R_{110} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 R_{111} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{112} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数

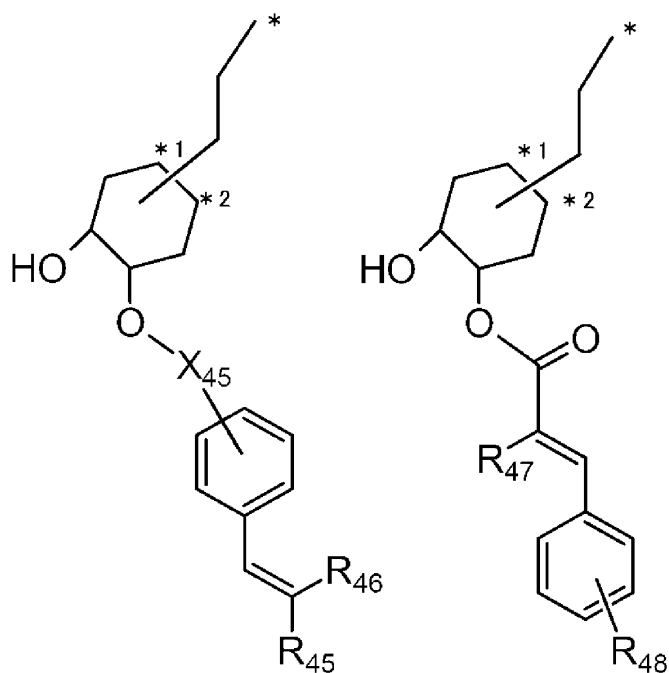
1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。＊は、前記式（2－2）中のSiとの結合手を表す。R₁₁₀は、＊1の炭素原子又は＊2の炭素原子と結合している。）

[化27]



（式（C）中、R₂₅は、水素原子又はシアノ基を表す。＊1及び＊2は結合手を表す。）

[化28]



式(D-1)

式(D-2)

(式(D-1)中、 X_{45} は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{45} 及び R_{46} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。)

式(D-2)中、 R_{47} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{48} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。)

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、かつ半導体基板を洗浄する際に洗浄剤組成物によって光照射後の剥離層を溶解できる積層体、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、並びに前記剥離剤組成物に好適に用い得る化合物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剥が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、第1構造及び第2構造を有する化合物を含有する。第1構造は、光を吸収する構造であり、かつ光を吸収することによって半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する構造である。第2構造は、シロキサン構造である。

[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、剥離層を形成するための剥離剤組成物が含有する化合物が第1構造を有することによって、当該剥離剤組成物から形成された剥離層において、第1構造が光（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

と支持基板とが剥がされやすくなる。さらに、剥離層を形成するための剥離剤組成物が含有する化合物が第2構造を有することによって、光照射後の剥離層は後述する洗浄剤組成物に対して良好な可溶性を示すこととなる。光照射後の剥離層が洗浄剤組成物に対して可溶であると、例えば、支持基板と半導体基板とを分離した際に剥離層の残渣が半導体基板側に残っているときにも洗浄剤組成物で洗浄することによって、当該残渣を容易に除去できる。

[0013] 剥離に用いる光の波長は、第1構造に吸収される限り特に限定されるものではないが、通常100～600nmの範囲の光であり、例えば、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、第1構造の好適な変質、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 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度、バンプ半径 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、バンプピッチ $1 \sim 500 \mu\text{m}$ という条件からバンプの高さ、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 300 mm 、厚さ $770 \mu\text{m}$ 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>>

剥離剤組成物は、第1構造及び第2構造を有する化合物（以下、「特定化合物」と称することがある。）を少なくとも含有し、更に必要に応じて、架橋剤、酸発生剤、酸、界面活性剤、溶媒などのその他の成分を含有する。

[0023] <<<第1構造及び第2構造を有する化合物>>>

剥離剤組成物に含有される特定化合物は、第1構造及び第2構造を有する。

第1構造は、光を吸収する構造であり、かつ光を吸収することによって半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する構造である。

第2構造は、シロキサン構造である。

[0024] ー第1構造ー

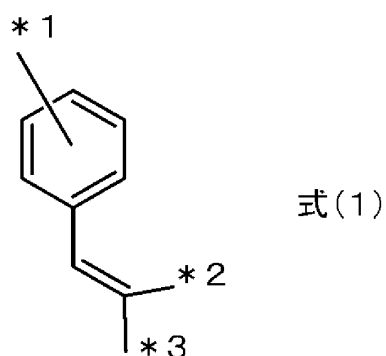
第1構造としては、光を吸収する構造であり、かつ光を吸収することによ

って半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する構造であれば、特に限定されない。第1構造が光を吸収して変質することを通じて剥離層が変質する。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剥がされやすくなる。

[0025] 第1構造としては、例えば、芳香族環を有する構造が挙げられる。芳香族環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。

第1構造としては、紫外線（例えば、308 nm、343 nm、355 nm）の吸収に優れる点で、下記式（1）で表されるスチリレン構造を有することが好ましい。

[化29]



（式（1）中、*1～*3は、結合手を表す。）

[0026] *1～*3の結合手は、水素原子と結合していてもよいし、水素原子以外の他の原子と結合していてもよい。

*1～*3の結合手のそれぞれに結合する原子としては、特に限定されないが、例えば、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子などが挙げられる。

*1～*3の結合手のそれぞれに結合する基としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

[0027] ー第2構造ー

第2構造としては、シロキサン構造であれば、特に限定されない。

シロキサン構造としては、例えば、 $-Si(R_{x1}R_{x2})_2-O-(R_{x1}$ 及び R_{x2} は、それぞれ独立して炭素数 1～4 のアルキル基を表す。) で表されるジアルキルシロキサン骨格や、 $-Si(C_6H_5)_2-O-$ で表されるジフェニルシロキサン骨格などが挙げられる。ただし、これらのシロキサン骨格においてケイ素原子に結合する酸素原子は、他のシロキサン骨格のケイ素原子と結合している。

また、特定化合物は、シロキサン構造として、 $-Si(R_{x3}R_{x4})_2-O-$ (R_{x3} は、炭素数 1～4 のアルキル基を表す。 R_{x4} は、第 1 構造と連結する 2 価の基を表す。) で表されるシロキサン骨格を有していてもよい。ただし、このシロキサン骨格においてケイ素原子に結合する酸素原子は、他のシロキサン骨格のケイ素原子と結合している。第 1 構造と連結する 2 価の基の炭素数としては、特に限定されないが、例えば、炭素数 1～50 が挙げられる。

R_{x1} 、 R_{x2} 、及び R_{x3} の炭素数 1～4 のアルキル基としては、メチル基が好ましい。

[0028] 特定化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

・下記式 (2-1) で表される構造と下記式 (2-2) で表される繰り返し単位とを有する化合物 (以下、化合物 (2) と称することがある。)

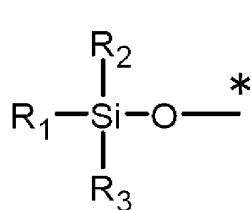
・下記式 (3-1) で表される繰り返し単位と下記式 (3-2) で表される繰り返し単位とを有する化合物 (以下、化合物 (3) と称することがある。)

・下記式 (4-1) で表される繰り返し単位と下記式 (4-2) で表される繰り返し単位とを有する化合物 (以下、化合物 (4) と称することがある。)

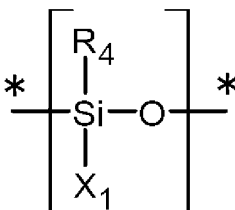
・下記式 (5) で表される化合物

[0029]

[化30]



式(2-1)



式(2-2)

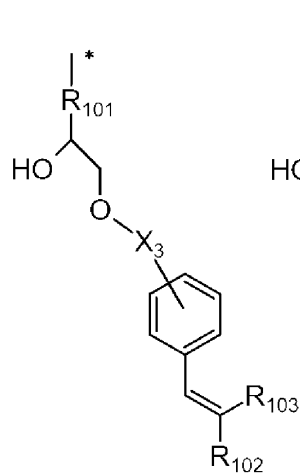
(式(2-1)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 $*$ は結合手を表す。

式(2-2)中、 R_4 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 X_1 は、式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。 $*$ は結合手を表す。)

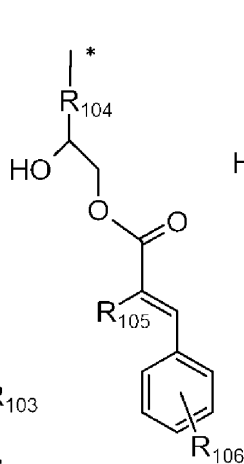
[0030] $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ における炭素数1～6の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

[0031] X_1 は、例えば、下記式(A-1)～(A-4)のいずれかで表される1価の基である。

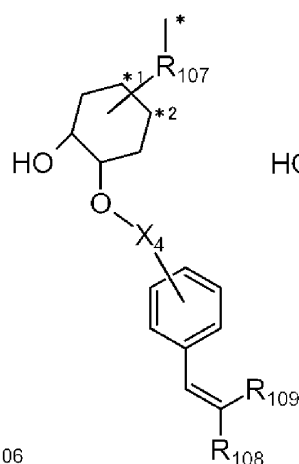
[化31]



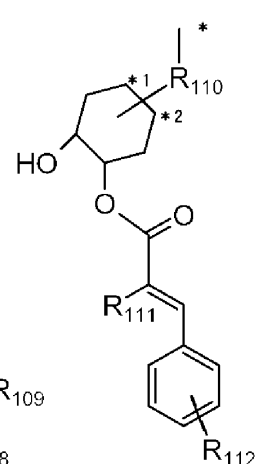
式(A-1)



式(A-2)



式(A-3)



式(A-4)

(式(A-1)中、 R_{101} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 X_3 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{102} 及び R_{103} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、式(2-2)中の S_i との結合手を表す。

式(A-2)中、 R_{104} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 R_{105} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{106} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、式(2-2)中の S_i との結合手を表す。

式(A-3)中、 R_{107} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 X_4 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{108} 及び R_{109} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、式(2-2)中の S_i との結合手を表す。 R_{107} は、 $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。

式(A-4)中、 R_{110} は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 R_{111} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{112} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、式(2-2)中の S_i との結合手を表す。 R_{110} は、 $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。)

[0032] R_{101} 、 R_{104} 、 R_{107} 、及び R_{110} における炭素数1～10のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基)などが挙げられる。

R_{106} 、及び R_{112} における炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

R_{106} 、及び R_{112} における炭素数1～10のアルコキシ基としては、メト

キシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

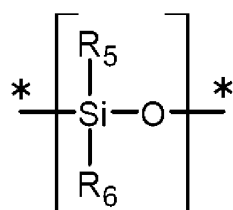
R_{106} 、及び R_{112} における炭素数1～10のハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基中の少なくとも1つの水素原子をハロゲン原子で置換した基が挙げられ、例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基などが挙げられる。

R_{106} 、及び R_{112} における炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシ基中の少なくとも1つの水素原子をハロゲン原子で置換した基が挙げられる。

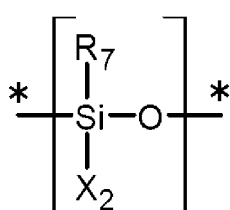
R_{106} 、及び R_{112} におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0033] 式(2-1)で表される構造と式(2-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物は、更に他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位としては、例えば、下記式(2-3)で表される繰り返し単位や下記式(2-4)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[化32]



式(2-3)



式(2-4)

(式(2-3)中、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキ

シ基、又は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を表す。＊は結合手を表す。

式 (2-4) 中、 R_7 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を表す。 X_2 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数 1 ～ 30 の 1 価の基 (ただし、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、及び式 (1) で表されるスチリレン構造を有する炭素数 9 ～ 30 の 1 価の基を除く。) を表す。＊は結合手を表す。)

[0034] $R_5 \sim R_7$ における炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

[0035] X_2 における炭素数 1 ～ 30 の 1 価の基としては、例えば、以下の (i) ～ (iv) のいずれかで表される 1 価の基が挙げられる (ただし、式 (1) で表されるスチリレン構造を有する炭素数 9 ～ 30 の 1 価の基を除く。))。

(i) 炭素数 7 ～ 30 の炭化水素基

(ii) エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びエステル結合の少なくとも 1 つが炭化水素基の炭素-炭素結合間に挿入されて構成される炭素数 2 ～ 30 の 1 価の炭化水素基

(iii) 炭化水素基中の少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はシアノ基で置換された炭素数 1 ～ 30 の 1 価の炭化水素基

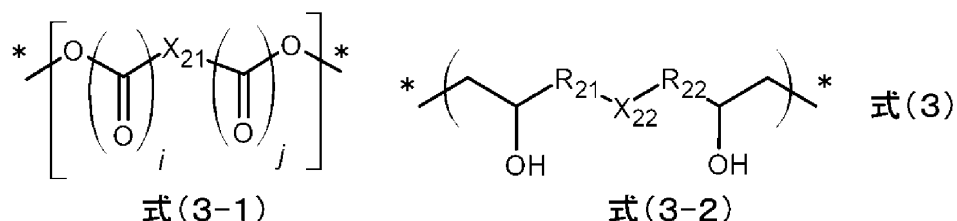
(iv) エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びエステル結合の少なくとも 1 つが炭化水素基の炭素-炭素結合間に挿入されて構成され、かつ、炭化水素基中の少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はシアノ基で置換された炭素数 2 ～ 30 の 1 価の炭化水素基

なお、「炭素数 1 ～ 30 の 1 価の基」における「炭素数 1 ～ 30」の炭素には、シアノ基、アミド結合、ウレタン結合及びエステル結合中の炭素は含まれない。

[0036] 化合物 (2) において、式 (2-1) で表される構造と式 (2-2) で表

される繰り返し単位と式(2-3)で表される繰り返し単位と式(2-4)で表される繰り返し単位との合計は、化合物(2)の80～100質量%が好ましく、90～100質量%がより好ましい。この場合、化合物(2)に占める式(2-3)で表される繰り返し単位の割合は0質量%であってもよい。また、化合物(2)に占める式(2-4)で表される繰り返し単位の割合は0質量%であってもよい。

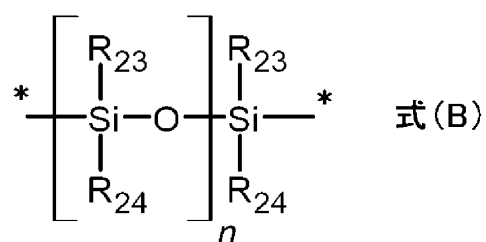
[0037] [化33]



(式(3-1)中、 X_{21} は、式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。 $*$ は結合手を表す。

式(3-2)中、 X_{22} は、下記式(B)で表される基を表す。 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 $*$ は結合手を表す。)

[0038] [化34]



(式(B)中、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 n は0以上の整数を表す。 $*$ は結合手を表す。)

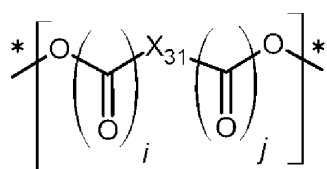
R_{21} 、及び R_{22} における炭素数1～10のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基)、ブチレン基

(テトラメチレン基)などが挙げられる。

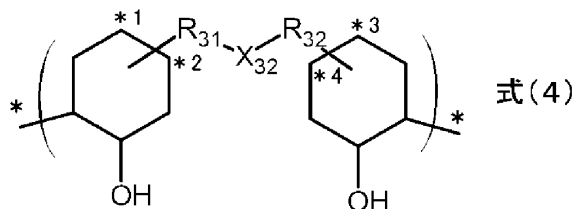
R_{23} 、及び R_{24} における炭素数1～6の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

[0039] 化合物(3)において、式(3-1)で表される繰り返し単位と式(3-2)で表される繰り返し単位との合計は、化合物(3)の80～100質量%が好ましく、90～100質量%がより好ましい。

[0040] [化35]



式(4-1)



式(4-2)

(式(4-1)中、 X_{31} は、式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。 $*$ は結合手を表す。

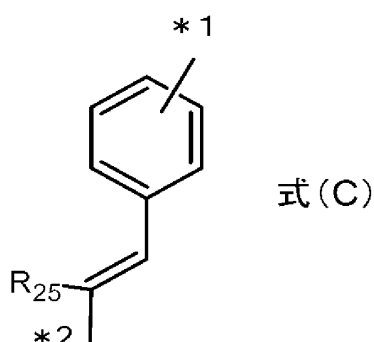
式(4-2)中、 X_{32} は、式(B)で表される基を表す。 R_{31} 、及び R_{32} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 $*$ は結合手を表す。 R_{31} は $*1$ の炭素原子又は $*2$ の炭素原子と結合している。 R_{32} は $*3$ の炭素原子又は $*4$ の炭素原子と結合している。)

[0041] R_{31} 、及び R_{32} における炭素数1～10のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基)などが挙げられる。

[0042] X_{21} 、及び X_{31} における式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数8～30の2価の基としては、例えば、下記式(C)で表される2価の基が挙げられる。

[0043]

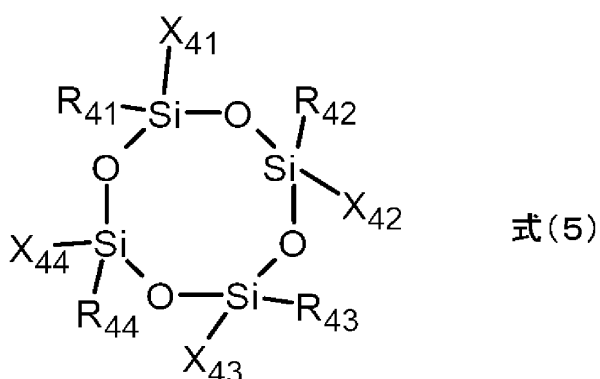
[化36]



(式(C)中、 R_{25} は、水素原子又はシアノ基を表す。 $*1$ 及び $*2$ は結合手を表す。)

[0044] 化合物(4)において、式(4-1)で表される繰り返し単位と式(4-2)で表される繰り返し単位との合計は、化合物(4)の80～100質量%が好ましく、90～100質量%がより好ましい。

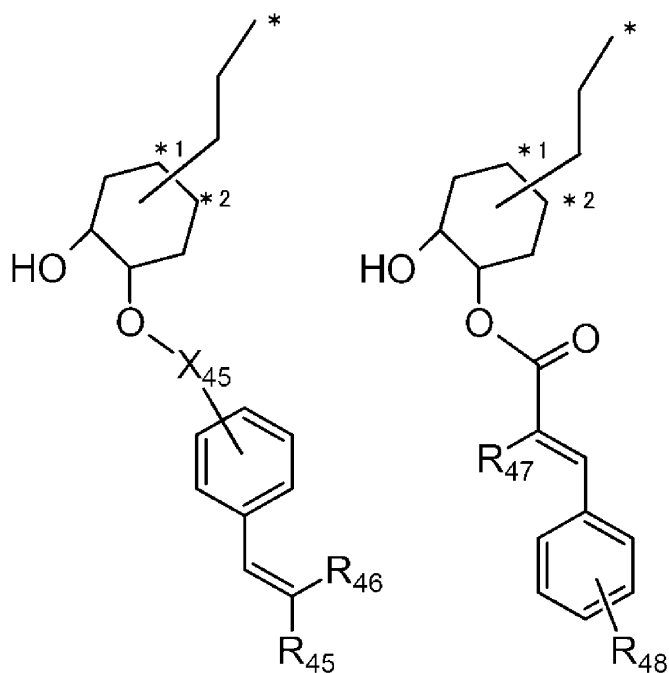
[0045] [化37]



