

(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 12 月 17 日(17.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/190477 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 201/00 (2006.01) C09J 153/02 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01) H01L 21/683 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/066594
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 9 日(09.06.2015)
- (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 2014-122522 2014 年 6 月 13 日(13.06.2014) JP
特願 2015-060075 2015 年 3 月 23 日(23.03.2015) JP
特願 2015-080088 2015 年 4 月 9 日(09.04.2015) 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 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩井 悠(IWAI Yu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 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 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 加持 義貴(KAMOCHI Yoshitaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 沢野 充(SAWANO Mitsuru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 中村 敦(NAKAMURA Atsushi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 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).

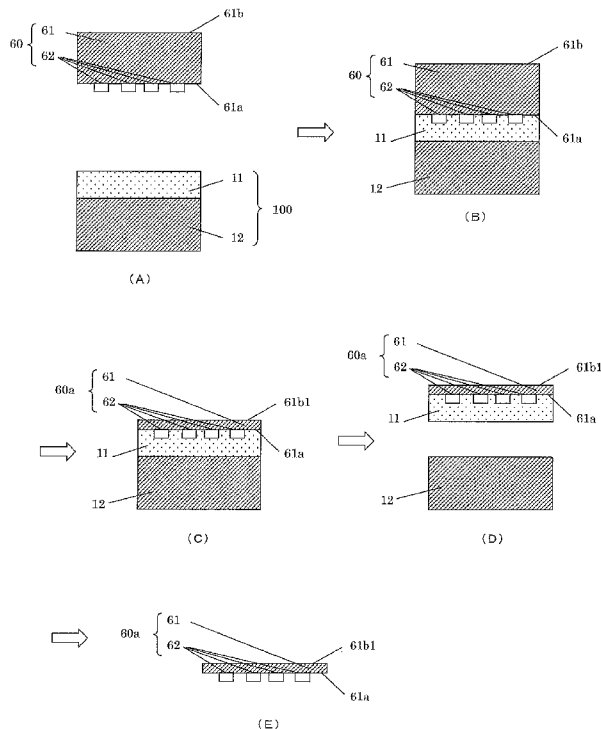
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: TEMPORARY ADHESIVE, ADHESIVE FILM, ADHESIVE SUPPORT, LAMINATE, AND KIT

(54) 発明の名称: 仮止め接着剤、接着フィルム、接着性支持体、積層体およびキット

[図3]



(57) Abstract: Provided are: a temporary adhesive which is capable of stabilising and temporarily adhering to a substrate and can form an adhesive layer with which temporary adhesion to a substrate can easily be released; an adhesive film; an adhesive support; and a laminate. This temporary adhesive is a liquid at 25°C and contains: a compound containing a lipophilic group and a fluorine atom; and an elastomer.

(57) 要約: 基材を安定して仮接着できるとともに、基材に対する仮接着を容易に解除できる接着層を形成可能な仮止め接着剤、接着フィルム、接着性支持体および積層体を提供する。この仮止め接着剤は、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーと、を含有する。

WO 2015/190477 A1



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.

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).

- (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), ヨー

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：

仮止め接着剤、接着フィルム、接着性支持体、積層体およびキット

技術分野

[0001] 本発明は、仮止め接着剤、接着フィルム、接着性支持体、積層体およびキットに関する。より詳細には、半導体装置などの製造に好ましく用いることができる、仮止め接着剤、接着フィルム、接着性支持体、積層体およびキットに関する。

背景技術

[0002] 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、デバイスウエハ上に多数の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、デバイスウエハ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、デバイスウエハに貫通孔を設け、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、デバイスウエハ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、デバイスウエハ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デバイスウエハ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。また、パワーデバイス・イメージセンサーなどの半導体デバイスにおいても、上記集積度の向上やデバイス構造の自由度向上の観点から、薄型化が試みられている。

[0005] デバイスウエハとしては、約 $700\sim 900\mu\text{m}$ 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、デバイスウエハの厚さを $200\mu\text{m}$ 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 $200\mu\text{m}$ 以下のデバイスウエハは非常に薄く、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デバイスウエハと支持体とをシリコン接着剤により仮接着し、デバイスウエハの裏面を研削して薄型化した後に、デバイスウエハを穿孔してシリコン貫通電極を設け、その後、デバイスウエハから支持体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、デバイス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、最終的な支持体とのスムーズな剥離と低剥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 参照）。

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 参照）。

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体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体から脱離する技術が知られている（特許文献 5 参照）。

[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接着フィルムが知られている（特許文献 6 参照）。

さらに、ポリカーボネート類からなる接着剤により、支持体とデバイスウエハとを仮接着し、デバイス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、処理済のデバイスウエハを支持体から脱離する技術が知られている（特許文献 7 参照）。

[0010] また、軟化点の異なる 2 層で、支持体とデバイスウエハを仮接着し、デバイスウエハに対して処理を行った後、加温して横方向にスライドすることで支持体とデバイスウエハを脱離する技術が知られている（特許文献 8 参照）。

[0011] また、特許文献 9 には、シクロオレフィン重合体と、シリコーン構造、フッ素化アルキル基構造、フッ素化アルケニル構造および炭素数 8 以上のアルキル構造の少なくとも 1 種の構造、ならびにポリオキシアルキレン構造、リン酸基を有する構造およびスルホ基を有する構造の少なくとも 1 種の構造、を有する化合物を含む仮固定材を介して、支持体と基材とを仮固定することが開示されている。

また、特許文献 10 には、主鎖の構成単位としてスチレン単位を含むエラストマーと、ワックスとを含む接着剤組成物を用いて、基板と支持体とを接

着することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開 2 0 1 1 － 1 1 9 4 2 7 号公報
特許文献2：特表 2 0 0 9 － 5 2 8 6 8 8 号公報
特許文献3：特開 2 0 1 1 － 2 2 5 8 1 4 号公報
特許文献4：特開 2 0 1 1 － 0 5 2 1 4 2 号公報
特許文献5：特表 2 0 1 0 － 5 0 6 4 0 6 号公報
特許文献6：特開 2 0 0 7 － 0 4 5 9 3 9 号公報
特許文献7：米国特許公開 2 0 1 1 ／ 0 3 1 8 9 3 8 号明細書
特許文献8：米国特許公報 2 0 1 2 ／ 0 0 3 4 4 3 7 号明細書
特許文献9：特開 2 0 1 3 － 2 4 1 5 6 8 号公報
特許文献10：特開 2 0 1 4 － 3 4 6 3 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] ところで、デバイスが設けられたデバイスウエハの表面（すなわち、デバイス面）と支持体（キャリア基板）とを、特許文献 1 等で知られている接着剤からなる層を介して仮接着する場合には、デバイスウエハを安定的に支持するべく、接着層には一定の強さの接着力が要求される。

