

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、そのよう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の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、上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接合時、半導体基板の裏面の加工時、部品実装時等における耐熱性に優れ、支持基板や半導体基板の剥離の際に容易に剥離することができ、更に、有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる、アルカリ現像液、過酸化水素水等の薬液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剥離層を備える積層体、そのような剥離層として好適な膜を与える剥離剤組成物及びそのような積層体を用いた加工された半導体基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、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、接着層及び剥離層とを備える積層体の剥離層として、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜を用いることで、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、

1. 半導体基板と、

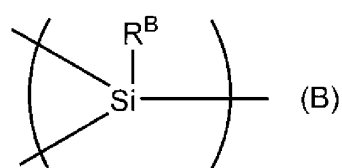
支持基板と、

上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備え、

上記剥離層が、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜であることを特徴とする積層体、

2. 上記分岐鎖状ポリシランが、式 (B) で表される構造単位を含む 1 の積層体、

[化1]



(式中、 R^{B} は、水素原子、ヒドロキシル基、シリル基又は有機基を表す。)

3. 上記 R^{B} が、アリール基である 2 の積層体、

4. 上記 R^{B} が、フェニル基である 3 の積層体、

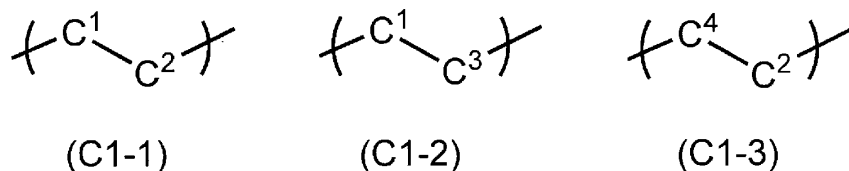
5. 上記分岐鎖状ポリシランの重量平均分子量が、50～30,000である 1～4 のいずれかの積層体、

6. 上記分岐鎖状ポリシランの 5%重量減少温度が、300℃以上である 1～5 のいずれかの積層体、

7. 上記有機樹脂が、ノボラック樹脂である 1～6 のいずれかの積層体、

8. 上記ノボラック樹脂が、式 (C1-1) で表される単位、式 (C1-2) で表される単位及び式 (C1-3) で表される単位からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含むポリマーである 7 の積層体、

[化2]



(式中、 C^1 は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、 C^2 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、 C^3 は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、 C^4 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。）

９．上記剥離剤組成物が、架橋剤を含む１～８のいずれかの積層体、

１０．上記接着層が、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも１種を含む接着剤成分（Ｓ）を含む接着剤組成物を用いて得られた膜である１～９のいずれかの積層体、

１１．上記接着剤成分（Ｓ）が、ポリシロキサン系接着剤を含む１０の積層体、

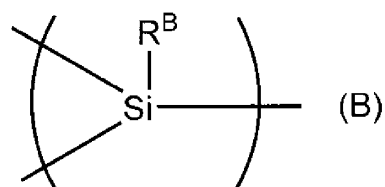
１２．上記ポリシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリシロキサン成分（Ａ）を含む１１の積層体、

１３．半導体基板と、支持基板と、上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備える積層体の上記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、

有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを含む剥離剤組成物、

１４．上記分岐鎖状ポリシランが、式（Ｂ）で表される構造単位を含む１３の剥離剤組成物、

[化３]

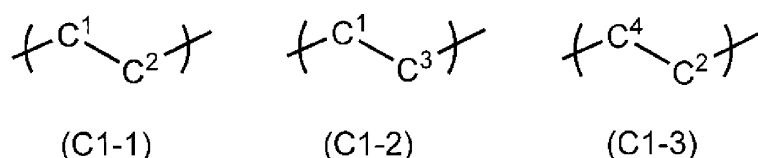


（式中、 R^B は、水素原子、ヒドロキシル基、シリル基又は有機基を表す。）

１５．上記 R^B が、アリール基である１４の剥離剤組成物、

16. 上記R^Bが、フェニル基である15の剥離剤組成物、
17. 上記分岐鎖状ポリシランの重量平均分子量が、50～30,000である13～16のいずれかの剥離剤組成物、
18. 上記分岐鎖状ポリシランの5%重量減少温度が、300℃以上である13～17のいずれかの剥離剤組成物、
19. 上記有機樹脂が、ノボラック樹脂である13～18のいずれかの剥離剤組成物、
20. 上記ノボラック樹脂が、式(C1-1)で表される単位、式(C1-2)で表される単位及び式(C1-3)で表される単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含むポリマーである19の剥離剤組成物、

[化4]



(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。)

21. 架橋剤を含む13～20のいずれかの剥離剤組成物、
22. 上記接着層が、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分(S)を含む接着剤組成物を用いて得られた膜である13～21のいずれかの剥離剤組成物、
23. 上記接着剤成分(S)が、ポリシロキサン系接着剤を含む22の剥離

剤組成物、

24. 上記ポリシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリシロキサン成分(A)を含む23の剥離剤組成物、

25. 加工された半導体基板の製造方法であって、

1～12のいずれかの積層体の半導体基板を加工する第1工程と、

半導体基板と支持基板とを分離する第2工程と、

分離した半導体基板を、洗浄剤組成物で洗浄する第3工程と

を含む、加工された半導体基板の製造方法、

26. 上記第2工程が、上記剥離層に対して光を照射する工程を含む25の加工された半導体基板の製造方法、

27. 上記洗浄剤組成物が、第四級アンモニウム塩と、有機溶媒とを含む洗浄剤組成物である25又は26の加工された半導体基板の製造方法、

28. 上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27の加工された半導体基板の製造方法、

29. 上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28の加工された半導体基板の製造方法

を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の積層体は、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、接着層及び剥離層とを備え、当該剥離層が、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜であるため、剥離のための過度の負荷を半導体基板にかけることなく、半導体基板と支持基板を分離可能であるとともに、分離した半導体基板を、洗浄剤組成物で洗浄することで、その表面に剥離層の残渣を残すことなく、基板の好適な洗浄を実現できるものである。

特に、本発明の積層体の支持基板が光透過性を有する場合、支持基板側から光を剥離層に照射することによって、当該剥離層において、有機樹脂が光を吸収し必要な変質が好適に生じることで良好な剥離能が発揮され、その結

果、剥離のための物理的な過度の負荷を半導体基板にかけることなく、半導体基板と支持基板を分離可能であるとともに、分離した半導体基板を、洗浄剤組成物で洗浄することで、その表面に剥離層の残渣を残すことなく、基板の好適な洗浄を実現できるものである。

[0010] また、本発明の積層体が備える剥離層は、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。

[0011] このような特徴を有する本発明の積層体を用いることで、例えば、半導体基板であるシリコンウエハーの裏面を加工した後に支持基板であるガラス基板と加工されたシリコンウエハーとを分離する際に、剥離のための過度の負荷をかけることなく、当該加工されたシリコンウエハーを容易に分離できるため、中でも、支持基板が光透過性を有する場合には、支持基板側から光を照射することで、剥離のための過度の負荷をより一層かけることなく、当該加工されたシリコンウエハーをより一層容易に分離できるため、シリコンウエハーに対する機械的な応力を回避でき、その結果、シリコンウエハーの反り、変形等のダメージを回避できる。

また、本発明の積層体が備える剥離層は、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ため、最終に半導体基板と支持基板とが分離される前に積層体が有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液のいずれかに晒され、剥離層がそれと接触するような場合があっても、意図しない剥離が起きてしまう可能性が十分に低減されている一方、当該剥離層が洗浄剤組成物によって好適に除去できるため、半導体基板と支持基板とを分離した後にその分離した半導体基板を洗浄剤組成物で洗浄することによって、その表面に剥離層の残渣を残すことなく、良好な洗浄を実現できる。

[0012] 本発明の剥離剤組成物は、有機樹脂及び溶媒とともに、分岐鎖状ポリシランを含むため、スピンコート等の湿式法によって均一性に優れる膜を容易に且つ再現性よく与え、更に、当該剥離剤組成物が含む有機樹脂が光を吸収し

変質する場合には、当該剥離剤組成物から得られる膜に光が照射されることによって、当該膜において有機樹脂が光を吸収し必要な変質が好適に生じることで良好な剥離能が発揮され、その結果、剥離性が向上する。

また、当該剥離剤組成物は分岐鎖状ポリシランを含むため、当該剥離剤組成物から得られる膜は、有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液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。

このような特徴を有する本発明の剥離剤組成物から得られる膜を剥離層として、接着層とともに、半導体基板と支持基板との間に設けることで、支持基板や半導体基板等の被加工体に剥離のための過度な荷重をかけずに分離可能な積層体を得ることができ、中でも、当該支持基板が光透過性を有する場合には、支持基板側から光を照射することで、支持基板や半導体基板等の被加工体に剥離のための過度な荷重をより一層かけずに分離可能な積層体を得ることができるとともに、このような積層体が、半導体素子の製造プロセスにおいて有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液のいずれかに晒されることがあっても、意図しない剥離が起きてしまう可能性が十分低減されている一方、当該剥離層が洗浄剤組成物によって好適に除去できるため、半導体基板と支持基板とを分離した後にその分離した半導体基板を洗浄剤組成物で洗浄することによって、その表面に剥離層の残渣を残すことなく、良好な洗浄を実現できる。

