

明 細 書

発明の名称： 積層体の製造方法、及び接着剤組成物のキット

技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法、加工された半導体基板の製造方法、及び接着剤組成物のキットに関する。

背景技術

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

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

[0004] 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、ウエハー加工用仮接着材として、以下のウエハー加工用仮接着材が提案されている（特許文献 1 参照）。

表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハーを支持体に仮接着するため

のウエハ加工用仮接着材であって、前記ウエハ加工用仮接着材が、熱可塑性樹脂層（Ａ）からなる第一仮接着材層と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シロキサン重合体層（Ｂ）からなる第二仮接着材層と、該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層（Ｃ）からなる第三仮接着材層とを有する複合仮接着材層を備えたものであり、前記熱可塑性樹脂層（Ａ）が、（Ａ－１）熱可塑性樹脂：１００質量部、（Ａ－２）硬化触媒：前記（Ａ－１）成分１００質量部に対して、有効成分（質量換算）として０質量部を超え１質量部以下を含む組成物の樹脂層であり、前記熱硬化性シロキサン重合体層（Ｂ）が、（Ｂ）層に隣接して積層された（Ａ）層の硬化触媒によって硬化する重合体層であるウエハ加工用仮接着材。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２０１７－１３３１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１の段落〔０００４〕には、公知の仮接着層とその剥離方法として、光吸収性物質を含む接着材に高強度の光を照射し、接着材層を分解することによって支持体から接着材層を剥離する技術が挙げられている。更に、特許文献１の段落〔０００４〕には、この技術は、レーザ等の高価な装置が必要であり、かつ基板１枚あたりの処理時間が長くなるなどの問題があることが挙げられている。

特許文献１のウエハ加工用仮接着材の発明はこのような事情に鑑みてなされている（特許文献１の段落〔０００７〕参照）。

特許文献１の技術においては、加工を施したウエハを支持体から剥離する場合の方法として、特許文献１の段落〔００８３〕には、ウエハ加工体のウエハ又は支持体の一方を水平に固定しておき、他方を水平方向から一定の角度を付けて持ち上げる方法などが記載されている。しかし、これらの方法は

、いずれも、ウエハに負荷が掛かるため、割れなどのウエハの損傷が起こりやすい。

[0007] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、半導体基板への負荷を抑えつつ、支持基板と半導体基板とを容易に分離することができる積層体を製造できる積層体の製造方法、及び当該積層体の製造方法を用いた加工された半導体基板の製造方法、並びにそれらに使用可能な接着剤組成物のキットを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、前記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 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を製造する、積層体の製造方法であって、

前記支持基板の表面に形成された剥離剤塗布層の表面に第1の接着剤塗布層が形成される工程と、

前記半導体基板の表面に第2の接着剤塗布層が形成される工程と、

前記第1の接着剤塗布層と前記第2の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、前記剥離剤塗布層から前記剥離層が形成され、前記第1の接着剤塗布層及び前記第2の接着剤塗布層から前記接着層が形成される工程と、
を含み、

前記第1の接着剤塗布層が、第1の接着剤組成物から形成され、

前記第2の接着剤塗布層が、第2の接着剤組成物から形成され、

前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物が、以下の(1)又は(2)を満たす、

積層体の製造方法。

(1) : 前記第1の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第2の接着剤組成物が、前記触媒を含有する。

(2) : 前記第2の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第1の接着剤組成物が、前記触媒を含有する。

[2] 前記第1の熱硬化成分が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有し、

前記第2の熱硬化成分が、Si-H基を有し、

前記触媒が、白金族金属系触媒(A2)を含有する、

[1]に記載の積層体の製造方法。

[3] 前記第1の熱硬化成分が、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)を含有し、

前記第2の熱硬化成分が、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン(a2)を含有する、

[2]に記載の積層体の製造方法。

[4] 前記剥離剤塗布層が、剥離剤組成物から形成され、

前記剥離剤組成物が、有機樹脂を含有する、

[1]～[3]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[5] 前記有機樹脂が、ノボラック樹脂を含有する、

[4]に記載の積層体の製造方法。

[6] 前記剥離剤組成物が、更に、架橋剤を含有する、

[4]又は[5]に記載の積層体の製造方法。

[7] 加工された半導体基板の製造方法であって、

[1]～[6]のいずれかに記載の積層体の製造方法によって製造された前記積層体の前記半導体基板が加工される第1工程と、

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

を含み、

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、
加工された半導体基板の製造方法。

[8] [1]～[6]のいずれかに記載の積層体の製造方法に用いられる
接着剤組成物のキットであって、

前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物を含有し、

前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物が、以下の(1)又は
(2)を満たす、

接着剤組成物のキット。

(1)：前記第1の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で
第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第2の接着
剤組成物が、前記触媒を含有する。

(2)：前記第2の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で
第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第1の接着
剤組成物が、前記触媒を含有する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、半導体基板への負荷を抑えつつ、支持基板と半導体基板
とを容易に分離することができる積層体を製造できる積層体の製造方法、及
び当該積層体の製造方法を用いた加工された半導体基板の製造方法、並びに
それらに使用可能な接着剤組成物のキットを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（
その1）。

[図2]本発明の積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（
その2）。

[図3]本発明の積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（
その3）。

[図4]本発明の積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（

その４）。

発明を実施するための形態

[0012] （積層体の製造方法）

本発明の積層体の製造方法は、半導体基板と支持基板と接着層と剥離層とを有する積層体を製造する方法である。

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。

積層体において、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。

支持基板は光透過性を有する。

[0013] 本発明の積層体の製造方法は、第１の接着剤塗布層形成工程と、第２の接着剤塗布層形成工程と、剥離層及び接着層形成工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

第１の接着剤塗布層形成工程は、支持基板の表面に形成された剥離剤塗布層の表面に第１の接着剤塗布層が形成される工程である。

第２の接着剤塗布層形成工程は、半導体基板の表面に第２の接着剤塗布層が形成される工程である。

剥離層及び接着層形成工程は、第１の接着剤塗布層と第２の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、剥離剤塗布層から剥離層が形成され、第１の接着剤塗布層及び第２の接着剤塗布層から接着層が形成される工程である。

。

第１の接着剤塗布層は、第１の接着剤組成物から形成される。

第２の接着剤塗布層は、第２の接着剤組成物から形成される。

第１の接着剤組成物及び第２の接着剤組成物は、以下の（１）又は（２）を満たす。

（１）：第１の接着剤組成物は、第１の熱硬化成分と、触媒存在下で第１の熱硬化成分と反応する第２の熱硬化成分とを含有する。第２の接着剤組成物は、触媒を含有する。

(2) : 第2の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第1の接着剤組成物は、触媒を含有する。

[0014] 本発明の積層体の製造方法によって製造される積層体は、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。支持基板側から照射された光によって剥離層は変質するため、半導体基板への負荷を抑えつつ、支持基板と半導体基板とを容易に分離することができる。

また、本発明の積層体の製造方法においては、接着層を形成するための、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分の組み合わせと触媒とが、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物に分かれている。そのため、第1の接着剤塗布層と第2の接着剤塗布層とを貼り合わせるまでは硬化が進行しない。そのため、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物に重合抑制剤を含有させなくても、それらの可使時間を長くできる。更に、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層をそれぞれ形成した後にそれらを貼り合わせるまでの可使時間を、第1の熱硬化成分、第2の熱硬化成分、及び触媒を含有する接着剤組成物から接着剤塗布層を形成した後に半導体基板と支持基板とを貼り合わせるまでの可使時間よりも長くできる。

[0015] 剥離に用いる光の波長は、剥離層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、剥離層の好適な変質、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。

[0016] <第1の接着剤塗布層形成工程>

第1の接着剤塗布層形成工程は、支持基板の表面に形成された剥離剤塗布層の表面に第1の接着剤塗布層が形成される工程である。

第1の接着剤塗布層は、第1の接着剤組成物から形成される。

支持基板及び第1の接着剤組成物の具体例については、後述する。

[0017] <第2の接着剤塗布層形成工程>

第2の接着剤塗布層形成工程は、半導体基板の表面に第2の接着剤塗布層が形成される工程である。

第2の接着剤塗布層は、第2の接着剤組成物から形成される。

半導体基板及び第2の接着剤組成物の具体例については、後述する。

第1の接着剤塗布層形成工程及び第2の接着剤塗布層形成工程の順序は、特に限定されない。

[0018] <<剥離剤塗布層>>

剥離剤塗布層は、例えば、剥離剤組成物から形成される層である。

剥離剤組成物から剥離剤塗布層を形成する方法としては、特に限定されず、例えば、支持基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、加熱する方法が挙げられる。

塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。

なお、剥離剤組成物から剥離剤塗布層を形成する、他の方法として、別途スピンコート法等で剥離剤組成物から形成される塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、剥離剤塗布層として支持基板の表面に貼付する方法を採用し得る。

剥離剤組成物の具体例については後述する。

[0019] 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。

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。

[0020] 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5 nm～100 μm程度であり、最終的に、後述の剥離層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0021] <<第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層>>

第1の接着剤塗布層は、第1の接着剤組成物から形成される。

第2の接着剤塗布層は、第2の接着剤組成物から形成される。

[0022] 第1の接着剤組成物から第1の接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、塗布が挙げられる。塗布方法は、通常、スピコートである。

第1の接着剤組成物から第1の接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、剥離剤塗布層の表面に第1の接着剤組成物を塗布し、加熱する方法が挙げられる。

また、第1の接着剤組成物から第1の接着剤塗布層を形成する他の方法として、別途スピコート法等で第1の接着剤組成物から塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、第1の接着剤塗布層として剥離剤塗布層の表面に貼付する方法を採用し得る。

[0023] 第2の接着剤組成物から第2の接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、塗布が挙げられる。塗布方法は、通常、スピコートである。

第2の接着剤組成物から第2の接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、半導体基板の表面に第2の接着剤組成物を塗布し、加熱する方法が挙げられる。

また、第2の接着剤組成物から第2の接着剤塗布層を形成する他の方法として、別途スピコート法等で第2の接着剤組成物から塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、第2の接着剤塗布層として半導体基板の表面に貼付する方法を採用し得る。

