

(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
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/146950 A1

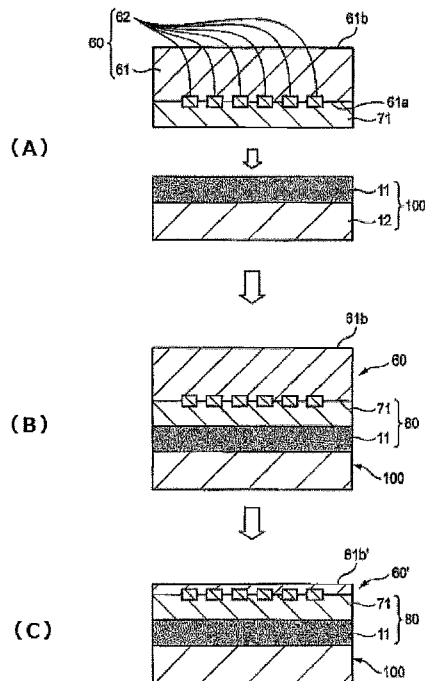
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/683 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058832
- (22) 国際出願日: 2015年3月24日(24.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-066386 2014年3月27日(27.03.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田 昌史(YOSHIDA Masafumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小山 一郎(KOYAMA Ichiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING PROTECTIVE LAYER, LAMINATE AND KIT

(54) 発明の名称: 保護層形成用組成物、積層体およびキット

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a composition for forming a protective layer, which is not susceptible to the formation of a recessed and projected pattern in a silicon substrate-side surface (polished surface) of a device wafer after polishing of a silicon substrate of the device wafer, and which is capable of adequately forming an electrode at a high temperature by a CVD process; a laminate which has a protective layer that is obtained using this composition for forming a protective layer; and this composition for forming a protective layer. A composition for forming a protective layer for bonding a wafer and a supporting substrate with each other, which contains a resin having a melt flow rate of 4-150 g/10 min or less at 200°C under a load of 10 kg in accordance with JIS K-7210. This composition for forming a protective layer has a Young's modulus of 0.02 GPa or less in accordance with JIS K-7127.

(57) 要約: デバイスウェハのシリコン基板を研磨した後、デバイスウェハのシリコン基板側の面(研磨面)に凹凸形状が発生しにくく、かつ、高温でCVD工程によって電極を適切に形成できる保護層形成用組成物、上記保護層形成用組成物を用いてなる保護層を有する積層体、および上記保護層形成用組成物の提供。JIS K-7210に準拠した10kg荷重における200°Cでのメルトフローレートが4~150g/10min以下である樹脂を含む、ウェハと支持基板とを接着するための保護層形成用組成物であって、上記保護層形成用組成物のJIS K-7127に準拠したヤング率が0.02GPa以下である、保護層形成用組成物。

WO 2015/146950 A1

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))

明 細 書

発明の名称：保護層形成用組成物、積層体およびキット

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、保護層形成用組成物、およびキットに関する。より詳細には、半導体デバイス製造用仮接着剤を用いた接着性支持体に仮接合した積層体、特に、支持基板の上に剥離層を設けた接着性支持体に、保護層を介してデバイスウェハを設けた積層体、および、上記保護層の形成に用いる保護層形成用組成物、保護層形成用組成物を含むキットに関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ（集積回路）やＬＳＩ（大規模集積回路）などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、通常、半導体シリコンウェハ上に多数のＩＣチップが形成され、ダイシングにより個片化される。

電子機器の更なる小型化および高性能化のニーズに伴い、電子機器に搭載されるＩＣチップについても更なる小型化および高集積化が求められているが、シリコン基板の面方向における集積回路の高集積化は限界に近づいている。

[0003] ＩＣチップ内の集積回路から、ＩＣチップの外部端子への電氣的な接続方法としては、従来より、ワイヤーボンディング法が広く知られているが、ＩＣチップの小型化を図るべく、近年、シリコン基板に貫通孔を設け、外部端子としての金属プラグを貫通孔内を貫通するように集積回路に接続する方法（いわゆる、ＴＳＶ：through-silicon via）が知られている。しかしながら、シリコン貫通電極を形成する方法のみでは、上記した近年のＩＣチップに対する更なる高集積化のニーズに充分応えられるものではない。

[0004] 以上を鑑み、ＩＣチップ内の集積回路を多層化することにより、シリコン基板の単位面積当たりの集積度を向上させる技術が知られている。しかしながら、集積回路の多層化は、ＩＣチップの厚みを増大させるため、ＩＣチップを構成する部材の薄型化が必要である。このような部材の薄型化としては

、例えば、シリコン基板の薄型化が検討されており、ＩＣチップの小型化につながるのみならず、シリコン貫通電極の製造におけるシリコン基板の貫通孔製造工程を省力化できることから、有望視されている。

[0005] 半導体デバイスの製造プロセスに用いられる、半導体シリコンウェハとしては、約700～900 μ mの厚さを有するものが広く知られているが、近年、ＩＣチップの小型化等を目的に、半導体シリコンウェハの厚さを200 μ m以下となるまで薄くすることが試みられている。

しかしながら、厚さ200 μ m以下の半導体シリコンウェハは非常に薄く、ひいては、これを基材とする半導体デバイス製造用部材も非常に薄いため、このような部材に対して更なる処理を施したり、あるいは、このような部材を単に移動したりする場合等において、部材を安定的に、かつ、損傷を与えることなく支持することは困難である。

また、デバイス基板の研磨のためにバックグラインドテープといったテープ形状のものがあるが、支持基板として用いられるポリエチレンテレフタレート（PET）等が後々に発生する220℃程度の高温の加工工程に耐えられない。

[0006] 上記のような問題を解決すべく、表面にデバイスが設けられた薄型化前のデバイスウェハと加工用支持基板とを仮接着剤により一時的に固定し、デバイスウェハの裏面を研削して薄型化した後に、デバイスウェハから加工用支持基板を脱離させる技術が知られている（特許文献1参照）

[0007] また、一時的に固定されたデバイスウェハと加工用支持基板の積層体が220℃程度の高温処理されるため、耐熱性と貼付容易性を有する接着剤の技術が開示されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開番号2013／065417号パンフレット

特許文献2：国際公開番号2013／153904号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] ところで、デバイスウェハのデバイス面と支持基板（キャリア基板）とを、特許文献1に記載されている仮接着剤組成物からなる層を用いて仮接着する場合には、デバイスウェハを薄く（例えば、厚さ200 μ m以下に）研磨した際、デバイスウェハのデバイス面と反対側の面（デバイスウェハのシリコン基板側の面、後述する図1の61aに相当、以下、「研磨面」ということがある）に凸凹の形状が発生しまう等の問題が生じやすい。このような表面に凹凸の形状を有するシリコン基板は加工工程に対する耐久性が低く、良好な半導体デバイスを形成することが困難となる。この理由として、通常、デバイスウェハのデバイス面には、突起物（例えば、高さが数～数百 μ m、幅が数～二百 μ m程度のサイズのバンプやピラー等）があるが、この突起物のため、デバイスウェハのデバイス面に設ける仮接着剤組成物が、膜厚方向に均一の量が塗布できず、局所的に仮接着剤に起因する応力が発生することであると考えられる。特に、仮接着剤組成物の材料が硬い場合、上記問題が起こりやすいと考えられる。
- [0010] 一方、上述のとおり、近年、TSV法が採用されるが、TSV法を採用する場合、デバイスウェハの加工において、デバイスウェハの研磨面の研削後に、200℃程度の高温で、化学蒸着（CVD）プロセスによって金属電極を形成することが行われている。デバイスウェハのシリコン基板の研磨面に凸凹の形状が発生しまうと、CVD加工の段階で、適切な位置に蒸着ができず、電極が適切に形成できない場合があることが分かった。特に、加熱処理時間が長くなると、その問題が深刻であることが分かった。耐熱性を改良した接着剤については、特許文献2に記載されているが、特許文献2に記載の接着剤では、デバイスウェハから接着剤を剥離する際に機械的に剥離を行う場合、接着剤がデバイスウェハ側に残るという問題が生じる。すなわち、特許文献2に記載以外の耐熱性を付与する手段が求められる。
- [0011] 本発明は、上記背景を鑑みてなされたものであり、デバイスウェハのシリコン基板を研磨した後、デバイスウェハのシリコン基板側の面（研磨面）に

凹凸形状が発生しにくく、かつ、高温でCVD工程によって電極を適切に形成することを目的とする。

より具体的には、上記課題を達成できる、保護層形成用組成物を提供することを目的とする。さらに、上記保護層形成用組成物を用いてなる保護層を有する積層体、および上記保護層形成用組成物を含むキットを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、所定の保護層形成用組成物を用いることにより、デバイスウェハのシリコン基板側の面の凹凸形状が発生しにくく、かつ、高温でCVD工程によって電極を適切に形成することを見出し、本発明を完成するに至った。

一般的に、半導体デバイスの加工工程において保護層は、200～250℃程度に加熱し、高い圧力をかけて、表面に凹凸部（突起物）を有するデバイスウェハの基板とキャリア基板（支持基板）を仮接着する役割を果たす。そのため、200℃における保護層の軟性が高くないと、デバイスウェハの基板の凹凸の応力を吸収できず、デバイスウェハの基板の平滑性を保つことができない。デバイスウェハのシリコン基板の平滑性を維持できない場合は研磨時にデバイスウェハのシリコン基板が斜めに傾いてしてしまうことから、デバイスウェハの基板の膜厚の均一性が保てず、研磨後のデバイスウェハの基板に凹凸形状が発生してしまう。凹凸形状が発生することにより、TSV処理の際に、デバイスの基板の貫通孔に電極となる銅等の金属が適切に埋まらなくなってしまう。そのため、電極に電極が流れないといった問題が起る。

一方、保護層形成用組成物の軟性が高すぎると、仮接着時にデバイスの基板と支持基板の端部から保護層形成用組成物がはみ出てしまい、装置内を汚染してしまう。

本発明では、これらの点を適切な200℃でのメルトフローレートを与えることで解決した。

また、通常、デバイスウェハのデバイス面と反対側の面の研磨は室温（例えば、 $20 \sim 38^{\circ}\text{C}$ ）で、低圧力（例えば、 $5 \sim 300\text{ kPa}$ ）で行われる。研磨工程では研磨パッドが基板の面方向に動いて研磨する。よって、上記接着工程と異なり、面方向にも応力がかかる。そのため、室温（例えば、 25°C ）においても保護層は軟性を有する必要がある。この軟性を保護層形成用組成物が所定のヤング率を満たすようにすることにより達成した。

[0013] 具体的には、下記手段＜1＞により、より好ましくは＜2＞～＜20＞により、上記課題は解決された。

＜1＞JIS K-7210に準拠した 10 kg 荷重における 200°C でのメルトフローレートが $4 \sim 150\text{ g}/10\text{ min}$ である樹脂を含む、デバイスウェハと支持基板とを接着するための保護層形成用組成物であって、上記保護層形成用組成物のJIS K-7127に準拠したヤング率が 0.02 GPa 以下である、保護層形成用組成物。

＜2＞上記樹脂がスチレン由来の繰り返し単位を含み、樹脂中におけるスチレン由来の繰り返し単位の含有量が $14 \sim 70\text{ 質量}\%$ であるブロック共重合体である、＜1＞に記載の保護層形成用組成物。

＜3＞上記ブロック共重合体が水添物である、＜2＞に記載の保護層形成用組成物。

＜4＞上記ブロック共重合体の両端は、スチレン由来の繰り返し単位である、＜2＞または＜3＞に記載の保護層形成用組成物。

＜5＞上記ブロック共重合体がスチレンおよび共役ジエンのブロック共重合体の水添物である、＜2＞～＜4＞のいずれかに記載の保護層形成用組成物。

＜6＞さらに、2種類以上の酸化防止剤を含む、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の保護層形成用組成物。

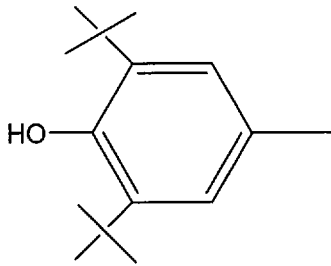
＜7＞上記2種類以上の酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤を含む、＜6＞に記載の保護層形成用組成物。

＜8＞上記2種類以上の酸化防止剤の少なくとも1種が、一分子内に下記構

造（Ａ）で表される基を２～６個有する酸化防止剤である、＜６＞または＜７＞に記載の保護層形成用組成物。

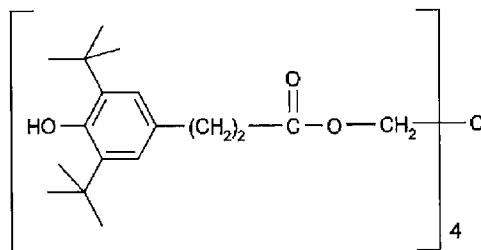
構造（Ａ）

[化１]



＜９＞上記２種類以上の酸化防止剤の少なくとも１種が、下記化合物である、＜６＞または＜７＞に記載の保護層形成用組成物。

[化２]



＜１０＞上記樹脂の、ＪＩＳ Ｋ－７２１０に準拠した１０ｋｇ荷重における２００℃でのメルトフローレートが２０ｇ／１０分以上である、＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の保護層形成用組成物。

＜１１＞上記樹脂の、ＪＩＳ Ｋ－６２５１に準拠した破断伸度が１２００％以下である、＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の保護層形成用組成物。

＜１２＞上記樹脂の、ＪＩＳ Ｋ－６２５１に準拠した破断伸度が４００～６００％である、＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の保護層形成用組成物。

＜１３＞上記樹脂の、ＪＩＳ Ｋ－６２５１に準拠した破断伸度が５００％以下である、＜１＞～＜１２＞のいずれかに記載の保護層形成用組成物。

＜１４＞さらに溶剤を含む、＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の保護層形

成用組成物。

<15>デバイスウェハ、保護層、支持基板をこの順に有し、上記保護層が<1>~<14>のいずれかに記載の保護層形成用組成物を用いてなる、積層体。

<16>上記保護層と支持基板の間に、剥離層または分離層を有する、<15>に記載の積層体。

<17>上記積層体がフッ素原子および／またはケイ素原子を含む剥離層を含む、<16>に記載の積層体。

<18>上記剥離層が、フッ素原子を有する2官能以上のラジカル重合性モノマーまたはオリゴマー、および、フッ素原子を有するアルコキシシラン化合物の少なくとも1種を硬化してなる、<17>に記載の積層体。

<19><1>~<14>のいずれかに記載の保護層形成用組成物と、フッ素原子および／またはケイ素原子を含む材料を含む剥離層形成用組成物を含むキット。

<20><1>~<14>のいずれかに記載の保護層形成用組成物と、上記保護層形成用組成物を用いてなる保護層を膨潤または溶解する液体を含むキット。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、デバイスウェハのシリコン基板を研磨した後、デバイスウェハのシリコン基板側の面（研磨面）に凹凸形状が発生しにくく、かつ、高温でCVD工程によって電極を適切に形成できる保護層形成用組成物を提供可能になった。さらに、上記保護層形成用組成物を用いてなる保護層を有する積層体および上記保護層形成用組成物を含むキットを提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1A、図1Bおよび図1Cは、それぞれ、接着性支持体とデバイスウェハとの仮接着を説明する概略断面図、接着性支持体により仮接着されたデバイスウェハを示す概略面図、および、接着性支持体により仮接着されたデ

バイスウェハが薄型化された状態を示す概略断面図である。

[図2]図2は、従来の接着性支持体とデバイスウェハとの仮接着状態の解除を説明する概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書中における「活性光線」または「放射線」は、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を含むものを意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線または放射線を意味している。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、紫外線、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光等による露光のみならず、電子線およびイオンビーム等の粒子線による描画をも意味している。

なお、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタアクリレートを表し、“（メタ）アクリルはアクリルおよびメタアクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”は、アクリロイルおよびメタクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、質量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書中において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に関与する基を言う。本発明における高分子化合物とは、質量平均分子量が2,000を超える化合物をいう。

固形分とは、特に述べない限り、25℃における固形分をいう。

なお、以下に説明する実施の形態において、既に参照した図面において説明した部材等については、図中に同一符号あるいは相当符号を付すことにより説明を簡略化あるいは省略化する。

[0017] 本発明の保護層形成用組成物は、半導体デバイスの製造に使うものであって、通常、デバイスウェハと支持基板を有する積層体の、デバイスウェハと支持基板の間に設けられる保護層を形成するために用いられる。

[0018] ここで、本発明の積層体は、デバイスウェハ、保護層、支持基板をこの順に有し、上記保護層が所定の保護層形成用組成物を用いてなることを特徴とする。保護層を高温時（例えば、200℃以上の、さらには、200～250℃の高温時）には軟化することにより、デバイスウェハのデバイス側の構造（突起物）に損傷を与えにくくし、デバイス面の構造を効果的に保護できる。また、本発明では、保護層が、室温において適度な硬度を有することで機械的な剥離を容易に行うことができる。

[0019] 以下に、図1に従って、本発明の積層体の実施形態を述べる。本発明は、これらの構成に限定されるものではないことは言うまでもない。

図1に示す積層体では、デバイスウェハ60、保護層71、剥離層11、支持基板100をこの順に有する構成となっている。図1では、保護層71がデバイスウェハ60と剥離層11のみに接し、他の部材と接することが無く、剥離層11が保護層71と支持基板12のみに接し、他の部材と接することが無い構成となっている。ここで、保護層および剥離層は、それぞれ、1層のみからなっているいてもよいし、2層以上からなっているいてもよい。保護層および剥離層は、それぞれ、1層であることが好ましい。

また、図1では、デバイスウェハ60と、保護層71と、剥離層13と、支持基板12は、積層体の膜面方向から見たときの投影面積がほぼ同じ大きさとなっているが、必ずしも同じ大きさである必要はない。しかしながら、本発明の積層体では、デバイスウェハ、保護層および剥離層は、積層体の膜面方向から見たときの投影面積が、それぞれ、支持基板の投影面積の±10%以内であることが好ましく、±5%以内であることがより好ましい。

再び図1に戻り、ここで、デバイスウェハ60は、例えば、詳細を後述するとおり、基板60とその表面に設けられた構造62とからなるが、これらを含めて本発明におけるデバイスウェハという。

本発明では、保護層が接着剤と接することなく、デバイスウェハと剥離層にのみ接し、剥離層も接着剤と接することなく、保護層と支持基板のみに接する構成とすることが好ましい。このような構成とすることにより、半導体加工を行った後のデバイスウェハと支持基板の剥離が容易となる。また、保護層を設けることにより、バンプ等の構造を有するデバイスウェハを適切に保護しつつ、支持基板の剥離が容易になる。

よって、本発明の積層体によれば、デバイスウェハに機械的または化学的な処理を施す際に、デバイスウェハを確実に仮支持できるとともに、高温でのプロセスを経た場合においても、処理済デバイスウェハに損傷を与えることなく、処理済デバイスウェハに対する仮支持を解除できる。

