

明 細 書

発明の名称：

剥離性付与剤、接着剤組成物、積層体、及び半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、剥離性付与剤、接着剤組成物、積層体、積層体の製造方法、及び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。

薄化前の半導体ウエハ（ここでは単にウエハとも呼ぶ）を、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、切断されたり変形することがあり、そのようなことが生じないように、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。

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。

[0003] 前述の事情の下、このような仮接着を実現できる接着剤組成物として、発明者らは、ヒドロシリル化反応により硬化する成分とともに、ポリジメチル

シロキサン等の成分を含む接着剤組成物を報告してきている（例えば、特許文献1、2参照）。

[0004] 半導体ウエハーと支持体とが剥離された後、半導体ウエハー上に残された接着層は、例えば洗浄剤組成物（洗浄液）により、溶解除去される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2017/221772号

特許文献2：国際公開第2018/216732号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 洗浄剤組成物による溶解除去の場合、半導体基板上に残った接着層の量が多いほど時間が掛かる。そのため、短時間で接着層を除去できる方法が求められている。

また従来の接着剤組成物においては剥離成分を多量に添加しているため、接着層の機械的強度や接着剤組成物の保存安定性に懸念があった。そこで少ない剥離成分の添加量で十分な接着と剥離効果を期待できる接着剤組成物が求められている。

[0007] 本発明は、前述の事情に鑑みてなされたものであって、半導体基板上に残った接着層の量が多い場合でも短時間で除去できる接着層を形成可能な接着剤組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、少ない添加量で十分な接着と洗浄工程での剥離除去効果を出すことができる剥離性付与剤を提供することを目的とする。さらに、本発明は、当該接着剤組成物から形成される接着層を有する積層体、当該積層体を用いた半導体基板の製造方法、及び当該積層体を製造する積層体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

[0008] 本発明者らは、前述の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、接着剤組成物にアミド結合とポリオルガノシロキサン構造とを有するポリマーを含

有させることで、前述の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、以下の態様を包含するものである。

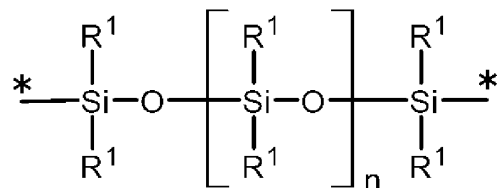
[1] アミド結合とポリオルガノシロキサン構造とを有するポリマーを含有する、接着剤組成物。

[2] 前記ポリマーが、主鎖中に前記アミド結合を有する、[1]に記載の接着剤組成物。

[3] 前記ポリマーが、主鎖中に前記ポリオルガノシロキサン構造を有する、[1]又は[2]に記載の接着剤組成物。

[4] 前記ポリオルガノシロキサン構造が、下記式(1)で表される構造である、[1]～[3]のいずれかに記載の接着剤組成物。

[化1]



式(1)

(式(1)中、R¹は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基を表す。nは、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。＊は、結合手を表す。)

[5] 前記式(1)中、R¹はメチル基を表す、[4]に記載の接着剤組成物。

[6] 更に、接着剤成分を含有する、[1]～[5]のいずれかに記載の接着剤組成物。

[7] 前記接着剤成分が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分を含有する、[6]に記載の接着剤組成物。

[8] 前記ヒドロシリル化反応により硬化する成分が、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を含有する、[7]に記載

の接着剤組成物。

〔 9 〕 前記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) と、

S i - H 基を有するポリオルガノシロキサン (a 2) と、

白金族金属系触媒 (A 2) と、

を含有する、〔 8 〕に記載の接着剤組成物。

〔 1 0 〕 半導体基板と支持基板との間に介在し、かつ前記半導体基板に接する接着層を備える積層体であって、

前記接着層が、〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の接着剤組成物から形成される層である、積層体。

〔 1 1 〕 前記積層体が、前記半導体基板と前記支持基板との間に介在し、かつ前記支持基板及び前記接着層に接する剥離層を備える、〔 1 0 〕に記載の積層体。

〔 1 2 〕 〔 1 0 〕又は〔 1 1 〕に記載の積層体における前記半導体基板が加工される工程と、

前記支持基板と加工された前記半導体基板とが離される工程と、を含む、半導体基板の製造方法。

〔 1 3 〕 〔 1 0 〕に記載の積層体を製造する、積層体の製造方法であって、

前記接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程と、

前記接着剤塗布層が加熱され、前記接着層が形成される工程と、を含む、積層体の製造方法。

〔 1 4 〕 接着剤組成物に用いられる剥離性付与剤であって、

アミド結合とポリオルガノシロキサン構造とを有するポリマーである、剥離性付与剤。

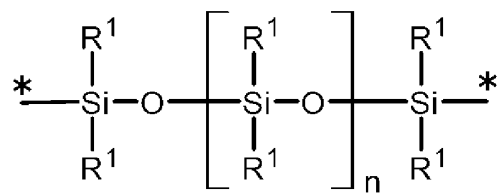
〔 1 5 〕 前記ポリマーが、主鎖中に前記アミド結合を有する、〔 1 4 〕

に記載の剥離性付与剤。

〔１６〕 前記ポリマーが、主鎖中に前記ポリオルガノシロキサン構造を有する、〔１４〕又は〔１５〕に記載の剥離性付与剤。

〔１７〕 前記ポリオルガノシロキサン構造が、下記式（１）で表される構造である、〔１４〕～〔１６〕のいずれかに記載の剥離性付与剤。

〔化２〕



式（１）

（式（１）中、 R^1 は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基、又はフェニル基を表す。 n は、繰返し単位の数を表し、正の整数である。 $*$ は、結合手を表す。）

〔１８〕 前記式（１）中、 R^1 はメチル基を表す、〔１７〕に記載の剥離性付与剤。

発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、半導体基板上に残った接着層の量が多い場合でも短時間で除去できる接着層を形成可能な接着剤組成物を提供することができる。また、本発明によれば、少ない添加量で十分な接着と剥離除去効果を出すことができる剥離性付与剤を提供することができる。本発明によれば、当該接着剤組成物から形成される接着層を有する積層体、当該積層体を用いた半導体基板の製造方法、及び当該積層体を製造する積層体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔００１１〕 〔図１Ａ〕積層体の一例の概略断面図である。

〔図１Ｂ〕積層体の他の一例の概略断面図である。

〔図２Ａ〕積層体の製造及び薄化ウエハの製造を行う一態様を説明するための

図（その１）である。

[図2B]積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図（その２）である。

[図2C]積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図（その３）である。

[図2D]積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図（その４）である。

[図2E]積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図（その５）である。

[図2F]積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図（その６）である。

発明を実施するための形態

[0012] （接着剤組成物）

本発明の接着剤組成物は、ポリマー（P）を含有する。

本発明の接着剤組成物は、半導体基板を加工するために仮接着するための接着層を形成するために好適に使用できる組成物である。

[0013] ＜ポリマー（P）＞

ポリマー（P）は、アミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）とポリオルガノシロキサン構造とを有する。

接着剤組成物が当該ポリマー（P）を含有することにより、接着剤組成物から得られた接着層は有機溶媒によって被着体から短時間で剥離するようになる。そのため、半導体基板上に残った接着層の量が多い場合でも短時間で接着層を剥離させて除去できる。

[0014] ポリマー（P）は、接着剤組成物に用いられる剥離性付与剤である。剥離性付与剤としてポリマー（P）を用いることで、少ない添加量で十分な接着と剥離除去効果を出すことができる。

接着剤組成物に用いられる剥離性付与剤としてのポリマー（P）も本発明の対象である。

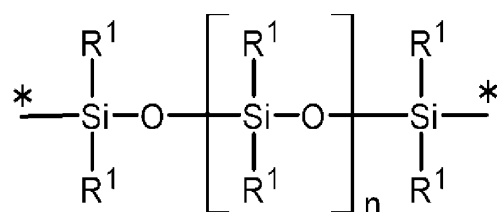
[0015] ポリマー（P）は、主鎖中にアミド結合を有することが好ましい。

ポリマー（P）は、主鎖中にポリオルガノシロキサン構造を有することが好ましい。

ポリオルガノシロキサン構造は、直鎖状の構造であることが好ましい。

ポリオルガノシロキサン構造は、好ましくは下記式（1）で表される構造である。

[化3]



式（1）

（式（1）中、R¹は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基を表す。nは、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。＊は、結合手を表す。）

[0016] nは、例えば、1～500であり、好ましくは5～400であり、より好ましくは10～300である。

[0017] R¹における炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基などが挙げられる。これらの中でもメチル基が好ましい。