[0024] 塗布した第1の又は第2の接着剤組成物の加熱温度は、第1の又は第2の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。

第1の又は第2の接着剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した第1の又は第2の接着剤組成物を加熱する。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0025] 第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物は、前述のとおり、以下の（1）又は（2）を満たす。

（1）：第1の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第2の接着剤組成物は、触媒を含有する。

（2）：第2の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第1の接着剤組成物は、触媒を含有する。

以下、第1の接着剤組成物又は第2の接着剤組成物であって、第1の熱硬化成分と、第2の熱硬化成分とを含有する組成物を、「熱硬化成分含有組成物」と称する。

以下、第1の接着剤組成物又は第2の接着剤組成物であって、触媒を含有する組成物を「触媒含有組成物」と称する。

[0026] 熱硬化成分含有組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる第1の接着剤塗布層又は第2の接着剤塗布層の膜厚は、通常1 μm ～500 μm 程度であり、最終的に、後述の接着層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

触媒含有組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる第1の接着剤塗布層又は第2の接着剤塗布層の膜厚は、通常100 nm～100 μm 程度であり、最終的に、後述の接着層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0027] 続いて、剥離層及び接着層形成工程の説明の前に、半導体基板、支持基板、剥離剤組成物、第1の接着剤組成物、及び第2の接着剤組成物の具体例について、説明する。

[0028] <<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。

[0029] 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。

[0030] 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である。

[0031] <<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、 $500 \sim 1,000 \mu\text{m}$ である。

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

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] <<剥離剤組成物>>

剥離剤組成物は、例えば、少なくとも有機樹脂又は多核フェノール誘導体含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

有機樹脂は、好適な剥離能を発揮できるものが好ましく、剥離層に対する光照射によって半導体基板と支持基板との分離を行う場合には、当該有機樹脂は、光を吸収して剥離能向上に必要な変質、例えば分解が好適に生じるものである。

[0035] 剥離剤組成物から形成される剥離層を有する積層体は、例えばレーザーを剥離層に対して照射することにより、剥離のための過度な荷重をかけることなく剥離可能なものとなる。

本発明で製造される積層体が備える剥離層は、例えばレーザーの照射により、照射前より接着強度が低下するものである。すなわち、本発明で製造される積層体においては、例えば、半導体基板が薄化等の加工が施されている間、当該半導体基板は、レーザーを透過する支持基板に接着層及び剥離層を介して好適に支持されており、加工が終わった後は、支持基板側からレーザーを照射することで、支持基板を透過したレーザーが剥離層に吸収され、剥離層と接着層との界面で、剥離層と支持基板との界面で又は剥離層の内部で、剥離層の変質（例えば、分離）が生じ、その結果、剥離のための過度な荷重をかけることなく、好適な剥離を実現できる。

[0036] 有機樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂体などが挙げられる。これらの詳細については後述する。

[0037] 好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくともノボラック樹脂を含有し、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。

他の好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくとも多核フェノール誘導体と、架橋剤とを含有し、更に必要に応じて、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。

他の好ましい実施態様として、剥離剤組成物は、少なくとも有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランとを含有し、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。

[0038] <<<ノボラック樹脂>>>

ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性化合物、カルバゾール化合物、及び芳香族アミン化合物の少なくともいずれかと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、及びジビニル化合物の少なくともいずれかとを酸触媒下で縮合反応させて得られる樹脂である。

[0039] フェノール性化合物としては、例えば、フェノール類、ナフトール類、アントロール類、ヒドロキシピレン類などが挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、p-tert-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが挙げられる。ナフトール類としては、例えば、1-ナフトール、2-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(6-ヒドロキシナフチル)フルオレンなどが挙げられる。アントロール類としては、例えば、9-アントロールなどが挙げられる。ヒドロキシピレン類としては、例えば、1-ヒドロキシピレン、2-ヒドロキシピレンなどが挙げられる。

カルバゾール化合物としては、例えば、カルバゾール、1,3,6,8-テトラニトロカルバゾール、3,6-ジアミノカルバゾール、3,6-ジブロモ-9-エチルカルバゾール、3,6-ジブロモ-9-フェニルカルバゾール、3,6-ジブロモカルバゾール、3,6-ジクロロカルバゾール、3-アミノ-9-エチルカルバゾール、3-ブロモ-9-エチルカルバゾール、4,4'-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)ビフェニル、4-グリシジルカルバゾール、4-ヒドロキシカルバゾール、9-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル)-9H-カルバゾール、9-アセチル-3,6-ジヨードカルバゾール、9-ベンゾイルカルバゾール、9-ベンゾイルカルバゾール-6-ジカルボキシアルデヒド、9-ベンジルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド、9-メチルカルバゾール、9-フェニルカルバゾール、9-ビニルカルバゾール、カルバゾールカリウム、カルバゾール-N

ーカルボニルクロリド、N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアリド、N-((9-エチルカルバゾール-3-イル)メチレン)-2-メチル-1-インドリニルアミン等が挙げられる。

芳香族アミン化合物としては、例えば、ジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミンなどが挙げられる。

これらは、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。

これらは、置換基を有していてもよい。例えば、これらは、芳香族環に置換基を有していてもよい。

[0040] アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ウンデカンアルデヒド、7-メトキシ-3,7-ジメチルオクチルアルデヒド、シクロヘキサナルアルデヒド、3-メチル-2-ブチルアルデヒド、グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類、アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類、フルフラール、ピリジンアルデヒド等のヘテロ環式アルデヒド類、ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントリルアルデヒド、フェナントリルアルデヒド、サリチルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、3-フェニルプロピオンアルデヒド、トリルアルデヒド、(N, N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド、アセトキシベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられる。中でも、芳香族アルデヒドを好ましい。

ケトン化合物としては、例えば、ジフェニルケトン、フェニルナフチルケトン、ジナフチルケトン、フェニルトリルケトン、ジトリルケトン等のジアリールケトン化合物が挙げられる。

ジビニル化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニルノボルナ-2-エン、ジビニルピレン、リモネン、5-ビニルノボルナジエン

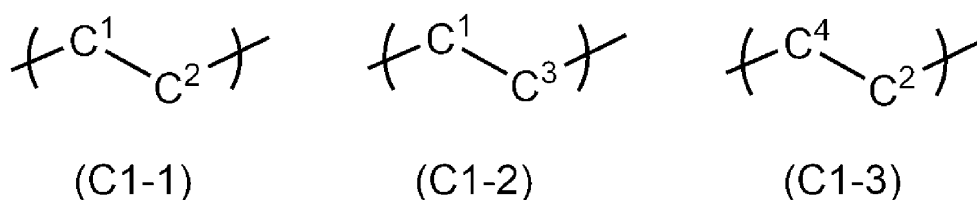
等が挙げられる。

これらは、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。

[0041] ノボラック樹脂は、例えば、支持基板側から照射された光を吸収し変質するノボラック樹脂である。当該変質は、例えば、光分解である。

[0042] ノボラック樹脂は、例えば、下記式（C1-1）で表される構造単位、下記式（1-2）で表される構造単位、及び下記式（C1-3）で表される構造単位の少なくともいずれかを含む。

[0043] [化1]



[0044] 式中、C¹は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、C²は、第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基を表し、C³は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基を表す。

[0045] すなわち、ノボラック樹脂は、例えば、以下の構造単位の1種又は2種以上を含む。

- ・窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と第2級炭素原子、第4級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（式（C1-1））

- ・窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と脂肪族多環化合物に由来する基との結合を有する構造単位（式（C1-2））

- ・フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基と第4級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に

有する第3級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（（式（C 1－3）））

[0046] 好ましい一態様においては、ノボラック樹脂は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と第2級炭素原子、第4級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基との結合を有する構造単位（式（C 1－1））及び窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と脂肪族多環化合物に由来する基との結合を有する構造単位（式（C 1－2））のいずれか一方又は両方を含む。

[0047] C¹の窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基は、例えば、カルバゾールに由来する基、N－フェニル－1－ナフチルアミンに由来する基、N－フェニル－2－ナフチルアミンに由来する基等にすることができるが、これらに限定されない。

C²の第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基は、例えば、1－ナフトアルデヒドに由来する基、1－ピレンカルボキシアルデヒドに由来する基、4－（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒドに由来する基、アセトアルデヒドに由来する基等とすることができるが、これらに限定されない。

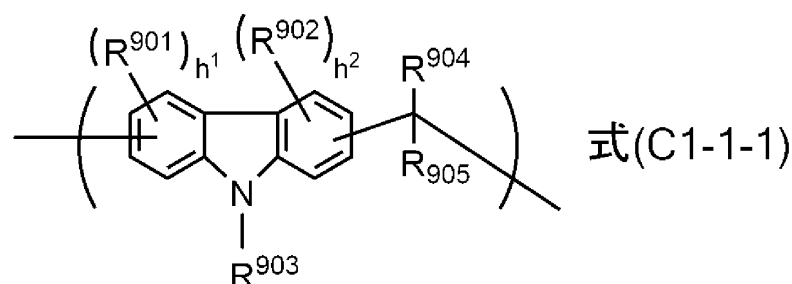
C³の脂肪族多環化合物に由来する基は、ジシクロペンタジエンに由来する基とすることができるが、これに限定されない。

C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基である。

[0048] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式（C 1－1）で表される構造単位として、例えば、下記式（C 1－1－1）で表される構造単位を含む。

[0049]

[化2]



[0050] 式(C1-1-1)中、 R^{901} 及び R^{902} は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、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、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置換されていてもよいアリール基を表す。

R^{903} は、水素原子、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置換されていてもよいアリール基を表す。

R^{904} は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{905} は、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リール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{904} の基と R^{905} の基とは、互いに結合して2価の基を形成してもよい。

アルキル基及びアルケニル基の置換基としては、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。

アリール基及びヘテロアリール基の置換基としては、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、アルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

h^1 及び h^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

[0051] 置換されていてもよいアルキル基及び置換されていてもよいアルケニル基の炭素数は、通常40以下であり、溶解性の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