本発明における半導体装置製造用積層体は、シリコン貫通電極形成用であることが好ましい。シリコン貫通電極の形成については後に詳述する。

また、上記剥離層に変えて、後述する分離層を用いる形態も好ましい。

[0020] <保護層>

保護層は、デバイスウェハの処理を受けない面の表面を保護する目的で用いる。

本発明における保護層は、JIS K-7210に準拠した10kg荷重における200℃でのメルトフローレートが4～150g/10minである樹脂（以下、「特定樹脂」ということがある）を含む、デバイスウェハと支持基板とを接着するための保護層形成用組成物であって、上記保護層形成用組成物のJIS K-7127に準拠したヤング率が0.02GPa以下である、保護層形成用組成物を用いて形成される。

このような構成とすることにより、積層体の表面の凸凹を小さくし、かつ、220℃の化学蒸着（CVD）プロセスを経た後のデバイスの電気特性を高く維持できる。

[0021] 上記特定樹脂のメルトフローレートは、下限値としては、 $20\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることが好ましく、 $40\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることがより好ましく、 $60\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることがさらに好ましく、 $80\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることが特に好ましく、 $90\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることが一層好ましく、上限値としては、 $120\text{ g}/10\text{ min}$ 以下であることが好ましく、 $110\text{ g}/10\text{ min}$ 以下であることがより好ましい。

上記特定樹脂の、JIS K-7210に準拠した 2.16 kg 荷重における 230°C でのメルトフローレートは、 $4\sim150\text{ g}/10\text{ min}$ であることが好ましく、 $50\sim90\text{ g}/10\text{ min}$ がより好ましく、 $60\sim80\text{ g}/10\text{ min}$ であることがさらに好ましい。

[0022] また、上記特定樹脂は、 25°C 、 15 質量%の条件でトルエンに溶解させた際の溶液粘度は $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $24\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $26\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがさらに好ましい。このような構成とすることにより、室温で塗膜形成時に突起物を覆うことができる膜厚をより容易に形成することができる。

さらに、上記特定樹脂は、JIS K-6251に準拠した破断伸度が 1200% 以下であることが好ましく、 600% 以下であることがより好ましく、 500% 以下であることがさらに好ましい。下限値としては特に定めるものではないが、例えば、 30% 以上とすることができる。より好ましくは 400% 以上とすることができる。このような破断伸度とすることにより、 200°C といった高温での接着時に応力の集中する突起物の部分の樹脂が延伸することで突起物の凹凸の応力をより吸収しやすくなる傾向にある。

[0023] 本発明で用いる保護層形成用組成物は、また、JIS K-7127に準拠したヤング率が 0.02 GPa 以下であり、 0.016 GPa 以下であることがより好ましい。下限値については、特に定めるものではないが、例えば、 0.001 GPa 以上である。

このような保護層形成用組成物を調製する方法としては、例えば、上記特

定樹脂であって、組成物としたときに上記ヤング率を満たす樹脂を選択することにより、また、上記特性樹脂と他の樹脂や添加剤との組み合わせによって、上記ヤング率を満たすように選択することによって調製できる。

[0024] また、保護層の軟化点は、一般的なデバイスウェハと支持体との接着温度の上限である250℃よりも低いことが望ましい。これは、接着時の保護層表面平坦化がより容易になるためである。この観点から、保護層の軟化点は250℃以下が好ましく、220℃以下がより好ましく、200℃以下が特に好ましい。このような軟化点とすることにより、加熱加工時に保護層が柔らかくなり、剥離層が固くても保護層と剥離層の表面の凹凸を減らすことができる。下限値については、特に定めるものではないが、180℃以上である。

[0025] 保護層の軟化点は、一定昇温条件下で粘弾性測定装置を用いて測定された損失正接（ $\tan \delta$ ）が極大となる温度として測定される。

損失正接（ $\tan \delta$ ）は、下記式により算出される。

$$\tan \delta = G'' / G'$$

上記式中、 G'' は損失剪断弾性率を表し、 G' は貯蔵剪断弾性率を表す。

昇温速度は、0.5～20℃/minの範囲内であることが好ましく、1～10℃/minの範囲内であることがより好ましく、2～5℃/minの範囲内であることが特に好ましい。

[0026] 保護層の平均厚みは、1～500μmが好ましく、10～75μmがより好ましく、15～60μmが特に好ましい。特に、後述するデバイスウェハの構造の高さより厚いことが好ましい。

保護層の25℃における貯蔵弾性率は、1M～1GPaであることが好ましく、10M～1GPaであることがより好ましく、100M～1GPaであることがさらに好ましい。保護層を後述するような弾性率とすることにより、デバイスウェハを研磨した際に生じる基板表面の凹凸形状をより効果的に抑制でき、後述するデバイスウェハの薄型化時の強接着性と、デバイスウェ

ハの分離時の易剥離性をより効果的に両立することができる。

[0027] 保護層形成用組成物の実施形態の一例として、金属イオンの含有量が少ない態様が例示される。このような構成とすることにより、半導体デバイスの電極部分に金属成分が触れにくくなり、より良好な電気特性を達成可能になる。本実施形態において、金属イオンの合計含有量は、200ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましく、50ppb以下がさらに好ましい。

特に、金属イオンとして、ナトリウムイオンの量が上記範囲であると、電気特性がより良好となる傾向がある。

[0028] 一方、保護層形成用組成物の実施形態の他の一例として、金属イオンを微量に配合する態様が例示される。このような構成とすることにより、保護層形成用組成物に含まれる樹脂を溶剤に溶解させる場合に、樹脂同士の凝集をより効果的に抑制することができる。従って、保護層形成用組成物に溶解させる際には金属イオンが含まれている方が好ましい。この場合の金属イオンとしては、ナトリウムイオンが好ましい。本実施形態における、金属イオンの配合量は、金属イオン合計で、0.01~200ppmが好ましく、1~200ppmがより好ましく、10~200ppm以下がさらに好ましい。

[0029] <<特定樹脂成分>>

JIS K-7210に準拠した10kg荷重における200℃でのメルトフローレートが4~150g/10minである樹脂（特定樹脂）は、このメルトフローレートを満たす限り、特に定めるものではないが、スチレン由来の繰り返し単位を含むことが好ましい。

スチレン由来の繰り返し単位を含む樹脂における、スチレン由来の繰り返し単位の含有量は、下限値が14質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、55質量%以上であることが一層好ましく、上限値が、70質量%以下であることが好ましく、65質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。

また、特定樹脂は、スチレンと他の樹脂のブロック共重合体であることが好ましく、上記ブロック共重合体は水添物であることがより好ましい。さらに、上記ブロック共重合体の両端は、スチレン由来の繰返し単位であることが好ましく、スチレン由来の繰返し単位が連続して重合していることがより好ましい。上記ブロック共重合体がスチレンおよび共役ジエンのブロック共重合体の水添物であることがさらに好ましい。

特定樹脂の両端をスチレン由来の繰返し単位とすると、熱安定性がより向上する傾向にある。これは、耐熱性の高いスチレン由来の繰返し単位が特定樹脂の末端に存在することとなるためである。特に、スチレン由来の繰返し単位のブロック部位が反応性のポリスチレン系ハードブロックであることにより、耐熱性、耐薬品性により優れる傾向にあり好ましい。また、これら特定樹脂をブロック共重合体とすると、200℃以上においてハードブロックとソフトブロックでの相分離を行うと考えられる。その相分離の形状はデバイスウェハの基板表面の凹凸の発生の抑制に寄与すると考えられる。加えて、このような樹脂は、炭化水素系溶剤への溶解性およびレジスト溶剤への耐性の観点からもより好ましい。

一方、特定樹脂は水添物であると、熱に対する安定性が向上し、分解や重合等の変質が起こりにくい。さらに、炭化水素系溶剤への溶解性およびレジスト溶剤への耐性の観点からもより好ましい。

[0030] 特定樹脂の重量平均分子量は、10,000～200,000が好ましく、150,000～200,000がより好ましい。

[0031] 本明細書において「スチレン由来の繰返し単位」とは、スチレンまたはスチレン誘導体を重合した際に重合体に含まれるスチレン由来の構成単位であり、置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアルコキシアルキル基、アセトキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。

[0032] 本発明における特定樹脂は、スチレン由来の繰返し単位の含有量が14～70質量%の範囲であり重量平均分子量が10,000～200,000

の範囲であることが好ましい。このような構成とすることにより、後述する炭化水素系の溶剤に容易に溶解するので、より容易且つ迅速に保護層を除去することができる。また、上記特定樹脂を用いることにより、デバイスウェハがレジストリソグラフィー工程に供されるときに曝されるレジスト溶剤（例えばPGMEA、PGME等）、酸（フッ化水素酸等）、アルカリ（TMAH等）に対して特に優れた耐性を発揮する。

[0033] 特定樹脂としては、例えば、エラストマーや衝撃改良剤と言った商品名で販売されている樹脂が例示され、ポリスチレン-ポリ（エチレン／プロピレン）ブロック共重合体（SE P）、スチレン-イソプレネ-スチレンブロック共重合体（S I S）、スチレン-ブタジエネ-スチレンブロック共重合体（S B S）、スチレン-ブタジエネ-ブチレン-スチレンブロック共重合体（S B B S）、エチレン-プロピレンターポリマー（E P T）、および、これらの水添物、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（S E B S）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（スチレン-イソプレネ-スチレンブロック共重合体）（S E P S）、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（S E E P S）、スチレンブロックが反応架橋型のスチレン-エチレンエチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体（セプトンV 9 4 6 1（クラレ社製）、セプトンV 9 4 7 5（クラレ社製））、スチレンブロックが反応架橋型のスチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体（反応性のポリスチレン系ハードブロックを有する、セプトンV 9 8 2 7（クラレ社製））等から選択することができ、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（スチレン-イソプレネ-スチレンブロック共重合体）（S E P S）がより好ましい。

[0034] 本発明に係る保護層形成用組成物に含まれる特定樹脂として用いられ得る市販品としては、例えば、クラレ社製「セプトン（登録商標）」、クラレ社製「ハイブラー（登録商標）」、旭化成社製「タフテック（登録商標）」、J S R社製「ダイナロン（登録商標）」等が挙げられる。

[0035] 保護層形成用組成物における特定樹脂成分の添加量は、保護層形成用組成物の全固形分量（溶剤を除いた量）に対し、1～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、90～100質量%が特に好ましい。

特定樹脂成分は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。樹脂が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0036] <<他の樹脂成分>>

本発明においては、上記保護層形成用組成物が含みうる樹脂成分として、上記特定樹脂以外の樹脂も配合できる。

例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、水添テルペンフェノール樹脂、ロジン、ロジンエステル、水添ロジン、水添ロジンエステル、重合ロジン、重合ロジンエステル、変性ロジン、ロジン変性フェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、水添石油樹脂、変性石油樹脂、脂環族石油樹脂、クマロン石油樹脂、インデン石油樹脂、オレフィンコポリマー（例えば、メチルペンテン共重合体）、シクロオレフィンコポリマー（例えば、ノルボルネン共重合体、ジシクロペンタジエン共重合体、テトラシクロドデセン共重合体）、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレンプロピレン共重合体（EPDMゴム）、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスチレン共重合樹脂（上述する特定樹脂に該当するものを除く）、メタクリル酸メチルスチレン共重合樹脂（MS樹脂）、ポリ酢酸ビニル樹脂、四フッ化エチレン樹脂（PTFE樹脂）、四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシエチレンとの共重合体（PFA樹脂）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP樹脂）、エチレン-TFE共重合樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVDF樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE樹脂）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン樹脂（CTFE樹脂）、TFE-パーフルオロジメチルジオキソール共重合樹脂

、フッ化ビニル樹脂（P V F樹脂）、アクリル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテラフタレート、ポリエチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリアミドイミド樹脂などの合成樹脂や、天然ゴムなどの天然樹脂が挙げられる。中でも、ポリスチレン樹脂、ポリスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリアミドイミド樹脂が好ましく、ポリスチレン樹脂、ポリスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリアミドイミド樹脂がより好ましく、ポリスチレン樹脂、ポリスチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂が特に好ましい。

[0037] 保護層における他の樹脂成分の添加量は、配合する場合、上記特定樹脂の5～30質量%が好ましい。他の樹脂成分は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。樹脂が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

オレフィンコポリマー（例えば、メチルペンテン共重合体）、シクロオレフィンコポリマー（例えば、ノルボルネン共重合体、ジシクロペンタジエン共重合体、テトラシクロドデセン共重合体）が好ましく、シクロオレフィンコポリマー（例えば、ノルボルネン共重合体、ジシクロペンタジエン共重合体、テトラシクロドデセン共重合体）がより好ましい。

[0038] 本発明で用いることができる特定樹脂および他の樹脂の市販品としては、APEC9379（BAYER社製）、エスチレンMS200NT（新日鐵化学社製）、SEPTON S2104、SEPTON S2063、SEPTON S8104、SEPTON S2004、SEPTON S2007、SEPTON S8104、SEPTON S2002（クラレ社製

）、TOPAS8007（ポリプラスチック社製）、APEL8008（三井化学社製）L-70（ダイセル化学社製）、UltrasonE2020（BASF社製）、Durimide284（富士フイルム社製）、タフテック P2000、タフテック H1043（旭化成製）等を好適に用いることができる。

[0039] <<溶剤>>

保護層形成用組成物を塗布によって層状にする場合、溶剤を配合することが好ましい。

溶剤は、保護層を形成できれば、公知のものを制限なく使用できる。有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタ

ン酸エチル、PGMEA（1-メトキシ-2-プロピルアセテート）等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドン等が好適に挙げられる。

飽和脂肪族炭化水素類としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、メチルオクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等の直鎖状の炭化水素、炭素数3から15の分岐状の炭化水素、p-メンタン、o-メンタン、m-メンタン、ジフェニルメンタン、1,4-テルピン、1,8-テルピン、ボルナン、ノルボルナン、ピナン、ツジャン、カラン、ロンギホレン等が挙げられる。

芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、リモネン、等、N,N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。

また、縮合多環式炭化水素類が挙げられる。縮合多環指環炭化水素類とは、2つ以上の単環がそれぞれの環の辺を互いに1つだけ供給してできる縮合環の炭化水素であり、本発明では2つの単環が縮合されてなる炭化水素を用いることが好ましい。そのような縮合多環式炭化水素類としては、5員環および6員環の組み合わせ、または2つの6員環の組み合わせも挙げられる。縮合多環式炭化水素類としては、より具体的には、インデン、ペントレン、インダン、テトラヒドロインデン等が挙げられ、2つの6員環を組み合わせた炭化水素としては、例えば、ナフタレン、テトラヒドロナフタリン（テト

ラリン) およびデカヒドロナフタリン (デカリン) 等が挙げられる。

[0040] 中でも、アニソール、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ブタノン、メチルアミルケトン、リモネン、メシチレン、メチルエチルケトン、PGMEA (1-メトキシ-2-プロピルアセテート) 等が使用でき、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルアミルケトンまたはリモネン、p-メンタンが好ましい。

これらの溶剤は、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合する形態も好ましい。

溶剤を2種以上、混合する好ましい形態としては、芳香族炭化水素類と縮合多環式炭化水素類、飽和脂肪族炭化水素類と縮合多環式炭化水素類の組み合わせである。特に好ましい組み合わせは、デカヒドロナフタリン (デカリン) とメシチレン、デカヒドロナフタリン (デカリン) とp-メンタンである。

その好ましい比率は、芳香族炭化水素類または飽和脂肪族炭化水素類を100重量部に対し、縮合多環式炭化水素を0.1~30重量部、より好ましくは1~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部混合した比率である。

保護層形成用組成物が溶剤を有する場合、溶剤は、保護層形成用組成物の固形分濃度が5~60質量%になるように使用されることが好ましい。

溶剤が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0041] <<界面活性剤>>

保護層形成用組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0042] 特に、本発明の保護層形成用組成物が有する保護層は、フッ素系界面活性剤を含むことで、塗布液として調製したときの液特性 (特に、流動性) がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含む保護層形成用組成物を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0043] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%～40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、特に好ましくは7質量%～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、保護層形成用組成物中における溶解性も良好である。

[0044] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNIVA社製）等が挙げられる。

[0045] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL1

O、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

[0046] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローNo. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0047] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）等が挙げられる。

[0048] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

保護層形成用組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の添加量は、保護層形成用組成物の全固形分に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%～1.0質量%である。

界面活性剤は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。界面活性剤が2種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0049] <<酸化防止剤>>

本発明の保護層形成用組成物には、加熱時の酸化による保護層樹脂の低分子化やゲル化を防止する観点から、各種の酸化防止剤を添加してもよい。酸

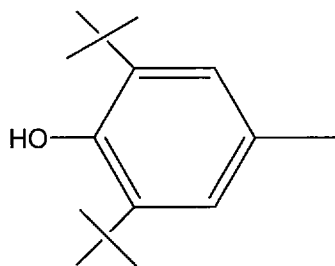
化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、窒素系酸化防止剤など可以使用できる。

[0050] フェノール系酸化防止剤としては例えば、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、BASF（株）製「Irganox 1010」、「Irganox 1330」、「Irganox 3114」、「Irganox 1035」、住友化学（株）製「Sumilizer MDP-S」、「Sumilizer GA-80」などが挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、一分子内に下記構造（A）で表される基を2～6個有する酸化防止剤（以下、酸化防止剤Aという）が好ましく、分子内に下記構造（A）で表される基を2～4個有する酸化防止剤がより好ましい。酸化防止剤Aの分子量としては、250～1000であることが好ましい。下記構造（A）は下記構造（B）であることがより好ましい。酸化防止剤Aは、炭素原子、水素原子、酸素原子のみから構成されていることが好ましい。酸化防止剤Aの例には、上述の、Irganox 1010、Irganox 1330、Irganox 3114、Irganox 1035が挙げられる。

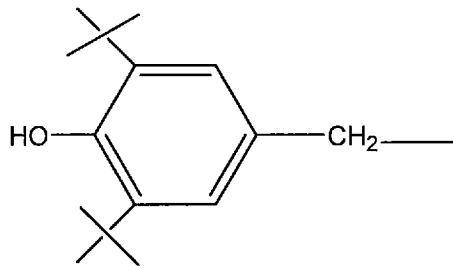
構造（A）

[化3]



構造（B）

[化4]

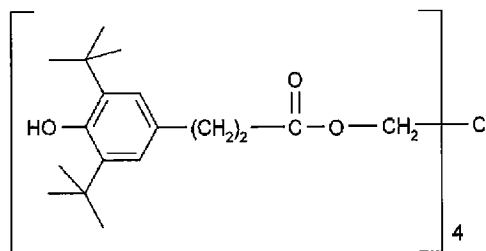


[0051] 硫黄系酸化防止剤としては例えば、3, 3'-チオジプロピオネートジステアリル、住友化学（株）製「Sumilizer TPM」、「Sumilizer TPS」、「Sumilizer TP-D」などが挙げられる。

[0052] キノン系酸化防止剤としては例えば、p-ベンゾキノン、2-tert-ブチルー1, 4-ベンゾキノンなどが挙げられる。

[0053] アミン系酸化防止剤としては例えば、ジメチルアニリンやフェノチアジンなどが挙げられる。上記酸化防止剤の中では、上述の酸化防止剤A（特に、Irganox 1010、Irganox 1330、Irganox 3114）、3, 3'-チオジプロピオネートジステアリル、Sumilizer TP-Dが好ましく、Irganox 1010、Irganox 1330がより好ましく、下記に構図を示すIrganox 1010が特に好ましい。

