(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月31日(31.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/225363 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/52 (2006.01) *H01L 21/60* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/016178

(22) 国際出願日： 2024年4月24日(24.04.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-072581 2023年4月26日(26.04.2023) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤原 健典 (**FUJIWARA Takenori**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 有本 由香里 (**ARIMOTO Yukari**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 青島 健太 (**AOSHIMA Kenta**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (**EIKOH, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

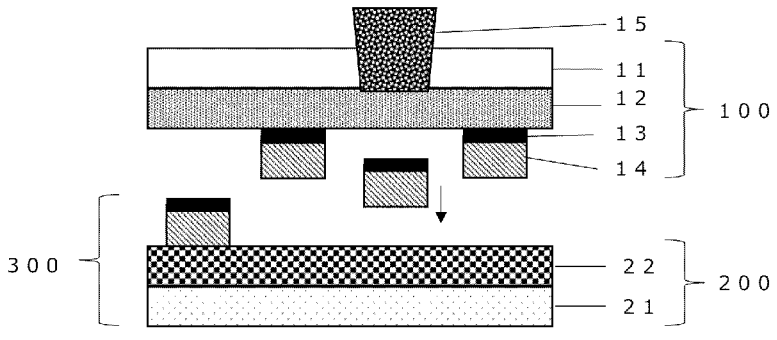
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/225363 A1

(54) **Title:** LAMINATE, METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称： 積層体、積層体の製造方法、及び半導体装置の製造方法



(57) **Abstract:** The present invention relates to a laminate in which a laser-absorbing temporary adhesive layer 1, a protective layer 1, and a semiconductor layer 1 are laminated in this order on a laser-transmissive substrate 1.

(57) 要約：本発明は、レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１が、この順に積層された積層体に関する。

明　細　書

発明の名称 ：

積層体、積層体の製造方法、及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、積層体の製造方法、及び積層体を用いた半導体装置の製造方法に関する。より詳しくは、半導体素子をレーザー転写により実装する際に好適に用いられるレーザー吸収性仮接着層を含む積層体、レーザー転写後の半導体素子の被着体である粘着層を含む積層体、積層体の製造方法、及び積層体を用いて半導体素子を実装する半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に半導体装置に組み込まれる半導体素子は、回路基板などにフリップチップボンダーなどを使用したピックアンドプレース法で移載・実装される。近年では半導体装置の高性能化、小型化が進んでおり、それに伴い、半導体装置内に組み込まれる半導体素子も、小型化、薄型化され、また、実装される数が増えてきている。

[0003] また、近年、ガリウム－ヒ素やインジウム－リンのなどのＩＩＩ－Ｖ族の化合物半導体チップを用いたデバイスについて、デバイス駆動時に発生する熱が課題となっていることから、放熱性向上のため、シリコン基板など放熱性の異なる基板にチップを直接接合させ、デバイスの放熱を促し駆動性を上げる検討がなされている（特許文献１）。また、シリコンフォトニクスでは、ＩＩＩ－Ｖ族の化合物半導体レーザーチップを、光導波路の形成されたＳＯＩ（Ｓｉｌｉｃｏｎ　Ｏｎ　Ｉｎｓｕｌａｔｏｒ）ウエハに直接接合させ、集積化による小型化と低コスト化を実現しようとしている（特許文献２、非特許文献１、２、３）。

[0004] このような中、一度で多数の半導体素子を処理するための技術として、スタンプ法を用いたチップの移載、実装方法も実施されている。この手法によれば、シリコーン系ゴム素材や、ポリジメチルシロキサン樹脂などの粘着性

樹脂からなるパターンシートをスタンプヘッドに搭載することで、一度に多量の半導体素子を移載・実装することが可能である（特許文献３、４、非特許文献２、３）。

[0005] 一方で、このような粘着性樹脂は半導体素子の移載・実装技術以外にも、基板同士の貼り合わせなどに粘着層としても用いられている。例えば、パワー半導体の分野では、デバイス基板の薄膜化処理時の基板の反り、割れを防ぐために、サポート基板を貼り合わせた上で工程を通過させる。この際、鎖長の異なるシロキサンを構造中に有するポリイミド共重合体を粘着層として用いてサポート基板を貼り合わせることで、パワー半導体の製造時に必須のイオン注入などの高温処理の工程時にボイドの発生を抑制でき、さらに処理後は溶媒で簡便に除去できることが開示されている（特許文献５）。また、シロキサンを構造中に有するポリイミド共重合体に架橋剤を添加することで、耐薬品性を改善し、ＴＡＢ（Ｔａｐｅ Ａｕｔｏｍａｔｅｄ Ｂｏｎｄｉｎｇ）用銅張基板などとして使用できることも開示されている（特許文献６）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２００６－１０８５５６号公報

特許文献2：日本国特表２０１７－５００７３５号公報

特許文献3：日本国特開２０１５－１４０３７２号公報

特許文献4：日本国特開２０２０－１２９６３８号公報

特許文献5：国際公開第２０１６／０２１６４６号

特許文献6：日本国特開平１０－２２６７７８号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Alexander W. Fang et al., Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser, OPTICS EXPRESS, 2006, Vol.14, No.20, p9203

非特許文献2：Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circu

its realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803

非特許文献3：LUO et al., Wafer-scale dies-transfer bonding technology for hybrid III/V-on-silicon photonic integrated circuit, IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 2016, Vol.22, No.6, 8200612

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献１および２の技術において、半導体素子と放熱用の基板は直接接合させるため、接合には高い温度と圧力をかける必要がある。このため、高温接合が可能なフリップチップ（以下、「ＦＣ」とも称する。）ボンダーによる半導体素子の１つずつの移載・実装（移載・実装速度：０．１～１個／秒）が必要であり、移載・実装に多くの時間を要するという課題があった。また、非特許文献１、２において、高温接合はウエハー括で実施しており、工程短縮化を図っているものの、半導体素子を１つずつ移載・実装することは必要である。非特許文献１、２ではいずれもエピタキシャル成長薄膜結晶を転写させたいが、該薄膜結晶が脆く搬送中に破損してしまうという課題がある。そのため、基材とともに搬送し、その後基材を剥離するという工程が必要である。

[0009] 一方で、特許文献３および４並びに非特許文献２の技術では、一度に多くの半導体素子を移載・実装可能であるが、スタンプの大きさがウエハサイズに依存するため、同時転写の半導体素子数に限界があった。また、回路基板のデザインに沿ったスタンプを都度作成する必要があり、不良チップも同時に移載してしまうなどの課題があった。スタンプヘッドに使用する樹脂の耐熱性が不十分であるため、直接接合のような高温での実装が必要な技術には適用できないという課題もあった。

[0010] また、特許文献５および６に提示されるポリイミド共重合体は、耐熱性が高いものの基板や銅箔と接着した上でのプロセス通過性に特化しているため

、接着性が非常に高く、半導体素子のような微小なデバイスの移載の用途に適用しようとした場合、移載自体が困難であること、移載後のチップ表面に接着剤に起因する残渣が多いことなど、適用が困難であった。

[0011] つまり、半導体チップのＦＣボンダー実装におけるプロセス時間が長いこと、および、薄膜半導体チップの移載・実装時に破損することが課題であり、その両者を両立できないこともさらなる課題である。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１が、この順に積層された積層体１と、支持基板２上に粘着層が積層された積層体２とを用いて、レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）技術により半導体装置を製造することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

[0013] 上記課題を解決するため、本発明は、次の（１）～（１４）を特徴とする。

（１） レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１、がこの順に積層された積層体。

（２） 前記半導体層１が化合物半導体である、上記（１）に記載の積層体。

（３） 前記化合物半導体が、ＡｌＧａＩｎＡｓ、ＩｎＧａＡｓ、ＩｎＰ、ＩｎＧａＡｓＰ、ＡｌＡｓ、ＩｎＡｓ、ＧａＡｓ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＧａＮ、ＩｎＮまたはＳｉＣである、上記（２）に記載の積層体。

（４） 前記保護層１が、酸化膜および窒化膜の少なくとも一方である、上記（１）～（３）のいずれか１に記載の積層体。

（５） 前記保護層１がSiO_2を含む、上記（４）に記載の積層体。

（６） レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１が、この順に積層された積層体１と、

支持基板２上に粘着層が積層された積層体２とを用いて、

前記積層体１の、前記半導体層１側の表面と、前記積層体２の、前記粘着

層側の表面とを対向させる工程（ｌ）と、

前記積層体１の、前記半導体層１側の表面とは反対の表面側から、前記レーザー透過性基板１を透過させながら、レーザーを前記レーザー吸収性仮接着層１に照射して、前記保護層１と前記半導体層１とが積層した構造体を前記積層体２へ転写して、前記支持基板２上に、前記粘着層、前記半導体層１及び前記保護層１がこの順に積層された積層体３を形成する工程（ｌｌ）とを、

この順で有する、積層体の製造方法。

（７）前記工程（ｌｌ）において、

前記構造体１が、前記レーザー吸収性仮接着層１と前記保護層１と前記半導体層１が積層した構造体２であり、

前記積層体３が、前記支持基板２上に、前記粘着層、前記半導体層１、前記保護層１及び前記レーザー吸収性仮接着層１がこの順に積層された積層体４である、

前記（６）に記載の積層体の製造方法。

（８）　さらに、前記積層体３の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（ｌｌｌ）を有する、上記（６）に記載の積層体の製造方法。

（９）　さらに、前記積層体４の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（ｌｌｌ’）を有する、上記（７）に記載の積層体の製造方法。

（１０）　前記工程（ｌｌｌ）において、前記積層体３の前記半導体層１または前記保護層１をマスクとして、前記積層体３の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（ｌｌｌ－Ａ）を有する、上記（８）に記載の積層体の製造方法。

（１１）　前記工程（ｌｌｌ’）において、前記積層体４の前記半導体層１、前記保護層１または前記レーザー吸収性仮接着層１をマスクとして、前記積層体４の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う

工程（ＩＩＩ’－Ａ）を有する、上記（９）に記載の積層体の製造方法。

（１２）　前記積層体３から前記保護層１を除去する工程（ＩＶ）をさらに有する、上記（６）、（８）又は（１０）に記載の積層体の製造方法。

（１３）　前記積層体４から前記レーザー吸収性仮接着層１および前記前記保護層１を除去する工程（ＩＶ’）をさらに有する、上記（７）、（９）又は（１１）に記載の積層体の製造方法。

（１４）　上記（１２）に記載の積層体の製造方法により得られた前記積層体の、前記半導体層１側の表面と、回路基板の回路が形成された表面を対向させ、熱圧着によって前記積層体の前記半導体層１と前記回路基板を接合する工程（Ｖ）を含む、

半導体装置の製造方法。

（１５）　前記積層体の前記半導体層１と前記回路基板を接合した構造体から、粘着層付き支持基板２を除去する工程（ＶＩ）を、前記工程（Ｖ）の後に含む、上記（１４）に記載の半導体装置の製造方法。

（１６）　前記半導体装置はシリコンフォトニクス半導体装置である、上記（１４）に記載の半導体装置の製造方法。

（１７）　支持基板２、粘着層、半導体層１、及び保護層１がこの順に積層され、

前記粘着層がパターン化された形状を有する積層体。

発明の効果

[0014]　本発明の積層体及び半導体装置の製造方法では、レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）技術を用いるため、従来よりも短時間で半導体装置を製造しうる。また、製造時に半導体層を保護層で保護することにより、半導体層の破損を防止しうる。

[0015]　本発明の積層体によれば、レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）技術を用いたエピタキシャル成長結晶膜の半導体チップの転写を、半導体チップのダメージなく、幅広い加工マージン、すなわち幅広い加工条件で実施することができ、量産に貢献しうる。また、従来技術とは異なり、エピタキシャル成長結晶

の下地基材なしでの転写も可能であるため、転写後の基材の除去が不要であるとともに、高価な基材の再利用が可能となる。また、１チップ当たりの実装時間が大幅に短くなり、ＦＣ実装をする場合と比較して、実装装置の必要台数が大幅に少なくなるメリットがある。

図面の簡単な説明

[0016] [図1A]図１Ａは、積層体１の一例を示す概略断面図である。

[図1B]図１Ｂは、積層体１の一例を示す概略断面図である。

[図1C]図１Ｃは、積層体１の一例を示す概略断面図である。

[図2A]図２Ａは、積層体２の一例を示す概略断面図である。

[図2B]図２Ｂは、積層体２の一例を示す概略断面図である。

[図3A]図３Ａは、レーザー転写による積層体３の製造の一例を示す、積層体１および積層体３の一例を示す概略断面図である。

[図3B]図３Ｂは、レーザー転写による積層体４の製造の一例を示す、積層体１および積層体４の一例を示す概略断面図である。

[図4A]図４Ａは、パターン化し、積層体３から保護層１を除去した状態の一例を示す概略断面図である。

[図4B]図４Ｂは、パターン化し、積層体３から保護層１を除去した状態の一例を示す概略断面図である。

[図5]図５は、半導体層１の回路基板への転写の一例を示す、概略断面図である。

[図6A]図６Ａは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０”の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6B]図６Ｂは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０”の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6C]図６Ｃは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０”の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6D]図６Ｄは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０”の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6E]図６Ｅは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０”の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6F]図６Ｆは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０”からの積層体１’の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図6G]図６Ｇは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０”からの積層体１’の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図7A]図７Ａは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０からの積層体１の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図7B]図７Ｂは、Ｔｅｒｈｅｒ構造を有する積層体０からの積層体１の製造過程の一例を示す概略断面図である。

[図8A]図８Ａは、積層体４の一例を示す概略断面図である。

[図8B]図８Ｂは、積層体４からレーザー吸収性仮接着層１を除去した状態の一例を示す概略断面図である。

[図9A]図９Ａは、粘着層のパターニングを実施した積層体３の一例を示す概略断面図である。

[図9B]図９Ｂは、粘着層のパターニングを実施した積層体３の一例を示す概略断面図である。

[図10A]図１０Ａは、工程（ＶＩ）における、支持基板２を除去する過程の一例を示す概略断面図である。

[図10B]図１０Ｂは、工程（ＶＩ）における、支持基板２を除去する過程の一例を示す概略断面図である。

[図10C]図１０Ｃは、工程（ＶＩ）における、支持基板２を除去する過程の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。数値範囲の「～」は、その前後の数値を含む範囲であり、例えば、「０～１００」は、０以上であり、かつ、１００以下である範囲を意味する。

[0018] 本実施形態に係る積層体の製造方法は、

レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１が、この順に積層された積層体１と、

支持基板２上に粘着層が積層された積層体２とを用いて、

上記積層体１の、上記半導体層１側の表面と、上記積層体２の、上記粘着層側の表面とを対向させる工程（Ｉ）と、

上記積層体１の、上記半導体層１側の表面とは反対の表面側から、上記レーザー透過性基板１を透過させながら、レーザーを上記レーザー吸収性仮接着層１に照射して、上記保護層１と上記半導体層１とが積層した構造体を上記積層体２へ転写して、前記支持基板２上に、前記粘着層、前記半導体層１及び前記保護層１がこの順に積層された積層体３を形成する工程（ＩＩ）とを、

この順で有する。

[0019] 以下に本実施形態の積層体の各構成要素について説明する。

[0020] ［積層体１］

まず、例えば図１Ａに示されるような、レーザー透過性基板１（符号１１）上に、レーザー吸収性仮接着層１（符号１２）、保護層１（符号１３）、および半導体層１（符号１４）、がこの順に積層された積層体１（符号１００）について、説明する。

[0021] （レーザー透過性基板１）

初めに、積層体１が含むレーザー透過性基板１について説明する。

レーザー透過性基板１は、２４８ｎｍ、２６６ｎｍおよび３５５ｎｍの少なくとも１つの波長における吸光度が０．１以下である基板であることが好ましい。このような吸光度を有する基板としては、石英、サファイヤ、アルカリガラス、無アルカリガラス、ほうケイ酸ガラス等の無機基板が挙げられる。無機基板を用いる場合の基板の厚みは上記の吸光度を損なわない範囲で選択することができ、０．１ｍｍ～５．０ｍｍが好ましい。基板強度の観点から基板の厚みは０．３ｍｍ以上がより好ましく、基板の取り扱い、例えば

質量や装置の基板厚み制限の観点から、基板の厚みは２．０ｍｍ以下がより好ましい。

[0022] またレーザー透過性基板１には、ＰＥＴやアラミド、ポリエステル、ポリプロピレン、シクロオレフィンなどの有機基板を用いることも可能である。有機基板を用いる場合の基板の厚みは、上記の吸光度を損なわない範囲で選択することができ、０．０５ｍｍ～３．０ｍｍが好ましい。基板の取り扱いの観点から基板の厚みは０．１ｍｍ以上がより好ましく、レーザー照射時の光散乱を抑制できることから基板の厚みは１．０ｍｍ以下がより好ましい。

[0023] （レーザー吸収性仮接着層１）

次に、積層体１が含むレーザー吸収性仮接着層１について説明する。

レーザー吸収性仮接着層１は、レーザーに対して吸収性を有する樹脂膜であり、かつその樹脂膜の表面に物品を保持できる接着性を有する樹脂膜である。レーザー吸収性仮接着層１のレーザー吸収性は、紫外線吸収剤や色素などの添加剤、レーザー吸収性を有する樹脂等を含有することで付与できる。レーザー吸収性仮接着層１における物品を保持する接着性は、接着（adhesive）性を有する樹脂を含有させることで付与でき、レーザー吸収性を有する樹脂や成分に併せて付与してもよいし、接着性に特化した樹脂や成分を添加しても構わない。また、レーザー吸収性仮接着層１には、柔軟性や屈曲性を上げる成分、架橋剤、添加剤、硬化促進剤、シラン化合物等が含まれていてもよい。レーザー吸収性仮接着層１はさらに溶剤を含む溶液状の樹脂組成物を製膜することで形成されるものでもよい。

[0024] レーザー吸収性仮接着層１は、２４８ｎｍ、２６６ｎｍおよび３５５ｎｍの少なくとも１つの波長における膜厚１．０μｍ換算時の吸光度が、０．４以上、６．０以下であることが好ましい。上記吸光度が０．４以上であることで、上記工程（ＩＩ）において、レーザー透過性基板１側からレーザー吸収性仮接着層１側にレーザーを照射して半導体素子を対向基板に転写する（レーザーリフトオフ（ＬＬＯ）とも称する。）際に、照射したレーザーをレーザー吸収性仮接着層１で集中的に吸収し、半導体素子を効率的に転写する

ことができる。レーザーをレーザー吸収性仮接着層１とレーザー透過性基板１との界面付近で特に吸収することができ、さらに低エネルギーのレーザー照射で転写が可能となるため、上記吸光度は０．６以上であることがより好ましい。また、材料設計の観点から上記吸光度が６．０以下であることが好ましく、５．０以下であることがより好ましく、汎用性のある樹脂を使用できることから、さらに好ましくは４．０以下である。

[0025] レーザー吸収性仮接着層１の厚みは、ＬＬＯにおける転写性の観点から、１．０μｍ～１５μｍが好ましく、３．０μｍ～１０μｍがより好ましい。レーザー吸収性仮接着層１が１．０μｍ以上の厚みであると、レーザーがレーザー吸収性仮接着層１ですべて吸収され、保護層１や半導体層１がレーザーで直接アブレーションを受けて損傷することを防止することができる。レーザー吸収性仮接着層１が１５μｍ以下の厚みであると、レーザー照射により発生した力が半導体層１に十分に伝わり、レーザー転写の収率が向上する。レーザー吸収性仮接着層１の厚みが３．０μｍ以上であれば、レーザー照射による過分な衝撃をレーザー吸収性仮接着層１が吸収し、半導体層１の損傷を防ぐことができる。また、レーザー吸収性仮接着層１の厚みが１０μｍ以下であれば、位置精度よく半導体層１を転写することが可能となる。

レーザー吸収性仮接着層１の厚みは、この層を含む積層体を割断し、断面を走査型電子顕微鏡で観察することで測定できる。

[0026] レーザー吸収性仮接着層１に含有される樹脂としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体などのポリイミド系樹脂や、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アラミド樹脂、ポリシロキサン、ポリイミドシロキサンなどが挙げられるが、この限りではない。

耐熱性の観点から、レーザー吸収性仮接着層１中、質量基準で、上記樹脂が１０～１００％含有されることが好ましい。

またレーザー吸収性仮接着層１に接着性を付与する目的でアクリル樹脂、ポリシロキサン、ポリイミドシロキサンを含むことが好ましい。

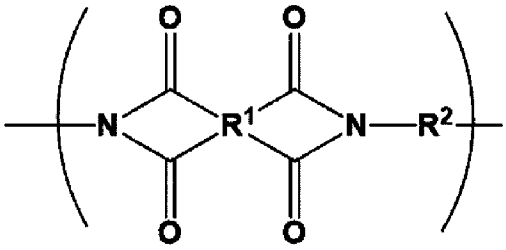
[0027] また、これらの樹脂は構造中に共役構造を有していることが好ましい。上記樹脂が共役構造を有することで、レーザー吸収性仮接着層１における２４８ｎｍ、２６６ｎｍおよび３５５ｎｍの少なくとも１つの波長における膜厚１．０μｍ換算時の吸光度を、０．４以上、６．０以下の範囲に調整することができる。共役構造を有する構造としては、芳香族構造が挙げられ、中でも、ビフェニル、イミド、ベンゾオキサゾール、およびベンゾフェノンの少なくとも１つの構造を有していることが好ましい。上記の吸光度は、レーザー吸収性仮接着層１が含有する樹脂において、全てのモノマー残基１００モル％に対して、モノマー残基の６０モル％以上を、共役構造を有するモノマー残基とすることで達成できる。これらの樹脂は、レーザー吸収性仮接着層１中に１種類のみが含有されてもよいし、複数種類が含有されてもよい。