置換されていてもよいアリール基及びヘテロアリール基の炭素数は、通常

40以下であり、溶解性の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

[0052] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0053] 置換されていてもよい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、*t*-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。

[0054] 置換されていてもよいアルケニル基の具体例としては、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-*n*-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチ

ル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-*i*-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-*n*-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-*n*-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-*s*-ブチルエテニル基、1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、1-*i*-ブチルエテニル基、2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、2, 3-ジメチル-1-ブテニル基、2, 3-ジメチル-2-ブテニル基、2, 3-ジメチル-3-ブテニル基、2-*i*-プロピル-2-プロペニル基、3, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、1-*n*-プロピル-1-プロペニル基、1-*n*-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1, 1, 2-トリメチル-2-プロペニル基、1-ターシャリーブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1

ー i-プロピル-1-プロペニル基、1-i-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シクロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

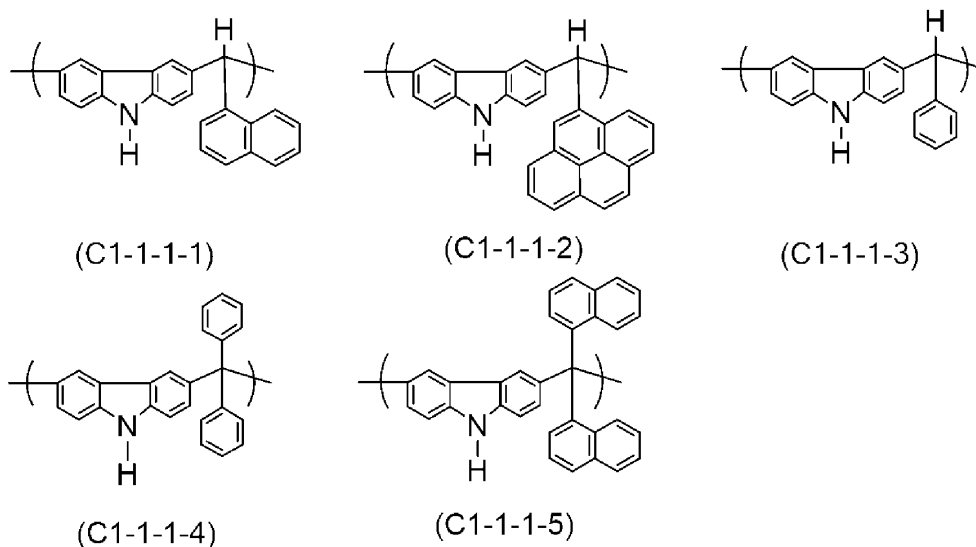
[0055] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-2-イル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0056] 置換されていてもよいヘテロアリール基の具体例としては、2-チエニル基、3-チエニル基、2-フラニル基、3-フラニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、4-イソオキサゾリル基、5-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、4-チアゾリル基、5-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基、5-イソチアゾリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0057] 以下、式 (C 1-1-1) で表される構造単位 of 具体例を挙げるが、これ

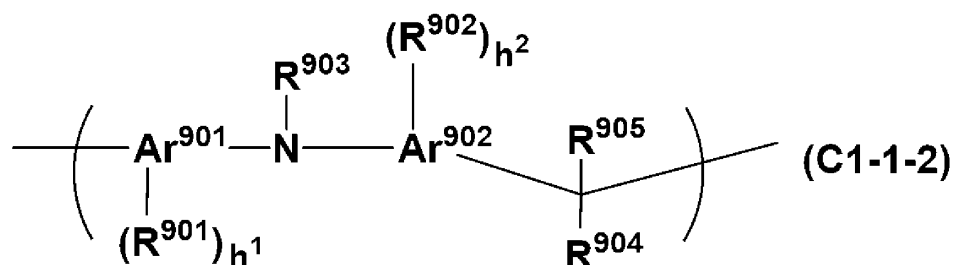
らに限定されない。

[0058] [化3]



[0059] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式（C 1－1）で表される構造単位として、例えば、下記式（C 1－1－2）で表される構造単位を含む。

[0060] [化4]

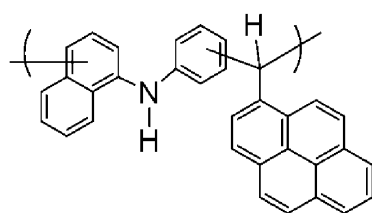


[0061] 式（C 1－1－2）中、 Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を表し、 $R^{901} \sim R^{905}$ 並びに h^1 及び h^2 は、上記と同じ意味を表す。

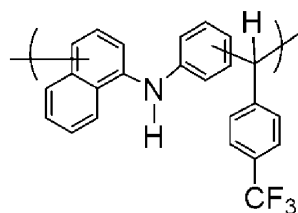
[0062] 以下、式（C 1－1－2）で表される構造単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0063]

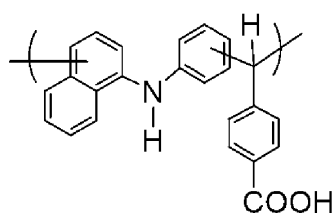
[化5]



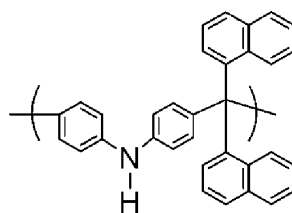
(C1-1-2-1)



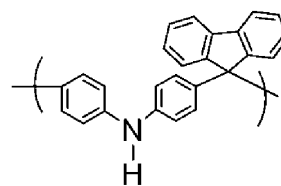
(C1-1-2-2)



(C1-1-2-3)



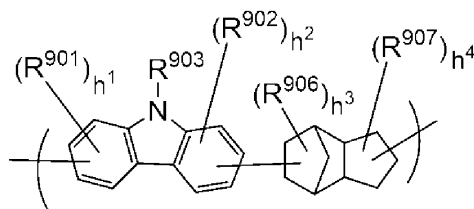
(C1-1-2-4)



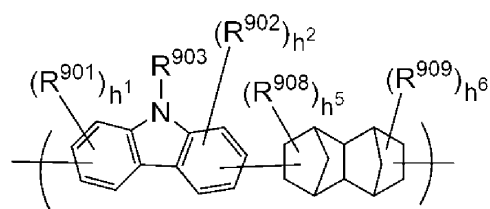
(C1-1-2-5)

[0064] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式 (C 1 - 2) で表される構造単位として、例えば、下記式 (C 1 - 2 - 1) 又は (1 - 2 - 2) で表される構造単位を含む。

[0065] [化6]



(C1-2-1)



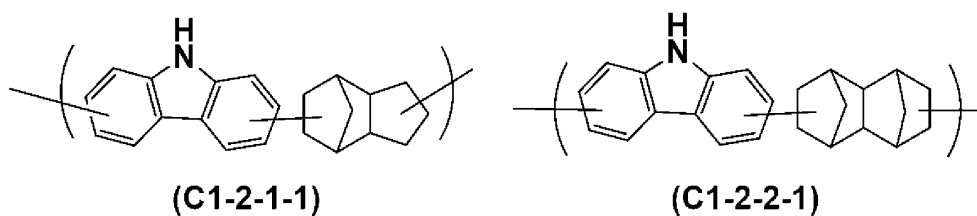
(C1-2-2)

[0066] 上記式中、 $R^{906} \sim R^{909}$ は、環に結合する置換基であり、それぞれ独立して、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、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置換されていてもよいアリール基を表し、ハロゲン原子、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及び置換されていてもよいアリール基の具体例及び好適な炭素数は、上述のものと同一ものが挙げられ、 $h^3 \sim h^6$ は、それぞれ独立して、0～3の整数を表し、 R^{901}

～R⁹⁰³並びにh¹及びh²は、上記と同じ意味を表す。

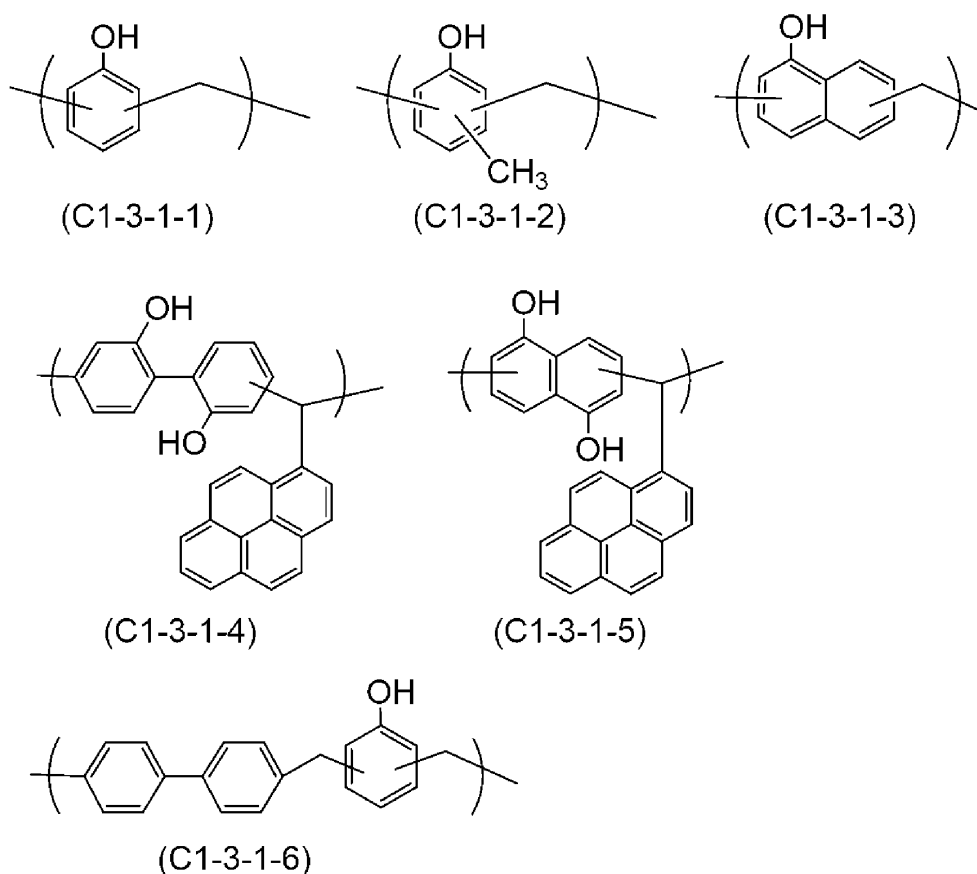
[0067] 以下、式(C1-2-1)及び(C1-2-2)で表される構造単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0068] [化7]