そのため、デバイスウエハのデバイス面の全面と支持体とを接着層を介して仮接着する場合においては、デバイスウエハと支持体との仮接着が強すぎると、支持体からデバイスウエハを脱離する際に、デバイスが破損したり、デバイス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。

- [0014] 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；および（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十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。

[0015] また、特許文献３、４、５記載のように、加熱により仮接着を解除する方法では、支持体からデバイス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。

[0016] また、特許文献６、７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体を使用する必要がある。

[0017] また、特許文献８のように、デバイスウエハ側の接合層の軟化点が基板側の接合層の軟化点よりも２０℃以上大きい場合は、剥離後に基板側の接合層がデバイスウエハ側の接合層に転写し、デバイスウエハの洗浄性が低下する問題が発生する。

[0018] また、特許文献９、１０に開示された方法で支持体とデバイスウエハとを仮固定した場合、剥離性が不十分であった。このため、デバイスウエハから支持体を脱離する際に、デバイスが破損したり、デバイスが剥落するなどの恐れがあった。また、特許文献１０では、デバイスウエハと支持体との分離を容易に行うことを目的として、厚さ方向に貫通する複数の穴が設けられた支持体を用いたり、支持体とデバイスウエハとの間に、光を吸収することによって変質する性質を有する層（反応層）を介在させているが、かかる方法では、特殊な支持体を使用する必要がある。

[0019] 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、デバイスウエハ等の基材に対して、機械的または化学的な処理などを施す際に、基材を安定して仮接着できるとともに、基材に対する仮接着を容易に解除できる接着層を形成可能な仮止め接着剤、接着フィルム、接着性支持体、積層体およびキットを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含有する仮止め接着剤を使用したところ、高い接着力によりデバイスウエハと支持体を仮接着できるとともに、デバイスウエハの仮接着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。本発明は、以下を提供する。

<1> 25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーと、を含有する仮止め接着剤。

<2> 親油基およびフッ素原子を含有する化合物の、25℃から、20℃/分で昇温した10%熱質量減少温度が、250℃以上である<1>に記載の仮止め接着剤。

<3> エラストマーの、25℃から、20℃/分で昇温した5%熱質量減少温度が、250℃以上である<1>または<2>に記載の仮止め接着剤。

<4> エラストマーは、スチレン由来の繰り返し単位を含むエラストマーである<1>～<3>のいずれかに記載の仮止め接着剤。

<5> エラストマーは、水添物である<1>～<4>のいずれかに記載の仮止め接着剤。

<6> エラストマーは、ブロック共重合体である、<1>～<5>のいずれかに記載の仮止め接着剤。

<7> エラストマーは、片末端または両末端がスチレンのブロック共重合体である<1>～<6>のいずれかに記載の仮止め接着剤。

<8> エラストマーは、スチレン由来の繰り返し単位を全繰り返し単位中に10質量%以上50質量%以下の割合で含有するエラストマーAと、スチレン由来の繰り返し単位を全繰り返し単位中に50質量%を超えて95質量%以下の割合で含有するエラストマーBと、を含む、<1>～<7>のいずれかに記載の仮止め接着剤。

<9> エラストマーAと、エラストマーBとの質量比が、5：95～95

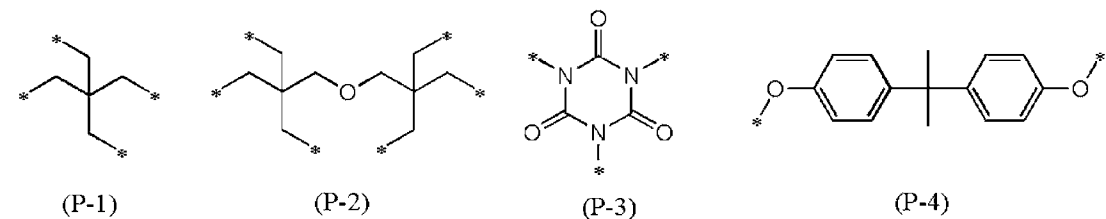
: 5である、＜8＞に記載の仮止め接着剤。

＜10＞ さらに、ラジカル重合性化合物を含む、＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の仮止め接着剤。

＜11＞ ラジカル重合性化合物が、ラジカル重合性基を2個以上有する化合物である、＜10＞に記載の仮止め接着剤。

＜12＞ ラジカル重合性化合物が、下記（P-1）～（P-4）で表される部分構造の少なくとも一種を有する、＜10＞または＜11＞に記載の仮止め接着剤；ただし、式中の*は連結手である。

[化1]



＜13＞ ラジカル重合性化合物が、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、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、ジメチロールプロパントテトラ（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）アクリレートおよびテトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種である、＜10＞～＜12＞のいずれかに記載の仮止め接着剤。

＜14＞ 仮止め接着剤は、半導体装置製造用の仮止め接着剤である＜1＞～＜13＞のいずれかに記載の仮止め接着剤。

＜15＞ 25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む接着層を有する接着フィルム。

＜16＞ 接着層における親油基およびフッ素原子を含有する化合物の濃度が、接着層のいずれか一方の表面から、接着層の厚み方向に5%の範囲にお

ける領域と、厚み方向に5%を超えて50%の範囲における領域とで異なる、＜15＞に記載の接着フィルム。

＜17＞ 25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物およびエラストマーを含む接着層と、支持体とを有する接着性支持体。

＜18＞ 接着層における親油基およびフッ素原子を含有する化合物の濃度は、支持体の反対側の表面から接着層の厚み方向に5%の範囲における領域が、支持体の反対側の表面から接着層の厚み方向に5%を超えて50%の範囲における領域よりも高くされている、＜17＞に記載の接着性支持体。

＜19＞ 基材と支持体との間に、少なくとも1層以上の接着層Aを有し、接着層Aは、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む接着層A1を有する、積層体。

＜20＞ 基材と支持体との間に、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む接着層A1を有し、接着層A1が基材および支持体に接している、＜19＞に記載の積層体。