[0028] レーザー吸収性仮接着層１に含有される樹脂は、レーザー照射時の耐熱性の観点から、下記式（１）の構造を有するポリイミド、下記式（２）の構造を有するポリイミド前駆体、下記式（３）の構造を有するポリベンゾオキサゾール、下記式（４）の構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される１種類以上の構造を有する樹脂（Ｘ）を含有することが好ましい。

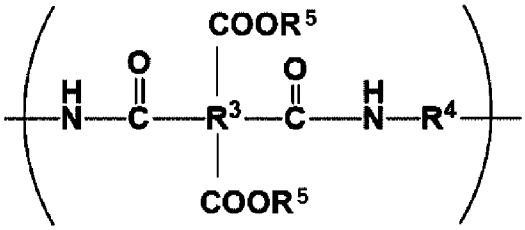
仮接着性の観点から、レーザー吸収性仮接着層１中、質量基準で、樹脂（Ｘ）が１０～１００％含有されることが好ましい。本明細書において「仮接着」とは、レーザー吸収性仮接着層１の表面に、レーザー吸収性仮接着層１の有する接着性をもって物品を一時的に保持する状態を指す。この際、保持した物品は後述するレーザー照射に代表されるような剥離方法を用いて、最終的にレーザー吸収性仮接着層１の表面から脱離することができることを特徴とする。

[0029]

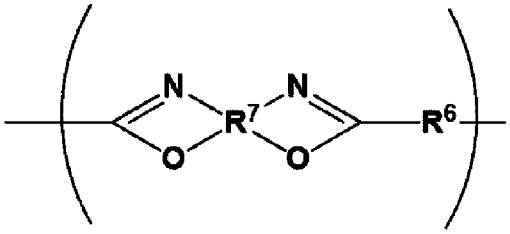
[化1]



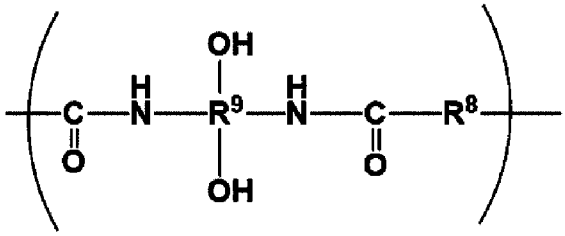
(1)



(2)



(3)



(4)

[0030] 上記式（１）～式（４）中、Ｒ[1]、Ｒ[3]、Ｒ[7]およびＲ[9]はそれぞれ独立に炭素数６～４０の４価の有機基を表し、Ｒ[2]、Ｒ[4]、Ｒ[6]およびＲ[8]はそれぞれ独立に炭素数２～４０の２価の有機基を表す。Ｒ[5]は水素原子または炭素数１～２０の１価の有機基を表す。

[0031] ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールは、主鎖構造内にイミド環またはオキサゾール環の環状構造を有する樹脂である。またそれらの前駆体であるポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体は、脱水閉環する

ことでイミド環またはベンゾオキサゾール環構造を形成する樹脂である。上記式（１）～式（４）からなる群より選択される１種類以上に示される構造が繰り返し単位として、樹脂（Ｘ）１分子中に１０～１００，０００個含まれることが好ましい。この範囲であれば、レーザー吸収性仮接着層１を適切な膜厚で塗布することができる。

[0032] ポリイミドは、テトラカルボン酸や対応するテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどと、ジアミンや対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンなどを反応させることにより得ることができ、テトラカルボン酸残基とジアミン残基を有することが好ましい。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるポリイミド前駆体の１つであるポリアミド酸を、加熱処理により脱水閉環することで得ることができる。この加熱処理時には、ｍ－キシレンなどの水と共沸する溶媒を加えることもできる。あるいは、カルボン酸無水物やジシクロヘキシルカルボジイミドなどの脱水縮合剤やトリエチルアミンなどの塩基などの閉環触媒を加えて、化学熱処理により脱水閉環することで得ることもできる。または、弱酸性のカルボン酸化合物を加えて、１００℃以下の低温で加熱処理により脱水閉環することで得ることもできる。

[0033] ポリベンゾオキサゾールは、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸や対応するジカルボン酸クロリド、ジカルボン酸活性エステルなどを反応させて得ることができ、ジカルボン酸残基とビスアミノフェノール残基を有することが好ましい。例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を反応させて得られるポリベンゾオキサゾール前駆体の１つであるポリヒドロキシアミドを、加熱処理により脱水閉環することで得ることができる。あるいは、無水リン酸、塩基、カルボジイミド化合物などを加えて、化学処理により脱水閉環することで得ることができる。

[0034] 上記式（１）および式（２）中、R^1および$R^3(COOR^5)_2$はテトラカルボン酸残基を表すことが好ましい。R^1または$R^3(COOR^5)_2$を構成するテトラカルボン酸残基の例としては、ピロメリット酸、３，３’，４，４

’－ビフェニルテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテルなどの芳香族テトラカルボン酸残基や、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸残基などを挙げることができる。また、これら２種以上のテトラカルボン酸残基を含有していてもよい。テトラカルボン酸残基としては、吸光度の観点から芳香族を有するものが好ましい。

[0035] 上記式（１）および式（２）中、R^2およびR^4はジアミン誘導体残基を表すことが好ましい。R^2およびR^4を構成するジアミン誘導体残基の例としては、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパンなどのヒドロキシル基含有ジアミン残基、３－スルホン酸－４，４’－ジアミノジフェニルエーテルなどのスルホン酸基含有ジアミン残基、ジメルカプトフェニレンジアミンなどのチオール基含有ジアミン残基、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、ｐ－フェニレンジアミン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニルなどの芳香族ジアミン残基や、これらの芳香環の水素原子の一部を、炭素数１～１０のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどの脂環式ジアミン残基などを挙げることができ、これら２種以上のジアミン残基を組み合わせて含有させてもよい。吸光度の観点から、レーザー吸収性仮接着層１において、芳香族ジアミン残基はジアミン残基全体の３０モル％以上であることが好ましい。

[0036] 上記式（２）中、R^5は水素原子または炭素数１～２０の１価の有機基を表す。炭素数１～２０の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、

オクチル基、ドデシル基、フェニル基などを表し、重合用の原料の入手のしやすさから、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0037] 上記式（３）および式（４）中、R^6およびR^8はジカルボン酸残基、トリカルボン酸残基またはテトラカルボン酸残基を表すことが好ましい。

ジカルボン酸残基の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス（カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸などの残基が挙げられる。トリカルボン酸残基の例としては、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸などの残基が挙げられる。テトラカルボン酸残基の例は、R^1およびR^3（$COOR^5$）$_2$の例としてあげたテトラカルボン酸残基の例と同様である。これらを２種以上用いてもよい。

[0038] 上記式（３）および式（４）中、R^7およびR^9（OH）$_2$はビスアミノフェノール誘導体残基を表すことが好ましい。ビスアミノフェノール誘導体残基の具体的な例としては、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノ－３－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン等の残基が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらの化合物は、１種類のみ又は２種以上を組み合わせて含有させてもよい。

[0039] また、式（１）～式（４）で表される樹脂の末端を、酸性基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、またはモノカルボン酸により封止することで、主鎖末端に酸性基を有する樹脂を得ることができる。

[0040] このようなモノアミンの好ましい例としては、２－アミノフェノール、３－アミノフェノール、４－アミノフェノール、などが挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

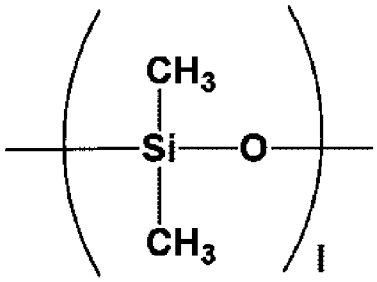
また、このような酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸の好ましい例と

しては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物などの公知のものが挙げられる。また反応性末端として、二炭酸ジ－ｔｅｒｔ－ブチルなども好ましく用いられる。これらを２種以上用いてもよい。

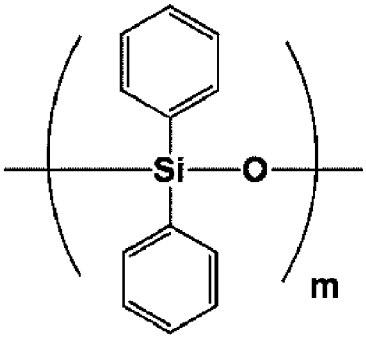
[0041] 前述の樹脂（Ｘ）は、式（５）で表されるジメチルシロキサン構造、式（６）で表されるジフェニルシロキサン構造、式（７）で表されるアルキレングリコール構造および式（８）で表されるアルキレン構造からなる群より選択されるいずれか１種類以上の構造を有することが、好ましい。これらの柔軟性を有する構造を有することで、仮接着性の発現が期待できる。

[0042]

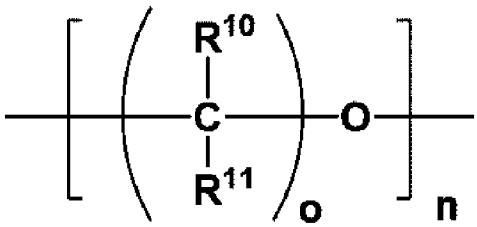
[化2]



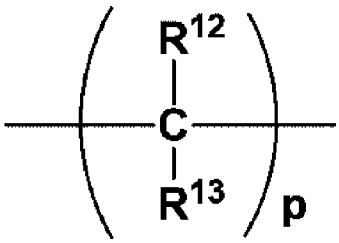
(5)



(6)



(7)



(8)

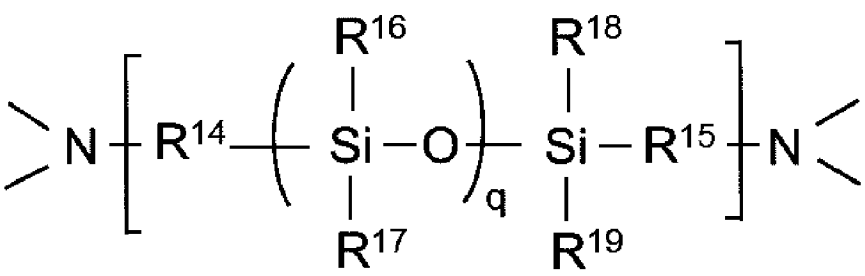
[0043] 上記式（５）～式（８）中、Ｒ^{10}～Ｒ^{13}はそれぞれ独立に水素原子または炭素数１～２０の１価の有機基を表す。ｌ、ｍ、ｎはそれぞれ独立に４～４０の整数を表す。ｐは１０～４０の整数を表す。ｏは１～１６の整数を表す。

[0044] 上記式（５）～式（８）で表される構造からなる群より選択されるいずれか１種類以上の構造を樹脂（Ｘ）の構造中に有することにより、レーザー吸収性仮接着層１の柔軟性と接着強度が向上する効果がある。Ｒ^{10}～Ｒ^{13}は、Ｒ^{5}の説明と同様である。

[0045] 上記式（５）、式（６）、式（７）、および式（８）で表される構造からなる群より選択されるいずれか１種類以上の構造として具体的には、脂肪族ジアミン残基として、ジェファーミン（登録商標）ＫＨ－５１１、ジェファーミン（登録商標）ＥＤ－６００、ジェファーミン（登録商標）ＥＤ－９００、ポリオキシプロピレンジアミンのＤ－４００、Ｄ－２０００（ハンツマン・ジャパン株式会社製）などのポリエチレンオキサイド基を含有するジアミン残基；エラスマー（登録商標）２５０Ｐ、エラスマー（登録商標）１０００Ｐ、ポレア（登録商標）ＳＬ１００Ａ（クミアイ化学工業株式会社製）などのポリアルキレンオキサイド基を有するジアミン残基；プロピルアミン末端のシロキサンジアミンである、ＬＰ－７１００、ＫＦ－８０１０、ＫＦ－８０１２、Ｘ２２－１６１Ａ（信越化学工業株式会社製）などのシロキサンジアミン残基が挙げられる。また、これら２種以上のジアミン残基を組み合わせて用いてもよい。

[0046] さらに、上記樹脂（Ｘ）がポリイミドシロキサンであることがより好ましい。ポリイミドシロキサンは、ポリイミドの繰り返し構造中にシロキサン構造を有する樹脂であり、樹脂（Ｘ）のポリイミドシロキサンは、特に、構造中に式（９）で表されるシロキサンジアミン残基を有することが好ましい。

[0047] [化3]



(9)

[0048] 上記式（９）中、ｑは１～５０までの自然数である。Ｒ^{14}およびＲ^{15}は、

それぞれ同じでも異なっていてもよく、炭素数１～３０のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R^{16}～R^{19}は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、炭素数１～３０のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。

[0049] 上記式（９）で示されるシロキサンジアミン残基としては、以下のジアミンに由来するものが挙げられる。具体的には、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジフェノキシシロキサン、α，ω－ビス（４－アミノフェニル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（４－アミノフェニル）ポリジフェノキシシロキサンなどの残基が挙げられる。上記シロキサンジアミンの残基は１種類のみが含有されていてもよく、２種以上が含有されていてもよい。ポリイミドシロキサンは接着強度が高く、かつポリイミド由来の吸光度の高さが特徴であり、特に３５５ｎｍなどにおける吸光度を高くできる。

[0050] 本実施形態の積層体１において、レーザー吸収性仮接着層１が含有する樹脂のうち、少なくとも１種類の樹脂の１％質量減少温度が、３００℃以上であることが好ましく、レーザー吸収性仮接着層１が含有する全ての樹脂の１％質量減少温度が、３００℃以上であることがより好ましい。本明細書において、１％質量減少温度とは、該樹脂を２５０℃で３０分加熱処理したものについて、熱重量分析（ＴＧＡ）を用い、窒素下で、１００℃で５分保持した後、１０℃／分で昇温した際、１００℃における質量を１００％と定義し、１％分の質量が減少した温度を１％質量減少温度と定義する。樹脂がすでに熱処理済みのものについても、さらに２５０℃で３０分間熱処理をしたものから確認することができる。１％質量減少温度が３００℃以上であることによって、レーザー照射時に発生する熱による、レーザー吸収性仮接着層１全体の劣化を抑制できる。これにより、劣化したレーザー吸収性仮接着層１が飛び散ってデバイス等を汚損することを防ぐことができる。このようなレーザー吸収性仮接着層１の飛び散りで生じる破片を以降「デブリ」と呼ぶ。

[0051] １％質量減少温度を３００℃以上とするには、その樹脂が熱安定性の高い成分を有することが好ましい。具体的な熱安定性の高い成分としては、芳香

環などの剛直な成分、柔軟構造の中でも比較的熱安定性の高いシロキサン、またはそれらの組み合わせたものなどが挙げられる。レーザー吸収性仮接着層１が含有する樹脂を構成する全てのモノマー残基１００モル％に対して、モノマー残基の５０％以上が上述の熱安定性の高いモノマー残基であることで、１％質量減少温度を３００℃以上とすることができる。樹脂の汎用性の観点から、１％質量減少温度は６００℃以下であることが好ましい。

[0052] また、紫外線吸収剤や色素などの添加剤をレーザー吸収性仮接着層１に含有させることでも、上記の吸光度を達成することが可能である。レーザー吸収性仮接着層１に含有される添加剤の例としては、Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）ＰＳ等（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）、ＤＡＩＮＳＯＲＢ（登録商標）　Ｔ－０、ＤＡＩＮＳＯＲＢ（登録商標）　Ｔ－７等（大和化成株式会社製）などの紫外線吸収剤、Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ９３等（東京化成工業株式会社製）などの色素などが挙げられる。

[0053] これら添加剤は、上記レーザー吸収性仮接着層１中に１種類のみが含有されていてもよく、複数種類が含有されてもよい。吸光度を上記範囲にするための上記添加剤の含有量は、レーザー吸収性仮接着層１全体の１００質量部に対して、０．１質量部以上が好ましく、積層体を形成する前のワニスの状態における安定性の観点から、７０質量部以下が好ましい。

[0054] 上記レーザー吸収性仮接着層１は、後述する隣接するフォトレジストまたは保護層１との界面の接着強度が０．０２Ｎ／ｃｍ以上、０．３Ｎ／ｃｍ以下であることが好ましい。ここで挙げる接着強度とは、積層体１から、フォトレジスト、保護層１と半導体層１とが積層した構造体を取り除き、露出した上記レーザー吸収性仮接着層１の表面とポリイミドフィルムの９０°ピール試験から得られる値を示す。積層体１がフォトレジストを含有しない場合は、積層体１から、保護層１と半導体層１とが積層した構造体を取り除き、上述の９０°ピール試験から得られる値を示す。

具体的な測定方法は、上記レーザー吸収性仮接着層１に１ｃｍ×９ｃｍにカットしたポリイミドフィルムであるカプトン（登録商標）１００ＥＮ（東

レ・デュポン株式会社製）を真空ラミネーターにて０．１ＭＰａ、２５℃の条件で圧着し、圧着したポリイミドフィルムを上記レーザー吸収性仮接着層１に対して垂直方向に２ｍｍ／秒の一定速度にて引張試験機で引きはがし試験を行うものである。

[0055] 上記接着強度が０．０２Ｎ／ｃｍ以上であることで、保護層１と半導体層１とが積層した構造体をレーザー吸収性仮接着層１上に安定して保持することができる。また、上記接着強度が０．３Ｎ／ｃｍ以下であることで、低いエネルギーのレーザー照射で保護層１と半導体層１とが積層した構造体を後述の積層体２に転写することができる。さらに好ましくは上記接着強度が０．２Ｎ／ｃｍ以下であり、このとき、該転写時のレーザー照射エネルギーをさらに抑制でき、半導体素子の破損リスクを低減できる。

[0056] 上記レーザー吸収性仮接着層１の接着強度を上記の範囲とするには、レーザー吸収性仮接着層１に柔軟性や屈曲性を上げる成分が含有されることが好ましい。柔軟性や屈曲性を上げる成分を導入することでガラス転移温度が下がり、接着強度を上げることができる。柔軟性や屈曲性を上げる成分としては、アルキレン基、シロキサンなどの脂肪族やシランに由来する柔軟構造；アルキレングリコールや、ビフェニルエーテルなどのエーテル基に由来する柔軟構造；脂環式構造、オレフィンなどの屈曲構造などが挙げられる。レーザー吸収性仮接着層１に含有される樹脂を構成する全てのモノマー残基１００モル％に対して、これらの柔軟性を付与する構造を有するモノマー残基を２０モル％以上含有していることで、上記接着強度を０．０２Ｎ／ｃｍ以上とすることができ、該モノマー残基を７０モル％以下とすることで、接着強度を０．３Ｎ／ｃｍ以下とすることができる。

[0057] 一方で、接着強度が０．３Ｎ／ｃｍを超えるレーザー吸収性仮接着層１については、架橋剤の添加によって、構造の一部を架橋させてレーザー吸収性仮接着層１の表面を硬質化させ、上述の範囲に接着強度を下げることができる。さらにレーザー吸収性仮接着層１の表面が架橋されて強固になることによって、レーザー吸収性仮接着層１の凝集破壊を抑制することができる。こ

れにより、フォトレジストまたは保護層１表面からレーザー吸収性仮接着層１が剥離した際に、フォトレジストまたは保護層１表面にレーザー吸収性仮接着層１の残渣が付着することを抑制することができる。このように接着層や後述する粘着層の残渣が接着対象物質の表面に残る場合、その残渣を以降「糊残り」と呼ぶ。

[0058] レーザー吸収性仮接着層１が有してもよい架橋剤の例としては、アルコキシメチル基またはメチロール基を有する化合物が挙げられ、例えば、ＮＩＫＡＬＡＣ（登録商標）、ＭＷ－１００ＬＭ（株式会社三和ケミカル製）が挙げられる。

[0059] また、架橋剤としてはエポキシ基を有する化合物も好ましく、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコーン、ダイマー酸変性エポキシ樹脂などを挙げることができるが、本実施形態で用いる架橋剤はこれらに限定されない。具体的には、ＪＥＲ（登録商標）８７１（三菱ケミカル株式会社製）、ショウフリー（登録商標）ＰＥＴＧ（株式会社レゾナック）などが挙げられる。

[0060] 架橋剤は、レーザー吸収性仮接着層１に１種類のみが含有されてもよく、２種類以上含有されてもよい。架橋剤は、レーザー吸収性仮接着層１の１００質量部中に、１～３０質量部含有されることが好ましい。

また、レーザー吸収性仮接着層１の１００質量部中に、架橋剤が好ましくは１質量部以上含有されることで、糊残りを低減することができる。さらに好ましくはレーザー吸収性仮接着層１の１００質量部中に、架橋剤が５質量部以上含有されることで、高い糊残り抑制効果が得られる。また、架橋剤は、レーザー吸収性仮接着層１の１００質量部中に、好ましくは３０質量部以下含有される。この範囲であればレーザー吸収性仮接着層１に一定の柔軟性が保たれる。また積層体を形成する前のワニスの状態における保存安定性の観点より、架橋剤は、レーザー吸収性仮接着層１の１００質量部中に、より

好ましくは２０質量部以下含有される。

[0061] また、レーザー吸収性仮接着層１が架橋剤を有する場合、架橋剤による硬化を促進させる目的で、レーザー吸収性仮接着層１は硬化促進剤を含有することもできる。硬化促進剤としては、イミダゾール類、第３級アミン類またはその塩、有機ボロン塩化合物などが挙げられ、なかでもイミダゾール類が好ましい。イミダゾール類の具体例としては、イミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－１Ｈ－イミダゾール、２，４－ジアミノ－６－［２′－エチル－４－メチルイミダゾリル－（１′）］－エチル－ｓ－トリアジン、２－メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物などが挙げられる。また、好ましい市販のイミダゾール類としては、キュアゾール（登録商標）２Ｅ４ＭＺ、キュアゾール（登録商標）２Ｅ４ＭＺ－ＣＮ（四国化成工業株式会社製）などが挙げられる。