[0013] 以上のような特徴を有する本発明の積層体及び剥離剤組成物を用いることで、良好な加工された半導体基板の製造方法を実現することができ、より信頼性の高い半導体素子の製造を期待することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の積層体は、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、接着層及び剥離層とを備え、当該剥離層が、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜である。

[0015] 半導体基板は、例えば、ウエハーであり、その具体例としては、直径300mm、厚さ770 μ m程度のシリコンウエハーが挙げられるが、これに限定されない。

[0016] 支持基板は、半導体基板をサポートするために接合される支持体（キャリア）である。

支持基板は、半導体基板を接着層、剥離層等の機能層を介して支持できる限り特に制限されるものではないが、支持基板側から光を剥離層に照射して剥離を行い、支持基板及び半導体基板を分離する場合、支持基板は光透過性を有する必要がある。

光照射による剥離を行う場合における支持基板の光透過率は、通常50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、より一層好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。

[0017] 剥離に用いる光の波長は、有機樹脂に吸収される限り特に限定されるものではないが、通常100nm～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、後述の好適な変質、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。

[0018] 支持基板の具体例としては、直径300mm、厚さ700 μ m程度のガラスウエハーを挙げることができるが、これに限定されない。

[0019] ある態様においては、本発明の積層体は、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2つの層のみを有し、これら2つの層のうちの一方が接着層であり、他方の層が剥離層である。

好ましい態様においては、本発明の積層体は、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、半導体基板に接するように設けられた接着層と、支持基板及び接着層に接するように設けられた剥離層とを備え、更に、ある態様においては、支持基板は、光透過性を有し、且つ、有機樹脂は

光照射を吸収し変質するものであるため、本発明の積層体の剥離層に光を照射することによって、剥離をすることができる。

[0020] 本発明の積層体の支持基板が光透過性を有する場合、支持基板側から光を剥離層に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でき、その結果、半導体基板と支持基板とを容易に分離することができる。

すなわち、本発明の積層体の支持基板が光透過性を有する場合、本発明の積層体の備える剥離層は、支持基板側からの光の照射を受けて、照射前より剥離能が向上するものであり、本発明の積層体においては、例えば、半導体基板であるシリコンウエハーが、光を透過する支持基板であるガラスウエハーに当該シリコンウエハーに薄化等の加工が施されている間は接着層、剥離層等の機能層を介して好適に支持されており、加工が終わった後は、支持基板側から光を照射することで、支持基板を透過した光が剥離層に吸収されることで、剥離層と接着層との界面、剥離層と支持基板若しくは半導体基板との界面又は剥離層の内部で、剥離層の分離又は分解が生じ、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。

そして、後述の通り、分離した半導体基板を、洗浄剤組成物で洗浄することで、基板上に剥離層の残渣を残すことなく、基板の好適な洗浄を実現できる。

[0021] 上述の通り、本発明の積層体が備える剥離層は、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを含む剥離剤組成物から得られる膜であり、ある態様では、当該膜は、剥離剤組成物中の膜構成成分が硬化して得られる、硬化膜である。

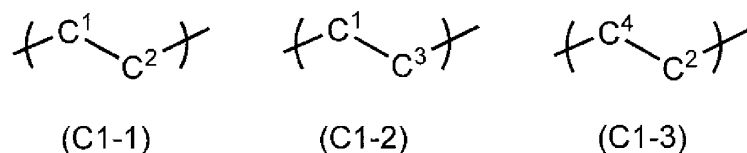
[0022] 上記剥離剤組成物は、有機樹脂を含む。このような有機樹脂は、好適な剥離能を発揮できるものが好ましく、剥離層に対する光照射によって半導体基板と支持基板との分離を行う場合には、当該有機樹脂は、光を吸収して剥離能向上に必要な変質、例えば分解が好適に生じるものである。

[0023] 有機樹脂の好ましい一例として、ノボラック樹脂を挙げることができる。

本発明の積層体が備える剥離層に光を照射して剥離をする場合、波長 190 nm～600 nm の光を吸収し変質するノボラック樹脂が好ましく、波長が 308 nm、343 nm、355 nm 又は 365 nm のレーザー等の光の照射によって変質するノボラック樹脂がより好ましい。

[0024] 具体的な一例を挙げれば、ノボラック樹脂は、式 (C1-1) で表される単位、式 (C1-2) で表される単位及び式 (C1-3) で表される単位からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含むポリマーである。

[0025] [化5]

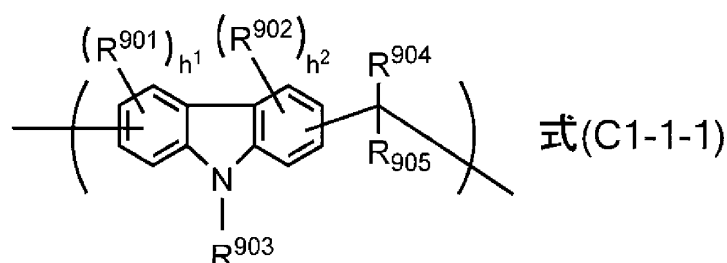


[0026] C¹は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、C²は、第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を側鎖に有する第3級炭素原子を含む基を表し、C³は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ピフェニルに由来する基又はピフェノールに由来する基を表す。

[0027] すなわち、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単位 (式 (C1-2)) 及び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、ピフェニルに由来する基又はピ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単位 (式 (C1-3)) からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種類以上が、ノボラック樹脂であるポリマーに含まれる。

- [0028] 好ましい一態様においては、ノボラック樹脂であるポリマーは、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単位（式（C1-1））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単位（式（C1-2））のいずれか一方又は両方を含む。
- [0029] 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、N-フェニル-2-ナフチルアミン-1-ナフチルアミンに由来する基等に行うことができるが、これらに限定されない。
- [0030] 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行うことができるが、これらに限定されない。
- [0031] 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行うことができるが、これに限定されない。
- [0032] 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。
- [0033] 好ましい態様においては、上記ポリマーは、式（C1-1）で表される単位として、例えば、式（C1-1-1）で表される単位を含む。

[0034] [化6]



[0035] 式 (C 1 - 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し、 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し、 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し、 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し、 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く、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、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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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*

ープロピル基、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。

[0039] 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-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。

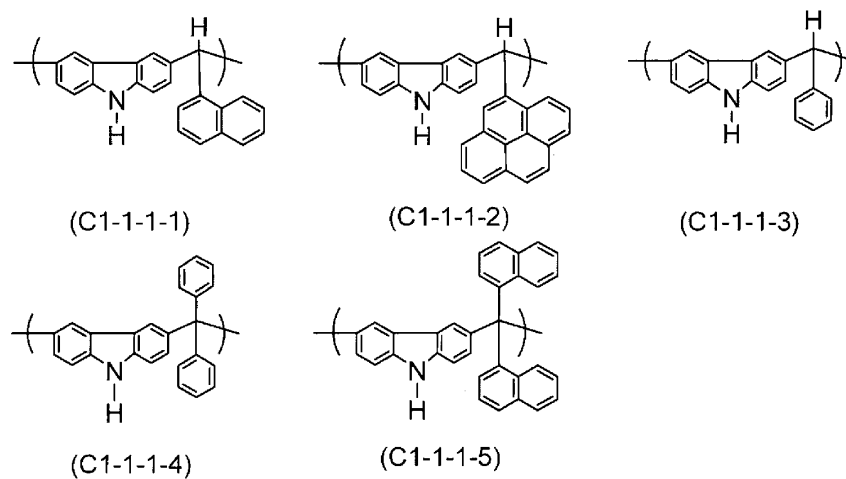
[0040] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-2-イル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、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。

[0041] 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。

[0042] 以下、式(C1-1-1)で表される単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

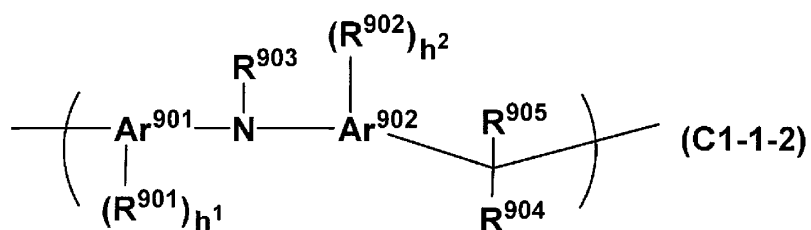
[0043]

[化7]



[0044] 好ましい態様においては、上記ポリマーは、式(C1-1)で表される単位として、例えば、式(C1-1-2)で表される単位を含む。

[0045] [化8]