[0018] ポリマー（P）は、例えば、以下の方法（i）～（iv）により得ることができる。

（i）：アミノ基を有するポリオルガノシロキサンのアミノ基と、カルボキシ基を有する化合物のカルボキシ基とを反応させてポリマーを得る方法

（ii）：カルボキシ基を有するポリオルガノシロキサンのカルボキシ基と、アミノ基を有する化合物のアミノ基とを反応させてポリマーを得る方法

（iii）：アミノ基を有するポリオルガノシロキサンのアミノ基と、カルボキシ基を有するポリオルガノシロキサンのカルボキシ基とを反応させてポ

リマーを得る方法

(iv) : ポリオルガノシロキサン構造とアミド結合とアゾ基とを有する高分子開始剤 (I) を用いて、ラジカル重合性モノマーの重合を行い、ポリマーを得る方法

[0019] アミノ基を有するポリオルガノシロキサンは、アミノ変性シリコーンオイル、又はアミノ変性シリコーンとも称される。

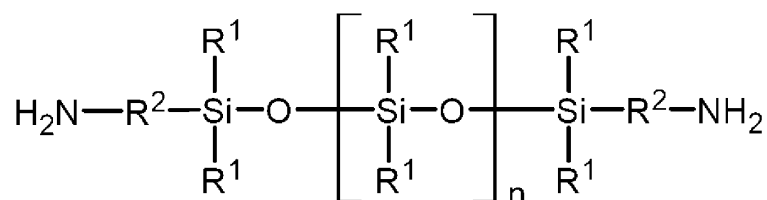
アミノ基を有するポリオルガノシロキサンは、例えば、ポリオルガノシロキサンの側鎖及び／又は末端の炭化水素基の一部が $-R-NH_2$ 、 $-RNHR'$ 、 NH_2 (式中、R、及びR' はそれぞれ独立して炭化水素基を表す。) 等のアミノ基を有する修飾基で置換された構造を有するものである。

アミノ基を有するポリオルガノシロキサンは、通常、直鎖状である。

アミノ基を有するポリオルガノシロキサンにおけるアミノ基の位置としては、特に制限されず、例えば、側鎖、片末端、両末端などが挙げられる。これらの中でも、片末端、又は両末端が好ましい。

[0020] アミノ基を有するポリオルガノシロキサンとしては、下記式 (1-1) で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。

[化4]



式 (1-1)

(式 (1-1) 中、R¹ は、それぞれ独立して、炭素数 1～4 のアルキル基、又はフェニル基を表す。R² は、それぞれ独立して、炭素数 1～5 のアルキレン基を表す。n は、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。)

n は、例えば、1～500 であり、好ましくは 5～400 であり、より好ましくは 10～300 である。

[0021] アミノ基を有するポリオルガノシロキサンは、市販品を用いてもよい。市

販品としては、例えば、信越化学工業株式会社製のPAM-E、KF-8010、X-22-161A、X-22-161B、KF-8012、KF-8008、X-22-1660B-3、X-22-9409、KF-868、KF-865、KF-864、KF-859、KF-393、KF-860、KF-880、KF-8004、KF-8002、KF-8005、KF-867、KF-8021、KF-869、KF-861等、デュポン・東レ・スペシャルティ・マテリアル社製のFZ-3508、BY16-205、FZ-3705、BY16-850、FZ-3501、FZ-3785、BY16-213、BY16-203、BY16-849、BY16-890、BY16-893、SS-3588、SF8451C、SF8452C、SF8457C等、旭化成ワッカーシリコン株式会社製のWACKER FINISH WRシリーズ、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ合同会社製のTSF4700、TSF4701、TSF4702、TSF4703、TSF4704、TSF4705、TSF4706、TSF4707、TSF4708、TSF4709等が挙げられる。これらの中では、KF-8012、KF-8008、X-22-161A等が好ましい。

[0022] カルボキシ基を有する化合物としては、カルボキシ基を有する限り特に限定されないが、例えば、1つのカルボキシ基を有する化合物、2つのカルボキシ基を有する化合物などが挙げられる。

カルボキシ基を有する化合物の分子量としては、特に制限されないが、60～500が好ましく、60～400がより好ましく、60～300が特に好ましい。そのようなカルボキシ基を有する化合物としては、例えば、酢酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、 α -フェニルけい皮酸、2-ナフタレンカルボン酸などが挙げられる。

なお、上記(i)の反応においては、カルボキシ基を有する化合物に代えて、当該化合物の酸ハロゲン化物、当該化合物のエステル化物を用いてもよい。例えば、アジピン酸に代えて、アジピン酸ジクロライドを用いてもよい。

[0023] カルボキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、カルボキシ変性シリコーンオイル、又はカルボキシ変性シリコーンとも称される。

カルボキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、例えば、ポリオルガノシロキサンの側鎖及び／又は末端の炭化水素基の一部が $-R-COOH$ （式中、 R は炭化水素基を表す。）等のカルボキシ基を有する修飾基で置換された構造を有するものである。

カルボキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、通常、直鎖状である。

カルボキシ基を有するポリオルガノシロキサンにおけるカルボキシ基の位置としては、特に制限されず、例えば、側鎖、片末端、両末端などが挙げられる。これらの中でも、片末端、又は両末端が好ましい。

カルボキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、信越化学工業株式会社製の $X-22-162C$ 、 $X-22-3701E$ 、デュポン・東レ・スペシャルティ・マテリアル社製の $BY-16-880$ 、 $BY-16-750\text{ Fluid}$ 等が挙げられる。

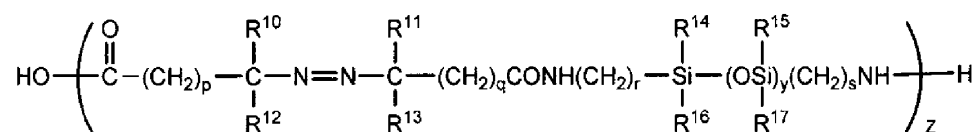
[0024] アミノ基を有する化合物としては、アミノ基（ $-NH_2$ ）を有する限り特に限定されないが、例えば、1つのアミノ基を有する化合物、2つのアミノ基を有する化合物などが挙げられる。

アミノ基を有する化合物の分子量としては、特に制限されないが、 $45 \sim 500$ が好ましく、 $45 \sim 400$ がより好ましく、 $45 \sim 300$ が特に好ましい。

また、アミノ基を有する化合物としては、前述のアミノ基を有するポリオルガノシロキサンであってもよい。

[0025] ポリオルガノシロキサン構造とアミド結合とアゾ基とを有する高分子開始剤（I）としては、例えば、下記式（Ia）で表される開始剤が挙げられる。

[化5]

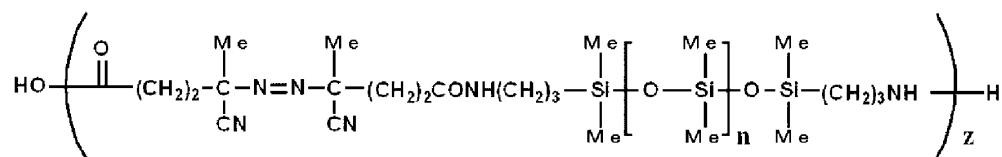


(I a)

(式(I a)中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はシアノ基を表し、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し、 p 、及び q は、それぞれ独立して、1～6の整数を表し、 r 、及び s は、それぞれ独立して、0～6の整数を表し、 y は1～300の整数を表し、 z は1～20の整数を表す。)

[0026] 式(I a)で表される開始剤としては、例えば、下記式(I a-1)で表される開始剤が挙げられる。

[化6]



(I a-1)

(式(I a-1)中、 Me は、メチル基を表し、 n は、1～300の整数を表し、 z は、1～20の整数を表す。)

[0027] 高分子開始剤(I)の市販品としては、例えば、VPS-1001N(富士フィルム和光純薬(株)製)が挙げられる。

[0028] ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、γ-ブチロラクトンメタクリレート、ベンジルメタクリレート、p-tert-ブトキシスチレン、p-アセトキシスチレン、p-エトキシエチルスチレン、スチレン、アントラセンメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、ナフチ

ルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、ヒドロキシアダマンチルメタクリレート、ノルボルネンラク톤メタクリレート、エチルアダマンチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、 γ -ブチロラクトンアクリレート、ベンジルアクリレート、アントラセンメチルアクリレート、フェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、ビニルナフタレン、アセナフチレン、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシシベンゾフェノン、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなアクリル化合物、メタクリル化合物又はビニル基を有する化合物を挙げることができる。

これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0029] ポリマー(P)におけるアミド結合とポリオルガノシロキサン構造との割合としては、特に制限されないが、1つのポリオルガノシロキサン構造に対してアミド結合が平均1つ〜3つであることが好ましい。

[0030] ポリマー(P)は、例えば、ヒドロシリル化反応を起こす基を有しない。ヒドロシリル化反応を起こす基としては、例えば、アルケニル基、Si-H基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ケイ素原子に結合した炭素数2〜40のアルケニル基が挙げられる。