[0062] 硬化促進剤の好ましい含有量は、架橋剤の１００質量部に対して、０．１質量部以上、５．０質量部以下である。この範囲にあることで、十分な架橋促進効果が得られる。また積層体１を形成する前のワニスの状態における安定性を保持できる観点からさらに好ましくは、架橋剤の１００質量部に対して、硬化促進剤の含有量は０．５質量部以上、２．０質量部以下である。

[0063] また、レーザー吸収性仮接着層１は、必要に応じて、さらにシラン化合物を含有することができる。シラン化合物を含有することにより、レーザー吸収性仮接着層１とレーザー透過性基板１の密着性を調整することができる。これにより、レーザー未照射部分のレーザー吸収性仮接着層１が、レーザー透過性基板１から剥離することを防ぐことができる。シラン化合物の具体例としては、Ｎ－フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシランなどを挙げることができる。上記シラン化合物の含有量は、レーザー吸収性仮接着層１の１００質量部に対して、好ましくは０．０１質量部以上、１５質量部以下である。

[0064] さらに、レーザー吸収性仮接着層１は、必要に応じて、成膜時のレーザー透過性基板１との塗れ性を向上させ、均一な膜厚のレーザー吸収性仮接着層１を形成する目的で界面活性剤を含有してもよい。

[0065] （（レーザー吸収層１、仮接着層２））

また、後述の半導体層１の破損を防ぐ効果がより高まることから、レーザー吸収性仮接着層１は、レーザー吸収層１と、仮接着層２を含む２層以上の構造とすることが好ましい。この際、レーザー吸収層１は接着性を有さないことが好ましい。このとき、例えば図１Ｂに示すように、少なくとも、積層体１（符号１００）は、レーザー透過性基板１（符号１１）上に、レーザー吸収層１（符号１７）及び仮接着層２（符号１６）を含むレーザー吸収性仮接着層１（符号１２）、保護層１（符号１３）並びに半導体層１（符号１４）がこの順に積層されたものである。

[0066] レーザー吸収層１の厚みは、好ましくは０．１μｍ～５μｍであり、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．３μｍ以上であり、好ましくは５μｍ以下、より好ましくは３μｍ以下である。

仮接着層２の厚みは、好ましくは０．１μｍ～１０μｍであり、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．３μｍ以上であり、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは、５μｍ以下である。仮接着層２の厚みが０．１μｍ以上であることで保護層１を安定に接着することができ、１０μｍ以下であることで半導体素子をレーザー転写する際のエネルギーを低くすることができる。レーザー吸収層１と仮接着層２の合計の膜厚は、１．０μｍ以上、１５μｍ以下であることが好ましい。

レーザー吸収層１および仮接着層２の厚みは、これらの層を含む積層体を割断し、断面を走査型電子顕微鏡で観察することで測定できる。

[0067] レーザー吸収層１は、無機膜または有機膜である。レーザー吸収層１は、２４８ｎｍ、２６６ｎｍおよび３５５ｎｍの少なくとも１つの波長における膜厚１．０μｍ換算時の吸光度が０．４以上、６．０以下であることが好ましい。上記吸光度が０．４以上であることで、上記工程（ＩＩ）において、

レーザー透過性基板１側からレーザー吸収層１側にレーザーを照射して、半導体層１を対向基板に転写する際に、照射したレーザーをレーザー吸収層１で集中的に吸収し、半導体層１を効率的に転写することができる。レーザーをレーザー吸収層１の特に最表面付近で吸収することができ、さらに低エネルギーのレーザー照射で転写が可能となるため、上記吸光度は０．６以上であることがより好ましい。また、材料設計の観点から上記吸光度が６．０以下であることが好ましく、汎用性のある無機膜、もしくは、有機膜を使用できることから、さらに好ましくは５．０以下である。

[0068] レーザー吸収層１に含有される有機膜としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アラミド樹脂などを好適に用いることができる。これらは仮接着層２にも含まれてよい。

[0069] レーザー吸収層１に含有される無機膜としては、例えば、金属、金属化合物およびカーボンからなる群より選択される１種類以上の無機物を好適に用いることができる。

[0070] 金属として好ましいものは金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、チタン、クロム及びこれらの合金から選ばれた少なくとも１つである。合金としては銀錫が好ましい。

金属化合物とは、金属原子を含む化合物を指し、例えば、金属酸化物、金属窒化物であり得る。

なお、カーボンとは炭素の同素体も含まれ得る概念であり、例えば、ダイヤモンド、フラーレン、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ等であり得る。

このような無機物の例示としては、これに限定されるものではないが、金、白金、パラジウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、カルシウム、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンテル、ビスマス、アンチモン、鉛、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、

チタン、クロム、錫及びこれらの合金等の金属、SiO_2、SiN、Si_3N_4、TiN等の金属化合物、およびカーボンからなる群より選ばれる１種類以上の無機物が挙げられる。

[0071] 上記有機膜が共役構造を有することで、レーザー吸収層１の、２４８ｎｍ、２６６ｎｍおよび３５５ｎｍの少なくとも１つの波長における膜厚１．０μｍ換算時の吸光度を０．４以上、６．０以下の範囲に調整することができる。共役構造を有する構造としては、芳香族構造が挙げられ、中でも、ビフェニル、イミド、ベンゾオキサゾール、およびベンゾフェノンの少なくとも１つの構造を有していることが好ましい。レーザー吸収層１に含有される樹脂の全てのモノマー残基１００モル％に対して、モノマー残基の６０モル％以上を、共役構造を有するモノマー残基とすることで、上記の吸光度の範囲に調整できる。これらの樹脂は、レーザー吸収層１中に１種類のみが含有されてもよいし、複数種類が含有されてもよい。

[0072] また、紫外線吸収剤や色素などの添加剤を含有させることでも、上記の吸光度を達成することが可能である。レーザー吸収層１に含有される、添加剤の例としては、Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）４７７、Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）４７９、（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）、Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）４００、ＤＡＩＮＳＯＲＢ（登録商標、大和化成株式会社製）などの紫外線吸収剤、Ｖｉｏｌｅｔ３６（東京化成工業株式会社製）などの色素などが挙げられる。

[0073] これら添加剤は、レーザー吸収層１中に１種類のみが含有されていてもよく、複数種類が含有されていてもよい。吸光度を上記範囲にするための添加剤の含有量は、レーザー吸収層１の１００質量部に対して０．１質量部以上が好ましく、また、積層体を形成する前のワニスの状態における安定性の観点から、５０質量部以下が好ましい。

[0074] また、レーザー吸収層１は、必要に応じて、さらにシラン化合物を含有することができる。シラン化合物を含有することにより、レーザー吸収層１とレーザー透過性基板１の密着性を調整することができる。これにより、レー

ザー未照射部分のレーザー吸収層１が、レーザー透過性基板１から剥離することを防ぐことができる。シラン化合物の具体例として、レーザー吸収性仮接着層１に含有できるとして例示したシラン化合物が挙げられ、同等の含有量が好ましい。

[0075] また、レーザー吸収層１は、必要に応じて、成膜時のレーザー透過性基板１との塗れ性を向上させ、均一な膜厚のレーザー吸収層１を形成する目的で界面活性剤を含有してもよい。レーザー吸収層１は、粘着（pressure sensitive adhesive）性を有さないことが好ましく、レーザー吸収層１が工程（ＩＩ）のＬＬＯ後に半導体層１等とともに支持基板２側へ移動した場合には、支持基板２から容易に除去できることが好ましい。

[0076] 仮接着層２は、上で定義したレーザー吸収性仮接着層１と同じ組成及び物性を有する層であっても、レーザー吸収性能を持たない層であっても、後述の粘着層と同じ組成及び物性を有する層であってもよい。仮接着層２が樹脂（Ｘ）を含む場合、樹脂（Ｘ）は上述の式（９）の構造を含有することが好ましい。粘着層をパターン化する工程（ＩＩＩ）において、粘着層を一部除去する際に、仮接着層２を粘着層と同時に除去する観点から、仮接着層２は後述の粘着層と同じ組成及び物性を有する層であることが好ましい。

[0077]（半導体層１）

次に、積層体１が含有する半導体層１について説明する。

半導体層１は、エピタキシャル成長結晶膜を含むことが好ましい。エピタキシャル成長結晶膜は、化合物半導体、特にＩＩＩ－Ｖ族の化合物半導体からなることが好ましい。エピタキシャル成長結晶膜として、ＡｌＧａＩｎＡｓ、ＩｎＧａＡｓ、ＩｎＰ、ＩｎＧａＡｓＰ、ＡｌＡｓ、ＩｎＡｓ、ＧａＡｓ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＧａＮ、ＩｎＮ、ＳｉＣ、ＡｌＧａＳなどの化合物半導体からなることが好ましく挙げられる。これらのエピタキシャル成長結晶膜を用いた半導体素子は、１種類の化合物半導体のみを含有しても、２種類以上の化合物半導体を含有してもよいし、さらに異なる種類の半導体が積層されているものや、半導体基材、電極材料、サファイヤ基板やガラス基板、

配線などが積層されているものであってもよい。半導体層１の大きさは、最大の一辺が５μｍ以上、５．０ｍｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１．０ｍｍ以下である。エピタキシャル成長結晶膜の厚みは、０．００５μｍ以上、１０μｍ以下であることが好ましい。エピタキシャル成長結晶膜の厚みが０．００５μｍを下回るとであると転写時の破損のリスクがあり、１０μｍを上回るとエピタキシャル成長結晶膜の形成に膨大な時間を費やし、現実的ではない。エピタキシャル成長結晶膜の大きさは、例えば、非特許文献２（Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803）に記載の方法で調整しうる。

[0078]（フォトレジスト）

次に、積層体１が含有してもよいフォトレジストについて説明する。積層体１は、レーザー吸収性仮接着層１および保護層１の間に、フォトレジストを有していることが好ましい。この場合、例えば、図１Ｃに示すように、積層体１（符号１００）は、レーザー透過性基板１（符号１１）上に、レーザー吸収性仮接着層１（符号１２）、フォトレジスト層（符号５４）、保護層１（符号１３）及び半導体層１（符号１４）が積層されたものである。

フォトレジストとは、感光性を有し、画像様露光・現像によりパターニングを行って表面に画像層を形成することができる物質で、感光剤と樹脂を含有する。ポジ型でもネガ型でも適用可能である。非特許文献２（Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803）では、フォトレジストをウエハとエピタキシャル成長結晶膜を中空で保持するための「Ｔｅｔｈｅｒ」として使用する記載がある。本実施形態においても、フォトレジストをＴｅｔｈｅｒとして適用する。また、本フォトレジストは保護層１そのものとしても使用することができる。

[0079]（保護層１）

次に、積層体１が含有する保護層１について説明する。

保護層１とは、半導体層１を保護するために、半導体層１に隣接して形成される層である。半導体ウエハ上に、エピタキシャル成長結晶膜を含んでもよい半導体層１を形成し、その後、保護層１を形成する。保護層１は、有機膜であっても、無機膜であってもよい。有機膜としては、例えば、前述のフォトレジストや可溶性ポリイミド系樹脂などが挙げられ、フォトレジストであることが、簡便に積層体１を形成するために好ましく、さらに、前述のＴｅｔｈｅｒとしても活用できるため好ましい。無機膜としては、気相成長で形成した膜でも、塗布法で形成した膜であってもよい。無機膜として、シリコン、チタン、タングステン、酸化物、窒化物が、耐熱性の点から好ましい。保護層１は、成膜のしやすさの観点から酸化膜および窒化膜の少なくとも一方であることが好ましく、酸化ケイ素および窒素ケイ素の少なくとも１つを含む層であることが、後述する粘着層を一部除去する際の作業性の観点からさらに好ましく、二酸化ケイ素（SiO_2）を含有することが特に好ましい。

[0080] 保護層１の厚みは、半導体層１の保護の観点から、０．１μｍ以上、５μｍ未満が好ましく、０．１μｍ以上が好ましく、０．３μｍ以上がより好ましい。保護層１の厚みが０．１μｍ以上であることで、レーザー吸収性仮接着層１上に半導体層１を含む層を積層する際に半導体層１の破損を防ぐ効果が得やすくなる。さらに保護層１の厚みが０．３μｍ以上であることで、積層体１から積層体２へ半導体層１をレーザー転写する際に、半導体層１の破損を抑制する効果が高まる。また、保護層１の厚みは５μｍより薄いことが好ましく、特に保護層１が無機膜の場合において、膜形成に要する時間を短縮することができる。保護層１を無機膜として作製する場合は、ＣＶＤ技術等の公知の方法によって製造できる。

[0081] ［積層体１の特徴］

また、本実施形態の積層体１に搭載される半導体層１の小片の数は、５個／ｃｍ^2～５万個／ｃｍ^{2}が好ましく、５個／ｃｍ^{2}以上が好ましく、さらに好ましくは１０個／ｃｍ^{2}以上である。半導体層１の数を５個／ｃｍ^{2}以上にす

ることで、レーザー転写を利用することによるスループット向上の効果が大きくなる。またレーザーを半導体層１の小片ひとつひとつに正確に照射できることから、本実施形態の積層体１に搭載される半導体層１の小片の数は、５万個／ｃｍ^{2}以下が好ましく、さらに好ましくは１万個／ｃｍ^{2}以下である。

[0082] 本実施形態の積層体１は、レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１がこの順に積層されていれば、間に別の層を有していても構わない。積層体１は、レーザー吸収性仮接着層１と保護層１の間に、上述のフォトレジストを有していることが好ましい。ただし、保護層１は半導体層１に隣接して形成され、かつ、レーザー透過性基板１および半導体層１は積層体１における最表面に位置する。

[0083] ［積層体１の製造方法］

次に積層体１の製造方法について詳細に説明する。

上記積層体１は、レーザー透過性基板１の上に、レーザー吸収性仮接着層１を形成し、レーザー吸収性仮接着層１と前述した保護層１付き半導体層１を圧着することで形成することができる。

[0084] 積層体１の製造方法の一例を説明する。

レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１の材料成分を溶媒に溶解させたワニスを塗布し、加熱硬化することでレーザー吸収性仮接着層１を作製する。このように、レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１を１層で有する積層体を、以降積層体αと呼ぶ。レーザー吸収性仮接着層１を塗布法で作製する場合は、任意の塗布方法を選択することができ、スピンナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スリットダイコーティングなどの方法が挙げられる。塗布後のレーザー吸収性仮接着層１は、ホットプレート、乾燥オーブン、赤外線などを使用し、５０℃～１５０℃の範囲で１分間～数１０分乾燥させることが好ましい。さらにその後、必要に応じて、１００℃～５００℃の範囲で数分から数時間加熱硬化させる。この時のレーザー吸収性仮接着層１の膜厚は１．０μｍ以上３０μ

ｍ以下が好ましい。膜厚は、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計などで測定することができる。

レーザー吸収性仮接着層１がレーザー吸収層１と仮接着層２を含む場合、レーザー吸収層１の材料成分を溶媒に溶解させたワニスと、仮接着層２の材料成分を溶媒に溶解させたワニスを用いて、それぞれ、レーザー吸収性仮接着層１と同様の方法で、レーザー吸収層１および仮接着層２が製造できる。このようにレーザー透過性基板１上に、レーザー吸収層１と仮接着層２の２層からなるレーザー吸収性仮接着層１を有する積層体を、以降積層体βと呼ぶ。

[0085] 保護層１付き半導体層１は、積層体α、β上のレーザー吸収性仮接着層１もしくは仮接着層２上にマウンターやフリップチップ実装機等で直接並べて積層することができるが、必要に応じて、真空ラミネーターやウエハボンダー、プレス機で圧着することもできる。

[0086] または、前述の非特許文献２（Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803）の記載の通りの積層方法があり、この積層方法は以下の通りである。本積層方法について、図６Ａ、図６Ｂ、図６Ｃ、図６Ｄ、図６Ｅ、図６Ｆ及び図６Ｇを用いて説明する。

半導体ウエハ（符号５１）上に、犠牲層（符号５２）、半導体層１（符号１４）の順に形成し（図６Ａ）、半導体層１（符号１４）および犠牲層（符号５２）を小片に分割後（図６Ｂ）、半導体層１（符号１４）および犠牲層（符号５２）からなる小片を覆うように、フォトレジスト層（符号５４）を形成する（図６Ｃ）。この時、フォトレジスト層（符号５４）は犠牲層を除去できるように一部パターニングを実施する（図６Ｄ）。その後、犠牲層（符号５２）を薬液で除去し、フォトレジスト層（符号５４）をＴｈｅｔｈｅｒとして、半導体層１（符号１４）と半導体ウエハ（符号５１）が中空（符号５５）でつながったブリッジ構造体である積層体０”（符号５０１）を形成することができる（図６Ｅ）。その後、別途、作製しておいた、レーザー

透過性基板１（符号１１）上にレーザー吸収性仮接着層１（符号１２）が積層されてなる積層体α（符号５０２）のレーザー吸収性仮接着層１（符号１２）側に、上記積層体０”（符号５０１）のフォトレジスト層（符号５４）側を圧着することで（図６Ｆ）、フォトレジスト層（符号５４）のブリッジ構造が破損し、フォトレジスト層（符号５４）のブリッジ構造と半導体ウエハ（符号５１）が分離し、積層体α（符号５０２）上に、フォトレジスト層（符号５４）、半導体層１（符号１４）、がこの順に積層された積層体１’（符号１０１）を得ることができる（図６Ｇ）。なお、図６Ｆ及び図６Ｇで例示する工程において、積層体αの代わりに積層体βを用いることがある。この場合、積層体βの仮接着層２側に上記積層体０”のフォトレジスト側を圧着することで、フォトレジストのブリッジ構造が破損分離し、積層体β上に、フォトレジスト、半導体層１、がこの順に積層された積層体１’が得られる。

[0087] 上述の積層体０”を得る工程で、半導体ウエハ（符号５１）上に、犠牲層（符号５２）、半導体層１（符号１４）、保護層１（符号１３）の順に形成し、半導体層１（符号１４）、犠牲層（符号５２）および保護層１（符号１３）を小片に分割後、半導体層１（符号１４）、犠牲層（符号５２）および保護層１（符号１３）からなる小片を覆うように、フォトレジスト層（符号５４）を形成する以外は上記と同様の手法により、図７Ａ及び図７Ｂに示すように、本発明の積層体１を得る前段階のブリッジ構造である積層体０（符号５０３）を作成することができる（図７Ａ）。そして積層体０”の代わりに積層体０（符号５０３）を用いて積層体α（符号５０２）のレーザー吸収性仮接着層１（符号１２）側に、上記ブリッジ構造体である積層体０（符号５０３）のフォトレジスト層（符号５４）側を圧着することで、フォトレジスト層（符号５４）のブリッジ構造が破損し、フォトレジスト層（符号５４）のブリッジ構造と半導体ウエハ（符号５１）が分離し、積層体α（符号５０２）上に、フォトレジスト層（符号５４）、保護層１（符号１３）、半導体層１（符号１４）、がこの順に積層された積層体１（符号１００）を得る

ことができる（図７Ｂ）。

[0088] 後述する粘着層をパターニングする際にドライエッチングを用いる場合は、保護層１はドライエッチングのマスクとして利用することができる。その場合、保護層１がフォトレジストであると、ドライエッチングレートの選択比が不足するため、保護層１は粘着層とのドライエッチング選択比がある無機膜を含むことが好ましい。上記無機膜は、エピタキシャル結晶成長膜を含む半導体層１の形成直後に形成することが好ましい。一方で、粘着層のパターニングにウエットエッチングを使用する場合は、保護層１は上記の限りではない。

[0089] 保護層１付き半導体層１を積層する際の圧力は、レーザー吸収性仮接着層１の接着強度によって最適な値を選択することでき、０．０５ＭＰａ～５．０ＭＰａの範囲で選択される。半導体層１の破損を避け、半導体層１のレーザー吸収性仮接着層１への埋没を抑制できることから、上述の圧力は２．０ＭＰａ以下が好ましい。また、半導体層１を積層する際は、必要に応じて加熱しながら圧力をかけることも可能である。加熱をすることで、レーザー吸収性仮接着層１の柔軟性が上がり、より低圧で半導体素子を圧着することができるようになる。

[0090] また、積層体１にはあらかじめアライメントマークを付けることで、以降の操作での転写位置の調整が容易になる。

[0091] ［積層体２］

次に、例えば図２Ａに示されるような、支持基板２（符号２１）上に粘着層（符号２２）が積層された積層体２（符号２００）について説明する。

[0092] （支持基板２）

まず、積層体２に含まれる支持基板２について説明する。支持基板２は、特に限定されないが、ガラス、石英、シリコンウエハー、サファイヤ基板、セラミックス基板、金属基板、半導体基板やセラミックス基板などの基板、さらにこれらの基板に回路の構成材料が配置された回路基板が用いられる。支持基板２の厚みは、基板の取り扱いの観点から０．３ｍｍ～５ｍｍである

ことが好ましい。

[0093] （粘着層）

次に、積層体２に含まれる粘着層について説明する。

粘着層は、熱硬化や、架橋剤や硬化剤が反応する硬化処理などを行った後も粘着性を有し、粘着層に保持された物品は可逆的に保持、脱離ができる。

[0094] 上記粘着層は、粘着性のある樹脂層である。該粘着層に含有されうる樹脂としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アラミド樹脂、シリコーン、ポリイミドシリコーン樹脂などで、ガラス転移温度が１００℃以下である樹脂が挙げられるが、この限りではない。