[化5]



[0054] 本発明の保護層形成用組成物は、フェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤とを含むことが好ましい。半導体加工において200℃程度の高温の加工工程を30分以上の時間をかけて行う。上記のような高温過程では保護層

形成用組成物中の樹脂がゲルを形成する等の反応が発生する場合がある。ゲル部分は非ゲル化部分と弾性率や熱膨張係数が異なるため、ゲルの発生によって基板の平坦性を維持することが難しくなる。上述の組み合わせの酸化防止剤を用いることにより高温加工工程で保護層形成用組成物の変性を防ぐことができる。フェノール系酸化防止剤の高熱によるダメージを硫黄系酸化防止剤が吸収することで30分以上の長時間の工程時間にも保護層形成用組成物の変質を防ぐことができる。装置内を200℃まで温度を上昇させ、加工工程を経て、室温まで冷却するまでの時間は最低1時間かかる。

酸化防止剤の組み合わせとしては、Irganox 1010とSumilizer TP-D、Irganox 1330とSumilizer TP-D、および、Sumilizer GA-80とSumilizer TP-Dが好ましく、Irganox 1010とSumilizer TP-D、Irganox 1330とSumilizer TP-Dがより好ましく、Irganox 1010とSumilizer TP-Dが特に好ましい。

フェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤の添加する比率は、質量比で、2:1から1:2の範囲が好ましく、より好ましくは1:1である。

[0055] 酸化防止剤の分子量は加熱中の昇華防止の観点から、400以上が好ましく、600以上がさらに好ましく、750以上が特に好ましい。上限については特に定めるものではないが、例えば、2000以下とすることができる。

保護層形成用組成物が酸化防止剤を有する場合、酸化防止剤の添加量は、保護層形成用組成物の全固形分に対して、0.001質量%~20.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%~10.0質量%である。180℃以上の高温工程を経る場合が5.0~9.0質量%が特に好ましい。

特に硫黄系酸化防止剤は1.0~10.0質量%が好ましく、3.0~10.0質量%がより好ましく、3.0~6.0質量%が特に好ましい。

酸化防止剤は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。酸化防

止剤が2種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0056] <<可塑剤>>

本発明の保護層形成用組成物は、高温での変形性を高め接着平坦性を向上させるために、可塑剤を含むことが好ましい。

可塑剤としては、フタル酸エステル、脂肪酸エステル、芳香族多価カルボン酸エステル、ポリエステルなどが使用できる。

[0057] フタル酸エステルとしては例えば、DMP、DEP、DBP、#10、BBP、DOP、DINP、DIDP（以上、大八化学製）、PL-200、DOIP（以上、シージーエスター製）、サンソサイザーDUP（新日本理化学製）などが挙げられる。

脂肪酸エステルとしては例えば、ブチルステアレート、ユニスターM-9676、ユニスターM-2222SL、ユニスターH-476、ユニスターH-476D、パナセート800B、パナセート875、パナセート810（以上、日油製）、DBA、DIBA、DBS、DOA、DINA、DIDA、DOS、BXA、DOZ、DESU（以上、大八化学製）などが挙げられる。

芳香族多価カルボン酸エステルとしては、TOTM（大八化学製）、モノサイザーW-705（大八化学製）、UL-80、UL-100（ADEKA製）などが挙げられる。

ポリエステルとしては、ポリサイザーTD-1720、ポリサイザーS-2002、ポリサイザーS-2010（以上、DIC製）、BAA-15（大八化学製）などが挙げられる。

上記可塑剤の中では、DIDP、DIDA、TOTM、ユニスターM-2222SL、ポリサイザーTD-1720が好ましく、DIDA、TOTMがより好ましく、TOTMが特に好ましい。

可塑剤は1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

[0058] 可塑剤の分子量は加熱中の昇華防止の観点から、窒素気流下、20℃／分の一定速度昇温条件のもと測定された際に質量が1質量%減少する温度は2

50℃以上が好ましく、270℃以上がより好ましく、300℃以上が特に好ましい。上限は特に定めるものではないが、例えば、500℃以下とすることができる。

[0059] 本発明における保護層形成用組成物が可塑剤を有する場合、可塑剤の添加量は、保護層形成用組成物の全固形分に対して、1質量%～50.0質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましい。

[0060] <非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物>

本発明の保護層は、非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物を含むことが好ましい。非三次元架橋構造とは、化合物中に架橋構造を含まないか、化合物中の全架橋構造に対する三次元架橋構造を形成している架橋構造の割合が、5%以下であることをいい、1%以下が好ましい。実質的に含まれていることが好ましい。

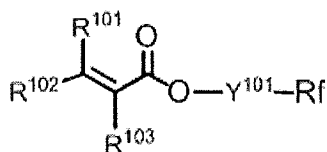
非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物としては、1種または2種以上の含フッ素単官能モノマーからなる重合体を好ましく使用できる。より具体的には、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレンオキシド、ヘキサフルオロプロペンオキシド、パーフルオロアルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルから選ばれる1種または2種以上の含フッ素単官能モノマーの単独重合体またはこれらモノマーの共重合体、含フッ素単官能モノマーの1種または2種以上とエチレンとの共重合体、含フッ素単官能モノマーの1種または2種以上とクロロトリフルオロエチレンとの共重合体から選ばれる少なくとも1種の含フッ素樹脂等を挙げることができる。

[0061] 非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物としては、パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルから合成できるパーフルオロアルキル基含有の（メタ）アクリル樹脂であることが好ましい。

[0062] パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、具体的には下記式（101）で表される化合物であることが好ましい。

式 (101)

[化6]



[0063] 一般式 (101) 中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子を表す。 Y^{101} は、単結合、または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、2価の脂肪族基、2価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基を表す。 Rf はフッ素原子またはフッ素原子を少なくとも一つ有する一価の有機基である。

[0064] 一般式 (101) 中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} で表されるアルキル基の例は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。アリール基の例は、炭素数6～12のアリール基であることが好ましく、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$ としては、なかでも、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0065] Y^{101} は、単結合、または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、2価の脂肪族基、2価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基を表し、2価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、さらに分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。2価の脂肪族基の炭素原子数は、1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～12であることがさらに好ましく、1～10であることがさらにまた好ましく、1～8であることがよりさらに好ましく、1～4であることが特に好ましい。2価の芳香族基の例としては、フェニレン基、置換フェニレン基、ナフタレン基および置換ナフタレン基が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

Y^{101} としては、2価の直鎖状構造の脂肪族基であることが好ましい。

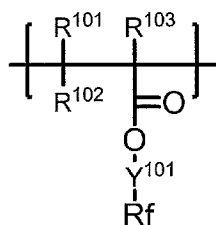
[0066] R_f で表される、フッ素原子を有する一価の有機基としては、特に限定はないが、炭素数1～30の含フッ素アルキル基が好ましく、炭素数1～20がより好ましく、炭素数1～15の含フッ素アルキル基が特に好ましい。この含フッ素アルキル基は、直鎖 {例えば $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_4H$ 、 $-CH_2(CF_2)_8CF_3$ 、 $-CH_2CH_2(CF_2)_4H$ 等} であっても、分岐構造 {例えば $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CF_2CF_3$ 、 $-CH(CH_3)(CF_2)_5CF_2H$ 等} を有していてもよく、

また脂環式構造（好ましくは5員環または6員環、例えばペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等）を有していてもよく、エーテル結合（例えば $-CH_2OCH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2C_4F_8H$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2C_8F_{17}$ 、 $-CH_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2H$ 等）を有していてもよい。また、ペルフルオロアルキル基であってもよい。

[0067] 即ち、パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル樹脂としては、具体的には下記式（102）で表される繰り返し単位を有する。

式（102）

[化7]



[0068] 一般式（102）中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 Y^{101} 、 R_f はそれぞれ、一般式（101）と同義であり、好ましい態様も同義である。

[0069] パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル樹脂は、剥離性の観点から任意にパーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルに加えて、共重合成成分を選択することができる。共重合成成分を形成し得るラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル

類、N，N－2置換アクリルアミド類、N，N－2置換メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

[0070] より具体的には、例えば、アルキルアクリレート（アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のアクリル酸エステル類、（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－t e r t－オクチル、クロロエチルアクリレート、2，2－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど）、アリールアクリレート（例えば、フェニルアクリレートなど）、アルキルメタクリレート（アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のメタクリル酸エステル類（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4－ヒドロキシブチルメタクリレート、5－ヒドロキシペンチルメタクリレート、2，2－ジメチル－3－ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）、スチレン、アルキルスチレン等のスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、

ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロムスチレン、ジプロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、アクリロニトリル、メタクリロニトリルアクリル酸、カルボン酸を含有するラジカル重合性化合物（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロトン酸、マレイン酸、p-カルボキシルスチレン、およびこれらの酸基の金属塩、アンモニウム塩化合物等）が挙げられるが、剥離性の観点から特に、炭素数1～24の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、例えば（メタ）アクリル酸のメチル、ブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、グリシジルエステル等が挙げられ、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル等の高級アルコールの（メタ）アクリレート、特にアクリレートが好ましい。

[0071] 上述した非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物として、市販されているものとしては、テフロン（登録商標）（デュポン社）、テフゼル（デュポン社）、フルオン（旭硝子社）、ヘイラー（SolvaySolexis社）、ハイラー（SolvaySolexis社）、ルミフロン（旭硝子社）、アフラス（旭硝子社）、セフラルソフト（セントラル硝子社）、セフラルコート（セントラル硝子社）、等のフッ素樹脂、ヴァイトン（デュポン社）、カルレッツ（デュポン社）、S I F E L（信越化学工業製）等の商標名のフッ素ゴム、クライトックス（デュポン社）、フォンブリン（ダイトクテック社）、デムナム（ダイキン工業社）等のパーフルオロポリエーテルオイルをはじめとする各種のフッ素オイルや、ダイフリーFBシリーズ（ダイキン工業社）、メガファックシリーズ（DIC社）等の商標名のフッ素含有離型剤などが挙げられるが、

これらに限定されるものではなく、非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物であればいかなるものでも好適に使用できる。

[0072] 非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、100000～2000であることが好ましく、50000～2000がより好ましく、10000～2000であることが最も好ましい。

[0073] 非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物の含有量は、良好な剥離性の観点から、上記保護層およびの全固形分に対して、1～99質量%が好ましく、3～50質量%がより好ましく、5～30質量%がさらに好ましい。

非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0074] <<その他の添加剤>>

本発明における保護層形成用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種添加物、例えば、硬化剤、硬化触媒、シランカップリング剤、充填剤、密着促進剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、重合性モノマー等を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は保護層形成用組成物の固形分の5質量%以下とすることが好ましい。

本発明では、添加剤の合計量は3質量%以下とすることがより好ましく、1質量%以下がより好ましい。また、添加剤は実質的に含まない態様とすることもできる。実質的に含まないとは、例えば、本発明で用いる特定樹脂の0.1質量%以下、さらには、0質量%とすることもできる。このような構成とすることにより、高温プロセス（特に200℃以上）で添加剤が分解すること等をより効果的に抑制できる。特に、200℃60分加熱した後の、質量減少度が5質量%以上の添加剤は、実質的に含まない態様が好ましい態様の一例として挙げられる。もちろん、200℃60分加熱した後の、質量

減少度が5質量%以上の添加剤を含む態様も本発明の範囲に含まれることは言うまでもない。

添加剤の分子量は加熱中の昇華防止の観点から、400以上が好ましく、600以上がさらに好ましく、750以上が特に好ましい。上限は特に定めるものではないが、例えば、2000未満とすることができる。

[0075] 保護層形成用組成物が溶剤を含む場合の粘度は、20 mPa・s以上100 mPa・s以下が好ましく、20 mPa・s以上40 mPa・s以下がより好ましい。

[0076] 保護層の形成方法は、特に限定されるものではないが、特定樹脂成分や他の樹脂の種類およびその含有量等を適宜変更することにより、好適に達成できるものであり、樹脂の好ましい具体例から選択し、より好ましい濃度とすることにより達成される。

具体的には、保護層は、保護層形成用組成物を、従来公知のスピンコート法、スプレー法、スクリーン印刷法、ローラーコート法、フローコート法、ドクターコート法、浸漬法などを用いて、デバイスウェハに塗布し、次いで、乾燥することにより形成することができる。この中でも、スピンコート法、スプレー法、スクリーン印刷法が好ましく、スピンコート法、スプレー法がより好ましく、スピンコート法が特に好ましい。

[0077] <剥離層>

剥離層は、保護層と支持基板とを容易に分離可能にする目的で用いる。そのため、剥離層には低表面エネルギーであり、熱に対して接着性の変化が小さいことが求められる。また、剥離層は、フッ素原子および／またはケイ素原子を含むことが好ましく、フッ素原子および／またはケイ素原子を含み、かつ、保護層と支持基板のみに接しており、他の部材と接することはない。すなわち、剥離層は、一方の面全てが保護層と接しており、他方の面全てが支持基板と接している。

[0078] 剥離層は、フッ素原子および／またはケイ素原子を含む低表面エネルギー層であり、フッ素原子および／またはケイ素原子を含む材料を有することが

好ましい。剥離層中のフッ素含有率が80質量%～30質量%のものが好ましく、76質量%～40質量%のものがより好ましく、75質量%～60質量%のものが特に好ましい。

フッ素含有率は、1分子中のフッ素原子の質量／1分子中の全原子の質量で定義される。

剥離層は、耐熱性の観点から、三次元架橋物を含むことが好ましい。中でも、フッ素原子を有する2官能以上のラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーのラジカル重合物、および、フッ素原子を有するアルコキシシラン化合物の縮合体の少なくとも1種を含むことが好ましく、フッ素含有多官能モノマー・オリゴマーの三次元架橋物、またはフッ素含有シランカップリング剤の三次元架橋物が特に好ましい。フッ素含有シランカップリング剤としては、人体への危険性および金属腐食性の低い、非ハロゲン系シランカップリング剤が好ましく、特にフッ素含有アルコキシシラン化合物が好ましい。なお、ハロゲン系シランカップリング剤としては、例えばフッ化クロロシラン化合物などが挙げられる。

以下に、剥離層形成用組成物に含まれる、フッ素原子および／またはケイ素原子を含む材料について述べる。

[0079] [フッ素原子またはケイ素原子を有する重合性モノマー]

本発明における重合性モノマーは、フッ素原子またはケイ素原子を有する重合性モノマーであることが特に好ましい。フッ素原子またはケイ素原子を有する重合性モノマーは、フッ素原子またはケイ素原子が1分子中に1個以上含まれるラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーであることが好ましく、フッ素原子が1分子中に2個以上含まれる、一般的にパーフルオロ基と呼ばれる基を有している重合性モノマーであることが特に好ましい。

[0080] フッ素原子またはケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーは、ラジカル重合性官能基を有するものであり、ラジカル重合性官能基としては、特に制限されないが、不飽和基（エチレン性不飽和結合基など）あることが好ましい。

[0081] フッ素原子またはケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーは、2個以上のラジカル重合性官能基を有することが好ましく、これにより、積層体の、高温でのプロセスを経た後の、処理済部材に対する仮支持の剥離性をより向上できる。

[0082] [[フッ素原子を有する重合性モノマー]]

フッ素原子を有する重合性モノマーは、公知のモノマーから選択することができ、重合性基を架橋性基とする架橋剤であることが好ましい。架橋性基としては例えば、水酸基または加水分解可能な基を有するシリル基（例えばアルコキシシリル基、アシルオキシシリル基等）、反応性不飽和二重結合を有する基（（メタ）アクリロイル基、アリル基、ビニルオキシ基等）、開環重合反応性基（エポキシ基、オキセタニル基、オキサゾリル基等）、活性水素原子を有する基（たとえば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、メルカプト基、 β -ケトエステル基、ヒドロシリル基、シラノール基等）、酸無水物、求核剤によって置換され得る基（活性ハロゲン原子、スルホン酸エステル等）等が挙げられる。

[0083] フッ素原子を有するラジカル重合性モノマーは、以下の一般式（1）で表すことができる化合物が好ましい。



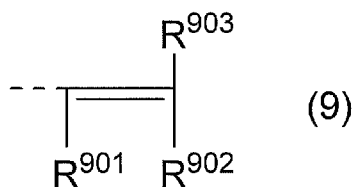
（式中、 R^f は少なくとも炭素原子およびフッ素原子を含み、酸素原子および水素原子のうちいずれかを含んでも良い、鎖状または環状の n 個の基を表し、 n は2以上の整数を表す。Lは単結合または二価の連結基を表す。Yは重合性基を表す。）

[0084] 上記一般式（1）において、Yは重合性基であり、例えば、水酸基または加水分解可能な基を有するシリル基（例えば、アルコキシシリル基、アシルオキシシリル基等）、反応性不飽和二重結合を有する基（（メタ）アクリロイル基、アリル基、ビニルオキシ基等）、開環重合反応性基（エポキシ基、オキセタニル基、オキサゾリル基等）、活性水素原子を有する基（たとえば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、メルカプト基、 β -

ケトエステル基、ヒドロシリル基、シラノール基等)、酸無水物、求核剤によって置換され得る基(活性ハロゲン原子、スルホン酸エステル等)等が好ましい。

[0085] より好ましくは、Yは、ラジカル重合性基を表し、反応性不飽和二重結合を有する基がさらに好ましい。具体的には、Tは下記一般式(9)で表されるラジカル重合性官能基を表すことが好ましい。

[0086] [化8]



(一般式(9)中、 $\text{R}^{901} \sim \text{R}^{903}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。点線は、Lへ連結する基への結合を表す。)

[0087] アルキル基の例は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。アリール基の例は、炭素数6～12のアリール基であることが好ましく、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。 $\text{R}^{901} \sim \text{R}^{903}$ としては、なかでも、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0088] Lは単結合または二価の連結基を表す。二価の連結基としては、2価の脂肪族基、2価の芳香族基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R})-$ 、およびこれらを2種以上組み合わせて得られる2価の連結基を表す。ただし、上記Rは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。

Lがアルキレン基またはアリーレン基を有する場合、アルキレン基およびアリーレン基はハロゲン原子で置換されていることが好ましく、フッ素原子で置換されていることがより好ましい。

[0089] R_f は、少なくとも炭素原子およびフッ素原子を含み、酸素原子および水素原子のうちいずれかを含んでも良い、鎖状または環状のn価の基を表す。

R^f は、フッ素原子を有する繰り返し単位を有する線状または分岐状の高分子構造であってもよい。

[0090] このようなフッ素原子を有するモノマーとしては、特開 2011-48358 号公報の段落番号 0019～0033 に記載の化合物も好ましく使用でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0091] また、フッ素原子を有するラジカル重合性モノマーは、下記構造式 (1)、(2)、(3)、(4) および (5) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種であることも好ましい。

[0092] $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2\text{R}^f \cdots$ 構造式 (1)