[0069] 以下、式(C1-3)で表される構造単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0070] [化8]



[0071] 前述の通り、ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性化合物、カルバゾ

ール化合物、及び芳香族アミン化合物の少なくともいずれかと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、及びジビニル化合物の少なくともいずれかとを酸触媒下で縮合反応させて得られる樹脂である。

この縮合反応においては、例えば、カルバゾール化合物の環を構成するベンゼン環 1 当量に対して、通常、アルデヒド化合物又はケトン化合物を 0.1 ～ 1.0 当量の割合で用いる。

[0072] 上記縮合反応では、通常、酸触媒を用いる。

酸触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸一水和物等の有機スルホン酸、蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸が挙げられるが、これらに限定されない。

酸触媒の量は、使用する酸の種類等に応じて適宜決定されるため一概に規定できないが、カルバゾール化合物 100 質量部に対して、通常 0.001 ～ 10000 質量部の範囲から適宜定められる。

[0073] 上記縮合反応は、用いる原料化合物や酸触媒のいずれかが液体である場合には溶媒を用いずに行うことができることもあるが、通常、溶媒を用いて行われる。

このような溶媒は、反応を阻害しない限り特に限定されるものではないが、典型的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等のエーテル化合物が挙げられる。

[0074] 反応温度は、通常 40℃～200℃の範囲から適宜定められ、反応時間は、反応温度によって異なるため一概に規定できないが、通常 30 分～50 時間の範囲から適宜定められる。

[0075] 反応終了後は、必要があれば、定法に従って精製及び単離を行って、得られたノブラック樹脂を、剥離剤組成物の調製に用いる。

当業者であれば、上記説明及び技術常識に基づき、過度の負担なく、ノブラック樹脂の製造条件を定めることができ、それ故、ノブラック樹脂を製造することができる。

[0076] ノブラック樹脂等の有機樹脂の重量平均分子量は、通常 500～200,

000であり、溶媒への溶解性を確保する観点、膜とした際に分岐鎖状ポリシランとの良好に混合し、均一な膜を得る観点等、好ましくは100, 000以下、より好ましくは50, 000以下、より一層好ましくは10, 000以下、更に好ましくは5, 000以下、更に一層好ましくは3, 000以下であり、膜の強度を向上させる観点等から、好ましくは600以上、より好ましくは700以上、より一層好ましくは800以上、更に好ましくは900以上、更に一層好ましくは1, 000以上である。

なお、本発明において、ポリマーであるノボラック樹脂等の有機樹脂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（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。

[0077] 上記剥離剤組成物が含む有機樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましく、それ故、上記剥離剤組成物は、有機樹脂として、ノボラック樹脂を単独で含むことが好ましいが、膜物性の調整等を目的として、ノボラック樹脂とともに、その他のポリマーを含んでもよい。

このようなその他のポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸エステル化合物、ポリメタクリル酸エステル化合物、ポリアクリルアミド化合物、ポリメタクリルアミド化合物、ポリビニル化合物、ポリスチレン化合物、ポリマレイミド化合物、ポリマレイン酸無水物、ポリアクリロニトリル化合物等が挙げられる

[0078] 剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に限定されないが、剥離剤組成物に含有される重合体全量に対して、70質量%以上が好ましい。

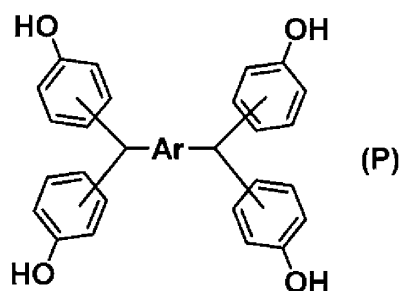
剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に限定されな

いが、膜構成成分に対して、50～100質量％が好ましい。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。

[0079] <<<多核フェノール誘導体>>>

多核フェノール誘導体は、例えば、下記式（P）で表される。

[0080] [化9]



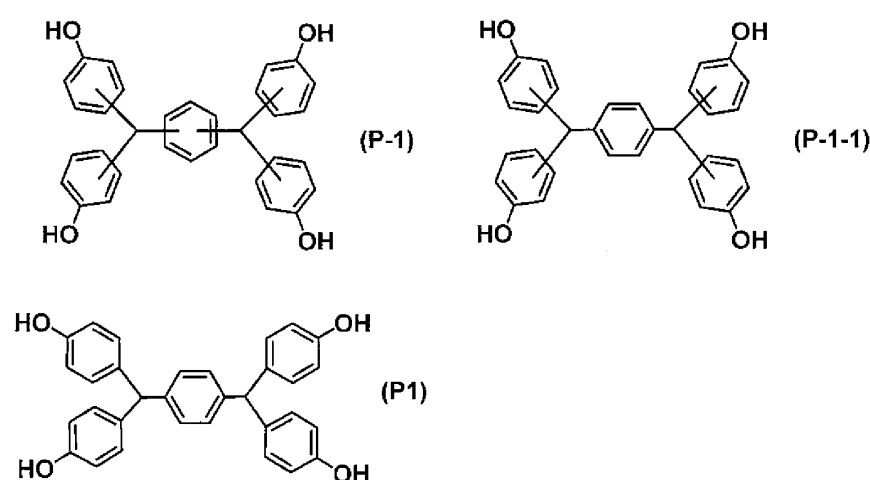
式（P）中、Arは、アリーレン基を表し、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常6～60であり、均一性に優れる剥離剤組成物を調製し、より平坦性の高い剥離層を再現性よく得る観点から、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは18以下、更に好ましくは12以下である。

[0081] このようなアリーレン基の具体例としては、1，2－フェニレン、1，3－フェニレン、1，4－フェニレン；1，5－ナフタレンジイル、1，8－ナフタレンジイル、2，6－ナフタレンジイル、2，7－ナフタレンジイル、1，2－アントラセンジイル、1，3－アントラセンジイル、1，4－アントラセンジイル、1，5－アントラセンジイル、1，6－アントラセンジイル、1，7－アントラセンジイル、1，8－アントラセンジイル、2，3－アントラセンジイル、2，6－アントラセンジイル、2，7－アントラセンジイル、2，9－アントラセンジイル、2，10－アントラセンジイル、9，10－アントラセンジイル基等の縮合環芳香族炭化水素化合物の芳香環上の水素原子を二つ取り除いて誘導される基；ビフェニル－4，4’－ジイル基、パラテルフェニル－4，4”－ジイル基等の環連結環芳香族炭化水素化合物の芳香環上の水素原子を二つ取り除いて誘導される基等が挙げられる。

が、これらに限定されない。

[0082] 良好な剥離性を示す剥離層とし、支持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、式（P）で表される多核フェノール誘導体は、好ましくは式（P-1）で表される多核フェノール誘導体であり、より好ましくは式（P-1-1）で表される多核フェノール誘導体であり、より一層好ましくは式（P1）で表される多核フェノール誘導体である。

[0083] [化10]



[0084] 剥離剤組成物における多核フェノール誘導体の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して、50～100質量%が好ましい。

[0085] <<<分岐鎖状ポリシラン>>>

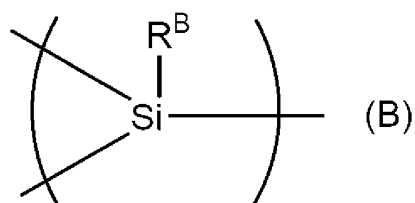
上記剥離剤組成物は、分岐鎖状ポリシランを含有していてもよい。

分岐鎖状ポリシランは、Si-Si結合を有し、且つ、枝分かれ構造を有するものである。上記剥離剤組成物に分岐鎖状ポリシランが含まれることで、得られる膜からなる剥離層が、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）のいずれによっても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ものとなり、その結果、本発明で製造される積層体の半導体基板と支持基板を分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄することによって、基板上の剥離層の残渣を好適

に除去可能となる。この理由は定かではないが、ポリシランの末端基（末端置換基（原子））の種類によっては、ポリシランは有機樹脂と反応して架橋することができ、また、分岐鎖状ポリシランは、直鎖状ポリシランよりも、より多くの末端基（末端置換基（原子））を有することから、分岐鎖状ポリシランは、直鎖状ポリシランよりも、より多くの架橋点を有すると考えられ、分岐鎖状ポリシラン中のこのようなより多くの架橋点を介した適度且つ好適な硬化によって、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されないという特性と、洗浄剤組成物によって好適に除去されるという特性の両立が実現できるものと推測される。

[0086] 分岐鎖状ポリシランは、好ましくは、式（B）で表される構造単位を含む。

[0087] [化11]



[0088] 式（B）中、 R^B は、水素原子、ヒドロキシ基、シリル基又は有機基を表し、このような有機基の具体例としては、炭化水素基（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、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基）、これらの炭化水素基に対応するエーテル基（置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアラルキルオキシ基等）等が挙げられるが、当該有機基は、通常、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基である場合が多い。また、水素原子やヒドロキシ基、アルコキシ基、シリル基等は、末端に置換している場合が多い。

[0089] 置換されていてもよいアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

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、好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。

置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-*n*-プロピル-シクロプロピル基、

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

[0090] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

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、好ましくは2~10、より好ましくは1~6である。

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、好ましくは5~10、より好ましくは5~6である。

[0091] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチ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6~20、好ましくは6~14、より好ましくは6~12である。

[0092] 置換されていてもよいアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。置換されていてもよいアラルキル基は、好ましくは炭素数1~4のアルキル基の水素原子の1つが炭素数6~20のアリール基で置換された基である。