[0031] ポリマー(P)の分子量としては、特に限定されないが、ポリマー(P)の、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、3000〜200000が好ましく、5000〜150000がより好ましく、10000〜80000が特に好ましい。

ポリマー(P)の分散度(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))としては、特に制限されないが、1.0〜20.0が好ましく、1.2〜10.0がより好ましい。

[0032] 接着剤組成物におけるポリマー（P）の含有量としては、特に制限されないが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、接着剤組成物中の膜形成成分に対して、0.1～15質量％が好ましく、0.5～10質量％がより好ましく、1.0～5.0質量％が特に好ましい。

本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0033] <接着剤成分（S）>

本発明の接着剤組成物は、好ましくは接着剤成分（S）を含む。

[0034] 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、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。

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ことから、接着剤成分（S）としては、シロキサン系接着剤が好ましい。

[0035] 好ましい態様においては、本発明の接着剤組成物は、接着剤成分（S）として、ヒドロシリル化反応により硬化する成分（A）を含む。

成分（A）は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分であってもよいし、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A'）であってもよい。

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

他の好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリ

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

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

[0036] $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は水素原子を表す。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0037] $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ 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、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0038] $R^{1''} \sim R^{6''}$ 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、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 前述の通り、ポリシロキサン(A1)は、ポリオルガノシロキサン(a1')とポリオルガノシロキサン(a2')を含むが、ポリオルガノシロキサン(a1')に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン(a2')に含まれる水素原子(Si-H基)とが白金族金属系触媒(A2)によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。その結果、硬化膜が形成される。

[0045] ポリオルガノシロキサン(a1')は、Q'単位、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(a1')としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0046] 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。

[0047] また、ポリオルガノシロキサン(a1')に包含されるポリオルガノシロキサンが2種以上含まれる場合、(Q'単位とM'単位)と(D'単位とM'単位)との組み合わせ、(T'単位とM'単位)と(D'単位とM'単位)との組み合わせ、(Q'単位とT'単位とM'単位)と(T'単位とM'単位)との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0048] ポリオルガノシロキサン(a2')は、Q''単位、M''単位、D''単位及

びT”単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M”単位、D”単位及びT”単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 成分(A)が(a 1)と(a 2)とを含む場合、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン(a 1)に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン(a 2)に含まれるSi-H結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0:0.5～1.0:0.66の範囲である。

[0053] 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）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0.35 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（昭和電工（株）製、Shodex）を用いて、測定することができる。

[0054] 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50～20000（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。

[0055] 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。

[0056] 本発明の好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサン成分（A'）とともに、白金族金属系触媒（A2）を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン（a1）のアルケニル基とポリオルガノシロキサン（a2）のSi-H基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0057] 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、特に限定されないが、通常、ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計量に対して、1.0～50.0 ppmの範囲である。

[0058] ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A 3）を含んでもよい。

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

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

[0059] 接着剤組成物は、ポリマー（P）と硬化する成分（A）とを含むことが好ましい。

他方、接着剤組成物は、ポリマー（P）以外の剥離剤成分を含有してもよいし、含有しなくてもよい。ポリマー（P）以外の剥離剤成分としては、例えば、硬化反応を起こさないポリオルガノシロキサンが挙げられる。

ここで、「硬化反応を起こさない」とは、あらゆる硬化反応を起こさないことを意味するのではなく、硬化する成分（A）に生じる硬化反応を起こさないことを意味する。

[0060] 接着剤組成物の一例は、ポリマー（P）と硬化する成分（A）とを、任意の比率で含むことができるが、除去性と接着性とのバランスを考慮すると、ポリマー（P）と硬化する成分（A）の比率は、質量比〔（P）：（A）〕で、好ましくは0.005：99.995～70：30、より好ましくは0.1：99.9～25：75である。

すなわち、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン

成分（A'）が含まれる場合、ポリマー（P）と成分（A'）との比率は、質量比〔（P）：（A'）〕で、好ましくは0.005：99.995～70：30、より好ましくは0.1：99.9～25：75である。

[0061] <溶媒>

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。

[0062] 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。

[0063] 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、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものであるが、組成物全体に対して、10～90質量％程度の範囲である。

[0064] 接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500～20,000mPa・sであり、好ましくは1,000～5,000mPa・sである。本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

[0065] （積層体）

本発明の積層体は、半導体基板と支持基板と接着層とを備える。

接着層は、半導体基板と支持基板との間に介在し、かつ半導体基板に接する。

接着層は、上述した本発明の接着剤組成物から形成される層である。

積層体は、半導体基板を加工するため仮接着するために使用され、積層体における半導体基板の加工後に支持基板と半導体基板とが離される用途に好

適に使用できる。

本発明の積層体において、接着層の層数には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択される。例えば、積層体において、接着層は1層であっても、2層以上であってもよい。

また、本発明の積層体は、半導体基板と支持基板の間に接着層以外の層を含んでもよく、例えば、半導体基板と支持基板の間に接着層と剥離層とを含む積層体が挙げられる。

本発明の積層体の好ましい一態様として、半導体基板、接着層、剥離層、支持基板をこの順で有する積層体が挙げられる。

[0066] 以下に図を用いて積層体の一例を説明する。

図1Aは積層体の一例の概略断面図である。

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

接着層2は、半導体基板1と支持基板4との間に介在する。接着層2は、半導体基板1に接する。

図1Bは積層体の他の一例の概略断面図である。

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

接着層2は、半導体基板1と支持基板4との間に介在する。接着層2は、半導体基板1に接する。

剥離層3は、接着層2と支持基板4との間に介在する。剥離層3は、接着層2及び支持基板4に接している。

本発明の積層体の各構成について、以下詳しく説明する。

[0067] <半導体基板>

半導体基板は、例えば、バンプを有する。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、接着層が接する面と反対側の面（裏面）は、加工に供される面である。

[0068] 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、 $100 \sim 1,000 \text{mm}$ が挙げられる。

[0069] 半導体基板の一例は、直径 300mm 、厚さ $770 \mu\text{m}$ 程度のシリコンウエハーである。

[0070] 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、バンプ直径 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、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、直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、S n A g バンプ、S n B i バンプ、S n バンプ、A u S n バンプ等のS n 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。

[0071] <支持基板>

支持基板としては、半導体基板が加工される際に、半導体基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、ガラス製支持基板、シリコン製支持基板などが挙げられる。

[0072] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。なお、円盤状の支持基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、支持基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の支持基板の厚さは、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、500～1,000 μ mである。

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

[0073] 支持基板の一例は、直径300mm、厚さ700 μ m程度のガラスウエハーやシリコンウエハーである。

[0074] なお、積層体が剥離層を含む場合であって、該剥離層に対し剥離するための光を支持基板側から照射する場合には、支持基板は、光を透過するものを用いる。この場合の光の透過率は、通常50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。具体的には、例えばガラス製支持基板を挙げることができるが、これに限定されない。

[0075] <接着層>

接着層は、支持基板と半導体基板との間に介在する。

接着層は、半導体基板と接する。

[0076] 接着層は、上述した本発明の接着剤組成物を用いて形成され、より具体的には、接着剤組成物を硬化させることにより形成される。

接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、好ましくは20～120 μm であり、より好ましくは40～100 μm である。

接着剤組成物から接着層を形成する方法については、以下で記載する＜積層体の製造方法＞の説明箇所ですく詳しく述べる。

[0077] ＜剥離層＞

本発明の積層体は、剥離層を備えていてもよい。

積層体が剥離層を有する場合、例えば、剥離層は、支持基板及び接着層に接するように配することができる。

[0078] 剥離層としては、加熱や光照射により剥離性の向上に寄与し、積層体における半導体基板と支持基板とを分離することができれば、剥離層の種類や剥離方法に特に制限はないが、例えば、以下に記載する剥離層を用いることができる。

[0079] 剥離層は、有機樹脂と、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。

剥離剤組成物は、更に、架橋剤、酸触媒、界面活性剤を含むことができる。

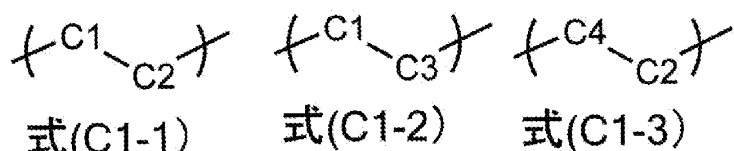
[0080] 剥離剤組成物は、有機樹脂を含む。このような有機樹脂は、好適な剥離能を発揮できるものが好ましく、剥離層に対する光照射によって半導体基板と支持基板との分離を行う場合には、当該有機樹脂は、光を吸収して剥離能向上に必要な変質、例えば分解が好適に生じるものである。

[0081] 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。

[0082] 具体体な一例を挙げれば、ノボラック樹脂は、下記式（C 1－1）で表される単位、下記式（C 1－2）で表される単位、及び下記式（C 1－3）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。