(構造式 (1) 中、R¹ は、水素原子、またはメチル基を表す。R² は、 $-\text{C}_p\text{H}_{2p-}$ 、 $-\text{C}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})\text{H}-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を表す。

R^f は、 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、 $-(\text{CF}_2)_n\text{H}$ 、 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_p\text{OC}_n\text{H}_{2n}\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ 、 $-(\text{CF}_2)_p\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{C}_i\text{F}_{2i}\text{H}$ 、 $-\text{N}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})\text{COC}_n\text{F}_{2n+1}$ 、または、 $-\text{N}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ を表す。ただし、p は 1～10 の整数、n は 1～16 の整数、m は 0～10 の整数、i は 0～16 の整数をそれぞれ表す。)

[0093] $\text{CF}_2=\text{CFOR}^9 \cdots$ 構造式 (2)

(構造式 (2) 中、R⁹ は、炭素数 1～20 のフルオロアルキル基を表す。)

[0094] $\text{CH}_2=\text{CHR}^9 \cdots$ 構造式 (3)

(構造式 (3) 中、R⁹ は、炭素数 1～20 のフルオロアルキル基を表す。)

[0095] $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{COOR}^5\text{R}^j\text{R}^6\text{OCOCR}^4=\text{CH}_2 \cdots$ 構造式 (4)

(構造式 (4) 中、R³ および R⁴ は、水素原子、またはメチル基を表す。R⁵ および R⁶ は、 $-\text{C}_q\text{H}_{2q-}$ 、 $-\text{C}(\text{C}_q\text{H}_{2q+1})\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_q\text{H}_{2q+1})\text{H}-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、R^j は $-\text{C}_t\text{F}_{2t}$ を表す。q は 1～10 の整数であり、t は 1～16 の整数である。)

[0096] $\text{CH}_2=\text{CHR}^7\text{COOCH}_2(\text{CH}_2\text{R}^k)\text{CHOCOCR}^8=\text{CH}_2 \cdots$ 構造式 (5)

(構造式 (5) 中、 R^7 および R^8 は、水素原子、またはメチル基を表す。 R^k は $-\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$ である。 y は 1 ~ 16 の整数である。)

[0097] 上記構造式 (1) で表される単量体としては、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_3\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HCH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、等が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

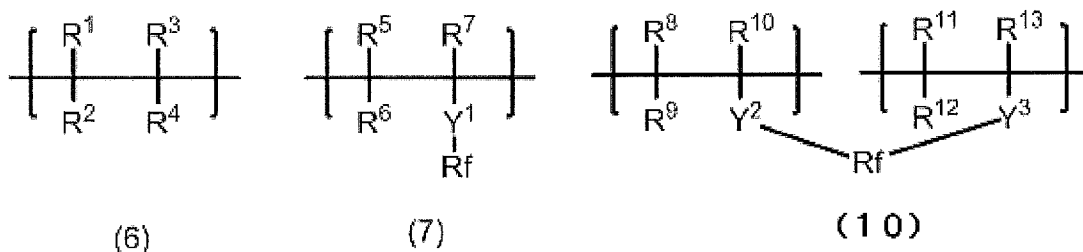
[0098] 上記構造式 (2) または (3) で表されるフルオロアルキル化オレフィンとしては、例えば、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、などが挙げられる。

[0099] 上記構造式（４）または（５）で表される単量体としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17})\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、などが挙げられる。

[0100] また、フッ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーとしては、フッ素原子を有する繰り返し単位と、ラジカル重合性官能基を有する繰り返し単位とを有するオリゴマーも好ましく使用できる。

[0101] フッ素原子を有する繰り返し単位としては、下記式（６）、（７）および（１０）で表される繰り返し単位の少なくとも１種から選択されることが好ましい。

[化9]



[0102] 式（６）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、または１価の有機基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および、 R^4 の内の少なくとも一つは、フッ素原子、または、フッ素原子を有する１価の有機基である。

式（７）中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、または１価の有機基を表し、 Y^1 は、単結合、または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、２価の脂肪族基、２価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる２価の連結基を表す。 Rf は、フッ素原子、または、フッ素原子を有する１価の有機基を表す。

式（１０）中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、または１価の有機基を表し、 Y^2 および Y^3 は、単結合、または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、２価の脂肪族基、２価の芳香

族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基を表す。
R_fは、フッ素原子を有する2価の有機基を表す。

[0103] 式(6)および式(7)中のフッ素原子を有する1価の有機基としては、特に限定はないが、炭素数1~30の含フッ素アルキル基が好ましく、炭素数1~20がより好ましく、炭素数1~15の含フッ素アルキル基が特に好ましい。この含フッ素アルキル基は、直鎖(例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等)であっても、分岐構造(例えば $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等)を有していてもよく、また脂環式構造(好ましくは5員環または6員環、例えばペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等)を有していてもよく、エーテル結合(例えば、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等)を有していてもよい。また、ペルフルオロアルキル基であってもよい。

[0104] 式(10)中のフッ素原子を有する2価の有機基としては、特に限定はないが、炭素数1~30の含フッ素アルキレン基が好ましく、炭素数1~20がより好ましく、炭素数1~15の含フッ素アルキレン基が特に好ましい。この含フッ素アルキレン基は、直鎖(例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4-$ 等)であっても、分岐構造(例えば $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2-$ 等)を有していてもよく、また脂環式構造(好ましくは5員環または6員環、例えばペルフルオロシクロヘキシル基、ペルフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等)を有する連結基でもよく、エーテル結合(例えば $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{16}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、ポリパーフルオロアルキレンエーテル鎖等)を有し

ていてもよい。また、ペルフルオロアルキレン基であってもよい。

[0105] 式(6)、(7)、(10)中の1価の有機基は、3～10価の非金属原子から構成される有機基であることが好ましく、例えば、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、および0個から20個までの硫黄原子から選ばれる少なくとも1種以上の元素から構成される有機基が挙げられる。

より具体的な例としては、下記の構造が単独または複数組み合わせられて構成される有機基を挙げることができる。

1価の有機基は、さらに置換基を有してもよく、導入可能な置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホナト基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換オキシ基、置換スルホニル基、置換カルボニル基、置換スルフィニル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスホナト基、シリル基、複素環基、等が挙げられる。また有機基は、エーテル結合、エステル結合、ウレイド結合を含んでいてもよい。

[0106] 1価の有機基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が好ましい。アルキル基は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。アルケニル基、炭素数2～20のアルケニル基であることが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基等が挙げられる。アルキニル基は、炭素数3～10のアルキニル基であることが好ましく、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アリール基は、炭素数6～12のアリール基であることが好ましく、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。さらに、ヘテロ環基は、炭素数2～10のヘテロ環基であることが好ましく、フラニル基、チオフェニル基

、ピリジニル基などが挙げられる。

[0107] 式(6)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 、式(7)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、式(10)中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はで表される1価の有機基としては、アルキル基またはアリール基が好ましい。

アルキル基の例は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。アリール基の例は、炭素数6～12のアリール基であることが好ましく、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。 $R^{901} \sim R^{903}$ としては、なかでも、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0108] 式(7)中の Y^1 および、式(10)中の Y^2 および Y^3 で表される $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、2価の脂肪族基、2価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基の具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側が R^f に結合する。

[0109] L1: $-CO-NH-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-NH-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$
 L2: $-CO-NH-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$
 L3: $-CO-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$
 L4: $-CO-O-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$
 L5: $-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$
 L6: $-CO-NH-$ 2価の芳香族基 $-O-CO-$
 L7: $-CO-$ 2価の芳香族基 $-O-CO-$
 L8: $-$ 2価の芳香族基 $-O-CO-$
 L9: $-CO-O-$ 2価の脂肪族基 $-CO-O-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$
 L10: $-CO-O-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$

L 1 1 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$

L 1 2 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$

L 1 3 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$

L 1 4 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$

L 1 5 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$

L 1 6 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$

L 1 7 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$

L 1 8 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{C}$
 $\text{O}-$

L 1 9 : $-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基

L 2 0 : $-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基

L 2 1 : $-\text{O}-$ 2 価の芳香族基 $-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基 $-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基

L 2 2 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基

L 2 3 : $-\text{CO}-\text{O}-$ 2 価の脂肪族基

[0110] ここで2価の脂肪族基とは、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基またはポリアルキレンオキシ基を意味する。なかでもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、および置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基および置換アルキレン基がさらに好ましい。

2 価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、さらに分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。2 価の脂肪族基の炭素

原子数は、1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～12であることがさらに好ましく、1～10であることがさらにまた好ましく、1～8であることがよりさらに好ましく、1～4であることが特に好ましい。

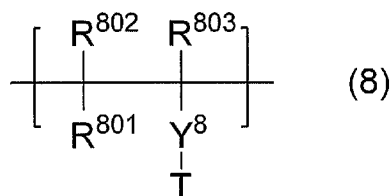
2価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基およびジアリールアミノ基等が挙げられる。

[0111] 2価の芳香族基の例としては、フェニレン基、置換フェニレン基、ナフタレン基および置換ナフタレン基が挙げられ、フェニレン基が好ましい。2価の芳香族基の置換基の例としては、上記2価の脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

[0112] フッ素原子を有する繰り返し単位の含有量は、フッ素原子を有するラジカル重合性オリゴマーの全繰り返し単位に対して、2モル%～98モル%であることが好ましく、10モル%～90モル%であることがより好ましい。

[0113] ラジカル重合性官能基を有する繰り返し単位としては、下記式（8）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0114] [化10]



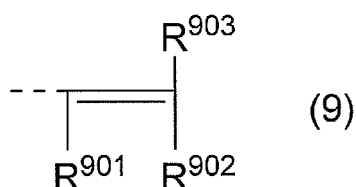
（一般式（8）において、 $\text{R}^{801} \sim \text{R}^{803}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子を表す。 Y^8 は、単結合、または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、2価の脂肪族基、2価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基を表す。 T はラジカル重合性官能基

を有する構造を表す。)

[0115] $R^{901} \sim R^{903}$ としてのアルキル基は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であることが好ましい。

T は一般式 (9) で表されるラジカル重合性官能基を表すことが好ましい。

[0116] [化11]



(一般式 (9) 中、 $R^{901} \sim R^{903}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。点線は、 Y^8 へ連結する基への結合を表す。)

[0117] アルキル基の例は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。アリール基の例は、炭素数 6 ～ 12 のアリール基であることが好ましく、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。 $R^{901} \sim R^{903}$ としては、なかでも、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0118] Y^8 は、単結合、または、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、2 価の脂肪族基、2 価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる 2 価の連結基を表す。組み合わせからなる Y^8 の具体例を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側が式 (9) に結合する。

[0119] L1 : $-CO-NH-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-NH-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-$

L2 : $-CO-NH-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-$

L3 : $-CO-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-$

L4 : $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-$

L 5 : - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 6 : - C O - N H - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 7 : - C O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 8 : - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 9 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 10 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O - C O - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 11 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 12 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 13 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 14 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O - C O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 15 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 16 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 17 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O - N H - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 18 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O - C O - N H - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

[0120] ここで2価の脂肪族基とは、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基またはポリアルキレンオキシ基を意味する。なかでもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、および置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン

基および置換アルキレン基がさらに好ましい。

2価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、さらに分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。2価の脂肪族基の炭素原子数は、1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～12であることがさらに好ましく、1～10であることがさらにまた好ましく、1～8であることがよりさらに好ましく、1～4であることが特に好ましい。

2価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基およびジアリールアミノ基等が挙げられる。

[0121] 2価の芳香族基の例としては、フェニレン基、置換フェニレン基、ナフタレン基および置換ナフタレン基が挙げられ、フェニレン基が好ましい。2価の芳香族基の置換基の例としては、上記2価の脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

[0122] ラジカル重合性官能基を有する繰り返し単位の含有量は、フッ素原子を有するラジカル重合性オリゴマーの全繰り返し単位に対して、2モル%～98モル%であることが好ましく、10モル%～90モル%であることがより好ましい。

[0123] フッ素原子を有するラジカル重合性オリゴマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、2000～20000であることが好ましく、2000～15000がより好ましく、2000～10000であることが最も好ましい。

[0124] フッ素原子を有するラジカル重合性オリゴマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、2000～10000であることが好ましく、8000～2000がより

好ましく、6000～2000であることが最も好ましい。

- [0125] 剥離層形成用組成物が、フッ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーを有する場合、フッ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーの含有量は、特に制限はなく、好ましくは、剥離層形成用組成物の全固形分に対して、0.01質量%以上15質量%以下であることが好ましい。0.01質量%未満であると、剥離性が不十分となる傾向がある。一方、15質量%を超えると、接着性が低下する傾向がある。

フッ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーは1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。重合性モノマーが2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

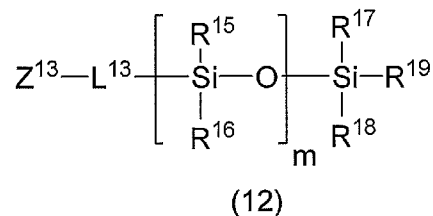
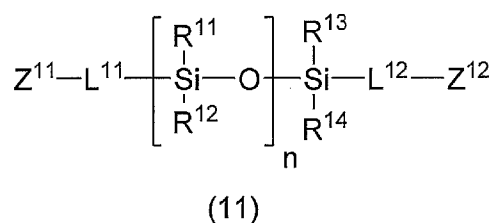
- [0126] [ケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマー]

本発明におけるケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーは、シリコンモノマーまたはシリコンオリゴマーであることが好ましく、例えば、ポリジメチルシロキサン結合の少なくとも片末端が（メタ）アクリロイル基およびスチリル基等のエチレン性不飽和基となっている化合物が挙げられ、（メタ）アクリロイル基を有する化合物が好ましい。

- [0127] ケイ素原子を有するラジカル重合性オリゴマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の数平均分子量は、1,000～10,000であることが好ましい。ケイ素原子を有するラジカル重合性オリゴマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の数平均分子量が1,000未満または10,000以上の場合、ケイ素原子による剥離性等の性質が発現しにくくなる。

- [0128] 本発明におけるケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーとしては、一般式（11）または（12）で示される化合物を用いることが好ましい。

- [0129] [化12]



(一般式 (1 1) および (1 2) 中、 $R^{11} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、またはアリール基を表す。 Z^{11} 、 Z^{12} 、および Z^{13} は、それぞれ独立に、ラジカル重合性基を表す。 L^{11} 、 L^{12} 、および、 L^{13} はそれぞれ独立に、単結合または二価の連結基を表す。 n および m は、それぞれ独立に0以上の整数を表す。)

[0130] 一般式 (1 1) および (1 2) 中、 $R^{11} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、または、アリール基を表す。

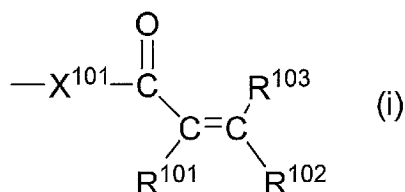
[0131] アルキル基は、直鎖状であっても、分枝鎖状であっても良く、炭素数1～5のアルキル基であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。アルコキシ基は、 $-OR^{20}$ を意味するもので、 R^{20} はアルキル基（好ましくは炭素数1～5のアルキル基）を表し、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。アルコシカルボニル基は、 $-C(=O)R^{21}$ を意味するもので、 R^{21} はアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基）を表し、具体的には、メトシカルボニル、エトシカルボニル、プロポシカルボニル等が挙げられる。アリール基は、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられ、それらは置換基を有していても良く、フェニルメチル（ベンジル）基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0132] L^{11} 、 L^{12} 、および、 L^{13} はそれぞれ独立に、単結合または二価の連結基を表す。二価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

[0133] n および m は、それぞれ独立に0以上の整数を表し、0～100の整数が好ましく、0～50の整数がより好ましい。

[0134] Z^{11} 、 Z^{12} 、および Z^{13} は、それぞれ独立に、ラジカル重合性基を表し、下記一般式 (i) ～ (i i i) のいずれかで表される官能基が特に好ましい。

[0135] [化13]



(一般式 (i) 中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$ はそれぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。 X^{101} は、酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}(\text{R}^{104})-$ を表し、 R^{104} は、水素原子または 1 価の有機基を表す。)

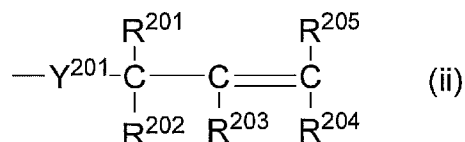
[0136] 一般式 (i) において、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$ はそれぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。 R^{101} は、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子およびメチル基は、ラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^{102} および R^{103} は、それぞれ独立に、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、または、置換基を有してもよいアリールスルホニル基を表し、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0137] X^{101} は、酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}(\text{R}^{104})-$ を表し、 R^{104} は、水素原子または 1 価の有機基を表す。1 価の有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。 R^{104} が、水素原子、メチル基、エチル基、または、イソプロピル基であることが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0138] 導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ア

ルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

[0139] [化14]



(一般式 (i i) 中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{205}$ は、それぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。 Y^{201} は、酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}(\text{R}^{206})-$ を表す。 R^{206} は、水素原子または 1 価の有機基を表す。)

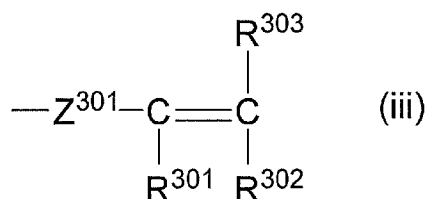
[0140] 一般式 (i i) において、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{205}$ は、それぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{205}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、または、置換基を有してもよいアリールスルホニル基であることが好ましく、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、または、置換基を有してもよいアリール基であることがより好ましい。

[0141] 導入し得る置換基としては、一般式 (i) で記載した置換基と同様のものが挙げられる。

Y^{201} は、酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}(\text{R}^{206})-$ を表す。 R^{206} は、一般式 (i) の R^{104} と同義であり、好ましい例も同様である。

[0142]

[化15]



(一般式 (iii) 中、 $\text{R}^{301} \sim \text{R}^{303}$ は、それぞれ独立に水素原子または1価の有機基を表す。 Z^{301} は、酸素原子、硫黄原子、 $\text{---N}(\text{R}^{304})\text{---}$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。 R^{304} は、一般式 (i) の R^{104} と同義である。)

[0143] 一般式 (iii) において、 $\text{R}^{301} \sim \text{R}^{303}$ は、それぞれ独立に水素原子または1価の有機基を表す。 R^{301} は、水素原子、または、置換基を有してもよいアルキル基であることが好ましく、なかでも、水素原子、または、メチル基であることが、ラジカル反応性が高いことからより好ましい。 R^{302} 、および、 R^{303} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、または、置換基を有してもよいアリールスルホニル基であることが好ましく、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、または、置換基を有してもよいアリール基であることが、ラジカル反応性が高いことからより好ましい。

[0144] 導入し得る置換基としては、一般式 (i) で記載した置換基と同様のものが挙げられる。 Z^{301} は、酸素原子、硫黄原子、 $\text{---N}(\text{R}^{304})\text{---}$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。 R^{304} は、一般式 (i) の R^{104} と同義であり、1価の有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、および、イソプロピル基がラジカル反応