[0093] 置換されていてもよいアルコキシ基は、そのアルキル部位が直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。

置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ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、好ましくは1～10、より好ましくは1～6である。

置換されていてもよい環状アルコキシ基の具体例としては、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常3～14、好ましくは4～10、より好ましくは5～6である。

[0094] 置換されていてもよいアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常6～20、好ましくは6～14、より好ましくは6～10である。

[0095] 置換されていてもよいアラルキルオキシ基の具体例としては、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ、フェニルプロピルオキシ等が挙げられるが、これらに限定されない。置換されていてもよいアラルキルオキシ基は、好ましくは炭素数1～4のアルキルオキシ基の水素原子の1つが炭素数6～20のアリール基に置換された基である。

[0096] シリル基の具体例としては、シリル基、ジシラニル基、トリシラニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、そのケイ素数は、通常1～10、好ましくは1～6である。

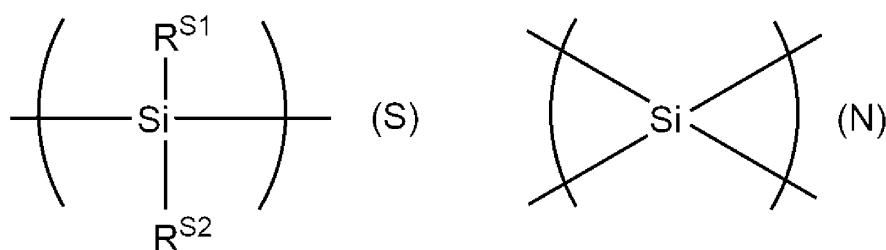
[0097] R^B が、上記有機基又はシリル基である場合、その水素原子の少なくとも1つが、置換基により置換されていてもよい。このような置換基の具体例としては、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0098] 本発明で製造される積層体を有機溶媒、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）のいずれかに接触させた際の意図しない剥離を抑制する観点、本発明で製造される積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離層の残渣を好適に除去する観点等から、 R^B は、好ましくはアルキル基又はアリール基であり、より好ましくはアリール基であり、より一層好ましくはフェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

[0099] 分岐鎖状ポリシランは、式（B）で表される構造単位とともに、下記式（S）で表される構造単位や下記式（N）で表される構造単位を含んでもよいが、本発明で製造される積層体を有機溶媒、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）のいずれかに接触させた際の意図しない剥離を抑制する観点、本発明で製造される積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離層の残渣を好適に除去する観点等から、分岐鎖状ポリシラン中の式（B）で表される構造単位の含有量は、全構造単位中、通常50モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、より一層好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90%以上、更に一層好ましくは95モル%以上である。

[0100] [化12]



（ R^{S1} は及び R^{S2} は、 R^B と同じ意味を表す。）

[0101] 分岐鎖状ポリシランの末端基（末端置換基（原子））は、通常、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（塩素原子等）、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、シリル基等であってもよい。中でも、ヒドロキシ基、メチル

基、フェニル基である場合が多く、なかでもメチル基が好ましく、末端基はトリメチルシリル基であってもよい。

[0102] ある態様においては、分岐鎖状ポリシランの平均重合度は、ケイ素原子換算（すなわち、一分子あたりのケイ素原子の平均数）で、通常2～100、好ましくは3～80、より好ましくは5～50、より一層好ましくは10～30である。

ある態様においては、分岐鎖状ポリシランの重量平均分子量の上限値は、通常30,000、好ましくは20,000、より好ましくは10,000、より一層好ましくは5,000、更に好ましくは2,000、更に一層好ましくは1,500であり、その下限値は、通常50、好ましくは100、より好ましくは150、より一層好ましくは200、更に好ましくは300、更に一層好ましくは500である。

分岐鎖状ポリシランの平均重合度及び重量平均分子量は、例えば、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8220GPC）及びGPCカラム（昭和電工（株）製Shodex KF-803L、KF-802及びKF-801をこの順序で使用）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1.00 mL／分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。

用いる分岐鎖状ポリシランの重合度及び重量平均分子量が小さすぎると、剥離層である膜を形成する際や得られた剥離層を備える積層体に対する加工が施される際等の加熱によって分岐鎖状ポリシランが気化したり、膜の強度不良による不具合が生じたりする可能性があり、用いる分岐鎖状ポリシランの重合度及び分子量が大きすぎると、剥離剤組成物の調製に用いる溶媒の種類によっては十分な溶解性が確保できずに組成物中で析出が生じたり、樹脂との混合が不十分となって均一性の高い膜を再現性よく得られない可能性がある。

それ故、半導体素子の好適な製造に寄与する剥離層を備える積層体をより

一層再現性よく得る観点からは、分岐鎖状ポリシランの重合度及び重量平均分子量は上述の範囲を満たすことが望ましい。

- [0103] 分岐鎖状ポリシランの5%重量減少温度は、耐熱性に優れる剥離層を再現性よく得る観点から、通常300℃以上、好ましくは350℃以上、より好ましくは365℃以上、より一層好ましくは380℃以上、更に好ましくは395℃以上、更に一層好ましくは400℃以上である。

分岐鎖状ポリシランの5%重量減少温度は、例えば、NETZSCH社製2010SRを用いて、空気下で、常温（25℃）から400℃まで10℃/分で昇温することで、測定することができる。

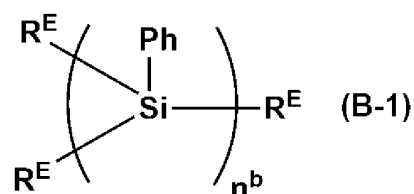
- [0104] 本発明で製造される積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後に各基板を洗浄剤組成物で洗浄した場合において、基板上の剥離層の残渣を好適に除去する観点、均一性に優れる剥離剤組成物を再現性よく調製する観点等から、分岐鎖状ポリシランは、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、トルエンの等の芳香族化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル化合物、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン化合物及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル化合物のいずれかに溶解するものが好ましい。なお、この場合における溶解とは、10質量%の溶液となるように、常温（25℃）下で振とう機を用いて溶解を試みた際に、1時間以内に溶解したことが目視で確認できる場合を意味する。

- [0105] 分岐鎖状ポリシランは、常温で、固体状、液体状のいずれであってもよい。

- [0106] 分岐鎖状ポリシランは、例えば特開2011-208054公報、特開2007-106894公報、特開2007-145879公報、WO2005/113648公報等に記載の公知の方法を参考に製造することもできるし、また、市販品として入手することもできる。市販品の具体例としては、大阪ガスケミカル（株）製 ケイ素材料 ポリシラン OGSOL S I - 20-10, S I - 20-14等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0107] 分岐鎖状ポリシランの好適な一例としては以下が挙げられるが、これに限定されない。

[化13]



(Phは、フェニル基を表し、R^Eは、それぞれ独立して、末端置換基を表し、原子又は基を表し、n^bは、繰り返し単位数を示す。)

[0108] 上記剥離剤組成物中の分岐鎖状ポリシランの含有量は、膜構成成分に対して、通常10～90量%であるが、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）によっては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実現する観点等から、好ましくは15～80質量%、より好ましくは20～70質量%、より一層好ましくは25～60質量%、更に好ましく30～50質量%である。

[0109] <<<架橋剤>>>

剥離剤組成物は、架橋剤を含んでもよい。

架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、ノボラック樹脂中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0110] 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。

[0111] 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、フェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ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ヒドロキシ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ヒドロキシ基及び／又はフェノール性ヒドロキシ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。

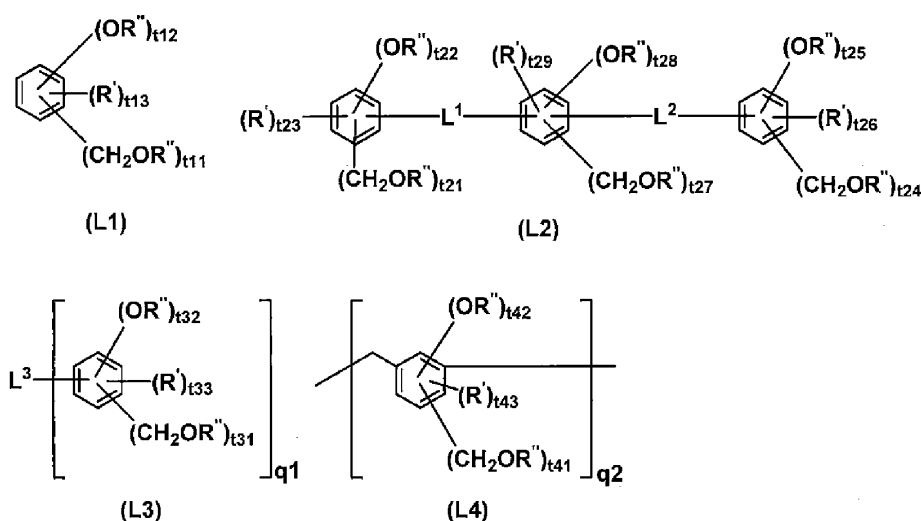
フェノール系架橋剤の分子内に芳香族環が複数存在する場合、架橋形成基とフェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ基から誘導されるアルコキシ基とは、分子内の同じ芳香族環に結合していてもよく、異なる芳香族環に結合していてもよい。

架橋形成基やフェノール性ヒドロキシ基及びフェノール性ヒドロキシ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。

[0112] 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。

[0113]

[化14]