[0095] 粘着層は積層体３の形成時に半導体層１と粘着する。その後の半導体装置の製造時に、粘着層と半導体層１が粘着した状態で、半導体層１が回路基板に直接接合できる耐熱性、機械特性を、粘着層が保有していることが好ましい。耐熱性は２００℃以上であることが好ましく、２５０℃以上であることがより好ましい。上記耐熱性は、該粘着層を硬化した膜の１％質量減少温度を意味する。機械特性を保有するとは、半導体層１を回路基板に高温で直接接合している際に、粘着層の溶融によるはみ出しが直接接合へ悪影響を及ぼさないことをいう。

[0096] また、粘着層の２００℃での弾性率は、好ましくは０．１ＭＰａ以上、より好ましくは０．３ＭＰａ、さらに好ましくは０．５ＭＰａ以上である。粘着層と半導体層１が粘着した状態で、半導体層１の溶剤エッチング加工、フォトレジスト、もしくは、保護層１の除去を行う場合があるため、耐薬品性を持つことが好ましい。使用する溶剤は、エッチング溶剤であるフッ酸、バッファードフッ酸、塩酸、硫酸、塩化鉄、ＳＣ－２（塩酸過酸化水素水溶液）などの酸や、レジスト溶剤、現像液（２．３８％ＴＭＡＨ）、ＳＣ－１（アンモニア過酸化水素水溶液）、レジスト剥離溶剤などである。

[0097] 弾性率は、動的粘弾性（ＤＭＡ）測定により算出でき、詳細は後述の実施

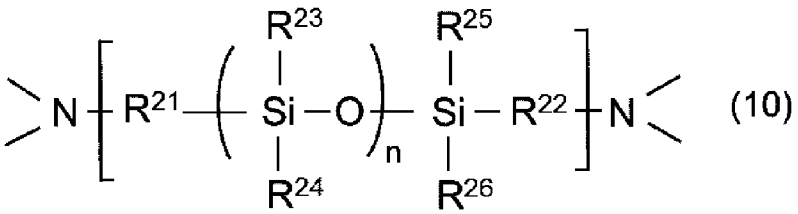
例の通りである。

[0098] 上記の特性から、粘着層はポリイミド系樹脂を含有することが好ましい。

ポリイミド系樹脂は、少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を有するポリイミド共重合体（Ａ）を含有することが好ましい。該ジアミン残基が、式（１０）で表され、好ましくはｎが１以上１００以下、より好ましくはｎが１以上５０以下の自然数である、ジアミン残基（Ａ０）を有することが好ましい。該ポリイミド共重合体（Ａ）中の全ジアミン残基１００．０モル％において、ジアミン残基（Ａ０）が５０．０～９５．０モル％含有されることが好ましい。

[0099] さらに、ポリイミド共重合体（Ａ）はフェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）を有することが好ましく、該ポリイミド共重合体（Ａ）中の全ジアミン残基１００．０モル％に対し、ジアミン残基（Ａ３）を１．０～３０．０モル％含有することが好ましい。

[0100] [化4]



(10)

[0101] 式（１０）中、R^{21}およびR^{22}は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、炭素数１～３０のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R^{23}～R^{26}は、それぞれ同じでも異なっていてもよく、炭素数１～３０のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。

[0102] ポリイミド共重合体（Ａ）は、酸二無水物残基とジアミン残基を有し、これらを共重合することにより作製することができる。室温での粘着性を付与するために、ジアミン成分として、ジアミン残基（Ａ０）を共重合させることにより作製することができる。また、ポリイミド共重合体（Ａ）は、ジアミン残基（Ａ０）を有するジアミンと、ジアミン残基（Ａ３）を有するジアミンを用いて共重合させることにより作製してもよい。

[0103] さらに、ジアミン残基（Ａ０）に加えて、ジアミン残基（Ａ３）を共重合することで、ポリイミド共重合体（Ａ）を後述する架橋剤と架橋することができる。また、ジアミン残基（Ａ３）の水酸基の水素結合の効果により、粘着層が加熱された際に、弾性率を一定に保つ効果がある。

[0104] 粘着層を構成するポリイミド共重合体（Ａ）において、全ジアミン残基１００．０モル％中に、ジアミン残基（Ａ０）を５０．０～９５．０モル％含有することが好ましい。ジアミン残基（Ａ０）を５０．０モル％以上含有することで、粘着層が良好な粘着性を示し、半導体層１を高い確率で粘着層へ積層することができる。ジアミン残基（Ａ０）が全ジアミン残基１００モル％に対して、９５．０モル％以下であることで、粘着層の経時安定性が向上し、後述する積層体３の状態で保管した場合の半導体層１が位置ずれすることを低減できる。さらに好ましくは、全ジアミン残基１００．０モル％中に、ジアミン残基（Ａ０）を８０．０～９３．０モル％含有することが好ましい。８０モル％以上であることによって、粘着層が良好な柔軟性を示し、後述する積層体１から半導体層１をレーザーで転写した際に、半導体層１を位置精度よく積層出来る。また、９３モル％以下であることによって、直接接合などの熱や圧力のかかる工程を通過できる。

[0105] また、本実施形態の粘着層を構成するポリイミド共重合体（Ａ）は、フェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）を含むことが好ましい。ポリイミド共重合体（Ａ）がジアミン残基（Ａ３）を含むことで、ジアミン（Ａ３）の水酸基が水素結合することで、高温時の弾性率を一定に保つことができ、直接接合の工程における粘着層のはみだしを抑制できる。また、架橋剤を添加した場合は、粘着層の表面の樹脂が架橋され、粘着層に積層した半導体層１が粘着層から離れる際に、粘着層の凝集破壊が低減され、半導体層１の表面の糊残りを防ぐことができる。この場合の糊残りは、半導体１が離れた後の、半導体層１の表面の粘着層の残留をいう。

[0106] フェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）の好ましい含有量は、ポリイミド共重合体（Ａ）中の、全ジアミン残基１００．０モル％に対して

１．０モル～３０．０モル％である。これによって、高温時の弾性率の安定化により半導体素子を安定に保持しながら、さらに架橋剤との架橋させた場合は糊残り抑制効果が向上する。

[0107] フェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）のより好ましい含有量は、ポリイミド共重合体（Ａ）中の、全ジアミン残基１００．０モル％に対して、５．０モル％～２０．０モル％である。ポリイミド共重合体（Ａ）が、ポリイミド共重合体（Ａ）中の、全ジアミン残基１００．０モル％に対して、フェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）を５．０モル％以上含有することで、膜表面の架橋が均一に進むため、糊残りがさらに抑制され、耐薬品性も向上する。また、ポリイミド共重合体（Ａ）が、ポリイミド共重合体（Ａ）中の、全ジアミン残基１００．０モル％に対してジアミン残基（Ａ３）を２０．０モル％以下含有することで、半導体素子を安定して保持できる。

[0108] フェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）の具体例としては、前述のレーザー吸収性仮接着層１の説明で示した式（３）および式（４）中、R^7および$R^9(OH)_2$がビスアミノフェノール誘導体残基を表す場合の具体例として列挙した、ビスアミノフェノール誘導体残基などが挙げられる。

[0109] さらにポリイミド共重合体（Ａ）は、ジアミン残基（Ａ０）およびフェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）以外のジアミン残基を有していてもよい。ジアミン残基（Ａ０）およびフェノール性水酸基を有するジアミン残基（Ａ３）以外のジアミン残基は、ポリイミド共重合体（Ａ）中の、全ジアミン残基１００．０モル％中、０．１モル％以上、４０．０モル％以下で含有することが好ましい。

[0110] ジアミン残基（Ａ０）およびジアミン残基（Ａ３）以外のジアミン残基の具体例としては、ｐ－フェニレンジアミン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、２，２－ビス［４－（４－アミノ

フェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパンなどの残基などが挙げられる。ポリイミド共重合体（Ａ）は、上記のジアミン残基（Ａ０）およびジアミン残基（Ａ３）以外のジアミン残基を１種類のみ含有してもよく、２種以上を含有してもよい。

[0111] ポリイミド共重合体（Ａ）は、酸二無水物残基を含み、好ましくは、芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基を含む。酸二無水物残基としては公知の酸二無水物の残基を含有することができる。芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基の具体例としては、先に記載した、前述のレーザー吸収性仮接着層１の説明で示した式（１）および式（２）中、R^1または$R^3(COOR^5)_2$を構成するテトラカルボン酸残基の例などが挙げられる。ポリイミド共重合体（Ａ）は、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基を１種類のみ含有してもよく、２種以上含有してもよい。

[0112] また、ポリイミド共重合体（Ａ）の耐熱性を損なわない程度に、ポリイミド共重合体（Ａ）は、脂肪族環を持つテトラカルボン酸二無水物の残基を含有することができる。脂肪族環を持つテトラカルボン酸二無水物の残基の具体例としては、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物の残基などが挙げられる。ポリイミド共重合体（Ａ）は、上記テトラカルボン酸二無水物の残基を１種類のみ含有してもよく、２種以上を含有してもよい。

[0113] ポリイミド共重合体（Ａ）の重量平均分子量は、粘着性の観点から、５００～１０００００が好ましい。この重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと略記する場合がある。）法により測定しポリスチレン換算した値である。

[0114] ポリイミド共重合体（Ａ）の分子量の調整は、合成に用いる酸二無水物成分およびジアミン成分を等モルにする、またはいずれかを過剰にすることにより行うことができる。酸二無水物成分またはジアミン成分のどちらかを過剰とし、ポリマー鎖末端を酸成分またはアミン成分などの末端封止剤で封止

することもできる。酸成分の末端封止剤としてはジカルボン酸またはその無水物が好ましく用いられ、アミン成分の末端封止剤としてはモノアミンが好ましく用いられる。このとき、酸成分またはアミン成分の末端封止剤を含めたテトラカルボン酸成分の酸当量とジアミン成分のアミン当量を等モルにすることが好ましい。

[0115] アミン成分の末端封止剤として使用できる、モノアミンは公知のものを用いることができ、その中でも、アニリン、アミノフェノールなどが好ましい。アミン成分の末端封止剤は、これらを２種以上用いてもよい。

[0116] また、酸成分の末端封止剤としては、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物などの酸無水物、３－カルボキシフェノールなどのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、フタル酸、マレイン酸などのジカルボン酸類の一方のカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とＮ－ヒドロキシベンゾトリアゾールとの反応により得られる活性エステル化合物などが好ましい。酸成分の末端封止剤は、これらを２種以上用いてもよい。

[0117] ポリイミド共重合体（Ａ）の酸二無水物成分／ジアミン成分のモル比は、樹脂組成物の粘度が塗工等において使用し易い範囲になるように、適宜調整することができ、１００／１００～１００／９５、あるいは１００／１００～９５／１００の範囲で酸二無水物成分／ジアミン成分のモル比を調整することが一般的である。ポリイミド共重合体（Ａ）の酸二無水物成分／ジアミン成分のモル比を上記範囲外とすると、樹脂の分子量が低下し、形成した膜の機械的強度が低くなり、粘着力にムラがでる傾向にあるので、粘着力が安定する範囲でモル比を調整することが好ましい。

[0118] ポリイミド共重合体（Ａ）は、加熱により閉環しポリイミド共重合体となるポリイミド前駆体であっても、加熱により閉環したポリイミド共重合体であっても、ポリイミド共重合体の一部が加熱により閉環したポリイミド前駆

体であってもよい。

[0119] ポリイミド共重合体（Ａ）を重合する方法には特に制限は無い。例えば、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を重合する時は、酸二無水物とジアミンを、溶媒中、０～１００℃で１～１００時間撹拌してポリアミド酸樹脂溶液を得る。ポリイミド樹脂が溶媒に可溶性となる場合には、ポリアミド酸を重合後、そのまま温度を１２０～３００℃に上げて１～１００時間撹拌し、ポリイミドに変換し、ポリイミド樹脂溶液を得る。この時、トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレンなどを反応溶液中に添加し、イミド化反応で出る水をこれら溶媒と共沸させて除去してもよい。

[0120] 粘着層は、架橋剤を含有してもよい。架橋剤として、多官能アクリル、多官能エポキシ、多官能メチロール化合物、多官能スチレン化合物などが挙げられる。特に好ましい架橋剤として、ダイマー酸変性エポキシ樹脂が挙げられる。ダイマー酸変性エポキシ樹脂とは、ダイマー酸の末端がエポキシ化された構造で、柔軟な骨格を有する。そのため、ポリイミド共重合体（Ａ）に含まれるフェノール性水酸基と架橋反応した場合も、粘着層の柔軟性を落とすことなく、耐薬品性や耐熱性を向上させることができるため好ましい。

[0121] ダイマー酸変性エポキシ樹脂は、不飽和脂肪酸を二量化して得られる二塩基酸にグリシジル基を導入したものである。ダイマー酸変性エポキシ樹脂の例としては、例えばオレイン酸、エライジン酸、オクタデセン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、ミリストレイン酸、リノレン酸、イソオレイン酸、エイコセン酸、ドコセン酸、分岐オクタデセン酸、分岐ヘキサデセン酸、ウンデシレン酸等を挙げることができる。また、リノレン酸のダイマーにグリシジル基を導入したＪＥＲ（登録商標）８７１、ＪＥＲ（登録商標）８７２（三菱ケミカル株式会社製）、ＥＲＩＳＹＳＧＳ－１２０（ＣＶＣ社製）などが挙げられるが、これに限定されない。

[0122] 架橋剤の好ましい添加量は、ポリイミド共重合体（Ａ）１００質量部に対して、０．１～２０質量部である。０．１質量部以上であることで、粘着層への耐薬品性を付与することができる。２０質量部以下であることで、粘着

層の粘着性および柔軟性を適切に保つことができ、後述の積層体３および４の状態で、半導体層１を安定して保持できる。

[0123] 粘着層は、ポリイミド共重合体（Ａ）と架橋剤の硬化を促進するため、必要に応じて硬化促進剤を含有してもよい。

[0124] 硬化促進剤としては、イミダゾール類、第３級アミン類またはその塩、有機ボロン塩化合物などが挙げられ、なかでもイミダゾール類が好ましい。イミダゾール類の具体例としては、イミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－１Ｈ－イミダゾール、２，４－ジアミノ－６－［２′－エチル－４－メチルイミダゾリル－（１′）］－エチル－ｓ－トリアジン、２－メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物などが挙げられる。また、好ましいイミダゾール類の市販品として、キュアゾール（登録商標）２Ｅ４ＭＺ、キュアゾール（登録商標）２Ｅ４ＭＺ－ＣＮ（四国化成工業株式会社製）などが挙げられる。

[0125] 硬化促進剤の好ましい添加量は、ポリイミド共重合体（Ａ）１００質量部に対して、０．１～５．０質量部である。硬化促進剤のさらに好ましい含有量は、ポリイミド共重合体（Ａ）１００質量部に対して、０．３～１．０質量部である。硬化促進剤の添加量がこの範囲にあることによって、十分な架橋促進効果が得られ、粘着層の安定性が向上する。

[0126] また粘着層は、イミド化促進剤を含有していてもよい。ポリイミド共重合体（Ａ）がポリアミド酸樹脂の場合、イミド化促進剤により、低温、短時間の加熱でポリイミド樹脂に変換することができる。ポリアミド酸樹脂がポリイミド樹脂に変換されることで耐熱性が向上する。

[0127] イミド化促進剤の具体例としては、ピリジン、β－ピコリン、キノリン、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、トリエチルアミン、ｍ－ヒドロキシ安息香酸、４－ヒドロキシフェニルプロピオン酸、ｐ－フェノールスルホン酸、ｐ－アミノフェノール、ｐ－アミノ安息香酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0128] イミド化促進剤の含有量は、ポリイミド共重合体（Ａ）１００質量部に対して３質量部以上１０質量部以下が好ましい。イミド化促進剤の含有量がこの範囲であれば、より低温の熱処理でもイミド化を完結させることができ、また熱処理後にイミド化促進剤が粘着層中に残留する量を極小化でき、揮発分の発生を抑制できる。イミド化促進剤は上記ポリイミド共重合体（Ａ）の重合時に添加してもよく、重合後に添加してもよい。

[0129] 粘着層は、紫外線吸収剤や色素を含有してもよい。これにより、後述する、基板剥離工程（ＶＩ）でレーザーを用いた基板の剥離が可能となる。粘着層に用いられる、紫外線吸収剤や色素の好ましい例は、前述のレーザー吸収性仮接着層１の説明と同様である。

[0130] 支持基板２上に形成される粘着層の厚みは、１．０～３０μｍが好ましい。粘着層の厚みが１．０μｍ以上であることで、後述するレーザー照射による半導体層１の転写工程において、転写した半導体層１を粘着層に積層させることができる。また粘着層の厚みが３０μｍ以下であることで、粘着層の面内均一性のムラが低減され、半導体素子を均一に保持させることができる。粘着層の厚みのより好ましい範囲は、２．５～１０μｍである。粘着層の厚みが２．５μｍ以上であることで、半導体層１のレーザー転写の工程において、位置精度よく半導体層１を粘着層に積層できる。また粘着層の厚みが１０μｍ以下であることで、後述する直接接合の工程において、粘着層のはみだしによる接合不良や粘着層の流動による半導体層１の位置ずれを減らすことができる。

[0131] 粘着層の厚みは、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計、レーザー顕微鏡などで測定することができる。

[0132] 支持基板２と粘着層の間には、前述のレーザー吸収層２を有していてもよい。このとき、例えば、図２Ｂに示されるように、積層体２（符号２００）は、支持基板２（符号２１）上に、レーザー吸収層２（符号２３）及び粘着層（符号２２）がこの順に積層されたものである。これにより後述する、工程（ＶＩ）での基板剥離工程において、レーザーを用いた剥離方法が適用で

きる。レーザー吸収層２の詳細な説明は前述のレーザー吸収層１における説明と同様である。

[0133] 支持基板２上へ粘着層を形成する方法としては、粘着層が含有しうる上記成分を溶媒に溶解させたワニスを支持基板２へ塗布する方法が挙げられる。塗布後、加熱硬化してもよい。

[0134] ［積層体２の製造方法］

次に積層体２の製造方法について詳細に説明する。

上記積層体２は、支持基板２の上に、粘着層を形成することで製造できる。

[0135] 積層体２の作製方法の一例を説明する。

支持基板２上に、粘着層が含有しうる上記成分を溶媒に溶解させたワニスを塗布し、加熱硬化することで粘着層を形成できる。粘着層を塗布法で作製する場合は、任意の塗布方法を選択することができ、スピンナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スリットダイコーティングなどの方法が挙げられる。塗布後の粘着層は、ホットプレート、乾燥オーブン、赤外線などを使用し、５０℃～１５０℃の範囲で１分間～数１０分乾燥させることが好ましい。さらにその後、必要に応じて、１００℃～５００℃の範囲で数分から数時間加熱硬化させる。この時の粘着層の厚みは１．０μｍ～３０μｍが好ましい。厚みは、走査型電子顕微鏡や光学式膜厚計、段差計などで測定することができる。

[0136] また、支持基板２と粘着層の間に、レーザー吸収層２を有する場合は、支持基板２の上にレーザー吸収層２を形成し、その上にさらに粘着層を形成することで作成できる。

[0137] ［積層体３の製造方法］

次に、例えば図３Ａに示されるように、本発明の一態様である、支持基板２（符号２１）上に、粘着層（符号２２）、半導体層１（符号１４）、および保護層１（符号１３）がこの順に積層された積層体３（符号３００）について、説明する。

[0138] 積層体３は、支持基板２、粘着層、半導体層１、及び保護層１がこの順に積層され、粘着層がパターン化された形状を有する積層体であることが好ましい。

[0139] 積層体３の製造方法の１例について説明するが、この例に限定されない。

例えば、図３Ａに示すように、

レーザー透過性基板１（符号１１）上に、レーザー吸収性仮接着層１（符号１２）、保護層１（符号１３）、および半導体層１（符号１４）、が、この順に積層された積層体１（符号１００）と、

支持基板２（符号２１）上に粘着層（符号２２）が積層された積層体２（符号２００）とを用いて、

上記積層体１（符号１００）の、上記半導体層１（符号１４）側の表面と、上記積層体２（符号２００）の、上記粘着層（符号２２）側の表面とを対向させる工程（ｉ）と、

上記積層体１（符号１００）の、上記半導体層１（符号１４）側の表面とは反対の表面側から、上記レーザー透過性基板１（符号１１）を透過させながら、上記レーザー吸収性仮接着層１（符号１２）にレーザー照射（符号１５）して、上記保護層１（符号１３）と上記半導体層１（符号１４）とが積層した構造体１を上記積層体２（符号２００）へ転写して、積層体３（符号３００）を形成する工程（ｉｉ）とを、

この順で行うことで、支持基板２（符号２１）、粘着層（符号２２）、半導体層１（符号１４）、および保護層１（符号１３）がこの順に積層された積層体３（符号３００）が得られる。

[0140] 工程（ｉ）では、前述の方法で作製した積層体１と積層体２を、積層体１の半導体層１側の表面と、積層体２の粘着層側の表面を対向させ、積層体１と積層体２が平行になるように固定することが好ましい。転写時の半導体層１の自重による位置ずれを防ぐため、対向させた積層体１と積層体２は、積層体１が上になるように配置することが好ましい。積層体１と積層体２は一定の間隔をもって配置され、積層体１の半導体層１と、積層体２の粘着層の

間隔は、半導体層１の大きさや厚みによって選択することができ、０μｍから１００μｍの範囲が好ましい。

[0141] 半導体層１の厚みが１０μｍ以下の薄膜である場合、レーザー照射時に発生するわずかな衝撃でも薄膜の半導体層１が破損する恐れがある。そのため、レーザー吸収性仮接着層１は、レーザー吸収層１と、仮接着層２を含む２層以上の構造とすることが好ましい。

