(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050347 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071983

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 15 日(15.08.2013)

(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 2012-218586 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) 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: 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). 岩井　悠(**IWAI Yu**); 〒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). 藤牧　一広(**FUJIMAKI Kazuhiro**); 〒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: 高松　猛, 外(**TAKAMATSU Takeshi** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング９階　航栄特許事務所 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, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) **Title**: TEMPORARY BONDING LAYER FOR SEMICONDUCTOR-DEVICE PRODUCTION, STACKED BODY, AND SEMICONDUCTOR-DEVICE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称 : 半導体装置製造用仮接合層、積層体、及び、半導体装置の製造方法

FIG. 1A

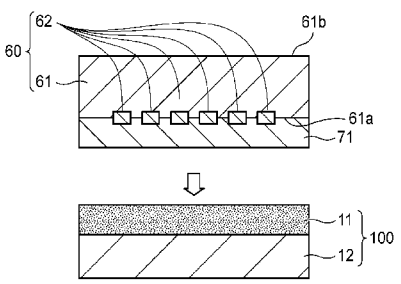


FIG. 1B

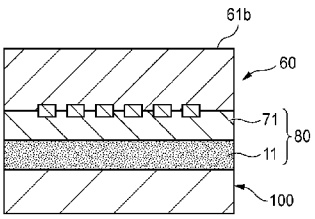
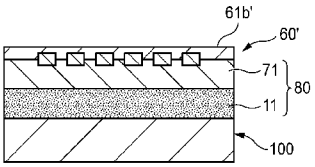


FIG. 1C



(57) **Abstract**: Provided are a temporary bonding layer for semiconductor-device production, a stacked body, and a semiconductor-device production method, with which, when mechanically or chemically processing a member (such as a semiconductor wafer) to be processed, the member to be processed can be reliably and easily supported temporarily, and the temporary support of the processed member can be easily removed without causing damage to the processed member. This temporary bonding layer for semiconductor-device production is provided with (A) a peel layer, and (B) an adhesive layer, said peel layer including a hydrocarbon resin.

(57) 要約:　被処理部材（半導体ウエハなど）に機械的又は化学的な処理を施す際に、被処理部材を確実かつ容易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できる、半導体装置製造用仮接合層、積層体、及び、半導体装置の製造方法として、（Ａ）剥離層と、（Ｂ）接着性層とを有する半導体装置製造用仮接合層であって、前記剥離層が炭化水素樹脂を含む層である半導体装置製造用仮接合層を提供する。

WO 2014/050347 A1

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

半導体装置製造用仮接合層、積層体、及び、半導体装置の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、半導体装置製造用仮接合層、積層体、及び、半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、ＩＣやＬＳＩなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、通常、半導体シリコンウエハ上に多数の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及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及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気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、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を形成する方法）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、半導体シリコンウエハとしては、約７００～９００μｍ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、半導体シリコンウエハの厚さを２００μｍ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２００μｍ以下の半導体シリコンウエハは非常に薄く、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。

[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半導体ウエハと加工用支持基板とをシリコーン粘着剤により仮接着し、半導体ウエハの裏面を研削して薄型化した後に、半導体ウエハを穿孔してシリコン貫通電極を設け、その後、半導体ウエ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）。この技術によれば、半導体ウエハの裏面研削時の耐研削抵抗、異方性ドライエッチング工程などにおける耐熱性、メッキやエッチング時の耐薬品性、最終的な加工用支持基板とのスムースな剥離と低被着体汚染性を同時に達成することが可能であるとされている。

[0007] また、ウエハの支持方法としては、ウエハを支持層システムにより支持する方法であって、ウエハと支持層システムとの間に、プラズマ堆積法により得られるプラズマポリマー層を分離層として介装させて、支持層システムと分離層との間の接着結合を、ウエハと分離層との間の接合結合より大きくなるようにし、ウエハを支持層システムから脱離する際に、ウエハが分離層から容易に脱離するように構成した技術も知られている（特許文献２参照）。

[0008] また、ポリエーテルスルホンと粘性付与剤を使用して、仮接着を行い、加熱により仮接着を解除する技術が知られている（特許文献３）。

また、カルボン酸類とアミン類からなる混合物により、仮接着を行い、加

熱により仮接着を解除する技術も知られている（特許文献４）

また、セルロースポリマー類等からなる接合層を加温した状態で、デバイスウエハと支持基板を圧着することで接着させて、加温して横方向にスライドすることによりデバイスウエハを支持基板から脱離する技術が知られている（特許文献５）。

[0009] また、シンジオタクチック１、２－ポリブタジエンと光重合開始剤からなり、放射線の照射により接着力が変化する粘着フィルムが知られている（特許文献６）

更に、ポリカーボネート類からなる接着剤により、支持基板と半導体ウエハとを仮接着し、半導体ウエハに対して処理を行った後、照射線を照射し、次いで、加熱することにより、処理済の半導体ウエハを支持基板から脱離する技術が知られている（特許文献７）

[0010] また、仮接着のために炭化水素樹脂を接着剤として使用する技術が知られている（特許文献８）。

また、仮接着のために赤外線を吸収する化合物からなる層と接着剤層の2層を接着性層として使用する技術が知られている（特許文献９）。

また、仮接着のために無機化合物層と接着剤層の2層を接着性層として使用する技術が知られている（特許文献１０）。

また、仮接着のためにフルオロカーボン層と接着剤層の2層を接着性層として使用する技術が知られている（特許文献１１）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：日本国特開２０１１－１１９４２７号公報

特許文献2：日本国特表２００９－５２８６８８号公報

特許文献3：日本国特開２０１１－２２５８１４号公報

特許文献4：日本国特開２０１１－０５２１４２号公報

特許文献5：日本国特表２０１０－５０６４０６号公報

特許文献6：日本国特開２００７－０４５９３９号公報

特許文献7：米国特許公開２０１１／０３１８９３８号明細書

特許文献8：日本国特開２０１１－２１９５０６号公報

特許文献9：日本国特開２０１２－１２４４６７号公報

特許文献10：日本国特開２０１２－１０９５３８号公報

特許文献11：日本国特開２０１２－１０９５１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] ところで、デバイスが設けられた半導体ウエハの表面（すなわち、デバイスウエハのデバイス面）と支持基板（キャリア基板）とを、特許文献１等で知られている粘着剤からなる層を介して仮接着する場合には、半導体ウエハを安定的に支持するべく、粘着剤層には一定の強さの粘着度が要求される。

そのため、半導体ウエハのデバイス面の全面と支持基板とを粘着剤層を介して仮接着する場合においては、半導体ウエハと支持基板との仮接着を充分なものとし、半導体ウエハを安定的に、かつ、損傷を与えることなく支持しようとする程、反面、半導体ウエハと支持基板との仮接着が強すぎることにより、支持基板から半導体ウエハを脱離する際に、デバイスが破損したり、半導体ウエハからデバイスが脱離してしまうという不具合が生じやすい。

[0013] また、特許文献２のように、ウエハと支持層システムとの接着が強くなりすぎることを抑制すべく、ウエハと支持層システムとの間に、分離層としてのプラズマポリマー層を、プラズマ堆積法により形成する方法は、（１）通常、プラズマ堆積法を実施するための設備コストは大きい；（２）プラズマ堆積法による層形成は、プラズマ装置内の真空化やモノマーの堆積に時間を要する；及び（３）プラズマポリマー層からなる分離層を設けても、加工に供されるウエハを支持する場合においては、ウエハと分離層との接着結合を充分なものとしながら、反面、ウエハの支持を解除する場合においては、ウエハが容易に分離層から脱離するような接着結合にコントロールすることは容易ではない；等の問題がある。

[0014] また、特許文献３、４及び５記載のように、加熱により仮接着を解除する

方法では、半導体ウエハを脱離する際にデバイスが破損する不具合が生じやすい。

[0015] また、特許文献６及び７記載のように、照射線を照射して仮接着を解除する方法では、照射線を透過する支持基板を使用する必要がある。

[0016] また、特許文献８のように、炭化水素樹脂層のみを接着剤として用いた場合、接着剤の接着性が十分ではない。

[0017] また、特許文献９のように、赤外線等の照射線を照射することにより仮接着を解除する方法では、上記照射線を透過する支持基板を用意する必要がある。

[0018] また、特許文献１０のように、無機化合物層を用いた場合は、上記無機化合物層を完全に除去することが困難であり、半導体の欠陥を生じる可能性が高い。

[0019] また、特許文献１１のように、フルオロカーボン層を用いた場合は、上記フルオロカーボン層の形成に別途の設備が必要となり、生産性が低下する。

[0020] 本発明は、上記背景を鑑みてなされたものであり、その目的は、被処理部材（半導体ウエハなど）に機械的又は化学的な処理を施す際に、被処理部材を確実かつ容易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できる、半導体装置製造用仮接合層、積層体、及び、半導体装置の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、支持体と被処理部材との間に炭化水素樹脂層と接着性層を設けることにより、研磨や加熱などの物理的な刺激に対して高い耐久性を持ち、また剥離の際には剥離溶剤を接触させることにより、上記の従来技術において行うような、加熱や、活性光線若しくは放射線の照射を行うこともなく、処理済部材に対する仮支持を容易に解除できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の通りである。

[0022] 〔１〕

（Ａ）剥離層と、（Ｂ）接着性層とを有する半導体装置製造用仮接合層であって、前記剥離層が炭化水素樹脂を含む層である半導体装置製造用仮接合層。

〔２〕

前記炭化水素樹脂が、オレフィンモノマー重合体、テルペン樹脂、ロジン及び石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂である、〔１〕に記載の半導体装置製造用仮接合層。

〔３〕

前記炭化水素樹脂が、ポリスチレン樹脂又はシクロオレフィンモノマー重合体である、〔１〕又は〔２〕に記載の半導体装置製造用仮接合層。

〔４〕

前記接着性層が、バインダーと、重合性モノマーと、光重合開始剤及び熱重合開始剤の少なくとも一方とを含むことを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の半導体装置製造用仮接合層。

〔５〕

支持体と、被処理部材と、前記支持体と前記被処理部材との間に設けられた〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の半導体装置製造用仮接合層とを有する、積層体。

〔６〕

被処理部材の第１の面と基板とを、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の半導体装置製造用仮接合層が介在するように接着させる工程、前記被処理部材の前記第１の面とは異なる第２の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、及び、前記接合層から前記処理済部材を脱離する工程、を有する、前記処理済部材を有する半導体装置の製造方法。

〔７〕

前記被処理部材の第１の面と前記基板とを前記仮接合層を介して接着させる工程の前に、前記仮接合層の接着性層に対して、活性光線若しくは放射線又は熱を照射する工程を更に有する、〔６〕に記載の半導体装置の製造方法

。

〔８〕

前記被処理部材の第１の面と前記基板とを前記仮接合層を介して接着させる工程の後、かつ、前記被処理部材の前記第２の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程の前に、前記仮接合層を５０℃～３００℃の温度で加熱する工程を更に有する、〔６〕又は〔７〕に記載の半導体装置の製造方法。

〔９〕

前記仮接合層から前記処理済部材を脱離する工程が、前記仮接合層に剥離溶剤を接触させる工程を含む、〔６〕～〔８〕のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

〔１０〕

前記剥離溶剤が、炭化水素系溶剤及びエーテル溶剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の溶剤である、〔９〕に記載の半導体装置の製造方法。

〔１１〕

前記剥離溶剤が、シクロペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ｎ－ヘプタン、リモネン、ｐ－メンタン及びテトラヒドロフランからなる群より選ばれる少なくとも一種の溶剤である、〔１０〕に記載の半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、被処理部材に機械的又は化学的な処理を施す際に、被処理部材を確実かつ容易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解除できる、半導体装置製造用仮接合層、積層体、及び、半導体装置の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図１Ａ、図１Ｂ及び図１Ｃは、それぞれ、接着性支持体とデバイスウエ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エハを示す概略断面図、及び、接着性支持体により仮接着されたデバ

イスウエハが薄型化された状態を示す概略断面図である。

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

[図3]図３Ａは、接着性支持体に対する露光を説明する概略断面図を示し、図３Ｂは、マスクの概略上面図を示す。

[図4]図４Ａは、パターン露光された接着性支持体の概略断面図を示し、図４Ｂは、パターン露光された接着性支持体の概略上面図を示す。

[図5]接着性支持体に対する活性光線若しくは放射線又は熱の照射を説明する概略断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0025] 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、置換及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」又は「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、活性光線又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、電子線及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”はアクリレート及びメタアクリレートを表し、“（メタ）アクリルはアクリル及びメタアクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”は、アクリロイル及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、オリゴマー及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。