(式(5)中、 $R_{41} \sim R_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。 $X_{41} \sim X_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。ただし、 $X_{41} \sim X_{44}$ の少なくとも一つは、式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。なお、 $X_{41} \sim X_{44}$ の二つ以上が、式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数9～30の1価の基の場合、それらは同一であっても、異なってもよい。)

[0046] 式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基としては、例えば、下記式(D-1)及び(D-2)のいずれかで表される基が挙げられる。

[0047] [化38]



式(D-1)

式(D-2)

(式(D-1)中、 X_{45} は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{45} 及び R_{46} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、式(5)中の S_i との結合手を表す。 S_i と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*1$ の炭素原子又は $*2$ の炭素原子と結合している。)

(式(D-2)中、 R_{47} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{48} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、式(5)中の S_i との結合手を表す。 S_i と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*1$ の炭素原子又は $*2$ の炭素原子と結合している。)

[0048] $R_{41} \sim R_{44}$ 、及び $X_{41} \sim X_{44}$ における炭素数 1～30 の 1 価の基としては、例えば、以下の (i)～(iv) のいずれかで表される 1 価の基が挙げられる。

(i) 炭素数 1～30 の炭化水素基

(ii) エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びエステル結合の少なくとも 1 つが炭化水素基の炭素-炭素結合間に挿入されて構成される炭素数 2～30 の 1 価の炭化水素基

(iii) 炭化水素基中の少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はシアノ基で置換された炭素数 1～30 の 1 価の炭化水素基

(iv) エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びエステル結合の少なくとも 1 つが炭化水素基の炭素-炭素結合間に挿入されて構成され、かつ、炭化水素基中の少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はシアノ基で置換された炭素数 2～30 の 1 価の炭化水素基

なお、「炭素数 1～30 の 1 価の基」における「炭素数 1～30」の炭素には、シアノ基、アミド結合、ウレタン結合及びエステル結合中の炭素は含まれない。

[0049] $R_{41} \sim R_{44}$ における炭素数 1～30 の 1 価の基としては、炭素数 1～6 の炭化水素基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0050] R_{48} における炭素数 1～10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

R_{48} における炭素数 1～10 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

R_{48} における炭素数 1～10 のハロゲン化アルキル基としては、炭素数 1～10 のアルキル基中の少なくとも 1 つの水素原子をハロゲン原子で置換した基が挙げられ、例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオ

ロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基などが挙げられる。

R_{48} における炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシ基中の少なくとも1つの水素原子をハロゲン原子で置換した基が挙げられる。

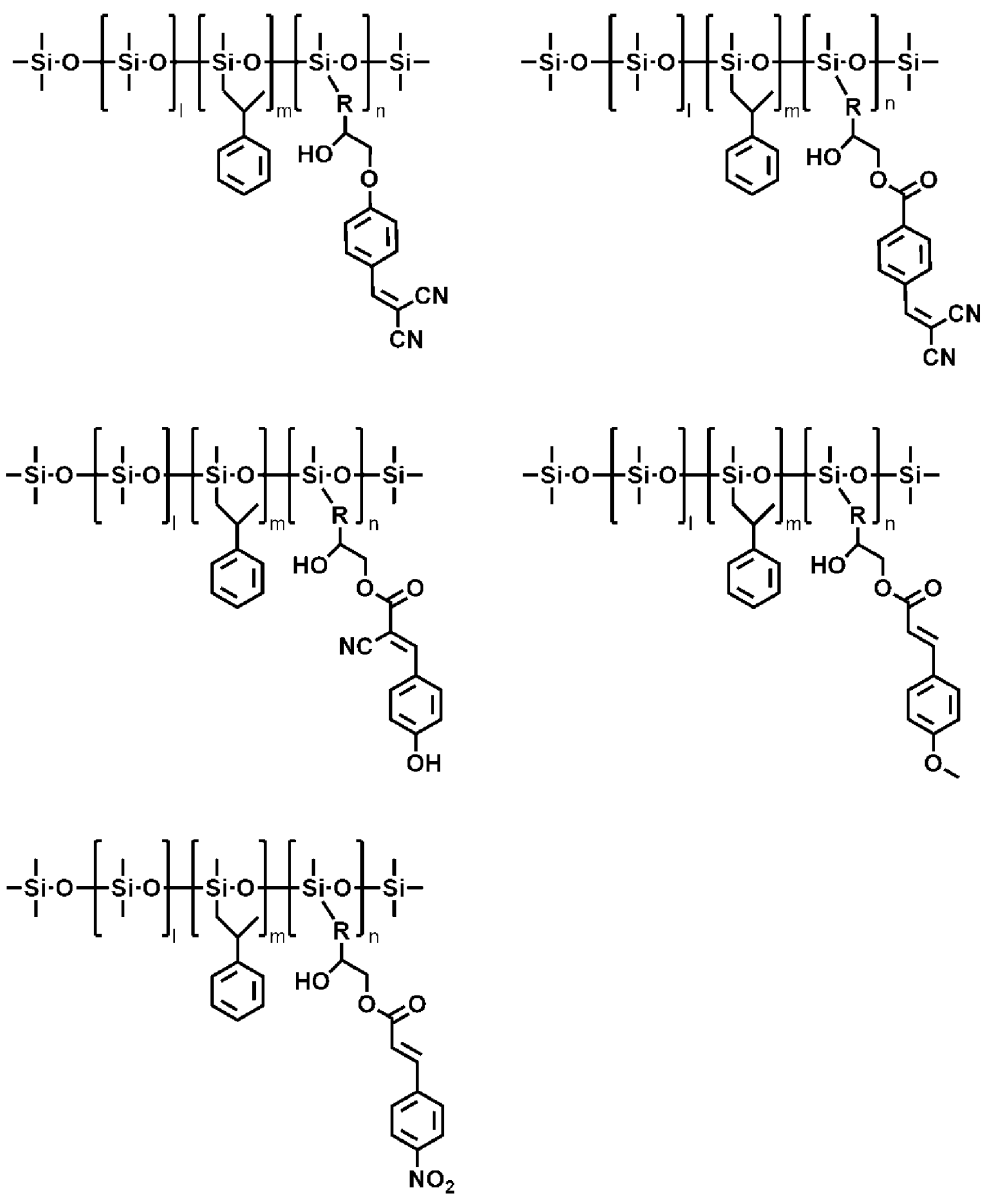
R_{48} におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

式(5)において、 $X_{41} \sim X_{44}$ の二つ若しくは四つが式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数9～30の1価の基であることが好ましい。

[0051] なお、本明細書におけるアルキル基、アルキレン基は、特に限定のない限り、どのような構造であってもよく、例えば、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよいし、環状であってもよい。

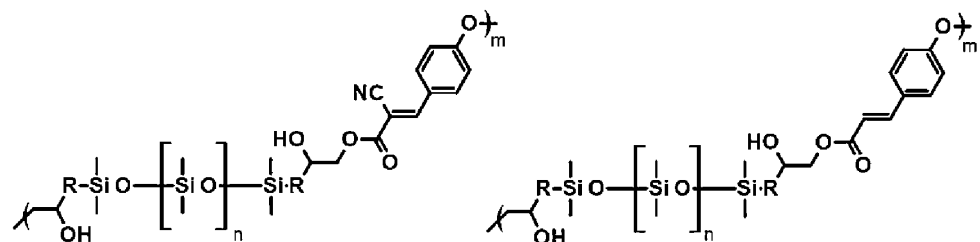
[0052] 以下に特定化合物の一例を示す。

[化39]



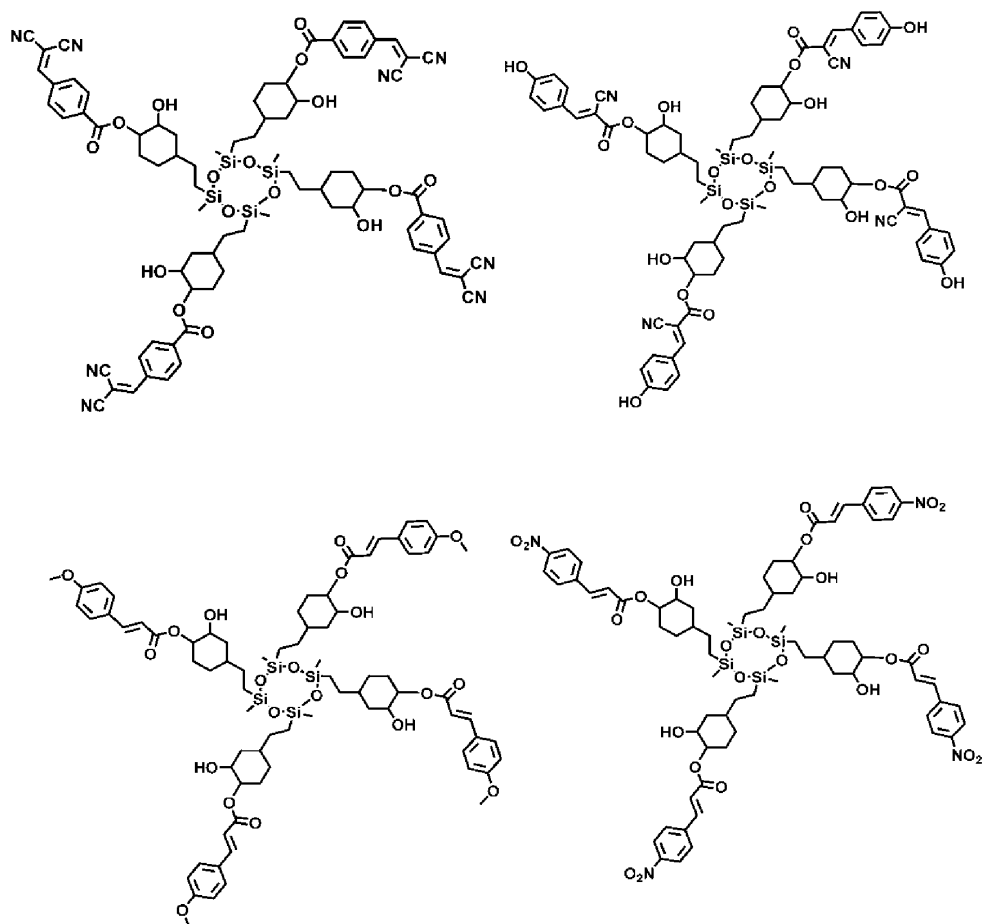
式中、l、m、及びnは、1以上の整数を表す。Rは単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。

[化40]



式中、 m 、及び n は、1 以上の整数を表す。R は単結合又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。

[化41]



[0053] 特定化合物の重量平均分子量としては、特に限定されないが、通常 400

～100,000であり、ポリマーの析出を抑制し保存安定性に優れる剥離剤組成物を再現性よく調製する観点等から、その上限値は、好ましくは50,000,より好ましくは30,000であり、耐熱性に優れる剥離層を与える剥離剤組成物を再現性よく調製する観点等から、その下限値は、好ましくは500、より好ましくは1,000である。

特定化合物の重量平均分子量は、例えば、以下の方法により測定できる。

特定化合物の重量平均分子量は、GPC装置（東ソー（株）製 HLC-8320GPC）及びGPCカラム（Asahipak〔登録商標〕 GF-310HQ、同GF-510HQ、同GF-710HQ）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としジメチルホルムアミド（DMF）を用い、流量（流速）を0.6mL/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。

[0054] 剥離剤組成物に含まれる特定化合物の量は、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、膜構成成分に対して、通常1～100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20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、より一層好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。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。

[0055] 特定化合物は、例えば、エポキシ基及びシロキサン構造を有する化合物と、式（1）で表されるスチリレン構造を有する化合物とを、エポキシ基の開環反応を用いて、直接又は他の化合物を介して結合させることによって得ることができる。

用いることができるエポキシ基及びシロキサン構造を有する化合物としては、例えば、信越化学工業（株）の品番KF-1005、X-22-343、KF-101、KF-1001、X-22-2000、X-22-2046、KF-102、X-22-163、KF-105、X-22-163A、X-22-163B、X-22-163C、KR-470、X-40-2

678などが挙げられる。

[0056] <<<架橋剤>>>

剥離剤組成物は、架橋剤を含んでもよい。架橋剤が含まれることによって、特定化合物同士の架橋が好適に進行し、好適な硬化を実現することが可能となり、その結果、有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によって好適に除去できないが、洗浄剤組成物によって好適に除去できる膜を再現性よく得ることができる。

このような架橋剤の具体例としては、特に限定されるものではないが、典型的には、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ブトキシメチル基等のアルコキシメチル基等の架橋形成基を分子内に有する、フェノール系架橋剤、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、チオ尿素系架橋剤等が挙げられ、これらは低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

剥離剤組成物が含む架橋剤は、通常、2個以上の架橋形成基を有するが、より好適な硬化を再現性よく実現する観点から、架橋剤である化合物に含まれる架橋形成基の数は、好ましくは2～10、より好ましくは2～6である。

剥離剤組成物が含む架橋剤は、より高い耐熱性を実現する観点からは、好ましくは分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有し、そのような架橋剤の典型例としては、これに限定されるものではないが、フェノール系架橋剤が挙げられる。

[0057] 架橋形成基を有するフェノール系架橋剤とは、芳香族環に結合した架橋形成基を有し、かつ、フェノール性水酸基及びフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基の少なくとも一方を有する化合物であり、このようなフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基としては、メトキシ基、ブトキシ基等が挙げられるが、これらに限定されない。

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

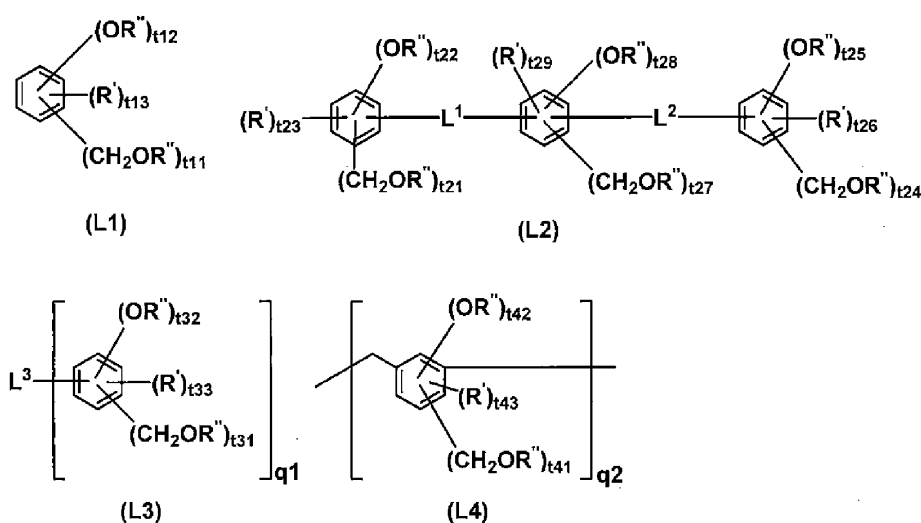
の縮環型芳香族環であってもよい。

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

架橋形成基やフェノール性水酸基及びフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香族環は、メチル基、エチル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基等の炭化水素基、フッ素原子等のハロゲン原子等で更に置換されていてもよい。

[0058] 例えば、架橋形成基を有するフェノール系架橋剤の具体例としては、式（L1）～（L4）のいずれかで表される化合物が挙げられる。

[化42]



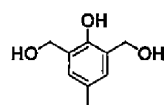
[0059] 各式中、各 R' は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各 R'' は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン-2, 2-ジイル基を表し、 L^3 は、 q_1 に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン-2, 2-ジイル基、メタントリイル基又はエタン-1, 1, 1-トリイル基を表し、 t_{11} 、 t_{12} 及び t_{13} は、 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 1

$\leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 、及び $t_{11} + t_{12} + t_{13} \leq 6$ を満たす整数であり、 t_{21} 、 t_{22} 及び t_{23} は、 $2 \leq t_{21} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{22} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{23} \leq 2$ 、及び $t_{21} + t_{22} + t_{23} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{24} 、 t_{25} 及び t_{26} は、 $2 \leq t_{24} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{25} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{26} \leq 2$ 、及び $t_{24} + t_{25} + t_{26} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{27} 、 t_{28} 及び t_{29} は、 $0 \leq t_{27} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{28} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{29} \leq 4$ 、及び $t_{27} + t_{28} + t_{29} \leq 4$ を満たす整数であり、 t_{31} 、 t_{32} 及び t_{33} は、 $2 \leq t_{31} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{32} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{33} \leq 2$ 、及び $t_{31} + t_{32} + t_{33} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{41} 、 t_{42} 及び t_{43} は、 $2 \leq t_{41} \leq 3$ 、 $1 \leq t_{42} \leq 2$ 、 $0 \leq t_{43} \leq 1$ 、及び $t_{41} + t_{42} + t_{43} \leq 4$ を満たす整数であり、 q_1 は、2 又は 3 であり、 q_2 は、繰り返し数を表し、0 以上の整数であり、アリーール基及びアルキル基の具体例としては、下記の具体例と同じものが挙げられるが、アリーール基としてはフェニル基が好ましく、アルキル基としては、メチル基、 t -ブチル基が好ましい。

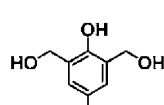
[0060] 以下、式 (L1) ~ (L4) で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業（株）や本州化学工業（株）の製品として入手することもできる。

[0061]

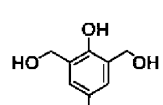
[化43]



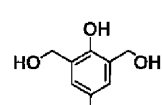
(L1)



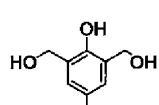
(L2)



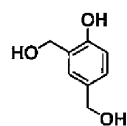
(L3)



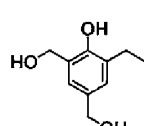
(L4)



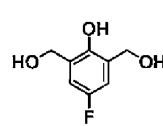
(L5)



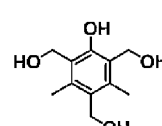
(L6)



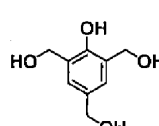
(L7)



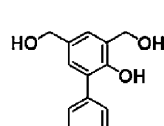
(L8)



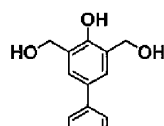
(L9)



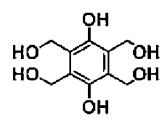
(L10)



(L11)

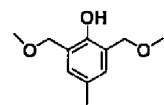


(L12)

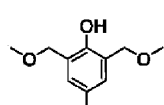


(L13)

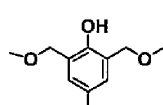
[0062] [化44]



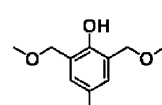
(L1M)