性が高いことから好ましい。

- [0145] 剥離層形成用組成物がケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーを有する場合、ケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーの含有量は、剥離層形成用組成物の全固形分に対して、0.01質量%以上15質量%以下であることが好ましい。0.01質量%未満であると、剥離性が低下する傾向がある。一方、15質量%を超えると、接着性が低下する傾向がある。

ケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーは1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。ケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーが2種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

- [0146] フッ素原子またはシリコン原子を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、DIC株式会社製のRS-75、RS-72-K、RS-76-E、RS-72-K、ダイキン工業株式会社製のオプツールDAC-HP、信越化学工業製のX-22-164、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、X-22-164E、ダイセル・サイテック株式会社製のEBECRYL350、EBECRYL1360、デグサ社製のTEGORad2700、UV-3500B（BYK社製）なども例示される。

- [0147] フッ素原子またはシリコン原子を有する材料としては、上述の他、ヘプタデカフルオロ-1,1,2-テトラヒドラデシル)トリクロロシラン、(フルオロ)アルキルホスナート、フッ化パリレン、シリコンアクリレートコポリマー、テトラフルオロエチレンおよび2,2-ビストリフルオロメチル-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソールのコポリマー類、ペンダントペルフルオロアルコキシ基を持つポリマー、フッ化エチレン-プロピレンコポリマーなどが挙げられる。

- [0148] フッ素原子および／またはケイ素原子を含む材料の含有量は、良好な剥離性の観点から、上記剥離層の全固形分に対して、5～100質量%が好まし

く、50～100質量%がより好ましく、90～100質量%がさらに好ましい。

フッ素原子および／またはケイ素原子を含む材料は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。フッ素原子および／またはケイ素原子を含む材料が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0149] <フッ素原子を有する非三次元架橋構造の高分子化合物>

本発明の剥離層は、フッ素原子を有する非三次元架橋構造の高分子化合物を含むことが好ましい。なお、フッ素原子を有する非三次元架橋構造の高分子化合物の好ましい態様は、前述の保護層に含まれるフッ素原子を有する非三次元架橋構造の高分子化合物に記載されたものが参酌でき、好ましい範囲も同様である。

[0150] フッ素原子を有する非三次元架橋構造の高分子化合物の含有量は、良好な剥離性の観点から、上記剥離層の全固形分に対して、1～99質量%が好ましく、3～95質量%がより好ましく、5～90質量%がさらに好ましい。

非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0151] 本発明では、剥離層における、フッ素原子を含む三次元架橋物と非三次元架橋構造のフッ素原子を有する高分子化合物の比（質量比）が5：95～50：50であることが好ましく、10：90～40：60であることがより好ましく、15：85～30：70であることが好ましい。

[0152] <<溶剤>>

本発明の剥離剤層形成用組成物を塗布によって層状にする場合、溶剤を配合することが好ましい。溶剤は、剥離層を形成できれば、公知のものを制限なく使用できる。

[0153] 溶剤は、剥離層を形成できれば、公知のものを制限なく使用でき、上述した保護層における溶剤と同様のものを使用することができ、パーフルオロア

ルカンも使用することができる。中でも、N-メチル-2-ピロリドン、2-ブタノン、メチルアミルケトン、リモネン、PGMEA（1-メトキシ-2-プロピルアセテート）、パーフルオロアルカン、メチルエチルケトン等が使用でき、N-メチル-2-ピロリドン、2-ブタノン、メチルアミルケトンまたはリモネン、PGMEA（1-メトキシ-2-プロピルアセテート）が好ましい。

これらの溶剤は、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合する形態も好ましい。

- [0154] 剥離層形成用組成物が溶剤を有する場合、溶剤は、剥離層形成用組成物の固形分濃度が3～40質量%になるように使用されることが好ましく5～40質量%になるように使用されることがさらに好ましい。

溶剤は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。溶剤が2種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

- [0155] <<その他の添加剤>>

剥離層形成用組成物は、上記の成分に加えて、さらに本発明の効果を損なわない範囲において、目的に応じて種々の化合物を含むことができる。例えば、熱重合開始剤、増感色素、連鎖移動剤、酸化防止剤、界面活性剤を好ましく使用することができる。

剥離層形成用組成物が有してもよい界面活性剤の具体例および好ましい例としては、前述の保護層形成用組成物が有してもよい界面活性剤のものと同様である。

剥離層形成用組成物が有してもよい酸化防止剤の具体例および好ましい例としては、前述の保護層形成用組成物が有してもよい酸化防止剤のものと同様である。

- [0156] 剥離層は、前述した各成分を含む剥離層形成用組成物を、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、フローコート法、ドクターコート法、浸漬法などを用いて、支持基板上に塗布し、次いで、乾燥することにより形成することができる。この中でも、スピンコート法、スプレー法、

スクリーン印刷法が好ましく、スピンコート法、スプレー法がより好ましく、スピンコート法が特に好ましい。

[0157] 剥離層は、保護層付き300mmウェハを貼り付けて、ピール剥離時の最大接着力が20N以下が好ましく、15N以下がより好ましく、10N以下がさらに好ましい。

また、剥離層の線剥離接着強度は、0.07N/mm以下が好ましく、0.05N/mm以下がより好ましく、0.03N/mm以下がさらに好ましい。

[0158] 剥離層の平均厚みは、1nm~20 μ mが好ましく、1nm~10 μ mがより好ましく、1nm~5 μ mがさらに好ましく、1nm~1 μ mが特に好ましい。

[0159] 剥離層の25℃における貯蔵弾性率は、1M~10GPaであることが好ましく、10M~10GPaであることがより好ましく、100M~10GPaであることがさらに好ましい。剥離層を硬くすることにより、剥離層の保護層への粘着を防ぐことができ、好ましい。

また、剥離層の貯蔵弾性率と保護層の貯蔵弾性率の比は、2:1~1000:1であることが好ましく、5:1~1000:1であることがより好ましく、10:1~1000:1であることがさらに好ましい。

[0160] <分離層>

本発明では、上記剥離層の代わりに下記の分離層を用いることもできる。

分離層は、支持基板を介して照射される光を吸収することによって変質する材料から形成されている層である。本明細書において、分離層が「変質する」とは、分離層をわずかな外力を受けて破壊され得る状態、または分離層と接する層との接着力が低下した状態にさせる現象を意味する。光を吸収することによって生じる分離層の変質の結果として、分離層は、光の照射を受ける前の強度または接着性を失う。よって、わずかな外力を加える（例えば、支持基板を持ち上げるなど）ことによって、分離層が破壊されて、支持基板とデバイスウェハとを容易に分離することができる。

[0161] また、分離層の変質は、吸収した光のエネルギーによる（発熱性または非発熱性の）分解、架橋、立体配置の変化または官能基の解離（そして、これらにともなう分離層の硬化、脱ガス、収縮または膨張）等であり得る。分離層の変質は、分離層を構成する材料による光の吸収の結果として生じる。よって、分離層の変質の種類は、分離層を構成する材料の種類に応じて変化し得る。

[0162] 分離層は、支持基板における、保護層を介してデバイスウェハが貼り合わされる側の表面に設けられている。すなわち、分離層は、支持基板と保護層との間に設けられている。

[0163] 分離層の厚さは、例えば、0.05～50 μm であることがより好ましく、0.3～1 μm であることがさらに好ましい。分離層の厚さが0.05～50 μm の範囲内に収まっていれば、短時間の光の照射および低エネルギーの光の照射によって、分離層に所望の変質を生じさせることができる。また、分離層の厚さは、生産性の観点から1 μm 以下の範囲内に収まっていることが特に好ましい。

[0164] なお、積層体において、分離層と支持基板との間に他の層がさらに形成されていてもよい。この場合、他の層は光を透過する材料から構成されていればよい。これによって、分離層への光の入射を妨げることなく、積層体に好ましい性質などを付与する層を、適宜追加することができる。分離層を構成している材料の種類によって、用い得る光の波長が異なる。よって、他の層を構成する材料は、すべての光を透過させる必要はなく、分離層を構成する材料を変質させ得る波長の光を透過させることができる材料から適宜選択し得る。

[0165] また、分離層は、光を吸収する構造を有する材料のみから形成されていることが好ましいが、本発明における本質的な特性を損なわない範囲において、光を吸収する構造を有していない材料を添加して、分離層を形成してもよい。また、分離層における保護層に対向する側の面が平坦である（凹凸が形成されていない）ことが好ましく、これにより、分離層の形成が容易に行な

え、且つ貼り付けにおいても均一に貼り付けることが可能となる。

[0166] 分離層は、以下に示すような分離層を構成する材料を予めフィルム状に形成したものを支持基板に貼り合わせて用いてもよいし、支持基板上に分離層を構成する材料を塗布してフィルム状に固化したものを用いてもよい。支持基板上に分離層を構成する材料を塗布する方法は、分離層を構成する材料の種類に応じて、化学気相成長（CVD）法による堆積等の従来公知の方法から適宜選択することができる。

[0167] 分離層は、レーザから照射される光を吸収することによって変質するものであってもよい。すなわち、分離層を変質させるために分離層に照射される光は、レーザから照射されたものであってもよい。分離層に照射する光を発射するレーザの例としては、YAGレーザ、リビレーザ、ガラスレーザ、YVO₄レーザ、LDレーザ、ファイバーレーザ等の固体レーザ、色素レーザ等の液体レーザ、CO₂レーザ、エキシマレーザ、Arレーザ、He-Neレーザ等の気体レーザ、半導体レーザ、自由電子レーザ等のレーザ光、または、非レーザ光等が挙げられる。分離層に照射する光を発射するレーザは、分離層を構成している材料に応じて適宜選択することが可能であり、分離層を構成する材料を変質させ得る波長の光を照射するレーザを選択すればよい。

[0168] （光吸収性を有している構造をその繰返し単位に含んでいる重合体）

分離層は、光吸収性を有している構造をその繰返し単位に含んでいる重合体を含有していてもよい。上記重合体は、光の照射を受けて変質する。上記重合体の変質は、上記構造が照射された光を吸収することによって生じる。分離層は、重合体の変質の結果として、光の照射を受ける前の強度または接着性を失っている。よって、わずかな外力を加える（例えば、支持基板を持ち上げるなど）ことによって、分離層が破壊されて、支持基板とウェハとを容易に分離することができる。

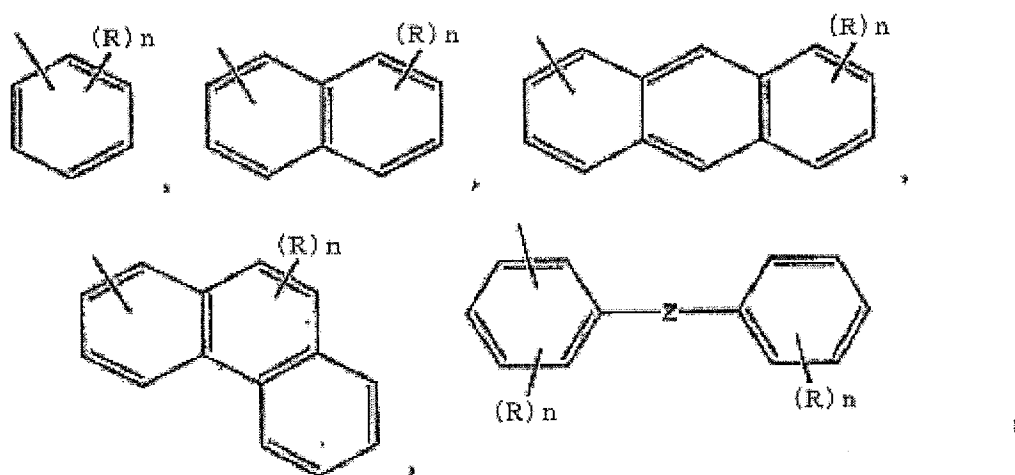
[0169] 光吸収性を有している上記構造は、光を吸収して、繰返し単位として上記構造を含んでいる重合体を変質させる化学構造である。上記構造は、例えば

、置換もしくは非置換のベンゼン環、縮合環または複素環からなる共役 π 電子系を含んでいる原子団である。より詳細には、上記構造は、カルド構造、または上記重合体の側鎖に存在するベンゾフェノン構造、ジフェニルスルホキシド構造、ジフェニルスルホン構造（ビスフェニルスルホン構造）、ジフェニル構造もしくはジフェニルアミン構造であり得る。

[0170] 上記構造が上記重合体の側鎖に存在する場合の構造は、以下の群Sによって表され得る。

[0171] 群 (S)

[化16]

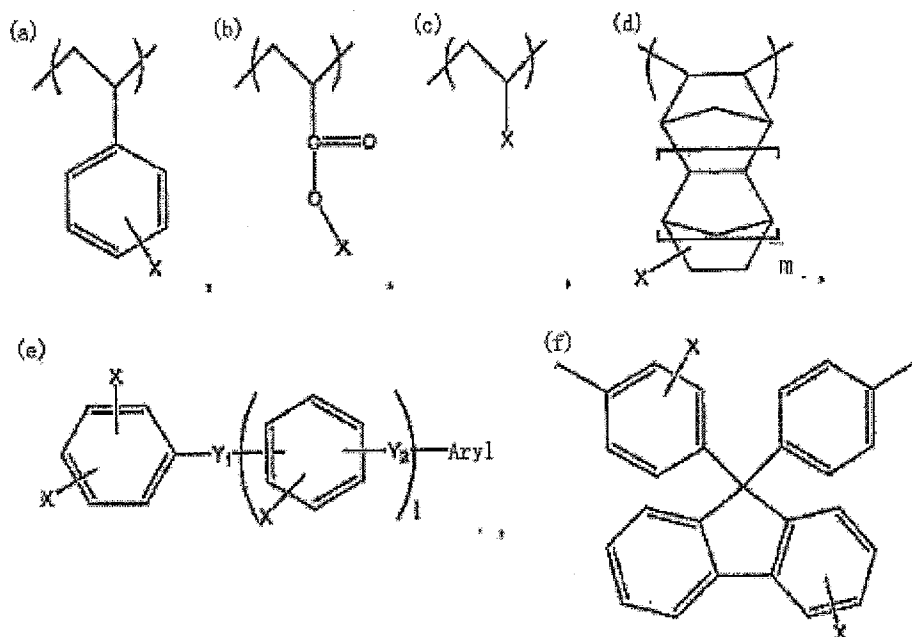


[0172] 式中、Rはそれぞれ独立して、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基、ケトン基、スルホキシド基、スルホン基または $N(R^1)(R^2)$ であり（ここで、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～5のアルキル基である）、Zは、存在しないか、または $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ もしくは $-NH-$ であり、nは0または1～5の整数である。

[0173] また、上記重合体は、例えば、以下の式のうち、(a)～(d)のいずれかによって表される繰返し単位を含んでいるか、(e)によって表されるか、または(f)の構造をその主鎖に含んでいる。

[0174]

[化17]



[0175] 式中、 l は 1 以上の整数であり、 m は 0 または 1 ～ 2 の整数であり、 X は、(a) ～ (e) においては、群 (S) として例示した構造のいずれかずれかであり、(f) において上記群 (S) に示したいずれかであるか、または存在せず、 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立して、 $-CO-$ または $-SO_2-$ である。 l は好ましくは 10 以下の整数である。 $Aryl$ はアリール基である。

[0176] 上記の群 (S) に示されるベンゼン環、縮合環および複素環の例としては、フェニル、置換フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフラン、置換ジベンゾフラン、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレンおよび置換ピレンが挙げられる。例示した置換基が置換を有している場合、その置換基は、例えば、アルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、

アルキルアミノおよびアリアルアミノから選択される。

[0177] 上記の群 (S) に示される置換基のうち、フェニル基を2つ有している5番目の置換基であって、Zが $-SO_2-$ である場合の例としては、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 6-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルホン、およびビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。

[0178] 上記の群 (S) に示される置換基のうち、フェニル基を2つ有している5番目の置換基であって、Zが $-SO-$ である場合の例としては、ビス(2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシドなどが挙げられる。

[0179] 上記の群 (S) に示される置換基のうち、フェニル基を2つ有している5番目の置換基であって、Zが $-C(=O)-$ である場合の例としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキ

シベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-アミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジエチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-4'-メトキシ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、および4-ジメチルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0180] 上記構造が上記重合体の側鎖に存在している場合、上記構造を含んでいる繰返し単位の、上記重合体に占める割合は、分離層の光の透過率が0.001～10%になる範囲にある。上記割合がこのような範囲に収まるように重合体が調製されていれば、分離層が十分に光を吸収して、確実かつ迅速に変質し得る。すなわち、積層体からの支持基板の除去が容易であり、上記除去に必要な光の照射時間を短縮させることができる。

[0181] 上記構造は、その種類の選択によって、所望の範囲の波長を有している光を吸収することができる。例えば、上記構造が吸収可能な光の波長は、100～2000nmであることがより好ましい。この範囲のうち、上記構造が吸収可能な光の波長は、より短波長側であり、例えば、100～500nmである。例えば、上記構造は、好ましくは約300～370nmの波長を有している紫外光を吸収することによって、上記構造を含んでいる重合体を変質させ得る。

[0182] 上記構造が吸収可能な光は、例えば、高圧水銀ランプ（波長：254nm～436nm）、KrFエキシマレーザ（波長：248nm）、ArFエキシマレーザ（波長：193nm）、F2エキシマレーザ（波長：157nm）、XeClレーザ（308nm）、XeFレーザ（波長：351nm）もしくは固体UVレーザ（波長：355nm）から発せられる光、またはg線

(波長：436 nm)、h線(波長：405 nm)もしくはi線(波長：365 nm)などである。

[0183] 上述した分離層は、繰り返し単位として上記構造を含んでいる重合体を含んでいるが、分離層はさらに、上記重合体以外の成分を含み得る。上記成分としては、フィラー、可塑剤、および支持基板の剥離性を向上し得る成分などが挙げられる。これらの成分は、上記構造による光の吸収、および重合体の変質を妨げないか、または促進する、従来公知の物質または材料から適宜選択される。

[0184] (無機物)

分離層は、無機物からなってもよい。分離層は、無機物によって構成されることにより、光を吸収することによって変質するようになっており、その結果として、光の照射を受ける前の強度または接着性を失う。よって、わずかな外力を加える(例えば、支持基板を持ち上げるなど)ことによって、分離層が破壊されて、支持基板とデバイスウェハとを容易に分離することができる。

[0185] 上記無機物は、光を吸収することによって変質する構成であればよく、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。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。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、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、チタン、クロム、 SiO_2 、 SiN 、 Si_3N_4 、 TiN 、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。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。

[0186] 上記無機物は、その種類によって固有の範囲の波長を有する光を吸収する。分離層に用いた無機物が吸収する範囲の波長の光を分離層に照射することにより、上記無機物を好適に変質させ得る。

[0187] 無機物からなる分離層に照射する光としては、上記無機物が吸収可能な波長に応じて、例えば、YAGレーザ、リビーレーザ、ガラスレーザ、YVO₄レーザ、LDレーザ、ファイバーレーザ等の固体レーザ、色素レーザ等の液体レーザ、CO₂レーザ、エキシマレーザ、Arレーザ、He-Neレーザ等の気体レーザ、半導体レーザ、自由電子レーザ等のレーザ光、または、非レーザ光を適宜用いればよい。