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。

[0026] 本発明の半導体装置製造用仮接合層（以下、単に、「仮接合層」とも言う）は、（Ａ）剥離層、及び、（Ｂ）接着性層を有する。

本発明の半導体装置製造用仮接合層によれば、後に詳述する被処理部材に機械的又は化学的な処理を施す際に、被処理部材を確実かつ容易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解除できる半導体装置製造用仮接合層が得られる。

本発明の半導体装置製造用仮接合層は、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。

[0027] （Ａ）剥離層

剥離層は、後述する剥離溶剤による剥離性を向上させる目的で用いる。そのため、剥離層は熱・薬品に対して接着性の変化が小さい一方で、剥離溶剤に対する良好な溶解性を有していることが求められる。上記剥離層は炭化水素樹脂を含有する。

[0028] 剥離層は、前述の炭化水素樹脂と溶剤とを含有する剥離層組成物を、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、被処理部材に塗布し、次いで、乾燥することにより形成することができる。

剥離層の厚みは、例えば、１～５００μｍの範囲内とされるが、特に限定されるものではない。

[0029] 以下、上記剥離層組成物が含有する炭化水素樹脂について説明する。

[0030] 本発明においては、上記剥離層組成物が含有する炭化水素樹脂として任意のものを使用できる。

本発明における炭化水素樹脂は基本的には炭素原子と水素原子のみからなる樹脂を意味するが、基本となる骨格が炭化水素樹脂であれば、側鎖としてその他の原子を含んでいても良い。また、本発明における炭化水素樹脂にアクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂のように、主鎖に炭化水素基以外の官能基が直接結合する樹脂は含まれない。

[0031] 上記条件に合致する炭化水素樹脂としては例えば、ポリスチレン樹脂、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、石油樹脂（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）、オレフィンモノマー重合体（例えば、メチルペンテン共重合体）、シクロオレフィンモノマー重合体（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）などが挙げられる。

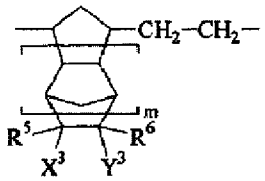
[0032] 中でも、ポリスチレン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、石油樹脂、水素化ロジン、重合ロジン、オレフィンモノマー重合体、シクロオレフィンモノマー重合体が好ましく、ポリスチレン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、オレフィンモノマー重合体、石油樹脂、シクロオレフィンモノマー重合体がより好ましく、ポリスチレン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、オレフィンモノマー重合体、ポリスチレン樹脂、シクロオレフィンモノマー重合体が更に好ましく、ポリスチレン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、シクロオレフィンモノマー重合体、オレフィンモノマー重合体が特に好ましく、ポリスチレン樹脂又はシクロオレフィンモノマー重合体が最も好ましい。

[0033] シクロオレフィンモノマー重合体の作製に用いられる環状オレフィン系樹脂の例には、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィンの重合体、環状共役ジエンの重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれら重合体の水

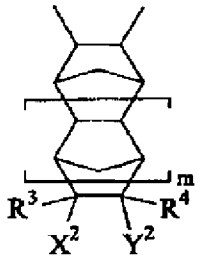
素化物などが含まれる。好ましい例には、下記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を少なくとも１種以上含む付加（共）重合体環状オレフィン系樹脂、及び必要に応じ、一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の少なくとも１種以上を更に含んでなる付加（共）重合体環状オレフィン系樹脂が含まれる。また、他の好ましい例には、一般式（ＩＩＩ）で表される環状繰り返し単位を少なくとも１種含む開環（共）重合体が含まれる。

[0034] [化1]

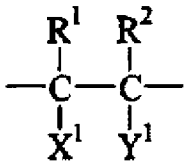
一般式(III)



一般式（II）



一般式（Ｉ）



[0035] 式中、ｍは０～４の整数を表す。R^1～R^6は水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基、X^1～X^3、Y^1～Y^3は水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数１～１０の炭化水素基、$-(CH_2)_nCOOR^{11}$、$-(CH_2)_nOCOR^{12}$、$-(CH_2)_nNCO$、$-(CH_2)_nNO_2$、$-(CH_2)_nCN$、$-(CH_2)_nCONR^{13}R^{14}$、$-(CH_2)_nNR^{15}R^{16}$、$-(CH_2)_nOZ$、$-(CH_2)_nW$、又はX^1とY^1、X^2とY^2、若しくはX^3とY^3から構成された$(-CO)_2O$、$(-CO)_2NR^{17}$を表す。なお、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}及びR^{17}は水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、Ｚは炭化水素基又はハロゲンで置換された炭化水素基、Ｗは$SiR^{18}_pD_{3-p}$（R^{18}は炭素数１～１０の炭化水素基、Ｄはハロゲン原子、$-OCOR^{18}$又は$-OR^{18}$、ｐは０～３の整数を示す）を表す。ｎは０～１０の整数を表す。

[0036] ノルボルネン系付加（共）重合体は、特開平１０－７７３２号、特表２００２－５０４１８４号、ＵＳ２００４／２２９１５７Ａ１号あるいはＷＯ２００４／０７０４６３Ａ１号等に開示されている。ノルボルネン系多環状不

飽和化合物同士を付加重合する事によって得られる。また、必要に応じ、ノルボルネン系多環状不飽和化合物と、エチレン、プロピレン、ブテン；ブタジエン、イソプレンのような共役ジエン；エチリデンノルボルネンのような非共役ジエンとを付加重合することもできる。このノルボルネン系付加（共）重合体は、三井化学（株）よりアペルの商品名で発売されており、ガラス転移温度（Ｔｇ）の異なる例えばＡＰＬ８００８Ｔ（Ｔｇ７０℃）、ＡＰＬ６０１３Ｔ（Ｔｇ１２５℃）あるいはＡＰＬ６０１５Ｔ（Ｔｇ１４５℃）などのグレードがある。ポリプラスチック（株）よりＴＯＰＡＳ８００７、同５０１３、同６０１３、同６０１５などのペレットが発売されている。

更に、Ｆｅｒｒａｎｉａ社よりＡｐｐｅａｒ３０００が発売されている。

[0037] ノルボルネン系重合体水素化物は、特開平１－２４０５１７号、特開平７－１９６７３６号、特開昭６０－２６０２４号、特開昭６２－１９８０１号、特開２００３－１１５９７６７号あるいは特開２００４－３０９９７９号等に開示されているように、多環状不飽和化合物を付加重合あるいはメタセシス開環重合した後、水素添加することにより製造できる。

前記式中、R^5～R^6が水素原子又は$-CH_3$が好ましく、X^3及びY^3が水素原子が好ましく、その他の基は適宜選択される。このノルボルネン系樹脂は、ＪＳＲ（株）からアートン（Ａｒｔｏｎ）Ｇあるいはアートン Ｆという商品名で発売されており、また日本ゼオン（株）からゼオノア（Ｚｅｏｎｏｒ）ＺＦ１４、ＺＦ１６、ゼオネックス（Ｚｅｏｎｅｘ）２５０、同２８０、同４８０Ｒという商品名で市販されており、これらを使用することができる。

[0038] 炭化水素樹脂としては、クリアロンＰ－１３５（ヤスハラケミカル（株）製）、ゼオネックス４８０Ｒ（日本ゼオン（株）製）、ＴＯＰＡＳ５０１３（ポリプラスチックス（株）製）、ＴＰＸ－ＭＸ００２（三井化学（株）製）、ポリスチレン（アルドリッチ製，分子量１９万）及びペンセルＫＫ（荒川化学（株）製）が好適に挙げられる。

[0039] 炭化水素樹脂は、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。

炭化水素樹脂の含有量は、剥離層組成物の全固形分に対して、７０質量％～１００質量％が好ましく、８０質量％～１００質量％がより好ましい。

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が、リモネン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ＰＧＭＥＡ、メシチレン、キシレン、ｐ－メンタン等が使用でき、リモネン、シクロペンタン、又はＰＧＭＥＡが好ましい。

溶剤は、剥離層組成物の固形分濃度が１０～４０質量％になるように使用されることが好ましい。

[0040] 剥離層組成物は、更に界面活性剤を含んでいても良い。

[0041] 本発明の剥離層組成物には、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、本発明の剥離層組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、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有する剥離層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、剥離層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Ｆ１７

２、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（ＯＭＮＯＶＡ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及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Ｌ１０、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（株）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] シリコー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「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ７ＰＡ」、「トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ」、「トーレシリコーン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」、信越シリコーン株式会社製「ＫＰ３４１」、「ＫＦ６００１」、「ＫＦ６００２」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３０７」、「ＢＹＫ３２３」、「ＢＹＫ３３０」等が挙げられる。

界面活性剤は、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。

界面活性剤の添加量は、剥離層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。

[0049] （Ｂ）接着性層

接着性層は、剥離層と基板とを接続する目的で用いる。そのため、接着性層は熱・薬品に対して接着性の変化が小さいことが求められる。

接着性層は、後述する各成分を含有する接着性組成物を、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、キャリア基板上に塗布し、次いで、乾燥することにより形成することができる。

接着性層の厚みは、例えば、１～５００μｍの範囲内とされるが、特に限定されるものではない。

[0050] 接着性組成物（ひいては接着性層）は、バインダーを有していることが好ましい。

[0051] 接着性組成物（ひいては接着性層）のバインダーとして任意のものを使用できる。

例えば、前述した炭化水素樹脂、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、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、テフロン（登録商標）、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、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ラート、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、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミドなどの合成樹脂や、天然ゴムなどの天然樹脂が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ノボラック樹脂、ポリイミド、ポリスチレンが好ましく、ポリウレタン、ノボラック樹脂、ポリイミドがより好ましく、ポリウレタンが最も好ましい。

本発明において、バインダーは、必要に応じて２種以上を組み合わせて使用しても良い。

[0052] また、接着性組成物（ひいては接着性層）は、重合性モノマーを含有することが好ましい。

[0053] 接着性組成物（ひいては接着性層）の重合性モノマーは任意のものを使用できる。ここで重合性モノマーは重合性基を有する。重合性基とは、典型的には、活性光線若しくは放射線の照射、又は、ラジカル若しくは酸の作用により、重合することが可能な基である。なお、重合性モノマーは、上記したバインダーとは異なる化合物である。重合性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量２０００以下の低分子化合物であることが好ましく、１５００以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量９００以下の低分子化合物であることが更に好ましい。なお、分子量は、通常、１００以上である。

重合性基は、例えば、付加重合反応し得る官能基であることが好ましく、付加重合反応し得る官能基としては、エチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。 また、重合性基は、光照射によりラジカルを発生し得る官能基であってもよく、そのような重合性基としては、例えば、

チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、重合性基は、エチレン性不飽和結合基が好ましい。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基が好ましい。

[0054] 重合性基を有する反応性化合物としては、具体的にはラジカル重合性化合物（Ｂ１）とイオン重合性化合物（Ｂ２）が挙げられる。

[0055] ラジカル重合性化合物としては、具体的には、ラジカル重合性基を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。本発明におけるラジカル重合性化合物は一種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

ラジカル重合性基は、エチレン性不飽和基が好ましい。エチレン性不飽和基としては、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基が好ましい。

[0056] より具体的には、モノマー及びそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いは

アミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0057] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド（ＥＯ）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

[0058] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエ

リスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔ｐ－（３－メタクリルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス－〔ｐ－（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

[0059] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、１，３－ブタンジオールジイタコネート、１，４－ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

[0060] クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

[0061] イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

[0062] マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

[0063] その他のエステルの例として、例えば、特公昭４６－２７９２６、特公昭５１－４７３３４、特開昭５７－１９６２３１記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭５９－５２４０、特開昭５９－５２４１、特開平２－２２６１４９記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平１－１６５６１３記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

[0064] また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス－アクリルアミド、メチレンビス－メタクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－アクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド

、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0065] その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭５４－２１７２６記載のシクロヘキシレン構造を有すものをあげる事ができる。

[0066] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭４８－４１７０８号公報に記載されている１分子に２個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（Ａ）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた１分子中に２個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

$CH_2=C(R_4)COOCH_2CH(R_5)OH$ （Ａ）

（ただし、R_4及びR_5は、Ｈ又はCH_3を示す。）

また、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

[0067] また、ラジカル重合性化合物としては、特開２００９－２８８７０５号公報の段落番号００９５～段落番号０１０８に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0068] また、前記ラジカル重合性化合物としては、少なくとも１個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート

、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭４８－４１７０８号、特公昭５０－６０３４号、特開昭５１－３７１９３号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭４８－６４１８３号、特公昭４９－４３１９１号、特公昭５２－３０４９０号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。