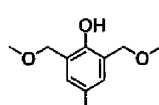
(L2M)



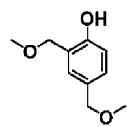
(L3M)



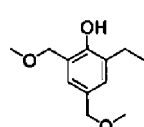
(L4M)



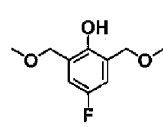
(L5M)



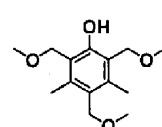
(L6M)



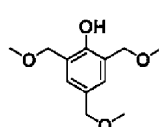
(L7M)



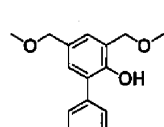
(L8M)



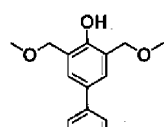
(L9M)



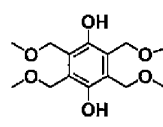
(L10M)



(L11M)



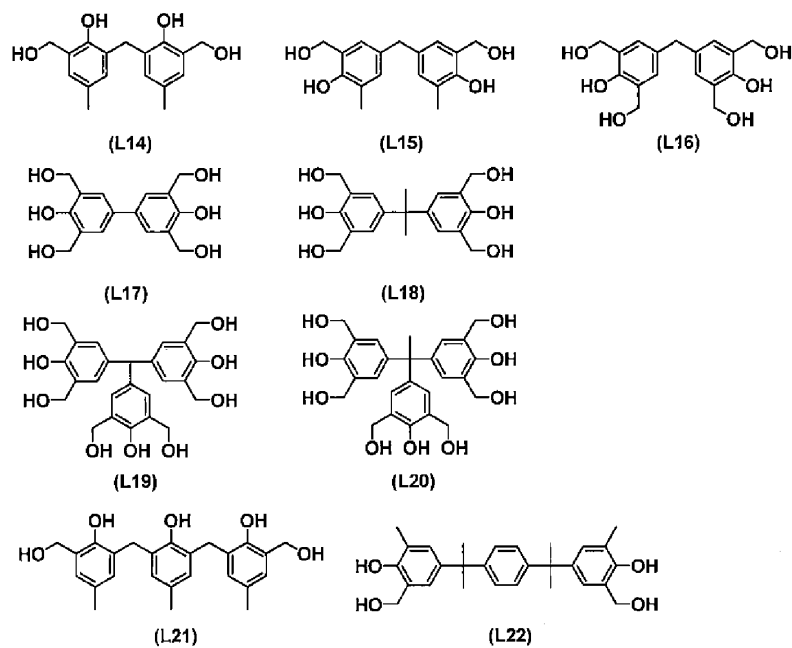
(L12M)



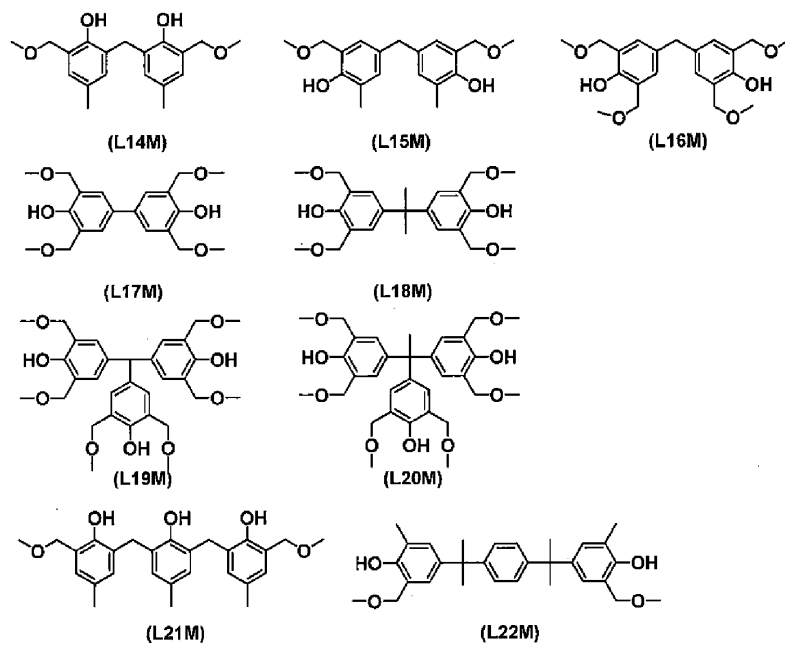
(L13M)

[0063]

[化45]



[0064] [化46]



[0065] 架橋形成基を有するメラミン系架橋剤とは、そのトリアジン環に結合する

アミノ基の水素原子の少なくとも1つが架橋形成基で置換された、メラミン誘導体、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン誘導体又は2-アミノ-1, 3, 5-トリアジン誘導体であり、当該トリアジン環は、フェニル基等のアリール基等の置換基を更に有していてもよい。

架橋形成基を有するメラミン系架橋剤の具体例としては、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサキス(メトキシメチル)メラミン、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサキス(ブトキシメチル)メラミン等のモノ、ビス、トリス、テトラキス、ペンタキス又はヘキサキスアルコキシメチルメラミン、N, N, N', N'-テトラキス(メトキシメチル)ベンゾグアナミン、N, N, N', N'-テトラキス(ブトキシメチル)ベンゾグアナミン等のモノ、ビス、トリス又はテトラキスアルコキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0066] 架橋形成基を有する尿素系架橋剤とは、尿素結合含有化合物の誘導体であって、尿素結合を構成するNH基の水素原子の少なくとも1つが架橋形成基で置換された構造を有するものである。

架橋形成基を有する尿素系架橋剤の具体例としては、1, 3, 4, 6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル等のモノ、ビス、トリス又はテトラキスアルコキシメチルグリコールウリル、1, 3-ビス(メトキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(メトキシメチル)尿素等のモノ、ビス、トリス又はテトラキスアルコキシメチル尿素等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0067] 架橋形成基を有するチオ尿素系架橋剤とは、チオ尿素結合含有化合物の誘導体であって、チオ尿素結合を構成するNH基の水素原子の少なくとも1つが架橋形成基で置換された構造を有するものである。

架橋形成基を有するチオ尿素系架橋剤の具体例としては、1, 3-ビス(メトキシメチル)チオ尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(メトキシメチル)チオ尿素等のモノ、ビス、トリス又はテトラキスアルコキシメチルチオ尿素等

が挙げられるが、これらに限定されない。

[0068] 剥離剤組成物に含まれる架橋剤の量は、採用する塗布方法、所望の膜厚等に応じて異なるため一概に規定できないが、特定化合物に対して、通常0.01～50質量%であり、好適な硬化を実現し、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0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、より一層好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、より一層好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

[0069] <<<酸発生剤、及び酸>>>

架橋反応の促進等を目的として、剥離剤組成物は、酸発生剤や酸を含んでもよい。但し、有機溶媒、酸、半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によって好適に除去できないが、洗浄剤組成物によって好適に除去できるという特徴を有する、剥離層として好適な膜を再現性よく得るという観点からは、通常、剥離剤組成物は、酸発生剤や酸を含まない。

[0070] 酸発生剤としては、例えば、熱酸発生剤と光酸発生剤が挙げられる。

熱酸発生剤は、熱により酸を発生する限り特に限定されるものではなく、その具体例としては、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、K-PURE〔登録商標〕CXC-1612、同CXC-1614、同TAG-2172、同TAG-2179、同TAG-2678、同TAG2689、同TAG2700（King Industries社製）、及びSI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150（三新化学工業（株）製）その他有機スルホン酸アルキルエステル等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0071] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

- [0072] オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0073] スルホニイミド化合物の具体例としては、N-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0074] ジスルホニルジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0075] 酸の具体例としては、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸（ピリジニウムパラトルエンスルホナート）、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、ピリジニウムフェノールスルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-フェノールスルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸等のアリールスル

ホン酸やピリジニウム塩等やその塩、サリチル酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等のアリールカルボン酸やその塩、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸等の鎖状又は環状アルキルスルホン酸やその塩、クエン酸等の鎖状又は環状アルキルカルボン酸やその塩等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0076] 剥離剤組成物に含まれる酸発生剤及び酸の量は、ともに用いる架橋剤の種類、膜を形成する際の加熱温度等に応じて異なるため一概に規定できないが、膜構成成分に対して、通常0.01～5質量%である。

[0077] <<<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コポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトツプEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-30、R-30N（DIC（株）製、商品名）、フロラードFC430、F

C431（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。

[0078] <<<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、前述の特定化合物、架橋剤等の膜構成成分を良好に溶解できる高極性溶媒を用いることができ、必要に応じて、粘度、表面張力等の調整等を目的に、低極性溶媒を用いてもよい。なお、本発明において、低極性溶媒とは周波数100kHzでの比誘電率が7未満のものを、高極性溶媒とは周波数100kHzでの比誘電率が7以上のものと定義する。溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体の99質量%以下であり、好ましくは、組成物全体に対して70～99質量%、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、組成物全体に対して1～30質量%である。

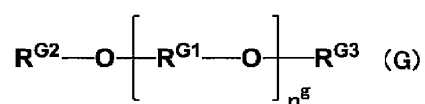
[0082] 剥離剤組成物の粘度及び表面張力は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで適宜調整される。

[0083] 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。

[0084] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式（G）で表される。

[化47]



[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～8のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、ターシャリーブチル基、 n -ペンチル基、1-メチル- n -ブチル基、2-メチル- n -ブチル基、3-メチル- n -ブチ

ル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、n-ヘキシル、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 剥離剤組成物は、例えば、前述の特定化合物と、溶媒と、必要に応じて架橋剤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剥離剤組成物を製造できる方法の一例としては、前述の特定化合物と、架橋剤を一度に溶媒に溶解させる方法や、前述の特定化合物及び架橋剤の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に別途溶解させ、得られた各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、この際、前述の特定化合物の溶液として、前述の特定化合物の合成で得られた反応液をそのまま又は濃縮若しくは希釈して用いることもできる。また、剥離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、剥離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。

[0093] 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 μ m

m $\sim$ 100 μ mであり、ある態様においては10 nm $\sim$ 1 μ mであり、その他の態様においては50 nm $\sim$ 500 nmである。

[0094] 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。

また、前述した特定化合物も、本発明の対象である。前述した特定化合物は、前述した剥離剤組成物に好適に用いることができるが、その用途はこれに限定されない。

[0095] 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剥が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、有機溶媒、酸、半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によって好適に除去できないが、光を照射した後であっても、洗浄剤組成物によって好適に除去できることである。このような特異的で、選択的な除去性は、本発明の剥離剤組成物が含む特定化合物が寄与しており、特定化合物は、剥離層の洗浄剤組成物に対する溶解性向上剤或いは除去性向上剤として機能し得、また、剥離層の有機溶媒、酸又は半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）に対する溶解性低下剤或いは除去性低下剤として機能し得る。

[0096] 上述の通り、本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層は、有機溶媒、酸、半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によって好適に除去できないことが好ましい。

このような有機溶媒の具体例としては、典型的には、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、イソドデカン等の直

鎖状又は分岐鎖状脂肪族飽和炭化水素等の直鎖状又は分岐鎖状脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、イソプロピルシクロヘキサン、p-メンタン等の環状脂肪族飽和炭化水素、リモネン等の環状脂肪族不飽和炭化水素等の環状脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、クメン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、p-シメン等の芳香族炭化水素；MIBK（メチルイソブチルケトン）、エチルメチルケトン、アセトン、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等のジアルキルケトン、シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン等の脂肪族飽和炭化水素ケトン、イソホロン等のアルケニルケトン等の脂肪族不飽和炭化水素ケトン等の脂肪族炭化水素ケトン；ジエチルエーテル、ジ（n-プロピル）エーテル、ジ（n-ブチル）エーテル、ジ（n-ペンチル）エーテル等のジアルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状アルキルエーテル等の脂肪族炭化水素エーテル；ジエチルスルフィド、ジ（n-プロピル）スルフィド、ジ（n-ブチル）スルフィド等のジアルキルスルフィド等の脂肪族炭化水素スルフィド；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；アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、プロパノール等の直鎖状又は分岐鎖状アルキルモノアルコール、シクロヘキサノール等の環状アルキルモノアルコール等のアルキルモノアルコール、ジアセトンアルコール、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アルキルモノアルコール以外のモノアルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタン

ジオール、1, 5-ペンタンジオール等のグリコール；エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル（プロピルカルビトール）、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルカルビトール、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリ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、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールモノアリールエーテル等のグリコールモノ炭化水素エーテル；2-フェノキシエタノール等のグリコールモノアリールエーテル等のグリコールモノエーテル；エチレングリコールジブチルエーテル、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ジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、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、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル等のグリコールジエーテル；ジ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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート；酢酸ブチル、酢酸ペンチル等のエステル等が挙げられる。

[0097] このような酸としては、りん酸、塩酸、過塩素酸、硝酸、硫酸等の鉱酸やその塩、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸（ピリジニウムパラトルエンスルホネート）、ピリジニウムフェノールスルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-フェノールスルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸等のアリールスルホン酸やピリジニウム塩等のその塩、サリチル酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等のアリールカルボン酸やその塩、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸等の鎖状又は環状アルキルスルホン酸やその塩、クエン酸等の鎖状又は環状アルキルカルボン酸やその塩等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0098] このようなアルカリ現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化第四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液等のアルカリ性水溶液等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0099] 本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層が、有機溶媒、酸又は半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によって好適に除去されない特性は、次の方法で評価することができる。

すなわち、4 cm角のシリコンウエハー上に形成された厚さ200 nmの膜を、シリコンウエハーごと7 mLの評価用液体に浸漬し、浸漬前後の膜厚を比較した場合における浸漬前の膜厚に対する浸漬後の膜厚の膜減少率（％）で評価することができる。

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層は、このような方法に従って、有機溶媒、酸又は半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）に浸漬した後であっても、通常10％以下であり、好ましい態様においては6％以下、より好ましい態様においては5％以下、より一層好ましい態様においては4％以下、更に好ましい態様においては3％以下、

更に一層好ましい態様においては2%以下、更により一層好ましい態様においては1%以下、最も好ましい態様においては0%という低い膜減少率を示す。なお、膜減少率は、下記式によって算出できる。

$$\text{膜減少率 (\%)} = [1 - \{ \text{浸漬後の膜厚 (nm)} / \text{浸漬前の膜厚 (nm)} \}] \times 100$$

[0100] なお、上記式によれば、例えば膜が膨潤し膜厚が増加する場合、浸漬後の膜厚が浸漬前の膜厚よりも増えることとなるため、膜減少率は負の値になるが、上記式は、そのような場合を否定し、本発明から除外するものではない。

[0101] <<<洗浄剤組成物>>>

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層は、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、塩と、溶媒を含む。

洗浄剤組成物の好適な一例としては、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物が挙げられる。

第四級アンモニウム塩は、第四級アンモニウムカチオンと、アニオンとから構成されるものであって、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されるものではない。

このような第四級アンモニウムカチオンとしては、典型的には、テトラ（炭化水素）アンモニウムカチオンが挙げられる。一方、それと対を成すアニオンとしては、水酸化物イオン（OH⁻）；フッ素イオン（F⁻）、塩素イオン（Cl⁻）、臭素イオン（Br⁻）、ヨウ素イオン（I⁻）等のハロゲンイオン；テトラフルオロホウ酸イオン（BF₄⁻）；ヘキサフルオロリン酸イオン（PF₆⁻）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0102] 本発明においては、第四級アンモニウム塩は、好ましくは含ハロゲン第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは含フッ素第四級アンモニウム塩である。

第四級アンモニウム塩中、ハロゲン原子は、カチオンに含まれていても、

アニオンに含まれていてもよいが、好ましくはアニオンに含まれる。

[0103] 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。

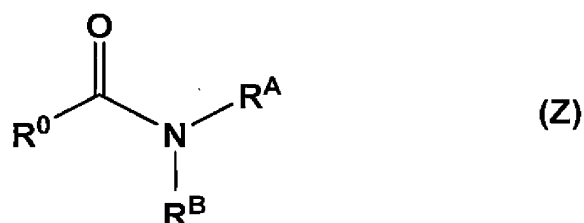
[0104] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0105] 本発明で用いる洗浄剤組成物が含む溶媒は、この種の用途に用いられ、かつ第四級アンモニウム塩等の塩を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、優れた洗浄性を有する洗浄剤組成物を再現性よく得る観点、第四級アンモニウム塩等の塩を良好に溶解させて、均一性に優れる洗浄剤組成物を得る観点等から、好ましくは、本発明で用いる洗浄剤組成物は、1種又は2種以上のアミド系溶媒を含む。

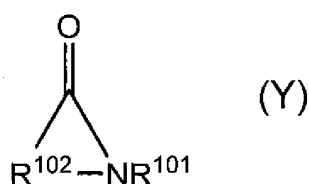
[0106] アミド系溶媒の好適な一例としては、式（Z）で表される酸アミド誘導体が挙げられる。

[化48]



- [0107] 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。
- [0108] 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。
- [0109] 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。
- [0110] 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49]



[0111] 式 (Y) において、 R^{101} は水素原子又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、 R^{102} は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を表す。炭素数 1 ～ 6 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられ、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0112] 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る。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。

[0113] 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。

[0114] 本発明で用いる洗浄剤組成物は、上述のアミド化合物とは異なる、1 種又は 2 種以上のその他の有機溶媒を含んでもよい。

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

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

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

なお、本発明で用いる洗浄剤組成物は、溶媒として、水を含んでもよいが、基板の腐食等を回避する観点等から、通常、有機溶媒のみが、溶媒として意図して用いられる。なお、この場合において、塩の水和水や、有機溶媒に含まれる微量含まれる水が、洗浄剤組成物に含まれてしまうことまでもが、否定される訳ではない。本発明で用いる洗浄剤組成物の含水量は、通常 5 質量%以下である。

[0115] 本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層が、洗浄剤組成物によって好適に除去される特性は、上述の方法に準じて、膜減少率(%)で同様に評価することができる。

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離層は、上述の方法に従って、洗浄剤組成物に浸漬した後に、通常 90%以上、好ましい態様においては 94%以上、より好ましい態様においては 95%以上、より一層好ましい態様においては 96%以上、更に好ましい態様においては 97%以上、更に一層好ましい態様においては 98%以上、更により一層好ましい態様においては 99%以上、最も好ましい態様においては 100%という高い膜減少率を示す。

[0116] <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。

[0117] 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。

[0118] <<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

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。

[0119] 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。

[0120] ＜＜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。

[0121] $R^1 \sim R^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、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。

[0122] $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ の少なくとも1つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0123] $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表すが、 $R^{1''} \sim R^{6''}$ の少なくとも1つは、水素原子である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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、シシクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シシクロプロピル基、2-メチル-シシクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シシクロブチル基、2-メチル-シシクロブチル基、3-メチル-シシクロブチル基、1, 2-ジメチル-シシクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シシクロプロピル基、1-エチル-シシクロプロピル基、2-エチル-シシクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シシクロペンチル基、2-メチル-シシクロペンチル基、3-メチル-シシクロペンチル基、1-エチル-シシクロブチル基、2-エチル-シシクロブチル基、3-エチル-シシクロブチル基、1, 2-ジメチル-シシクロブチル基、1, 3-ジメチル-シシクロブチル基、2, 2-ジメチル-シシクロブチル基、2, 3-ジメチル-シシクロブチル基、2, 4-ジメチル-シシクロブチル基、3, 3-ジメチル-シシクロブチル基、1-n-プロピル-シシクロプロピル基、2-n-プロピル-シシクロプロピル基、1-i-プロピル-シシクロプロピル基、2-i-プロピル-シシクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シシクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シシクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シシクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シシクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シシクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シシクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シシクロプロピル基等のシシクロアルキル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル

基、ビスクロヘプチル基、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。

[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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。

- [0131] 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。
- [0132] また、ポリオルガノシロキサン(a 1') に包含されるポリオルガノシロキサンが2種以上含まれる場合、(Q' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(T' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(Q' 単位とT' 単位とM' 単位)と(T' 単位とM' 単位)との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。
- [0133] ポリオルガノシロキサン(a 2') は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(a 2') としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0134] 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。
- [0135] 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。
- [0136] 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。

[0137] 成分(A)が(a1)と(a2)とを含む場合、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン(a1)に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン(a2)に含まれるSi-H結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0:0.5～1.0:0.66の範囲である。

[0138] 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(特定化合物を除く)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 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

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

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

[0143] ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A3）を含んでもよい。

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

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

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 成分（B）である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、成分（A）のポリ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。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 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。

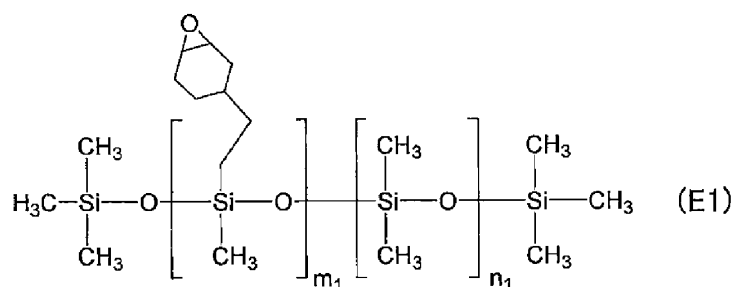
本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D¹⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0150] 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、接着剤中での析出抑制の観点から、好ましくは 100,000 以下である。

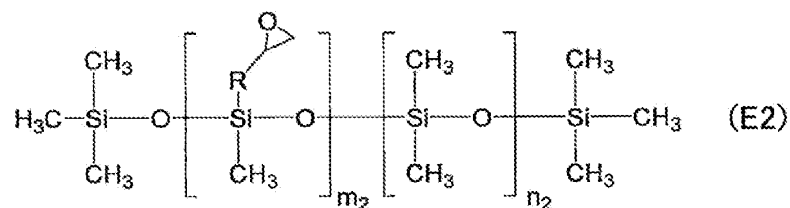
[0151] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン具体例としては、式 (E1)～(E3) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0152] [化50]



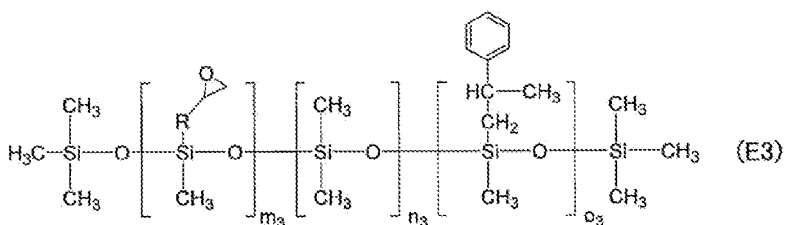
(m_1 及び n_1 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0153] [化51]



(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。)

[0154] [化52]



(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。)

[0155] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位) を含むもの、好ましくは $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

[0156] 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。

[0157] 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。

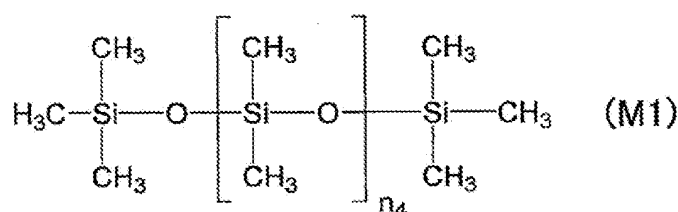
[0158] 本発明のある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位と Q 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位と M 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位と T 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位と Q 単位と M 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位と M 単位と T 単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位と Q 単位と M 単位と T 単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] [化53]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0162] 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、 $R^{31}R^{32}\text{SiO}_{2/2}$ 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。

[0163] 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。

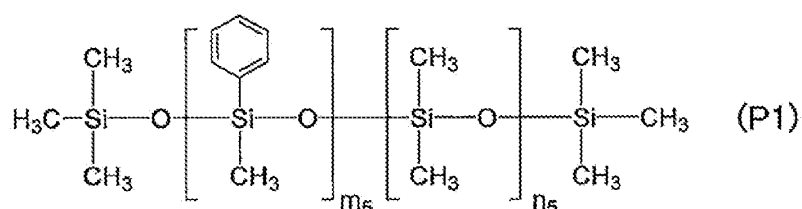
[0164] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位(D^{30} 単位)を含むものであるが、 D^{30} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0165] 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。

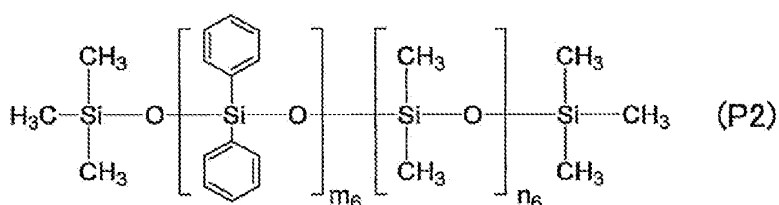
[0166] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（P1）又は（P2）で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0167] [化54]



（ m_5 及び n_5 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0168] [化55]



（ 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。）

[0169] 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)、MO MENT I V E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。

[0170] 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。

[0171] 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。

[0172] 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であるとよい。

[0173] <<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、アリア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。

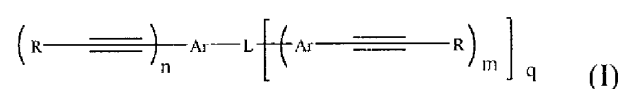
第二の実施態様の接着剤組成物について、以下さらに詳しく説明する。

[0174] 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、アリア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、アリア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ア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、 $99:1\sim1:99$ 、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。

[0175] 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：

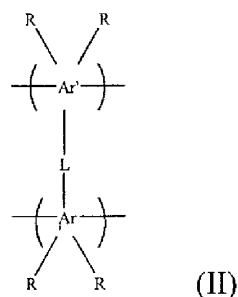
[0176] [化56]



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）。

[0177] 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：

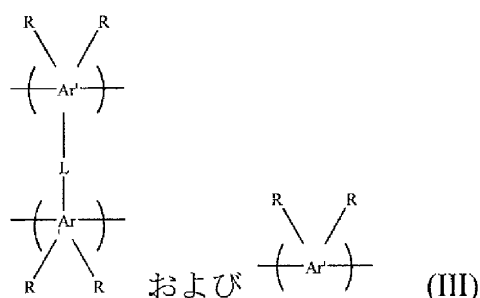
[0178] [化57]



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：

[0179] [化58]



式中、 Ar' 及び R は前記で定義される通りである。

[0180] 例示的なポリアリーレンとしては、 $\text{Ar}-\text{L}-\text{Ar}$ が：ビフェニル；2，2-ジフェニルプロパン；9，9'-ジフェニルフルオレン；2，2-ジフェニルヘキサフルオロプロパン；ジフェニルスルフィド；オキシジフェニレン；ジフェニルエーテル；ビス（フェニレン）ジフェニルシラン；ビス（フェニレン）ホスフィンオキシド；ビス（フェニレン）ベンゼン；ビス（フェニレン）ナフタレン；ビス（フェニレン）アントラセン；チオジフェニレン；1，1，1-トリフェニレンエタン；1，3，5-トリフェニレンベンゼン；1，3，5-（2-フェニレン-2-プロピル）ベンゼン；1，1，1-トリフェニレンメタン；1，1，2，2-テトラフェニレン-1，2-ジフェニルエタン；ビス（1，1-ジフェニレンエチル）ベンゼン；2，2'-ジフェニレン-1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロプロパン；1，1-ジフェニレン-1-フェニルエタン；ナフタレン；アントラセン；又はビス（フェニレン）ナフタセン；より好ましくはビフェニレン；ナフチレン； $p, p' - (2, 2\text{-ジフェニレンプロパン})$ （又は $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ ）； $p, p' - (2, 2\text{-ジフェニレン-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン})$ 及び $(-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 -)$ 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。

[0181] ポリアリーレン前駆体モノマーは、当分野において公知の種々の方法、例えば（a）溶媒中、ポリフェノール（好ましくはビスフェノール）を選択的にハロゲン化、好ましくは臭素化する工程（ここでは各フェノール性環が、フェノール性ヒドロキシル基に対してオルトの2つの位置のうち1つにおいて1つのハロゲンでハロゲン化されている）、（b）得られたポリ（オルト-ハロフェノール）上のフェノール性ヒドロキシルを、好ましくは溶媒中で、末端エチニル化合物と反応性であり、それらによって置き換えられるスルホネートエステルのような脱離基（例えば、トリフルオロメタンスルホ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の工程（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。

[0182] 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。

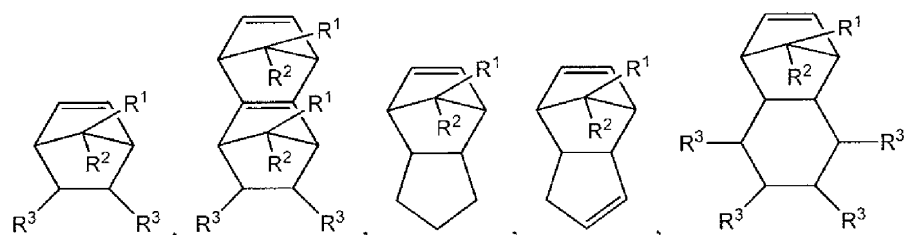
[0183] 本発明に使用するのに特に好適なポリアリーレンとしては、S i L K (商標) 半導体誘電体 (マサチューセッツ州マルボロのダウエレクトロニックマテリアルズから入手可能) として販売されるものが挙げられる。他の特に好適なポリアリーレンとしては、国際公開第00/31183号、同第98/11149号、同第97/10193号、同第91/09081号、欧州特許出願公開第755957号、及び米国特許第5,115,082号; 同第5,155,175号; 同第5,179,188号; 同第5,874,516号; 及び同第6,093,636号に開示されるものが挙げられる。

[0184] 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。

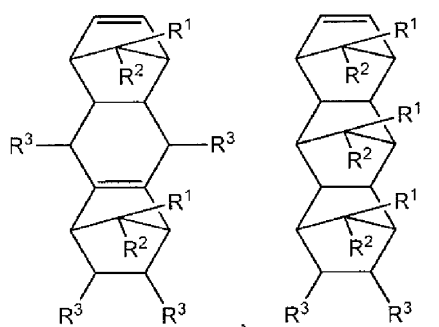
[0185] 好ましいポリ (環状オレフィン) は、環状オレフィン及び非環状オレフィンの反復モノマー、又は環状オレフィンに基づく開環ポリマーを含んでなる。本発明に使用するのに好適な環状オレフィン、ノルボルネン系オレフィン、テトラシクロドデセン系オレフィン、ジシクロペンタジエン系オレフィン、D i e l s - A l d e r ポリマー、例えばフラン及びマレイミドから誘導されるもの、及びこれらの誘導体から選択される。誘導体としては、アルキル (好ましくはC₁-C₂₀アルキル、より好ましくはC₁-C₁₀アルキル)、アルキリデン (好ましくはC₁-C₂₀アルキリデン、より好ましくはC₁-C₁₀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、

[0186] [化59]



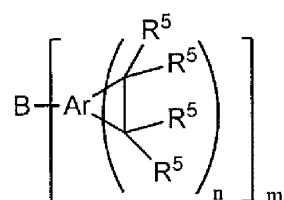
[0187] [化60]



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。

- [0188] 好ましい非環状オレフィンは、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。
- [0189] 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-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。
- [0190] 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：

[0191] [化61]

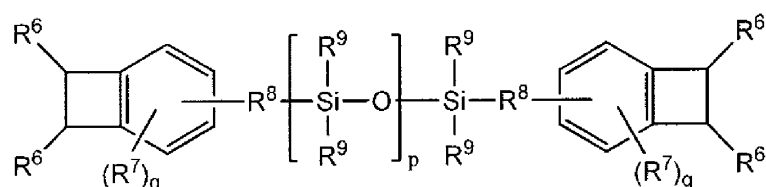


式中、Bはn価の連結基であり；A rは多価アリール基であり、シクロブテン環の炭素原子は、A rの同じ芳香族環上の隣の炭素原子に結合し；mは1以上の整数であり；nは1以上の整数であり；並びに、R⁵は、一価の基である。好ましくは多価アリール基A rは、1～3個の芳香族炭素環式又はヘテロ芳香族環で構成されてもよい。アリール基は単一芳香族環、より好ましくはフェニル環を含むのが好ましい。アリール基は、場合により、(C₁–C₆)アルキル、トリ(C₁–C₆)アルキルシリル、(C₁–C₆)アルコキシ及びハロから選択される1～3個の基、好ましくは(C₁–C₆)アルキル、トリ(C₁–C₃)アルキルシリル、(C₁–C₃)アルコキシ及びクロロの1つ以上、より好ましくは(C₁–C₃)アルキル、トリ(C₁–C₃)アルキルシリル及び(C₁–C₃)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=1～4が好ましく、より好ましくはm=2～4、さらにより好ましくはm=2である。好ましくはR⁵は、H及び(C₁–C₆)アルキル、より好ましくはH及び(C₁–C₃)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(R¹⁰)=CR¹¹]_xZを有し、ここでR¹⁰及びR¹¹は、独立に、水素、(C₁–C₆)アルキル、及びアリールから選択され；Zは、水素、(C₁–C₆)アルキル、アリール、シロキサニル、–CO₂R¹²から選択され；各R¹²は、独立に、H、(C₁–C₆)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、R¹⁰及びR¹¹は、独立に、H、(C₁–C₃)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(C₁–C₃)アルキル

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。

[0192] 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：

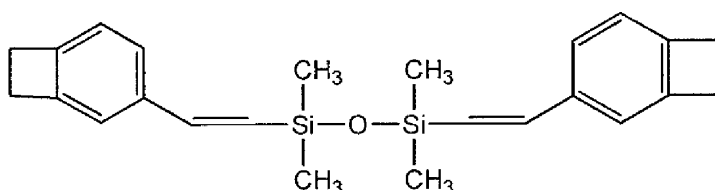
[0193] [化62]



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 ~ 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。

[0194] [化63]



[0195] 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WO 94/25903号に記載されるものによって調製されてもよい。好適なアリールシクロブテンオリゴマーはまた、ダウエレクトロニックマテリアルズから入手可能なCYCLOTENE（商標）ブランドの下で市販されている。アリールシクロブテンオリゴマーは、そのまま使用されてもよく、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。

[0196] 硬化されうるビニル芳香族オリゴマーが本発明で硬化性接着剤材料として使用されうる。こうしたビニル芳香族オリゴマーは、通常、1種以上の反応性エチレン性不飽和モノマーとビニル芳香族モノマーとのオリゴマーである。好ましくはビニル芳香族モノマーは、1つのビニル基を含有する。好適なビニル芳香族モノマーは、非置換ビニル芳香族モノマー、及び置換されたビニル芳香族モノマーであって、ここでは1つ以上の水素は、($C_1 - C_6$)アルキル、($C_1 - C_6$)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 d e r 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。

[0197] 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：コモナーのモル比は、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コモナ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。

[0198] 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、例えばスピンコーティング、又は有機溶媒を除去するために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、例えばスピン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。

[0199] 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、 $(C_1 - C_6)$ アルコキシ、 $(C_6 - C_{10})$ アリールオキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、 $(C_1 - C_6)$ アルコキシカルボニル、メルカプト、 $(C_1 - C_6)$ アルキルチオ、アミノ、 $(C_1 - C_6)$ アルキルアミノ、及びジ $(C_1 - C_6)$ アルキルアミノから選択され、より好ましくは $(C_1 - C_6)$ アルコキシ、 $(C_6 - C_{10})$ アリールオキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、及び $(C_1 - C_6)$ アルコキシカルボニルから選択され、さらにより好ましくは $(C_1 - C_6)$ アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシレート、及び $(C_1 - C_6)$ アルコ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。

[0200] 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。

[0201] 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返し単位、又は2種以上の異なるアルキレンオキシド繰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。

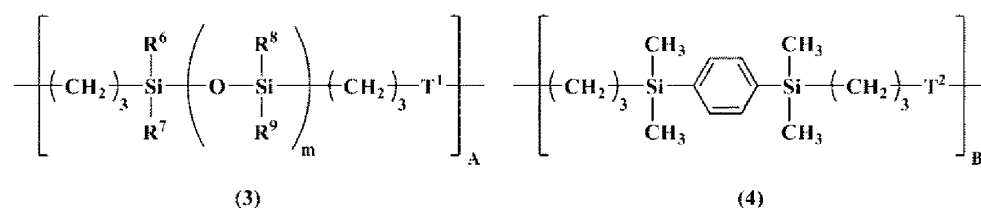
[0202] <<第三の実施態様>>

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 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。

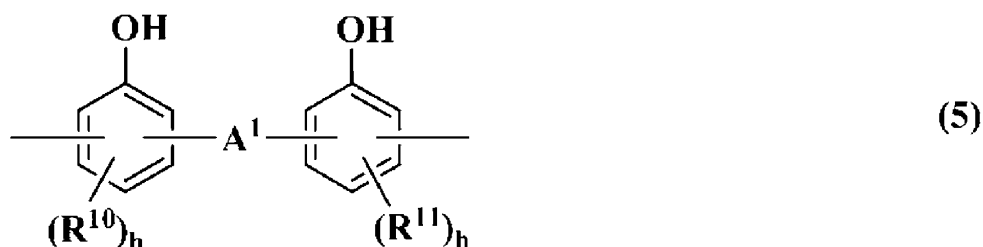
[0203] [化64]



[式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立に、炭素数 1~8 の 1 価炭化水素基を表す。また、 m は 1~100 の整数を表す。 A 及び B は、 $0 < A < 1$ 、 $0 < B < 1$ 、かつ $A + B = 1$ を満たす正数である。 T^1 及び T^2 は、下記式 (5)

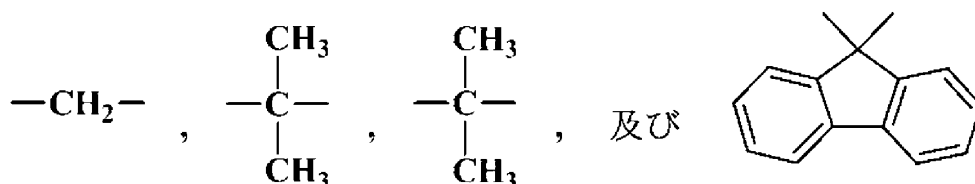
で表される 2 価の有機基である。

[0204] [化65]