[0142] また、転写位置合わせのために、レーザー透過性基板１および支持基板２は、アライメントマークを付けていてもよい。

[0143] 次に、工程（ＩＩ）について説明する。

前述の工程（Ｉ）で配置した、積層体１と積層体２において、積層体１の、半導体層１側の表面とは反対の表面側から、レーザー透過性基板１を透過させながら、レーザーをレーザー吸収性仮接着層１に照射する。

[0144] 工程（ＩＩ）で製造される積層体３は、保護層１、半導体層１、粘着層、及び支持基板２以外の層を含んでいてもよい。特に、工程（ＩＩ）において、保護層１および薄膜の半導体層１とが積層した構造体１を転写する時に、例えば図３Ｂに示すように、少なくともレーザー吸収性仮接着層１（符号１２）と、保護層１（符号１３）及び半導体層１（符号１４）とを一体化して、同時に転写し、支持基板２（符号２１）上に、粘着層（符号２２）、半導体層１（符号１４）、保護層１（符号１３）及びレーザー吸収性仮接着層１（符号１２）がこの順に積層された積層体４（符号６００）を形成することが、薄膜の半導体層１（符号１４）を破損なく転写させることができるため、好ましい。

[0145] レーザーの種類は、ＹＡＧレーザー、ＹＶＯ４レーザー、ファイバーレーザー、半導体レーザーといった固体レーザー、炭酸レーザー、エキシマレーザー、アルゴンレーザーといったガスレーザーなどが挙げられ、使用する波長によって選択することができる。照射するレーザーのビーム形状は限定されず、またレーザースポットサイズは半導体層１の大きさより小さくても構わない。ただし、転写する半導体層１に隣接する半導体層１にレーザーが当

たらない大きさとすることが好ましい。レーザーは任意のエネルギー量で選択できる。レーザーのエネルギー量は、レーザーのエネルギー量の安定性の観点から、１ｍＪ／ｃｍ^{2}以上が好ましく、半導体層１へのダメージを防止し、処理時間を短くする観点から１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下が好ましい。より好ましくは、レーザーのエネルギー量は、１０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下である。

[0146] 本発明の一態様の積層体１を用いることで、低いレーザー照射エネルギーでも転写が可能であり、さらに、レーザーの照射エネルギー量を変えた場合も、位置精度の影響が少なくできる。

[0147] また、工程（ＩＩ）において、保護層１および半導体層１とが積層した構造体を積層体２へ転写する際、積層体２を加熱してもよい。積層体２を加熱することで、転写後の半導体層１の粘着層への保持性が向上する。積層体２を加熱する場合は、熱による積層体２の反りを防ぎ、位置精度よく転写できることから、加熱温度は１００℃以下であることが好ましい。

[0148] 工程（ＩＩ）における、保護層１および半導体層１とが積層した構造体の積層体２への転写は、作製する半導体装置における半導体層１の実際の実装箇所に合わせて位置を調整しながら行うことが好ましい。

例えば、Ｓｉフォトニクス向けのデバイスを作製する場合は、光回路基板の導波路サイズおよび配置に合わせて、半導体層１のピッチをずらしながら積層体２へ転写を行う。次に、半導体層１を転写した積層体３と光回路基板を向かい合わせて、半導体層１を回路基板へ圧着、転写することで、半導体層１を実装した光回路基板を作製することができる。

[0149] 工程（ＩＩ）において、図８Ａに示すように、レーザー吸収性仮接着層１（符号１２）と、保護層１（符号１３）と半導体層１（符号１４）とが積層した構造体２が、積層体２（符号２００）に転写された、支持基板２（符号２１）上に、粘着層（符号２２）、半導体層１（符号１４）、保護層１（符号１３）及びレーザー吸収性仮接着層１（符号１２）がこの順に積層された積層体４（符号６００）を形成する場合、その後、積層体４（符号６００）

からレーザー吸収性仮接着層１（符号１２）を除去する（図８Ｂ）。レーザー吸収性仮接着層１の除去は、溶剤や剥離液などのウエット洗浄で実施してもよいし、ドライエッチングで除去してもよい。この際に、後述する粘着層の一部を除去してパターン化する工程（ＩＩＩ’）も一括して行うことが、工程を簡便にできるため好ましい。

[0150] 本発明の一態様の積層体３の製造方法は、上記積層体３を形成する工程（ＩＩ）で得られた積層体３の粘着層の一部を除去し、上記粘着層をパターン化する工程（ＩＩＩ）を有することが好ましい。

[0151] 積層体３は、粘着層の一部が除去され、粘着層がパターン化された形状を有することが好ましい。ここでいうパターン化は、図９Ａに示すように、粘着層（符号２２）について、半導体層１（符号１４）と支持基板２（符号２１）の間に存在する粘着層（符号２４）の膜厚と、支持基板２上（符号２１）の半導体層１（符号１４）を有しない部分における粘着層（符号２５）の膜厚に差があればよい。この際、半導体層１（符号１４）と支持基板２（符号２１）の間に存在する粘着層（符号２４）と、支持基板２（符号２１）上の半導体層１（符号１４）を有しない部分における粘着層（符号２５）の膜厚差は、少なくとも０．５μｍ以上以上あることが好ましい。特に、図９Ｂに示すように、積層体３（符号３００）において、粘着層としては、半導体層１（符号１４）と支持基板２（符号２１）の間に存在する粘着層（符号２４）のみを有することが好ましい。すなわち、積層体３において、半導体層１と支持基板２の間の部分以外の粘着層は除去されていることが好ましい。粘着層の除去と同時またはその後に、積層体３から保護層１を除去し、半導体層１の表面を露出することが好ましい。次工程以降の工程（Ｖ）及び（ＶＩ）において、積層体３と回路基板との接合や、粘着層付き支持基板２の除去を容易にするためである。

なお、積層体４の粘着層の一部を除去し、粘着層をパターン化する工程を工程（ＩＩＩ’）ともいう。

[0152] 本発明の一態様の積層体３の製造方法は、積層体３の粘着層の一部を除去

し、上記粘着層をパターン化する工程（ＩＩＩ）において、積層体３の半導体層１または保護層１をマスクとして、積層体３の粘着層のドライエッチングもしくはウエットエッチングを行う工程（ＩＩＩ－Ａ）を有することが好ましい。なお、本発明の一態様の積層体３の製造方法は、積層体３が積層体４であるときには、積層体４の半導体層１、保護層１またはレーザー吸収性仮接着層１をマスクとして、積層体４の粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（ＩＩＩ’－Ａ）を有することが好ましい。

ドライエッチングおよびウエットエッチングは、粘着層が除去できる条件であれば、その他の制限はない。ドライエッチングにおいては、半導体層１へのダメージを抑制するため、保護層１が半導体層１上に残存している状態でドライエッチングを行うことが好ましい。

[0153] ドライエッチングに用いるガス種としては、保護層１とドライエッチングレートの選択比があることが好ましい。例えば、ＣＦ系もしくはＳＦ系のフッ素系ガス、または酸素が好ましく、より好ましくは、高選択比で高いドライエッチングレートが得られることから、フッ素系ガス、特にCF_4またはCHF_3の少なくとも１つと酸素の混合が、好ましい。フッ素系ガスと酸素の比率として、ガス全体において、酸素濃度（体積%）が好ましくは５～９８%、より好ましくは、５０～９５%、さらに好ましくは７５～９０%である。酸素濃度が５体積%未満であると、保護層１の有機樹脂系成分のエッチングレートが十分でない可能性があり、９８体積%より多いと、無機系成分（特にシリコン、シロキサン、シリコーン系組成物）のエッチングレートが十分でない可能性がある。

[0154] ウエットエッチングに用いる薬液としては、粘着層を溶解し、かつ、半導体層１にダメージを与えない薬液であれば特に制限されない。具体的には、粘着層を成膜する際に粘着層の樹脂成分の溶媒として使用する溶媒や、レジスト剥離液などが挙げられる。この際、積層体３がレーザー吸収性仮接着層１やフォトレジストを有する構造の場合は、これらを同時に除去しても構わない。

[0155] 本発明の一態様の積層体の製造方法は、積層体３の保護層１を除去する工程（ＩＶ）を有することが好ましい。上述の通り、工程（ＩＩＩ－Ａ）においてドライエッチングもしくはウエットエッチングで粘着層を除去した後で、半導体層１上の保護層１を除去することが、次工程での半導体層１の直接接合工程を進めるために好ましい。ここで、積層体３がフォトレジストを有する場合は、保護層１とあわせてフォトレジストを除去することが好ましい。なお、本発明の一態様の積層体の製造方法は、積層体３が積層体４であるときは、積層体４からレーザー吸収性仮接着層１および前記保護層１を除去する工程を有することが好ましく、この工程は工程（ＩＶ’）ともいう。

レーザー吸収性仮接着層１やフォトレジストは、工程（ＩＩＩ－Ａ）の粘着層のドライエッチングもしくはウエットエッチング時に一括で除去することが可能である。また、フォトレジスト向けのレジスト剥離液を用いることでフォトレジストを剥離することができる。保護層１は、保護層１が溶解するエッチャント液で除去することができる。エッチャント液としては、フッ化水素酸、リン酸などが挙げられる。

[0156] ［半導体装置の製造方法］

本発明の一態様である半導体装置の製造方法においては、例えば、図５に示すように、上記工程（ＩＶ）で得られた、積層体３から保護層１を除去した、支持基板２（符号２１）上に、粘着層（符号２２）と半導体層１（符号１４）がこの順に積層した積層体の、上記半導体層１（符号１４）側の表面と、回路基板（符号４１）の回路が形成された表面を対向させ、熱圧着によって上記積層体の半導体層１（符号１４）と回路基板（符号４１）を接合する工程（Ｖ）を含むことにより、半導体装置（符号４００）を製造する。上記半導体装置の製造方法は、上記積層体の半導体層１と回路基板を接合した構造体から、上記粘着層（符号２２）付き支持基板２（符号２１）を除去する工程（ＶＩ）を、上記工程（Ｖ）の後に含むことが好ましい。

[0157] 前述のように、工程（ＩＩＩ）で積層体３において粘着層をパターン化し、かつ、工程（ＩＶ）で保護層１を除去した状態にすることで、工程（Ｖ）

では、半導体層１の回路基板への熱圧着による接合性を良好にするとともに、工程（ＶＩ）において、粘着層と半導体層１の剥離性を向上させることができる。すなわち、工程（ＩＩＩ）で積層体３から半導体層１の直下の粘着層以外の粘着層の膜厚を薄くする、もしくは完全に除去することで、工程（Ｖ）において熱圧着による接合時に半導体層１のみを、対向する回路基板に接触し、接合しうる。このようにして、積層体３において粘着層をパターン化し、保護層を除去した積層体の概略断面図は、例えば図４Ａおよび図４Ｂに示されるように、支持基板２（符号２１）の上にパターン化された粘着層（符号２２）および半導体層１（１４）を有する。

[0158] 工程（Ｖ）の後、次の工程（ＶＩ）で、粘着層付き支持基板２を半導体層１から剥離させ、除去する。除去前に、粘着層を溶剤に浸漬し、膨潤もしくは溶解させることで、粘着層付き支持基板２を半導体層１から剥離して除去することが容易になる。この溶剤浸漬による粘着層の膨潤もしくは溶解を加速させるためにも、工程（ＩＩＩ）における粘着層のパターン化を行うことが好ましい。粘着層のパターン化により、粘着層が除去された空間に溶剤が容易に侵入し、粘着層の膨潤が容易に進むためである。

[0159] また、粘着層がレーザー吸収性を有する場合、図１０Ａに示すように、支持基板２（符号２１）側からレーザー照射（符号１５）を行い、支持基板２（符号２１）を半導体層１（符号１４）から剥離させてもよい（図１０Ｂ）。この場合も、（ＩＩＩ）における粘着層のパターン化を行うことで、支持基板２の全面にレーザーを照射することなく、半導体層１の部分だけにレーザーを照射することで支持基板２を剥離することができる。支持基板２除去後、粘着層を除去することで、回路基板（符号４１）に半導体層１（符号１４）を接合した半導体装置（符号４００）を得ることができる（図８Ｃ）。粘着層がレーザー吸収性を有するのではなく、支持基板２と粘着層の間にレーザー吸収層２を有する場合も同様に、支持基板２側からレーザーを照射し、粘着層付き支持基板２を半導体層１から剥離させることができる。この場合、支持基板２の除去後、レーザー吸収層２は粘着層とともに除去する。

[0160] 上述のように、熱圧着によって半導体層１を回路基板に接合して半導体装置を作製することができる。回路基板は、非特許文献１～３（Alexander W. Fang et al., Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser, OPTICS EXPRESS, 2006, Vol.14, No.20, p9203; Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803; LUO et al., Wafer-scale die s-transfer bonding technology for hybrid III/V-on-silicon photonic integrated circuit, IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, 2016, Vol.22, No.6, 8200612）で示すように、光導波路が形成されたＳＯＩウエハでもよいし、放熱性を重視するためにＳｉ、Ｃｕ、ＡＩなどの基板であってもよい。非特許文献１、２（Alexander W. Fang et al., Electrically pumped hybrid AlGaInAs-silicon evanescent laser, OPTICS EXPRESS, 2006, Vol.14, No.20, p9203; Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803）で示すように、半導体層１を転写後に、複数の半導体層１を回路基板上で一括加工することができる。

[0161] 半導体層１付き回路基板は、半導体装置として好適に使用できる。半導体装置としては、半導体通信素子、画像撮像素子、増幅器素子等に好適に使用される。これらは、データセンター、マシーンラーニング等の高速通信・高速処理や、距離センサー（Ｌｉｄａｒ）、ヘルスケア（スマートウォッチ搭載ヘルスモニター）、ガス検知向けのセンサー用途などのシリコンフォトニクス技術を適用したシリコンフォトニクス半導体装置に好適である。

[0162] 上述の半導体装置において、工程（Ｖ）で半導体層１と回路基板を接合後、工程（ＶＩ）後に残留した粘着層を除去することが好ましいが、除去しなくても構わない。上述の粘着層は絶縁性のため、半導体装置に残留した場合は回路基板のショートを防ぐことができる。粘着層を除去する場合は、溶媒で粘着層を溶解して除去、もしくは、ドライエッチングすることができる。

[0163] 本発明の一態様の積層体を用いて熱圧着による転写を行う場合は、高い位

置精度で転写できるため、最終的に実装する基板の回路からのずれがなく半導体層１を転写でき、位置ずれに起因する実装不良を低減することができる。

[0164] 上記半導体装置の製造方法を用い、シリコン基板上に発光素子や受光器、光変調器といった素子を実装、集積することでシリコンフォトニクス半導体装置が製造できる。また、本発明の一態様は、レーザー転写法を用いた化合物半導体チップの移送を行って製造したシリコンフォトニクス半導体装置、および、その製造方法に関する。

[0165] 以上説明したように、本明細書には以下の事項が開示されている。

［１］ レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１、がこの順に積層された積層体。

［２］ 前記半導体層１が化合物半導体である、上記［１］に記載の積層体。

［３］ 前記化合物半導体が、ＡｌＧａＩｎＡｓ、ＩｎＧａＡｓ、ＩｎＰ、ＩｎＧａＡｓＰ、ＡｌＡｓ、ＩｎＡｓ、ＧａＡｓ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＧａＮ、ＩｎＮまたはＳｉＣである、上記［２］に記載の積層体。

［４］ 前記保護層１が、酸化膜および窒化膜の少なくとも一方である、上記［１］～［３］のいずれか１に記載の積層体。

［５］ 前記保護層１がSiO_2を含む、上記［４］に記載の積層体。

［６］ レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１が、この順に積層された積層体１と、

支持基板２上に粘着層が積層された積層体２とを用いて、

前記積層体１の、前記半導体層１側の表面と、前記積層体２の、前記粘着層側の表面とを対向させる工程（Ｉ）と、

前記積層体１の、前記半導体層１側の表面とは反対の表面側から、前記レーザー透過性基板１を透過させながら、レーザーを前記レーザー吸収性仮接着層１に照射して、前記保護層１と前記半導体層１とが積層した構造体を前記積層体２へ転写して、前記支持基板２上に、前記粘着層、前記半導体層１

及び前記保護層１がこの順に積層された積層体３を形成する工程（ＩＩ）とを、

この順で有する、積層体の製造方法。

［７］　前記工程（ＩＩ）において、

前記構造体１が、前記レーザー吸収性仮接着層１と前記保護層１と前記半導体層１が積層した構造体２であり、

前記積層体３が、前記支持基板２上に、前記粘着層、前記半導体層１、前記保護層１及び前記レーザー吸収性仮接着層１がこの順に積層された積層体４である、

上記［６］に記載の積層体の製造方法。

［８］　さらに、前記積層体３の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（ＩＩＩ）を有する、上記［６］又は［７］に記載の積層体の製造方法。

［９］　さらに、前記積層体４の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（ＩＩＩ’）を有する、上記［７］又は［８］に記載の積層体の製造方法。

［１０］　前記工程（ＩＩＩ）において、前記積層体３の前記半導体層１または前記保護層１をマスクとして、前記積層体３または前記積層体４の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（ＩＩＩ－Ａ）を有する、上記［８］に記載の積層体の製造方法。

［１１］　前記工程（ＩＩＩ’）において、前記積層体４の前記半導体層１、前記保護層１または前記レーザー吸収性仮接着層１をマスクとして、前記積層体４の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（ＩＩＩ’－Ａ）を有する、上記［９］に記載の積層体の製造方法。

［１２］　前記積層体３から前記保護層１を除去する工程（ＩＶ）をさらに有する、上記［６］～［１１］のいずれか１に記載の積層体の製造方法。

［１３］　前記積層体４から前記レーザー吸収性仮接着層１および前記前記保護層１を除去する工程（ＩＶ’）をさらに有する、上記［７］～［１２］

のいずれか１に記載の積層体の製造方法。

［１４］　上記［１２］又は［１３］に記載の積層体の製造方法により得られた前記積層体の、前記半導体層１側の表面と、回路基板の回路が形成された表面を対向させ、熱圧着によって前記積層体の前記半導体層１と前記回路基板を接合する工程（Ｖ）を含む、

半導体装置の製造方法。

［１５］　前記積層体の前記半導体層１と前記回路基板を接合した構造体から、粘着層付き支持基板２を除去する工程（ＶＩ）を、前記工程（Ｖ）の後に含む、上記［１４］に記載の半導体装置の製造方法。

［１６］　前記半導体装置はシリコンフォトニクス半導体装置である、上記［１４］又は［１５］に記載の半導体装置の製造方法。

［１７］　支持基板２、粘着層、半導体層１、及び保護層１がこの順に積層され、

前記粘着層がパターン化された形状を有する積層体。

実施例

[0166]　以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0167]　（１）積層体１における、積層体αおよび積層体βの作製

厚み０．５ｍｍのアライメントマーク付きの４インチ石英基板に、後述の方法で作製したワニスａを、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレートで１２０℃、３分間プリベークし、さらに続けて２２５℃５分間で加熱硬化させ、石英基板（レーザー透過性基板１）上にレーザー吸収性仮接着層１が積層した積層体α－１を作製した。

また、別の石英基板に、後述の方法で作製したワニスｂを、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレートで１２０℃、３分間プリベーク、２５０℃で３０分間加熱硬化させ、石英基板上にレーザー吸収層１を積層させた。さらに後述の方法で作製したワニスｃをレーザー吸収層１の上にスピンナーで塗布し、ホットプレートで１２０℃、３分プリベークし、さらに続けて２２５

℃で５分間加熱硬化させ、石英基板（レーザー透過性基板１）上にレーザー吸収層１と仮接着層２がこの順に積層された積層体β－１を作製した。

[0168] 積層体α－１のレーザー吸収性仮接着層１、積層体β－１のレーザー吸収層１および仮接着層２の膜厚は、各積層体を割断し、断面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテク製、Ｓ－４８００）で観察することで測定した。

さらに積層体α－１においてワニスの種類、膜厚を変えた積層体α－２～α－６、および、積層体β－１においてワニスの種類、膜厚を変えた積層体β－２～β－１１をそれぞれ作成した。各組成および、膜厚の測定結果について、表１および表２にまとめた。

[0169] [表1]

	基板	ワニス名	膜厚（μm）	膜厚１μm当たりのレーザー吸収性仮接着層１の吸光度		
				248nm	266nm	355nm
積層体α-1	石英	ワニスa	5	2.4	3.9	0.6
積層体α-2	石英	ワニスｆ	0.8	2.2	2.8	0.6
積層体α-3	石英	ワニスｆ	2.5	2.2	2.8	0.6
積層体α-4	石英	ワニスｆ	5	2.2	2.8	0.6
積層体α-5	石英	ワニスｆ	11	2.2	2.8	0.6
積層体α-6	石英	ワニスｆ	16	2.2	2.8	0.6

[0170]

[表2]

	基板	レーザー吸収性仮接着層１				膜厚１μｍ当たりのレーザー吸収層１の吸光度		
		レーザー吸収層１		仮接着層２				
		ワニス	膜厚(μｍ)	ワニス	膜厚(μｍ)	248nm	266nm	355nm
積層体β-１	石英	ワニスb	3	ワニスｃ	2	4.5	4.8	1.9
積層体β-２	石英	ワニスb	2	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-３	石英	ワニスb	2	ワニスg	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-４	石英	ワニスb	2	ワニスe	0.08	4.5	4.8	1.9
積層体β-５	石英	ワニスb	2	ワニスe	0.25	4.5	4.8	1.9
積層体β-６	石英	ワニスb	2	ワニスe	5.5	4.5	4.8	1.9
積層体β-７	石英	ワニスb	2	ワニスe	11	4.5	4.8	1.9
積層体β-８	石英	ワニスb	0.05	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-９	石英	ワニスb	0.25	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-１０	石英	ワニスb	3.5	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9
積層体β-１１	石英	ワニスb	6	ワニスe	3	4.5	4.8	1.9