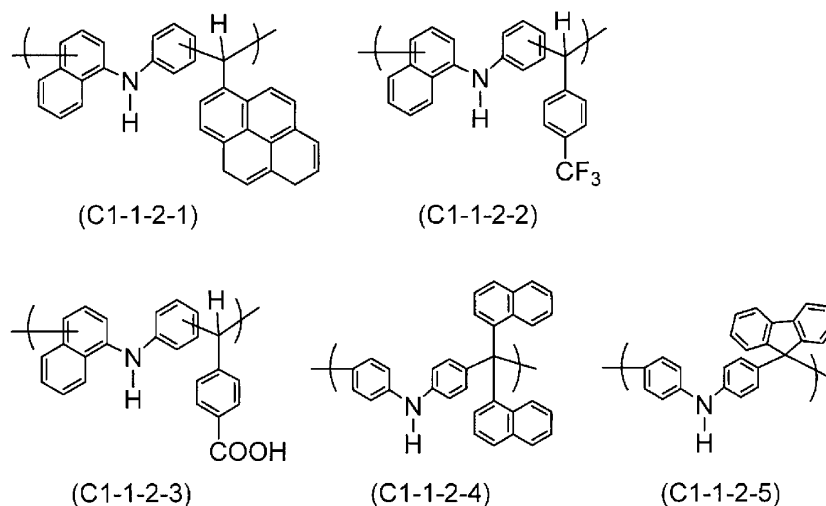


[0046] 式(C1-1-2)中、 Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を表し、 $R^{901} \sim R^{905}$ 並びに h^1 及び h^2 は、上記と同じ意味を表す。

[0047] 以下、式(C1-1-2)で表される単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

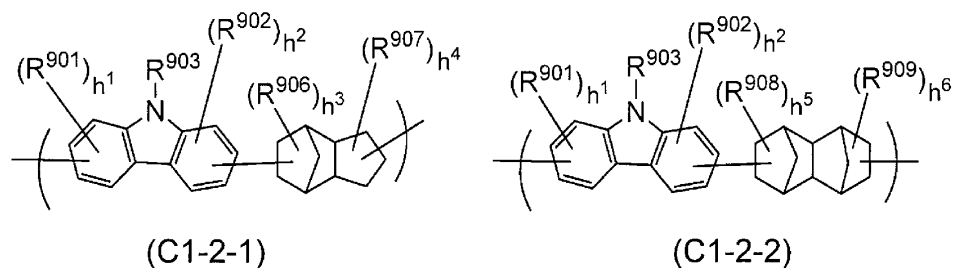
[0048]

[化9]



[0049] 好ましい態様においては、上記ポリマーは、式 (C 1 - 2) で表される単位として、例えば、式 (C 1 - 2 - 1) 又は (1 - 2 - 2) で表される単位を含む。

[0050] [化10]

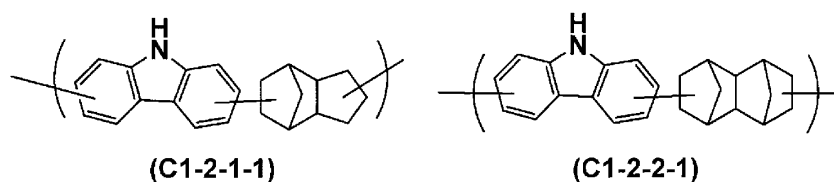


[0051] 上記式中、 $R^{906} \sim R^{909}$ は、環に結合する置換基であり、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表し、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基及び置換されていてもよいアリール基の具体例及び好適な炭素数は、上述のものと同じものが挙げられ、 $h^3 \sim h^6$ は、それぞれ独立して、0～3の整数を表し、 R^9

$01 \sim R^{903}$ 並びに h^1 及び h^2 は、上記と同じ意味を表す。

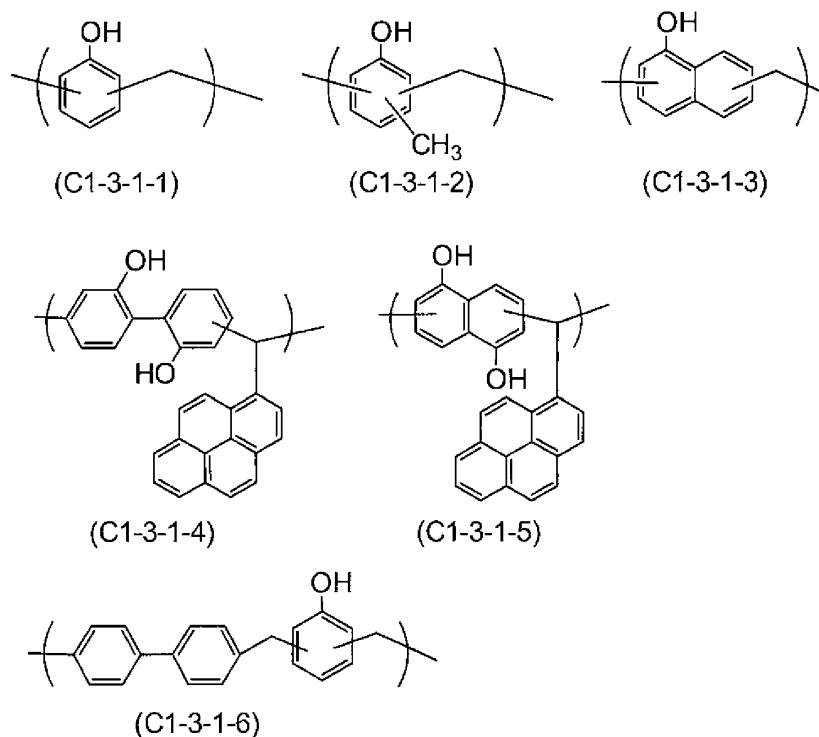
[0052] 以下、式 (C1-2-1) 及び (C1-2-2) で表される単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0053] [化11]



[0054] 以下、式 (C1-3) で表される単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0055] [化12]



[0056] 本発明で用いるポリマーであるノボラック樹脂は、カルバゾール化合物とアルデヒド化合物又はケトン化合物とを縮合することで、得ることができる。

[0057] カルバゾール化合物の具体例としては、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-ジブプロモ-9-エチルカルバゾール、3, 6-ジブプロモ-9-フェニルカルバゾール、3, 6-ジブプロモカルバゾール、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-ブプロモ-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-カルボニルクロリド、N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド、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が、これらに限定されない。

カルバゾール化合物は、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。

[0058] アルデヒド化合物の具体例としては、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、シクロヘキサナルデヒド、3-メチル-2-ブチルアルデヒド、グリオキザール、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

エ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が、これらに限定されない。中でも、芳香族アルデヒドを好ましい。

アルデヒド化合物は、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。

[0059] ケトン化合物の具体例としては、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が、これらに限定されない。

ケトン化合物は、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。

[0060] 上記ポリマーを得るための縮合反応においては、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0.1～10当量の割合で用いる。

[0061] 上記ポリマーを得るための縮合反応では、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。

[0062] 上記ポリマーを得るための縮合反応は、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ときもあるが、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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] ポリマーである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、ポリマーであるノブ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。

[0066] 上記剥離剤組成物が含む樹脂としては、ノブ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、ノブ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、ノブ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。

[0067] 上記剥離剤組成物は、架橋剤を含んでもよい。架橋剤が含まれることで、樹脂同士の架橋が好適に進行し、好適な硬化を実現することが可能となり、その結果、有機溶媒、酸及び半導体素子の製造で用いられる薬液（アルカリ現像液、過酸化水素水等）によって好適に除去できないが、洗浄剤組成物によって好適に除去できる膜を再現性よく得ることができる。

このような架橋剤の具体例としては、上記有機樹脂と架橋をすることができる限り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。

上記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。

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

[0068] 架橋形成基を有するフェノール系架橋剤とは、芳香環に結合した架橋形成基を有し、且つ、フェノール性水酸基及びフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基の少なくとも一方を有する化合物であり、このようなフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基としては、メトキシ基、ブトキシ基等が挙げられるが、これらに限定されない。