[0188] 無機物からなる分離層は、例えば、スパッタ、化学蒸着（CVD）、メッキ、プラズマCVD、スピコート等の公知の技術により、支持基板上に形成され得る。無機物からなる分離層の厚さは特に限定されず、使用する光を十分に吸収し得る膜厚であればよいが、例えば、0.05～10μmの膜厚とすることがより好ましい。また、分離層を構成する無機物からなる無機膜（例えば、金属膜）の両面または片面に予め接着剤を塗布し、支持基板およびウェハに貼り付けてもよい。

[0189] なお、分離層として金属膜を使用する場合には、分離層の膜質、レーザ光源の種類、レーザ出力等の条件によっては、レーザの反射や膜への帯電等が起こり得る。そのため、反射防止膜や帯電防止膜を分離層の上下またはどちらか一方に設けることで、それらの対策をとることが好ましい。

[0190] （赤外線吸収性の構造を有する化合物）

分離層は、赤外線吸収性の構造を有する化合物によって形成されていてもよい。上記化合物は、赤外線を吸収することにより変質する。分離層は、化合物の変質の結果として、赤外線の照射を受ける前の強度または接着性を失っている。よって、わずかな外力を加える（例えば、支持基板を持ち上げるなど）ことによって、分離層が破壊されて、支持基板とウェハとを容易に分離することができる。

[0191] 赤外線吸収性を有している構造または赤外線吸収性を有している構造を含む化合物としては、例えば、アルカン、アルケン（ビニル、トランス、シス、ビニリデン、三置換、四置換、共役、クムレン、環式）、アルキン（一置換、二置換）、単環式芳香族（ベンゼン、一置換、二置換、三置換）、アル

コールおよびフェノール類（自由OH、分子内水素結合、分子間水素結合、飽和第二級、飽和第三級、不飽和第二級、不飽和第三級）、アセタール、ケタール、脂肪族エーテル、芳香族エーテル、ビニルエーテル、オキシラン環エーテル、過酸化物エーテル、ケトン、ジアルキルカルボニル、芳香族カルボニル、1, 3-ジケトンのエノール、 α -ヒドロキシアリールケトン、ジアルキルアルデヒド、芳香族アルデヒド、カルボン酸（二量体、カルボン酸アニオン）、ギ酸エステル、酢酸エステル、共役エステル、非共役エステル、芳香族エステル、ラクトン（ β -、 γ -、 δ -）、脂肪族酸塩化物、芳香族酸塩化物、酸無水物（共役、非共役、環式、非環式）、第一級アミド、第二級アミド、ラクタム、第一級アミン（脂肪族、芳香族）、第二級アミン（脂肪族、芳香族）、第三級アミン（脂肪族、芳香族）、第一級アミン塩、第二級アミン塩、第三級アミン塩、アンモニウムイオン、脂肪族ニトリル、芳香族ニトリル、カルボジイミド、脂肪族イソニトリル、芳香族イソニトリル、イソシアン酸エステル、チオシアン酸エステル、脂肪族イソチオシアン酸エステル、芳香族イソチオシアン酸エステル、脂肪族ニトロ化合物、芳香族ニトロ化合物、ニトロアミン、ニトロソアミン、硝酸エステル、亜硝酸エステル、ニトロソ結合（脂肪族、芳香族、単量体、二量体）、メルカプタンおよびチオフェノールおよびチオール酸などの硫黄化合物、チオカルボニル基、スルホキシド、スルホン、塩化スルホニル、第一級スルホンアミド、第二級スルホンアミド、硫酸エステル、炭素-ハロゲン結合、Si-A1結合（A1は、H、C、Oまたはハロゲン）、P-A2結合（A2は、H、CまたはO）、またはTi-O結合であり得る。

[0192] 上記炭素-ハロゲン結合を含む構造としては、例えば、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{I}$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、フッ化アリール、および塩化アリールなどが挙げられる。

[0193] 上記Si-A1結合を含む構造としては、 SiH 、 SiH_2 、 SiH_3 、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 SiO 脂肪族、 $\text{Si}-\text{OCH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 SiF 、S

i F_2 、および S i F_3 などが挙げられる。 $\text{S i}-\text{A}1$ 結合を含む構造としては、特に、シロキサン骨格およびシルセスキオキサン骨格を形成していることが好ましい。

[0194] 上記 $\text{P}-\text{A}2$ 結合を含む構造としては、 P H 、 P H_2 、 $\text{P}-\text{C H}_3$ 、 $\text{P}-\text{C H}_2$ 、 $\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{A}33-\text{P}-\text{O}$ ($\text{A}3$ は脂肪族または芳香族)、 $(\text{A}4\text{O})_3-\text{P}-\text{O}$ ($\text{A}4$ はアルキル)、 $\text{P}-\text{O C H}_3$ 、 $\text{P}-\text{O C H}_2\text{C H}_3$ 、 $\text{P}-\text{O C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 、 $\text{P}-\text{O H}$ 、および $\text{O}=\text{P}-\text{O H}$ などが挙げられる。

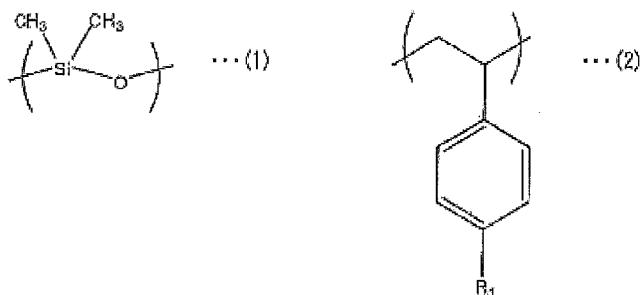
[0195] 上記構造は、その種類の選択によって、所望の範囲の波長を有している赤外線吸収することができる。具体的には、上記構造が吸収可能な赤外線の波長は、例えば $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、 $2\sim 15\ \mu\text{m}$ の範囲内をより好適に吸収できる。さらに、上記構造が $\text{S i}-\text{O}$ 結合、 $\text{S i}-\text{C}$ 結合および $\text{T i}-\text{O}$ 結合である場合には、 $9\sim 11\ \mu\text{m}$ の範囲内であり得る。なお、各構造が吸収できる赤外線の波長は当業者であれば容易に理解することができる。例えば、各構造における吸収帯として、SILVERSTEIN・BASSLER・MORRILL 著「有機化合物のスペクトルによる同定法（第5版）—MS、IR、NMR、UVの併用—」（1992年発行）第146頁～第151頁の記載を参照することができる。

[0196] 分離層の形成に用いられる、赤外線吸収性の構造を有する化合物としては、上述のような構造を有している化合物のうち、塗布のために溶媒に溶解でき、固化されて固層を形成できるものであれば、特に限定されるものではない。しかしながら、分離層における化合物を効果的に変質させ、支持基板とウェハとの分離を容易にするには、分離層における赤外線の吸収が大きいこと、すなわち、分離層に赤外線を照射した際の赤外線の透過率が低いことが好ましい。具体的には、分離層における赤外線の透過率が90%より低いことが好ましく、赤外線の透過率が80%より低いことがより好ましい。

[0197] 一例を挙げて説明すれば、シロキサン骨格を有する化合物としては、例えば、下記化学式（1）で表される繰り返し単位および下記化学式（2）で表される繰り返し単位の共重合体である樹脂、あるいは下記化学式（1）で表

される繰り返し単位およびアクリル系化合物由来の繰り返し単位の共重合体である樹脂を用いることができる。

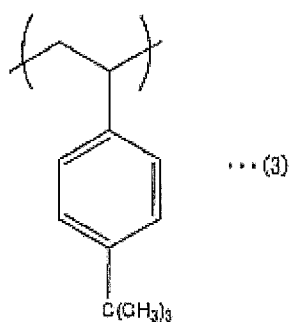
[0198] [化18]



[0199] (化学式(2)中、 R_1 は、水素、炭素数10以下のアルキル基、炭素数10以下のアルコキシ基である)

中でも、シロキサン骨格を有する化合物としては、上記化学式(1)で表される繰り返し単位および下記化学式(3)で表される繰り返し単位の共重合体である *tert*-ブチルスチレン(TBST)ージメチルシロキサン共重合体がより好ましく、上記式(1)で表される繰り返し単位および下記化学式(3)で表される繰り返し単位を1:1(モル比)で含む、TBSTージメチルシロキサン共重合体がさらに好ましい。

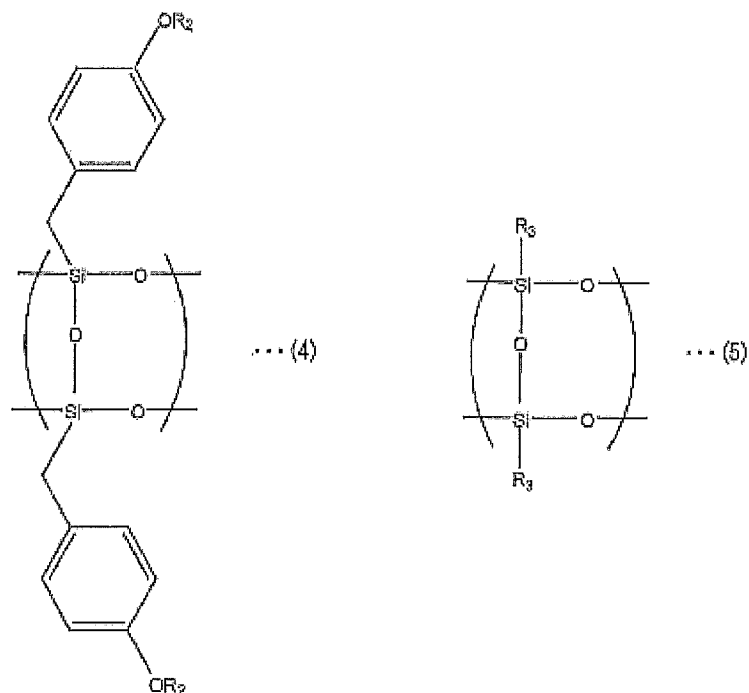
[0200] [化19]



[0201] また、シルセスキオキサン骨格を有する化合物としては、例えば、下記化学式(4)で表される繰り返し単位および下記化学式(5)で表される繰り返し単位の共重合体である樹脂を用いることができる。

[0202]

[化20]



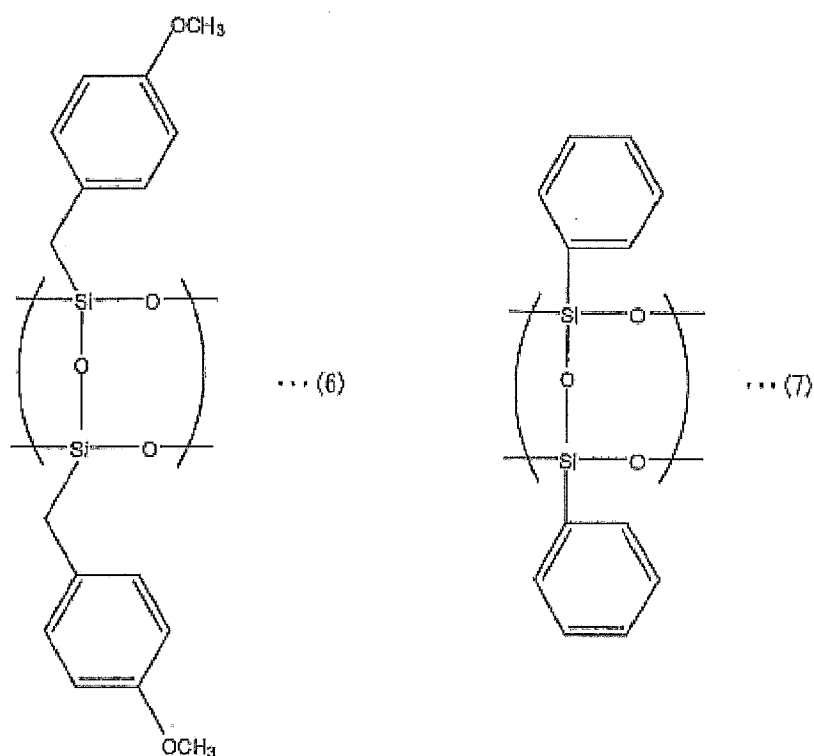
[0203] (化学式(4)中、 R_2 は、水素または炭素数1以上、10以下のアルキル基であり、化学式(5)中、 R_3 は、炭素数1以上、10以下のアルキル基、またはフェニル基である。)

シルセスキオキサン骨格を有する化合物としては、このほかにも、特開2007-258663号公報、特開2010-120901号公報、特開2009-263316号公報および特開2009-263596号公報において開示されている各シルセスキオキサン樹脂を好適に利用できこれらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0204] 中でも、シルセスキオキサン骨格を有する化合物としては、下記化学式(6)で表される繰り返し単位および下記化学式(7)で表される繰り返し単位の共重合体がより好ましく、下記化学式(6)で表される繰り返し単位および下記化学式(7)で表される繰り返し単位を7:3(モル比)で含む共重合体がさらに好ましい。

[0205]

[化21]



[0206] シルセスキオキサン骨格を有する重合体としては、ランダム構造、ラダー構造、および籠型構造があり得るが、何れの構造であってもよい。

[0207] また、 $Ti-O$ 結合を含む化合物としては、例えば、(i) テトラ- i -プロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、およびチタニウム- i -プロポキシオクチレングリコレートなどのアルコキシチタン、(ii) ジ- i -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、およびプロパンジオキシチタンビス(エチルアセトアセテート)などのキレートチタン、(iii) $i-C_3H_7O-[Ti(O-i-C_3H_7)_2-O]_n-i-C_3H_7$ 、および $n-C_4H_9O-[Ti(O-n-C_4H_9)_2-O]_n-n-C_4H_9$ などのチタンポリマー、(iv) トリ- n -ブトキシチタンモノステアレート、チタニウムステアレート、ジ- i -プロポキシチタンジイソステアレート、および(2- n -ブトキシカルボニルベンゾイルオキシ)トリブトキシチタンなどのアシレートチタン、(v) ジ- n -ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタンなどの水

溶性チタン化合物などが挙げられる。

[0208] 中でも、Ti-O結合を含む化合物としては、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（トリエタノールアミナト）チタン（ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2[\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_2$ ）が好ましい。

[0209] 上述した分離層は、赤外線吸収性の構造を有する化合物を含有しているが、分離層はさらに、上記化合物以外の成分を含み得る。上記成分としては、フィラー、可塑剤、および支持基板の剥離性を向上し得る成分などが挙げられる。これらの成分は、上記構造による赤外線の吸収、および化合物の変質を妨げないか、または促進する、従来公知の物質または材料から適宜選択される。

[0210] （フルオロカーボン）

分離層は、フルオロカーボンからなってもよい。分離層は、フルオロカーボンによって構成されることにより、光を吸収することによって変質するようになっており、その結果として、光の照射を受ける前の強度または接着性を失う。よって、わずかな外力を加える（例えば、支持基板を持ち上げるなど）ことによって、分離層が破壊されて、支持基板とウェハとを容易に分離することができる。

[0211] また、一つの観点からいえば、分離層を構成するフルオロカーボンは、プラズマCVD法によって好適に成膜され得る。なお、フルオロカーボンは、 C_xF_y （パーフルオロカーボン）および $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ （*x*、*y*および*z*は整数）を含み、これらに限定されないが、例えば、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 、 C_4F_8 、 C_2F_6 、 C_5F_8 等であり得る。また、分離層を構成するために用いるフルオロカーボンに対して、必要に応じて窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス、アルカン、アルケンなどの炭化水素、および、酸素、二酸化炭素、水素を添加してもよい。また、これらのガスを複数混合して用いてもよい（フルオロカーボン、水素、窒素の混合ガス等）。また、分離層は、単一種のフルオロカーボンから構成されていてもよいし、2種類以上のフルオロカーボンから構成されていてもよい。

[0212] フルオロカーボンは、その種類によって固有の範囲の波長を有する光を吸収する。分離層に用いたフルオロカーボンが吸収する範囲の波長の光を分離層に照射することにより、フルオロカーボンを好適に変質させ得る。なお、分離層における光の吸収率は80%以上であることが好ましい。

[0213] 分離層に照射する光としては、フルオロカーボンが吸収可能な波長に応じて、例えば、YAGレーザ、リビーレーザ、ガラスレーザ、YVO₄レーザ、LDレーザ、ファイバーレーザ等の固体レーザ、色素レーザ等の液体レーザ、CO₂レーザ、エキシマレーザ、Arレーザ、He-Neレーザ等の気体レーザ、半導体レーザ、自由電子レーザ等のレーザ光、または、非レーザ光を適宜用いればよい。フルオロカーボンを変質させ得る波長としては、これに限定されるものではないが、例えば、600nm以下の範囲のものをを用いることができる。

[0214] (赤外線吸収物質)

分離層は、赤外線吸収物質を含有していてもよい。分離層は、赤外線吸収物質を含有して構成されることにより、光を吸収することによって変質するようになっており、その結果として、光の照射を受ける前の強度または接着性を失う。よって、わずかな外力を加える（例えば、支持基板を持ち上げるなど）ことによって、分離層が破壊されて、支持基板とウェハとを容易に分離することができる。

[0215] 赤外線吸収物質は、赤外線を吸収することによって変質する構成であればよく、例えば、カーボンブラック、鉄粒子、またはアルミニウム粒子を好適に用いることができる。赤外線吸収物質は、その種類によって固有の範囲の波長を有する光を吸収する。分離層に用いた赤外線吸収物質が吸収する範囲の波長の光を分離層に照射することにより、赤外線吸収物質を好適に変質させ得る。

[0216] <支持基板>

本発明の積層体は、支持基板を有する。支持基板の素材は特に限定されないが、例えば、シリコン基板、ガラス基板、金属基板、サファイア基板、S

i C基板、Ga N基板などが挙げられるが、半導体装置の基板として代表的に用いられるシリコン基板を汚染しにくい点や、半導体装置の製造工程において汎用されている静電チャックを使用できる点などを鑑みると、シリコン基板であることが好ましい。

支持基板の厚みは、特に限定されるものではなく、 $300\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ が好ましい。

[0217] <デバイスウェハ>

本発明の積層体は、デバイスウェハを有する。デバイスウェハは、保護層と接した面全てが保護層で被覆されている。

デバイスウェハは、公知のものを制限なく使用することができ、例えば（MEMS、センサー用デバイス）などが挙げられる。

デバイスウェハは、構造（例えば、金属バンプなど）を有していることが好ましい。構造の高さは $5\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましい。

金属バンプは半田または銅を使用することが好ましく、銅を使用することがより好ましい。

[0218] デバイスウェハは、 $500\mu\text{m}$ 以上の膜厚を有することが好ましく、 $600\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $700\mu\text{m}$ 以上がであることがより好ましい。

詳細は後述するが、デバイスウェハは、保護層と接している面とは逆の面に機械的または化学的な処理を施し、 $500\mu\text{m}$ 未満の膜厚に薄化することが好ましい。より好ましい膜厚は、 $400\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましい膜厚は $300\mu\text{m}$ 以下である。