[0171] （２）－１　Ｔｅｔｈｅｒ構造を有する積層体０からの積層体１の作製

別途、非特許文献２（Jing Zhang et al., III-V-on-Si photonic integrated circuits realized using micro-transfer-printing, APL Photon., 2019, 4, 110803）記載などの公知技術の通り、ＩｎＰ基板上に、犠牲層、および、犠牲層の上に半導体層１として、ＩｎＧａＡｓＰのエピタキシャル成長結晶膜（厚み：０．５μｍ、多重量子井戸（ＭＱＷ（＝Ｍｕｌｔｉｐｌｅ　Ｑｕａｎｔｕｍ　Ｗｅｌｌ構造））（以降、ＭＱＷともいう）を形成した。その上に保護層１として、ＣＶＤ技術を用いてSiO_2膜を０．３μｍ形成後、SiO_2付ＭＱＷを小片に分離（サイズ：５０μｍ×４００μｍ）した。該小片間の距離は２００μｍとした。その後、小片を覆うようにフォトレジストを形成し、犠牲層を除去することで、フォトレジストがＴｅｔｈｅｒとしてＩｎＰ基板とエピタキシャル成長結晶膜をつなげたブリッジ構造を有する積層体０－１を形成した。すなわち、上述のブリッジ構造体は、図７Ａに例示するように、ＩｎＰ基板、すなわち半導体ウエハ（符号５１）の上に、犠牲層が存在していた空間、すなわち中空（符号５５）があり、その上に積層した半導体層１（符号１４）（エピタキシャル成長結晶膜）および保護層

１（符号１３）がフォトレジスト層（符号５４）によって側面から支えられた構造をしており、半導体層１（符号１４）および保護層１（符号１３）からなる小片は上面及び側面をフォトレジスト層（符号５４）に覆われている。この時、ＭＱＷ層の上面のフォトレジストの厚みは２μｍであった。その後、ブリッジ構造体をＩｎＰ基板ごと割断し、SiO_2付きＭＱＷの小片がＩｎＰ基板上に１００個搭載された積層体０－１を作成した。

[0172] 積層体０－１の作製において、ＭＱＷの厚みを２．０μｍとし、SiO_2層を形成せずにフォトレジスト層を形成後してＴｅｔｈｅｒ構造を形成した。その後、ＭＱＷの上面のフォトレジストをドライエッチングにて除去し、フォトレジスト層が犠牲層と半導体層１（ＭＱＷ）の側面にのみ形成され、ＭＱＷ上にフォトレジストが残らないようにした。その後、犠牲層を除去して基板を割断しＩｎＰ基板上のＭＱＷの小片数を１００個とした。これにより、ＭＱＷの上面に保護層１を有さない積層体０－３を作成した。

[0173] 積層体０－１の作製において、無機系の保護層１（SiO_2）を作成しなかったこと以外は、積層体０－１と同様の方法で、保護層１としてフォトレジスト２μｍのみを有する積層体０－４を作成した。

[0174] 積層体０－１の作製において、SiO_2層の代わりに０．０８μｍのＳｉＮ層を作成した。続いて、フォトレジスト層を作成後に、ＳｉＮ層の上のフォトレジスト層をドライエッチングにて除去し、フォトレジスト層が絶縁層と半導体層１（ＭＱＷ）および保護層１（ＳｉＮ）の側面にのみ形成し、ＳｉＮ上にフォトレジストが残らないようにした。その後、犠牲層を除去して基板を割断し、ＩｎＰ基板上にＳｉＮ付きのＭＱＷの小片数を１００個とした。ＭＱＷの上面に保護層１としてＳｉＮを０．０８μｍ有する積層体０－５を作成した。

[0175] 積層体０－５の作製において、保護層１の種類と厚みを下記表３にしたがって変更し、積層体０－６～０－８を作成した。作製した積層体０の各構成について、表３にまとめた。

[0176]

[表3]

積層体０ 種類	構造	基板	半導体層１	保護層１	
		種類	種類 厚み(μｍ)	種類 厚み(μｍ)	
積層体０－１	ブリッジ構造	InP	ＩｎＧａＡｓＰ ０．５	フォトレジスト ２．０	SiO_2 ０．３
積層体０’－２	積層構造	ダイシング テープ	ＧａＡｓおよびＡｌＧａＳ 合計０．５	—	SiO_2 ０．１
積層体０－３	ブリッジ構造	InP	ＩｎＧａＡｓＰ ２．０	—	—
積層体０－４	ブリッジ構造	InP	ＩｎＧａＡｓＰ ０．５	フォトレジスト ２．０	–
積層体０－５	ブリッジ構造	InP	ＩｎＧａＡｓＰ ０．５	—	ＳｉＮ ０．０８
積層体０－６	ブリッジ構造	InP	ＩｎＧａＡｓＰ ０．５	—	ＳｉＮ ０．１５
積層体０－７	ブリッジ構造	InP	ＩｎＧａＡｓＰ ０．５	—	ＳｉＮ ０．３５
積層体０－８	ブリッジ構造	InP	ＩｎＧａＡｓＰ ０．５	—	ＳｉＯ２ ０．４

[0177] 前述の積層体β－１の仮接着層２側に、積層体０－１の保護層１上のフォトレジスト側を対向させた状態で積層体０－１を重ね、次に、真空ラミネーターで圧着、仮接着した。その後、積層体０－１におけるＩｎＰ基板を剥離し、石英基板、レーザー吸収層１、仮接着層２、フォトレジスト、保護層１（SiO_2）、および半導体層１（ＭＱＷ）の順に積層した積層体１－１を作製した。積層体１－１上のＭＱＷを光学顕微鏡で観察し、仮接着層２上に積層できた半導体層１（ＭＱＷ）の小片の個数および、各チップの割れの有無を確認した。すなわち、半導体層１（ＭＱＷ）の小片の個数は、４インチ石英基板上の個数である。

[0178] さらに、積層体０－１、積層体０－３～０－６、および、前述の積層体α－１～α－６、およびβ－１～β－１１のそれぞれの組み合わせにおいて、同様の方法で半導体層１を仮接着し、積層体１－３～１－２５を作成した。各積層体の組み合わせおよび、半導体層１の仮接着結果について、表４及び５にまとめた。

[0179]

[表4]

積層体１種類	積層体αおよびβ種類	積層体０種類	積層体αもしくはβへの半導体層１の積層結果		レーザー吸収性仮接着層１、もしくは仮接着層２と、フォトレジスト又は保護層１との界面の接着強度（N/cm）
			積層できた半導体層１の個数	左記において半導体層１を割れ、欠けなく積層できた個数	
積層体１－１	積層体β－１	積層体０－１	98	98	0.12
積層体１－２	積層体α－１	積層体０’－２	95	98	0.14
積層体１－３	積層体α-１	積層体０－１	98	96	0.14
積層体１－４	積層体α-２	積層体０－１	80	65	0.01
積層体１－５	積層体α-３	積層体０－１	87	80	0.08
積層体１－６	積層体α-４	積層体０－１	99	98	0.1
積層体１－７	積層体α-５	積層体０－１	99	97	0.13
積層体１－８	積層体α-６	積層体０－１	100	98	0.22
積層体１－９	積層体β－２	積層体０－１	97	94	0.07
積層体１－１０	積層体β－３	積層体０－１	99	96	0.1
積層体１－１１	積層体β－４	積層体０－１	73	53	0.02
積層体１－１２	積層体β－５	積層体０－１	85	73	0.03

[0180]

[表5]

積層体１種類	積層体αおよびβ種類	積層体０種類	積層体αもしくはβへの半導体層１の積層結果		レーザー吸収性仮接着層１、もしくは仮接着層２と、フォトレジスト又は保護層１との界面の接着強度（Ｎ/ｃｍ）
			積層できた半導体層１の個数	左記において半導体層１を割れ、欠けなく積層できた個数	
積層体１－１３	積層体β－６	積層体０－１	97	95	0.07
積層体１－１４	積層体β－７	積層体０－１	96	93	0.11
積層体１－１５	積層体β－８	積層体０－１	97	94	0.07
積層体１－１６	積層体β－９	積層体０－１	97	94	0.07
積層体１－１７	積層体β－１０	積層体０－１	97	94	0.07
積層体１－１８	積層体β－１１	積層体０－１	97	94	0.07
積層体１－１９	積層体β－２	積層体０－３	94	19	0.12
積層体１－２０	積層体β－２	積層体０－４	96	83	0.12
積層体１－２１	積層体β－２	積層体０－５	95	51	0.12
積層体１－２２	積層体β－２	積層体０－６	95	69	0.12
積層体１－２３	積層体β－２	積層体０－７	96	86	0.12
積層体１－２４	積層体β－２	積層体０－８	97	87	0.12

[0181] （２）－２　ダイシングテープを用いて作成した積層体０’を用いることによる積層体１の作製

ダイシングテープ上のＧａＡｓ基板（厚み１５０μｍ）に、半導体層１として、高周波デバイス向けＨＥＭＴ（Ｈｉｇｈ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｏｂｉｌｉｔｙ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）用のＧａＡｓおよびＡｌＧａＳのエピタキシャル成長結晶膜（厚み：合計０．５μｍ）を形成し、その上に保護層１としてＳｉＯ$_2$を０．１μｍ形成した。ダイシングテープ上で、ダイシング

を行い、チップ化（サイズ：１．１×１．１ｍｍ）し、ダイシングテープ上にＨＥＭＴの小片が１００個載った積層体０’－２を作製した。

積層体０’－２の構成について、前述の表３にまとめた。

[0182] 積層体０’－２のＳｉＯ$_2$の表面と、前述の積層体α－１のレーザー吸収性仮接着層１の表面を真空ラミネーターで貼り合わせた。その後、ダイシングテープの表面にＵＶ光を照射し、ダイシングテープのＧａＡｓ基板と接する面の粘着性を落とし、ダイシングテープを積層体から除去し（リバースマウント法）、積層体α－１のレーザー吸収性仮接着層１側に、石英基板、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１（ＳｉＯ$_2$）、半導体層１（ＨＥＭＴ）、ＧａＡｓ基板の順で積層した積層体１－２を作製した。積層体１－２上の半導体層１を石英基板側から光学顕微鏡で目視観察し、仮接着層２上に積層できた半導体層１（ＭＱＷ）の小片の個数および、各チップの割れの有無を確認した。すなわち、半導体層１（ＭＱＷ）の小片の個数は、４インチ石英基板上の個数である。積層体１－２の構成及び評価結果について、前述の表４にまとめた。

[0183] （３）レーザー吸収性仮接着層１、レーザー吸収層１の吸光度の測定

石英基板上に、積層体α－１～α－６に使用したワニスａおよびｆを、前述（１）と同様の方法で塗布し、プリベークし、加熱硬化し、吸光度測定用のレーザー吸収性仮接着層１付き石英基板を作製した。また、（１）における積層体β－１～β－１１の作製において、レーザー吸収層１に使用したワニスｂを同様に成膜、プリベーク、加熱硬化し、吸光度測定用のレーザー吸収層１付き石英基板を作製した。膜厚も前述（１）と同様に測定した。

[0184] 上述のようにして得た、吸光度測定用のレーザー吸収性仮接着層１付き石英基板およびレーザー吸収層１付き石英基板について、紫外可視分光光度計（株式会社日立製作所製、Ｕ－２９１０）を用いて、２００ｎｍから４００ｎｍまでの吸光度を連続測定した。その中から、２４８ｎｍ、２６６ｎｍ、３５５ｎｍにおける値を読み取り、以下の式（１）より、１μｍ当たりのそれぞれの吸光度を算出した。結果について、前述の表１および表２にまとめ

た。

１μｍ当たりの吸光度＝測定で得られた実際の吸光度／測定膜厚（μｍ）・・・式（１）

[0185] （４）レーザー吸収性仮接着層１または仮接着層２と、保護層１とが接する面の接着強度の測定

上記（２）－１で作製した積層体１－１、１～３～１－２４において、半導体層１の面にダイシングテープ（ＵＤＴ－１０２５ＭＣ）を貼り付け、引きはがすことで、仮接着層２から保護層１付き半導体層１及びフォトレジストを剥がしとった。上記（２）－２で作製した積層体１－２においても同様に、レーザー吸収性仮接着層１から保護層１付き半導体層１を剥がしとった。

[0186] 保護層１付き半導体層１を剥離した、該仮接着層２およびレーザー吸収性仮接着層１の表面に、１ｃｍ×９ｃｍの短冊状にカットしたポリイミドフィルム、カプトン（登録商標）１００ＥＮ（登録商標）（東レ・デュポン株式会社製）を、真空ラミネーターを使用して０．１ＭＰａ、２５℃で圧着した。引張試験機（日本電産シンポ株式会社製、ＦＧＳ－ＶＣ）にサンプルをセットし、圧着したカプトンフィルムを２ｍｍ／秒の一定速度で、垂直方向に剥離した。この時のピール強度をデジタルフォースゲージ（日本電産シンポ株式会社製、ＦＧＪＮ－５）にて測定した。測定はサンプルを変えて３回行い、その平均値を接着強度とした。

各積層体１において測定した接着強度の結果を前述の表４及び５にまとめた。

[0187] （６）半導体層１のレーザー転写（ＬＬＯ）試験

（６）－１　積層体２の作製

支持基板２として用いる、厚み０．５ｍｍのアライメントマーク付き４インチ石英基板に、後述する粘着層用ワニスｄを、スピンナーを用いて塗布し、ホットプレートで１２０℃、３分間プリベークし、さらに続けて２２５℃で１０分間加熱硬化させ、石英基板上に厚さ約５μｍの粘着層を成膜し、粘

着層付き支持基板２（積層体２－１）を作製した。

熱硬化後の粘着層の膜厚は光学式膜厚計（株式会社ＳＣＲＥＥＮホールディングス製、ラムダエース、屈折率＝１．５４３）にて測定した。

粘着層に用いるワニスと膜厚を変えて上記と同様の方法で、積層体２－２～２－１１を作成した。積層体２の構成を表６にまとめた。

[0188] [表6]

積層体２種類	支持基板２	レーザー吸収層２		粘着層		粘着層の２００℃における弾性率
		ワニス	膜厚（μｍ）	ワニス	膜厚（μｍ）	ＭＰａ
積層体２－１	石英基板	－	－	ワニスｄ	5	2.05
積層体２－２	石英基板	－	－	ワニスｅ	0.8	0.4
積層体２－３	石英基板	－	－	ワニスｅ	1.5	0.4
積層体２－４	石英基板	－	－	ワニスｅ	3	0.4
積層体２－５	石英基板	－	－	ワニスｅ	32	0.4
積層体２－６	石英基板	－	－	ワニスｅ	28	0.4
積層体２－７	石英基板	－	－	ワニスｅ	12	0.4
積層体２－８	石英基板	－	－	ワニスｅ	8	0.4
積層体２－９	石英基板	－	－	ワニスｇ	3	0.5
積層体２－１０	石英基板	－	－	ワニスｆ	5	0.3
積層体２－１１	石英基板	ワニスｂ	2	ワニスｅ	3	0.4

[0189] （６）－２　保護層１付き半導体層１のレーザー転写による積層体４の製造（積層体１－１の適用）

続いて、レーザー光源、前述の方法で作製した積層体１－１、積層体２－１をこの順に配置した。この際、積層体１－１の半導体層１が保持されている表面と、積層体２－１の粘着層が形成させている表面を、半導体層１の表面と粘着層表面の間隔が５０μｍになるよう向かい合わせて保持した。積層体１－１と、積層体２－１はそれぞれのアライメントマークで位置合わせを行った。レーザーのスポットサイズは９０μｍ×４４０μｍの角型とし、レーザーのスポットの中央にＭＱＷ小片が１個配置されるようにレーザー光源と積層体１－１の位置を調整し、隣接する半導体層１にはレーザーが当たら

ないようにした。

[0190] レーザー照射位置に配置されたＭＱＷに対して波長３５５ｎｍのレーザーを１００ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギー照射量で照射を行い、支持基板２、粘着層、半導体層１（ＭＱＷ）、保護層１（ＳｉO_2）、フォトレジスト、仮接着層２、レーザー吸収層１の順で積層した積層体４－１を作製した。半導体層１のＬＬＯは各サンプルにおいて１０個行い、その後、光学顕微鏡で観察し、ＭＱＷおよびＳｉO_2層のクラック・破損の有無を確認した。また、転写前後の半導体層１の小片位置をアライメントマークから算出し、積層体１における位置と比較した。ＭＱＷのチップにおける短軸方向および長軸方向のずれがどちらも±２μｍ未満のものを評価Ａ、±２μｍ以上、±５μｍ以下のものを評価Ｂ、±５μｍよりずれが大きいものを評価Ｃ、転写ができなかったものを評価Ｄ、また、転写ができたものの割れやかけが生じたものについては評価Ｅとし、それぞれの個数を表７にまとめた。

[0191] （６）－３ 保護層１付き半導体層１の転写による積層体３の製造（積層体１－２の適用）

積層体１－１の代わりに積層体１－２を使用した以外は上記（６）－２と同様に実施し、支持基板２、粘着層、ＧａＡｓ、半導体層１（ＨＥＭＴ）、保護層１（ＳｉO_2）、レーザー吸収性仮接着層１の順で積層した、積層体３－２を作製した。光学顕微鏡で観察したところ、転写されたＧａＡｓ、ＨＥＭＴ、ＳｉO_2の上部、周辺の粘着層表面に、レーザー吸収性仮接着層１由来のデブリや糊残りは観察されなかった。転写されたＨＥＭＴの破損の有無、位置精度の評価方法は（６）－２と同様である。評価結果を表７にまとめた。

[0192]

[表7]

実施例	積層体３および４種類	積層体１種類	積層体２種類	転写された半導体層１の評価結果				
				評価Ａ	評価Ｂ	評価Ｃ	評価Ｄ	評価Ｅ
実施例１	積層体４－１	積層体１－１	積層体２－１	2	1	5	0	2
実施例２	積層体３－２	積層体１－２	積層体２－１	4	1	0	5	0
実施例３	積層体４－３	積層体１－３	積層体２－４	4	3	2	0	1
実施例４	積層体４－４	積層体１－４	積層体２－４	4	0	0	0	6
実施例５	積層体４－５	積層体１－５	積層体２－４	7	0	0	0	3
実施例６	積層体４－６	積層体１－６	積層体２－４	6	1	0	2	1
実施例７	積層体４－７	積層体１－７	積層体２－４	4	2	0	4	0
実施例８	積層体４－８	積層体１－８	積層体２－４	0	0	3	7	0
実施例９	積層体４－９	積層体１－９	積層体２－４	9	1	0	0	0
実施例１０	積層体４－１０	積層体１－１０	積層体２－４	7	2	1	0	0
実施例１１	積層体４－１１	積層体１－１１	積層体２－４	4	1	0	0	5
実施例１２	積層体４－１２	積層体１－１２	積層体２－４	5	2	0	0	3
実施例１３	積層体４－１３	積層体１－１３	積層体２－４	3	2	3	1	1
実施例１４	積層体４－１４	積層体１－１４	積層体２－４	1	4	2	3	0
実施例１５	積層体４－１５	積層体１－１５	積層体２－４	1	4	1	4	0
実施例１６	積層体４－１６	積層体１－１６	積層体２－４	2	5	1	2	0
実施例１７	積層体４－１７	積層体１－１７	積層体２－４	3	3	1	3	0
実施例１８	積層体４－１８	積層体１－１８	積層体２－４	0	0	3	7	0
実施例１９	積層体４－２０	積層体１－２０	積層体２－４	4	2	0	0	4
実施例２０	積層体４－２１	積層体１－２１	積層体２－４	2	1	0	0	7
実施例２１	積層体４－２２	積層体１－２２	積層体２－４	3	2	0	0	5
実施例２２	積層体４－２３	積層体１－２３	積層体２－４	4	4	0	0	2
実施例２３	積層体４－２４	積層体１－２４	積層体２－４	4	4	0	0	2
実施例２４	積層体４－２５	積層体１－９	積層体２－２	2	1	4	0	3
実施例２５	積層体４－２６	積層体１－９	積層体２－３	3	2	3	0	2
実施例２６	積層体４－２７	積層体１－９	積層体２－５	9	1	0	0	0
実施例２７	積層体４－２８	積層体１－９	積層体２－６	9	1	0	0	0
実施例２８	積層体４－２９	積層体１－９	積層体２－７	9	1	0	0	0
実施例２９	積層体４－３０	積層体１－９	積層体２－８	9	1	0	0	0
実施例３０	積層体４－３１	積層体１－９	積層体２－９	8	2	0	0	0
実施例３１	積層体４－３２	積層体１－９	積層体２－１０	9	1	0	0	0
実施例３２	積層体４－３３	積層体１－９	積層体２－１１	9	1	0	0	0
比較例１	積層体４－１９	積層体１－１９	積層体２－４	0	0	0	0	10

[0193] （７）－１　粘着層のドライエッチング

（６）－２で作製した積層体４－１を、ハイスループットアッシング・エッチング装置（ＭＡＳ－８２２０ＡＴ；キヤノン株式会社製）を用いて、以下の条件にてドライエッチングで処理し、保護層１（SiO_2）をマスクとして、仮接着層２、レーザー吸収層１、フォトレジストおよび保護層１（Ｓｉ

O_2）以外の領域の粘着層を除去した。粘着層と、その上の仮接着層２、レーザー吸収層１、フォトレジストの除去の確認は、顕微ＩＲ分光光度計で、仮接着層２、レーザー吸収層１、フォトレジスト、及び粘着層のピークがなくなることを確認することにより行った。