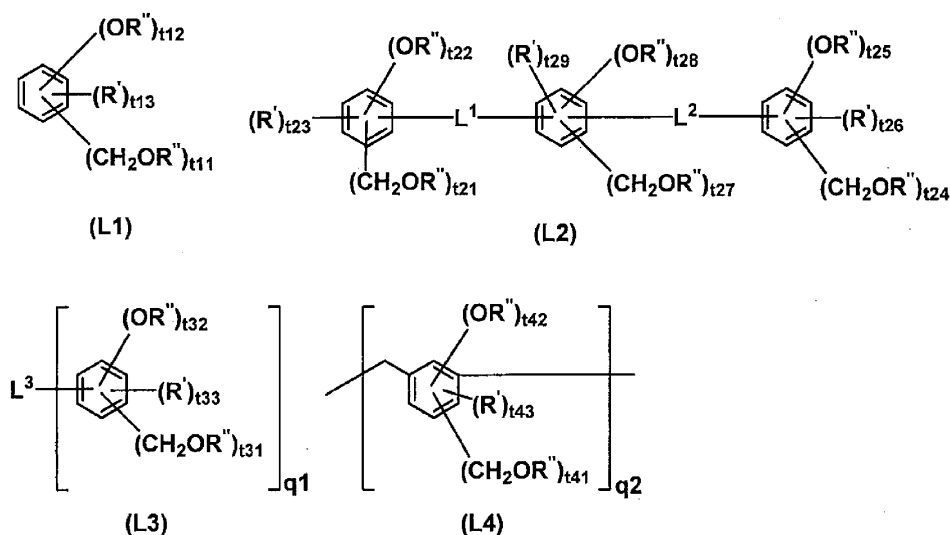
架橋形成基が結合する芳香環とフェノール性水酸基及び／又はフェノール性水酸基から誘導されるアルコキシ基が結合する芳香環はいずれも、ベンゼン環等の非縮環型芳香族環に限られず、ナフタレン環、アントラセン等の縮環型芳香族環であってもよい。

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

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

[0069] 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13]



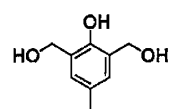
[0070] 各式中、各R'は、それぞれ独立して、フッ素原子、アリール基又はアルキル基を表し、各R''は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表

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 $t_{24} + t_{25} + t_{26} \leq 4$ 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、繰返し数を表し、0以上の整数であり、上記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。

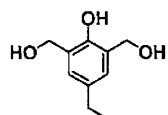
[0071] 以下、式(L1)～(L22)、式(L1M)～(L22M)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、これらの化合物は、公知の方法で合成してもよく、例えば旭有機材工業(株)や本州化学工業(株)の製品として入手することもできる。

[0072]

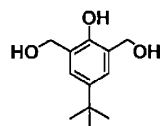
[化14]



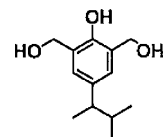
(L1)



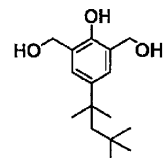
(L2)



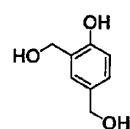
(L3)



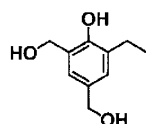
(L4)



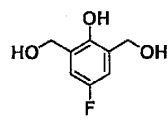
(L5)



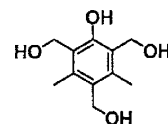
(L6)



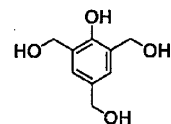
(L7)



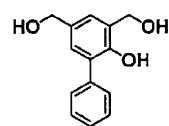
(L8)



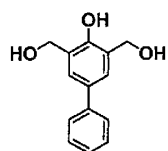
(L9)



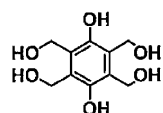
(L10)



(L11)

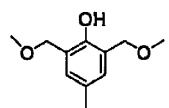


(L12)

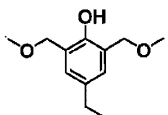


(L13)

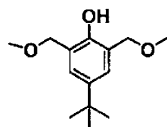
[0073] [化15]



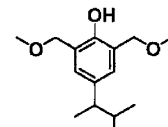
(L1M)



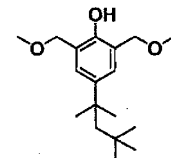
(L2M)



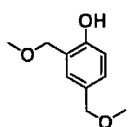
(L3M)



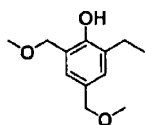
(L4M)



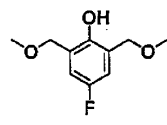
(L5M)



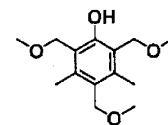
(L6M)



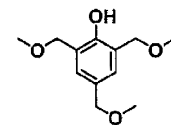
(L7M)



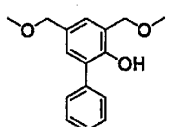
(L8M)



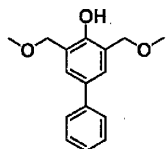
(L9M)



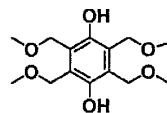
(L10M)



(L11M)



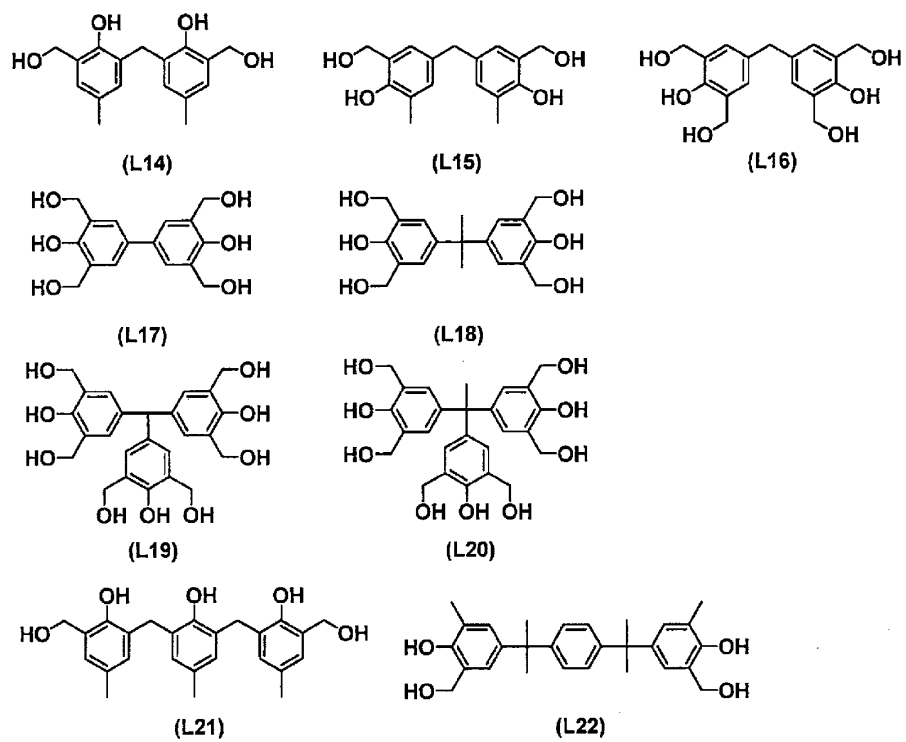
(L12M)



(L13M)

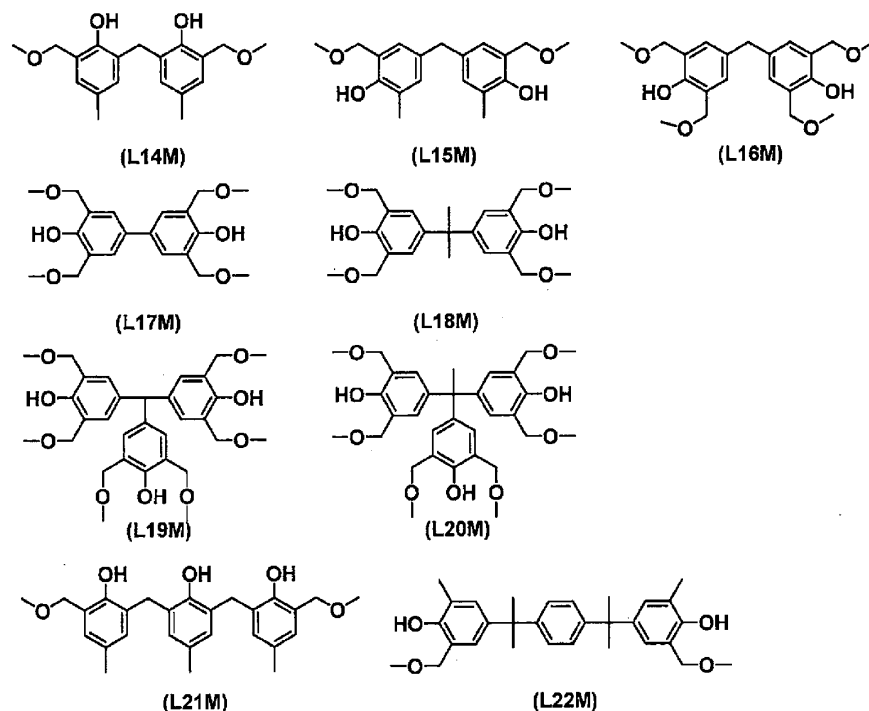
[0074]

[化16]



[0075]

[化17]



[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 上記剥離剤組成物に含まれる架橋剤の量は、採用する塗布方法、所望の膜厚等に応じて異なるため一概に規定できないが、膜構成成分に対して、通常0.001~80質量%であり、好適な硬化を実現し、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0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、より一層好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、より一層好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0080] 架橋反応の促進等を目的として、上記剥離剤組成物は、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、上記剥離剤組成物は、酸発生剤や酸を含まない。