[0083] [化7]



[0084] 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、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。

剥離剤組成物に含有させるノボラック樹脂、及びノボラック樹脂を用いた剥離層については、国際公開第２０１９／０８８１０３号に記載のノボラック樹脂及び該ノボラック樹脂を用いた剥離層を参酌することができる。

[0085] 剥離層は、剥離剤組成物を塗布して乾燥、硬化によって形成される。

積層体が備える剥離層の厚さは、剥離性の程度等を考慮して適宜設定されるものではあるが、通常５～１０，０００ｎｍであり、薄膜による剥離能の悪化を抑制し、剥離性に優れる剥離層を再現性よく得る観点等から、好ましくは１０ｎｍ以上、より好ましくは５０ｎｍ以上、より一層好ましくは１００ｎｍ以上であり、厚膜による不均一性を回避する観点等から、好ましくは５，０００ｎｍ以下、より好ましくは１，０００ｎｍ以下、より一層好ましくは５００ｎｍ以下である。

[0086] <積層体の製造方法>

積層体における接着層が、本発明の接着剤組成物を用いて形成される接着層のみかつ単層からなる場合には、本発明の積層体の製造方法は、接着層を

形成する工程（接着剤塗布層形成工程及び接着層形成工程）を含み、更に必要に応じて、貼り合せ工程などのその他の工程を含む。この場合における積層体の製造方法については、下記＜＜第一の実施態様＞＞の欄で詳しく説明する。

また、積層体が、接着層と剥離層とを含む場合には、本発明の積層体の製造方法は、接着層を形成する工程（接着剤塗布層形成工程及び接着層形成工程）の他、剥離層を形成する工程を含み、更に必要に応じて、貼り合せ工程などのその他の工程を含む。この場合における積層体の製造方法については、下記＜＜第二の実施態様＞＞の欄で詳しく説明する。

[0087] ＜＜第一の実施態様＞＞

接着剤塗布層形成工程及び接着層形成工程を経ることにより接着層を形成する。

[0088] ＜＜＜接着剤塗布層形成工程＞＞＞

接着剤塗布層形成工程では、例えば、接着剤組成物を半導体基板に塗布して、接着剤塗布層を形成する。

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

接着剤塗布層の厚さは、積層体中の接着層の厚さ等を考慮して、適宜決定される。

接着剤組成物が溶媒を含む等の理由により、塗布した接着剤組成物の塗膜を乾燥させる目的で、塗布した接着剤組成物を加熱してもよい（前加熱処理）。

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。

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。

[0089] <<<接着層形成工程>>>

接着層形成工程は、接着剤塗布層を加熱し、接着剤組成物を硬化させて接着層を形成する。

接着層形成工程としては、支持基板と接着剤塗布層が接しかつ接着剤塗布層と半導体基板が接した状態で、接着剤塗布層が加熱され、接着層が形成される工程であれば、特に限定されない。

例えば、接着剤塗布層が形成された半導体基板と支持基板とを用いて、接着剤塗布層を挟み込むように2つの基板（半導体基板及び支持基板）を配することによって、支持基板と接着剤塗布層が接するようにし、かつ接着剤塗布層と半導体基板が接するようにした後、加熱処理を施せばよい（後加熱処理）。

加熱の温度及び時間としては、接着剤塗布層が接着層に転化される温度及び時間であれば、特に限定されない。

加熱の温度としては、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、より好ましくは150℃以上であり、積層体を構成する各層（支持基板及び半導体基板を含む）の変質を防ぐ観点等から、好ましくは250℃以下である。さらに好ましくは、180～200℃である。

加熱の時間としては、積層体を構成する各層（支持基板及び半導体基板を含む）の好適な接合を実現する観点から、好ましくは1分以上であり、より好ましくは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、好ましくは180分以下であり、より好ましくは120分以下である。さらに好ましくは、基板処理効率の観点から1～20分である。

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。

[0090] <<<貼り合せ工程>>>

接着剤塗布層形成工程と接着層形成工程との間には、半導体基板と支持基板との貼り合せを十分なものとするために、貼り合せ工程を行うことが好ましい。

貼り合せ工程としては、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、典型的には、支持基板及び半導体基板の厚さ方向に荷重が掛け得られる工程であり、より好ましくは、減圧下で支持基板及び半導体基板の厚さ方向に荷重が掛け得られる工程である。

荷重は、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、 $10 \sim 1,000\text{ N}$ である。

減圧度は、基板と層の貼り合わせができ、かつ基板や層に損傷を与えない限り特に限定されるものではないが、例えば、 $10 \sim 10,000\text{ Pa}$ である。

[0091] <<第二の実施態様>>

剥離層を含む積層体の製造方法の好ましい一態様として、前述のノボラック樹脂等の有機樹脂を含む剥離剤組成物からなる剥離層を用いた場合を例に、以下、積層体の製造方法を説明する。

[0092] 前述の<<第一の実施態様>>の接着剤塗布層形成工程の欄で記載した方法と同様の方法で、半導体基板上に接着剤塗布層を形成する。

[0093] 支持基板上の剥離剤組成物を塗布して、剥離剤塗布層を形成し、これを加熱し、硬化することにより剥離層を形成する。ここで、剥離剤組成物の塗布方法としては、前述の<<第一の実施態様>>の接着剤塗布層形成工程の欄で記載した塗布方法と同様の方法を用いることができる。

[0094] 接着剤塗布層が形成された半導体基板と、剥離層が形成された支持基板とを用いて、2つの層（接着剤塗布層及び剥離層）を挟み込むように2つの基板（半導体基板及び支持基板）を配することによって、接着剤塗布層と剥離層とが接するようにした後、加熱処理を施せばよい。

加熱の温度及び時間としては、接着剤塗布層が接着層に転化される温度及び時間であれば、特に限定されない。

加熱条件としては、前述の<<第一の実施態様>>の接着層形成工程で記載したと同様の条件を用いることができる。

[0095] <<<貼り合せ工程>>>

接着剤塗布層形成工程と接着層形成工程との間には、半導体基板と支持基板との貼り合せを十分なものとするために、貼り合せ工程を行うことが好ましい。

貼り合せ工程としては、前述の<<第一の実施態様>>で記載したと同様の条件を用いることができる。

[0096] (半導体基板の製造方法)

本発明の積層体は、半導体基板を加工するため仮接着するために使用され、積層体における半導体基板の加工後に支持基板と半導体基板とが離される用途に好適に使用できる。

本発明の半導体基板の製造方法は、半導体基板が加工される加工工程と、支持基板と加工された半導体基板とが離される剥離工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、除去工程等のその他の工程を含む。

[0097] <加工工程>

加工工程としては、本発明に係る積層体における半導体基板が加工される工程であれば、特に限定されないが、例えば、研磨処理、貫通電極形成処理などを含む。

[0098] <<研磨処理>>

研磨処理としては、例えば、半導体基板の接着層が接する面と反対側の面を研磨し、半導体基板を薄くする処理であれば、特に限定されないが、例えば、研磨剤や砥石を用いた物理的研磨などが挙げられる。

研磨処理は、半導体基板の研磨に使用されている一般的な研磨装置を用いて行うことができる。

研磨処理によって、半導体基板の厚さが減り、所望の厚さに薄化した半導体基板が得られる。薄化した半導体基板の厚みとしては、特に限定されないが、例えば、30～300 μm であってもよいし、30～100 μm であってもよい。

[0099] <<貫通電極形成工程>>

研磨された半導体基板には、複数の薄化された半導体基板を積層した際に薄化された半導体基板間の導通を実現するための貫通電極が形成される場合がある。

そのため、半導体基板の製造方法は、研磨処理の後であって剥離工程の前に、研磨された半導体基板に貫通電極が形成される貫通電極形成処理を含んでいてもよい。

半導体基板に貫通電極を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、貫通孔を形成し、形成された貫通孔に導電性材料を充填することなどが挙げられる。

貫通孔の形成は、例えば、フォトリソグラフィーによって行われる。

貫通孔への導電性材料の充填は、例えば、めっき技術によって行われる。

[0100] <剥離工程>

剥離工程は、加工工程の後に、支持基板と加工された半導体基板とが離される工程である限り特に限定されない。

例えば、溶剤剥離、光照射による剥離（レーザー光、非レーザー光）、鋭部を有する機材（いわゆるディボンダー）による機械的な剥離、支持基板と半導体基板との間でマニュアル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。通常、剥離は、本発明の積層体を製造し、それに所定の加工等が行われた後に、実施される。

特に、積層体が剥離層を含む場合であって、剥離層が上述したように光を吸収して剥離能向上に必要な変質が生じる有機樹脂を用いて形成された剥離層である場合には、例えば、支持基板側からレーザーを照射することにより剥離層を剥がすことができる。