（６）－３で作製した積層体３－２についても同様に、保護層１（SiO_2）をマスクとして、レーザー吸収性仮接着層１および保護層１（SiO_2）以外の領域の粘着層を除去した。粘着層の除去の確認は、顕微ＩＲ分光光度計で、レーザー吸収性仮接着層１、粘着層のピークがなくなることを確認することにより行った。

[0194] ドライエッチング条件：

エッチングガス：CF_4／O_2＝８０／２０（体積比）

ＲＦ電力：３００Ｗ

エッチング温度：１００℃

処理圧力：２０Ｐａ

ガス流量：５０ｓｃｃｍ

[0195] （７）－２　粘着層のウエットエッチング

（６）－２で作製した積層体４－１を、室温のＣＨＮに浸漬した。浸漬後、表面をアセトン、純水の順番で洗浄し、１５０℃のホットプレートにて５分間乾燥させた。保護層１上に積層されていたレーザー吸収性仮接着層１が除去されていることを確認した。また、半導体層１が積層されていない箇所の粘着層については、光学式膜厚計（株式会社ＳＣＲＥＥＮホールディングス製、ラムダエース、屈折率＝１．５４３）にて測定し、処理前の膜厚と比較し、エッチングされた量を算出した。結果を表８にまとめる。

[0196] （８）－１　回路基板への熱圧着による転写

（７）で作製した粘着層をパターン化した積層体４－１、または積層体３－２を用いて、日本国特表２０１７－５００７３５号公報に記載のＳＯＩ基板を用いたフォトニック集積回路、またはパワーアンプ向けＳｉ回路基板へ、それぞれ熱転写を実施した。熱転写の直前に、粘着層をパターン化した積

層体４－１、または積層体３－２のＳｉO_2面、フォトニック集積回路面、Ｓｉ回路面は、ＵＶ－O_3処理機で５分処理を行い、十分接触界面を親水化させ、フリップチップボンダー（ＦＣ－３０００（東レエンジニアリング株式会社製））にて１５０℃、１ＭＰａで熱圧着させた。これを接合基板という。各積層体における詳細を表８にまとめた。

[0197]

[表8]

実施例	積層体３および４種類	粘着層のパターニング方法	粘着層のエッチング割合	接合基材	支持基板２の剥離	回路基板に接合された半導体層１の評価結果			
						評価A	評価B	評価C	評価E
実施例３３	積層体４－１	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	2	1	5	2
実施例３４	積層体３－２	ドライエッチング	100%	Si回路基板	機械剥離	4	1	0	0
実施例３５	積層体４－９	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	10	0	0	0
実施例３６	積層体４－２５	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	8	0	0	2
実施例３７	積層体４－２６	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	9	1	0	0
実施例３８	積層体４－２７	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	1	4	1	4
実施例３９	積層体４－２８	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	2	5	0	3
実施例４０	積層体４－２９	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	4	4	0	2
実施例４１	積層体４－３０	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	6	4	0	0
実施例４２	積層体４－３１	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	10	0	0	0
実施例４３	積層体４－３２	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	レーザー剥離	10	0	0	0
実施例４４	積層体４－３３	ドライエッチング	100%	フォトニック集積回路	レーザー剥離	10	0	0	0
実施例４５	積層体４－９	ウエットエッチング	100%	フォトニック集積回路	機械剥離	10	0	0	0
実施例４６	積層体４－９	ウエットエッチング	50%	フォトニック集積回路	機械剥離	9	0	0	1
実施例４７	積層体４－９	エッチングなし	0%	フォトニック集積回路	溶剤剥離	9	0	0	1

[0198] （８）－２　接合基板からの支持基板２および粘着層の剥離

（８）－１で作成した、接合基板について、粘着層と半導体層１の界面で機械的に剥離を行った（機械剥離）。積層体４－３２および４－３３につい

ては、支持基板２側からに半導体層１に対して（６）－２と同じエネルギー量及びスポットサイズでレーザー照射を行って半導体層１に接する粘着層ごと支持基板２から剥離した（レーザー剥離）。積層体４－９において、粘着層のパターンニングを実施せずに熱圧着を行った接合基板については、接合基板をシクロヘキサノンに一晩浸漬し、端部からシクロヘキサンをしみこませ、粘着層を溶解させることで基板の剥離を行った（溶剤剥離）。

剥離後に、半導体層１における短軸方向および長軸方向のずれが接合前と比較してどちらも±２μｍ未満のものを評価Ａ、±２μｍ以上、±５μｍ未満のものを評価Ｂ、±５μｍ以上のものを評価Ｃ、また、接合ができたものの割れやかけが生じたものについては評価Ｅとした。

結果を表８にまとめる。

[0199] （９）２００℃における貯蔵弾性率の評価

後述するワニスを、アルミカップに約１ｇ入れ、ホットプレートを用いて１２０℃で３０分間乾燥した後、ホットプレートを用いて２５０℃で２時間加熱処理を行い、膜厚約５００μｍの硬化物を得た。続いて、得られた硬化物の単膜を、０．５ｃｍ×３ｃｍの長さに切り出し、短冊状のサンプルを作成した。このサンプルを、動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御（株）製ＤＶＡ－２００）を用いて、引張モード、周波数１Ｈｚ、２５℃～２５０℃の温度範囲で測定し、得られた温度－貯蔵弾性率曲線より２００℃における貯蔵弾性率を求めた。

[0200] 以下の製造例および調合例に示してある酸二無水物、ジアミン、添加剤および溶媒の略記号の名称は下記の通りである。

ＰＭＤＡ：ピロメリット酸無水物（株式会社ダイセル製）

ＢＰＤＡ：３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸無水物（三菱ケミカル株式会社製）

ＤＩＢＯＣ：二炭酸ジ－ｔｅｒｔ－ブチル（東京化成工業株式会社製）

ＰＡ：無水フタル酸（東京化成工業株式会社製）

[0201] ＰＤＡ：ｐ－フェニレンジアミン（東京化成工業株式会社製）

ＢＡＨＦ：２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、（メルク株式会社製）

ＦＤＡ：９，９－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン（メルク株式会社製）

ＡＰＰＳ２：α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（数平均分子量８６０）

ＡＰＰＳ３：α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（数平均分子量１５５０）

ＡＰＰＳ４：α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（数平均分子量３０００）

[0202] ＮＭＰ：２－メチル－１－ピロリドン（三菱ケミカル株式会社製）

ＣＨＮ：シクロヘキサノン（東洋合成工業株式会社製）

ＢＤＭ：ジエチレングリコールブチルメチルエーテル（東邦化学工業株式会社製）

ＪＥＲ（登録商標）８７１：ダイマー酸変性エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製）

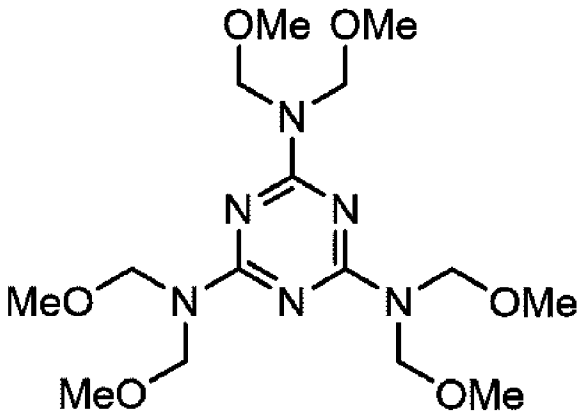
ＰＥＴＧ：ペンタエリスリトール系骨格エポキシ樹脂（昭和電工株式会社製）

２Ｅ４ＭＺ：２－エチル－４－メチルイミダゾール（四国化成工業株式会社製）

１００ＬＭ：以下の式（１１）の構造であらわされるメチロール基を有する架橋剤。（製品名：ニカラック（登録商標）ＭＷ－１００ＬＭ、株式会社三和ケミカル製）

[0203]

[化5]



（11）

（式中のＭｅはメチル基を示す。）

[0204] Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）４７７；紫外線吸収剤（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）

[0205] 製造例１（レーザー吸収層１に含有される樹脂の重合）

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、撹拌装置を付した反応釜に、ＰＤＡ １１．８２ｇ（１０９ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ １９５．８０ｇをともに仕込み、溶解させた。ここに、撹拌しながらＤＩＢＯＣ ０．４８ｇ（２．１９ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ ２６．１０ｇを混合した溶液を滴下し、４０℃で１時間撹拌した。次にＢＰＤＡ １２．８７ｇ（４３．７ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ １３．０５ｇを添加し、６０℃で３０分撹拌した。続いて、ＰＭＤＡ １３．８３ｇ（６３ｍｍｏｌ）と、ＮＭＰ １３．０５ｇを添加し、６０℃で４時間撹拌し、容積全体１００重量部に対して、ポリイミド前駆体ＰＡＡ－１を１３重量部含む、ＰＡＡ－１含有溶液を得た。

[0206] 製造例２（レーザー吸収性仮接着層１、仮接着層２に含有される樹脂の重合）

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、撹拌装置を付した反応釜に、ＡＰＰＳ２ ３４４．００ｇ（４００ｍｍｏｌ）、ＡＰＰＳ３ ３７．５０ｇ（２５ｍｍｏｌ）、ＢＡＨＦ ２７．４７ｇ（７５ｍｍｏｌ）をＣＨＮ ４８１．４０ｇと共に仕込み、溶解させた後、

ＰＡ　１４．８１ｇ（１００ｍｍｏｌ）とＣＨＮ　２０．００ｇを添加し、６０℃で１５分撹拌した。続いて、ＰＭＤＡ　９７．６１ｇ（４５０ｍｍｏｌ）とＣＨＮ　２０．００ｇを添加し、６０℃で１時間撹拌し、続いて１４５℃に昇温して４時間反応させて、容積全体１００重量部に対して、ポリイミドシロキサンＰＩＳ－１を５０重量部含む、ＰＩＳ－１含有溶液を得た。

[0207] 製造例３（粘着層に含有される樹脂の重合）

ＡＰＰＳ２を３４０．５６ｇ（３９６ｍｍｏｌ）、ＡＰＰＳ３を４４．９５ｇ（２９ｍｍｏｌ）、ＢＡＨＦを２７．４７ｇ（７５ｍｍｏｌ）、ＣＨＮを４８２．００ｇとした以外は製造例２と同様に重合を行い、容積全体１００重量部に対して、ポリイミドシロキサンＰＩＳ－２を５０重量部含む、ＰＩＳ－２含有溶液を得た。

[0208] 製造例４（仮接着層２および粘着層に含有される樹脂の重合）

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、撹拌装置を付した反応釜に、ＡＰＰＳ３を６２０ｇ（４００ｍｍｏｌ）、ＡＰＰＳ４を１５０ｇ（５０ｍｍｏｌ）、ＢＡＨＦを１８．３１ｇ（５０ｍｍｏｌ）をＣＨＮ８５６ｇと共に仕込み、６０℃で１５分撹拌した。続いて、ＰＭＤＡ　１０７．９７ｇ（４９５ｍｍｏｌ）とＣＨＮ　４０．００ｇを添加し、６０℃で１時間撹拌し、続いて１４５℃に昇温して４時間反応させて、容積全体１００重量部に対して、ポリイミドシロキサンＰＩＳ－３を５０重量部含む、ＰＩＳ－３含有溶液を得た。

[0209] 製造例５（レーザー吸収層１および粘着層に含有される樹脂の重合）

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、撹拌装置を付した反応釜に、ＡＰＰＳ３を７３６ｇ（４７５ｍｍｏｌ）、ＦＤＡを９．５１ｇ（２５ｍｍｏｌ）をＢＤＭ　８２１ｇと共に仕込み、６０℃で６０分撹拌した。続いて、ＰＭＤＡ　１０７．９７ｇ（４９５ｍｍｏｌ）とＢＤＭ　４０．００ｇを添加し、６０℃でさらに１時間撹拌し、続いて１４５℃に昇温して４時間反応させて、容積全体１００重量部に対して、ポリイミドシロキサンＰＩＳ－４を５０重量部含む、ＰＩＳ－４含有溶液を得

た。

[0210] 調合例１（ワニスａの調製）

ＰＩＳ－１含有溶液２．８２ｇ（ポリイミドシロキサンＰＩＳ－１として１．４１ｇ、ＣＨＮとして１．４１ｇ）をバイアル瓶に投入して、ＰＥＴＧを０．２８ｇ、１００ＬＭを０．０１ｇ、２Ｅ４ＭＺを０．０１ｇ、Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）４７７を０．２８ｇ、さらにＣＨＮ６．５９ｇを加え攪拌してワニスａを調合した。

[0211] 調合例２（ワニスｂの調製）

ＰＡＡ－１含有溶液５．０ｇ（ポリイミド前駆体ＰＡＡ－１として０．６５ｇ、ＮＭＰとして４．３５ｇ）をバイアル瓶に投入して、ＮＭＰ５．０ｇを加え、撹拌してワニスｂを調合した。

[0212] 調合例３（ワニスｃの調製）

ＰＩＳ－１含有溶液を４１ｇ（ポリイミドシロキサンＰＩＳ－１として２０．５ｇ、ＣＨＮとして２０．５ｇ）バイアル瓶に投入して、ＪＥＲ（登録商標）８７１を４ｇ、１００ＬＭを０．２ｇ、２Ｅ４ＥＭＺを０．２ｇ、ＣＨＮを４．５ｇ加え、撹拌してワニスｃを調合した。

[0213] 調合例４（ワニスｄの調製）

ＰＩＳ－２含有溶液を４１ｇ（ポリイミドシロキサンＰＩＳ－２として２０．５ｇ、ＣＨＮとして２０．５ｇ）、バイアル瓶に投入して、ＪＥＲ（登録商標）８７１を４ｇ、１００ＬＭを０．２ｇ、２Ｅ４ＥＭＺを０．２ｇ、ＣＨＮを４．５ｇ加え、撹拌してワニスｄを調合した。

[0214] 以下、表９の記載に従い、ワニスｅ～ｇを調整した。

[0215]

[表9]

ワニス名	樹脂溶液	添加剤				溶剤	用途
	種類 重量	種類 重量	種類 重量	種類 重量	種類 重量	種類 重量	
ワニスａ	ＰＩＳ－１ ２．８２ｇ	ＰＥＴＧ ０．２８ｇ	１００ＬＭ ０．０１ｇ	２Ｅ４ＭＺ ０．０１ｇ	Ｔｉｎｕｖｉｎ４７７ ０．２８ｇ	ＣＨＮ ６．５９ｇ	レーザー吸収層性仮接着層１
ワニスｂ	ＰＡＡ－１ ５．００ｇ	－	－	－	－	ＮＭＰ ５．００ｇ	レーザー吸収層１
ワニスｃ	ＰＩＳ－１ ４１．００ｇ	ＪＥＲ８７１ ４．００ｇ	１００ＬＭ ０．２０ｇ	２Ｅ４ＭＺ ０．２０ｇ	－	ＣＨＮ ４．５ｇ	仮接着層２
ワニスｄ	ＰＩＳ－２ ４１．００ｇ	ＪＥＲ８７１ ４．００ｇ	１００ＬＭ ０．２０ｇ	２Ｅ４ＭＺ ０．２０ｇ	－	ＣＨＮ ４．５ｇ	粘着層
ワニスｅ	ＰＩＳ－３ ７．００ｇ	－	－	－	－	ＣＨＮ ３．００ｇ	仮接着層２および粘着層
ワニスｆ	ＰＩＳ－４ ６．６７ｇ	－	－	－	Ｔｉｎｕｖｉｎ４７７ ０．６７ｇ	ＢＤＭ ２．６６ｇ	レーザー吸収層性仮接着層１ および粘着層
ワニスｇ	ＰＩＳ ４ ７．００ｇ	－	－	－	－	ＢＤＭ ３．００ｇ	仮接着層２および粘着層

[0216] ワニスａ～ｇはすべて孔径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）フィルターでろ過を行った。これらのワニスを用い、前述の方法で積層体αおよびβを作製した。

[0217] 上記、ワニスを用いて、上記（９）２００℃における貯蔵弾性率の評価に記載の通り、粘着層の２００℃における貯蔵弾性率を評価した。結果について、表１０に記載する。

[0218] [表10]

ワニス名	２００℃における弾性率
	ＭＰａ
ワニスｄ	2.05
ワニスｅ	0.4
ワニスｆ	0.3
ワニスｇ	0.5

[0219] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、２０２３年４月２６日付けで出願された日本特許出願（特願２０２３－０７２５８１）に基づいており、その全体が引

用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

符号の説明

[0220] １１　レーザー透過性基板１

１２　レーザー吸収性仮接着層１

１３　保護層１

１４　半導体層１

１５　レーザー照射

１６　仮接着層２

１７　レーザー吸収層１

２１　支持基板２

２２　粘着層

２３　レーザー吸収層２

２４　半導体層１と支持基板２の間に存在する粘着層

２５　支持基板２上の半導体層１を有しない部分における粘着層

４１　回路基板

５１　半導体ウエハ

５２　犠牲層

５４　フォトレジスト層

５５　中空

１００　積層体１

１０１　積層体１’

２００　積層体２

３００　積層体３

４００　半導体装置

５０１　積層体０”

５０２　積層体α

５０３　積層体０

６００　積層体４

請求の範囲

[請求項1] レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１、がこの順に積層された積層体。

[請求項2] 前記半導体層１が化合物半導体である、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記化合物半導体が、ＡｌＧａＩｎＡｓ、ＩｎＧａＡｓ、ＩｎＰ、ＩｎＧａＡｓＰ、ＡｌＡｓ、ＩｎＡｓ、ＧａＡｓ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＧａＮ、ＩｎＮまたはＳｉＣである、請求項２に記載の積層体。

[請求項4] 前記保護層１が、酸化膜および窒化膜の少なくとも一方である、請求項１～３のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項5] 前記保護層１がSiO_2を含む、請求項４に記載の積層体。

[請求項6] レーザー透過性基板１上に、レーザー吸収性仮接着層１、保護層１、および半導体層１が、この順に積層された積層体１と、

支持基板２上に粘着層が積層された積層体２とを用いて、

前記積層体１の、前記半導体層１側の表面と、前記積層体２の、前記粘着層側の表面とを対向させる工程（Ｉ）と、

前記積層体１の、前記半導体層１側の表面とは反対の表面側から、前記レーザー透過性基板１を透過させながら、レーザーを前記レーザー吸収性仮接着層１に照射して、前記保護層１と前記半導体層１とが積層した構造体１を前記積層体２へ転写して、前記支持基板２上に、前記粘着層、前記半導体層１及び前記保護層１がこの順に積層された積層体３を形成する工程（ＩＩ）とを、

この順で有する、積層体の製造方法。

[請求項7] 前記工程（ＩＩ）において、

前記構造体１が、前記レーザー吸収性仮接着層１と前記保護層１と前記半導体層１とが積層した構造体２であり、

前記積層体３が、前記支持基板２上に、前記粘着層、前記半導体層１、前記保護層１及び前記レーザー吸収性仮接着層１がこの順に積層された積層体４である、

請求項６に記載の積層体の製造方法。

[請求項8] さらに、前記積層体３の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（ＩＩＩ）を有する、請求項６に記載の積層体の製造方法。

[請求項9] さらに、前記積層体４の前記粘着層の一部を除去し、前記粘着層をパターン化する工程（ＩＩＩ’）を有する、請求項７に記載の積層体の製造方法。

[請求項10] 前記工程（ＩＩＩ）において、前記積層体３の前記半導体層１または前記保護層１をマスクとして、前記積層体３の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（ＩＩＩ－Ａ）を有する、

請求項８に記載の積層体の製造方法。

[請求項11] 前記工程（ＩＩＩ’）において、前記積層体４の前記半導体層１、前記保護層１または前記レーザー吸収性仮接着層１をマスクとして、前記積層体４の前記粘着層のドライエッチングまたはウエットエッチングを行う工程（ＩＩＩ’－Ａ）を有する、

請求項９に記載の積層体の製造方法。

[請求項12] 前記積層体３から前記保護層１を除去する工程（ＩＶ）をさらに有する、請求項６、８又は１０に記載の積層体の製造方法。

[請求項13] 前記積層体４から前記レーザー吸収性仮接着層１および前記前記保護層１を除去する工程（ＩＶ’）をさらに有する、請求項７、９又は１１に記載の積層体の製造方法。

[請求項14] 請求項１２に記載の積層体の製造方法により得られた前記積層体の、前記半導体層１側の表面と、回路基板の回路が形成された表面を対向させ、熱圧着によって前記積層体の前記半導体層１と前記回路基板を接合する工程（Ｖ）を含む、

半導体装置の製造方法。

[請求項15] 前記積層体の前記半導体層１と前記回路基板を接合した構造体から

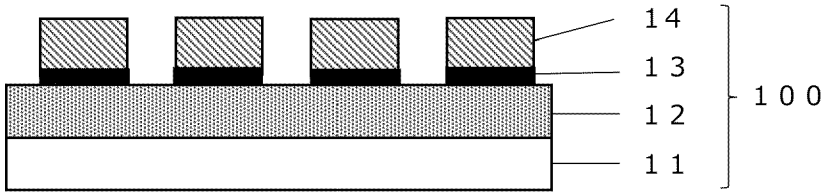
、粘着層付き支持基板２を除去する工程（ＶＩ）を、前記工程（Ｖ）の後に含む、請求項１４に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項16] 前記半導体装置はシリコンフォトニクス半導体装置である、請求項１４に記載の半導体装置の製造方法。

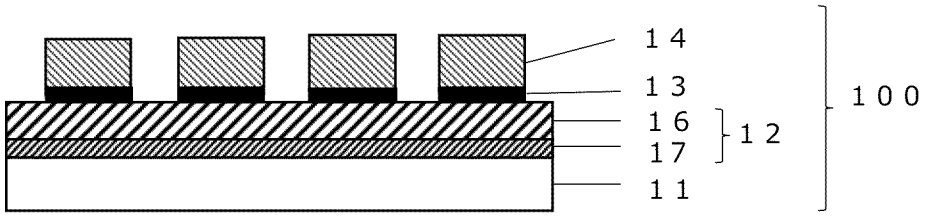
[請求項17] 支持基板２、粘着層、半導体層１、及び保護層１がこの順に積層され、