[0081] 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TAG-2689、同TAG-2700（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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 上記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質量％～5質量％である。

[0088] 上記剥離剤組成物は、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、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-30、R-30N（DIC（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

界面活性剤は、一種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

界面活性剤の量は、上記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。

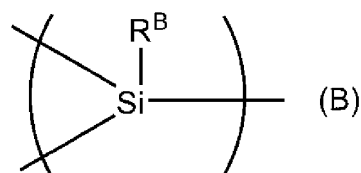
[0089] 上記剥離剤組成物は、分岐鎖状ポリシランを含む。

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、本発明の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。

[0090] 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。

[化18]



[0091] 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ル基、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。

[0092] 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、好ましくは4~10、より好ましくは5~6である。

[0093] 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。

[0094] 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。

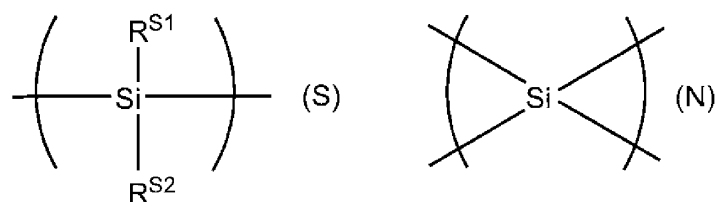
- [0095] 置換されていてもよいアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。置換されていてもよいアラルキル基は、好ましくは炭素数1～4のアルキル基の水素原子の1つが炭素数6～20のアリール基で置換された基である。
- [0096] 置換されていてもよいアルコキシ基は、そのアルキル部位が直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。
- [0097] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられるが、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。
- [0098] 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。
- [0099] 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。
- [0100] 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。
- [0101] 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。
- [0102] 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、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0103] 本発明の積層体を有機溶媒、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、本発明の積層体の半導体基板と支持基板とを分離した後、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。

[0104] 本発明で用いる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、式（S）で表される構造単位や式（N）で表される構造単位を含んでもよいが、本発明の積層体を有機溶媒、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、本発明の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。

[0105] [化19]



（ $R^{\text{S}1}$ は及び $R^{\text{S}2}$ は、 R^B と同じ意味を表す。）

[0106] 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。

[0107] 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。

本発明で用いる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1.00mL／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。

[0108] 本発明で用いる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。

本発明で用いるポリシランの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。

[0109] 本発明の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、本発明で用いる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。

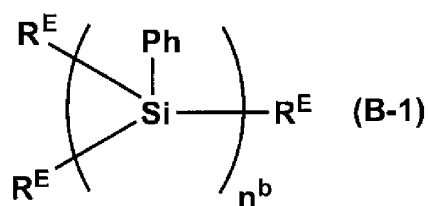
[0110] 分岐鎖状ポリシランは、常温で、固体状、液体状のいずれであってもよい。

[0111] 本発明で用いる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 O G S O L S I - 2 0 - 1 0, S I - 2 0 - 1 4 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0112] 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20]



(Phは、フェニル基を表し、R^Eは、末端置換基を表し、原子又は基を表し、n^bは、繰返し単位数を示す。)

[0113] 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%、更に好ましくは30～50質量%である。

[0114] 上記剥離剤組成物は、溶媒を含む。

このような溶媒としては、例えば、有機樹脂、分岐鎖状ポリシラン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。

[0115] 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。

[0116] 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。

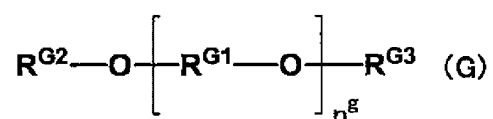
[0117] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、組成物全体の99質量%以下であり、好ましくは、組成物全体に対して、70～99質量%、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、組成物全体に対して1～30質量%である。なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0118] 上記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。

[0119] 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、上記剥離剤組成物は、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。

[0120] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式(G)で表される。

[化21]



[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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、上記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、上記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。

[0128] 上記剥離剤組成物は、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを混合することで製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく剥離剤組成物を製造できる方法の一例としては、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランを一度に溶媒に溶解させる方法や、有機樹脂及び分岐鎖状ポリシラン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、有機樹脂の溶液として、有機樹脂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サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0129] 本発明の積層体が備える剥離層の厚さは、通常5 nm～100 μmであるが、ある態様においては10 nm～1 μm、その他の態様においては、50 nm～500 nmである。

[0130] 上記説明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で、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。

特に、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、半導体基板に接するように設けられた接着層と、支持基板及び接着層に接するように設けられた剥離層とを備える積層体の上記剥離層を形成するために好適に用いることができ、このような積層体の支持基板が光透過性を有する場合、支持基板側から当該剥離層に光を照射することで、上述の通りに剥離層の分離又は分解が好適に進行し、その結果、剥離のための過度の負荷をより一層かけることなく、半導体基板を支持基板から分離することができるとともに、分離した半導体基板を、洗浄剤組成物で洗浄することによって、基板上に剥離層の残渣を残すことなく、基板の好適な洗浄を実現できる。

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、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分岐鎖状ポリシランが寄与しており、分岐鎖状ポリシランは、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。

[0131] 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；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；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；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アルコール等のアルキルアルコール、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、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等、2-フェノキシエタノール等のグリコールモノアリア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。

[0132] 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ア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ア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。

[0133] 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。

[0134] 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6％以下であり、好ましい態様においては5％以下、より好ましい態様においては4％以下、より一層好ましい態様においては3％以下、更に好ましい態様においては2％以下、更に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、浸漬後の膜厚（nm）／浸漬前の膜厚（nm）×100という式によって、算出できる。

[0135] 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、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（ 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。

[0136] 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。

[0137] 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。

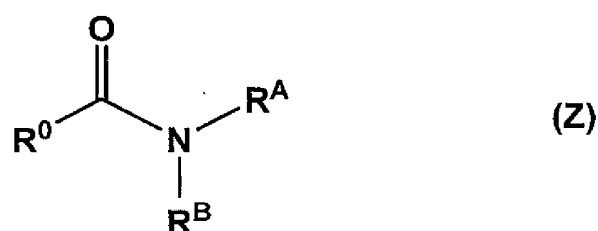
[0138] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0139] 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、且つ、上記第四級アンモニウム塩等の塩を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、優れた洗浄性を有する洗浄剤組成物を再現性よく得る観点、第四級アンモニウム塩等の塩を良好に溶解させて、均一性に優れる洗浄剤組成物を得る観点等から、好ましくは、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。

[0140] 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22]



[0141] 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い。

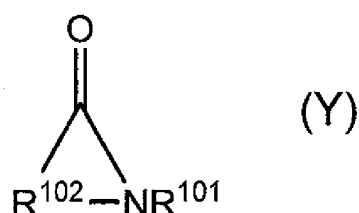
[0142] 式（Z）で表される酸アミド誘導体としては、N，N-ジメチルプロピオンアミド、N，N-ジエチルプロピオンアミド、N-エチル-N-メチルプロピオンアミド、N，N-ジメチル酪酸アミド、N，N-ジエチル酪酸アミド

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

[0143] 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。

[0144] 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23]



[0145] 上記式(Y)において、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。

[0146] 上記式(Y)で表されるラクタム化合物の具体例としては、 α -ラクタム化合物、 β -ラクタム化合物、 γ -ラクタム化合物、 δ -ラクタム化合物等を挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0147] 本発明の好ましい一態様においては、上記式(Y)で表されるラクタム化合物は、1-アルキル-2-ピロリドン(N-アルキル- γ -ブチロラクタム)を含み、より好ましい一態様においては、N-メチルピロリドン(NMP)又はN-エチルピロリドン(NEP)を含み、より一層好ましい一態様においては、N-メチルピロリドン(NMP)を含む。

[0148] 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が、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、且つ、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。

[0149] 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94%以上であるが、好ましい態様においては95%以上、より好ましい態様においては96%以上、より一層好ましい態様においては97%以上、更に好ましい態様においては98%以上、更に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。

[0150] 本発明の積層体が備える接着層は、例えば、接着剤成分(S)を含む接着

剤組成物から得られる膜とすることができる。

このような接着剤成分（S）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るものではなく、例えば、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、ウエハー等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後は好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れるとともに、上述の洗浄剤組成物によって好適に除去できるため、接着剤成分（S）としては、ポリシロキサン系接着剤が好ましい。

- [0151] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分として、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分（A）を含み、より好ましい一例においては、ヒドロシリル化反応により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、上記ポリシロキサン（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、上記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、上記M”単位、D”単位及びT”単位からなる群より選ばれた少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン(a2)とを含む。

[0152] R¹～R⁶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、アルキル基、アルケニル基又は水素原子を表す。

[0153] R^{1'}～R^{6'}は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基又はアルケニル基を表すが、R^{1'}～R^{6'}の少なくとも1つは、アルケニル基である。