多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

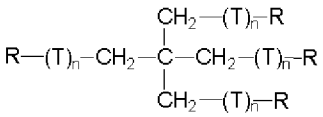
また、その他の好ましいラジカル重合性化合物として、特開２０１０－１６０４１８、特開２０１０－１２９８２５、特許４３６４２１６等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を２官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

更に、ラジカル重合性化合物のその他の例としては、特公昭４６－４３９４６号、特公平１－４０３３７号、特公平１－４０３３６号記載の特定の不飽和化合物や、特開平２－２５４９３号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭６１－２２０４８号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌　ｖｏｌ．　２０、Ｎｏ．　７、３００～３０８ページ（１９８４年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

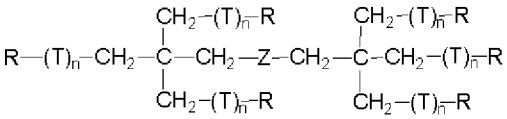
[0069]　また、常圧下で１００℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開２００８－２９２９７０号公報の段落番号［０２５４］～［０２５７］に記載の化合物も好適である。

[0070]　上記のほか、下記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、ラジカル重合性化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Ｔがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がＲに結合する。

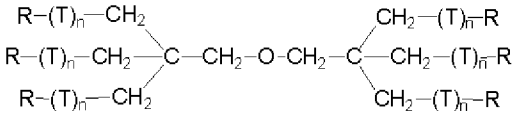
[0071]［化2］



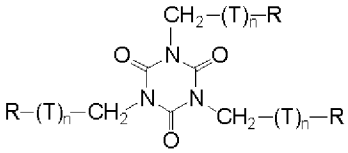
(MO-1)



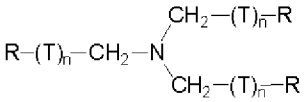
(MO-2)



(MO-3)



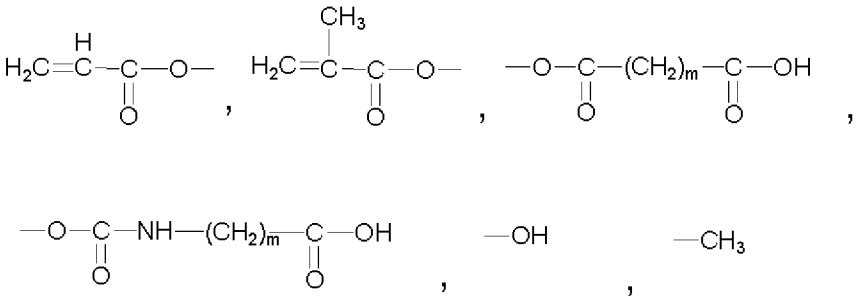
(MO-4)

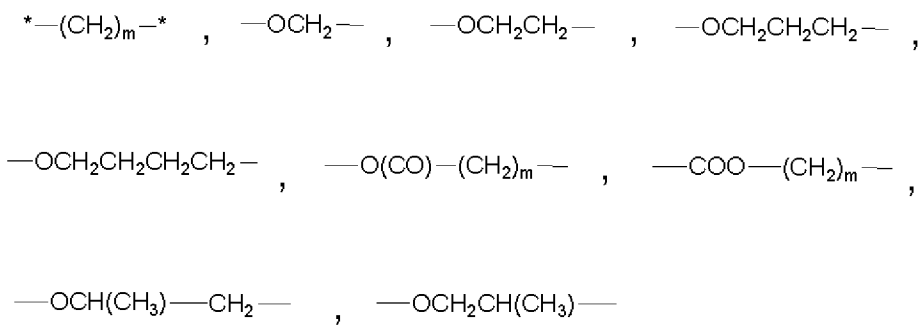


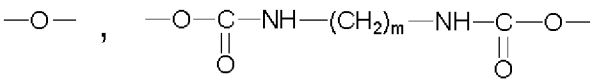
(MO-5)

[0072]

[化3]

R： 

T： 

Z： 

[0073] 前記一般式において、ｎは０～１４であり、ｍは１～８である。一分子内に複数存在するＲ、Ｔ、は、各々同一であっても、異なっていてもよい。

上記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表されるラジカル重合性化合物の各々において、複数のＲの内の少なくとも１つは、－ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝CH_2、又は、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2で表される基を表す。

上記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、ラジカル重合性化合物の具体例としては、特開２００７－２６９７７９号公報の段落番号０２４８～段落番号０２５１に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0074] また、特開平１０－６２９８６号公報において一般式（１）及び（２）としてその具体例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、ラジカル重合性化合物として用いることができる。

[0075] 中でも、ラジカル重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては ＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３３０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては ＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３２０；日本化薬株式会社製）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては ＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３１０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては ＫＡＹＡＲＡＤ ＤＰＨＡ ；日本化薬株式会社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0076] ラジカル重合性化合物としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していても良い。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0077] 本発明において、酸価を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。

[0078] これらのモノマーは１種を単独で用いても良いが、製造上、単一の化合物

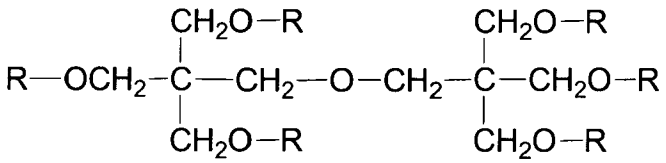
を用いることは難しいことから、２種以上を混合して用いても良い。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用しても良い。

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを２種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが必須である。

また、ラジカル重合性化合物として、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することが好ましい。

カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、（メタ）アクリル酸及びεーカプロラクトンをエステル化することにより得られる、εーカプロラクトン変性多官能（メタ）アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式（１）で表されるカプロラクトン構造を有する多官能性単量体が好ましい。

[0079] [化4]

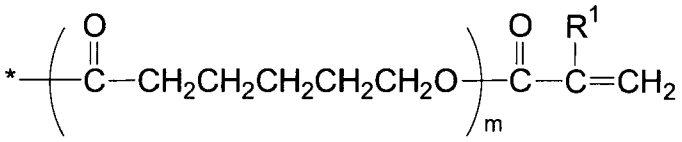


（１）

[0080] （式中、６個のＲは全てが下記式（２）で表される基であるか、又は６個のＲのうち１～５個が下記式（２）で表される基であり、残余が下記式（３）

で表される基である。）

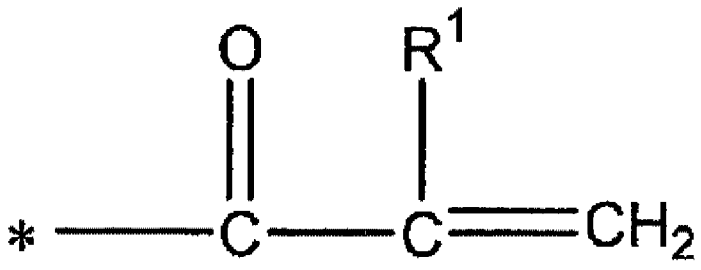
[0081] [化5]



（２）

[0082] （式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、ｍは１又は２の数を示し、「＊」は結合手であることを示す。）

[0083] [化6]



（３）

[0084] （式中、R^1は水素原子又はメチル基を示し、「＊」は結合手であることを示す。）

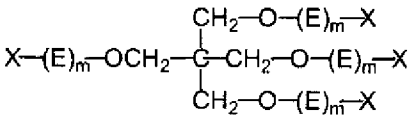
このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－２０（上記式（１）～（３）においてｍ＝１、式（２）で表される基の数＝２、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（同式、ｍ＝１、式（２）で表される基の数＝３、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－６０（同式、ｍ＝１、式（２）で表される基の数＝６、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－１２０（同式においてｍ＝２、式（２）で表される基の数＝６、R^1が全て水素原子である化合物）等を挙げることができる。

本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

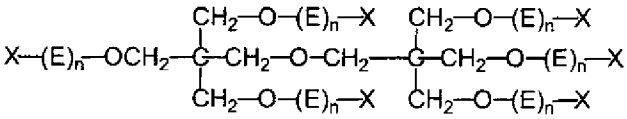
[0085] また、多官能モノマーとしては、下記一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表され

る化合物の群から選択される少なくとも１種であることも好ましい。

[0086] [化7]



(i)



(ii)

[0087] 前記一般式（ｉ）及び（ｉｉ）中、Ｅは、各々独立に、－（（CH_2）$_y$$CH_2O$）－、又は－（（$CH_2$）$_y$$CH(CH_3)O$）－を表し、ｙは、各々独立に０～１０の整数を表し、Ｘは、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、又はカルボキシル基を表す。

前記一般式（ｉ）中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は３個又は４個であり、ｍは各々独立に０～１０の整数を表し、各ｍの合計は０～４０の整数である。但し、各ｍの合計が０の場合、Ｘのうちいずれか１つはカルボキシル基である。

前記一般式（ｉｉ）中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は５個又は６個であり、ｎは各々独立に０～１０の整数を表し、各ｎの合計は０～６０の整数である。但し、各ｎの合計が０の場合、Ｘのうちいずれか１つはカルボキシル基である。

[0088] 前記一般式（ｉ）中、ｍは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。また、各ｍの合計は、２～４０の整数が好ましく、２～１６の整数がより好ましく、４～８の整数が特に好ましい。

前記一般式（ｉｉ）中、ｎは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。

また、各ｎの合計は、３～６０の整数が好ましく、３～２４の整数がより好ましく、６～１２の整数が特に好ましい。

また、一般式（ｉ）又は一般式（ｉｉ）中の－（（CH_2）$_y$$CH_2O$）－又

は－（（CH_2）$_y$CH（CH_3）O）－は、酸素原子側の末端がＸに結合する形態が好ましい。

[0089] 前記一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物は１種単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよい。特に、一般式（ｉｉ）において、６個のＸ全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

[0090] また、一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物のラジカル重合性化合物中における全含有量としては、２０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。

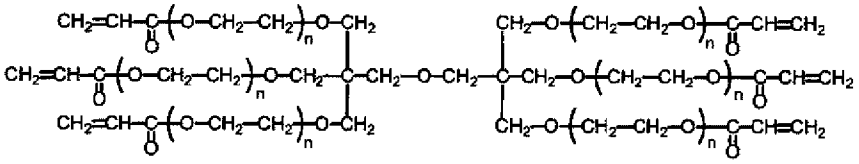
[0091] 前記一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば（メタ）アクリロイルクロライドを反応させて（メタ）アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式（ｉ）又は（ｉｉ）で表される化合物を合成することができる。

[0092] 前記一般式（ｉ）、（ｉｉ）で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び／又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

具体的には、下記式（ａ）～（ｆ）で表される化合物（以下、「例示化合物（ａ）～（ｆ）」ともいう。）が挙げられ、中でも、例示化合物（ａ）、（ｂ）、（ｅ）、（ｆ）が好ましい。

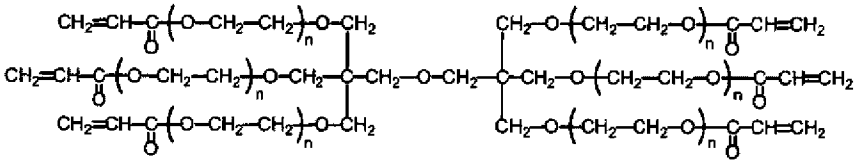
[0093]

[化8]



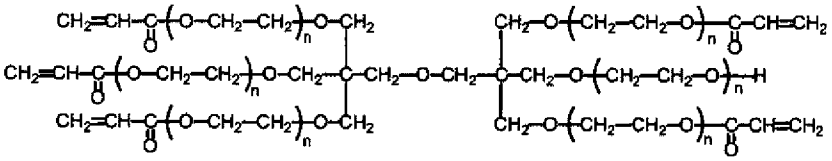
(a)

（各ｎの合計は６）



(b)

（各ｎの合計は１２）

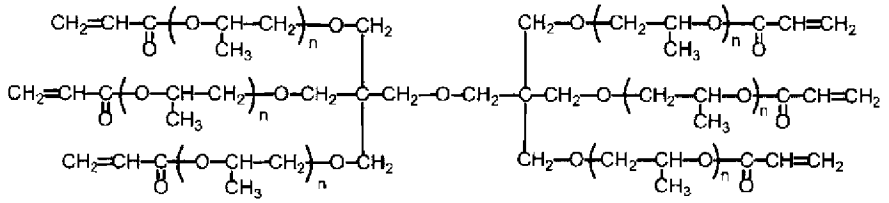


(c)

（各ｎの合計は１２）

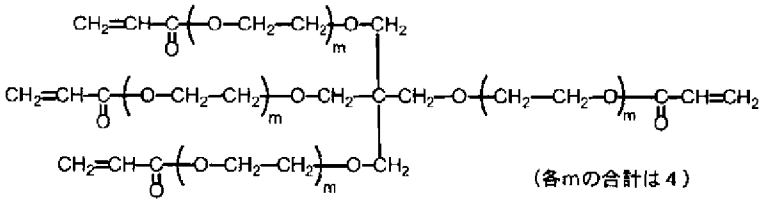
[0094]