レーザー光の波長は、例えば、190nm～400nm、又は190nm～600nmの波長（例えば、308nm、355nm、532nm）の紫外光を用いて行われる。

剥離は、例えば、パルスレーザーの加工エネルギー密度を50～500mJ/cm²程度とすることで行うことができる。

積層体が剥離層を含む場合、通常、剥離層内部又は剥離層と隣接する基板若しくは層（例えば接着層）との界面で剥離が起こる。剥離層内部で剥離が起こるとは、剥離層が開裂することを意味する。

[0101] <その他の工程>

<<除去工程>>

除去工程としては、剥離工程の後に、接着層が除去される工程であれば、特に限定されないが、洗浄剤組成物を用いて接着層を被着体から浮かせて除去する方法が好ましい。

洗浄剤組成物を用いる場合、例えば、接着層付き半導体基板を洗浄剤組成物に浸漬したり、洗浄剤組成物を吹き付けたりすることができる。

[0102] 洗浄剤組成物は、溶媒を含有する。

溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、下記式（L）で表される溶媒、下記式（T）で表される溶媒、下記式（M）で表される溶媒などが挙げられる。これらの溶媒の洗浄剤組成物における含有量としては、特に制限されないが、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

[0103] <<<脂肪族炭化水素>>>

脂肪族炭化水素としては、例えば、炭素数6～12の脂肪族炭化水素が挙げられる。そのような脂肪族炭化水素としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、イソドデカン、メンタンなどが挙げられる。

[0104] <<<式（L）で表される溶媒>>>

[化8]



（式（L）中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、炭素数2～5のアルキル基を表し、 L^3 は、O又はSを表す。）

- [0105] L^1 及び L^2 は、同一の基であっても、異なる基であってもよいが、入手性の観点から、同一の基であることが好ましい。
- [0106] 炭素数 2～5 のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、より好ましくは直鎖状である。
- [0107] 直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、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*-ペンチル基等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0108] 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、シクロペンチル基等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0109] 短時間での接着層の剥離を再現性よく実現から、炭素数 2～5 のアルキル基は、好ましくは、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基であり、より好ましくは、エチル基、*n*-プロピル基又は *n*-ブチル基である。
- [0110] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、 L^1 及び L^2 は、同一の基であることが好ましい。
- [0111] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、式 (L) で表される有機溶媒の好ましい例としては、ジ (*n*-ブチル) エーテル、ジエチルエーテル、ジ (*n*-ペンチル) エーテル、ジ (*n*-プロピル) スルフィド等が挙げられる。
- [0112] <<<式 (T) で表される溶媒>>>

[化9]



- [0113] (式 (T) 中、 X^1 及び X^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、またはアシル基 ($X^4 - C(=O) -$) を表し、 X^2 は、アルキレン基を表し

、 n は、2または3を表す。 X^4 は、水素原子、またはアルキル基を表す。)

[0114] X_1 及び X_3 で示すアルキル基としては、例えば、炭素数1～4のアルキル基が挙げられ、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等が挙げられる。

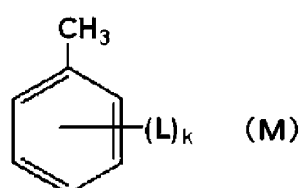
X_2 で示すアルキレン基としては、例えば、メチレン基、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、1,2-プロピレン基等が挙げられる。

X_4 で示すアルキル基としては、例えば、炭素数1～4のアルキル基が挙げられ、 X_1 や X_3 と同様なアルキル基が挙げられる。

[0115] 式(T)で表される溶媒の好ましい例としては、ジプロピ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等が挙げられる。

[0116] <<<式(M)で表される溶媒>>>

[化10]



[0117] (式(M)中、 L は、ベンゼン環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表し、 k は、 L の数を表し、0～5の整数である。)

[0118] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、好ましくは、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である。

[0119] 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、 t -ブチル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0120] 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等が挙げら

れるが、これらに限定されない。

[0121] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、 L は、好ましくはメチル基、イソプロピル基である。

[0122] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、 k は、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以下である。

[0123] より短時間での接着層の剥離を再現性よく実現する観点、化合物の入手容易性の観点等から、式(M)で表される溶媒の好ましい例としては、トルエン、メシチレン、 p -シメン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン等が挙げられる。

[0124] 積層体の製造と薄化ウエハーの製造とを一連で行う態様の一例を、図2A～図2Fを用いて説明する。

図2A～図2Fは、積層体の製造及び薄化ウエハーの製造を行う一態様を説明するための図である。

まず、ウエハー1を用意する(図2A)。

次に、ウエハー1上に、塗布装置12を用いたスピンコーティングによって接着剤組成物を塗布し、接着剤塗布層2aを形成する(図2B)。

次に、支持基板4上に塗布装置(不図示)を用いたスピンコーティングによって剥離剤組成物を塗布し、剥離剤組成物を加熱することにより硬化させ剥離層3を形成し、剥離層3が形成された支持基板4を用意する(図2C)。

。

次に、接着剤塗布層2aが形成されたウエハー1と、剥離層3が形成された支持基板4とを、接着剤塗布層2aと剥離層3とを挟み込むようにして、減圧下でウエハー1と支持基板4とを貼り合わせた後、ウエハー1の接着剤塗布層2aが接する面と反対側の面に、加熱装置(ホットプレート)13を配し、加熱装置13によって接着剤塗布層2aを加熱して接着剤組成物を硬化させ接着層2に転化させる(図2D)。

図2A～図2Dで示した工程によって、積層体を得られる。

次に、薄化ウエハーの製造の一例を説明する。

次に、研磨装置（不図示）を用いてウエハー 1 の接着層 2 が接する面と反対側の面を研磨し、ウエハー 1 を薄化する（図 2 E）。なお、薄化されたウエハー 1 に対して貫通電極の形成などが施されてもよい。

次に、支持基板 4 側から光（紫外光）を照射（不図示）することにより、薄化したウエハー 1 と支持基板 4 とを剥離する（図 2 F）。この際、例えば、接着層 2 と剥離層 3 とが剥離することによって、薄化したウエハー 1 と支持基板 4 とが剥離する。

次に、洗浄装置（不図示）を用いて、洗浄剤組成物によって薄化したウエハー 1 上から接着層 2 を溶解除去することによって、薄化したウエハー 1 を洗浄する。

以上によって薄化したウエハー 1 が得られる。

実施例

[0125] 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。

[0126] [装置]

(1) 攪拌機 A : (株) シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(2) 粘度計 : 東機産業 (株) 製 回転粘度計 TVE-22H

(3) 光学式膜厚計 (膜厚測定) : フィルメトリクス (株) 製 F-50

(4) 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

(5) 重量平均分子量及び分散度の測定 : 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)

カラム温度 : 40℃

溶離液 (溶出溶媒) : テトラヒドロフラン

流量（流速）：0.35 mL／分

標準試料：ポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）

（6）レーザー照射装置：コヒレント（株）製 Lambda SX

[0127] [1] 剥離性付与剤の合成

[調製例 1-1]

フラスコ内に両末端アミノ変性シリコーンKF8008（信越化学工業（株）製）を50.01 gと両末端カルボキシル変性シリコーンX-22-162C（信越化学工業（株）製）を123.96 gと、溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を267.92 g入れて室温で5分程度攪拌した後、ジイソプロピルカルボジイミドを3.33 g加え、室温で20時間攪拌した。反応混合物をメタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体（剥離性付与剤、 $M_w = 31055$ 、 $M_w/M_n = 8.3$ ）を得た。

[0128] [調製例 1-2]

フラスコ内に両末端アミノ変性シリコーンKF8008（信越化学工業（株）製）を20.01 gとコハク酸0.41 gと溶媒としてTHFを51.04 g入れて室温で5分程度攪拌した後、ジイソプロピルカルボジイミドを1.34 g加え、室温で18時間攪拌した。反応混合物を1質量%水酸化ナトリウム水溶液で分液した後、有機相をメタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体（剥離性付与剤、 $M_w = 26979$ 、 $M_w/M_n = 1.9$ ）を得た。

[0129] [調製例 1-3]

フラスコ内に両末端アミノ変性シリコーンKF8008（信越化学工業（株）製）を20.31 gとアジピン酸0.52 gと溶媒としてTHFを50

． 67 g 入れて室温で5分程度攪拌した後、ジイソプロピルカルボジイミドを1．36 g 加え、室温で19時間攪拌した。反応混合物を1質量%水酸化ナトリウム水溶液で分液した後、有機相をメタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体（剥離性付与剤、 $M_w = 36129$ 、 $M_w/M_n = 1.6$ ）を得た。

[0130] [調製例1-4]

フラスコ内に両末端アミノ変性シリコーンKF8008（信越化学工業（株）製）を20．11 g とセバシン酸0．72 g と溶媒としてTHFを51．14 g 入れて室温で5分程度攪拌した後、ジイソプロピルカルボジイミドを1．36 g 加え、室温で23時間攪拌した。反応混合物を1質量%水酸化ナトリウム水溶液で分液した後、有機相をメタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体（剥離性付与剤、 $M_w = 24414$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ ）を得た。