前記粘着層がパターン化された形状を有する積層体。

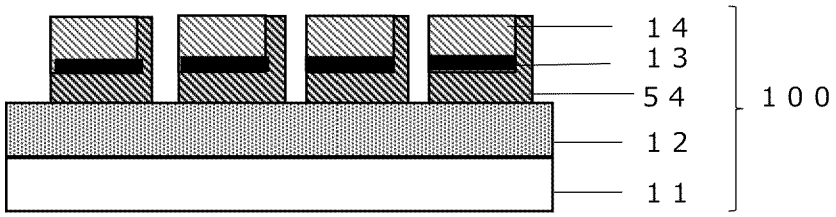
[図1A]



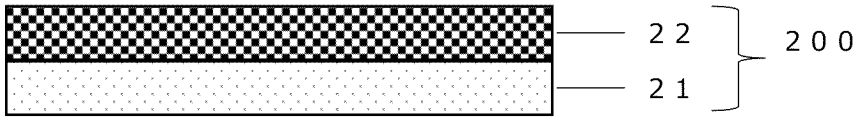
[図1B]



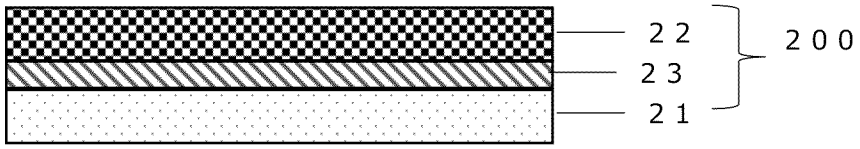
[図1C]



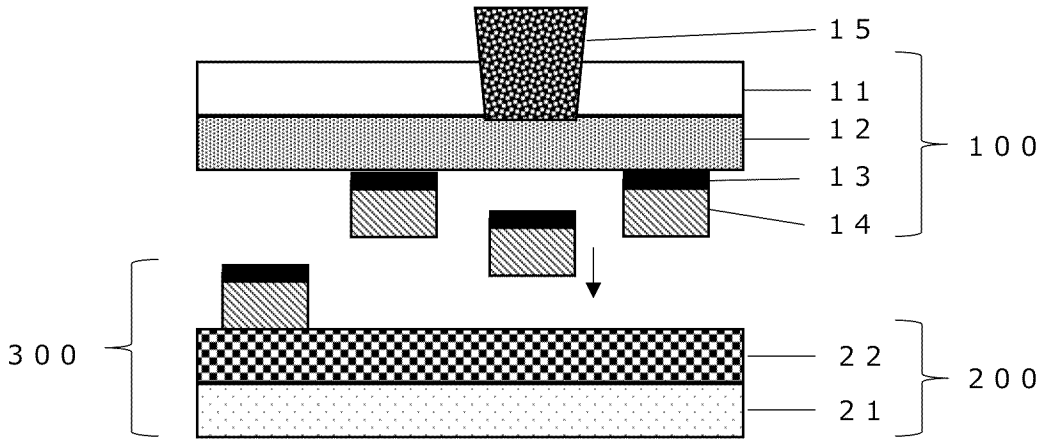
[図2A]



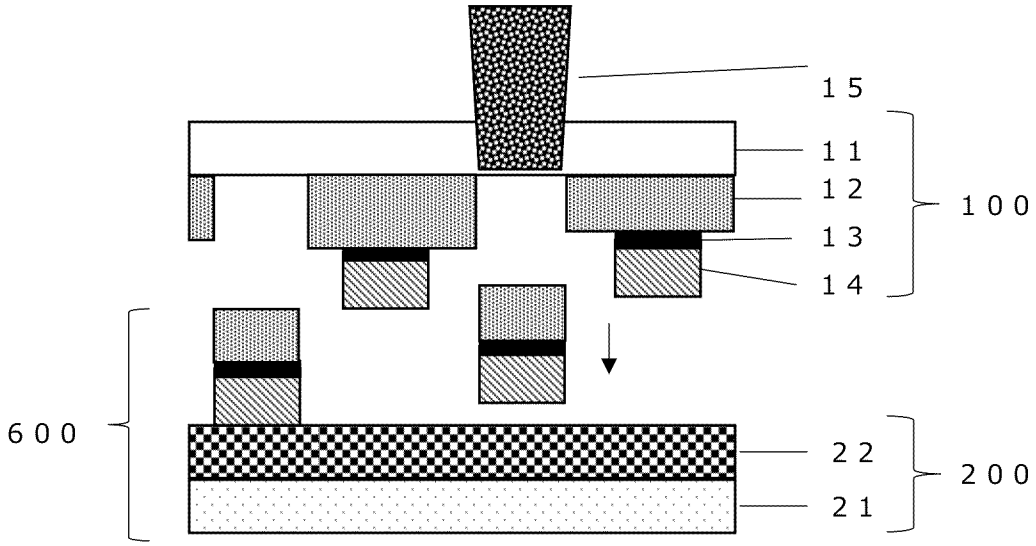
[図2B]



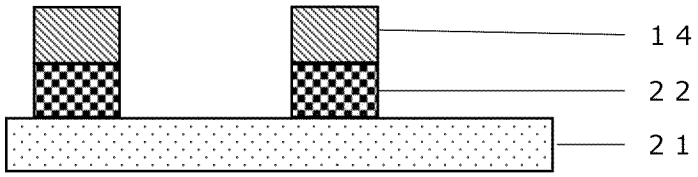
[図3A]



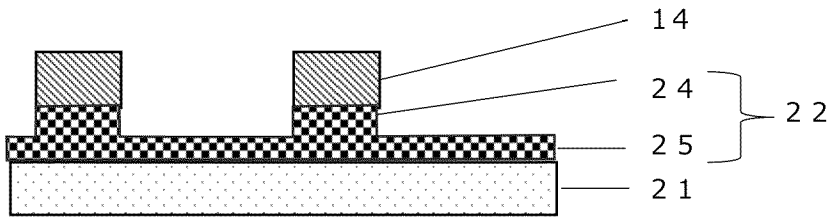
[図3B]



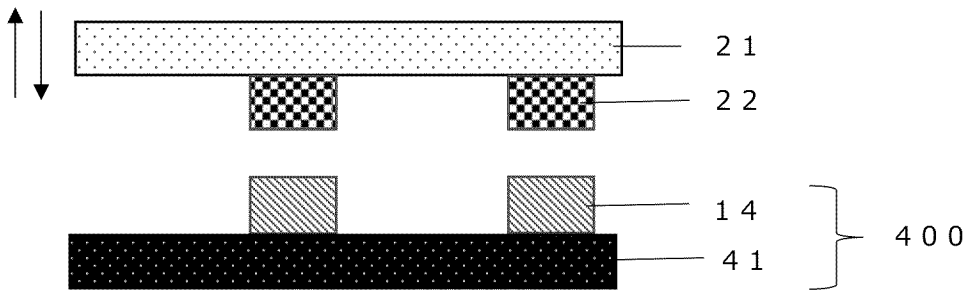
[図4A]



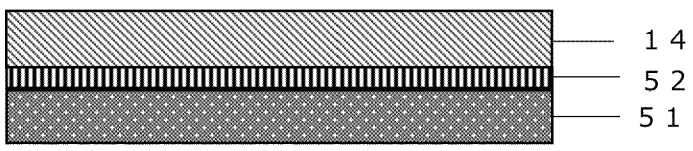
[図4B]



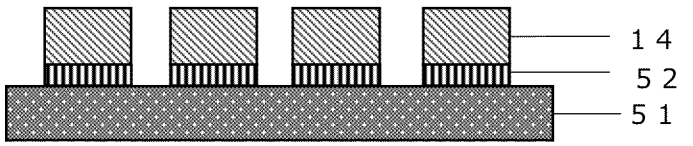
[図5]



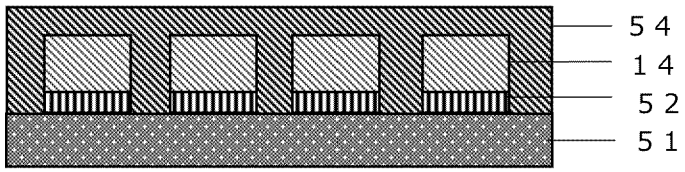
[図6A]



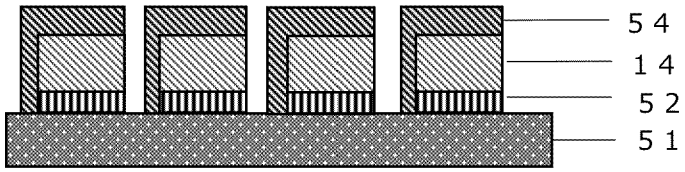
[図6B]



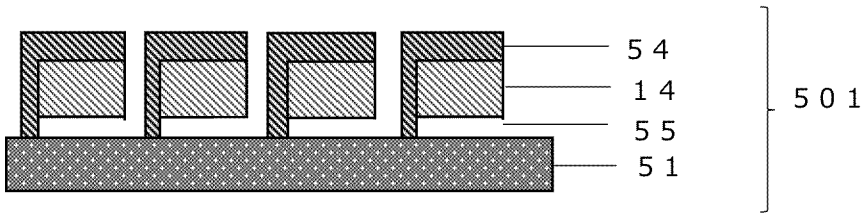
[図6C]



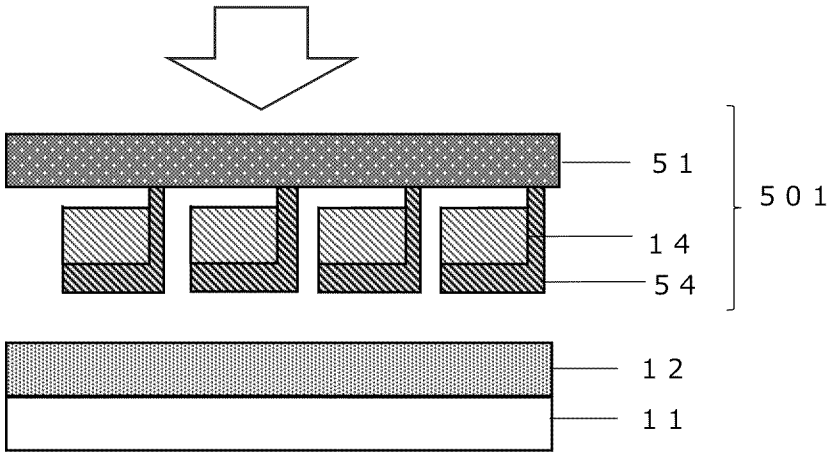
[図6D]



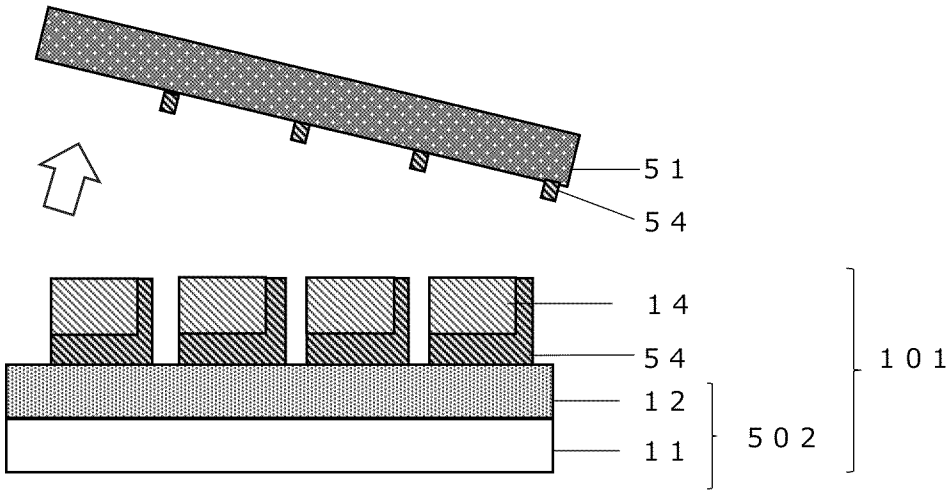
[図6E]



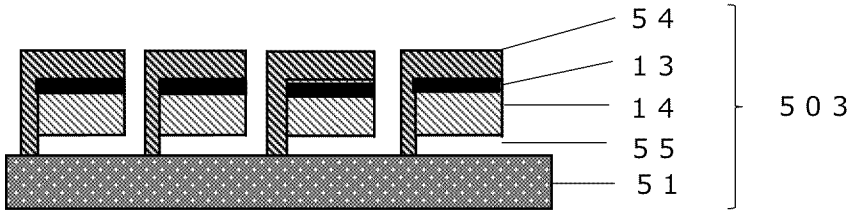
[図6F]



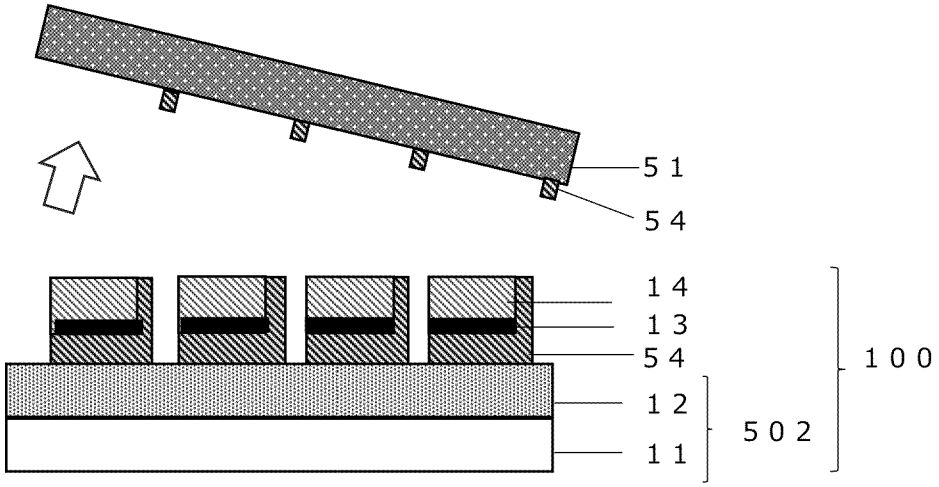
[図6G]



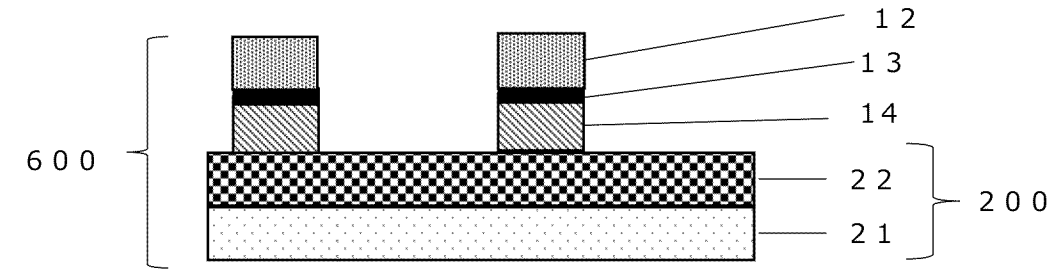
[図7A]



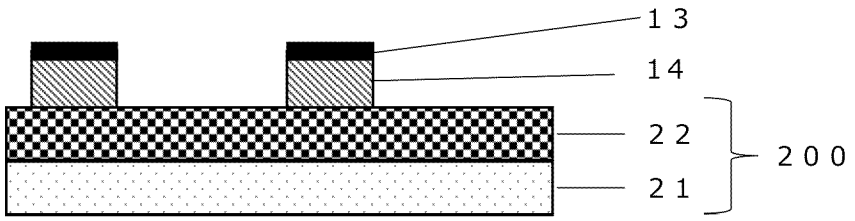
[図7B]



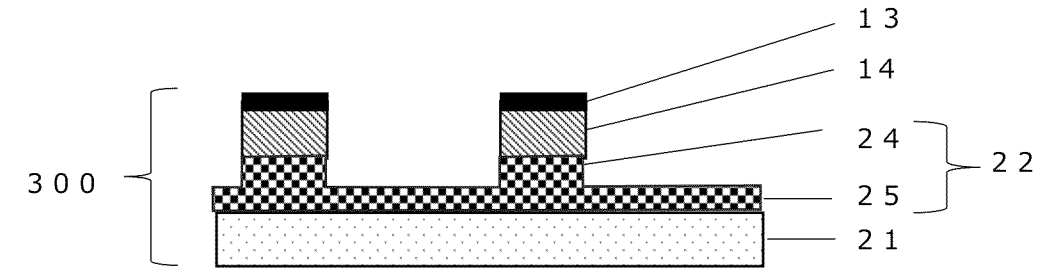
[図8A]



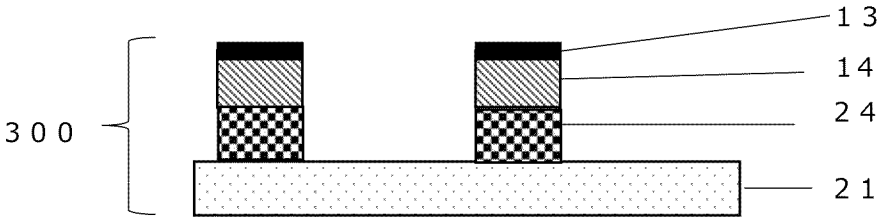
[図8B]



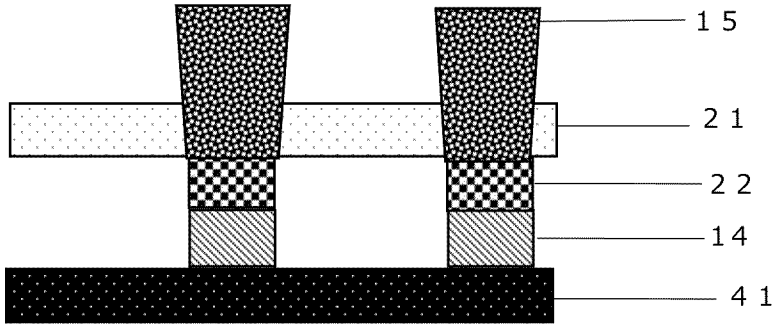
[図9A]



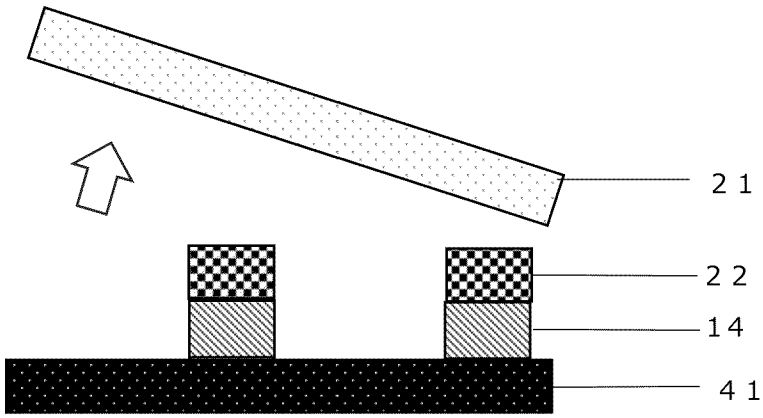
[図9B]



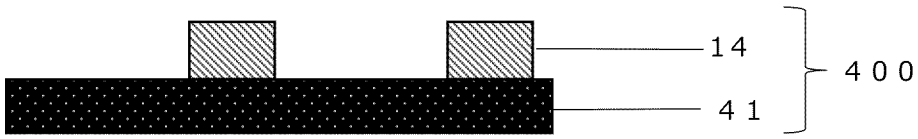
[図10A]



[図10B]



[図10C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/016178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/52(2006.01)i; ***H01L 21/60***(2006.01)i
FI: H01L21/52 C; H01L21/60 311Q

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/52; H01L21/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/210155 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 October 2022 (2022-10-06) paragraphs [0001]-[0149], fig. 1-6	1-6, 17
A	entire text, all drawings	7-16
A	JP 2019-172970 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 October 2019 (2019-10-10) entire text, all drawings	1-17
A	JP 2020-050734 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 April 2020 (2020-04-02) entire text, all drawings	1-17
A	WO 2022/210154 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 October 2022 (2022-10-06) entire text, all drawings	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 July 2024	**23 July 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/016178

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/210155 A1	06 October 2022	EP 4316816 A1 paragraphs [0001]-[0147], fig. 1-6	
JP 2019-172970 A	10 October 2019	(Family: none)	
JP 2020-050734 A	02 April 2020	(Family: none)	
WO 2022/210154 A1	06 October 2022	EP 4316815 A1 entire text, all drawings	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/016178

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/52(2006.01)i; H01L 21/60(2006.01)i
FI: H01L21/52 C; H01L21/60 311Q

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L21/52; H01L21/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2022/210155 A1 (東レ株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) [0001]-[0149],図1-6	1-6,17
A	全文,全図	7-16
A	JP 2019-172970 A (東レ株式会社) 10.10.2019 (2019-10-10) 全文,全図	1-17
A	JP 2020-050734 A (東レ株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 全文,全図	1-17
A	WO 2022/210154 A1 (東レ株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) 全文,全図	1-17

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
11.07.2024	23.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

庄司　一隆 5F 1215

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/016178

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/210155 A1	06.10.2022	EP 4316816 A1 [0001]-[0147],図1-6	
JP 2019-172970 A	10.10.2019	（ファミリーなし）	
JP 2020-050734 A	02.04.2020	（ファミリーなし）	
WO 2022/210154 A1	06.10.2022	EP 4316815 A1 全文,全図	