(式中、A¹は、単結合、又は下記式

[0205] [化66]



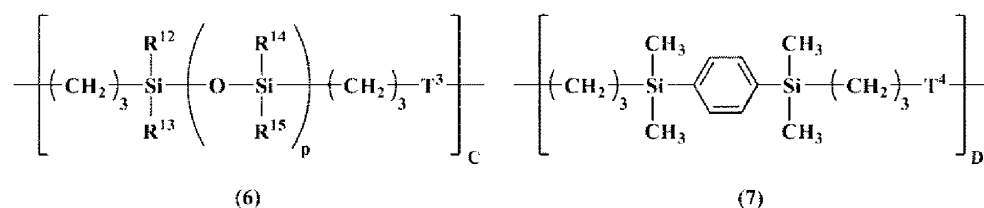
で表される基から選ばれる 2 価の有機基である。R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立に、炭素数 1～4 のアルキル基又はアルコキシ基である。h は、それぞれ独立に、0、1 又は 2 である。)]

[0206] R⁶～R⁹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 を満たすことがより好ましい。

[0207] 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。

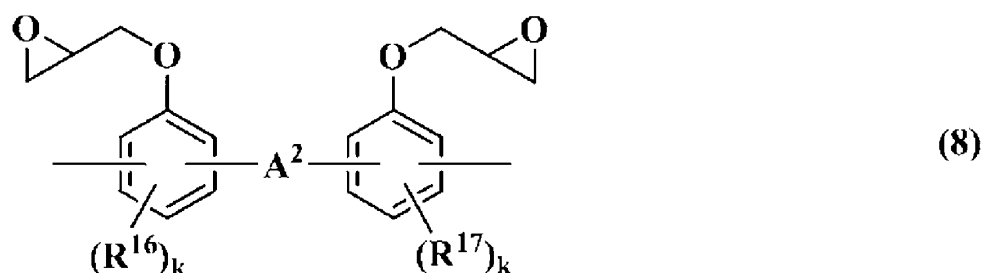
[0208]

[化67]



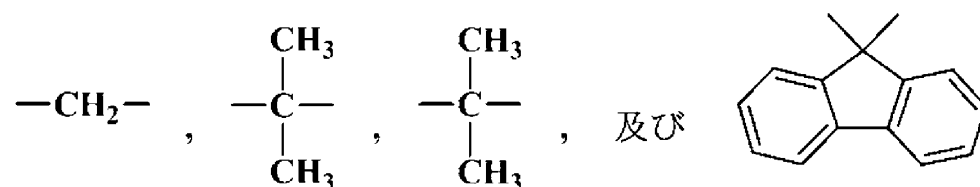
[式中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～8の1価炭化水素基を表す。 p は、1～100の整数を表す。 C 及び D は、 $0 < C \leq 1$ 、 $0 \leq D < 1$ 、かつ $C + D = 1$ を満たす正数である。 T^3 及び T^4 は、下記式(8)で表される2価の有機基である。]

[0209] [化68]



(式中、 A^2 は、単結合、又は下記式

[0210] [化69]



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。)]

[0211] この場合、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ で表される1価炭化水素基としては、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 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

。

- [0212] 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。
- [0213] 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ナー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。
- [0214] 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。
- [0215] 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。
- [0216] 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。
- [0217] 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

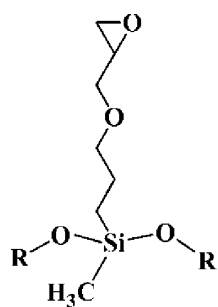
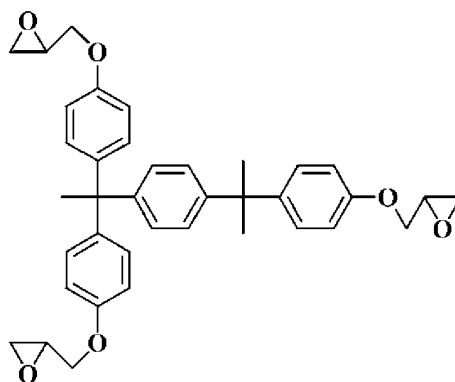
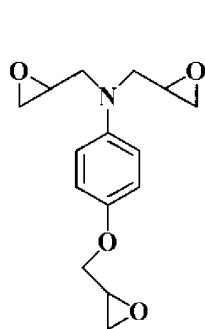
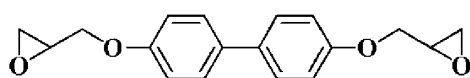
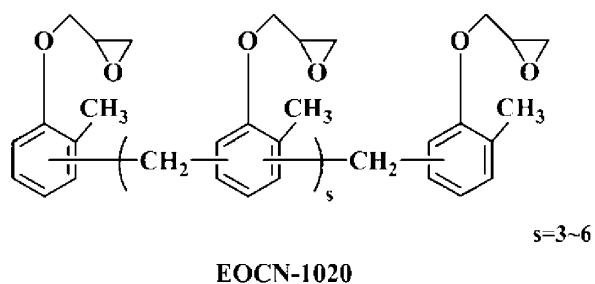
シメチル化尿素縮合物等が挙げられる。なお、これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。ホルマリン又はホルマリナーアルコールにより変性された尿素樹脂は、例えば公知の方法に従って所望の分子量の尿素縮合物をホルマリンでメチロール化して変性し、又はこれを更にアルコールでアルコキシ化して変性することで調製することができる。

[0218] 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。

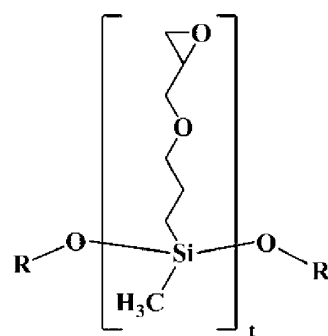
[0219] 1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、特に限定されないが、2官能、3官能又は4官能以上の多官能エポキシ樹脂、例えば、日本化薬(株)製のEOCN-1020(下記式参照)、EOCN-102S、XD-1000、NC-2000-L、EPPN-201、GAN、NC6000や、下記式で表されるもの等が挙げられる。

[0220]

[化70]



R=メチル基又はエチル基



R=メチル基又はエチル基

t=1	20 wt%
t=2	75 wt%
t≥3	5 wt%

[0221] 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。

[0222] 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。

[0223] 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。

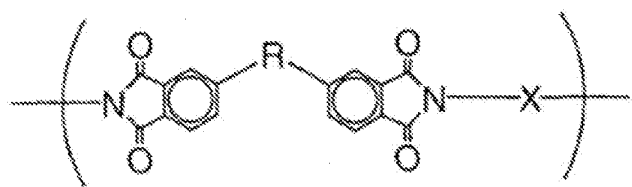
[0224] <<第四の実施態様>>

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。

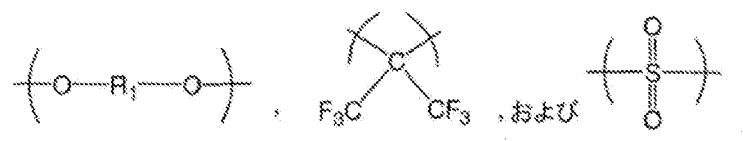
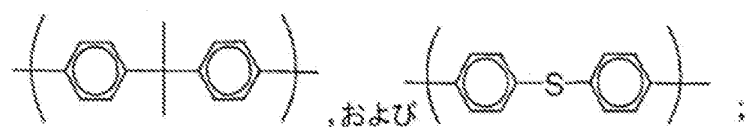
式（I）：

[化71]



[式中、Rは、

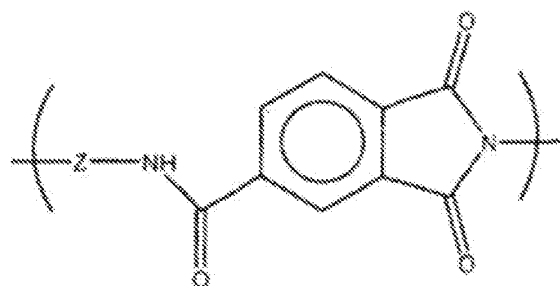
[化72]

(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。]

[0225] 式(11)：

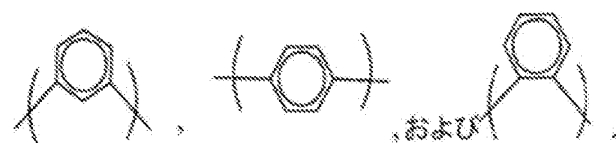
[化73]



(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。)

[0226] 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74]



からなる群から選択されるものが挙げられる。

[0227] 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

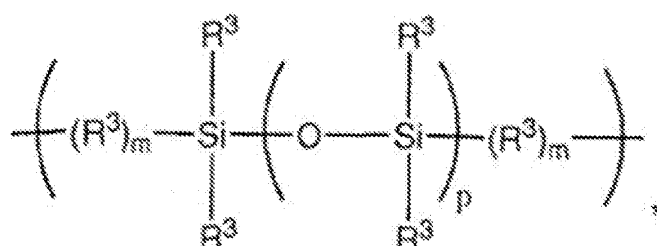
しくは C_6-C_{30} 、さらに好ましくは C_6-C_{24} の)芳香族化合物、(好ましくは C_2-C_{15} 、より好ましくは C_2-C_{10} 、さらに好ましくは C_2-C_6 の)脂肪族化合物、及び(好ましくは C_4-C_{60} 、より好ましくは C_4-C_{20} 、さらに好ましくは C_4-C_{12} の)脂環式化合物からなる群から選択される。

[0228] 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。

[0229] 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。

[0230] 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：

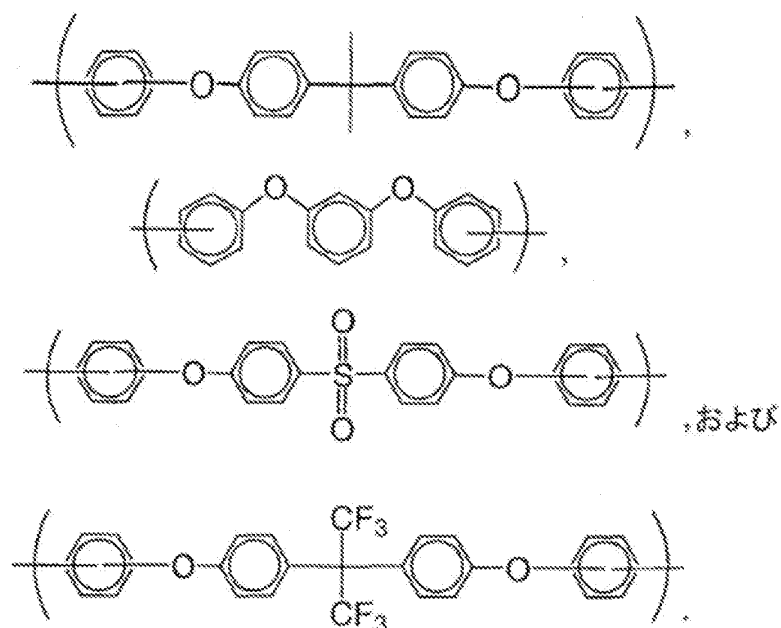
[化75]



[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。

[0231] 式(11)中、Zのエーテル橋かけを有する好ましい部分は、

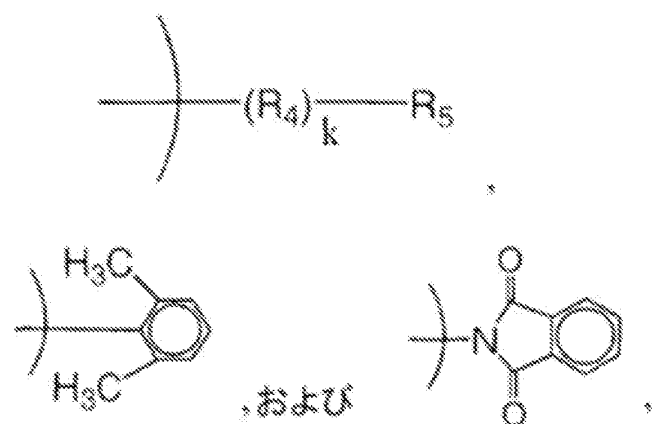
[化76]



からなる群の中から選択される。

[0232] 式(1)の実施形態又は式(11)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77]



[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。

[0233] イミド、アミドイミド及びアミドイミド-シロキサン copolymer 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3000 Pa・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。

[0234] 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。

[0235] 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。

[0236] 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。

[0237] 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５００～２０，０００ｍＰａ・ｓであり、好ましくは１，０００～５，０００ｍＰａ・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。

[0238] 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。

[0239] 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５～５００μｍであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは１０μｍ以上、より好ましくは２０μｍ以上、より一層好ましくは３０μｍ以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは２００μｍ以下、より好ましくは１５０μｍ以下、より一層好ましくは１２０μｍ以下、更に好ましくは７０μｍ以下である。

[0240] 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。

[0241] 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。

[0242] <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1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2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3工程と、を含む方法で、製造することができる。

[0243] 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1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2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。

[0244] 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、別途スピンコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層又は剥離剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

- [0245] 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。

- [0246] 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。

- [0247] 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。

- [0248] 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。

- [0249] 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。

- [0250] 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。

[0251] 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。

[0252] 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。

[0253] 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。

[0254] 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。

[0255] 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。

[0256] (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、第3工程とを含む。

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が、洗浄剤組成物で洗浄される工程である。

[0257] 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。

[0258] 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。

[0259] 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で用いて行ってもよい。

[0260] 第3工程においては、分離した半導体基板の表面に、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。

[0261] 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。

[0262] 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。

[0263] 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

[0264] 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。

[0265] [装置]

(1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(2) 粘度計：東機産業(株)製 回転粘度計TVE-22H

(3) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック(株)製 オートボンダ

ー

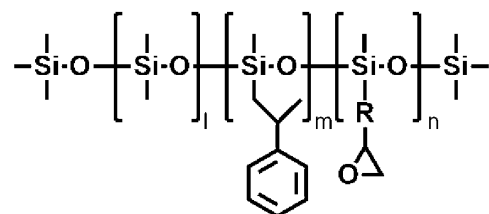
(4) 光学式膜厚計(膜厚測定)：フィルメトリクス(株)製 F-50

(5) レーザー照射装置：Light Machinery(株)製 IPEX-848

[0266] [シランの構造]

信越化学工業（株）製 KF-1005

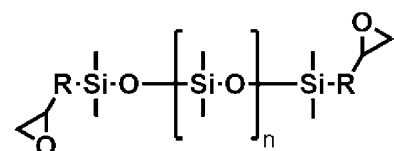
[化78]



(l 、 m 及び n 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。)

[0267] 信越化学工業（株）製 X-22-163

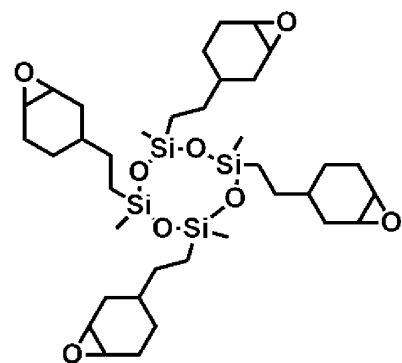
[化79]



(n は、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。)

[0268] 信越化学工業（株）製 KR-470

[化80]



[0269] [ノボラック樹脂の分子量の測定条件]

ノボラック樹脂の重量平均分子量は、GPC装置（東ソー（株）製 HLC-8320GPC）及びGPCカラム（TSK gel Super-Mu

ItiporeHZ-N (2本))を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液(溶出溶媒)としてTHF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、測定した。

[0270] [オルガノシロキサン(特定化合物)の分子量の測定条件]

オルガノシロキサンの重量平均分子量は、GPC装置(東ソー(株)製HLC-8320GPC)及びGPCカラム(Asahipak〔登録商標〕GF-310HQ、同GF-510HQ、同GF-710HQ)を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液(溶出溶媒)としてDMFを用い、流量(流速)を0.6mL/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、測定した。

[0271] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

前記攪拌機専用600mL容器に、ポリシロキサン骨格とビニル基とを含むMQ樹脂(ワッカーケミ社製)80g、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)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、前記攪拌機で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を前記攪拌機で5分間攪拌して混合物(II)を得た。

得られた混合物(II)のうち3.96gを混合物(I)に加え、前記攪拌機で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。

[0272] [2] 洗浄剤組成物の調製

〔調製例 2〕

テトラブチルアンモニウムフルオリド 3 水和物（関東化学（株）製） 6 g を、N，N－ジメチルプロピオンアミド 94 g と混合してよく攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

[0273] 〔3〕 ノボラック樹脂の合成

〔合成例 1〕

フラスコ内に、N－フェニル－1－ナフチルアミン 56.02 g、1－ピレンカルボキシアルデヒド 50.00 g、4－（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒド 6.67 g 及びメタンスルホン酸 2.46 g を入れ、そこへ 1, 4－ジオキサン 86.36 g、及びトルエン 86.36 g を加え、窒素雰囲気下で 18 時間還流攪拌し、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を放冷した後、テトラヒドロフラン 96 g を加えて希釈し、希釈液を得た。得られた希釈液をメタノール中に滴下させることによって沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過で回収し、ろ物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥することによって、ノボラック樹脂 72.12 g を得た。上述の方法で測定した結果、ポリマーであるノボラック樹脂の重量平均分子量は 900 であった。

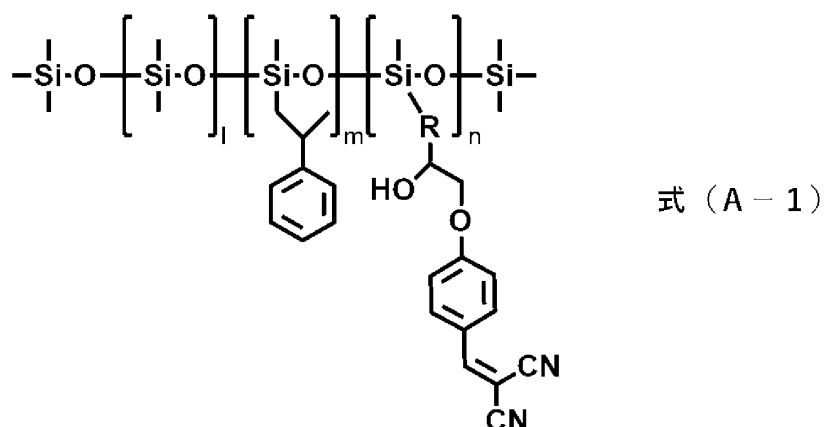
[0274] 〔4〕 オルガノシロキサンの合成

〔実施例 A〕

フラスコ内に、信越化学工業（株）製 KF－1005 8.00 g、4－ヒドロキシベンズアルデヒド 3.99 g、テトラブチルホスホニウムブロミド 0.55 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEA と略称する）50.17 g を入れて原料混合物を準備し、窒素雰囲気下で、原料混合物を 105℃で 24 時間攪拌した。続いて、マロノニトリル 2.17 g を PGMEA 8.68 g に溶解させた溶液をフラスコ内に加え、さらに窒素雰囲気下で、105℃で 4 時間攪拌した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物に、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーリスト〔登録商標〕 15 JWE T、オルガノ（株）、以下同様）と陰イオン交