[0131] [調製例1-5]

フラスコ内に両末端アミノ変性シリコーンKF8008（信越化学工業（株）製）を15．00 g とヘプタン酸0．69 g と溶媒としてTHFを39．02 g 入れて室温で5分程度攪拌した後、ジイソプロピルカルボジイミドを1．02 g 加え、室温で22時間攪拌した。反応混合物をメタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体（剥離性付与剤、 $M_w = 23591$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ ）を得た。

[0132] [調製例1-6]

フラスコ内に両末端アミノ変性シリコーンKF8008（信越化学工業（

株) 製) を 20.06 g とオクタン酸 1.27 g と溶媒として THF を 35.16 g 入れて室温で 5 分程度攪拌した後、ジイソプロピルカルボジイミドを 1.33 g 加え、室温で 26 時間攪拌した。反応混合物をメタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物を THF に再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールと THF を留去した。目的のアミド基を含む重合体 (剥離性付与剤、 $M_w = 22137$ 、 $M_w/M_n = 1.5$) を得た。

[0133] [調製例 1-7]

フラスコ内に両末端アミノ変性シリコーン KF8008 (信越化学工業 (株) 製) を 20.00 g と α -フェニルけい皮酸 1.63 g と溶媒として THF を 53.70 g 入れて室温で 5 分程度攪拌した後、ジイソプロピルカルボジイミドを 1.36 g 加え、室温で 21 時間攪拌した。反応混合物をメタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物を THF に再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールと THF を留去した。目的のアミド基を含む重合体 (剥離性付与剤、 $M_w = 21444$ 、 $M_w/M_n = 1.7$) を得た。

[0134] [調製例 1-8]

フラスコ内に両末端アミノ変性シリコーン KF8008 (信越化学工業 (株) 製) を 20.00 g と 2-ナフタレンカルボン酸 1.24 g と溶媒として THF を 52.70 g 入れて室温で 5 分程度攪拌した後、ジイソプロピルカルボジイミドを 1.34 g 加え、室温で 21 時間攪拌した。反応混合物をメタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物を THF に再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールと THF を留去した。目的のアミド基を含む重合体 (剥離性付与剤、 $M_w = 22092$ 、 $M_w/M_n = 1.7$) を得た。

[0135] [調製例 1-9]

フラスコ内に VPS-1001N (富士フィルム和光純薬 (株) 製) の 25 質量% THF 溶液を 32.42 g と 2-ビニルナフタレン 5.04 g と溶

媒としてTHFを37.80g入れて室温で5分程度攪拌した後、75℃で18時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷した後、メタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体（剥離性付与剤、 $M_w = 78220$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ ）を得た。

[0136] [調製例1-10]

フラスコ内にVPS-1001N（富士フィルム和光純薬（株）製）の25質量%THF溶液を32.50gとアセナフチレン5.03gと溶媒としてTHFを48.50g入れて室温で5分程度攪拌した後、75℃で18時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷した後、メタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体（剥離性付与剤、 $M_w = 44221$ 、 $M_w/M_n = 1.9$ ）を得た。

[0137] [調製例1-11]

フラスコ内にVPS-1001N（富士フィルム和光純薬（株）製）の25質量%THF溶液を32.45gと4-アリルオキシ-2-ヒドロキシシベンゾフェノン8.34gと溶媒としてTHFを42.64g入れて室温で5分程度攪拌した後、75℃で24時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷した後、メタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体（剥離性付与剤、 $M_w = 59332$ 、 $M_w/M_n = 2.0$ ）を得た。

[0138] [調製例1-12]

フラスコ内にVPS-1001N（富士フィルム和光純薬（株）製）の25質量%THF溶液を21.30gと2-[2-ヒドロキシ-5-[2-（

メタクリロイルオキシ) エチル] フェニル] -2H-ベンゾトリアゾールを7.00gと溶媒としてTHFを28.70g入れて室温で5分程度攪拌した後、75℃で24時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷した後、メタノールに滴下していき、生成物を再沈殿させた。得られた沈殿物をデカンテーションによって分け、沈殿物をTHFに再溶解した後エバポレーターで残存するメタノールとTHFを留去した。目的のアミド基を含む重合体(剥離性付与剤、 $M_w=70304$ 、 $M_w/M_n=2.05$)を得た。

[0139] [2] 接着剤組成物の調製

[調製例2-1]

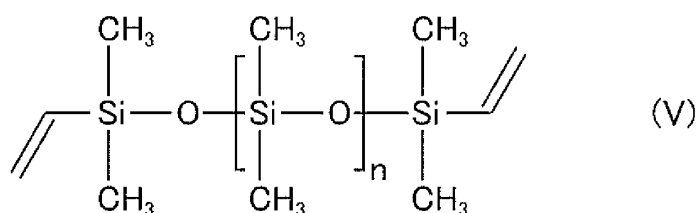
自転公転ミキサー専用600mL攪拌容器に、前述の成分(a1)として、下記式(V)で表される粘度200mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサンとビニル基含有のMQ樹脂からなるベースポリマー(ワッカーケミ社製)150g、前述の成分(a2)として粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン(ワッカーケミ社製)15.81g、前述の成分(A3)として1-エチニル-1-シクロヘキサノール(ワッカーケミ社製)0.17gを入れ、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物(I)を得た。

スクリー管50mLに前述の成分(A2)として白金触媒(ワッカーケミ(株)製)0.33gと、前述の成分(a1)として下記式(W)で表される粘度1000mPa・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)9.98gを自転公転ミキサーで5分間攪拌し、混合物(II)を得た。

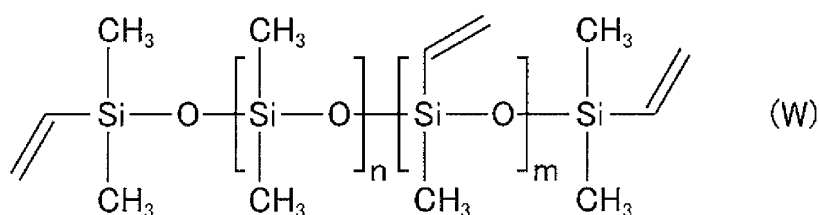
得られた混合物(II)のうち0.52gを混合物(I)に加え、攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物(III)を得た。

最後に得られた混合物(III)をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の粘度は、9900mPa・sであった。

[化11]



(nは、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)



(n, mは、それぞれ繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0140] [調製例2-2]

自転公転ミキサー専用100mL攪拌容器に、前述の成分(a1)としてビニル基含有MQ樹脂(ワッカーケミ社製)のp-メンタン溶液(濃度80.6質量%)35.29g、前述の成分(A3)として1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール(東京化成工業(株)製)0.13gを加え、攪拌機Aによる5分間の攪拌を行ない、混合物(I)を得た。

得られた混合物(I)に、前述の成分(a1)として上記式(V)で表される粘度100000mPa・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)7.52g、前述の成分(a2)として粘度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)5.01g、更にそこへ前述の成分(A3)として1-エチニル-1-シクロヘキサノール(ワッカーケミ社製)0.13gを加え、攪拌機Aで10分間攪拌し、混合物(II)を得た。

前述の成分（A2）として白金触媒（ワッカーケミ社製）0.03gと、
前述の成分（a1）として上記式（V）で表される粘度200mPa・sの
ビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）11.2
6gとを攪拌機Aで5分間攪拌し、混合物（III）を得た。

得られた混合物（III）のうち7.53gを混合物（II）に加え、攪
拌機Aで5分間攪拌し、混合物（IV）を得た。

最後に、得られた混合物（IV）をナイロンフィルター300メッシュで
ろ過し、接着剤組成物を得た。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組
成物の粘度は、1100mPa・sであった。

[0141] [3] 接着剤組成物の調製

[調製例3-1]

自転公転ミキサー専用100mL攪拌容器に調製例1-1で得られた剥離
性付与剤0.40g、調製例2-2で得られた接着剤組成物40.04g、
1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）
0.10g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）0
.80gを加え、攪拌機Aによる10分間の攪拌を行ない、混合物（I）を
得た。得られた混合物（I）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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の
粘度は、2700mPa・sであった。

[0142] [調製例3-2]

自転公転ミキサー専用100mL攪拌容器に調製例1-2で得られた剥離
性付与剤0.41g、調製例2-1で得られた接着剤組成物40.07g、
1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）
0.10g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）0
.81gを加え、攪拌機Aによる10分間の攪拌を行ない、混合物（I）を
得た。得られた混合物（I）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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の
粘度は、3000mPa・sであった。

[0143] [調製例 3-3]