[化9]



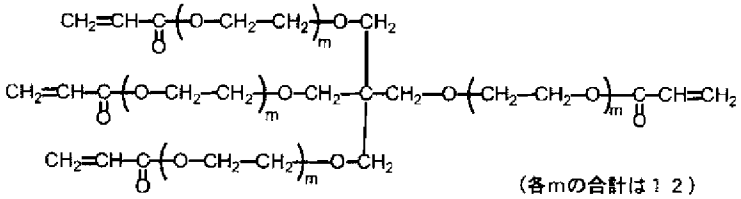
(d)

(各nの合計は6)



(e)

(各mの合計は4)



(f)

(各mの合計は12)

[0095] 一般式（ｉ）、（ｉｉ）で表されるラジカル重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を４個有する４官能アクリレートであるＳＲ－４９４、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を６個有する６官能アクリレートであるＤＰＣＡ－６０、イソブチレンオキシ鎖を３個有する３官能アクリレートであるＴＰＡ－３３０などが挙げられる。

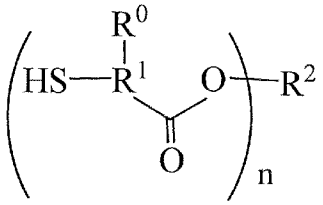
[0096] また、ラジカル重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号、特開昭５１－３７１９３号、特公平２－３２２９３号、特公平２－１６７６５号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号、特公昭５６－１７６５４号、特公昭６２－３９４１７号、特公昭６２－３９４１８号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、重合性化合物として、特開昭６３－２７７６５３号、特開昭６３－２６０９０９号、特開平１－１０５２３８号に記載される、分

子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることもできる。

ラジカル重合性化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（山陽国策パルプ社製）、ＵＡ－７２００」（新中村化学社製、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬社製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社製）などが挙げられる。

[0097] ラジカル重合性化合物としては、同一分子内に２個以上のメルカプト（ＳＨ）基を有する多官能チオール化合物も好適である。特に、下記一般式（Ｉ）で表すものが好ましい。

[0098] [化10]



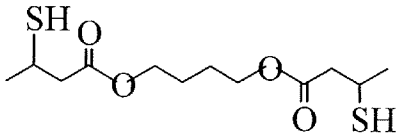
（Ｉ）

[0099] （式中、R^1はアルキル基、R^2は炭素以外の原子を含んでもよいｎ価の脂肪族基、R^0はＨではないアルキル基、ｎは２～４を表す。）

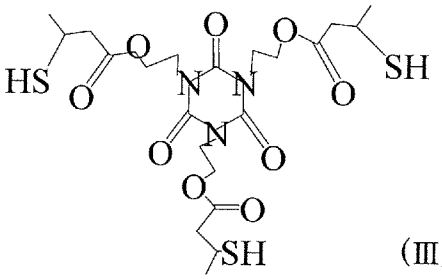
[0100] 上記一般式（Ｉ）で表される多官能チオール化合物を具体的に例示するならば、下記の構造式を有する１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン〔式（ＩＩ）〕、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジアン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ５Ｈ）－トリオン〔式（ＩＩＩ）〕、及びペンタエリスリトール　テトラキス（３－メルカプトブチレート）〔式（ＩＶ）〕等が挙げられる。これらの多官能チオールは１種又は複数組み合わせて使用することが可能である。

[0101]

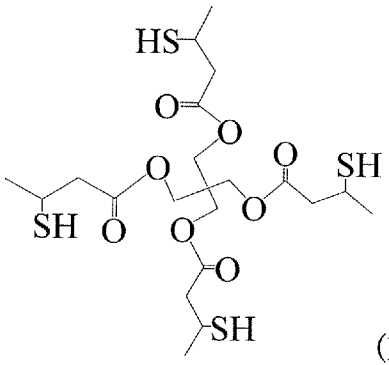
[化11]



(II)



(III)



(IV)

[0102] 接着性組成物中の多官能チオールの配合量については、溶剤を除いた全固形分に対して０．３～８．９質量%、より好ましくは０．８～６．４質量%の範囲で添加するのが望ましい。多官能チオールの添加によって、接着性組成物の安定性、臭気、感度、密着性等を良化させることが出来る。

[0103] ラジカル重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、接着性組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度（活性光線又は放射線の照射に対する、接着性の減少の効率）の観点では、１分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は２官能以上が好ましい。また、接着性層の強度を高める観点では、３官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニ

ルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。更に、３官能以上のものでエチレンオキサイド鎖長の異なるラジカル重合性化合物を併用することも好ましい。また、接着性組成物に含有される他の成分（例えば、高分子化合物（Ａ）、重合開始剤等）との相溶性、分散性に対しても、ラジカル重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や２種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、キャリア基板との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0104] イオン重合性化合物（Ｂ２）としては、炭素数３～２０のエポキシ化合物（Ｂ２１）及び炭素数４～２０のオキセタン化合物（Ｂ２２）等が挙げられる。

[0105] 炭素数３～２０のエポキシ化合物（Ｂ２１）としては、例えば以下の単官能又は多官能エポキシ化合物が挙げられる。

単官能エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、１，２－ブチレンオキサイド、１，３－ブタジエンモノオキサイド、１，２－エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、１，２－エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、３－メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、３－アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド及び３－ビニルシクロヘキセンオキサイドが挙げられる。

[0106] 多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３

’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル－５，５－スピロ－３，４－エポキシ）シクロヘキサン－メタ－ジオキサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、４－ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシル－３’，４’－エポキシ－６’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールジ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ－２－エチルヘキシル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、１，１，３－テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、１，２，７，８－ジエポキシオクタン及び１，２，５，６－ジエポキシシクロオクタンが挙げられる。

[0107] これらのエポキシ化合物の中でも、重合速度に優れるという観点から、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、脂環式エポキシドが特に好ましい。

[0108] 炭素数４～２０のオキセタン化合物（Ｂ２２）としては、オキセタン環を１個～６個有する化合物等が挙げられる。

[0109] オキセタン環を１個有する化合物としては、例えば、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、３－（メタ）アリルオキシメチル－３－エチルオキセタン、（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチルベンゼン、４－フルオロ－［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、４－メトキシ－［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ

）メチル］ベンゼン、［１－（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）エチル］フェニルエーテル、イソブトキシメチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニルオキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、イソボルニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－エチルヘキシル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、エチルジエチレングリコール（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンタジエン（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラヒドロフルフリル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－テトラブロモフェノキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－トリブロモフェノキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシプロピル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ブトキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタクロロフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタブロモフェニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル及びボルニル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテルが挙げられる。

[0110] オキセタン環を２～６個有する化合物としては、例えば、３，７－ビス（３－オキセタニル）－５－オキサ－ノナン、３，３’－（１，３－（２－メチレニル）プロパンジイルビス（オキシメチレン））ビス－（３－エチルオキセタン）、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、１，２－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］エタン、１，３－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］プロパン、エチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセ

タニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、テトラエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、１，４－ビス（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）ブタン、１，６－ビス（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ポリエチレングリコールビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＰＯ変性ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＥＯ変性水添ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ＰＯ変性水添ビスフェノールＡビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル及びＥＯ変性ビスフェノールＦ（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテルが挙げられる。

[0111] 重合性モノマーの含有量は、良好な接着強度と剥離性の観点から、前記接着性層の全固形分に対して、５～８０質量％が好ましく、１０～７５質量％がより好ましく、１０～７０質量％が更に好ましい。

また、重合性モノマー及びバインダーの含有量の比率（質量比）は、９０／１０～１０／９０であることが好ましく、２０／８０～８０／２０であることがより好ましい。

[0112] 溶剤は、接着性層を形成できれば、公知のものを制限なく使用できるが、メチルアミルケトン、Ｎ－メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、リモネン、シクロヘキサノン、γブチロラクトン等が使用でき、メチルアミルケトン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン又はＰＧＭＥＡが好ましい。

溶剤は、接着性組成物の固形分濃度が５～４０質量％になるように使用されることが好ましい。

[0113] 接着性組成物（ひいては接着性層）は、光重合開始剤、すなわち活性光線又は放射線の照射によりラジカル又は酸を発生する化合物を含有することが好ましい。

光重合開始剤を有することにより、接着性層へ光を照射することで接着性組成物のラジカル又は酸による硬化が起こり、光照射部における接着性を低下させられる。この照射を例えば接着性層中央部に行い、周縁部にのみ接着性を残せば、剥離時に溶剤浸漬により溶解すべき剥離層の面積が小さくなるため、剥離までに要する時間が短縮される、という利点がある。

[0114] 活性光線又は放射線の照射によりラジカル又は酸を発生する化合物としては、例えば、以下に述べる光重合開始剤として知られているものを用いることができる。

前記光重合開始剤としては、前記重合性モノマーとしての重合性基を有する反応性化合物における重合反応（架橋反応）を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じて酸を発生させてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、前記光重合開始剤は、約３００ｎｍ～８００ｎｍ（好ましくは３３０ｎｍ～５００ｎｍ）の範囲内に少なくとも約５０の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも１種含有していることが好ましい。

[0115] 前記光重合開始剤としては、公知の化合物を制限なく使用できるが、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。

[0116] 前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊａｐａｎ、４２、２９２４（１９６９）記載の化合物、英国特許１３８８４９２号明細書記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書記載の化合物、Ｆ．Ｃ．ＳｃｈａｅｆｅｒなどによるＪ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．；２９、１５２７（１９６４）記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報記載の化合物、特開平５－３４９２０号公報記載化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

[0117] 前記米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物（例えば、２－トリクロロメチル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－クロロフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（２－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾ

ール、２－トリブロモメチル－５－（２－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール；２－トリクロロメチル－５－スチリル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－クロルスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－メトキシスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－ｎ－ブトキシスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－スチリル－１，３，４－オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

[0118] また、上記以外の光重合開始剤として、アクリジン誘導体（例えば、９－フェニルアクリジン、１，７－ビス（９，９’－アクリジニル）ヘプタンなど）、Ｎ－フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物（例えば、四臭化炭素、フェニルトリブロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンなど）、クマリン類（例えば、３－（２－ベンゾフラノイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（２－ベンゾフロイル）－７－（１－ピロリジニル）クマリン、３－ベンゾイル－７－ジエチルアミノクマリン、３－（２－メトキシベンゾイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（４－ジメチルアミノベンゾイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３，３’－カルボニルビス（５，７－ジ－ｎ－プロポキシクマリン）、３，３’－カルボニルビス（７－ジエチルアミノクマリン）、３－ベンゾイル－７－メトキシクマリン、３－（２－フロイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（４－ジエチルアミノシンナモイル）－７－ジエチルアミノクマリン、７－メトキシ－３－（３－ピリジルカルボニル）クマリン、３－ベンゾイル－５，７－ジプロポキシクマリン、７－ベンゾトリアゾール－２－イルクマリン、また、特開平５－１９４７５号公報、特開平７－２７１０２８号公報、特開２００２－３６３２０６号公報、特開２００２－３６３２０７号公報、特開２００２－３６３２０８号公報、特開２００２－３６３２０９号公報などに記載のクマリン化合物など）、アシルホスフィンオキサイド類（例えば、ビス（２，４，

６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、ＬｕｃｉｒｉｎＴＰＯなど）、メタロセン類（例えば、ビス（η５－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフロロ－３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）－フェニル）チタニウム、η５－シクロペンタジエニル－η６－クメニル－アイアン（１＋）－ヘキサフロロホスフェート（１－）など）、特開昭５３－１３３４２８号公報、特公昭５７－１８１９号公報、同５７－６０９６号公報、及び米国特許第３６１５４５５号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

[0119] 前記ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、２－メチルベンゾフェノン、３－メチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、４－メトキシベンゾフェノン、２－クロロベンゾフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４－ブロモベンゾフェノン、２－カルボキシベンゾフェノン、２－エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、４，４’－ビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン類（例えば、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビスジシクロヘキシルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジヒドロキシエチルアミノ）ベンゾフェノン、４－メトキシ－４’－ジメチルアミノベンゾフェノン、４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、４－ジメチルアミノベンゾフェノン、４－ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、２－メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、２－クロル－チオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、フルオレノン、２－ベンジル－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－１－ブタノン、２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノ－１－プロパノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－〔４－（１－メチルビニル）フェニル〕プロパノールオリゴマー、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類（例えば、ベンゾインメチル

エーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール）、アクリドン、クロロアクリドン、Ｎ－メチルアクリドン、Ｎ－ブチルアクリドン、Ｎ－ブチル－クロロアクリドンなどが挙げられる。

[0120] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９，ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５ｎｍ又は４０５ｎｍ等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0121] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム系化合物が挙げられる。オキシム系開始剤の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号記載の化合物、特開２０００－８００６８号記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号記載の化合物を用いることができる。

[0122] 本発明で光重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾイロキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキ

シイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイロキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。

[0123] オキシムエステル化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１６５３－１６６０）、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２、特開２０００－６６３８５号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）も好適に用いられる。

[0124] また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、カルバゾールＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報及び米国特許公開２００９－２９２０３９号記載の化合物、国際公開特許２００９－１３１１８９号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

[0125] 好ましくは更に、特開２００７－２３１０００号公報、及び、特開２００７－３２２７４４号公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開２０１０－３２９８５号公報、特開２０１０－１８５０７２号公報に記載されるカルバゾ

ール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開２００９－２４２４６９号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成でき好適に使用することができる。

[0126] 最も好ましくは、特開２００７－２６９７７９号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開２００９－１９１０６１号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

[0127] 化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｒｙ－５　ｓｐｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶媒を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0128] 本発明に用いられる重合開始剤は、必要に応じて２種以上を組み合わせて使用しても良い。

[0129] 活性光線又は放射線の照射によりラジカル又は酸を発生する化合物としては、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0130] 更に好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイ

マー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が最も好ましいく、オキシム化合物を用いるのが最も好ましい。

[0131] また、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物は、その中でも、ｐＫａが４以下の酸を発生する化合物が好ましく、ｐＫａが３以下の酸を発生する化合物がより好ましい。

酸を発生する化合物の例として、トリクロロメチルーｓートリアジン類、スルホニウム塩やヨードニウム塩、第四級アンモニウム塩類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、及び、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができる。これらの中でも、高感度である観点から、オキシムスルホネート化合物を用いることが好ましい。これら酸発生剤は、１種単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0132] 酸発生剤としては、具体的には、特開２０１２－８２２３号公報の段落番号〔００７３〕～〔００９５〕記載の酸発生剤を挙げることができる。

[0133] 本発明の活性光線又は放射線の照射によりラジカル又は酸を発生する化合物の含有量（２種以上の場合は総含有量）は、接着性層の全固形分に対し０．１質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．１質量％以上３０質量％以下、更に好ましくは０．１質量％以上２０質量％以下である。

[0134] 本発明の接着性組成物（ひいては接着性層）は、熱重合開始剤、すなわち熱によりラジカル又は酸を発生する化合物を含有することも好ましい。

特に、前記バインダーとして重合性基を有する高分子化合物、又は、前記重合性モノマーを含有する場合は、熱重合開始剤を含有することが好ましい。

[0135] 熱重合開始剤が存在することにより、接着性層と剥離層とが接合された後、熱重合開始剤の分解温度以上に加熱することで、接着性層を硬化させて、より耐熱性・耐薬品性の高い接着を行えるという利点がある。

[0136] ［熱によりラジカルを発生する化合物］

熱によりラジカル発生する化合物（以下、単に、熱ラジカル発生剤とも言

う）としては、公知の熱ラジカル発生剤を用いることができる。

熱ラジカル発生剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性基を有する高分子化合物、及び、重合性モノマーの重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル発生剤を添加することによって、仮接着剤を用いて形成された接着性層に対して熱を照射した後に、被処理部材と接着性支持体との仮接着を行う場合においては、熱により架橋性基を有する反応性化合物における架橋反応が進行することにより、後に詳述するように、接着性層の接着性（すなわち、粘着性及びタック性）を前もって低下させることができる。

[0137] 一方、被処理部材と接着性支持体との仮接着を行った後に、接着性支持体における接着性層に対して熱を照射した後に場合には、熱により架橋性基を有する反応性化合物における架橋反応が進行することにより、接着性層がより強靭になり、被処理部材の機械的又は化学的な処理を施している時などに生じやすい接着性層の凝集破壊を抑制できる。すなわち、接着性層における接着性を向上できる。

[0138] 好ましい熱ラジカル発生剤としては、上述した活性光線又は放射線の照射により酸又はラジカルを発生する化合物が挙げられるが、熱分解点が１３０℃～２５０℃、好ましくは１５０℃～２２０℃の範囲の化合物を好ましく使用することができる。

熱ラジカル発生剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物等が挙げられる。中でも、有機過酸化物又はアゾ系化合物がより好ましく、有機過酸化物が特に好ましい。

具体的には、特開２００８－６３５５４号公報の段落００７４～０１１８に記載されている化合物が挙げられる。

[0139] ［熱により酸を発生する化合物］

熱により酸を発生する化合物（以下、単に、熱酸発生剤とも言う）としては、公知の熱酸発生剤を用いることができる。

熱酸発生剤は、好ましくは熱分解点が１３０℃～２５０℃、より好ましくは１５０℃～２２０℃の範囲の化合物が挙げられる。

熱酸発生剤としては、例えば、加熱によりスルホン酸、カルボン酸、ジスルホニルイミドなどの低求核性の酸を発生する化合物である。

熱酸発生剤から発生する酸としてはｐＫａが２以下と強い、スルホン酸や電子求引基の置換したアルキル～はアリールカルボン酸、同じく電子求引基の置換したジスルホニルイミドなどが好ましい。電子求引基としてはフッ素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、ニトロ基、シアノ基を挙げることができる。

熱酸発生剤としては、上記活性光線又は放射線の照射により酸を発生する光酸発生剤の適用が可能である。例えばスルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム塩、Ｎ－ヒドロキシイミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート、ｏ－ニトロベンジルスルホネート等を挙げることができる。

また、本発明においては活性光線又は放射線の照射によって実質的に酸を発生せず、熱によって酸を発生するスルホン酸エステルを使用することも好ましい。

活性光線又は放射線の照射によって実質的に酸を発生していないことは、化合物の露光前後での赤外線吸収（ＩＲ）スペクトル、核磁気共鳴（ＮＭＲ）スペクトル測定により、スペクトルに変化がないことで判定することができる。

スルホン酸エステルの分子量は、２３０～１，０００が好ましく、２３０～８００がより好ましい。

本発明で使用可能なスルホン酸エステルは、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いてもよい。スルホン酸エステルは、例えば、塩基性条件下、スルホニルクロリド又はスルホン酸無水物を対応する多価アルコールと反応させることにより合成することができる。

熱酸発生剤は、１種単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

[0140] 接着性組成物における熱重合開始剤の含有量は、被処理部材と接着性支持体との仮接着を行う前に熱照射を行う場合における接着性層の接着性の低減、及び、被処理部材と接着性支持体との仮接着後に熱照射を行う場合における接着性層の接着性の向上の観点から、接着性組成物の全固形分に対し、０．０１～５０質量％が好ましく、０．１～２０質量％がより好ましく、０．５～１０質量％であることが最も好ましい。

[0141] ＜その他の成分＞

接着性組成物（ひいては接着性層）は、上記の成分に加えて、更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有することができる。例えば、増感色素、連鎖移動剤、重合禁止剤、界面活性剤を好ましく使用することができる。

接着性組成物（ひいては接着性層）が有してもよい界面活性剤の具体例及び好ましい例としては、前述の剥離層組成物が有してもよい界面活性剤のものと同様である。

[0142] 接着性組成物（ひいては接着性層）においては、バインダーと、重合性モノマーと、光重合開始剤及び熱重合開始剤の少なくとも一方とを有していることが好ましい。

[0143] 次いで、以上に説明した本発明の半導体装置製造用仮接合層を用いた、接着性支持体、及び、半導体装置の製造方法について説明する。

[0144] 図１Ａ、図１Ｂ及び図１Ｃは、それぞれ、接着性支持体とデバイスウエ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エハを示す概略断面図、及び、接着性支持体により仮接着されたデバイスウエハが薄型化された状態を示す概略断面図である。

[0145] 本発明の実施形態において、図１Ａに示すように、先ず、キャリア基板１２の上に接着性層１１が設けられてなる接着性支持体１００が準備される。

キャリア基板１２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。

キャリア基板１２の厚みは、例えば、３００μｍ～５ｍｍの範囲内とされるが、特に限定されるものではない。

[0146] 接着性層１１は、本発明の半導体装置製造用仮接着性組成物を、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、キャリア基板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。

接着性層１１の厚みは、例えば、１～５００μｍの範囲内とされるが、特に限定されるものではない。

[0147] 次に、以上のようにして得られた接着性支持体と、デバイスウエハとの仮接着、デバイスウエハの薄型化、及び、接着性支持体からのデバイスウエハの脱離について詳細に説明する。

[0148] 図１Ａに示すように、デバイスウエハ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、更にデバイスウエハ６０のデバイスチップ６２側の面には、剥離層７１が設けられている。

ここで、シリコン基板６１の厚さは、例えば、２００～１２００μｍの範囲内となっている。

そして、接着性支持体１００の接着性層１１に対して、剥離層７１の表面を押し当てる。これにより、図１Ｂに示すように、剥離層７１と、接着性層１１とが接着し、接着性支持体１００とデバイスウエハ６０とが仮接着する。これにより、剥離層７１と接着性層１１とを有する仮接合層８０が形成される。

またこの後、必要に応じて、接着性支持体１００とデバイスウエハ６０との接着体を加熱し（熱を照射し）、接着性層をより強靭なものとしても良い。これにより、デバイスウエハ６０の後述する機械的又は化学的な処理を施

している時などに生じやすい接着性層の凝集破壊を抑制できるため、接着性支持体１００の接着性を高めることになる。特に、熱により架橋性基を有する反応性化合物における架橋反応を促進できる観点から、接着性層１１は、熱重合開始剤を含有していることが好ましい。

加熱温度は５０℃～３００℃であることが好ましい。

[0149] 次いで、シリコン基板６１の裏面６１ｂに対して、機械的又は化学的な処理、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、厚さ１～２００μｍとし）、薄型デバイスウエハ６０’を得る。

また、機械的又は化学的な処理として、薄膜化処理の後に、薄型デバイスウエハ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、必要に応じて行ってもよい。

[0150] 次いで、接着性支持体１００の接着性層１１から薄型デバイスウエハ６０’の表面６１ａを脱離する。

脱離の方法は特に限定されるものではないが、仮接合層８０を剥離液に接触させ、その後、必要に応じて、接着性支持体１００に対して薄型デバイスウエハ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エハ６０’を剥離することにより行うことが好ましい。仮接合層８０における剥離層７１は、剥離液に対する親和性が高いため、上記方法により、接着性層１１と薄型デバイスウエハ６０’の表面６１ａとの仮接着を容易に解除することができる。

[0151] 接着性支持体１００から薄型デバイスウエハ６０’を脱離した後、必要に応じて、薄型デバイスウエハ６０’に対して、種々の公知の処理を施し、薄型デバイスウエハ６０’を有する半導体装置を製造する。

[0152] 以下、剥離液について詳細に説明する。

剥離液としては、剥離層の炭化水素樹脂を溶解するものであれば特に制限されないが、例えば、炭化水素系溶剤及びエーテル溶剤からなる群より選ば

れる少なくとも一種の溶剤がより好ましく使用することができる。炭化水素系溶媒としては、直鎖又は分岐のアルカン、又はシクロアルカンを挙げることができる。具体的には、ペンタン、シクロペンタン、２－メチルブタン、３－メチルペンタン、ヘキサン、２，２－ジメチルブタン、２，３－ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、２，２，４－トリメチルペンタン、２，２，３－トリメチルヘキサン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、２，２，４，６，６－ペンタメチルヘプタン、トリデカン、ペンタデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等を用いることができる。これらの有機溶剤は１種又は２種以上混合して用いることができる。また、テルペン系の飽和炭化水素も溶剤として用いることができ、具体的には、ピナン、ボルナン、カラン、フェンカン、ツジャン、ｏ－メンタン、ｍ－メンタン、ｐ－メンタン、ジフェニルメンタン、リモネン、α－テルピネン、β－テルピネン、γ－テルピネン、ボルナン、ノルボルナン、ピナン、α－ピネン、β－ピネン、カラン、ロンギホレン、アビエタン等が挙げられる。また、テトラヒドロフラン（略称：ＴＨＦ）も好ましく用いることができる。