＜21＞ 接着層Aは、接着層A1を2層以上有する、＜19＞に記載の積層体。

＜22＞ 接着層Aは、接着層A1以外の接着層A2を更に有する、＜19＞に記載の積層体。

＜23＞ 接着層A1が、支持体および基材の少なくとも一方に接している、＜21＞または＜22＞に記載の積層体。

＜24＞ 支持体、接着層A1、接着層A2、及び基材をこの順に有する、＜22＞に記載の積層体。

＜25＞ 接着層Aが、接着層A2を有し、接着層A2がエラストマーを含む、＜22＞～＜24＞のいずれかに記載の積層体。

＜26＞ 接着層Aの少なくとも1層は、スチレン由来の繰り返し単位を含むエラストマーを含む、＜19＞～＜25＞のいずれかに記載の積層体。

＜27＞ エラストマーは、水添物である、＜26＞に記載の積層体。

＜28＞ エラストマーは、ブロック共重合体である、＜26＞または＜2

7>に記載の積層体。

<29> エラストマーは、スチレン由来の繰り返し単位を全繰り返し単位中に10質量%以上50質量%以下の割合で含有するエラストマーAと、スチレン由来の繰り返し単位を全繰り返し単位中に50質量%を超えて95質量%以下の割合で含有するエラストマーBと、を含む、<26>~<28>のいずれかに記載の積層体。

<30> 基材が、デバイスウエハである<19>~<29>のいずれかに記載の積層体。

<31> 支持体と接着層Aとの剥離強度Aと、接着層Aと基材との剥離強度Bが、以下の式(1)および式(2)を満たす<19>に記載の積層体；

$$A < B \quad \dots \text{式(1)}$$

$$B \leq 4 \text{ N/cm} \quad \dots \text{式(2)}$$

但し、剥離強度Aは、基材を固定し、支持体の端部を90°方向に、50mm/minの速度で引き上げた時に掛かる力を表し、剥離強度Bは、基材を固定し、接着層を90°方向に50mm/minの速度で引き上げた時に掛かる力を表す。

<32> 基材から支持体を剥離する際に、接着層Aが基材と接着層Aとの界面から剥離されて、基材の接着層Aとの剥離面の面積の50%以上の範囲において、親油基およびフッ素原子を含有する化合物の残渣が付着しているか、あるいは、接着層Aが支持体と接着層Aとの界面から剥離されて、支持体の接着層Aの剥離面の面積の50%以上の範囲において、親油基およびフッ素原子を含有する化合物の残渣が付着している、<19>に記載の積層体。

<33> 接着層Aの膜面の面積が、支持体の基材面の面積よりも小さい、<19>~<32>のいずれかに記載の積層体。

<34> 支持体の基材面の直径をC μ m、基材の基材面の直径をD μ m、接着層Aの膜面の直径をT μ mとしたとき、 $(C - 200) \geq T \geq D$ を満たす、<19>~<33>のいずれかに記載の積層体。

<35> 支持体の基材面の直径を $C\ \mu\text{m}$ 、基材の基材面の直径を $D\ \mu\text{m}$ 、接着層Aの支持体と接している側の膜面の直径を $T_c\ \mu\text{m}$ 、接着層Aの基材と接している側の膜面の直径を $T_D\ \mu\text{m}$ としたとき、 $(C - 200) \geq T_c > T_D \geq D$ を満たす、<19>~<34>のいずれかに記載の積層体。

<36> 25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む仮止め接着剤Aと、熱可塑性樹脂を含む仮止め接着剤Bと、を含むキット。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、基材を安定して仮接着できるとともに、基材に対する仮接着を容易に解除できる接着層を形成可能な仮止め接着剤、接着フィルム、接着性支持体、積層体およびキットを提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の積層体の一実施形態を示す概略図である。

[図2]本発明の積層体の他の実施形態を示す概略図である。

[図3]半導体装置の製造方法を示す第一の実施形態の概略図である。

[図4]半導体装置の製造方法を示す第二の実施形態の概略図である。

[図5]半導体装置の製造方法を示す第三の実施形態の概略図である。

[図6]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。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

本明細書における基（原子団）の表記において、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。

本明細書において、「光」とは、活性光線または放射線を意味している。

本明細書において、「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。

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。

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、例えば、HLC-8220(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM-H(東ソー(株)製、6.0 mm(内径)×15.0 cm)を、溶離液として10 mmol/L リチウムブロミドNMP(N-メチルピロリジノン)溶液を用いることによって求めることができる。

本明細書において、「親油基」とは、親水性基を含まない官能基を意味する。また、「親水性基」とは、水との間に親和性を示す官能基を意味する。

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。

[0024] <仮止め接着剤>

本発明の仮止め接着剤は、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物(以下、フッ素系液体状化合物)と、エラストマーとを含有する。

本発明の仮止め接着剤によれば、デバイスウエハ等の基材に対して、機械的または化学的な処理などを施す際に、基材を安定して仮接着できるとも

に、基材に対する仮接着を容易に解除できる接着層を形成可能である。

本発明の仮止め接着剤は、上述したフッ素系液体状化合物を含むので、接着層の表層にフッ素系液体状化合物が偏在し易く、接着層表層におけるフッ素系液体状化合物の濃度を高めることができる。このため、基材や支持体に対する剥離性に優れた接着層を形成できる。また、エラストマーを含むので、支持体や基材の微細な凹凸にも追従し適度なアンカー効果により、接着性に優れた接着層を形成できる。このため、接着性と剥離性を両立できる。

本発明の仮止め接着剤は、半導体装置製造用の仮止め接着剤として特に好ましく用いることができる。

以下、本発明の仮止め接着剤について具体的に説明する。

[0025] <<フッ素系液体状化合物>>

本発明の仮止め接着剤は、フッ素系液体状化合物を含有する。

本発明において、液体状とは、25℃で流動性を有する化合物であって、例えば、25℃での粘度が、1～100,000 mPa・sである化合物を意味する。

フッ素系液体状化合物の25℃での粘度は、例えば、10～20,000 mPa・sがより好ましく、100～15,000 mPa・sが一層好ましい。フッ素系液体状化合物の粘度が上記範囲であれば、接着層の表層にフッ素系液体状化合物が偏在しやすい。

[0026] 本発明において、フッ素系液体状化合物は、オリゴマー、ポリマーのいずれの形態の化合物であっても好ましく用いることができる。また、オリゴマーとポリマーとの混合物であってもよい。かかる混合物には、モノマーを更に含んでいてもよい。また、フッ素系液体状化合物は、モノマーであってもよい。