自転公転ミキサー専用 100 mL 攪拌容器に調製例 1-3 で得られた剥離性付与剤 0.40 g、調製例 2-1 で得られた接着剤組成物 40.01 g、及び 1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.10 g、溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）0.80 g を加え、攪拌機 A による 10 分間の攪拌を行ない、混合物（I）を得た。得られた混合物（I）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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の粘度は、3000 mPa・s であった。

[0144] [調製例 3-4]

自転公転ミキサー専用 100 mL 攪拌容器に調製例 1-4 で得られた剥離性付与剤 0.40 g、調製例 2-1 で得られた接着剤組成物 40.03 g、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.10 g、及び溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）0.80 g を加え、攪拌機 A による 10 分間の攪拌を行ない、混合物（I）を得た。得られた混合物（I）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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の粘度は、2900 mPa・s であった。

[0145] [調製例 3-5]

自転公転ミキサー専用 100 mL 攪拌容器に調製例 1-5 で得られた剥離性付与剤 0.40 g、調製例 2-2 で得られた接着剤組成物 40.04 g、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.10 g、及び溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）0.80 g を加え、攪拌機 A による 10 分間の攪拌を行ない、混合物（I）を得た。得られた混合物（I）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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の粘度は、2700 mPa・s であった。

[0146] [調製例 3-6]

自転公転ミキサー専用100mL攪拌容器に調製例1-6で得られた剥離性付与剤0.40g、調製例2-1で得られた接着剤組成物40.01g、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.10g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）0.81gを加え、攪拌機Aによる10分間の攪拌を行ない、混合物（I）を得た。得られた混合物（I）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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の粘度は、2800mPa・sであった。

[0147] [調製例3-7]

自転公転ミキサー専用100mL攪拌容器に調製例1-7で得られた剥離性付与剤0.40g、調製例2-1で得られた接着剤組成物40.03g、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.10g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）0.81gを加え、攪拌機Aによる10分間の攪拌を行ない、混合物（I）を得た。得られた混合物（I）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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の粘度は、2700mPa・sであった。

[0148] [調製例3-8]

自転公転ミキサー専用100mL攪拌容器に調製例1-8で得られた剥離性付与剤0.41g、調製例2-1で得られた接着剤組成物40.03g、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.10g、及び溶媒としてp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）0.81gを加え、攪拌機Aによる10分間の攪拌を行ない、混合物（I）を得た。得られた混合物（I）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。なお、回転粘度計を用いて測定した接着剤組成物の粘度は、2700mPa・sであった。

[0149] [調製例3-9]

自転公転ミキサー専用100mL攪拌容器に調製例1-9で得られた剥離

性付与剤 0.40 g、調製例 2-1 で得られた接着剤組成物 40.00 g、
1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）
0.10 g、及び溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製） 0.
81 g を加え、攪拌機 A による 10 分間の攪拌を行ない、混合物（I）を
得た。得られた混合物（I）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。

[0150] [調製例 3-10]

自転公転ミキサー専用 100 mL 攪拌容器に調製例 1-10 で得られた剥
離性付与剤 0.40 g、調製例 2-1 で得られた接着剤組成物 40.00 g
、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製
） 0.10 g、及び溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）
0.81 g を加え、攪拌機 A による 10 分間の攪拌を行ない、混合物（I）
を得た。得られた混合物（I）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。

[0151] [調製例 3-11]

自転公転ミキサー専用 100 mL 攪拌容器に調製例 1-11 で得られた剥
離性付与剤 0.41 g、調製例 2-1 で得られた接着剤組成物 40.04 g
、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製
） 0.10 g、及び溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）
0.80 g を加え、攪拌機 A による 10 分間の攪拌を行ない、混合物（I）
を得た。得られた混合物（I）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。

[0152] [調製例 3-12]

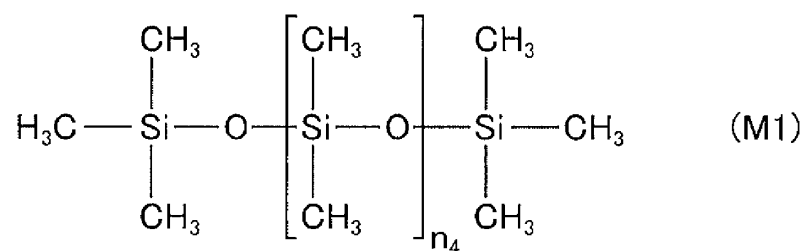
自転公転ミキサー専用 100 mL 攪拌容器に調製例 1-12 で得られた剥
離性付与剤 0.40 g、調製例 2-1 で得られた接着剤組成物 40.02 g
、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製
） 0.10 g、及び溶媒として p-メンタン（日本テルペン化学（株）製）
0.82 g を加え、攪拌機 A による 10 分間の攪拌を行ない、混合物（I）

を得た。得られた混合物（Ⅰ）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。

[0153] [比較調製例３－１～３－１４]

自転公転ミキサーに調製例２－１で得られた接着剤組成物２０ｇと、調製例２－１で得られた接着剤組成物１００質量部に対し、表１に記載された下記式（Ｍ１）で表されるポリオルガノシロキサン（ワッカーケミ社製）を表１に記載された割合で加え、攪拌機Ａによる１０分間の攪拌を行ない、混合物（Ⅰ）を得た。得られた混合物（Ⅰ）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。

[化12]



（ n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0154] [表1]

比較調製例		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14
ポリオルガノシロキサン	商品名	AK50			AK350			AK1000			AK10000			AK1M	
	Mw	7120			21100			34550			69980			171900	
添加量 (質量部)		1	10	20	1	10	20	1	10	20	1	10	20	20	45

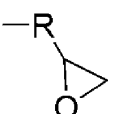
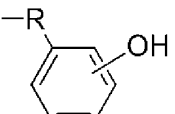
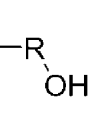
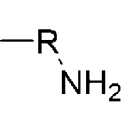
表１中、「ＡＫ５０」等は、ワッカーケミ社製のポリオルガノシロキサンの商品名である。

[0155] [比較調製例３－１５～３－２２]

自転公転ミキサーに調製例２－１で得られた接着剤組成物１５ｇと、調製例２－１で得られた接着剤組成物１００質量部に対し、下の表２－１又は表

２－２に記載の両末端変性シリコーン（信越化学工業（株）製）を１質量部となるよう加え、攪拌機Ａによる１０分間の攪拌を行ない、混合物（１）を得た。得られた混合物（１）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。

[0156] [表2-1]

比較調製例	3-15	3-16	3-17	3-18
両末端変性シリコーン	KF105	KF2201	KF6003	KF8008
末端官能基				

[0157] [表2-2]

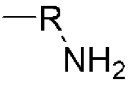
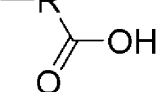
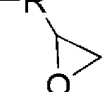
比較調製例	3-19	3-20	3-21	3-22
両末端変性シリコーン	KF8010	X-21-5841	X-22-162C	X-22-163C
末端官能基				

表２－１及び表２－２中、「ＫＦ１０５」等は、信越化学工業（株）製の両末端変性シリコーンの商品名である。

[0158] [４] 剥離剤組成物の調製

[調製例４]

フラスコ内に、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミン５６．０２ｇ、１－ピレンカルボキシアルデヒド５０．００ｇ、４－（トリフルオロメチル）ベンズアルデヒド６．６７ｇ、及びメタンスルホン酸２．４６ｇを入れ、そこへ１，４－ジオキサン８６．３６ｇ、及びトルエン８６．３６ｇを加え、窒素雰囲気下で１８時間還流攪拌した。

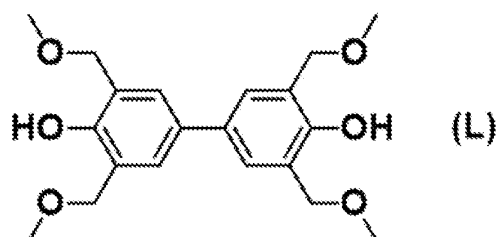
反応混合物を放冷した後、テトラヒドロフラン９６ｇを加えて希釈し、得られた希釈液をメタノール中に滴下させることで沈殿物を得た。得られた沈

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72.12gを得た。

ポリマーであるノボラック樹脂のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量は1,100であった。

得られたノボラック樹脂3.6g、架橋剤として下記式(L)で表される化合物(本州化学工業(株)製 商品名 TMOM-BP)0.72g、及びピリジニウムパラトルエンスルホネート0.1g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95.58gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2μm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。

[0159] [化13]



[0160] [5] 接着層の除去性評価

[実施例1-1～1-18及び比較例1-1～1-24]