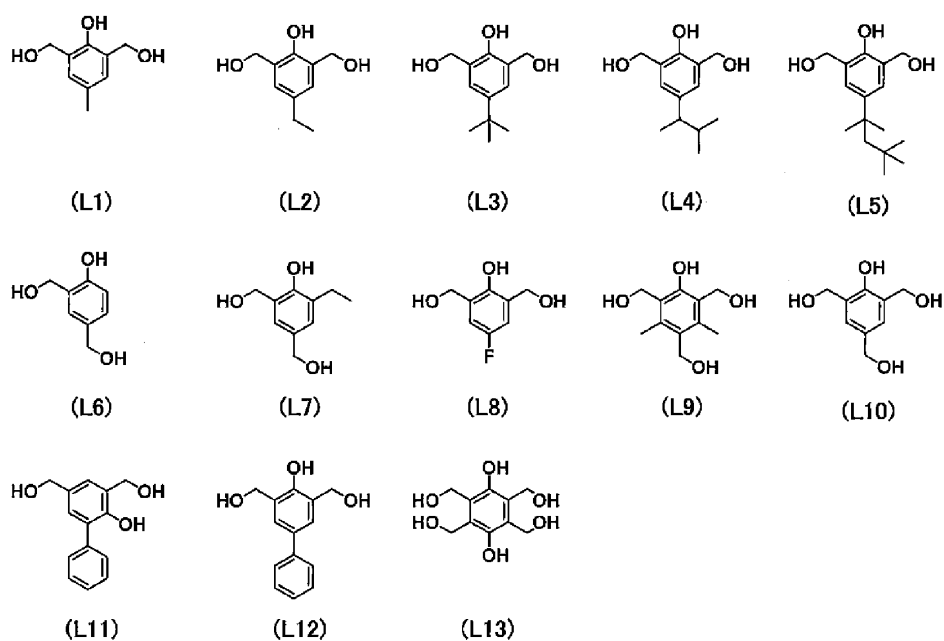


[0114] 各式中、各 R' は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各 R'' は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基又はプロパン-2, 2-ジイル基を表し、 L^3 は、 q_1 に応じて定まり、単結合、メチレン基、プロパン-2, 2-ジイル基、メタントリイル基又はエタン-1, 1, 1-トリイル基を表し、 t_{11} 、 t_{12} 及び t_{13} は、 $2 \leq t_{11} \leq 5$ 、 $1 \leq t_{12} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{13} \leq 3$ 、及び $t_{11} + t_{12} + t_{13} \leq 6$ を満たす整数であり、 t_{21} 、 t_{22} 及び t_{23} は、 $2 \leq t_{21} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{22} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{23} \leq 2$ 、及び $t_{21} + t_{22} + t_{23} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{24} 、 t_{25} 及び t_{26} は、 $2 \leq t_{24} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{25} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{26} \leq 2$ 、及び $t_{24} + t_{25} + t_{26} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{27} 、 t_{28} 及び t_{29} は、 $0 \leq t_{27} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{28} \leq 4$ 、 $0 \leq t_{29} \leq 4$ 、及び $t_{27} + t_{28} + t_{29} \leq 4$ を満たす整数であり、 t_{31} 、 t_{32} 及び t_{33} は、 $2 \leq t_{31} \leq 4$ 、 $1 \leq t_{32} \leq 3$ 、 $0 \leq t_{33} \leq 2$ 、及び $t_{31} + t_{32} + t_{33} \leq 5$ を満たす整数であり、 t_{41} 、 t_{42} 及び t_{43} は、 $2 \leq t_{41} \leq 3$ 、 $1 \leq t_{42} \leq 2$ 、 $0 \leq t_{43} \leq 1$ 、及び $t_{41} + t_{42} + t_{43} \leq 4$ を満たす整数であり、 q_1 は、2又は3であり、 q_2 は、繰り返

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

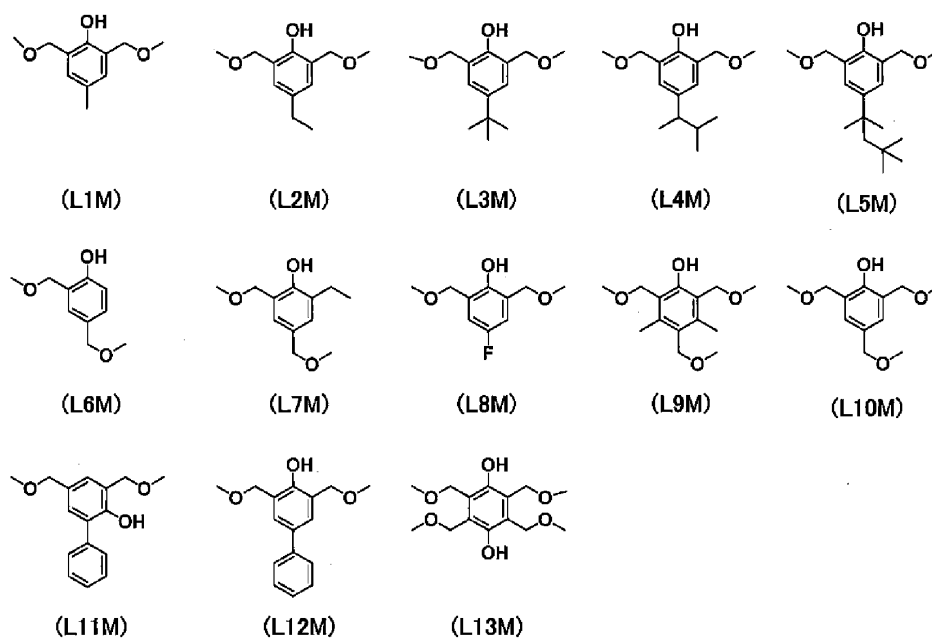
[0115] 以下、式(L1)～(L4)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業(株)や本州化学工業(株)の製品として入手することもできる。

[0116] [化15]

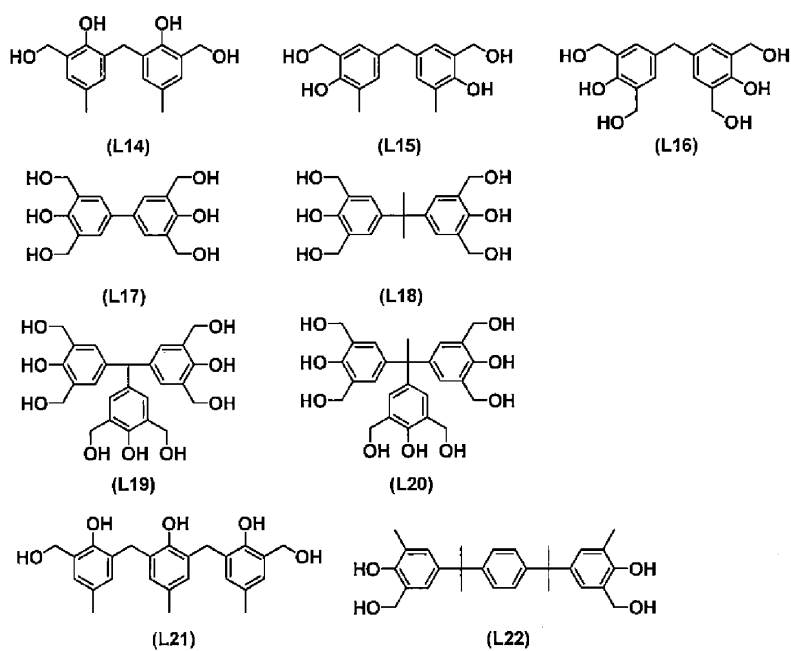


[0117]

[化16]

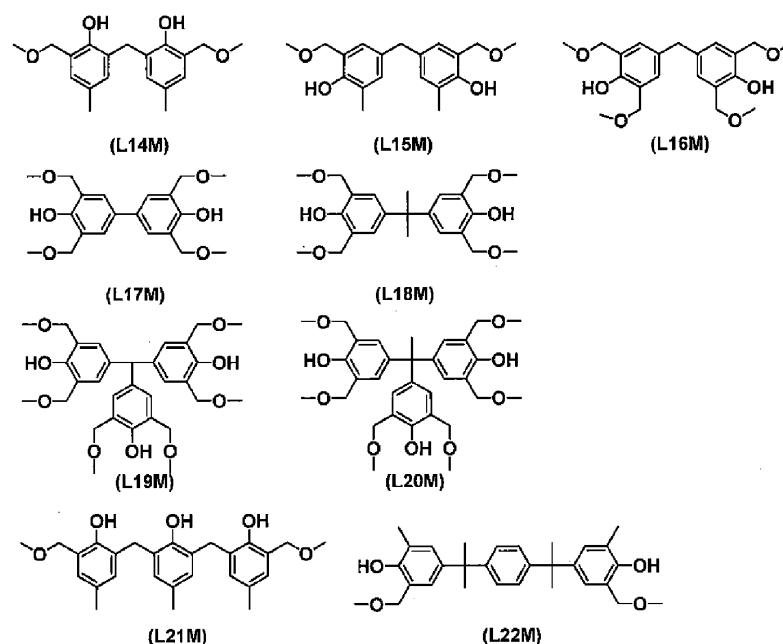


[0118] [化17]



[0119]

[化18]



[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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、有機樹脂又は多核フェノール誘導体に対して、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。

[0124] <<<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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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ナイトレート、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。

[0128] スルホンイミド化合物の具体例としては、N-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタリイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0129] 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。

[0130] 酸の具体例としては、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸(ピリジニウムパラトルエンスルホネート)、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、ピリジニウムフェノールスルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-フェノールスルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸等のアリールスルホン酸やピリジニウム塩等やその塩、サリチル酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等のアリールカルボン酸やその塩、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸等の鎖状又は環状アルキルスルホン酸やその塩、クエン酸等の鎖状又は環状アルキルカルボン酸やその塩等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0131] 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。

[0132] <<<界面活性剤>>>

剥離剤組成物は、組成物自体の液物性や得られる膜の膜物性を調整することや、均一性の高い剥離剤組成物を再現性よく調製すること等を目的として、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類

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

界面活性剤は、一種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

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

[0133] <<<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、前述の有機樹脂、多核フェノール誘導体、分岐鎖状ポリシラン、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。

[0134] 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。

[0135] 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。

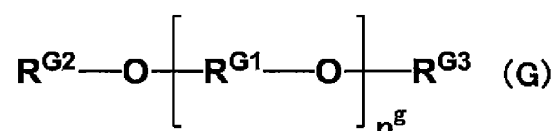
[0136] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体の99質量%以下であり、好ましくは、組成物全体に対して70～99質量%、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、組成物全体に対して1～30質量%である。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式(G)で表される。

[0140] [化19]