フッ素系液体状化合物は、耐熱性等の観点から、オリゴマー、ポリマーおよびこれらの混合物が好ましい。

オリゴマー、ポリマーとしては、例えば、ラジカル重合体、カチオン重合体、アニオン重合体などが挙げられ、何れも好ましく用いることができる。

ビニル系重合体が特に好ましい。

フッ素系液体状化合物の重量平均分子量は、500～100000が好ましく、1000～50000がより好ましく、2000～20000が更に好ましい。

[0027] 本発明において、フッ素系液体状化合物は、仮接着に供する基材の処理時に変性しない化合物が好ましい。例えば、250℃以上での加熱や、種々の薬液で基材を処理した後も液体状として存在しえる化合物が好ましい。具体的な一例としては、25℃の状態から10℃/分の昇温条件で250℃まで加熱した後、25℃に冷却した後の25℃での粘度が1～100,000 mPa・sであることが好ましく、10～20,000 mPa・sがより好ましく、100～15,000 mPa・sが一層好ましい。

このような特性を有するフッ素系液体状化合物としては、反応性基を有さない、非熱硬化性化合物であることが好ましい。ここでいう反応性基とは、250℃の加熱で反応する基全般を指し、重合性基、加水分解性基などが挙げられる。具体的には、例えば、メタ（アクリル）基、エポキシ基、イソシアナト基などが挙げられる。

また、フッ素系液体状化合物は、25℃から、20℃/分で昇温した10%熱質量減少温度が、250℃以上であることが好ましく、280℃以上がより好ましい。また、上限値は、特に限定はないが、例えば、1000℃以下が好ましく、800℃以下がより好ましい。この態様によれば、耐熱性に優れた接着層を形成しやすい。なお、質量減少温度とは、熱重量測定装置（TGA）により、窒素気流下において、上記昇温条件で測定した値である。

[0028] 本発明で用いるフッ素系液体状化合物は、親油基を含有する。親油基としては、直鎖または分岐のアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基などが挙げられる。

[0029] アルキル基の炭素数は、2～30が好ましく、4～30がより好ましく、6～30がさらに好ましく、12～20が特に好ましい。アルキル基の具定例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチ

ル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルヘキシル基が挙げられる。

アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、芳香族基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

アルコキシ基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10がさらに好ましい。アルコキシ基は、直鎖または分岐が好ましい。

芳香族基は、単環であってもよく、多環であってもよい。芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が最も好ましい。

[0030] シクロアルキル基は、単環であってもよく、多環であってもよい。シクロアルキル基の炭素数は、3～30が好ましく、4～30がより好ましく、6～30がさらに好ましく、12～20が最も好ましい。単環のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基及びピネニル基が挙げられる。

シクロアルキル基は、上述した置換基を有していてもよい。

[0031] 芳香族基は、単環であってもよく、多環であってもよい。芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～14がより好ましく、6～10が最も好ましい。芳香族基は、環を構成する元素に、ヘテロ原子（例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子など）を含まないことが好ましい。芳香族基の具体例と

しては、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセタフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、および、フェナジン環が挙げられる。

芳香族基は、上述した置換基を有していてもよい。

[0032] フッ素系液体状化合物は、親油基を1種のみ含む化合物であってもよく、2種以上を含んでいてもよい。また、親油基は、フッ素原子を含んでいてもよい。すなわち、本発明におけるフッ素系液体状化合物は、親油基のみがフッ素原子を含む化合物であってもよい。また、親油基の他に、フッ素元素を含む基（フッ素基ともいう）を更に有する化合物であってもよい。好ましくは、親油基とフッ素基とを含む化合物である。フッ素系液体状化合物が親油基とフッ素基を有する化合物である場合、親油基はフッ素原子を含んでいてもよく、含んでいなくてもよいが、親油基はフッ素原子を含んでいないことが好ましい。

フッ素系液体状化合物は、一分子中に親油基を1個以上有し、2～100個有することが好ましく、6～80個有することが特に好ましい。

[0033] フッ素基としては、既知のフッ素基を使用することができる。例えば、含フッ素アルキル基、含フッ素アルキレン基等が挙げられる。なお、フッ素基のうち、親油基として機能するものは、親油基に含まれることとする。

含フッ素アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好

ましく、1～15がより好ましい。含フッ素アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。また、エーテル結合を有していてもよい。また、含フッ素アルキル基は、水素原子の全てがフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル基であってもよい。

含フッ素アルキレン基の炭素数は、2～30が好ましく、2～20がより好ましく、2～15がより好ましい。含フッ素アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。また、エーテル結合を有していてもよい。また、含フッ素アルキレン基は、水素原子の全てがフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキレン基であってもよい。

[0034] フッ素系液体状化合物は、フッ素原子の含有率が1～90質量%であることが好ましく、2～80質量%がより好ましく、5～70質量%が更に好ましい。フッ素含有率が上記範囲であれば、剥離性に優れる。

フッ素原子の含有率は、「{(1分子中のフッ素原子数×フッ素原子の質量)/1分子中の全原子の質量}×100」で定義される。

[0035] フッ素系液体状化合物は、市販品を用いることもできる。例えば、D I C社製メガファックシリーズのF-251、F-281、F-477、F-553、F-554、F-555、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-563、F-565、F-567、F-568、F-571、R-40、R-41、R-43、R-94や、ネオス社製フタージェントシリーズの710F、710FM、710FS、730FL、730LMが挙げられる。

[0036] 本発明の仮止め接着剤における、フッ素系液体状化合物の含有量は、溶剤を除いた仮止め接着剤の質量に対し、0.01～10質量%であることが好ましく、0.02～5質量%がより好ましい。下限は、0.03質量%以上が好ましい。上限は、1質量%以下が好ましく、0.5質量%未満がより好ましい。フッ素系液体状化合物の含有量が上記範囲であれば、接着性および剥離性に優れる。フッ素系液体状化合物は、1種単独であってもよいし、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、合計の含有量が

上記範囲であることが好ましい。

[0037] <<エラストマー>>

本発明の仮止め接着剤は、エラストマーを含有する。エラストマーを使用することで、支持体や基材の微細な凹凸にも追従し適度なアンカー効果により、接着性に優れた接着層を形成できる。また、基材から支持体を剥離する際に、基材などに応力をかけることなく、支持体を基材から剥離でき、基材上のデバイス等の破損や剥落を防止できる。

なお、本明細書において、エラストマーとは、弾性変形を示す高分子化合物を表す。すなわち外力を加えたときに、その外力に応じて瞬時に変形し、かつ外力を除いたときには、短時間に元の形状を回復する性質を有する高分子化合物と定義する。

[0038] エラストマーの重量平均分子量は、2,000～200,000が好ましく、10,000～200,000がより好ましく、50,000～100,000がさらに好ましい。この範囲にあることで、仮止め接着剤の、溶剤への溶解性が優れることとなり、塗布性が向上する。また、基材を支持体から剥離後、残存する接着層を除去する際にも、溶剤への溶解性が優れるため、基材や支持体に残渣が残らない利点がある。