換樹脂（製品名：アンバーゼット〔登録商標〕4002、オルガノ（株）、以下同様）を加え、次いで室温で4時間攪拌することによって、未反応のモノマーや反応に使用した触媒を除去し、最後に、ろ過でイオン交換樹脂を取り除き、ろ液として、反応生成物を含む溶液を得た。なお、陽イオン交換樹脂の量と陰イオン交換樹脂の量は、それぞれ、初めに準備した原料混合物の固形物と同質量とした。ここで、原料混合物の固形分とは、原料混合物の溶媒以外の成分を意味する（以下同様）。得られた反応生成物は下記式（A-1）に相当し、上述の方法で測定した結果、その重量平均分子量は15,400であった。

[0275] [化81]



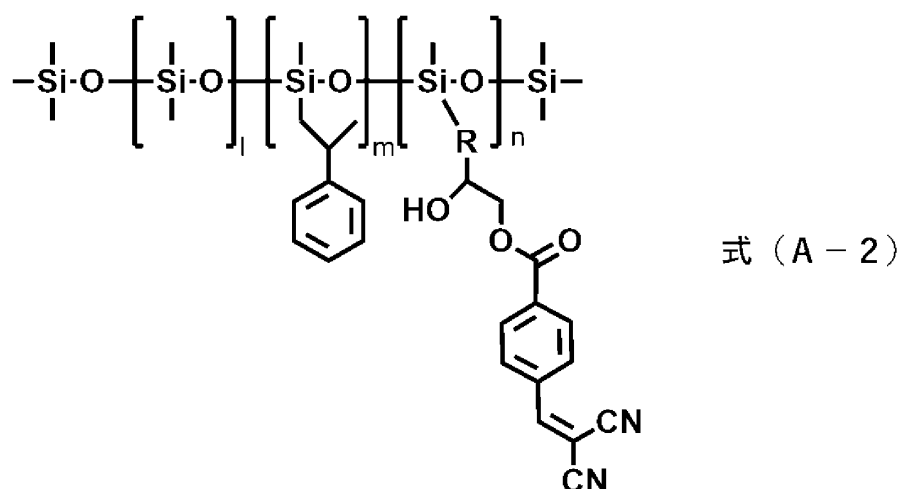
（ l 、 m 及び n は、各繰返し単位の数を示し、正の整数であり、 R は、炭素数1～10のアルキレン基である。）

[0276] [実施例B]

フラスコ内に、信越化学工業（株）製 KF-1005 10.00 g、テレフタルアルデヒド酸6.13 g、テトラブチルホスホニウムブロミド0.69 g及びPGMEA 67.29 gを入れて原料混合物を準備し、窒素雰囲気下で、原料混合物を105℃で24時間攪拌した。続いて、マロノニトリル2.71 gをPGMEA 10.84 gに溶解させた溶液をフラスコ内に加え、さらに窒素雰囲気下で、105℃で4時間攪拌した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物に、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を加え

、次いで室温で4時間攪拌することによって、未反応のモノマーや反応に使用した触媒を除去し、最後に、ろ過でイオン交換樹脂を取り除き、ろ液として、反応生成物を含む溶液を得た。なお、陽イオン交換樹脂の量と陰イオン交換樹脂の量は、それぞれ、初めに準備した原料混合物の固形物と同質量とした。得られた反応生成物は下記式（A-2）に相当し、上述の方法で測定した結果、その重量平均分子量は25,900であった。

[0277] [化82]



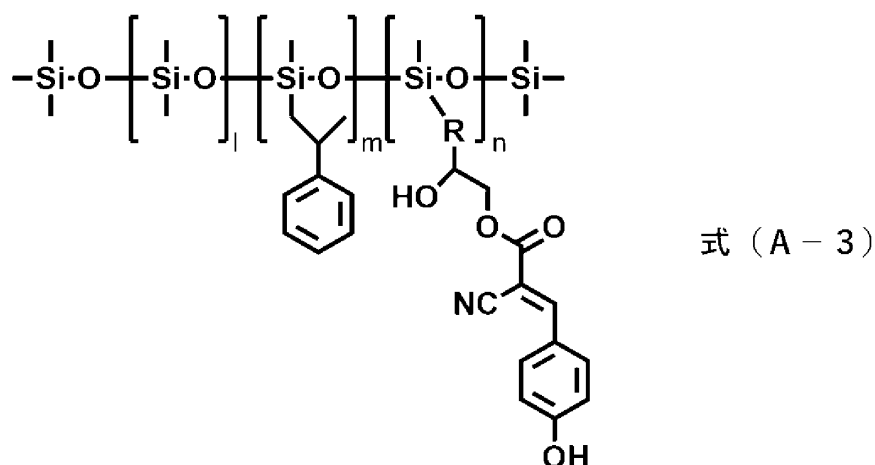
（l、m及びnは、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、Rは、炭素数1～10のアルキレン基である。）

[0278] [実施例C]

フラスコ内に、信越化学工業（株）製 KF-1005 15.00 g、 α -シアノー4-ヒドロキシケイ皮酸 11.59 g、テトラブチルホスホニウムブロミド 1.04 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル（以下、PGMEと略称する）64.46 g を入れて原料混合物を準備し、窒素雰囲気下で、原料混合物を24時間加熱還流した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物に、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を加え、次いで室温で4時間攪拌することによって、未反応のモノマーや反応に使用した触媒を除去し、最後に、ろ過でイオン交換樹脂を取り除き、ろ液として、反応生成物を含む溶液を得た。なお、陽イオン交換樹脂の量と陰イオン交換樹脂

の量は、それぞれ、初めに準備した原料混合物の固形物と同質量とした。得られた反応生成物は下記式（A-3）に相当し、上述の方法で測定した結果、その重量平均分子量は45,000であった。

[0279] [化83]



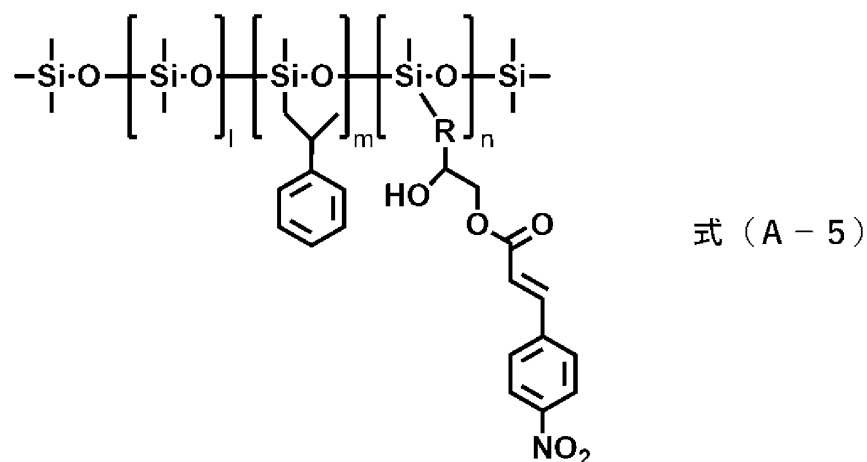
（l、m及びnは、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、Rは、炭素数1～10のアルキレン基である。）

[0280] [実施例D]

フラスコ内に、信越化学工業（株）製 KF-1005 15.00 g、trans-4-メトキシケイ皮酸 10.92 g、テトラブチルホスホニウムブロミド 1.04 g 及び PGME 62.89 g を入れて反応混合物を準備し、窒素雰囲気下で、原料混合物を24時間加熱還流した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物に、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を加え、次いで室温で4時間攪拌することによって、未反応のモノマーや反応に使用した触媒を除去し、最後に、ろ過でイオン交換樹脂を取り除き、ろ液として、反応生成物を含む溶液を得た。なお、陽イオン交換樹脂の量と陰イオン交換樹脂の量は、それぞれ、初めに準備した原料混合物の固形物と同質量とした。得られた反応生成物は下記式（A-4）に相当し、上述の方法で測定した結果、その重量平均分子量は18,300であった。

[0281]

[化85]



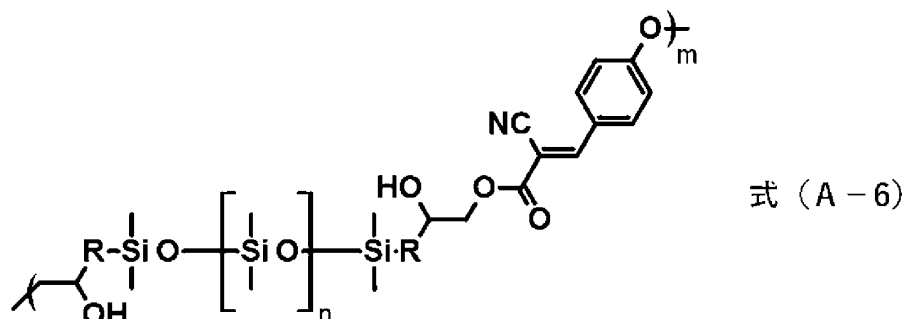
(l 、 m 及び n は、各繰返し単位の数を示し、正の整数であり、 R は、炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0284] [実施例F]

フラスコ内に、信越化学工業（株）製 X-22-163 15.00 g、 α -シアノー4-ヒドロキシケイ皮酸8.15 g、テトラブチルホスホニウムブロミド1.39 g及びPGME57.26 gを入れて原料混合物を準備し、窒素雰囲気下で、原料混合物を24時間加熱還流した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物に、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を加え、次いで室温で4時間攪拌することによって、未反応のモノマーや反応に使用した触媒を除去し、最後に、ろ過でイオン交換樹脂を取り除き、ろ液として、反応生成物を含む溶液を得た。なお、陽イオン交換樹脂の量と陰イオン交換樹脂の量は、それぞれ、初めに準備した原料混合物の固形物と同質量とした。得られた反応生成物は下記式 (A-6) に相当し、上述の方法で測定した結果、その重量平均分子量は1,700であった。

[0285]

[化86]



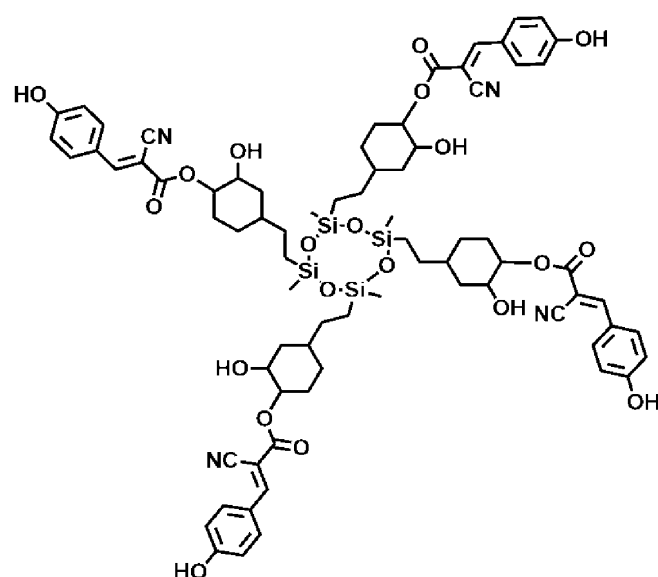
(n 、及び m は、各繰返し単位の数を示し、正の整数であり、 R は、炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0286] [実施例G]

フラスコ内に、信越化学工業（株）製 KR-470 10.00 g、 α -シアノー-4-ヒドロキシケイ皮酸 10.04 g、テトラブチルホスホニウムブロミド 0.90 g 及び PGME 48.85 g を入れて原料混合物を準備し、窒素雰囲気下で、原料混合物を24時間加熱還流した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物に、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を加え、次いで室温で4時間攪拌することによって、未反応のモノマーや反応に使用した触媒を除去し、最後に、ろ過でイオン交換樹脂を取り除き、ろ液として、反応生成物を含む溶液を得た。なお、陽イオン交換樹脂の量と陰イオン交換樹脂の量は、それぞれ、初めに準備した原料混合物の固形物と同質量とした。得られた反応生成物は下記式 (A-7) に相当し、上述の方法で測定した結果、その重量平均分子量は1,700であった。

[0287]

[化87]



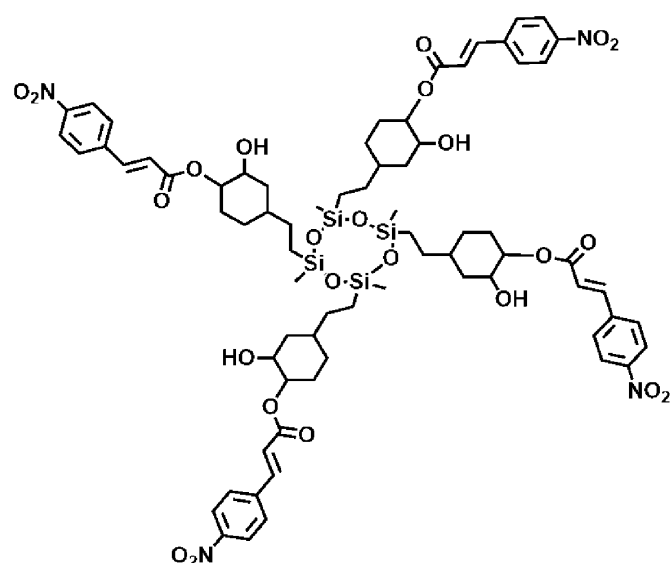
式 (A-7)

[0288] [実施例H]

フラスコ内に、信越化学工業（株）製 KR-470 4.50 g、trans-4-メトキシケイ皮酸 4.25 g、テトラブチルホスホニウムブロミド 0.41 g 及び PGME 21.37 g を入れて原料混合物を準備し、窒素雰囲気下で、原料混合物を 24 時間加熱還流した。室温まで放冷した後、得られた反応混合物に、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を加え、次いで室温で 4 時間攪拌することによって、未反応のモノマーや反応に使用した触媒を除去し、最後に、ろ過でイオン交換樹脂を取り除き、ろ液として、反応生成物を含む溶液を得た。なお、陽イオン交換樹脂の量と陰イオン交換樹脂の量は、それぞれ、初めに準備した原料混合物の固形物と同質量とした。得られた反応生成物は下記式 (A-8) に相当し、上述の方法で測定した結果、その重量平均分子量は 1,700 であった。

[0289]

[化89]



式 (A-9)

[0292] [5] 剥離剤組成物の調製

[比較例 1-1]

合成例 1 で得られたノボラック樹脂 1.74 g、架橋剤として TMOM-BP [3, 3', 5, 5'-テトラキス(メトキシメチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオール] 0.35 g、架橋触媒としてピリジニウムフェノールスルホナート 1 質量% PGME 溶液 4.34 g、PGME 9.64 g、及び PGMEA 13.94 g をスクリー管に加え、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0293] [実施例 1-1]

実施例 A で得られた前記式 (A-1) に相当する反応生成物の溶液 (反応生成物濃度 14.98 質量%) 14.26 g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート 1 質量% PGME 溶液 5.34 g、PGME 1.78 g、及び PGMEA 8.62 g をスクリー管に加え、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0294] [実施例 1-2]

実施例Bで得られた前記式(A-2)に相当する反応生成物の溶液(反応生成物濃度16.18質量%)11.76g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート1質量%PGME溶液4.76g、PGME4.17g、及びPGMEA9.32gをスクリュウ管内に加え、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0295] [実施例1-3]

実施例Cで得られた前記式(A-3)に相当する反応生成物の溶液(反応生成物濃度24.09質量%)7.29g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート1質量%PGME溶液4.39g、PGME4.22g、及びPGMEA14.10gをスクリュウ管内に加え、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0296] [実施例1-4]

実施例Cで得られた前記式(A-3)に相当する反応生成物の溶液(反応生成物濃度24.09質量%)8.03g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル0.097g、架橋触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホナート1質量%PGME溶液0.97g、PGME12.52g、及びPGMEA8.39gをスクリュウ管内に加え、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0297] [実施例1-5]

実施例Dで得られた前記式(A-4)に相当する反応生成物の溶液(反応生成物濃度26.02質量%)7.29g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート1質量%PGME溶液4.46g、PGME4.59g、及びPGMEA14.09gをスクリュウ管内に加え、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0298] [実施例 1-6]

実施例 D で得られた前記式 (A-4) に相当する反応生成物の溶液 (反応生成物濃度 26.02 質量%) 6.73 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル 0.26 g、架橋触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホナート 1 質量% PGME 溶液 2.63 g、PGME 11.99 g、及び PGMEA 8.39 g をスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0299] [実施例 1-7]

実施例 E で得られた前記式 (A-5) に相当する反応生成物の溶液 (反応生成物濃度 25.03 質量%) 7.72 g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート 1 質量% PGME 溶液 4.83 g、PGME 9.23 g、及び PGMEA 8.22 g をスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0300] [実施例 1-8]

実施例 E で得られた前記式 (A-5) に相当する反応生成物の溶液 (反応生成物濃度 25.03 質量%) 7.00 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル 0.26 g、架橋触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホナート 1 質量% PGME 溶液 2.63 g、PGME 11.73 g、及び PGMEA 8.39 g をスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0301] [実施例 1-9]

実施例 F で得られた前記式 (A-6) に相当する反応生成物の溶液 (反応生成物濃度 37.33 質量%) 4.76 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル 0.27 g、架橋触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホナート 1 質量% PGME 溶液 2.67 g、PGME 13.93 g、

及びPGMEA 8.38 gをスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0302] [実施例1-10]

実施例Gで得られた前記式(A-7)に相当する反応生成物の溶液(反応生成物濃度26.59質量%) 1.19 g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート1質量%PGME溶液0.79 g、PGME 0.68 g、及びPGMEA 2.34 gをスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0303] [実施例1-11]

実施例Hで得られた前記式(A-8)に相当する反応生成物の溶液(反応生成物濃度24.17質量%) 1.31 g、架橋触媒としてピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート1質量%PGME溶液0.79 g、PGME 0.59 g、及びPGMEA 2.34 gをスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0304] [実施例1-12]

実施例Hで得られた前記式(A-8)に相当する反応生成物の溶液(反応生成物濃度24.17質量%) 1.38 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル0.033 g、架橋触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホナート1質量%PGME溶液0.33 g、PGME 1.87 g、及びPGMEA 1.39 gをスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0305] [実施例1-13]

実施例Iで得られた前記式(A-9)に相当する反応生成物の溶液(反応生成物濃度24.86質量%) 1.28 g、架橋剤としてテトラメトキシメ

チルグリコールウリル 0.048 g、架橋触媒としてピリジニウムパラトル
エンスルホナート 1 質量% P G M E 溶液 0.48 g、P G M E 1.81 g、
及び P G M E A 1.39 g をスクリー管内に加え、得られた溶液を孔径 0
.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物
を得た。