[0154] R^{1''}～R^{6''}は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、アルキル基又は水素原子を表すが、R^{1''}～R^{6''}の少なくとも1つは、水素原子である。

[0155] 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。

[0156] 直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、R⁹⁰¹及びR⁹⁰²に関して上述した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同じものが挙げられる。中でも、メチル基が好ましい。

[0157] 環状アルキル基の具体例としては、R⁹⁰¹及びR⁹⁰²に関して上述した置換されていてもよい環状アルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

[0158] 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。

[0159] アルケニル基の具体例としては、R⁹⁰¹及びR⁹⁰²に関して上述した置換されていてもよいアルケニル基の具体例と同じものが挙げられる。中でも、エテニル基、2-プロペニル基が好ましい。

[0160] 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（S i－H基）とが白金族金属系触媒（A 2）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。

[0161] 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、上記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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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、上記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。

[0165] 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。

- [0166] 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 モル％～50.0 モル％、より好ましくは 0.5 モル％～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。
- [0167] 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 モル％～50.0 モル％、より好ましくは 10.0 モル％～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。
- [0168] ポリシロキサン (A 1) は、ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) とを含むものであるが、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン (a 1) に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれる Si-H 結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0 : 0.5 ～ 1.0 : 0.66 の範囲である。
- [0169] 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、それぞれ、通常 500～1,000,000 であるが、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 Eco SEC, HLC-8320GPC）及び GPC カラム（東ソー（株）TSK gel Super Multipore HZ-N, TSK gel Super Multipore HZ-H）を用い、カラム温度を 40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を 0.35 mL／分とし、標準試料としてポリスチレン（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。

[0170] ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、それぞれ、通常 $10 \sim 1000000$ (mPa · s) であるが、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 $50 \sim 10000$ (mPa · s) である。なお、ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、 25°C において E 型回転粘度計で測定した値である。

[0171] ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) 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。

[0172] 本発明の好ましい態様においては、接着剤成分 (S) は、上述のポリシロキサン (A 1) とともに、白金族金属系触媒 (A 2) 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 (a 1) のアルケニル基とポリオルガノシロキサン (a 2) 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。

[0173] 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 (A 2) の量は、通常、ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の合計量に対して、 $1.0 \sim 50.0$ ppm の範囲である。

[0174] ポリオルガノシロキサン成分 (A) は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤 (A 3) を含んでもよい。

重合抑制剤は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制できる限り特に限定され

るものではなく、その具体例としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1, 1-ジフェニル-2-プロピオン-1-オール等のアルキニルアルコール等が挙げられる。

重合抑制剤の量は、ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm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。

[0175] 本発明で用いる接着剤組成物は、剥離剤成分 (B) を含んでもよい。このような剥離剤成分 (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。

このような剥離剤成分 (B) として、典型的には、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。

[0176] 剥離剤成分 (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。

[0177] 剥離剤成分 (B) であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、通常100,000~2,000,000であるが、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であり、その分散度は、通常1.0~10.0であるが、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは1.5~5.0、より好ましくは2.0~3.0である。なお、重量平均分子量及び分散度は、ポリ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。

剥離剤成分 (B) であるポリオルガノシロキサンの粘度は、通常1,000~2,000,000mm²/sである。なお、剥離剤成分 (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 ） $= \text{mm}^2/\text{s}$ である。粘度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）を密度（ g/cm^3 ）で割って求めることもできる。すなわち、その値は、 25°C で測定したE型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度（ mm^2/s ） $=$ 粘度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ） $\div$ 密度（ g/cm^3 ）という式から算出することができる。

[0178] 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、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（ D^{10} 単位）を含むものが挙げられる。

[0179] R^{11} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 R^{12} は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

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

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

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

[0180] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（ D^{10} 単位）を含むものであるが、 D^{10} 単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

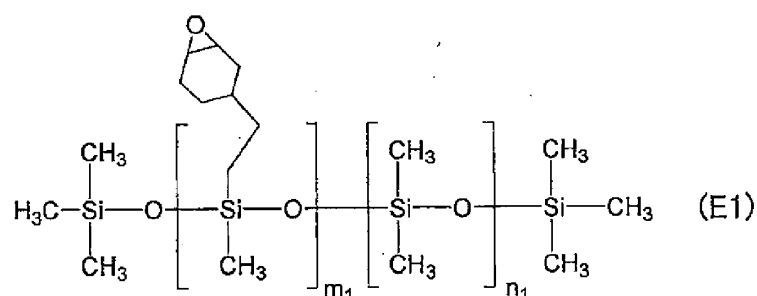
本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{10} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位

とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、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。

[0181] 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く、その重量平均分子量は、通常1,500～500,000であるが、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。

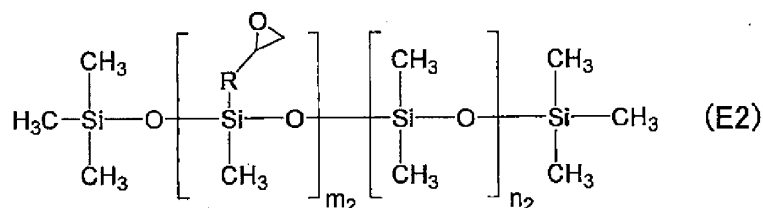
[0182] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(E1)～(E3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0183] [化24]



(m_1 及び n_1 は、各繰返し単位の数を示し、正の整数である。)

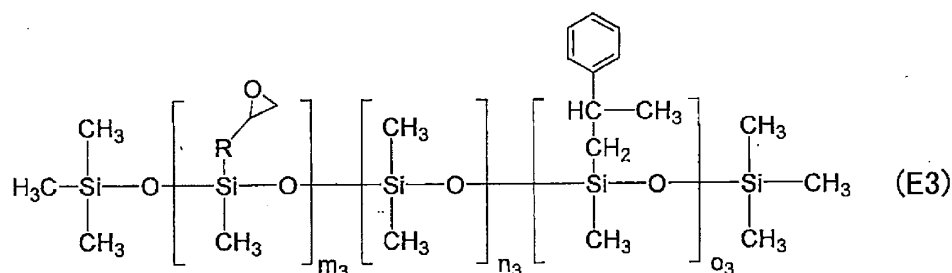
[0184] [化25]



(m_2 及び n_2 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。)

[0185]

[化26]



(m_3 、 n_3 及び o_3 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。)

[0186] 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)、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。

[0187] 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。

[0188] 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、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

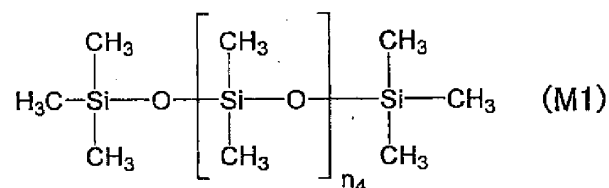
[0189] 本発明のある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、

D²⁰⁰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、D²⁰⁰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、D²⁰⁰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。

[0190] 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、D²⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰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、D²⁰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、D²⁰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。

[0191] 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。

[0192] [化27]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0193] 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、R³¹R³²SiO_{2/2}で表されるシロキサン単位(D³⁰単位)を含むものが挙げられる。

[0194] R³¹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、R³²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。

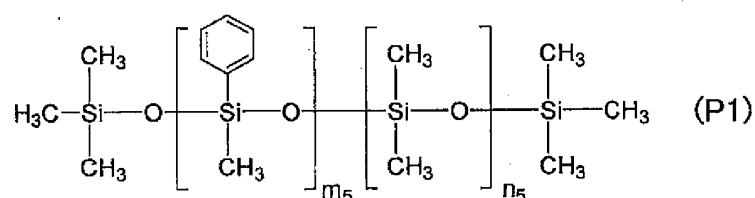
[0195] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位(D³⁰単位)を含むものであるが、D³⁰単位以外に、上記Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0196] 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。

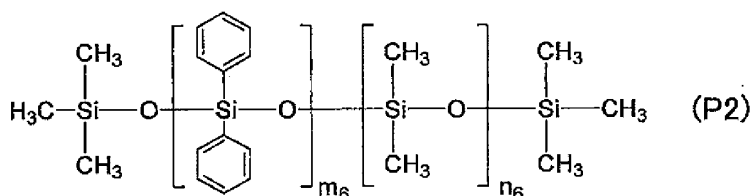
[0197] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(P1)又は(P2)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0198] [化28]



(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。)

[0199] [化29]



(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。)

[0200] 好ましい態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応により硬化するポリオルガノシロキサン成分(A)とともに、剥離剤成分(B)を含み、好ましい態様においては、剥離剤成分(B)として、ポリオルガノシロキサンを含む。

[0201] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分(S)と剥離剤成分(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(S)と成分(B)との比率は、質量比で、好ましくは99.9

95 : 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り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。

[0202] 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。

[0203] より具体的には、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、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。

[0204] 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設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。

[0205] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、25℃で、通常500~20,000 mPa・s、好ましくは1,000~5,000 mPa・sである。本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