これら飽和炭化水素系溶剤の炭素数は６～１０が好ましく、更に好ましくは７～９である。溶剤の揮発の抑制の点で炭素数６以上が好ましく、炭素数７以上がより好ましい。

[0153] エーテル溶剤としては、テトラヒドロフラン，シクロペンチルメチルエーテル，ｔ－ブチルメチルエーテル，アニソールを用いることが出来る。

これらエーテル溶剤の炭素数は４～１０が好ましく、更に好ましくは４～９である。溶剤の揮発の抑制の点で炭素数４以上が好ましい。

[0154] 剥離液は、シクロペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ｎ－ヘプタン、リモネン、ｐ－メンタン、又は、テトラヒドロフランであることが好ましい。

[0155] 本発明において、仮接着の方法は、デバイスウエハとキャリア基板が、剥離層と接着性層とを有する仮接合層が介在するように接着している限り限定

されず、接着性層に剥離層が設けられてなる仮接合層をあらかじめ作成し、この仮接合層における接着性層及び剥離層に対して、それぞれキャリア基板及びデバイスウエハを接合してもよい。

[0156] また、本発明は、キャリア基板等の支持体と、デバイスウエハ等の被処理部材と、前記支持体と前記被処理部材との間に設けられた仮接合層とを有する積層体にも関する。

[0157] 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エ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、キャリア基板１２の上に、従来の仮接着剤により形成された接着性層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及び図１Ｂを参照して説明した手順と同様に、接着性支持体１００’とデバイスウエハとを仮接着し、デバイスウエハにおけるシリコン基板の薄膜化処理を行い、次いで、図１Ｃを参照して説明した手順と同様に、接着性支持体１００’から薄型デバイスウエハ６０’を剥離する。

[0158] しかしながら、従来の仮接着剤によれば、被処理部材を確実かつ容易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、デバイスウエハとキャリア基板との仮接着を充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、デバイスウエハとキャリア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、薄型デバイスウエハ６０’の裏面にテープ（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エハ６０’を剥離する場合においては、バンプ６３が設けられたデバイスチップ６２から、バンプ６３が脱離するなどして、デバイスチップ６２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

エハとキャリア基板との仮接着が弱すぎ、デバイスウエハをキャリア基板で確実に支持できないという不具合が生じやすい。

[0159] しかしながら、本発明の接着性組成物により形成された接着性層は、充分な接着性を発現するとともに、デバイスウエハ６０と接着性支持体１００との仮接着は、特に、接着性層１１に剥離液を接触させることにより容易に解除できる。すなわち、本発明の仮接合層８０における剥離層７１によれば、デバイスウエハ６０を確実かつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ６０’に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ６０’に対する仮支持を容易に解除できる。

[0160] 更に、本発明の接着性組成物（ひいては接着性層）が、特に、光重合開始剤、又は、熱重合開始剤を更に含有するとともに、ラジカル重合性化合物を含有する場合、接着性層１１を、活性光線若しくは放射線又は熱の照射により接着性が減少する接着性層とすることができる。この場合、具体的には、接着性層を、活性光線若しくは放射線又は熱の照射を受ける前には、接着性を有する層であるが、活性光線若しくは放射線又は熱の照射を受けた領域においては、接着性が低下ないしは消失する層とすることができる。

[0161] そこで、本発明においては、デバイスウエハ６０と接着性支持体１００とを接着させる前に、接着性支持体１００の接着性層１１の、剥離層７１に接着される面に対して、活性光線若しくは放射線又は熱を照射しても良い。

例えば、活性光線若しくは放射線又は熱の照射により、接着性層を、低接着性領域及び高接着性領域が形成された接着性層に変換した上で、被処理部材の接着性支持体による仮接着を行っても良い。以下、この実施形態について説明する。

[0162] 図３Ａは、接着性支持体に対する露光を説明する概略断面図を示し、図３Ｂは、マスクの概略上面図を示す。

[0163] 先ず、接着性支持体１００の接着性層１１にマスク４０を介して活性光線又は放射線５０を照射（すなわち、露光）する。

[0164] 図３Ａ及び図３Ｂに示すように、マスク４０は、中央域に設けられた光透

過領域４１と、周辺域に設けられた遮光領域４２とから構成されている。

よって、上記露光は、接着性層１１の中央域には露光されるが、中央域を取り囲む周辺域には露光されない、パターン露光である。

[0165] 図４Ａは、パターン露光された接着性支持体の概略断面図を示し、図４Ｂは、パターン露光された接着性支持体の概略上面図を示す。

[0166] 上記したように、接着性層１１が、活性光線又は放射線の照射により接着性が減少する接着性層である場合、上記のパターン露光を行うことにより、接着性支持体１００は、図４Ａ及び図４Ｂに示すように、中央域及び周辺域に、それぞれ、低接着性領域２１Ａ及び高接着性領域２１Ｂが形成された接着性層２１を有する接着性支持体１１０に変換される。

ここで、本明細書中における「低接着性領域」とは、「高接着性領域」と比較して低い接着性を有する領域を意味し、接着性を有さない領域（すなわち、「非接着性領域」）を包含する。同様に、「高接着性領域」とは、「低接着性領域」と比較して高い接着性を有する領域を意味する。

[0167] この接着性支持体１１０は、マスク４０を用いたパターン露光により、低接着性領域２１Ａ及び高接着性領域２１Ｂが設けられるものであるが、マスク４０における光透過領域及び遮光領域のそれぞれの面積及び形状はミクロンないしはナノオーダーで制御可能である。よって、パターン露光により接着性支持体１１０の接着性層２１に形成される高接着性領域２１Ｂ及び低接着性領域２１Ａのそれぞれの面積及び形状等を細かく制御できるため、接着性層の全体としての接着性を、デバイスウエハ６０のシリコン基板６１をより確実かつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ６０’に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ６０’のシリコン基板に対する仮支持をより容易に解除できる程度の接着性に、高精度で、かつ、容易に制御できる。

[0168] また、接着性支持体１１０における高接着性領域２１Ｂ、及び、低接着性領域２１Ａは、パターン露光により、その表面物性が異なるものとはされるが、構造体としては一体となっている。よって、高接着性領域２１Ｂと低接

着性領域２１Ａとで機械的な物性に大きな差異はなく、接着性支持体１１０の接着性層２１にデバイスウエハ６０のシリコン基板６１の表面６１ａが接着され、次いで、シリコン基板６１の裏面６１ｂが薄膜化処理やシリコン貫通電極を形成する処理を受けても、接着性層２１の高接着性領域２１Ｂに対応する裏面６１ｂの領域と、低接着性領域２１Ａに対応する裏面６１ｂの領域との間で、上記処理に係る圧力（例えば、研削圧力や研磨圧力など）に差は生じにくく、高接着性領域２１Ｂ、及び、低接着性領域２１Ａが、上記処理における処理精度に与える影響は少ない。これは、上記問題を生じやすい、例えば厚さ１～２００μｍの薄型デバイスウエハ６０’を得る場合において特に有効である。

[0169] よって、接着性支持体１１０を使用する形態は、デバイスウエハ６０のシリコン基板６１に上記の処理を施す際に、処理精度に与える影響を抑制しつつ、シリコン基板６１をより確実かつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ６０’に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ６０’に対する仮支持をより容易に解除できる形態として好ましい。

[0170] また、接着性層１１が、活性光線若しくは放射線又は熱の照射により接着性が減少する接着性層である場合、例えば、このような接着性層を、活性光線若しくは放射線又は熱を照射することにより、接着性層の基板側の内表面から外表面に向けて接着性が低下された接着性層に変換した上で、被処理部材の接着性支持体による仮接着を行っても良い。以下、この実施形態について説明する。

[0171] 図５は、接着性支持体に対する活性光線若しくは放射線又は熱の照射を説明する概略断面図である。

[0172] 先ず、接着性層１１の外表面に向けて活性光線若しくは放射線又は熱５０’を照射することにより、接着性支持体１００は、図５に示すように、基板側の内表面３１ｂから外表面３１ａに向けて接着性が低下された接着性層３１を有する接着性支持体１２０に変換される。

すなわち、接着性層３１は、外表面３１ａ側には低接着性領域３１Ａを、

内表面３１ｂ側には高接着性領域３１Ｂをそれぞれ有することになる。

このような接着性層３１は、活性光線若しくは放射線又は熱５０’の照射量を、外表面３１ａには、活性光線若しくは放射線又は熱５０が充分に照射されるものの、内表面３１ｂまでには、活性光線若しくは放射線又は熱５０が到達しないような照射量とすることにより、容易に形成できる。

ここで、このような照射量の変更は、露光機や加熱装置の設定を変更することにより容易に行うことができるため、設備コストを抑制できるとともに、接着性層２１、３１の形成に多くの時間を費やすものでもない。

以上のように、上記の接着性層３１は、その形成が容易である。

[0173] 更に、外表面３１ａにおける接着性及び内表面３１ｂにおける接着性のそれぞれは、接着性層１１を構成する素材の選択、及び、活性光線若しくは放射線又は熱の照射量の調整等により、精度良く制御できるものである。

その結果、基板１２及びシリコン基板６１のそれぞれに対する接着性層３１の接着性を、デバイスウエハ６０のシリコン基板６１を確実かつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ６０’に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ６０’のシリコン基板に対する仮支持を容易に解除できる程度の接着性に、高精度で、かつ、容易に制御できる。

[0174] よって、接着性支持体１２０を使用する形態も、デバイスウエハ６０のシリコン基板６１に上記の処理を施す際に、シリコン基板６１をより確実かつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ６０’に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ６０’に対する仮支持をより容易に解除できる形態として好ましい。

[0175] 本発明の半導体装置の製造方法は、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。

[0176] 前述した実施形態において、本発明の接着性組成物より形成される接着性層は、デバイスウエハの仮接着の前に、キャリア基板の上に設けられることにより接着性支持体を構成したが、先ず、剥離層の上に設けられることにより仮接合層が形成してもよく、この場合、仮接着性層における接着性層及び

剥離層がそれぞれキャリア基板及びデバイスウエハに接着されている。

[0177] 例えば、パターン露光に使用されるマスクは、バイナリマスクであっても、ハーフトーンマスクであっても良い。

[0178] また、露光は、マスクを介したマスク露光としたが、電子線等をも用いた描画による選択的露光であっても良い。

[0179] また、前述した実施形態において、接着性層は単層構造であるが、接着性層は多層構造であってもよい。多層構造の接着性層を形成する方法としては、活性光線又は放射線を照射する前に、前述した従来公知の方法で接着性組成物を段階的に塗布する方法や、活性光線又は放射線を照射した後に、前述した従来公知の方法で接着性組成物を塗布する方法などが挙げられる。接着性層が多層構造である形態において、例えば、接着性層１１が、活性光線若しくは放射線又は熱の照射により接着性が減少する接着性層である場合には、活性光線若しくは放射線又は熱の照射により、各層間の接着性を減少させることにより、接着性層全体としての接着性を減少させることもできる。

[0180] また、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、半導体装置の製造方法において、機械的又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、及び、ＧａＮ基板などが挙げられる。

[0181] 更に、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又は化学的な処理として、シリコン基板の薄膜化処理、及び、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、半導体装置の製造方法において必要ないずれの処理も挙げられる。

[0182] その他、前述した実施形態において例示した、マスクにおける光透過領域

及び遮光領域、接着性層における高接着性領域及び低接着性領域、並びに、デバイスウエ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

[0183] 以下、本発明を実施例により更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。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

[0184] <接着性支持体の形成>

４インチＳｉウエハに下記表１記載に示す組成の各液状接着性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、１００℃で３０秒ベークし、厚さ１０μｍの接着性層が設けられたウエハ１（すなわち接着性支持体）を形成した。

[0185] [表1]

	高分子化合物（バインダー）		重合性モノマー		光重合開始剤		熱重合開始剤		溶剤	
	種類	含有量（部）	種類	含有量（部）	種類	含有量（部）	種類	含有量（部）	種類	含有量（部）
接着性組成物1	高分子化合物（1）	50	重合性モノマー（1）	50	光重合開始剤（1）	5	熱重合開始剤（1）	5	Ｓ１	１５０
接着性組成物2	高分子化合物（2）	50	重合性モノマー（2）	50	光重合開始剤（1）	5	熱重合開始剤（1）	5	Ｓ２	１５０
接着性組成物3	高分子化合物（3）	30	重合性モノマー（3）	70	光重合開始剤（1）	5	熱重合開始剤（1）	5	Ｓ３	１５０
接着性組成物4	高分子化合物（1）	50	重合性モノマー（1）	50	なし		熱重合開始剤（1）	5	S1	２００
接着性組成物5	高分子化合物（1）	50	重合性モノマー（1）	50	光重合開始剤（1）	5	なし		S1	２５０