[0306] [6] 膜の除去性（膜減少率）の確認

[実施例 2-1 ~ 2-13]

実施例 1-1 乃至実施例 1-13 で得られた剥離剤組成物を、4 cm 角に
カットしたシリコンウエハー上に最終的な膜厚を 200 nm としてスピ
ンコートし、230°C で 5 分間加熱し、基板上に膜を形成した。膜が形成された
基板は必要な数だけ作製した。

[0307] [比較例 2-1]

実施例 1-1 で得られた剥離剤組成物の代わりに、比較例 1-1 で得られ
た剥離剤組成物を用いた以外は、実施例 2-1 と同様の方法で基板上に膜を
形成した。

[0308] 実施例 2-1 乃至実施例 2-13、及び比較例 2-1 で得られた各膜の膜
厚を測定した（浸漬前の膜厚）。そして、各膜を、基板ごと、調製例 2 で得
られた洗浄剤組成物 7 mL に 10 分間浸漬し、エアガンで乾燥した後、各膜
の膜厚を再度測定した（浸漬後の膜厚）。

また、洗浄剤組成物の代わりに、OK 73 シンナー（成分はプロピレング
リコールモノメチルエーテル 70%、プロピレングリコールモノメチルエー
テルアセテート 30%）（東京応化工業（株）製）、N-メチル-2-ピロ
リドン（NMP）をそれぞれ用いた以外は同様の作業を行い、膜厚を測定し
た。

浸漬による膜減少率（%）を、下記式によって算出した。

$$\text{膜減少率（\%）} = [1 - \{ \text{浸漬後の膜厚（nm）} / \text{浸漬前の膜厚（nm）} \}] \times 100$$

結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0309] [表1]

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7
剥離剤組成物	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7
洗浄剤組成物	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
OK73シンナー	1%	2%	1%	2%	5%	0%	4%
NMP	1%	3%	4%	2%	3%	0%	3%

[0310] [表2]

	実施例 2-8	実施例 2-9	実施例 2-10	実施例 2-11	実施例 2-12	実施例 2-13	比較例 2-1
剥離剤組成物	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	実施例 1-11	実施例 1-12	実施例 1-13	比較例 1-1
洗浄剤組成物	100%	100%	100%	100%	100%	100%	0%
OK73シンナー	1%	2%	1%	1%	3%	3%	0%
NMP	2%	3%	3%	1%	3%	1%	0%

[0311] 表1及び表2に示される通り、比較例2-1で得られた膜は、洗浄剤組成物、OK73シンナー、NMPに浸漬した場合の膜減少率は0%であった。これは、比較例2-1で得られた膜は、洗浄剤組成物、OK73シンナー、NMPのいずれにも溶解しなかったことを意味する。実施例2-1乃至実施例2-13では、各種溶媒に浸漬した場合の膜減少率が5%以下であるが、洗浄剤組成物に浸漬した場合の膜減少率が100%である膜が得られた。すなわち、実施例2-1乃至実施例2-13の膜は、各種溶媒によって好適に除去できないが、洗浄剤組成物によって好適に除去することができた。

[0312] [7] 積層体の製造と光照射による剥離性の確認

[実施例3-1～3-5]

実施例1-2、1-3、1-4、1-7、1-8で得られた剥離剤組成物を、キャリア側の基板として300mmのガラスウエハー（EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ700 μ m）に、最終的に得られる積層体中の膜厚が200nmとなるようにスピコートし、支持基板であるガラスウエハー上に剥離剤塗布層を形成した。

一方、調製例1で得られた接着剤組成物を、デバイス側の基板として300mmのシリコンウエハー（厚さ775 μ m）に、最終的に得られる積層体中の膜厚が65 μ mとなるようにスピコートし、半導体基板であるシリコ

ンウエハー上に接着剤塗布層を形成した。

そして、貼り合せ装置を用いて、ガラスウエハーとシリコンウエハーを、剥離剤塗布層及び接着剤塗布層を挟み込むように貼り合わせた後、200℃10分間の後加熱処理をすることにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000Paで、30Nの荷重をかけて行った。

レーザー照射装置を用いて、波長308nmのレーザーを、固定した積層体のガラスウエハー側から剥離層に照射し、剥離が生じた最も低い照射量を最適照射量とした。そして、最適照射量にて波長308nmのレーザーを固定した積層体のガラスウエハー側から剥離層全面に照射し、支持基板をマニュアルで持ち上げることによって、剥離可否を確認した。シリコンウエハーの破損なく剥離ができた場合、剥離可とした。結果を表3に示した。なお、括弧内の数値は最適照射量である。

[0313] [比較例3-1]

実施例1-2で得られた剥離剤組成物の代わりに、比較例2-1で得られた剥離剤組成物を用いた以外は、実施例3-1と同様の方法で積層体を製造し、剥離性を確認した。

[0314] [表3]

	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5	比較例 3-1
剥離剤組成物	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-7	実施例 1-8	比較例 1-1
レーザー 剥離可否	可 (225mJ/cm ²)	可 (225mJ/cm ²)	可 (275mJ/cm ²)	可 (275mJ/cm ²)	可 (300mJ/cm ²)	可 (175mJ/cm ²)

[0315] 表3に示される通り、特定化合物を含む剥離剤組成物を用いて得られた膜を剥離層として備える積層体の半導体基板と支持基板とを、剥離層に光を照射することによって分離した場合も、ノボラック樹脂を含む剥離剤組成物を用いた場合と同様に、良好な剥離性を確認した。

産業上の利用可能性

[0316] 本発明によれば、本発明の積層体は、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、かつ半導体基板を洗浄する際に洗浄剤組成物によって光照射後の剥離層を溶解できるため、加工された半導体基板の製造

に有用である。

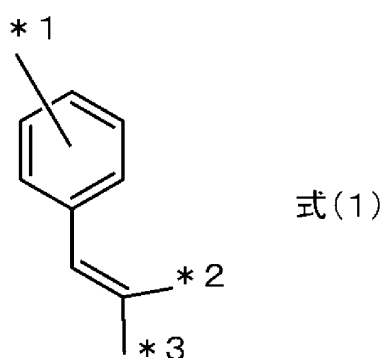
符号の説明

- [0317]
- | | |
|---|-------|
| 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剥がされることに用いられる積層体であって、
前記剥離層が、前記光を吸収する構造であり、かつ前記光を吸収することによって前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する第1構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する剥離剤組成物から形成される層である、ことを特徴とする積層体。
- [請求項2] 前記第1構造が、芳香族環を有する、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記第1構造が、下記式(1)で表されるスチレン構造を有する、請求項2に記載の積層体。

[化1]

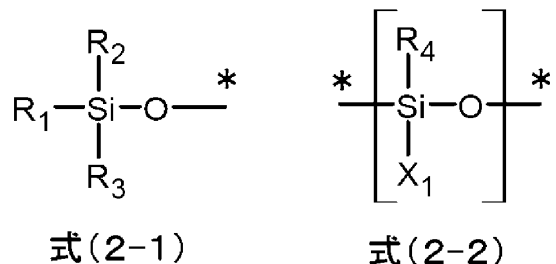


(式(1)中、*1～*3は、結合手を表す。)

- [請求項4] 前記剥離剤組成物が含有する前記化合物が、下記式(2-1)で表される構造と下記式(2-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式(3-1)で表される繰り返し単位と下記式(3-2)

で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式（４－１）で表される繰り返し単位と下記式（４－２）で表される繰り返し単位とを有する化合物、及び下記式（５）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種である、請求項３に記載の積層体。

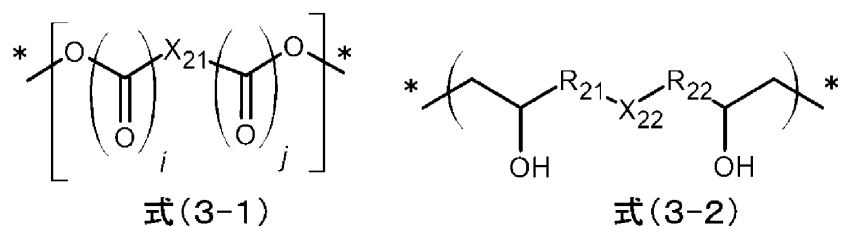
[化2]



（式（２－１）中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。 $*$ は結合手を表す。

式（２－２）中、 R_4 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。 X_1 は、前記式（１）で表されるスチリレン構造を有する炭素数９～３０の１価の基を表す。 $*$ は結合手を表す。）

[化3]

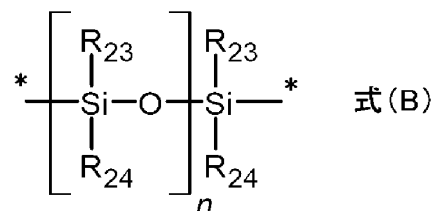


（式（３－１）中、 X_{21} は、前記式（１）で表されるスチリレン構造を有する炭素数８～３０の２価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、０又は１を表す。 $*$ は結合手を表す。

式（３－２）中、 X_{22} は、下記式（Ｂ）で表される基を表す。 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数１～１０のア

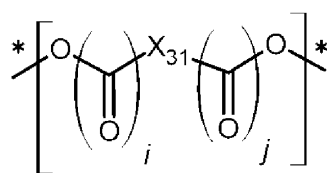
ルキレン基を表す。＊は結合手を表す。)

[化4]

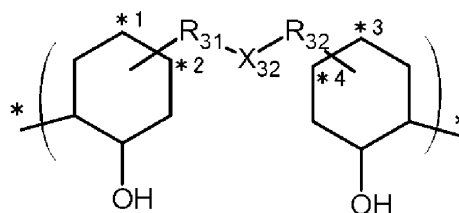


(式(B)中、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 n は0以上の整数を表す。＊は結合手を表す。)

[化5]



式(4-1)

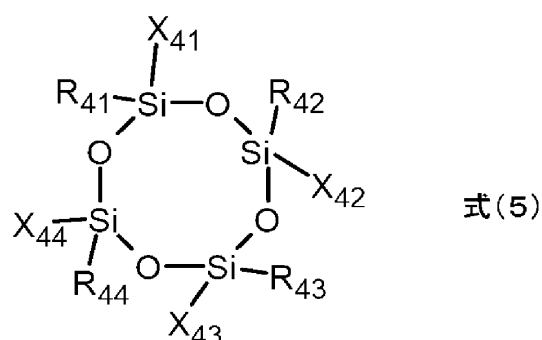


式(4-2)

(式(4-1)中、 X_{31} は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。＊は結合手を表す。)

式(4-2)中、 X_{32} は、前記式(B)で表される基を表す。 R_{31} 、及び R_{32} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。＊は結合手を表す。 R_{31} は＊1の炭素原子又は＊2の炭素原子と結合している。 R_{32} は＊3の炭素原子又は＊4の炭素原子と結合している。)

[化6]



(式(5)中、 $R_{41} \sim R_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。 $X_{41} \sim X_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。ただし、 $X_{41} \sim X_{44}$ の少なくとも一つは、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。なお、 $X_{41} \sim X_{44}$ の二つ以上が、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基の場合、それらは同一であっても、異なってもよい。)

[請求項5]

前記式(2-2)中、 X_1 が、下記式(A-1)～(A-4)のいずれかで表される1価の基であり、

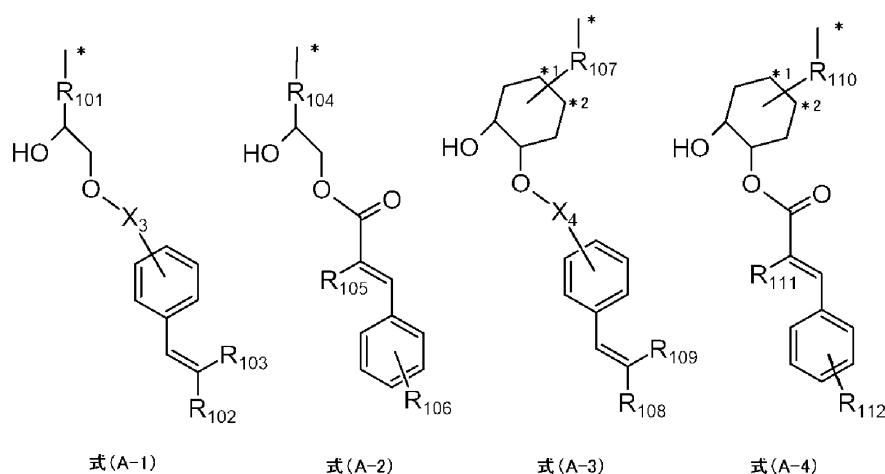
前記式(3-1)中、 X_{21} が、下記式(C)で表される2価の基であり、

前記式(4-1)中、 X_{31} が、下記式(C)で表される2価の基であり、

前記式(5)中、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基が、下記式(D-1)及び(D-2)のいずれかで表される1価の基である、

請求項4に記載の積層体。

[化7]



(式(A-1)中、R₁₀₁は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。X₃は単結合又は-CO-を表す。R₁₀₂及びR₁₀₃はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。*は、前記式(2-2)中のS iとの結合手を表す。

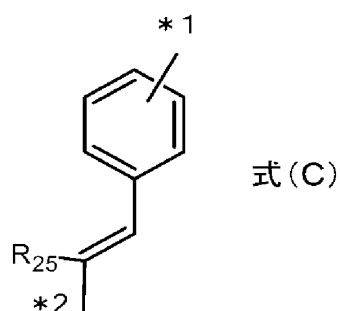
式(A-2)中、R₁₀₄は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。R₁₀₅は水素原子又はシアノ基を表す。R₁₀₆は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。*は、前記式(2-2)中のS iとの結合手を表す。

式(A-3)中、R₁₀₇は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。X₄は単結合又は-CO-を表す。R₁₀₈及びR₁₀₉はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。*は、前記式(2-2)中のS iとの結合手を表す。R₁₀₇は、*1の炭素原子又は*2の炭素原子と結合している。

式(A-4)中、R₁₁₀は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。R₁₁₁は水素原子又はシアノ基を表す。R₁₁₂は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～1

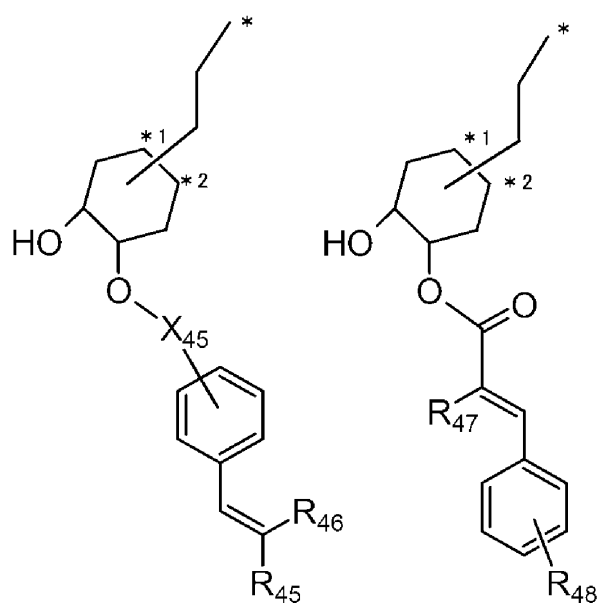
0のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。＊は、前記式(2-2)中のSiとの結合手を表す。R₁₀は、＊1の炭素原子又は＊2の炭素原子と結合している。)

[化8]



(式(C)中、R₂₅は、水素原子又はシアノ基を表す。＊1及び＊2は結合手を表す。)

[化9]



式(D-1)

式(D-2)

(式(D-1)中、X₄₅は単結合又は-CO-を表す。R₄₅及びR₄₆

Si_6 はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $\ast$ は、前記式（5）中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $\ast 1$ の炭素原子又は $\ast 2$ の炭素原子と結合している。

式（D-2）中、 R_{47} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{48} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $\ast$ は、前記式（5）中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $\ast 1$ の炭素原子又は $\ast 2$ の炭素原子と結合している。）

[請求項6] 前記剥離剤組成物が、架橋剤を含む、請求項1～5のいずれかに記載の積層体。

[請求項7] 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1～6のいずれかに記載の積層体。

[請求項8] 前記接着剤組成物が、硬化する成分（A）を含有する請求項7に記載の積層体。

[請求項9] 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8に記載の積層体。

[請求項10] 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8又は9に記載の積層体。

[請求項11] 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

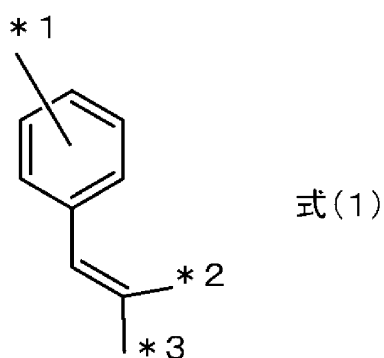
持基板側から照射された光を前記剥離層が吸収した後に前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされることに用いられる積層体の前記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、

前記光を吸収する構造であり、かつ前記光を吸収することによって前記半導体基板と前記支持基板とが剥がされやすくなることに寄与する第1構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する、剥離剤組成物。

[請求項12] 前記第1構造が、芳香族環を有する、請求項11に記載の剥離剤組成物。

[請求項13] 前記第1構造が、下記式(1)で表されるスチリレン構造を有する、請求項12に記載の剥離剤組成物。

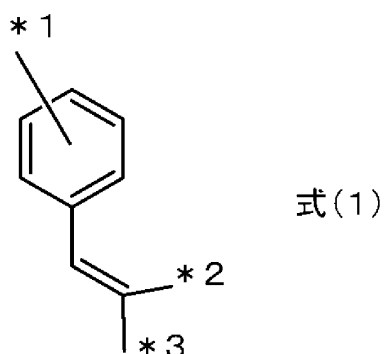
[化10]



(式(1)中、*1～*3は、それぞれ独立して結合手を表す。)

[請求項14] 第1構造として下記式(1)で表されるスチリレン構造、及び第2構造としてのシロキサン構造を有する化合物を含有する、剥離剤組成物。

[化11]

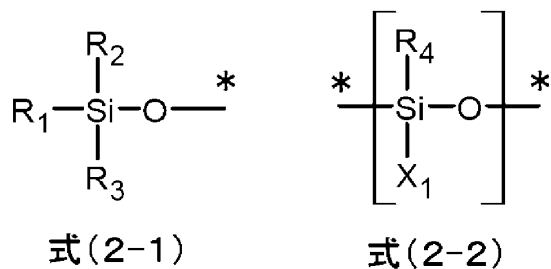


(式(1)中、*1～*3は、それぞれ独立して結合手を表す。)

[請求項15]

前記化合物が、下記式(2-1)で表される構造と下記式(2-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式(3-1)で表される繰り返し単位と下記式(3-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式(4-1)で表される繰り返し単位と下記式(4-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、及び下記式(5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項13又は14に記載の剥離剤組成物。

[化12]

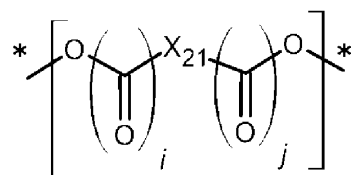


(式(2-1)中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。*は結合手を表す。

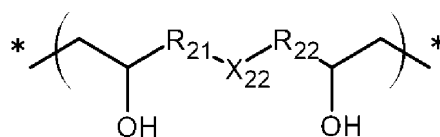
式(2-2)中、 R_4 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 X_1 は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。*は結合手を表す。