[0206] 本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分(S)と、用いる場合には剥離剤成分(B)及び溶媒とを混合することで製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、接着剤成分(S)と

剥離剤成分（B）を溶媒に溶解させる方法や、接着剤成分（S）と剥離剤成分（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サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0207] 本発明の積層体が備える接着層の厚さは、通常5～500 μm であるが、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上、より一層好ましくは30 μm 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは150 μm 以下、より一層好ましくは120 μm 以下、更に好ましくは70 μm 以下である。

[0208] 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、上記半導体基板及び上記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り、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。

[0209] 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、上記半導体基板及び上記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り、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。

[0210] 塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。なお、別途スピンコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層又は剥離剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

[0211] 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。

[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] 接着剤組成物を塗布し、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。

[0215] 剥離剤組成物を塗布し、それを加熱して得られる剥離剤塗布層の膜厚は、通常10nm～10μm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。

[0216] 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り、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。

[0217] 加熱処理は、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、剥離剤塗布層を形成する際の加熱では十分に硬化しない種類の有機樹脂等を好適に硬化させる観点等から、通常20～150℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分(S)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、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常30秒以上、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。

[0218] 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10Pa～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。

[0219] 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、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤塗布層は、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。

[0220] 上記半導体基板及び上記支持基板の厚さ方向の荷重は、上記半導体基板及び上記支持基板とそれらの間の2つの層に悪影響を及ぼさず、且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。

[0221] 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分以上であり、好ましくは５分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又は回避する観点から、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。

[0222] 本発明の加工された半導体基板の製造方法は、本発明の積層体の上記半導体基板を加工する第１工程と、半導体基板と支持基板とを分離する第２工程と、分離した半導体基板を、洗浄剤組成物で洗浄する第３工程とを含む。

[0223] 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、ウエハの回路面の反対側の加工であり、ウエハ裏面の研磨によるウエハ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を剥離してウエハの積層体を形成し、３次元実装化される。また、それに前後してウエハ裏面電極等の形成も行われる。ウエハの薄化と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、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。

[0224] 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、レーザー剥離、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体とウエハ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。

支持基板が光透過性を有する場合は、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。

- [0225] 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および位置関係は、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、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且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。

- [0226] 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。

- [0227] 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。

[0228] 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。

[0229] 本発明の剥離方法は、本発明の積層体の支持基板が光透過性を有する場合に、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、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

[0230] [装置]

(1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(2) レオメータ：(株)アントンパール・ジャパン製 粘弾性測定装置 MCR 302

(3) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック(株)製、マニュアルボンダー

(4) 高剛性研削盤：(株)東京精密製 HRG 300

(5) 5%重量減少温度の測定装置：NETZSCH社製 2010SR (空気下、常温から400℃まで10℃/分で昇温)

(6) 光学式膜厚計(膜厚測定)：フィルメトリクス(株)製 F-50

(7) レーザー照射装置(コヒレント(株)製 Lambda SX)

[0231] [ポリシランの分子量の測定条件]

ポリシランの重量平均分子量は、GPC装置(東ソー(株)製 EcoSE

C, 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。

[0232] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

攪拌機専用600 mL 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) 80 g、粘度100 mPa・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) 2.52 g、粘度70 mPa・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) 5.89 g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール (ワッカーケミ社製) 0.22 g を入れ、攪拌機で5分間攪拌した。

得られた混合物に、白金触媒 (ワッカーケミ社製) 0.147 g と粘度1,000 mPa・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) 5.81 g を攪拌機で5分間攪拌して別途得られた混合物のうち3.96 g を加え、攪拌機で5分間攪拌した。

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

[0233] [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) 5 g を、N-メチル-2-ピロリドン95 g と混合してよく攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

[0234] [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 およ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、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。

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 72.12 g を得た。（以下、PPNAPCA-F と略称する）。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 1,100 であった。

[0235] [4] 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 3.6 g 及び架橋剤として 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（以下、TMOM-BP）0.72 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 95.68 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。

[0236] [比較例 1-2]

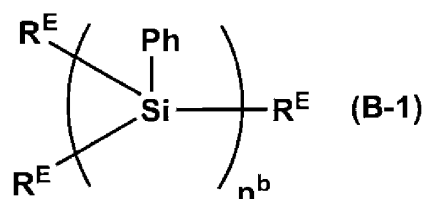
合成例 1 で得られたノボラック樹脂 3.6 g、架橋剤として TMOM-BP 0.72 g と及びピリジニウムパラトルエンスルホネート 0.1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 95.58 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物を得た。

[0237] [実施例 1]

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 TMOM-BP 0.72 g 及び分岐鎖状ポリシランである OGSOL SI-20-10（大阪ガスケミカル（株）製）3.6 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 92.08 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。なお、OGSOL SI-20-10は、式(B-1)で表される分岐鎖状ポリシランであり、上述の方法で測定した結果、重量平均分子量が 1.7×10^3 であり、5%重量減少温度が 400°C を超える値であった。

[0238] [化30]

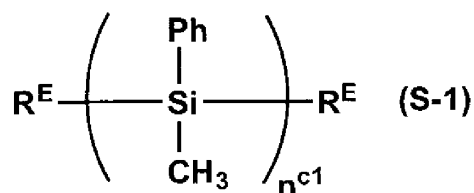


(Phは、フェニル基を表し、 R^{E} は、末端置換基を表し、原子又は基を表し、 n^{b} は、繰返し単位数を示す。)

[0239] [比較例1-3]

合成例1で得られたノボラック樹脂3.6g、架橋剤としてTMOM-BPO.72g及び直鎖状ポリシランであるOGSOL SI-10-10(大阪ガスケミカル(株)製)3.6g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92.08gに溶解させ、得られた溶液を孔径 $0.2\mu\text{m}$ 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。なお、OGSOL SI-10-10は、式(S-1)で表される直鎖状ポリシランであり、上述の方法で測定した結果、重量平均分子量が 1.28×10^4 であり、5%重量減少温度が 370°C であった。

[0240] [化31]



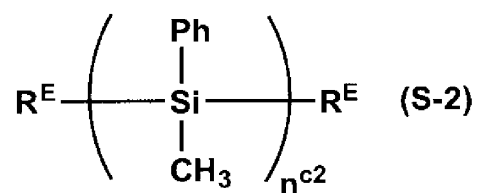
(Phは、フェニル基を表し、 R^{E} は、末端置換基を表し、原子又は基を表し

、 n^{c1} は、繰り返し単位数を示す。)

[0241] [比較例 1-4]

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 TMOM-BPO、7.2 g 及び直鎖状ポリシランであるオグソール SI-10-20 (大阪ガスケミカル (株) 製) 3.6 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 92.08 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。なお、OGSOL SI-10-20 は、式 (S-2) で表される直鎖状ポリシランであり、上述の方法で測定した結果、重量平均分子量が 2.4×10^3 であり、5%重量減少温度が 390℃であった。

[0242] [化32]



(Ph は、フェニル基を表し、 R^E は、末端置換基を表し、原子又は基を表し、 n^{c2} は、繰り返し単位数を示す。)

[0243] [比較例 1-5]

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 TMOM-BPO、7.2 g 及びジフェニルシランジオール 3.6 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 92.08 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。

[0244] [5] 膜の除去性 (膜減少率) の確認

[実施例 2]

実施例 1 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、250℃で 15 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（以下同様）。

[0245] [比較例 2-1 ~ 2-5]

実施例 1 で得られた剥離剤組成物の代わりに、それぞれ、比較例 1-1 ~ 1-5 で得られた剥離剤組成物を用いた以外は、実施例 2 と同様の方法で基板上に膜を形成した。

[0246] 実施例 2 及び比較例 2-1 ~ 2-5 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、OK73 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。

更に、実施例 2 で得られた膜については、洗浄剤組成物の代わりに、5 質量%の水酸化カリウム（KOH）水溶液、10 質量%の塩酸水溶液、10 質量%のパラトルエンスルホン酸水溶液、メシチレン、アセトン、2.38 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH 水溶液）、35 質量%の過酸化水素水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、浸漬後の膜厚（nm）／浸漬前の膜厚（nm）×100 という式によって算出した。結果を表 1 に示す。なお、表中、N/D は、対応するデータが無いことを意味する。

[0247]

[表1]

	実施例 2	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5
洗浄剤組成物	100%	100%	0%	100%	100%	100%
OK73シンナー	0%	100%	0%	49%	55%	100%
NMP	0%	100%	0%	100%	100%	100%
KOH水溶液	0%	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
塩酸水溶液	0%	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
PTS水溶液	0%	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
メシチレン	0%	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
アセトン	0%	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
TMAH水溶液	0%	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
過酸化水素水	0%	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

[0248] 表1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100%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の全てに溶解したことを意味する。その一方で、比較例2-2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2-2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。酸触媒を加えなかった比較例2-1では、架橋反応が進行しなかったのに対し、酸触媒を加えた比較例2-2では、架橋反応が進行したと推測される。