[0039] 本発明において、エラストマーとしては、特に限定なく、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体が挙げられ、ブロック共重合体が好ましい。ブロック共重合体であれば、加熱プロセス時の仮止め接着剤の流動を抑えることができ、加熱プロセス時においても接着を維持でき、また加熱プロセス後でも剥離性が変化しないという効果が期待できる。

エラストマーの種類としては、スチレン由来の繰り返し単位を含むエラストマー（ポリスチレン系エラストマー）、ポリエステル系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリアクリル系エラストマー、シリコーン系エラストマー、ポリイミド系エラストマーなどが使用できる。特に、ポリスチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが好まし

く、耐熱性と剥離性の観点からポリスチレン系エラストマーが最も好ましい。
。

[0040] 本発明において、エラストマーは、水添物であることが好ましい。特に、ポリスチレン系エラストマーの水添物が好ましい。エラストマーが水添物であると、熱安定性や保存安定性が向上する。さらには、剥離性および剥離後の接着層の洗浄除去性が向上する。なお、水添物とは、エラストマーが水添された構造の重合体を意味する。

エラストマーは、25℃から、20℃/分で昇温した5%熱質量減少温度が、250℃以上であることが好ましく、300℃以上であることがより好ましく、350℃以上であることがさらに好ましく、400℃以上であることが最も好ましい。また、上限値は特に限定はないが、例えば1000℃以下が好ましく、800℃以下がより好ましい。この態様によれば、耐熱性に優れた接着層を形成しやすい。

本発明のエラストマーは、元の大きさを100%としたときに、室温（20℃）において小さな外力で200%まで変形させることができ、かつ外力を除いたときに、短時間で130%以下に戻る性質を有することが好ましい。
。

[0041] <<<ポリスチレン系エラストマー>>>

ポリスチレン系エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレーンスチレンブロック共重合体（SIS）、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレンーブタジエーンブチレンースチレン共重合体（SBS）およびこれらの水添物、スチレンーエチレンーブチレンスチレンブロックコポリマー（SEBS）、スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレンーエチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック共重合体等が挙げられる。

[0042] ポリスチレン系エラストマーにおける、スチレン由来の繰り返し単位の含

有量は10～90質量%が好ましい。剥離性の観点から、下限値は、25質量%以上が好ましく、51質量%以上がより好ましい。

[0043] 本発明において、ポリスチレン系エラストマーは、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に10質量%以上50質量%以下の割合で含有するエラストマーAと、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に50質量%を超えて95質量%以下の割合で含有するエラストマーBとを組み合わせ用いることも好ましい。エラストマーAとエラストマーBとを併用することで、優れた剥離性を有しつつ、基材の研磨面の平坦性（以下、平坦研磨性ともいう）が良好で、研磨後の基材の反りの発生を効果的に抑制できる。このような効果が得られるメカニズムは、以下によるものと推測できる。

すなわち、エラストマーAは、比較的柔らかい材料であるため、弾性を有する接着層を形成しやすい。このため、本発明の仮止め接着剤を用いて基材と支持体との積層体を製造し、基材を研磨して薄膜化する際に、研磨時の圧力が局所的に加わっても、接着層が弾性変形して元の形状に戻り易くできる。その結果、優れた平坦研磨性が得られる。また、研磨後の積層体を、加熱処理し、その後冷却しても、接着層によって、冷却時に発生する内部応力を緩和でき、反りの発生を効果的に抑制できる。

また、上記エラストマーBは、比較的硬い材料であるため、エラストマーBを含むことで、剥離性に優れた接着層を製造できる。

[0044] 上記エラストマーAは、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に13～45質量%含有することが好ましく、15～40質量%含有することがより好ましい。この態様であれば、より優れた平坦研磨性が得られる。更には、研磨後の基材の反りの発生を効果的に抑制できる。

エラストマーAの硬度は、20～82が好ましく、60～79がより好ましい。なお、硬度は、JIS K6253の方法に従い、タイプAデュロメーターで測定した値である。

[0045] 上記エラストマーBは、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中

に55～90質量%含有することが好ましく、60～80質量%含有することがより好ましい。この態様によれば、剥離性をより効果的に向上できる。

エラストマーBの硬度は、83～100が好ましく、90～99がより好ましい。

[0046] 上記エラストマーAと上記エラストマーBとの質量比は、エラストマーA：エラストマーB＝5：95～95：5が好ましく、10：90～80：20がより好ましく、15：85～60：40が最も好ましい。上記範囲であれば、上述した効果がより効果的に得られる。

[0047] ポリスチレン系エラストマーは、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、片末端または両末端がスチレンのブロック共重合体であることがより好ましく、両末端がスチレンのブロック共重合体であることが特に好ましい。ポリスチレン系エラストマーの両端を、スチレンのブロック共重合体（スチレン由来の繰り返し単位）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り返し単位が末端に存在することとなるためである。特に、スチレン由来の繰り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、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。

また、ポリスチレン系エラストマーは水添物であると、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、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。

ポリスチレン系エラストマーの不飽和二重結合量としては、加熱工程後の剥離性の観点から、ポリスチレン系エラストマー1gあたり、15mmol未満であることが好ましく5mmol未満であることがより好ましく、0.

5 mmol未満であることが最も好ましい。なお、ここでいう不飽和二重結合量は、スチレン由来のベンゼン環内の不飽和二重結合を含まない。不飽和二重結合量は、核磁気共鳴（NMR）測定により算出することができる。

[0048] なお、本明細書において「スチレン由来の繰り返し単位」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。スチレン誘導体としては、例えば、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン等が挙げられる。置換基としては、例えば、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、カルボキシ基等が挙げられる。

[0049] ポリスチレン系エラストマーの市販品としては、例えば、タフプレンA、タフプレン125、タフプレン126S、ソルプレンT、アサプレンT-411、アサプレンT-432、アサプレンT-437、アサプレンT-438、アサプレンT-439、タフテックH1272、タフテックP1500、タフテックH1052、タフテックH1062、タフテックM1943、タフテックM1911、タフテックH1041、タフテックMP10、タフテックM1913、タフテックH1051、タフテックH1053、タフテックP2000、タフテックH1043（以上、旭化成（株）製）、エラストマーAR-850C、エラストマーAR815C、エラストマーAR-840C、エラストマーAR-830C、エラストマーAR860C、エラストマーAR-875C、エラストマーAR-885C、エラストマーAR-SC-15、エラストマーAR-SC-0、エラストマーAR-SC-5、エラストマーAR-710、エラストマーAR-SC-65、エラストマーAR-SC-30、エラストマーAR-SC-75、エラストマーAR-SC-45、エラストマーAR-720、エラストマーAR-741、エラストマーAR-731、エラストマーAR-750、エラストマーAR-760、エラストマーAR-770、エラストマーAR-781、エラストマーAR-791、エラストマーAR-FL-75N、エラストマーAR-FL