[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] 剥離剤組成物は、例えば、有機樹脂又は多核フェノール誘導体と、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、有機樹脂又は多核フェノール

誘導体と、架橋剤を一度に溶媒に溶解させる方法や、有機樹脂又は多核フェノール誘導体、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。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。

[0149] <<第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物（熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物）>>

第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物は、前述のとおり、以下の（1）又は（2）を満たす。

（1）：第1の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第2の接着剤組成物は、触媒を含有する。

（2）：第2の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第1の接着剤組成物は、触媒を含有する。

[0150] 第1の接着剤組成物又は第2の接着剤組成物である熱硬化成分含有組成物は、第1の熱硬化成分と、第2の熱硬化成分とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、溶媒などのその他の成分を含有する。

第1の接着剤組成物又は第2の接着剤組成物である触媒含有組成物は、触媒を少なくとも含有し、更に必要に応じて、溶媒などのその他の成分を含有する。

触媒含有組成物は、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分のいずれかを含有していてもよい。

触媒含有組成物が、第1の熱硬化成分を含有する場合、触媒含有組成物に含有される第1の熱硬化成分は、第1の熱硬化成分である限り、特に制限さ

れず、熱硬化成分含有組成物に含有される第1の熱硬化成分と同じ熱硬化成分であってもよいし、異なる熱硬化成分であってもよい。

触媒含有組成物が、第2の熱硬化成分を含有する場合、触媒含有組成物に含有される第2の熱硬化成分は、第2の熱硬化成分である限り、特に制限されず、熱硬化成分含有組成物に含有される第2の熱硬化成分と同じ熱硬化成分であってもよいし、異なる熱硬化成分であってもよい。

[0151] 本発明で得られる積層体は、剥離層を有しているため、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物は、剥離剤成分を含有する必要がない。剥離剤成分としては、例えば、非硬化性のポリオルガノシロキサンなどが挙げられる。非硬化性とは、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分の間で生じる硬化反応を起こさないことを意味する。

[0152] なお、本発明の積層体の製造方法に用いられる接着剤組成物のキットも本発明の対象である。

接着剤組成物のキットは、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物を含有する。

第1の接着剤組成物は、第1の接着剤塗布層の形成に用いられる。

第2の接着剤組成物は、第2の接着剤塗布層の形成に用いられる。

[0153] <<<第1の熱硬化成分、第2の熱硬化成分、及び触媒>>>

第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分は、触媒存在下で好適に反応する熱硬化成分であれば、特に限定されない。

なお、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分は、触媒不存在下で反応する熱硬化成分であってもよい。

[0154] 第1の熱硬化成分、第2の熱硬化成分、及び触媒の組み合わせとしては、特に限定されないが、第1の熱硬化成分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し、第2の熱硬化成分がSi-H基を有し、かつ触媒が白金族金属系触媒(A2)を含有することが好ましい。

第1の熱硬化成分に含まれるアルケニル基と、第2の熱硬化成分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。

[0155] 第1の熱硬化成分は、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)を含有することが好ましい。

第2の熱硬化成分は、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン(a2)を含有することが好ましい。

ここで、炭素数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、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

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)の一例は、 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')である。

Si-H基を有するポリオルガノシロキサン(a2)の一例は、 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(a2')である。

[0156] $\text{R}^{1'}\sim\text{R}^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、 $\text{R}^{1'}\sim\text{R}^{6'}$ の少なくとも1つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、

アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0157] $R^{1''} \sim R^{6''}$ 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル

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

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] ポリオルガノシロキサン (a 1') は、Q' 単位、M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 1') としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] 本発明の好ましい態様においては、第1の接着層塗布層及び第2の接着剤塗布層における、ポリオルガノシロキサン(a 1)に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン(a 2)に含まれるSi-H結合を構成する水素原子とのモル比(アルケニル基:Si-H結合を構成する水素原子)は、1.0:0.5～1.0:0.66の範囲である。

[0171] ポリオルガノシロキサン(a 1)、ポリオルガノシロキサン(a 2)等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常500～1,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは5,000～50,000である。

なお、本発明において、ポリオルガノシロキサン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)TSK gel SuperMultiporeHZ-N, TSK gel SuperMultiporeHZ-H)を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液(溶出溶媒)としてテトラヒドロフランを用い、流量(流速)を0.35m

L/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。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 本発明の好ましい態様においては、触媒含有組成物は、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。

[0175] 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。

触媒含有組成物に含有される白金族金属系触媒（A2）の量は、特に限定されないが、通常、第1の接着層塗布層及び第2の接着剤塗布層の合計における、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。

[0176] 触媒含有組成物における触媒の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して、好ましくは1～20質量%であり、より好ましくは5～10質量%である。

[0177] <<<溶媒>>>

熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物は、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。

[0178] 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。

[0179] 熱硬化成分含有組成物及び触媒含有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。

[0180] <<<その他の成分>>>

触媒含有組成物は、その他の成分として、ポリオルガノシロキサン以外の重合体を含有していてもよい。そのような重合体としては、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0181] 熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系エラストマー、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸エステル-グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEEPS）、スチレン-

ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、ピリジン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム（SIR）、スチレン-エチレン共重合体、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン（SBS）、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン（SIS）、ポリ（ α -メチルスチレン）-ポリブタジエン-ポリ（ α -メチルスチレン）（ α -MeSB α -MeS）、ポリ（ α -メチルスチレン）-ポリイソプレン-ポリ（ α -メチルスチレン）、エチレン-プロピレン共重合体（EP）、スチレン-クロロプレンゴム（SCR）、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン（SIS）共重合体、スチレン-ポリイソプレンエラストマー、スチレン-ポリブタジエンエラストマー、スチレン-ポリイソプレン-ブタジエンランダムコポリマーなどが挙げられる。

エチレン-アクリレート共重合体としては、例えば、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ブチルアクリレート共重合体などが挙げられる。

これらは、一部又は全部が水素添加されていてもよい。

[0182] 触媒含有組成物における樹脂成分（例えば、第1の熱硬化成分、熱可塑性樹脂）の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して、好ましくは80～99質量%であり、より好ましくは90～95質量%である。

[0183] 熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物の粘度は、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。熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物の粘度は、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。

[0184] 本発明においては、異物を除去する目的で、熱硬化成分含有組成物及び触媒含有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。

[0185] <剥離層及び接着層形成工程>

剥離層及び接着層形成工程は、第1の接着剤塗布層と第2の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、剥離剤塗布層から剥離層が形成され、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層から接着層が形成される工程である。

[0186] 本発明においては、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層を互いに接するように合わせ、必要に応じて、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、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、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の種類、剥離剤組成物の具体的組成、これらの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。

[0187] 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、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層を軟化させてそれらの好適な貼り合せを実現する観点等から、通常20～150℃の範囲から適宜決定される。特に、熱硬化成分の過度の硬化や不要な変質を抑制又は回避する観点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは90℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度や接着剤の種類に応じて適宜決定されるものではあるが、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常30秒以上であり、好ましくは1分以上であるが、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。

[0188] 減圧処理は、互いに接する第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層を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。

[0189] 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。

[0190] 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10～1,000Nの範囲内である。

[0191] 後加熱の温度は、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは120℃以上であり、基板や各層の変質を防ぐ観点等から、好ましくは260℃以下である。

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

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

なお、後加熱処理の一つの目的は、より好適な自立膜である接着層と剥離層を実現することであり、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分による熱硬化（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。

[0192] なお、剥離剤組成物が硬化性組成物の場合、剥離剤組成物から剥離剤塗布層が形成される際に硬化が生じていてもよいし、剥離剤塗布層から剥離層が形成される際に硬化が生じていてもよい。また、剥離剤組成物から剥離剤塗布層が形成される際に硬化の一部が生じ、剥離剤塗布層から剥離層が形成される際にも硬化の一部が生じていてもよい。

[0193] 本発明で製造される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5nm～100μmであり、ある態様においては10nm～10μmであり、その他の態様においては50nm～1μmであり、更にその他の態様においては100nm～700nmである。

[0194] 本発明で製造される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 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、膜強度を保つ観点から、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上、より一層好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下、より一層好ましくは $120 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $70 \mu\text{m}$ 以下である。

[0195] 本発明の積層体の製造方法の一例を図1～図4を用いて説明する。

まず、表面に剥離剤塗布層3Aが形成された支持基板4を用意する。そして、剥離剤塗布層3Aの表面に第1の接着剤塗布層2Aを形成する(図1)。第1の接着剤塗布層2Aは、第1の接着剤組成物から形成される。接着剤塗布層2Aは、例えば、剥離剤塗布層3Aの表面に第1の接着剤組成物を塗布することにより形成される。

次に、半導体基板1の表面に第2の接着剤塗布層2Bを形成する(図2)。第2の接着剤塗布層2Bは、第2の接着剤組成物から形成される。第2の接着剤塗布層2Bは、例えば、半導体基板1の表面に第2の接着剤組成物を塗布することにより形成される。

次に、第1の接着剤塗布層2Aと第2の接着剤塗布層2Bとを貼り合せ、加熱する(図3)。そうすると、剥離剤塗布層3Aから剥離層3が形成され、かつ第1の接着剤塗布層2A及び第2の接着剤塗布層2Bが一体となって接着層2が形成される。その結果、半導体基板1と接着層2と剥離層3と支持基板4とを有する積層体が得られる(図4)。

[0196] (加工された半導体基板の製造方法)

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、第1工程と、第2工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、第3工程などのその他の工程を含む。

第1工程は、本発明の積層体の製造方法によって製造された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2工程は、剥離層に対して光が照射される工程を含む。

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。

[0197] 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。本発明で製造される積層体は、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。

[0198] 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、半導体基板と支持基板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。そのため、第2工程では、鋭部を有する機材による機械的な剥離を用いずとも半導体基板と支持基板とを分離（剥離）することができる。

[0199] 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。

[0200] 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、以下のものが挙げられる。

[0201] 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（ BF_4^- ）；ヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0202] 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。