接着剤組成物から得られる接着層の除去性の評価を行った。除去性の評価は任意の有機溶媒に浸漬させ、接着層が浮いてくるか目視で確認することによって行った。

調製例3-1～3-12、比較調製例3-1～3-22、及び調製例2-1～2-2で得られた接着剤組成物を、4×4cmにカットしたシリコンウエハーチップにスピンコーターで塗布し、200℃で10分加熱し、接着層(厚さ60μm)を形成した。その後、接着層が形成されたシリコンウエハーチップを直径9cmのステンレスシャーレに入れ、有機溶媒(n-デカン、またはジブチルエーテル(ジ-n-ブチルエーテル)、またはメシチレン

）を10mL添加した。5分間静置後にイソプロパノールで洗浄し、接着層が除去されているか確認した。溶媒に浸漬させて5分間経過しても接着層が全く除去されていない場合を「×」、5分間経過して接着層の一部が除去された場合を「△」、5分以内に接着層がすべて除去された場合を「○」と評価した。

[0161] [表3]

実施例	接着層	有機溶媒	除去性
実施例1-1	調製例3-1	n-デカン	○
実施例1-2	調製例3-2	n-デカン	○
実施例1-3	調製例3-3	n-デカン	○
実施例1-4	調製例3-4	n-デカン	○
実施例1-5	調製例3-5	n-デカン	○
実施例1-6	調製例3-5	ジブチルエーテル	○
実施例1-7	調製例3-5	メシチレン	△
実施例1-8	調製例3-6	n-デカン	○
実施例1-9	調製例3-7	n-デカン	△
実施例1-10	調製例3-7	ジブチルエーテル	△
実施例1-11	調製例3-7	メシチレン	○
実施例1-12	調製例3-8	n-デカン	△
実施例1-13	調製例3-8	ジブチルエーテル	△
実施例1-14	調製例3-8	メシチレン	○
実施例1-15	調製例3-9	n-デカン	○
実施例1-16	調製例3-10	n-デカン	○
実施例1-17	調製例3-11	n-デカン	○
実施例1-18	調製例3-12	n-デカン	○

[0162]

[表4]

比較例	接着層	有機溶媒	除去性
比較例1-1	比較調製例3-1	n-デカン	×
比較例1-2	比較調製例3-2	n-デカン	×
比較例1-3	比較調製例3-3	n-デカン	×
比較例1-4	比較調製例3-4	n-デカン	×
比較例1-5	比較調製例3-5	n-デカン	×
比較例1-6	比較調製例3-6	n-デカン	×
比較例1-7	比較調製例3-7	n-デカン	×
比較例1-8	比較調製例3-8	n-デカン	×
比較例1-9	比較調製例3-9	n-デカン	×
比較例1-10	比較調製例3-10	n-デカン	×
比較例1-11	比較調製例3-11	n-デカン	×
比較例1-12	比較調製例3-12	n-デカン	×
比較例1-13	比較調製例3-13	n-デカン	×
比較例1-14	比較調製例3-14	n-デカン	×
比較例1-15	比較調製例3-15	n-デカン	×
比較例1-16	比較調製例3-16	n-デカン	×
比較例1-17	比較調製例3-17	n-デカン	×
比較例1-18	比較調製例3-18	n-デカン	×
比較例1-19	比較調製例3-19	n-デカン	×
比較例1-20	比較調製例3-20	n-デカン	×
比較例1-21	比較調製例3-21	n-デカン	×
比較例1-22	比較調製例3-22	n-デカン	×
比較例1-23	調製例2-1	n-デカン	×
比較例1-24	調製例2-2	n-デカン	×

[0163] [6] 接着性試験

[6-1] 積層体の作製

[実施例2-1]

デバイス側のウエハー（半導体基板）として100mmのシリコンウエハ

ー（厚さ：770 μm ）に、調製例3-1で得られた接着剤組成物をスピコートで塗布し、120℃で1.5分間加熱（前加熱処理）することにより、シリコンウエハーの回路面に積層体中の接着層の最終的な厚さが約60 μm となるように接着剤塗布層を形成した。

一方、キャリア側のウエハー（支持基板）として100mmガラスウエハー（厚さ：500 μm ）に、調製例4で得られた剥離剤組成物をスピコートで塗布し、250℃で5分間加熱することにより、ガラスウエハー上に積層体中の剥離層の最終的な厚さが約200nmとなるように剥離層を形成した。

その後、真空貼り合わせ装置内で、半導体基板と支持基板とを、接着剤塗布層及び剥離層を挟み込むように貼り合わせ、ホットプレート上で半導体基板側を下にして200℃で10分間加熱（後加熱処理）することにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度23℃、減圧度1,000Paで行った。

[0164] [実施例2-2]

調製例3-1で得られた接着剤組成物の代わりに、調製例3-5で得られた接着剤組成物を用いた以外は、実施例2-1と同様の方法で積層体を作製した。

[0165] [6-2] 接着性の評価

接着性の評価は、ボイドの有無を積層体のガラスウエハー（支持基板）側から目視で確認することによって行った。

ボイドが確認されない場合は良好と、ボイドが確認された場合は不良と評価した。

その結果、実施例2-1及び2-2で得られた各積層体においては、ボイドは確認されなかった。

[0166] [6-3] レーザー剥離性の評価

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320mJ/cm²で照射した。そして、

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。その結果、実施例 2-1 及び 2-2 で得られた各積層体においては、支持基板を持ち上げることにより負荷なく剥離することができた。

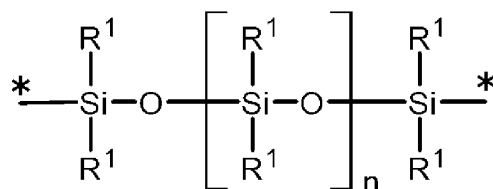
符号の説明

- [0167]
- 1 ウエハー
 - 2 接着層
 - 2 a 接着剤塗布層
 - 3 剥離層
 - 4 支持基板
 - 1 2 塗布装置
 - 1 3 加熱装置

請求の範囲

- [請求項1] アミド結合とポリオルガノシロキサン構造とを有するポリマーを含む、接着剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリマーが、主鎖中に前記アミド結合を有する、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記ポリマーが、主鎖中に前記ポリオルガノシロキサン構造を有する、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記ポリオルガノシロキサン構造が、下記式(1)で表される構造である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[化1]



式(1)

(式(1)中、R¹は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、又はフェニル基を表す。nは、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。＊は、結合手を表す。)

- [請求項5] 前記式(1)中、R¹はメチル基を表す、請求項4に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 更に、接着剤成分を含有する、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 前記接着剤成分が、ヒドロシリル化反応により硬化する成分を含有する、請求項6に記載の接着剤組成物。
- [請求項8] 前記ヒドロシリル化反応により硬化する成分が、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を含有する、請求項7に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 前記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が、

ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(a1)と、

Si-H基を有するポリオルガノシロキサン(a2)と、

白金族金属系触媒(A2)と、

を含有する、請求項8に記載の接着剤組成物。

[請求項10] 半導体基板と支持基板との間に介在し、かつ前記半導体基板に接する接着層を備える積層体であって、

前記接着層が、請求項1～9のいずれかに記載の接着剤組成物から形成される層である、積層体。

[請求項11] 前記積層体が、前記半導体基板と前記支持基板との間に介在し、かつ前記支持基板及び前記接着層に接する剥離層を備える、請求項10に記載の積層体。

[請求項12] 請求項10に記載の積層体における前記半導体基板が加工される工程と、

前記支持基板と加工された前記半導体基板とが離される工程と、を含む、半導体基板の製造方法。

[請求項13] 請求項10に記載の積層体を製造する、積層体の製造方法であって、

前記接着層を与える接着剤塗布層が形成される工程と、

前記接着剤塗布層が加熱され、前記接着層が形成される工程と、を含む、積層体の製造方法。

[請求項14] 接着剤組成物に用いられる剥離性付与剤であって、

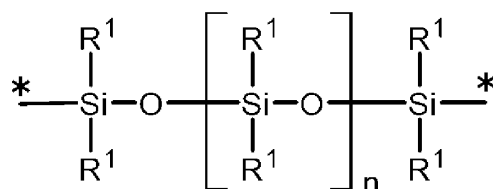
アミド結合とポリオルガノシロキサン構造とを有するポリマーである、剥離性付与剤。

[請求項15] 前記ポリマーが、主鎖中に前記アミド結合を有する、請求項14に記載の剥離性付与剤。

[請求項16] 前記ポリマーが、主鎖中に前記ポリオルガノシロキサン構造を有する、請求項14に記載の剥離性付与剤。

[請求項17] 前記ポリオルガノシロキサン構造が、下記式（１）で表される構造である、請求項１４～１６のいずれかに記載の剥離性付与剤。

[化2]



式（１）

（式（１）中、 R^1 は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基、又はフェニル基を表す。 n は、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。 $*$ は、結合手を表す。）

[請求項18] 前記式（１）中、 R^1 はメチル基を表す、請求項１７に記載の剥離性付与剤。