[0186]　表１中に記載の化合物は、以下の通りである。

[0187]　Ｓ１：メチルアミルケトン

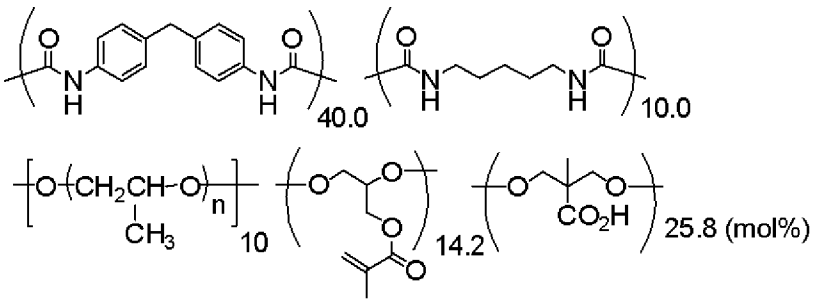
Ｓ２：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

Ｓ３：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

[0188]〔バインダー〕

[0189][化12]

高分子化合物（１）：



Ｍｗ＝３０，０００

[0190]　高分子化合物（２）：ＮＫオリゴＥＡ７４４０（新中村化学製、カルボン酸基及びラジカル重合性基を有するノボラック樹脂）

高分子化合物（３）：Ｄｕｒｉｍｉｄｅ　１０（富士フイルム製、ポリイミド樹脂）

[0191]〔重合性モノマー〕

重合性モノマー（１）：ＵＡ－１１００Ｈ（新中村化学製、４官能ウレタンアクリレート）

重合性モノマー（２）：Ａ－ＴＭＰＴ（新中村化学製、トリメチロールプロパントリアクリレート）

重合性モノマー（３）：２，２－ビス（４－グリシジルオキシフェニル）プロパン（東京化成（株）製）

[0192]〔光重合開始剤〕

光重合開始剤（１）：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２（ＢＡＳＦ社製）

[0193]〔熱重合開始剤〕

熱重合開始剤（１）：パーブチルＺ（日油（株）製、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート）

[0194] ＜被処理部材の作成＞

４インチＳｉウエハに下記表２記載に示す組成の各液状剥離層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、１００℃で３００秒ベークし、厚さ２０μｍの剥離層が設けられたウエハ２（すなわち被処理部材）を形成した。

[0195] [表2]

	高分子化合物		溶剤	
	種類	含有量（%）	種類	含有量（%）
樹脂溶液１	炭化水素樹脂（１）	25	リモネン	75
樹脂溶液２	炭化水素樹脂（２）	25	リモネン	75
樹脂溶液３	炭化水素樹脂（３）	25	リモネン	75
樹脂溶液４	炭化水素樹脂（４）	10	シクロペンタン	90
樹脂溶液５	炭化水素樹脂（５）	25	リモネン	75
樹脂溶液６	炭化水素樹脂（６）	25	リモネン	75
樹脂溶液７	比較樹脂（１）	10	N･メチル･ピロリドン	90
樹脂溶液８	比較樹脂（２）	20	PGMEA	80
樹脂溶液９	比較樹脂（３）	20	PGMEA	80
樹脂溶液１０	銀(Ag)および銀錫化合物(AgSn)の２５wt%PGMEA分散液			

[0196] 炭化水素樹脂（１）：クリアロンＰ－１３５（ヤスハラケミカル（株）製）

炭化水素樹脂（２）：ゼオネックス４８０Ｒ（日本ゼオン（株）製）

炭化水素樹脂（３）：ＴＯＰＡＳ５０１３（ポリプラスチックス（株）製）

炭化水素樹脂（４）：ＴＰＸ－ＭＸ００２　（三井化学（株）製）

炭化水素樹脂（５）：ポリスチレン（アルドリッチ製，分子量１９万）

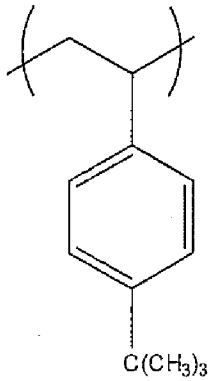
炭化水素樹脂（６）：ペンセルＫＫ（荒川化学（株）製）

比較樹脂（１）：ＭＡＣＲＯＭＥＬＴ　６９０１（ヘンケル社製，ナイロン）

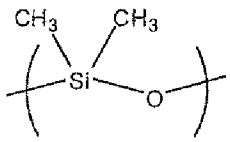
比較樹脂（２）：（下記式（３）で表される繰り返し単位：下記式（１）で表される繰り返し単位＝５０：５０（モル比））　分子量　８，０００

比較樹脂（３）：（下記式（６）で表される繰り返し単位：下記式（７）で表される繰り返し単位＝７０：３０（モル比））　分子量　６，５００

[0197] [化13]



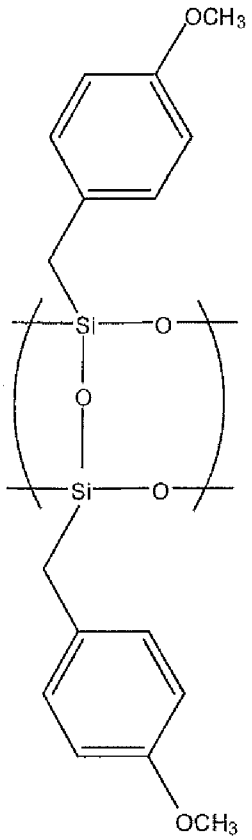
・・・(3)



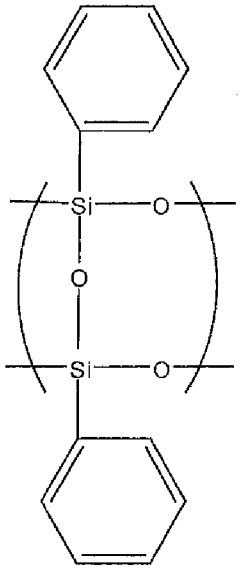
・・・(1)

[0198]

[化14]



・・・(6)



・・・(7)

[0199] ＜積層体試験片の作成＞

下記表３に記載の組み合わせでウエハ１とウエハ２を圧着及びベークすることで試験片を作成した。以下に圧着及びベークの方法を示す。

[0200] ［圧着］

表面に何も塗布していない４インチＳｉウエハ又は剥離層付き４インチＳｉウエハ（以降ウエハ２とする）を分割し、５ｍｍ×２０ｍｍのサンプル片とした。同様に分割した５ｍｍ×２０ｍｍのウエハ１のサンプル片を、その接着性層が、表面に何も塗布していない４インチＳｉウエハ又はウエハ２の剥離層に対して５ｍｍ×５ｍｍの正方形で接触するように重ね、２５℃で２０Ｎ／ｃｍ^{2}で３０秒間加圧接着した。

[0201] ［ベーク］

加圧接着後、１８０℃で６０秒間加熱した。

＜積層体試験片の接着力測定＞

作成された積層体試験片のせん断接着力を、引っ張り試験機（イマダ製デジタルフォースゲージ、型式：ＺＰ－５０Ｎ）を用いて、２５０ｍｍ／ｍｉｎの条件で接着性層の面に沿った方向に引っ張り測定した。測定は２５℃と１００℃で行った。結果を下記表３に示す。

＜剥離性試験片の剥離性測定＞

作成された試験片を、表３に記載の剥離液に２５℃で浸漬させた。２枚のサンプル片が自然に剥離するまで浸漬し、その時間を計測した。結果を下記表３に示す。

[0202] ＜積層体試験片の耐薬性測定＞

作成された試験片を、表３に記載の薬液に２５℃で６０ｍｉｎ浸漬させた。浸漬中に２枚のサンプル片が自然に剥離したものをＢ、剥離しなかったものをＡとした。結果を下記表３に示す。

[0203]

[表3]

	接着性層	剥離層	接着力（N/25mm²）		剥離液	剥離性（min）	耐薬性				
			25℃	100℃			NMP	シクロヘキサノン	PGMEA	2.38%TMAH水溶液	1.2N HCl水溶液
比較例1	接着剤1	なし	25	12	THF	>120	A	A	A	A	A
比較例2	なし	樹脂溶液（1）	5	0	ヘキサン	25	A	A	A	A	A
比較例3	接着性組成物1	樹脂溶液（7）	20	7	THF	60	B	B	A	A	A
比較例4	接着性組成物1	樹脂溶液（8）	15	5	ヘキサン	60	B	B	B	A	A
比較例5	接着性組成物1	樹脂溶液（9）	18	5	THF	60	B	B	B	A	A
比較例6	接着性組成物1	樹脂溶液（10）	20	7	THF	60	B	B	B	A	A
実施例1	接着性組成物1	樹脂溶液（1）	25	13	ヘキサン	25	A	A	A	A	A
実施例2	接着性組成物1	樹脂溶液（2）	28	28	THF	10	A	A	A	A	A
実施例3	接着性組成物1	樹脂溶液（3）	29	29	THF	10	A	A	A	A	A
実施例4	接着性組成物1	樹脂溶液（4）	25	25	シクロペンタン	20	A	A	A	A	A
実施例5	接着性組成物1	樹脂溶液（5）	30	30	ヘキサン	10	A	A	A	A	A
実施例6	接着性組成物1	樹脂溶液（6）	25	13	ヘキサン	20	A	A	A	A	A
実施例7	接着性組成物2	樹脂溶液（1）	25	12	THF	25	A	A	A	A	A
実施例8	接着性組成物3	樹脂溶液（1）	25	12	THF	25	A	A	A	A	A
実施例9	接着性組成物4	樹脂溶液（1）	25	13	THF	25	A	A	A	A	A
実施例10	接着性組成物5	樹脂溶液（1）	22	10	THF	25	A	A	A	A	A

[0204] 表３記載の略称はそれぞれ以下の通りである。

[0205] ＴＨＦ： テトラヒドロフラン

ＮＭＰ： Ｎ－メチルピロリドン

ＴＭＡＨ： テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド

[0206] 以上のように、剥離層を有していない比較例１は接着性は得られるもの剥離性が不十分であり、接着性層を有していない比較例２は接着性が不十分で

あり、また、剥離層が炭化水素樹脂を含まない層である比較例３～６は、剥離性及び耐薬性（耐ＮＭＰ，シクロヘキサノン・ＰＧＭＥＡ）が不十分であったのに対して、実施例においては、本発明の仮接合層を使用することで、接着性と剥離性を両立できることが分かった。

また、実施例９を除く全ての実施例において、以下に示す露光プロセスを経た場合、接着性層と剥離層との接着性は全く発現しなかった。

[0207] ［露光］

ウエハ１の接着性層に、ＵＶ露光装置（浜松ホトニクス製　ＬＣ８）を用いて、２５４ｎｍの波長の光を、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量で露光した。

[0208] よって、このような接着性層を接着性支持体の接着性層とし、接着性層にパターン露光を行うことにより（すなわち、露光部と未露光部とを設けることにより）、接着性層に高接着性領域と低接着性領域とを設けることができるため、上記したように、被処理部材に機械的又は化学的な処理を施す際に、処理精度に与える影響を抑制しつつ、被処理部材を確実かつ容易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解除することが可能となる。

産業上の利用可能性

[0209] 本発明によれば、被処理部材（半導体ウエハなど）に機械的又は化学的な処理を施す際に、被処理部材を確実かつ容易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できる、半導体装置製造用仮接合層、積層体、及び、半導体装置の製造方法を提供することが出来る。

[0210] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１２年９月２８日出願の日本特許出願（特願２０１２－２１８５８６）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0211] １１，１１’，２１，３１　接着性層

１２　キャリア基板

２１Ａ，３１Ａ　低接着性領域

２１Ｂ，３１Ｂ　高接着性領域

３１ａ　接着性層の外表面

３１ｂ　接着性層の内表面

４０　マスク

４１　光透過領域

４２　遮光領域

５０　活性光線又は放射線

５０’　活性光線若しくは放射線又は熱

６０　デバイスウエハ

６０’　薄型デバイスウエハ

６１　シリコン基板

６１ａ　シリコン基板の表面

６１ｂ　シリコン基板の裏面

６１ｂ’　薄型デバイスウエハの裏面

６２　デバイスチップ

６３　バンプ

７０　テープ

７１　剥離層

８０　仮接合層

１００，１００’，１１０，１２０　接着性支持体

請求の範囲

［請求項1］ （Ａ）剥離層と、（Ｂ）接着性層とを有する半導体装置製造用仮接合層であって、前記剥離層が炭化水素樹脂を含む層である半導体装置製造用仮接合層。

［請求項2］ 前記炭化水素樹脂が、ポリスチレン樹脂、オレフィンモノマー重合体、シクロオレフィンモノマー重合体、テルペン樹脂、ロジン及び石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂である、請求項１に記載の半導体装置製造用仮接合層。