[0203] 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。

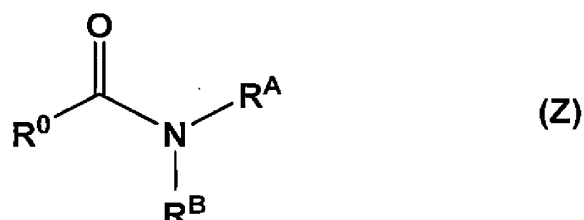
[0204] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0205] 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、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。

[0206] 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20]



[0207] 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。

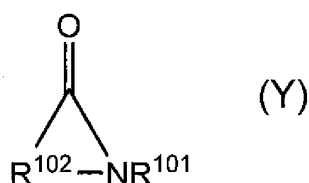
[0208] 式（Z）で表される酸アミド誘導体としては、*N*，*N*-ジメチルプロピオンアミド、*N*，*N*-ジエチルプロピオンアミド、*N*-エチル-*N*-メチルプロピオンアミド、*N*，*N*-ジメチル酪酸アミド、*N*，*N*-ジエチル酪酸アミド、*N*-エチル-*N*-メチル酪酸アミド、*N*，*N*-ジメチルイソ酪酸アミド、*N*，*N*-ジエチルイソ酪酸アミド、*N*-エチル-*N*-メチルイソ酪酸アミド等が挙げられる。これらのうち、特に、*N*，*N*-ジメチルプロピオンアミド、*N*，*N*-ジメチルイソブチルアミドが好ましく、*N*，*N*-ジメチルプロピオンアミドがより好ましい。

[0209] 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。

[0210] 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21]



[0211] 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。

[0212] 式 (Y) で表されるラクタム化合物の具体例としては、 α -ラクタム化合物、 β -ラクタム化合物、 γ -ラクタム化合物、 δ -ラクタム化合物等を挙げることができ、これらは 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0213] 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。

[0214] 洗浄剤組成物は、上述のアミド化合物とは異なる、1 種又は 2 種以上のその他の有機溶媒を含んでもよい。

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

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

、これらに限定されない。

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

なお、洗浄剤組成物は、溶媒として、水を含んでもよいが、基板の腐食等を回避する観点等から、通常、有機溶媒のみが、溶媒として意図して用いられる。なお、この場合において、塩の水和水や、有機溶媒に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。洗浄剤組成物の含水量は、通常5質量%以下である。

[0215] 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。

[0216] 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。

実施例

[0217] 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。

- [0218] (1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500
(2) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック(株)製 XBS300
(3) 高剛性研削盤：(株)東京精密製 HRG300
(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：コヒレント（株）製 L a m b d a S X

[0219] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

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有するMQ樹脂（ワッカーケミ社製）34.6g、粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.34g、粘度200mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）21.8g、及びp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）18.75gを入れ、攪拌機で5分間攪拌し、混合物を得た。

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

[0220] [調製例2]

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有するMQ樹脂（ワッカーケミ社製）12.5g、白金触媒（ワッカーケミ社製）2.5g、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）25g、及びn-ノナン（東京化成工業（株）製）25gを入れ、攪拌機で5分間攪拌し、混合物を得た。

得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物-2を得た。

[0221] [調製例3]

攪拌機専用600mL容器に、SEPTON4055（クラレ社製、スチレンエチレンエチレンプロピレンスチレンブロック共重合体（SEEPS））7.5g、白金触媒（ワッカーケミ社製）0.375g、及びメシチレン（東京化成工業（株）製）99.64gを入れ、攪拌機で5分間攪拌し、混合物を得た。

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

[0222] [2] 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 時間還流撹拌した。

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、得られた希釈液をメタノール中に滴下させることで沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過で回収し、ろ物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂（以下、PPNAPCA-F と略称する）72.12 g を得た。以下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 1,100 であった。

PPNAPCA-F の重量平均分子量は、GPC 装置（東ソー（株）製 EcosEC, HLC-8220GPC）及び GPC カラム（昭和電工（株）製 Shodex KF-803L、KF-802 及び KF-801 をこの順序で使用）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 1.00 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定した。

[0223] 〔3〕剥離剤組成物の調製

〔調製例 4〕

合成例 1 で得られたノボラック樹脂 3.6 g、架橋剤として 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 0.72 g、及びピリジニウムパラトルエンスルホネート 0.1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 95.58 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 µm 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。

[0224] 〔4〕積層体の製造

〔実施例 1〕

調製例4で得られた剥離剤組成物を、キャリア側の基板としての301mmのガラスウエハー（EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ700 μ m）にスピコートし、250℃5分間ホットプレート上で焼成し、最終的に得られる積層体中の膜厚が200nmとなるように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。

剥離剤塗布層上に接着剤組成物-1を、スピコートした後に120℃90秒間ホットプレート上で加熱し、最終的に得られる積層体中の膜厚が30 μ mとなる様に接着剤塗布層-1を形成した。

一方、調製例2で得られた接着剤組成物-2を、デバイス側の基板としての300mmのシリコンウエハー（厚さ775 μ m）にスピコートした後に120℃90秒間ホットプレート上で加熱し、最終的に得られる積層体中の膜厚が5 μ mとなる様に半導体基板であるシリコンウエハー上に接着剤塗布層-2を形成した。

そして、貼り合せ装置を用いて、二枚のウエハーを、接着剤塗布層-1及び接着剤塗布層-2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, 500Paで行った。なお、積層体は、必要な数だけ製造した。

得られた積層体のシリコンウエハーを高剛性研削盤で50 μ mまで薄化した後、積層体を、薄化したシリコンウエハー側を下にしてダイシングテープ（日東電工（株）製、DU-300）に貼り付け、固定した。

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200mJ/cm²で照射し、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結果と、剥離後の接着剤層（接着層）が硬化しているか確認した結果を表1に示す。接着剤層の硬化性の確認は指で触れた際のタック性の有無を確認

した。

[0225] [実施例 2]

接着剤組成物－2 の代わりに接着剤組成物－3 を用いた以外は実施例 1 と同様の手順で検討を実施した。評価結果を表 1 に示す。

[0226] [比較例 1]

剥離剤塗布層を形成せずにキャリア側基板に接着剤組成物－1 を塗布した以外は実施例 1 と同様の手順で検討を実施した。評価結果を表 1 に示す。

[0227] [比較例 2]

剥離剤塗布層を形成せずにキャリア側基板に接着剤組成物－1 を塗布した以外は実施例 2 と同様の手順で検討を実施した。評価結果を表 1 に示す。

[0228] [表1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
剥離剤組成物	あり	あり	なし	なし
キャリア側基板上の 接着剤組成物	1	1	1	1
デバイス側基板上の 接着剤組成物	2	3	2	3
剥離可否	可	可	不可	不可
接着剤層の硬化性	粘着性なし	粘着性なし	—	—

[0229] この結果から実施例 1 と 2 に関しては、どちらも剥離剤組成物を含むためレーザーでの剥離が可能であった。また、剥離後に残った接着剤組成物についても十分に硬化している事が確認された。比較例 1 と 2 に関しては、剥離剤組成物を含まないためレーザー照射による剥離は進行しなかった。

符号の説明

- [0230] 1 半導体基板
 2 接着層
 2 A 第 1 の接着剤塗布層
 2 B 第 2 の接着剤塗布層

- 3 剥離層
- 3 A 剥離剤塗布層
- 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を製造する、積層体の製造方法であって、

前記支持基板の表面に形成された剥離剤塗布層の表面に第1の接着剤塗布層が形成される工程と、

前記半導体基板の表面に第2の接着剤塗布層が形成される工程と、

前記第1の接着剤塗布層と前記第2の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、前記剥離剤塗布層から前記剥離層が形成され、前記第1の接着剤塗布層及び前記第2の接着剤塗布層から前記接着層が形成される工程と、

を含み、

前記第1の接着剤塗布層が、第1の接着剤組成物から形成され、

前記第2の接着剤塗布層が、第2の接着剤組成物から形成され、

前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物が、以下の（1）又は（2）を満たす、

積層体の製造方法。

（1）：前記第1の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第2の接着剤組成物が、前記触媒を含有する。

（2）：前記第2の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第1の接着剤組成物が、前記触媒を含有する。

[請求項2]

前記第1の熱硬化成分が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有し、

前記第2の熱硬化成分が、Si-H基を有し、

前記触媒が、白金族金属系触媒（A 2）を含有する、
請求項 1 に記載の積層体の製造方法。

[請求項3] 前記第 1 の熱硬化成分が、ケイ素原子に結合した炭素数 2 ～ 4 0 のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a 1）を含有し、
前記第 2 の熱硬化成分が、S i - H 基を有するポリオルガノシロキサン（a 2）を含有する、
請求項 2 に記載の積層体の製造方法。

[請求項4] 前記剥離剤塗布層が、剥離剤組成物から形成され、
前記剥離剤組成物が、有機樹脂を含有する、
請求項 1 に記載の積層体の製造方法。

[請求項5] 前記有機樹脂が、ノボラック樹脂を含有する、
請求項 4 に記載の積層体の製造方法。

[請求項6] 前記剥離剤組成物が、更に、架橋剤を含有する、
請求項 4 に記載の積層体の製造方法。

[請求項7] 加工された半導体基板の製造方法であって、
請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の積層体の製造方法によって製造された前記積層体の前記半導体基板が加工される第 1 工程と、
前記第 1 工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第 2 工程と、
を含み、
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、
加工された半導体基板の製造方法。

[請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の積層体の製造方法に用いられる接着剤組成物のキットであって、
前記第 1 の接着剤組成物及び前記第 2 の接着剤組成物を含有し、
前記第 1 の接着剤組成物及び前記第 2 の接着剤組成物が、以下の（1）又は（2）を満たす、
接着剤組成物のキット。

（１）：前記第１の接着剤組成物が、第１の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第１の熱硬化成分と反応する第２の熱硬化成分とを含有し、前記第２の接着剤組成物が、前記触媒を含有する。

（２）：前記第２の接着剤組成物が、第１の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第１の熱硬化成分と反応する第２の熱硬化成分とを含有し、前記第１の接着剤組成物が、前記触媒を含有する。