酸触媒を加えず、分岐鎖状ポリシランを加えた実施例2では、各種溶媒、酸性水溶液、塩基性水溶液、半導体素子の製造で汎用される溶液（TMAH水溶液、過酸化水素水）に浸漬した場合の膜減少率が0%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の膜は、各種溶媒、酸性水溶液、塩基性水溶液及び半導体素子の製造で汎用される溶液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。

一方、分岐鎖状ポリシランではなく、直鎖状ポリシランを加えた比較例2-3や2-4では、比較例2-4において、OK73シンナーに対する耐性の向上が僅かに認められたものの、分岐鎖状ポリシランを用いた場合のよう

に、OK73シンナーやNMP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性を実現できなかった。

また、分岐鎖状ポリシランの代わりにジフェニルシランジオールを用いた場合、得られた膜について、洗浄剤組成物や溶媒に対する耐性は確認できなかった。

[0249] [6] 積層体の製造と光照射による剥離性及び洗浄剤組成物による洗浄性の確認

[実施例3]

実施例1で得られた剥離剤組成物を、キャリア側の基板として301mm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60 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, 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、積層体をオープンに入れて250℃1時間の高温処理を行った。そして、放冷した積層体を、薄化したシリコンウエハー側を下にダイシングテープ（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持ち上げることによって、剥離可否を確認した。

剥離し、固定した半導体基板を取り外した後、分離した半導体ウエハーとガラスウエハーをそれぞれ4 cm×4 cmにカットし、カットしたウエハーを調製例2で得られた洗浄剤組成物7 mLに10分間浸漬し、ウエハー上の表面上に残った膜等の残渣の有無を目視で確認した（洗浄性試験）。また、ウエハーを洗浄した後の洗浄剤組成物を回収し、異物が組成物中に残存しているか否かを目視で確認した（異物確認）。

[0250] [比較例3-1]

実施例1で得られた剥離剤組成物の代わりに、比較例2-2で得られた剥離剤組成物を用いた以外は、実施例3と同様の方法で積層体を製造し、剥離性を確認し、洗浄性試験及び異物確認を行った。

[0251] [表2]

	実施例3	比較例3-1
レーザー剥離可否（最適照射量）	可（170 mJ）	可（180 mJ）
洗浄後のデバイス側基板の状態	残渣なし	残渣なし
デバイス側基板洗浄後のクリーナーの状態	異物なし	黒い異物あり
洗浄後のキャリア側基板の状態	残渣なし	残渣あり
キャリア側基板洗浄後のクリーナーの状態	異物なし	黒い異物あり

[0252] 表2に示される通り、分岐鎖状ポリシラン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（実施例3）、分離した各基板を洗浄剤組成物で洗浄することで、基板上に残渣を残すことなく、好適に洗浄可能であった。また、各基板の洗浄に用いた洗浄剤組成物それぞれにおいて、異物は確認されなかった。

一方、ポリシランを含まず、酸触媒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同様に分離した場合（比較例3-1）、分離した各基板を洗浄した後、その表面に接着層が接するように形成されていた半導体基板では異物が確認されなかったのに対し、その表面に剥離層が接するように形成されていた支持基板では残渣が確

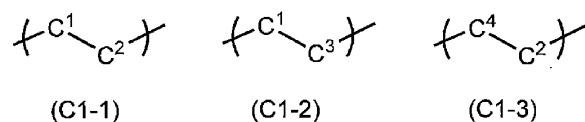
認された。また、各基板の洗浄に用いた洗浄剤組成物それぞれにおいて、異物が確認された。

以上のことから、分岐鎖状ポリシランを含む剥離剤組成物を用いることで、剥離後、特に光照射による剥離後であっても良好な除去性又は溶解性を示す剥離層として好適な膜が得られることが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] 半導体基板と、
支持基板と、
上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備え、
上記剥離層が、有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒を含む剥離剤組成物から得られる膜であることを特徴とする積層体。
- [請求項2] 上記分岐鎖状ポリシランが、式（B）で表される構造単位を含む請求項1記載の積層体。
- [化1]
-
- （式中、 R^B は、水素原子、ヒドロキシル基、シリル基又は有機基を表す。）
- [請求項3] 上記 R^B が、アリール基である請求項2記載の積層体。
- [請求項4] 上記 R^B が、フェニル基である請求項3記載の積層体。
- [請求項5] 上記分岐鎖状ポリシランの重量平均分子量が、50～30,000である請求項1～4のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項6] 上記分岐鎖状ポリシランの5%重量減少温度が、300℃以上である請求項1～5のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項7] 上記有機樹脂が、ノボラック樹脂である請求項1～6のいずれか1項記載の積層体。
- [請求項8] 上記ノボラック樹脂が、式（C1-1）で表される単位、式（C1-2）で表される単位及び式（C1-3）で表される単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含むポリマーである請求項7記載の積層体。

[化2]



(式中、 C^1 は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、 C^2 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、 C^3 は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、 C^4 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。)

[請求項9] 上記剥離剤組成物が、架橋剤を含む請求項1～8のいずれか1項記載の積層体。

[請求項10] 上記接着層が、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも1種を含む接着剤成分(S)を含む接着剤組成物を用いて得られた膜である請求項1～9のいずれか1項記載の積層体。

[請求項11] 上記接着剤成分(S)が、ポリシロキサン系接着剤を含む請求項10記載の積層体。

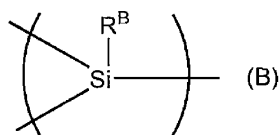
[請求項12] 上記ポリシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリシロキサン成分(A)を含む請求項11記載の積層体。

[請求項13] 半導体基板と、支持基板と、上記半導体基板と上記支持基板との間に設けられた、接着層及び剥離層とを備える積層体の上記剥離層を形成するための剥離剤組成物であって、

有機樹脂と、分岐鎖状ポリシランと、溶媒とを含む剥離剤組成物。

[請求項14] 上記分岐鎖状ポリシランが、式(B)で表される構造単位を含む請求項13記載の剥離剤組成物。

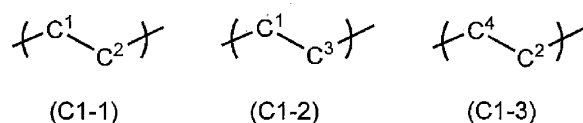
[化3]



(式中、 R^{B} は、水素原子、ヒドロキシル基、シリル基又は有機基を表す。)

- [請求項15] 上記 R^{B} が、アリール基である請求項14記載の剥離剤組成物。
- [請求項16] 上記 R^{B} が、フェニル基である請求項15記載の剥離剤組成物。
- [請求項17] 上記分岐鎖状ポリシランの重量平均分子量が、50～30,000である請求項13～16のいずれか1項記載の剥離剤組成物。
- [請求項18] 上記分岐鎖状ポリシランの5%重量減少温度が、300℃以上である請求項13～17のいずれか1項記載の剥離剤組成物。
- [請求項19] 上記有機樹脂が、ノボラック樹脂である請求項13～18のいずれか1項記載の剥離剤組成物。
- [請求項20] 上記ノボラック樹脂が、式(C1-1)で表される単位、式(C1-2)で表される単位及び式(C1-3)で表される単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含むポリマーである請求項19記載の剥離剤組成物。

[化4]



(式中、 C^1 は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表し、 C^2 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、 C^3 は、脂肪族多環化合物に由来する基を表し、 C^4 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。)

- [請求項21] 架橋剤を含む請求項 13～20 のいずれか 1 項記載の剥離剤組成物。
- [請求項22] 上記接着層が、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤及びフェノール樹脂系接着剤から選ばれる少なくとも 1 種を含む接着剤成分 (S) を含む接着剤組成物を用いて得られた膜である請求項 13～21 のいずれか 1 項記載の剥離剤組成物。
- [請求項23] 上記接着剤成分 (S) が、ポリシロキサン系接着剤を含む請求項 22 記載の剥離剤組成物。
- [請求項24] 上記ポリシロキサン系接着剤が、ヒドロシリル化反応により硬化するポリシロキサン成分 (A) を含む請求項 23 記載の剥離剤組成物。
- [請求項25] 加工された半導体基板の製造方法であって、
請求項 1～12 のいずれか 1 項記載の積層体の半導体基板を加工する第 1 工程と、
半導体基板と支持基板とを分離する第 2 工程と、
分離した半導体基板を、洗浄剤組成物で洗浄する第 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26] 上記第 2 工程が、上記剥離層に対して光を照射する工程を含む請求項 25 記載の加工された半導体基板の製造方法。
- [請求項27] 上記洗浄剤組成物が、第四級アンモニウム塩と、有機溶媒とを含む洗浄剤組成物である請求項 25 又は 26 記載の加工された半導体基板の製造方法。
- [請求項28] 上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 27 記載の加工された半導体基板の製造方法。
- [請求項29] 上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 28 記載の加工された半導体基板の製造方法。