ー85N、エラストマーAR-FL-60N、エラストマーAR-1050、エラストマーAR-1060、エラストマーAR-1040（アロン化成製）、クレイトンD1111、クレイトンD1113、クレイトンD1114、クレイトンD1117、クレイトンD1119、クレイトンD1124、クレイトンD1126、クレイトンD1161、クレイトンD1162、クレイトンD1163、クレイトンD1164、クレイトンD1165、クレイトンD1183、クレイトンD1193、クレイトンDX406、クレイトンD4141、クレイトンD4150、クレイトンD4153、クレイトンD4158、クレイトンD4270、クレイトンD 4271、クレイトンD 4433、クレイトンD 1170、クレイトンD 1171、クレイトンD 1173、カリフレックスIR0307、カリフレックスIR 0310、カリフレックスIR 0401、クレイトンD0242、クレイトンD1101、クレイトンD1102、クレイトンD1116、クレイトンD1118、クレイトンD1133、クレイトンD1152、クレイトンD1153、クレイトンD1155、クレイトンD1184、クレイトンD1186、クレイトンD1189、クレイトンD1191、クレイトンD1192、クレイトンDX405、クレイトンDX408、クレイトンDX410、クレイトンDX414、クレイトンDX415、クレイトンA1535、クレイトンA1536、クレイトンFG1901、クレイトンFG1924、クレイトンG1640、クレイトンG1641、クレイトンG1642、クレイトンG1643、クレイトンG1645、クレイトンG1633、クレイトンG1650、クレイトンG1651、クレイトンG1652、クレイトンG1654、クレイトンG1657、クレイトンG1660、クレイトンG1726、クレイトンG1701、クレイトンG1702、クレイトンG1730、クレイトンG1750、クレイトンG1765、クレイトンG4609、クレイトンG4610（Kraton製）、TR2000、TR2001、TR2003、TR2250、TR2500、TR2601、TR2630、TR2787、TR2827、TR1086、TR1

600、SIS5002、SIS5200、SIS5250、SIS5405、SIS5505、ダイナロン6100P、ダイナロン4600P、ダイナロン6200P、ダイナロン4630P、ダイナロン8601P、ダイナロン8630P、ダイナロン8600P、ダイナロン8903P、ダイナロン6201B、ダイナロン1321P、ダイナロン1320P、ダイナロン2324P、ダイナロン9901P（JSR（株）製）、デンカSTRシリーズ（電気化学工業（株）製）、クインタック3520、クインタック3433N、クインタック3421、クインタック3620、クインタック3450、クインタック3460（日本ゼオン製）、TPE-SBシリーズ（住友化学（株）製）、ラバロンシリーズ（三菱化学（株）製）、セプトン1001、セプトン、8004、セプトン4033、セプトン2104、セプトン8007、セプトン2007、セプトン2004、セプトン2063、セプトンHG252、セプトン8076、セプトン2002、セプトン1020、セプトン8104、セプトン2005、セプトン2006、セプトン4055、セプトン4044、セプトン4077、セプトン4099、セプトン8006、セプトンV9461、セプトンV9475、セプトンV9827、ハイブラー7311、ハイブラー7125、ハイブラー5127、ハイブラー5125（以上、クラレ製）、スミフレックス（住友ベークライト（株）製）、レオストマー、アクティマー（以上、理研ビニル工業製）などが挙げられる。

[0050] <<<ポリエステル系エラストマー>>>

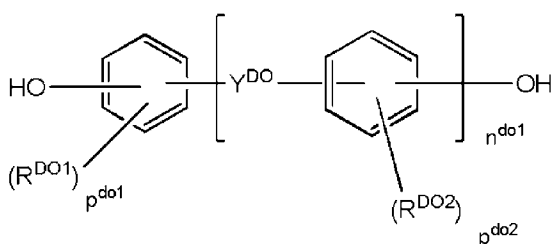
ポリエステル系エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ジカルボン酸又はその誘導体と、ジオール化合物又はその誘導体とを重縮合して得られるものが挙げられる。

ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの芳香核の水素原子がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカ

ルボン酸、及びシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

ジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオールなどの脂肪族ジオール、脂環式ジオール、下記構造式で表される2価のフェノールなどが挙げられる。

[0051] [化2]



[0052] 上記式中、 Y^{DO} は、炭素原子数1～10のアルキレン基、炭素原子数4～8のシクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、及び $-SO_2-$ のいずれかを表すか、ベンゼン環同士の直接結合（単結合）を表す。 R^{DO1} 及び R^{DO2} は各々独立に、ハロゲン原子又は炭素原子数1～12のアルキル基を表す。 p^{do1} 及び p^{do2} は各々独立に、0～4の整数を表し、 n^{do1} は、0又は1を表す。

[0053] ポリエステル系エラストマーの具体例としては、ビスフェノールA、ビス-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス-（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、レゾルシンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用して用いてもよい。

また、ポリエステル系エラストマーとして、芳香族ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート）部分をハードセグメント成分に、脂肪族ポリエステル（例えば、ポリテトラメチレングリコール）部分をソフトセグメント成分にしたマルチブロック共重合体を用いることもできる。マルチブロック共重合体としては、ハードセグメントとソフトセグメントとの種類、比

率、及び分子量の違いによりさまざまなグレードのものが挙げられる。具体例としては、ハイトレル（デュポンー東レ（株）製）、ペルpren（東洋紡績（株）製）、プリマロイ（三菱化学製）、ヌーベラン（帝人化成製）、エスペル 1612、1620（日立化成工業（株）製）などが挙げられる。

[0054] <<<ポリオレフィン系エラストマー>>>

ポリオレフィン系エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン等の炭素数2~20の α -オレフィンの共重合体などが挙げられる。例えば、エチレン-プロピレン共重合体（EP R）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）等が挙げられる。また、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソプレンなどの炭素数2~20の非共役ジエンと α -オレフィン共重合体などが挙げられる。また、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体にメタクリル酸を共重合したカルボキシ変性ニトリルゴムが挙げられる。具体的には、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、ブテン・ α -オレフィン共重合体ゴムなどが挙げられる。