[0219] キット：

本発明は、本発明の保護層形成用組成物と、フッ素原子および／またはケイ素原子を含む材料を含む剥離層形成用組成物と、を含むキットに関する。

剥離層形成用組成物を支持基板上に塗布し、剥離層形成用組成物を塗布後、保護層形成用組成物を塗布することで本発明の積層体を作製することが可能となる。

また、本発明は、本発明の保護層形成用組成物と、上記保護層形成用組成物を用いてなる保護層を膨潤または溶解する液体を含むキットに関する。保護層を膨潤または溶解する液体としては、後述する剥離液と同様である。

剥離層形成用組成物および保護層形成用組成物のそれぞれの組成、好ましい範囲などは、上記剥離層形成用組成物、および保護層形成用組成物の項で説明したものと同様である。

[0220] 積層体の作製方法：

本発明の積層体は、支持基板上に、剥離層または分離層、保護層、デバイスウエハをこの順に有するように形成することが好ましい。本発明の積層体は、剥離層と、保護層とを有する支持基板とデバイスウエハを接着させる方法、剥離層を有する支持基板と保護層を有するデバイスウエハとを接着させる方法、または支持基板と剥離層と保護層を有するデバイスウエハとを接着させる方法により作製することができる。接着性と易剥離性の観点から、剥離層および保護層を有する支持基板とデバイスウエハを接着させる方法、または剥離層を有する支持基板と保護層を有するデバイスウエハとを接着させる方法が好ましく、さらに積層体内のボイド（空孔）と呼ばれる欠陥を発生させないために剥離層を有する支持基板と保護層を有するデバイスウエハとを接着させる方法が最も好ましい。

[0221] 半導体デバイスの製造方法：

次いで、以上に説明した本発明における積層体を用いた、接着性支持体、および、半導体デバイスの製造方法について説明する。

[0222] 半導体デバイスの製造方法は、被処理部材の第1の面と基板とを、本発明の積層体を介在するように接着させる工程、上記被処理部材に対して、130℃以上、特に、200℃以上に最高到達温度を有する加熱処理を施し、処理済部材を得る工程、および、上記接合層積層体から上記処理済部材を脱離する工程を有することが好ましい。加熱処理温度の上限については、特に定めるものではないが、370℃以下とすることができ、350℃以下が好ましい。

また、本発明では、溶剤による処理を行うことなく、デバイスウェハと支持基板とを分離することが可能である。

[0223] 半導体装置の製造方法は、加熱処理を行う工程を有する。加熱処理を行う工程は、半導体デバイスの製造工程において加熱を行う工程であれば特に限定されないが、例えば、接着性支持体により支持された薄型化されたシリコン基板に対する加熱を行う工程であることが好ましく、シリコン貫通電極の形成時における加熱処理を行う工程であることがより好ましい。

以下、本発明の半導体製造方法をより詳細に説明する。

[0224] 図1A、図1Bおよび図1Cは、それぞれ、接着性支持体とデバイスウェハとの仮接着を説明する概略断面図、接着性支持体により仮接着されたデバイスウェハを示す概略断面図、および、接着性支持体により仮接着されたデバイスウェハが薄型化された状態を示す概略断面図である。

[0225] 図1Aに示すように、デバイスウェハ60（被処理部材）は、シリコン基板61の表面61aに複数のデバイスチップ62が設けられてなる。そして、さらにデバイスウェハ60の構造62側の面には、保護層71が設けられている。

デバイスウェハ60は、平均膜厚500 μ m以上の膜厚を有していることが好ましい。また、構造62は、デバイスチップやバンプと呼ばれるものであり、平均高さは5～100 μ mの範囲であることが好ましい。

[0226] また、図1Aに示すように、支持基板12の上に剥離層11が設けられてなる接着性支持体100が準備される。

[0227] 剥離層11は、本発明における剥離層形成用組成物を、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、フローコート法、ドクターコート法、浸漬法などを用いて、支持基板12上に塗布し、次いで、乾燥することにより形成することができる。

次に、以上のようにして得られた支持体100と、デバイスウェハとの仮接着、デバイスウェハの薄型化、および、支持体からのデバイスウェハの脱離について詳細に説明する。

そして、接着性支持体100の剥離層11に対して、保護層71の表面を押し当てる。これにより、図1Bに示すように、保護層71の表面と、剥離層11とが接着し、保護層71と、剥離層11とを有する仮接合層80が形成される。

[0228] 次いで、シリコン基板61の裏面61bに対して、機械的または化学的な処理、具体的には、グライディングや化学機械研磨（CMP）等の薄膜化処理を施すことにより、図1Cに示すように、シリコン基板61の厚さを薄くし（例えば、平均厚さ500 μ m未満であることが好ましく、1～200 μ mであることがより好ましい）、薄型デバイスウェハ60'を得る。

また、機械的または化学的な処理として、薄膜化処理の後に、薄型デバイスウェハ60'の裏面61b'からシリコン基板を貫通する貫通孔（図示せず）を形成し、この貫通孔内にシリコン貫通電極（図示せず）を形成する処理を行う。具体的には、加熱処理における最高到達温度は130℃～370℃の範囲内であり、180℃～350℃の範囲内であることが好ましい。加熱処理における最高到達温度は保護層の軟化点よりも低い温度とされる。加熱処理は、最高到達温度での30秒～30分の加熱であることが好ましく、最高到達温度での1分～10分の加熱であることがより好ましい。

[0229] 次いで、接着性支持体100の剥離層11から薄型デバイスウェハ60'の表面61aを脱離する。

剥離層の脱離は、引き剥がす等の物理的作用によって行われることが好ましい。すなわち、接着性支持体100に対して薄型デバイスウェハ60'を摺動させるか、あるいは、接着性支持体100から薄型デバイスウェハ60'を剥離することにより行うことが好ましい。上記方法により、剥離層11と薄型デバイスウェハ60'の表面61aとの仮接着を容易に解除することができる。また、後述する剥離液を用いて剥離してもよい。

[0230] 接着性支持体100から薄型デバイスウェハ60'を脱離した後、必要に応じて、保護層を除去する。保護層71を除去する方法としては、フィルム状のまま剥離除去する方法、水溶液または有機溶剤で膨潤させた後に剥離除

去する方法、水溶液または有機溶剤を噴射して破壊除去する方法、水溶液または有機溶剤に溶解させて溶解除去する方法、活性光線、放射線、または熱の照射により分解、気化して除去する方法、または上記手法のうち2つ以上を組み合わせることで除去する方法が挙げられる。

上記除去方法のうち、フィルム状のまま剥離除去する方法水溶液または有機溶剤に溶解させて溶解除去する方法が好ましく使用できる。

水溶液または有機溶剤としては、保護層を溶解除去できる溶液なら任意に使用することができ、具体的には、以下の剥離液を好ましく使用できる。

[0231] <剥離液>

以下、剥離液について詳細に説明する。

[0232] 剥離液としては、水および、溶剤（有機溶剤）を使用することができる。

有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、アイソパーE、H、G（エッソ化学（株）製）等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、メシチレン等）、ハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロロベンゼン等）、極性溶剤が挙げられる。極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、1-デカノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール

等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等)、その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等)等が挙げられる。

[0233] さらに、剥離性の観点から、剥離液は、アルカリ、酸、および界面活性剤を含んでいても良い。これらの成分を配合する場合、配合量は、それぞれ、剥離液の0.1~5.0質量%であることが好ましい。

さらに剥離性の観点から、2種以上の有機溶剤および水、2種以上のアルカリ、酸および界面活性剤を混合する形態も好ましい。

[0234] アルカリとしては、例えば、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸カリウム、第二リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ剤や、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリ剤を使用することができる。これらのアルカリ剤は、単独若しく

は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0235] 酸としては、ハロゲン化水素、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などの無機酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、酢酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸などの有機酸を使用することができる。

[0236] 界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性イオン系の界面活性剤を使用することができる。この場合、界面活性剤の含有量は、アルカリ水溶液の全量に対して1～20質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

界面活性剤の含有量を上記した範囲内とすることにより、接着性支持体100'と薄型デバイスウェハ60'との剥離性をより向上できる傾向となる。

[0237] アニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル（ジ）スルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンアルキルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-アルキル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重

合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。この中で、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル（ジ）スルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

[0238] カチオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、従来公知のものをを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、アルキルイミダゾリニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

[0239] ノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールエチレンオキサイド付加物、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフトールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサンーエチレンオキサイドブロック共重合体、ジメチルシロキサンー（プロピレンオキサイドーエチレンオキサイド）ブロック共重合体、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。この中で、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するものが好ましく、アルキル置換または無置換のフェノールエチレンオキサイド付加物またはアルキル置換または無置換のナフトールエチレンオキサイド付加物がより好ましい。

[0240] 両性イオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、アルキルベタインなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。特

に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。具体的には、特開2008-203359号公報の段落番号〔0256〕の式(2)で示される化合物、特開2008-276166号公報の段落番号〔0028〕の式(1)、式(11)、式(V1)で示される化合物、特開2009-47927号公報の段落番号〔0022〕～〔0029〕で示される化合物を用いることができる。

[0241] さらに必要に応じ、消泡剤および硬水軟化剤のような添加剤を含有することもできる。

[0242] 薄型デバイスウェハ60'に対して、種々の公知の処理を施し、薄型デバイスウェハ60'を有する半導体デバイスを製造する。

[0243] 本発明において、接着の方法は、デバイスウェハー保護層－剥離層－支持体の順に構成され、保護層がデバイスウェハとのみ接触し、剥離層が保護層と支持体とのみ接触している限り特に限定されず、支持体に剥離層および保護層が設けられてなる積層体をあらかじめ作製し、この積層体の最上部である保護層に対して、デバイスウェハを接合してもよい。

本発明において、デバイスウェハの表面を保護する観点から、保護層はデバイスウェハの全面を被覆していることが好ましい。

[0244] 次いで、従来の実施形態について説明する。

図2は、従来の接着性支持体とデバイスウェハとの仮接着状態の解除を説明する概略断面図である。

従来の実施形態においては、図2に示すように、接着性支持体として、支持基板12の上に、従来の仮接着剤により形成された剥離層11'が設けられてなる接着性支持体100'を使用し、それ以外は、図1Aおよび図1Bを参照して説明した手順と同様に、接着性支持体100'とデバイスウェハとを仮接着し、デバイスウェハにおけるシリコン基板の薄膜化処理を行い、次いで、接着性支持体100'からシリコン基板61を有する薄型デバイスウェハ60'を剥離する。

[0245] しかしながら、従来の仮接着剤によれば、被処理部材を確実に仮支持できるとともに、処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を容易に解除することが困難である。例えば、デバイスウェハと支持基板との仮接着を十分にしようとするべく、従来の仮接着剤の内、接着性の高いものを採用すると、デバイスウェハと支持基板との仮接着が強すぎる傾向となる。よって、この強すぎる仮接着を解除するべく、例えば、図2に示すように、薄型デバイスウェハ60'の裏面61b'にテープ（例えば、ダイシングテープ）70を貼り付け、接着性支持体100'から薄型デバイスウェハ60'を剥離する場合においては、デバイスチップ62を有する構造63が脱離するなどして、構造63を破損する不具合が生じやすい。

一方、従来の仮接着剤の内、接着性が低いものを採用すると、デバイスウェハと支持基板との仮接着が弱すぎ、デバイスウェハを支持基板で確実に支持できないという不具合が生じやすい。

[0246] しかしながら、本発明の積層体により形成された剥離層と保護層は、十分な接着性を発現するとともに、容易に解除できる。すなわち、本発明における積層体によれば、デバイスウェハ60を確実に仮支持できるとともに、薄型デバイスウェハ60'に損傷を与えることなく、薄型デバイスウェハ60'に対する仮支持を容易に解除できる。

[0247] 本発明の半導体デバイスの製造方法は、前述した実施の形態に限定されるものではなく、適宜な変形、改良等が可能である。

[0248] また、前述した実施形態において、剥離層は単層構造であるが、剥離層は多層構造であってもよい。

[0249] さらに、前述した実施形態においては、接着性支持体により支持される被処理部材として、シリコン基板を挙げたが、これに限定されるものではなく、半導体デバイスの製造方法において、機械的または化学的な処理に供され得るいずれの被処理部材であっても良い。

例えば、被処理部材としては、化合物半導体基板を挙げることでもでき、化合物半導体基板の具体例としては、SiC基板、SiGe基板、ZnS基板

、ZnSe基板、GaAs基板、InP基板、および、GaN基板などが挙げられる。

[0250] さらに、前述した実施形態においては、接着性支持体により支持されたシリコン基板に対する機械的または化学的な処理として、シリコン基板の薄膜化処理、および、シリコン貫通電極の形成処理を挙げたが、これらに限定されるものではなく、半導体デバイスの製造方法において必要ないずれの処理も挙げられる。

[0251] その他、前述した実施形態において例示した、デバイスウェハにおけるデバイスチップの形状、寸法、数、配置箇所等は、本発明を達成できるものであれば任意であり、限定されない。

実施例

[0252] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、特に断りがない限り、「部」、「%」は質量基準である。

[0253] <剥離層－支持基板の形成（ウェハ1の形成）>

4インチSiウェハに下記表に示す組成の剥離層形成用組成物1を、スピンコーター（Mikasa製 Opticoat MS-A100、1200rpm、30秒）により塗布したのち、120℃30秒、190℃3分ベークし、厚さ0.10μmの剥離層が設けられたウェハ1を形成した。

[0254] [表1]

剥離層形成用組成物	フッ素および／またはケイ素原子を含む化合物 (5重量部)	溶剤 (95重量部)
剥離層形成用組成物1	A-1	パーフルオロヘキサン
剥離層形成用組成物2	A-2	PGMEA
剥離層形成用組成物3	A-3	PGMEA
剥離層形成用組成物4	A-4	PGMEA
剥離層形成用組成物5	A-5	パーフルオロヘキサン
剥離層形成用組成物6	A-6	PGMEA
剥離層形成用組成物7	A-7	パーフルオロヘキサン
剥離層形成用組成物8	A-8	CT-Solv180 (AGC製)
剥離層形成用組成物9	A-9	PGMEA
剥離層形成用組成物10	A-10	MEK
剥離層形成用組成物11	A-11	PGMEA/メシチレン 1/1(重量比)

[0255] 表1中に記載の化合物は、以下の通りである。

[フッ素原子および／またはケイ素原子を含む化合物]

A-1: オプツールDSX (ダイキン工業社製、フッ素系化合物)

A-2: RS-72-K (DIC社製、フッ素系化合物)

A-3: RS-76-E (DIC社製、フッ素系化合物)

A-4: UV-3500B (BYK社製、シリコン系化合物)

A-5: (ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドラデシル)
トリクロロシラン (TCI社製)

A-6: CHEMINOX FHP-2-OH (ユニマテック社製、フッ素系化合物)

A-7: TEFLON (登録商標) AF (三井デュポンフロロケミカル社製、フッ素系化合物)

A-8: CYTOP (旭硝子社製、フッ素系化合物)

A-9: KP541 (信越化学社製、シリコン系化合物)

A-10: ダイオニンTHV (3M社製、フッ素系化合物)

A-11: RS-72-K、および、ダイフリーFB962 (ダイキン社製、フッ素系化合物) の15:85 (質量比) 混合物。

上記のうち、剥離層が三次元架橋体を構成しているのは、A-1~A-4、A-11である。

[溶剤]

パーフルオロヘキサン: (和光純薬社製)

PGMEA: プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート

CT-Solv180: AGC製

メシチレン

MEK: メチルエチルケトン

NEP: N-メチル-2-ピロリドン

[0256] <保護層ーデバイスウェハの形成 (ウェハ2の形成) >

表面に高さ10 μm 、直径50 μm のCu電極を200 μm 間隔で形成した4インチSiウェハの電極が存在する側に、下記表に示す組成に、メシチ

レンに固形分濃度が25質量%となるように調整した各保護層形成用組成物をスピンコーター（Mikasa製 Opticoat MS-A100、1200rpm、30秒）により塗布したのち、ホットプレート上で80℃、10分、250℃15分ベークし、製膜した。

溶剤は実施例1～2、6～9はメシチレンのみ、実施例3はメシチレンとデカリンを95：5の重量の比率で混合した溶剤、実施例4はデカリン、実施例5はp-メンタンとデカリンを95：5の重量の比率で混合した溶剤を用いた（いずれも質量比率）。比較例1～12はデカリンを用いた。

[0257]

[表2]

保護層形成用組成物														
	樹脂													
	SEPTON 2063	SEPTON 2007	SEPTON 2104	SEPTON 2002	SEPTON 9827	TOPAS -TM	A2	SEPTON 2004	SEPTON 4033	SEPTON 8007	SEPTON 4055	SEPTON 4077	HG252	A1
実施 例	酸化防止剤													
	SEPTON 2063	SEPTON 2007	SEPTON 2104	SEPTON 2002	SEPTON 9827	TOPAS -TM	A2	SEPTON 2004	SEPTON 4033	SEPTON 8007	SEPTON 4055	SEPTON 4077	HG252	A1
	94	94												
	2			92										
	3			94										
	4			94										
	5			94										
	6			94										
	7			94										
	8			89		5								
	9			84		10								
比較 例	1			20	50	15	15	99						
	2													
	3													
	4								99					
	5													
	6													
	7													
	8													
	9													
	10													
	11													
	12													

上記表において、配合量は質量部である。

[0258] 表中に記載の各SEPTONは、いずれも、クラレ製、各TOPASは、いずれも、ポリプラスチック社製である。

A1はスチレン／ジシクロペンタニルメタクリレート／ステアリルメタクリレート＝20／60／20（質量比）の共重合体を重量平均分子量10000の組成で既知の方法で合成したものである。

A2はスチレン／1-アダマンチルメタクリレート／ステアリルメタクリレート＝20／60／20（質量比）の共重合体を重量平均分子量10000の組成で既知の方法で合成したものである。

HG252は、クラレ社製 SEEPS-OH：ポリスチレン-ポリ（エチレン-エチレン／プロピレン）ブロッカーポリスチレン 末端水酸基変性である。

B-2は、ポリスチレン（ALDRICH社製、 $M_w = 100000$ ）である。

デオマスターS-90は、積水化成製である。

Irganox 1010は、BASF社製、フェノール系酸化防止剤である。

Sumilizer TPDは、住友化学製、硫黄系酸化防止剤である。

[0259] <試験片の作製>

下記表に記載の組み合わせでウェハ1とウェハ2を熱圧着することで試験片を作製した。

[圧着]

表面に何も塗布していない4インチSiウェハまたはウェハ2を分割し、 $20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ のサンプル片とした。同様に分割した $20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ のウェハ1のサンプル片を、その剥離層が、表面に何も塗布していないウェハまたはウェハ2の保護層に対して $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の正方形で接触するように重ね、 200°C 、 0.11 MPa で5分間加圧接着した。

[0260] <ヤング率の測定（単位：GPa）>

引張り試験機（テンシロン）を用いてクロスヘッドスピード 300 mm/

分、幅 10 mm、試料長 50 mm としてフィルムの長手方向、幅方向について、25℃、65%RH の環境下にて JIS-K7127 に準拠してヤング率値を測定した。評価は長手方向、幅方向それぞれのヤング率を各 5 回ずつ測定し、長手方向と幅方向の平均値を用いた。