。)

[化13]



式(3-1)

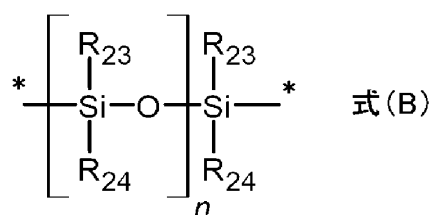


式(3-2)

(式(3-1)中、 X_{21} は、前記式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。 $*$ は結合手を表す。

式(3-2)中、 X_{22} は、下記式(B)で表される基を表す。 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 $*$ は結合手を表す。)

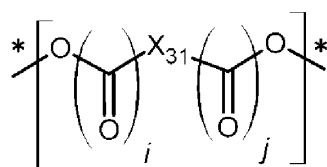
[化14]



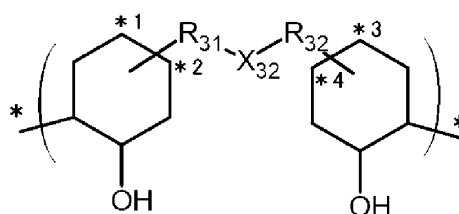
式(B)

(式(B)中、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 n は0以上の整数を表す。 $*$ は結合手を表す。)

[化15]



式(4-1)

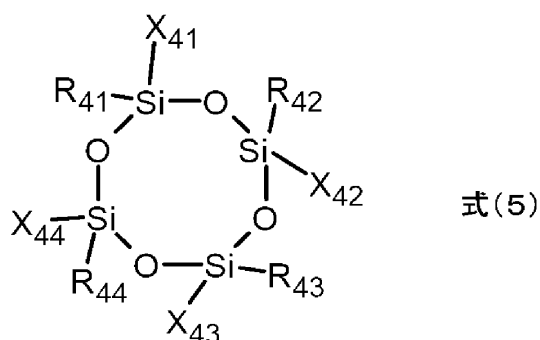


式(4-2)

(式(4-1)中、 X_{31} は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。 $*$ は結合手を表す。

式(4-2)中、 X_{32} は、前記式(B)で表される基を表す。 R_{31} 、及び R_{32} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。 $*$ は結合手を表す。 R_{31} は $*$ 1の炭素原子又は $*$ 2の炭素原子と結合している。 R_{32} は $*$ 3の炭素原子又は $*$ 4の炭素原子と結合している。)

[化16]



(式(5)中、 $R_{41} \sim R_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。 $X_{41} \sim X_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。ただし、 $X_{41} \sim X_{44}$ の少なくとも一つは、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。なお、 $X_{41} \sim X_{44}$ の二つ以上が、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基の場合、それらは同一であっても、異なってもよい。)

[請求項16]

前記式(2-2)中、 X_1 が、下記式(A-1)～(A-4)のいずれかで表される1価の基であり、

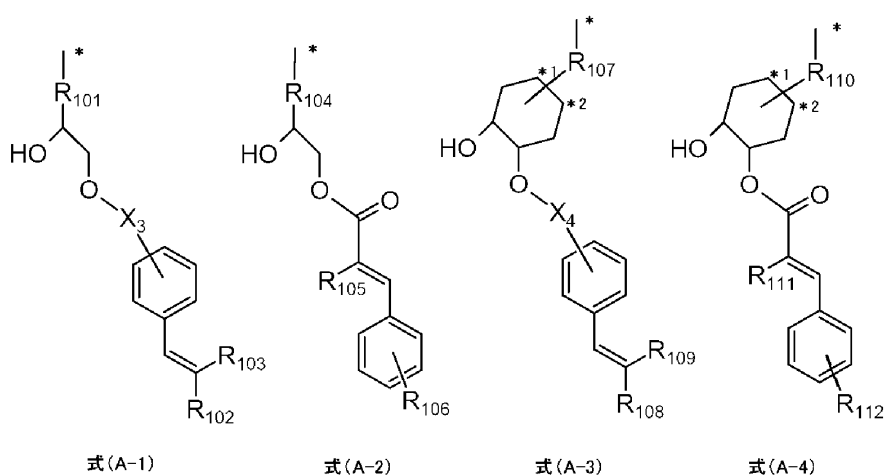
前記式(3-1)中、 X_{21} が、下記式(C)で表される2価の基であり、

前記式(4-1)中、 X_{31} が、下記式(C)で表される2価の基であり、

前記式(5)中、前記式(1)で表されるスチレン構造を有する炭素数9~30の1価の基が、下記式(D-1)及び(D-2)のいずれかで表される1価の基である、

請求項15に記載の剥離剤組成物。

[化17]



(式(A-1)中、 R_{101} は単結合又は炭素数1~10のアルキレン基を表す。 X_3 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{102} 及び R_{103} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の Si との結合手を表す。

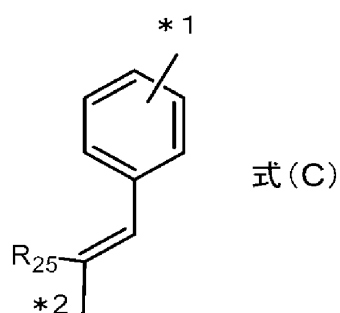
式(A-2)中、 R_{104} は単結合又は炭素数1~10のアルキレン基を表す。 R_{105} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{106} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1~10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、前記式(2-2)中の Si との結合手を表す。

式(A-3)中、 R_{107} は単結合又は炭素数1~10のアルキレン基を表す。 X_4 は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{108} 及び R_{109} はそれ

それぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。＊は、前記式（２－２）中のＳｉとの結合手を表す。Ｒ₁₀₇は、＊１の炭素原子又は＊２の炭素原子と結合している。

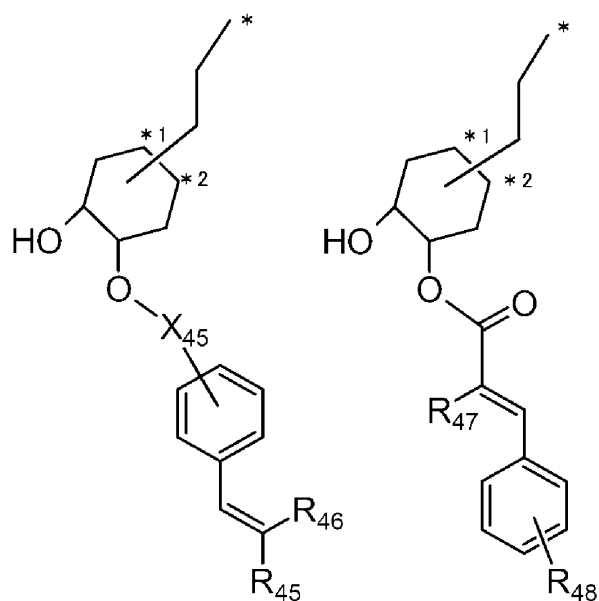
式（Ａ－４）中、Ｒ₁₁₀は単結合又は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。Ｒ₁₁₁は水素原子又はシアノ基を表す。Ｒ₁₁₂は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基、又は炭素数１～１０のハロゲン化アルコキシ基を表す。＊は、前記式（２－２）中のＳｉとの結合手を表す。Ｒ₁₁₀は、＊１の炭素原子又は＊２の炭素原子と結合している。）

[化18]



（式（Ｃ）中、Ｒ₂₅は、水素原子又はシアノ基を表す。＊１及び＊２は結合手を表す。）

[化19]



式(D-1)

式(D-2)

(式(D-1)中、 X_{45} は単結合又は $-CO-$ を表す。 R_{45} 及び R_{46} はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*1$ の炭素原子又は $*2$ の炭素原子と結合している。

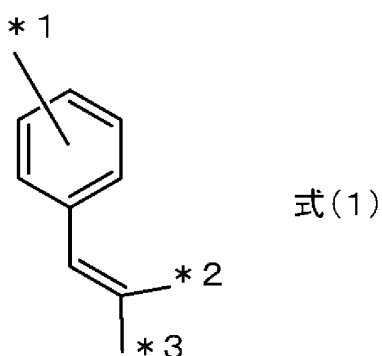
式(D-2)中、 R_{47} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{48} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の Si との結合手を表す。 Si と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*1$ の炭素原子又は $*2$ の炭素原子と結合している。)

[請求項17] 架橋剤を含む、請求項11～16のいずれかに記載の剥離剤組成物

。

- [請求項18] 加工された半導体基板の製造方法であって、
 請求項 1 ～ 1 0 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、
 分離された前記半導体基板が、洗浄剤組成物で洗浄される第 3 工程と
 を含む、加工された半導体基板の製造方法。
- [請求項19] 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 1 8 に記載の加工された半導体基板の製造方法。
- [請求項20] 前記洗浄剤組成物が、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物である請求項 1 8 又は 1 9 に記載の加工された半導体基板の製造方法。
- [請求項21] 前記第四級アンモニウム塩が、含ハロゲン第四級アンモニウム塩である請求項 2 0 に記載の加工された半導体基板の製造方法。
- [請求項22] 前記含ハロゲン第四級アンモニウム塩が、含フッ素第四級アンモニウム塩である請求項 2 1 に記載の加工された半導体基板の製造方法。
- [請求項23] 第 1 構造としての下記式（1）で表されるスチレン構造、及び第 2 構造としてのシロキサン構造を有する、化合物。

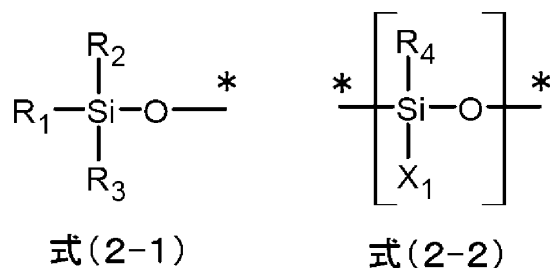
[化20]



（式（1）中、* 1 ～ * 3 は、それぞれ独立して結合手を表す。）

[請求項24] 下記式(2-1)で表される構造と下記式(2-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式(3-1)で表される繰り返し単位と下記式(3-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、下記式(4-1)で表される繰り返し単位と下記式(4-2)で表される繰り返し単位とを有する化合物、及び下記式(5)で表される化合物からなる群から選択される、請求項23に記載の化合物。

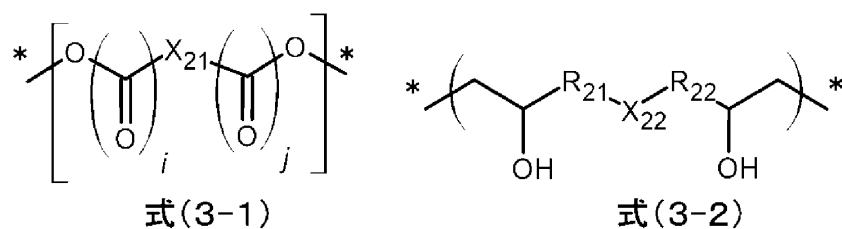
[化21]



(式(2-1)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。*は結合手を表す。)

(式(2-2)中、 R_4 は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 X_1 は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。*は結合手を表す。)

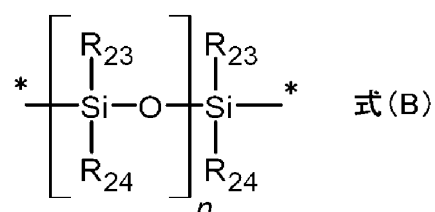
[化22]



(式(3-1)中、 X_{21} は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。*は結合手を表す。)

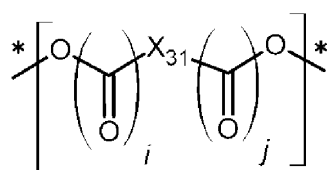
式(3-2)中、 X_{22} は、下記式(B)で表される基を表す。 R_{21} 、及び R_{22} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。*は結合手を表す。)

[化23]

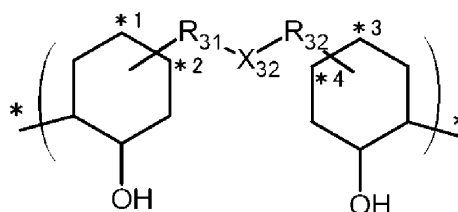


(式(B)中、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。 n は0以上の整数を表す。*は結合手を表す。)

[化24]



式(4-1)

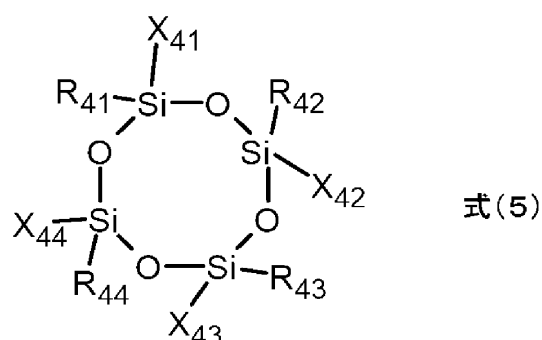


式(4-2)

(式(4-1)中、 X_{31} は、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数8～30の2価の基を表す。 i 、及び j は、それぞれ独立して、0又は1を表す。*は結合手を表す。)

式(4-2)中、 X_{32} は、前記式(B)で表される基を表す。 R_{31} 、及び R_{32} は、それぞれ独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。*は結合手を表す。 R_{31} は*1の炭素原子又は*2の炭素原子と結合している。 R_{32} は*3の炭素原子又は*4の炭素原子と結合している。)

[化25]



(式(5)中、 $R_{41} \sim R_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。 $X_{41} \sim X_{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素数1～30の1価の基を表す。ただし、 $X_{41} \sim X_{44}$ の少なくとも一つは、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基を表す。なお、 $X_{41} \sim X_{44}$ の二つ以上が、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基の場合、それらは同一であっても、異なってもよい。)

[請求項25]

前記式(2-2)中、 X_1 が、下記式(A-1)～(A-4)のいずれかで表される1価の基であり、

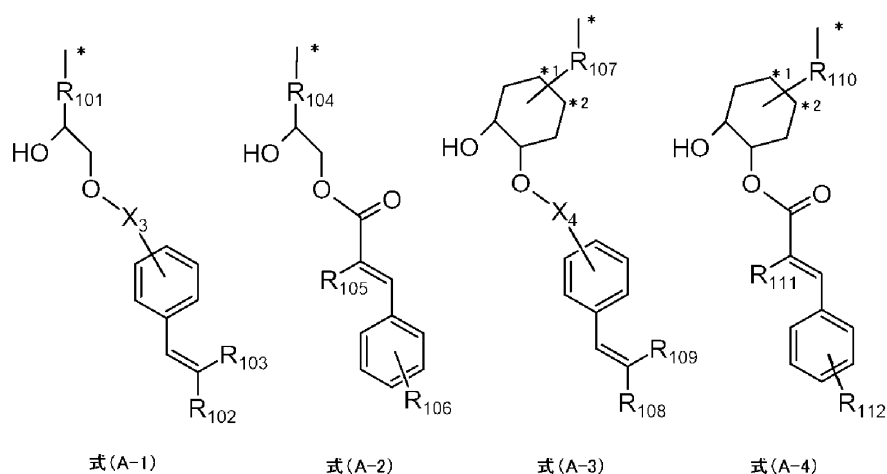
前記式(3-1)中、 X_{21} が、下記式(C)で表される2価の基であり、

前記式(4-1)中、 X_{31} が、下記式(C)で表される2価の基であり、

前記式(5)中、前記式(1)で表されるスチリレン構造を有する炭素数9～30の1価の基が、下記式(D-1)及び(D-2)のいずれかで表される1価の基である、

請求項24に記載の化合物。

[化26]



(式(A-1)中、R₁₀₁は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。X₃は単結合又は-CO-を表す。R₁₀₂及びR₁₀₃はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。*は、前記式(2-2)中のS iとの結合手を表す。

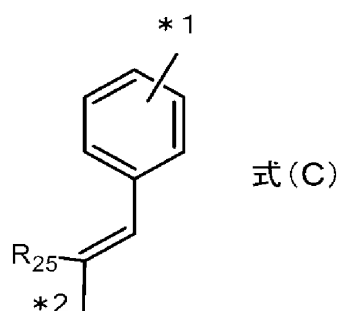
式(A-2)中、R₁₀₄は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。R₁₀₅は水素原子又はシアノ基を表す。R₁₀₆は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。*は、前記式(2-2)中のS iとの結合手を表す。

式(A-3)中、R₁₀₇は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。X₄は単結合又は-CO-を表す。R₁₀₈及びR₁₀₉はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。*は、前記式(2-2)中のS iとの結合手を表す。R₁₀₇は、*1の炭素原子又は*2の炭素原子と結合している。

式(A-4)中、R₁₁₀は単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。R₁₁₁は水素原子又はシアノ基を表す。R₁₁₂は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～1

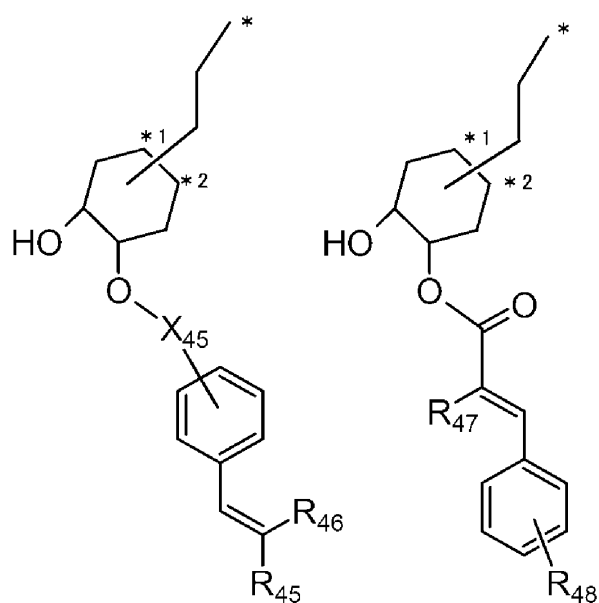
0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルキル基、又は炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルコキシ基を表す。* は、前記式 (2-2) 中の Si との結合手を表す。R₁₀ は、*1 の炭素原子又は *2 の炭素原子と結合している。)

[化27]



(式 (C) 中、R₂₅ は、水素原子又はシアノ基を表す。*1 及び *2 は結合手を表す。)

[化28]



式 (D-1)

式 (D-2)

(式 (D-1) 中、X₄₅ は単結合又は -CO- を表す。R₄₅ 及び R₄

$_6$ はそれぞれ独立して水素原子又はシアノ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の S_i との結合手を表す。 S_i と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*1$ の炭素原子又は $*2$ の炭素原子と結合している。

式(D-2)中、 R_{47} は水素原子又はシアノ基を表す。 R_{48} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルコキシ基を表す。 $*$ は、前記式(5)中の S_i との結合手を表す。 S_i と結合しているエチレン基は、シクロヘキサン環の $*1$ の炭素原子又は $*2$ の炭素原子と結合している。)