市販品として、ミラストマー（三井化学（株）製）、サーモラン（三菱化学製）EXACT（エクソン化学製）、ENGAGE（ダウケミカル製）、エスポレックス（住友化学製）、Sarlink（東洋紡製）、ニューコン（日本ポリプロ製）、EXCELINK（JSR製）などが挙げられる。

[0055] <<<ポリウレタン系エラストマー>>>

ポリウレタン系エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、低分子のグリコールおよびジイソシアネートからなるハードセグメントと、高分子（長鎖）ジオールおよびジイソシアネートからなるソフトセグメントとの構造単位を含むエラストマーなどが挙げられる。

高分子（長鎖）ジオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ（１，４－ブチレンアジペート）、ポリ（エチレン・１，４－ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン、ポリ（１，６－ヘキシレンカーボネート）、ポリ（１，６－ヘキシレン・ネオペンチレンアジペート）などが挙げられる。高分子（長鎖）ジオールの数平均分子量は、５００～１０，０００が好ましい。

低分子のグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ビスフェノールＡ等の短鎖ジオールを用いることができる。短鎖ジオールの数平均分子量は、４８～５００が好ましい。

ポリウレタン系エラストマーの市販品としては、PANDEX T-2185、T-2983N（DIC（株）製）、ミラクトラン（日本ミラクトラン製）、エラストラン（BASF製）、レゼミン（大日精化工業製）、ペレセン（ダウ・ケミカル製）、アイアンラバー（NOK社製）、モビロン（日清紡ケミカル製）などが挙げられる。

[0056] <<<ポリアミド系エラストマー>>>

ポリアミド系エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ポリアミドー６、１１、１２などのポリアミドをハードセグメントに用い、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルおよび／またはポリエステルをソフトセグメントに用いたエラストマーなどが挙げられる。このエラストマーは、ポリエーテルブロックアミド型、ポリエーテルエステルブロックアミド型の２種類に大別される。

市販品として、UBEポリアミドエラストマー、UBESTA XPA（宇部興産（株）製）、ダイアミド（ダイセルエボニック（株）製）、PEBAX（ARKEMA社製）、グリロンELX（エムスケミージャパン（株）製）、ノパミッド（三菱化学（株）製）、グリラックス（東洋紡製）、ポリエーテルエステルアミドPA-200、PA-201、TPAE-12、TPAE-32、ポリエステルアミドTPAE-617、TPAE-617C

((株) T & K TOKA製)などが挙げられる。

[0057] <<<ポリアクリル系エラストマー>>>

ポリアクリル系エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアクリル酸エステルを主成分としたものや、アクリル酸エステルと、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。さらに、アクリロニトリルやエチレンなどの架橋点モノマーとを共重合してなるものなどが挙げられる。具体的には、アクリロニトリル-ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体などが挙げられる。

[0058] <<<シリコン系エラストマー>>>

シリコン系エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、オルガノポリシロキサンを主成分としたもので、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系、ポリジフェニルシロキサンなどが挙げられる。市販品の具体例としては、KEシリーズ(信越化学工業(株)製)、SEシリーズ、CYシリーズ、SHシリーズ(以上、東レダウコーニングシリコン(株)製)などが挙げられる。

[0059] <<<その他エラストマー>>>

本発明では、エラストマーとして、ゴム変性したエポキシ樹脂(エポキシ系エラストマー)を用いることができる。エポキシ系エラストマーは、例えば、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂あるいはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の一部又は全部のエポキシ基を、両末端カルボン酸変性型ブタジエン-アクリロニトリルゴム、末端アミノ変性シリコンゴム等で変性することによって得られる。

[0060] 本発明の仮止め接着剤における、エラストマーの含有量は、溶剤を除いた

仮止め接着剤の質量に対し、50.00～99.99質量%が好ましく、70.00～99.99質量%がより好ましく、88.00～99.99質量%が特に好ましい。エラストマーの含有量が上記範囲であれば、接着性および剥離性に優れる。

また、本発明の仮止め接着剤における、エラストマーは複数種類の組合せであってもよい。

また、本発明の仮止め接着剤は、フッ素系液体状化合物とエラストマーとを、質量比で、フッ素系液体状化合物：エラストマー＝0.001：99.999～10：90.00が好ましく、0.001：99.999～5：95.00がより好ましく、0.010：99.99～5：95.00がさらに好ましい。

[0061] ＜ラジカル重合性化合物＞

本発明の仮止め接着剤は、ラジカル重合性化合物を含むことも好ましい。ラジカル重合性化合物を含む仮止め接着剤を用いることで、加熱時における接着層の流動変形を抑制しやすい。このため、例えば、基材を研磨した後の積層体を加熱処理する場合などにおいて、加熱時における接着層の流動変形を抑制でき、反りの発生を効果的に抑制できる。また、硬度のある接着層を形成できるので、基材の研磨時に圧力が局所的に加わっても、接着層が変形しにくく、平坦研磨性が優れる。

[0062] 本発明において、ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物であって、ラジカルにより重合可能な公知のラジカル重合性化合物を用いることができる。このような化合物は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、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。

[0063] 本発明において、モノマータイプのラジカル重合性化合物（以下、重合性モノマーともいう）は、高分子化合物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さらに好ましい。なお、重合性モノマーの分子量は、通常、100以上である。

また、オリゴマータイプのラジカル重合性化合物（以下、重合性オリゴマーともいう）は、典型的には比較的低い分子量の重合体であり、10個から100個の重合性モノマーが結合した重合体であることが好ましい。分子量としては、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が、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。

[0064] 本発明におけるラジカル重合性化合物の官能基数は、1分子中におけるラジカル重合性基の数を意味する。ラジカル重合性基とは、活性光線、放射線、または、ラジカル作用により、重合することが可能な基である。ラジカル重合性基としては、例えば、エチレン性不飽和結合を有する基などが挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基としては、スチリル基、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アリル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましい。すなわち、本発明で用いるラジカル重合性化合物は、（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、アクリレート化合物であることがさらに好ましい。

[0065] ラジカル重合性化合物は、反り抑制の観点から、ラジカル重合性基を2個以上含有する2官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、3官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことがより好ましい。ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基の上限は、特に限定はないが、例えば、15個以下とすることができ、6個以下とすることもできる。

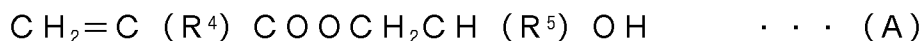
また、本発明におけるラジカル重合性化合物は、三次元架橋構造を形成して耐熱性を向上できるという点から、3官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましい。また、2官能以下のラジカル重合性化