[0261] <破断伸度の測定（単位：％）>

引張り試験機（テンシロン）を用いてクロスヘッドスピード 300 mm/分、幅 10 mm、試料長 50 mm としてフィルムの長手方向、幅方向について、25℃、65%RH の環境下にて JIS-K6251 に準拠して破断伸度を測定した。評価は長手方向、幅方向それぞれの破断伸度を各 5 回ずつ測定し、長手方向と幅方向の平均値を用いた。

[0262] <メルトフローレート（MFR）の測定（単位：g/10min）>

JIS-K7210 に準拠した、200℃ 10 kg 荷重の条件における測定値を用いた。

[0263] <積層体試験片の表面凹凸の評価>

上記加圧接着後の積層体のシリコン基板表面の凹凸を原子間力顕微鏡（AFM）で確認した。凹凸が小さいほど、表面の均一性に優れている。

A : $Ra \leq 0.5 \mu m$

B : $0.5 \mu m < Ra < 2 \mu m$

C : $Ra \geq 2 \mu m$

[0264] <220℃の化学蒸着（CVD）プロセスを経た後のデバイスの電気特性>

4 インチのシリコン基板に上記保護層を塗布した Si ウェハに上記条件で加圧圧着して積層体を作成した。

その後、ウェハを 40 μm まで研削して薄化した。Si チップを貫通するビア（TSV : through-silicon via）により、銅のプラグを 200 本作成した。詳細にはボッシュプロセスにより Si をエッチングし貫通孔を形成した。その後、貫通孔の側壁にテトラエトキシシラン（TEOS）-SiO₂ 絶縁膜を形成した。その後、電極上の TEOS-SiO₂ を選択的にエッチングし、Cu の拡散を防止するため、TiN のバリア層を形成した。バリア層形成

後、メッキによりCuのプラグの形成を行った。化学機械研磨（CMP研磨）を行い、Si基板の表面を露出させた。その後、反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching：RIE）によるCuのプラグ出しを行った。得られた積層体を、200℃で1分間のSiO₂膜の形成を行い、フォトリソグラフィー後にSiO₂膜のエッチングを行った。SiO₂膜の形成時間は1分間の他、5分間、30分間、60分間行い、保護層の耐熱性の確認を行った。

保護層を機械的に剥離し、メシチレンで簡易に洗浄した。実施例10のみメシチレンに5重量%のデカリンを加えた溶液で簡易に洗浄した。

各銅のプラグに電流が流れるかの評価を行った。以下に電流の確認の取れたプラグ数を示す。

[0265] A：200～190本

B：189～170本

C：169～150本

D：149～130本

E：129～110本

F：109～90本

G：89本以下

[0266] 長期間にわたって、プラグが切れないほど、安定であることを示している。

[0267]

[表3]

		保護層の物性				評価				
						表面の凹凸形状	220℃のCVDプロセスを経た後のデバイスの電気特性			
		ヤング率	破断伸度	MFR	St含有量		1分	5分	30分	60分
実施例	1	0.001	1200	22	13	B	A	A	A	B
	2		580	4	30	B	A	A	A	A
	3	0.015	480	100	30	A	A	A	A	A
	4	0.015	480	100	30	A	B	B	C	D
	5	0.015	480	100	30	A	B	C	C	D
	6	0.015	480	100	30	A	A	B	B	C
	7	0.015	480	100	30	A	A	B	B	B
	8	0.018	400	80		A	A	A	A	A
	9	0.02	350	70		A	A	A	A	A
比較例	1	0.1	480	100	30	A	E	F	G	G
	2	0.005	690	<0.1	18	B	E	F	G	G
	3	0.21	500	<0.1	30	C	E	F	G	G
	4	0.022	—	流動せず	30	C	E	F	G	G
	5	0.1>	—	流動せず	30	C	E	F	G	G
	6	0.1>	550	流動せず	30	B	E	F	G	G
	7	0.13	560	<0.1	30	B	F	F	F	F
	8	0.21	500	<0.1	30	C	F	F	F	F
	9	0.11	560	5	30	B	F	F	F	F
	10	3.3	700	7.9	100	C	F	F	F	F
	11	0.09	<100	22	65	C	F	F	F	F
	12	0.5		170		D	E	F	G	G

[0268] 上記実施例において、剥離層形成用組成物 1 を、表 1 に記載の剥離層形成用組成物 2 ～ 11 に置き換えた。剥離層形成用組成物 2、3、4 または 11 を用いた場合は、上記実施例および比較例と同様の効果が確認された。剥離層形成用組成物 5 ～ 10 を用いた場合、その効果は、剥離層形成用組成物 1 ～ 4 および 11 を用いた場合より、若干、劣るものの、十分に実用レベルのものであった。

[0269] 剥離層に代わりに、国際公開 WO 2013/065417 号パンフレットン段落番号 0133 の記載に従って、反応層および分離層を設けた。本願実施例 1 ～ 9 の方が優れていたが、デバイスウェハの基板の研磨面の凹凸形状が発生しにくく、電気特性に優れることが確認された。

符号の説明

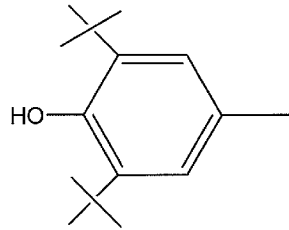
- [0270] 11, 21 ～ 30, 11' 剥離層
 11A, 21A ～ 30A 高接着領域
 11B, 21B ～ 30B 低接着領域
 12 支持基板
 60 デバイスウェハ

- 6 0' 薄型デバイスウェハ
- 6 1 シリコン基板
- 6 1 a シリコン基板の表面
- 6 1 b シリコン基板の裏面
- 6 1 b' 薄型デバイスウェハの裏面
- 6 2 デバイスチップ
- 6 3 構造
- 7 1 保護層
- 8 0 仮接合層
- 1 0 0, 1 0 0' 接着性支持体

請求の範囲

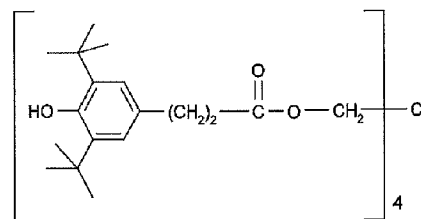
- [請求項1] J I S K-7210に準拠した10kg荷重における200℃でのメルトフローレートが4～150g/10minである樹脂を含む、デバイスウェハと支持基板とを接着するための保護層形成用組成物であって、上記保護層形成用組成物のJ I S K-7127に準拠したヤング率が0.02GPa以下である、保護層形成用組成物。
- [請求項2] 上記樹脂がスチレン由来の繰り返し単位を含み、樹脂中におけるスチレン由来の繰り返し単位の含有量が14～70質量%であるブロック共重合体である、請求項1に記載の保護層形成用組成物。
- [請求項3] 上記ブロック共重合体が水添物である、請求項2に記載の保護層形成用組成物。
- [請求項4] 上記ブロック共重合体の両端は、スチレン由来の繰り返し単位である、請求項2または3に記載の保護層形成用組成物。
- [請求項5] 上記ブロック共重合体がスチレンおよび共役ジエンのブロック共重合体の水添物である、請求項2～4のいずれか1項に記載の保護層形成用組成物。
- [請求項6] さらに、2種類以上の酸化防止剤を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の保護層形成用組成物。
- [請求項7] 上記2種類以上の酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤を含む、請求項6に記載の保護層形成用組成物。
- [請求項8] 上記2種類以上の酸化防止剤の少なくとも1種が、一分子内に下記構造(A)で表される基を2～6個有する酸化防止剤である、請求項6または7に記載の保護層形成用組成物。
- 構造(A)

[化1]



[請求項9] 上記2種類以上の酸化防止剤の少なくとも1種が、下記化合物である、請求項6または7に記載の保護層形成用組成物。

[化2]



[請求項10] 上記樹脂の、JIS K-7210に準拠した10kg荷重における200℃でのメルトフローレートが20g/10分以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の保護層形成用組成物。

[請求項11] 上記樹脂の、JIS K-6251に準拠した破断伸度が1200%以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載の保護層形成用組成物。

[請求項12] 上記樹脂の、JIS K-6251に準拠した破断伸度が400～600%である、請求項1～11のいずれか1項に記載の保護層形成用組成物。

[請求項13] 上記樹脂の、JIS K-6251に準拠した破断伸度が500%以下である、請求項1～12のいずれか1項に記載の保護層形成用組成物。

[請求項14] さらに溶剤を含む、請求項1～13のいずれか1項に記載の保護層形成用組成物。

[請求項15] デバイスウェハ、保護層、支持基板をこの順に有し、

上記保護層が請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の保護層形成用組成物を用いてなる、積層体。

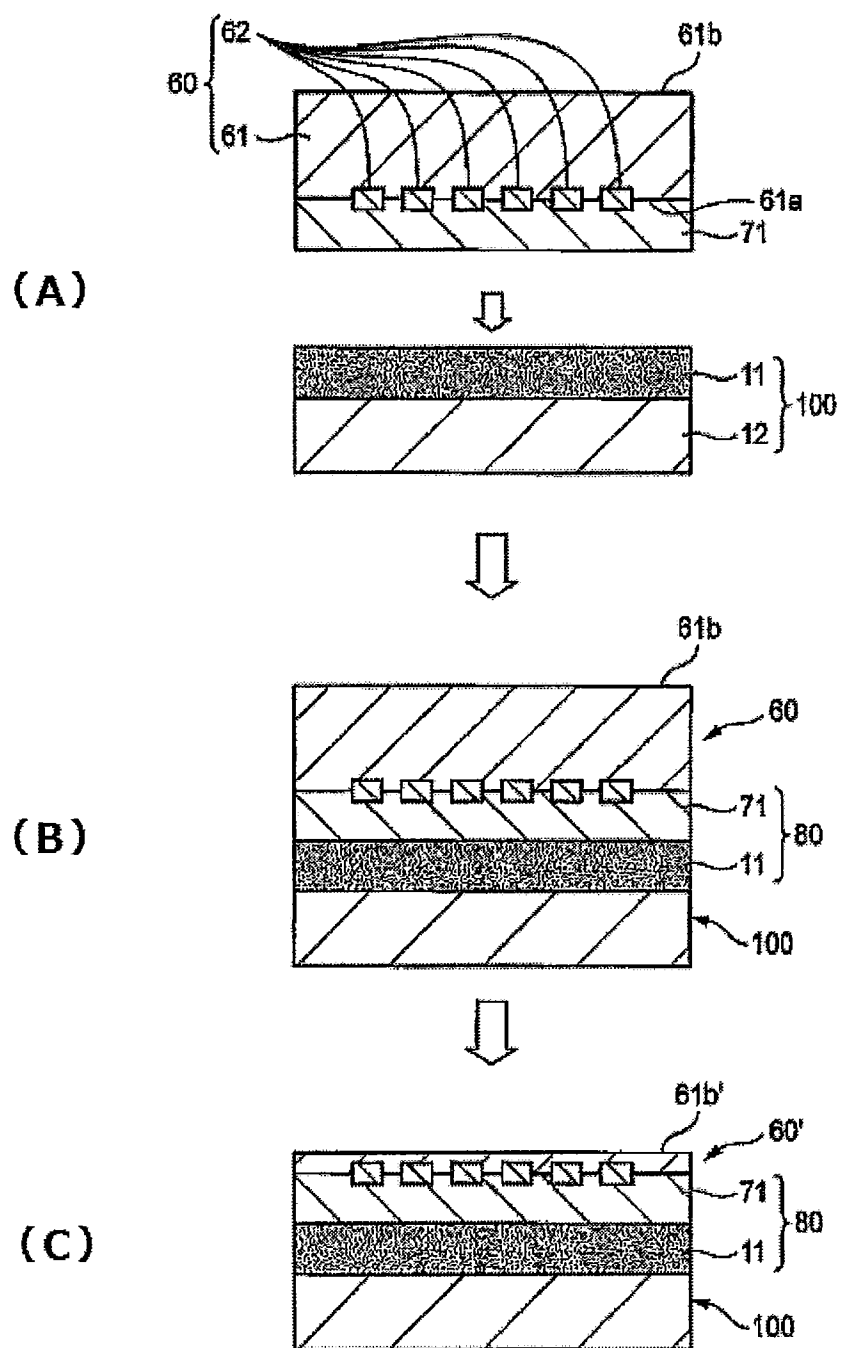
[請求項16] 上記保護層と支持基板の間に、剥離層または分離層を有する、請求項 1 5 に記載の積層体。

[請求項17] 上記積層体がフッ素原子およびケイ素原子の少なくとも一方を含む剥離層を含む、請求項 1 6 に記載の積層体。

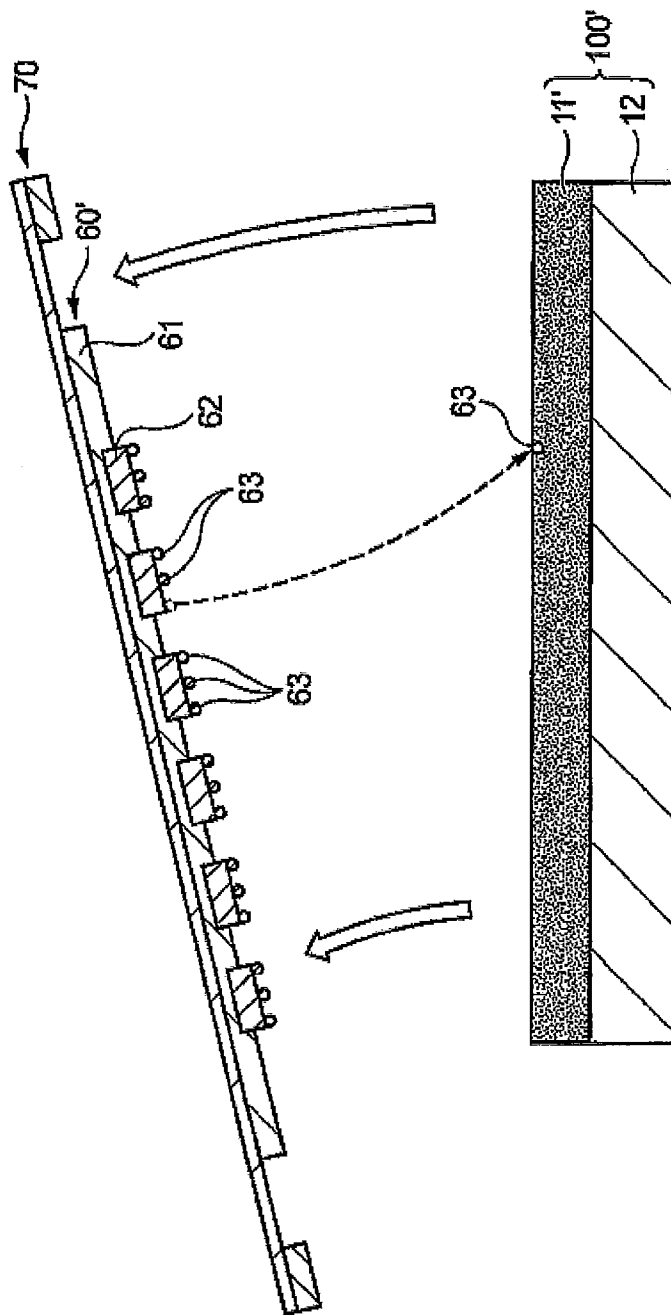
[請求項18] 上記剥離層が、フッ素原子を有する 2 官能以上のラジカル重合性モノマーまたはオリゴマー、および、フッ素原子を有するアルコキシシラン化合物の少なくとも 1 種を硬化してなる、請求項 1 7 に記載の積層体。

[請求項19] 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の保護層形成用組成物と、フッ素原子およびケイ素原子の少なくとも一方を含む材料を含む剥離層形成用組成物を含むキット。

[請求項20] 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の保護層形成用組成物と、上記保護層形成用組成物を用いてなる保護層を膨潤または溶解する液体を含むキット。



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i, H01L21/683(2006.01)i

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)

H01L21/02, H01L21/304, H01L21/683

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2008-60255 A (Teoss Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0027] to [0028], [0034], [0050] to [0051]; fig. 2, 4 (Family: none)	1-20
Y	JP 2012-62405 A (Nitto Denko Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), paragraphs [0013], [0048] & US 2012/0070658 A1 & CN 102399506 A & KR 10-2012-0029363 A	1-20
Y	JP 2013-503366 A (Corning Inc.), 31 January 2013 (31.01.2013), paragraph [0063] & US 2011/0048611 A1 & WO 2011/031507 A1 & CN 102625951 A & KR 10-2012-0061923 A	1-20

☒ 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

"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
10 June 2015 (10.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058832

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-225676 A (Gunze Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0051] to [0054], [0056] (Family: none)	2-9, 11-13, 16-19
Y	JP 2012-188650 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0036] to [0038] & US 2012/0213993 A1 & EP 2492332 A1 & KR 10-2012-0096908 A	6-9, 11-13, 16-19
Y	JP 2013-120805 A (Lintec Corp.), 17 June 2013 (17.06.2013), paragraph [0077] & US 2014/0342531 A1 & WO 2013/084952 A1 & CN 103975421 A & KR 10-2014-0100510 A	11-13, 16-19
Y	JP 2012-124467 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraphs [0014] to [0018] & US 2012/0118511 A1 & KR 10-2012-0052866 A	16-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i, H01L21/683(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01L21/02, H01L21/304, H01L21/683

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 2008-60255 A（株式会社テオス）2008.03.13, 段落 [0027] ~ [0028]、[0034]、[0050] ~ [0051]、図2、図4（ファミリーなし）	1 - 20
Y	JP 2012-62405 A（日東電工株式会社）2012.03.29, 段落 [0013]、[0048] & US 2012/0070658 A1 & CN 102399506 A & KR 10-2012-0029363 A	1 - 20

☒ 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
「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矛盾するものではなく、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

1 0 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

堀江 義隆

5 O

9 1 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

C (続き) . 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
Y	JP 2013-503366 A (コーニング インコーポレイテッド) 2013.01.31, 段落 [0063] & US 2011/0048611 A1 & WO 2011/031507 A1 & CN 102625951 A & KR 10-2012-0061923 A	1-20
Y	JP 2010-225676 A (グンゼ株式会社) 2010.10.07, 段落 [0051] ～ [0054]、[0056] (ファミリーなし)	2-9, 11-13, 16-19
Y	JP 2012-188650 A (信越化学工業株式会社) 2012.10.04, 段落 [0 036] ～ [0038] & US 2012/0213993 A1 & EP 2492332 A1 & KR 10-2012-0096908 A	6-9, 11-13, 16-19
Y	JP 2013-120805 A (リンテック株式会社) 2013.06.17, 段落 [00 77] & US 2014/0342531 A1 & WO 2013/084952 A1 & CN 103975421 A & KR 10-2014-0100510 A	11-13, 16-19
Y	JP 2012-124467 A (東京応化工業株式会社) 2012.06.28, 段落 [0 014] ～ [0018] & US 2012/0118511 A1 & KR 10-2012-0052866 A	16-19