［請求項3］ 前記炭化水素樹脂が、ポリスチレン樹脂又はシクロオレフィンモノマー重合体である、請求項１又は２に記載の半導体装置製造用仮接合層。

［請求項4］ 前記接着性層が、バインダーと、重合性モノマーと、光重合開始剤及び熱重合開始剤の少なくとも一方とを含むことを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体装置製造用仮接合層。

［請求項5］ 支持体と、被処理部材と、前記支持体と前記被処理部材との間に設けられた請求項１～４のいずれか１項に記載の半導体装置製造用仮接合層とを有する、積層体。

［請求項6］ 被処理部材の第１の面と基板とを、請求項１～４のいずれか１項に記載の半導体装置製造用仮接合層が介在するように接着させる工程、前記被処理部材の前記第１の面とは異なる第２の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、及び、前記接合層から前記処理済部材を脱離する工程、を有する、前記処理済部材を有する半導体装置の製造方法。

［請求項7］ 前記被処理部材の第１の面と前記基板とを前記仮接合層を介して接着させる工程の前に、前記仮接合層の接着性層に対して、活性光線若しくは放射線又は熱を照射する工程を更に有する、請求項６に記載の半導体装置の製造方法。

［請求項8］ 前記被処理部材の第１の面と前記基板とを前記仮接合層を介して接

着させる工程の後、かつ、前記被処理部材の前記第２の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程の前に、前記仮接合層を５０℃～３００℃の温度で加熱する工程を更に有する、請求項６又は７に記載の半導体装置の製造方法。

［請求項9］　前記仮接合層から前記処理済部材を脱離する工程が、前記仮接合層に剥離溶剤を接触させる工程を含む、請求項６～８のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

［請求項10］　前記剥離溶剤が、炭化水素系溶剤及びエーテル溶剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の溶剤である、請求項９に記載の半導体装置の製造方法。

［請求項11］　前記剥離溶剤が、シクロペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ｎ－ヘプタン、リモネン、ｐ－メンタン及びテトラヒドロフランからなる群より選ばれる少なくとも一種の溶剤である、請求項１０に記載の半導体装置の製造方法。

[図1]

FIG. 1A

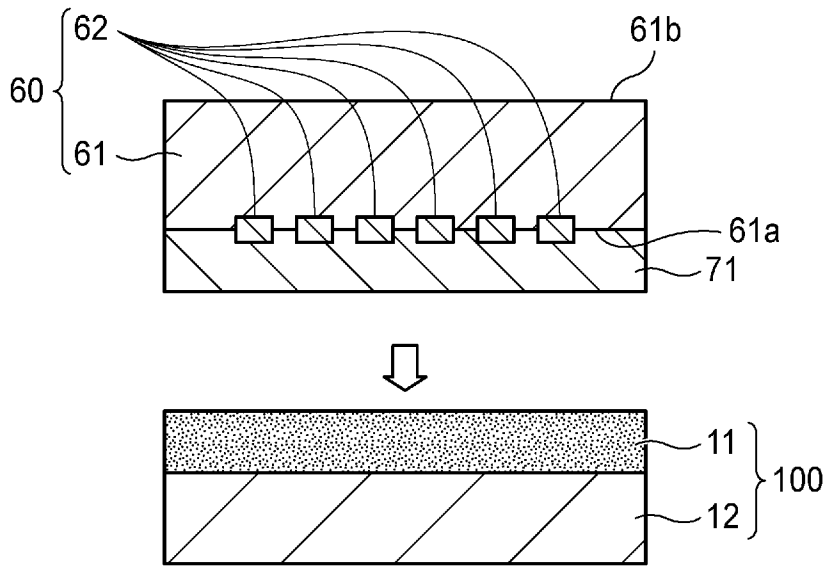


FIG. 1B

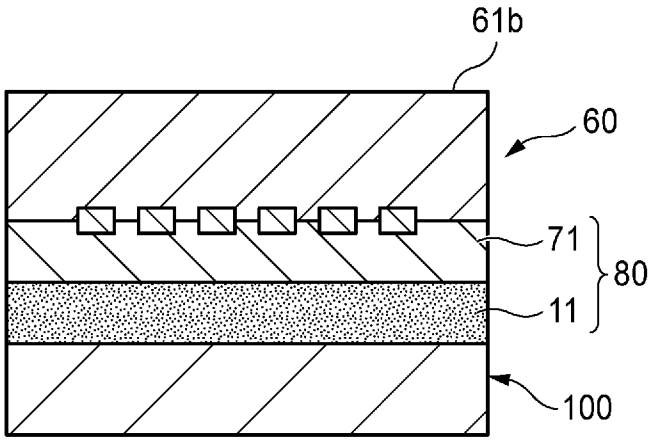
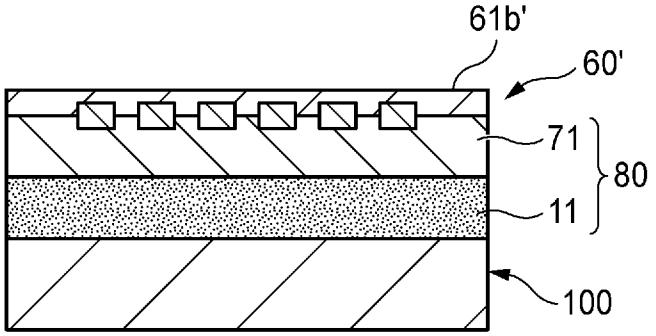


FIG. 1C



[図2]

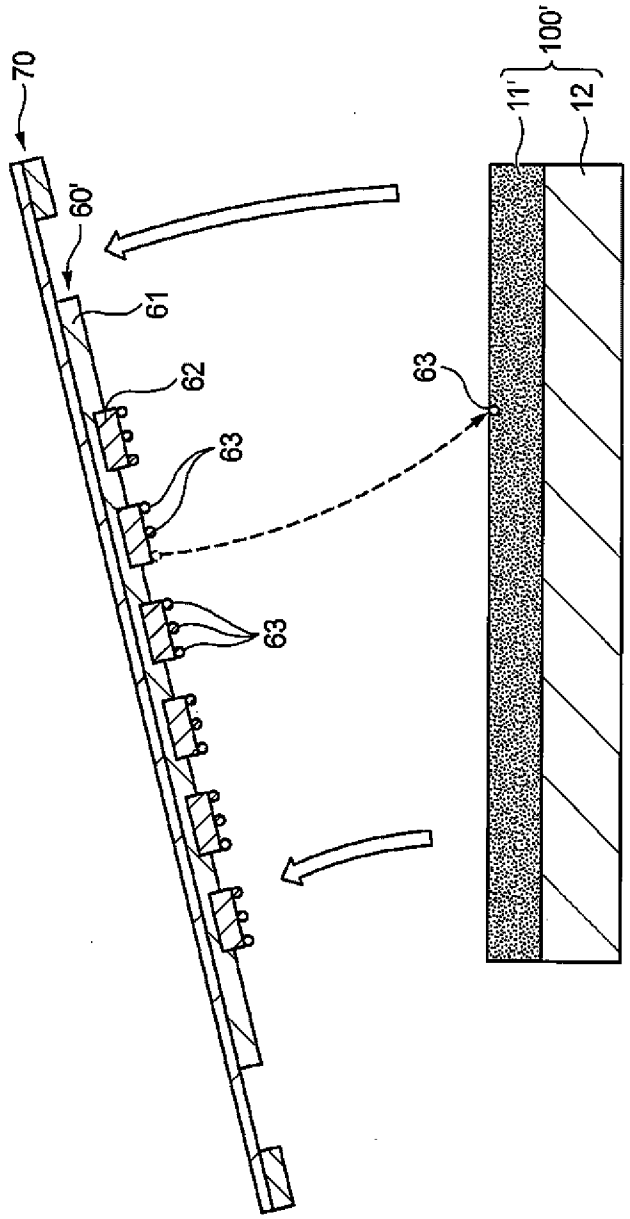


FIG. 2

[図3]

FIG. 3B

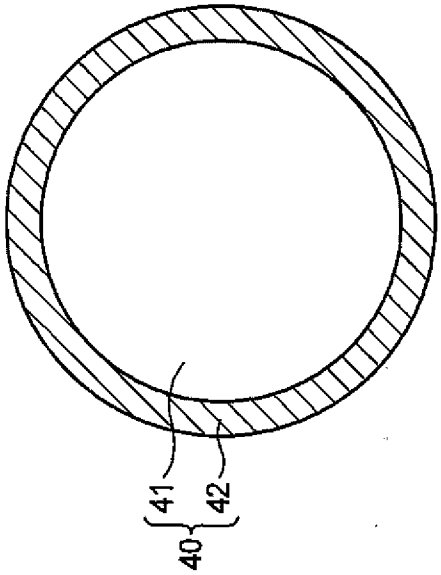
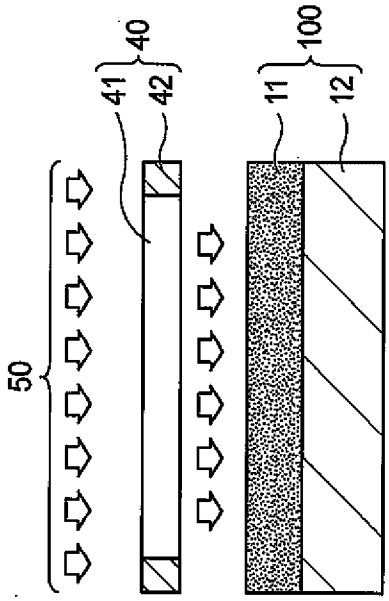


FIG. 3A



[図4]

FIG. 4B

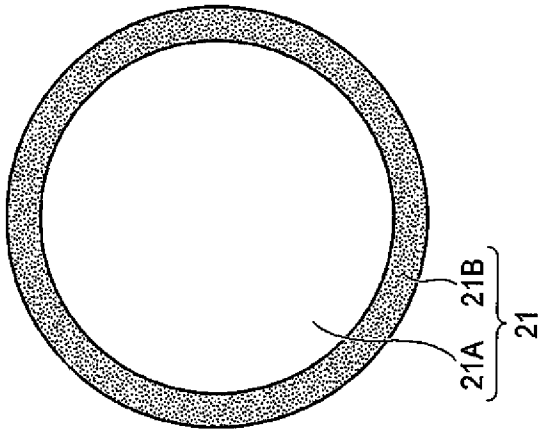
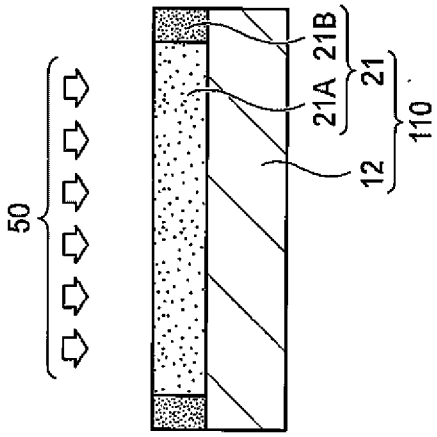
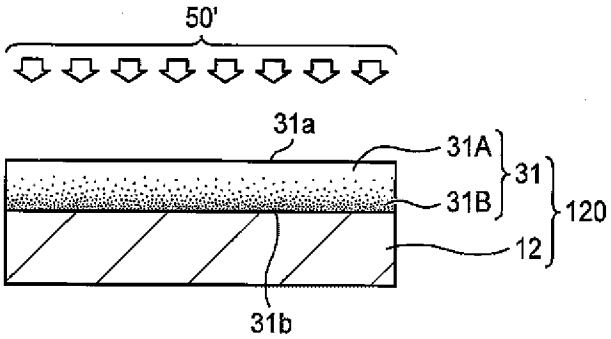


FIG. 4A



[図5]

FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/071983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/02(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

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2010-287723 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), paragraph [0018]; fig. 1 & US 2010/0314043 A1	1-11
Y	JP 2010-67957 A (Zaidan Hojin Industrial Technology Research Institute), 25 March 2010 (25.03.2010), claims 2, 4 & US 2010/0068483 A1 & US 2010/0143708 A1	1-11

☐ 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 07 November, 2013 (07.11.13)	Date of mailing of the international search report 19 November, 2013 (19.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７１９８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/02(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 2010-287723 A（東京応化工業株式会社）2010.12.24, 段落【００１８】，第１図 & US 2010/0314043 A1	１－１１
Ｙ	JP 2010-67957 A（財団法人工業技術研究院）2010.03.25, 請求項２、請求項４ & US 2010/0068483 A1 & US 2010/0143708 A1	１－１１

☐　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 ０７．１１．２０１３	国際調査報告の発送日 １９．１１．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　５Ｆ　９４７３ 溝本　安展 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６