合物と3官能以上のラジカル重合性化合物との混合物であってもよい。

[0066] ラジカル重合性化合物の具体例としては、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、およ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、さらに、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。

[0067] これらの具体的な化合物としては、特開2014-189696号公報の段落番号0029～0037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、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モノマーも好適であり、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。



(ただし、 R^4 および R^5 は、Hまたは 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。

[0069] 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。

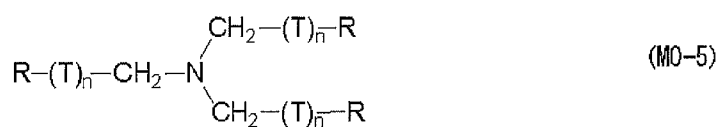
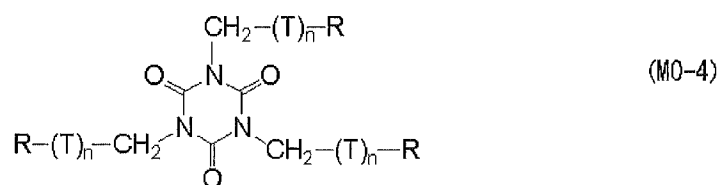
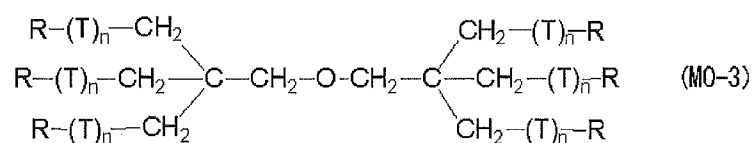
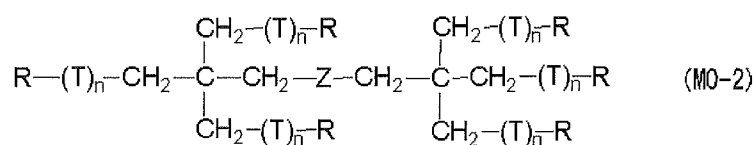
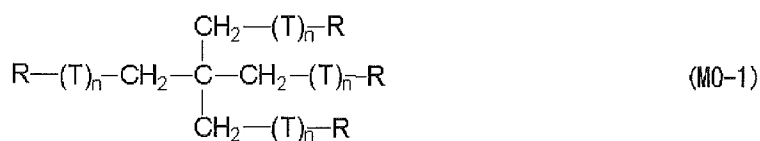
[0070] また、ラジカル重合性化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。その例としては、特開2014-189696号公報の段落番号0040に記載されている化合物を、本発明においても好適に用いることができる。

[0071] 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。

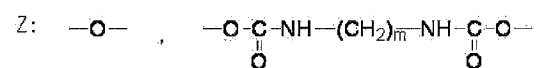
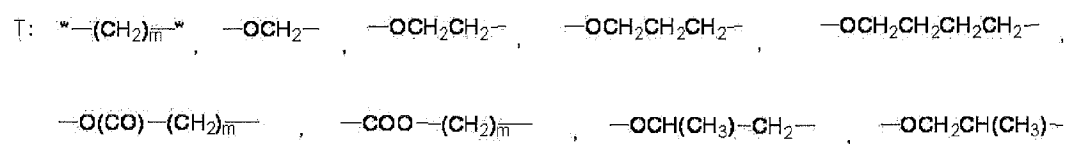
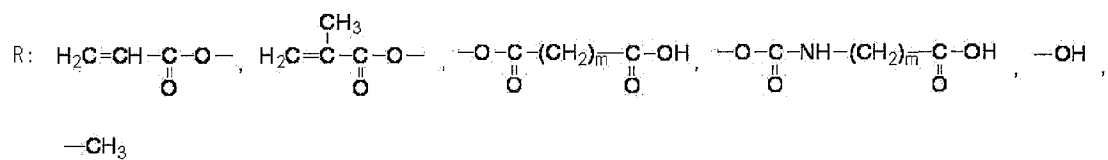
[0072] 上記のほか、下記一般式(MO-1)～(MO-5)で表される、ラジカル重合性化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

[0073]

[化3]



[0074] [化4]



[0075] 一般式において、 n は0～14の整数であり、 m は1～8の整数である。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、 $-OC(=O)CH=CH_2$ 、または、 $-OC(=O)C(CH_3)=CH_2$ 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0248～0251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。

[0076] また、特開平10-62986号公報において一般式(1)および(2)としてその具体例と共に記載の、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。

[0077] 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)、およびこれらの(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。

[0078] ラジカル重合性化合物としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有する多官能モノマーであってもよい。酸基を有する多官能モノマーとしては、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が挙げられ、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。

[0079] 酸基を有する多官能モノマーは1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

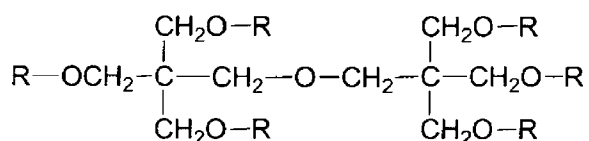
酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1～40mg KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg KOH/gである。多官能モノマーの酸価が上記範囲であれば、製造や取扱性に優れる。

[0080] 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モノマーを用いることもできる。

カプロラクトン構造を有する多官能モノマーとしては、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)アクリル酸およびε-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-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。なかでも下記一般式(B)で表されるカプロラクトン構造を有する多官能モノマーが好ましい。

[0081] 一般式(B)

[化5]

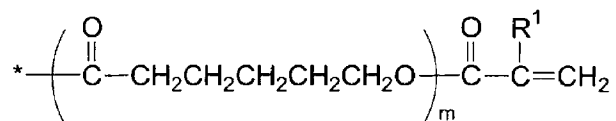


[0082] (式中、6個のRは全てが下記一般式(C)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記一般式(C)で表される基であり、残余が下

記一般式 (D) で表される基である。)

[0083] 一般式 (C)

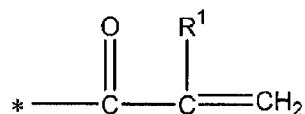
[化6]



[0084] (式中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、mは1または2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0085] 一般式 (D)

[化7]



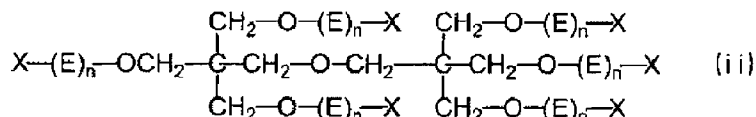
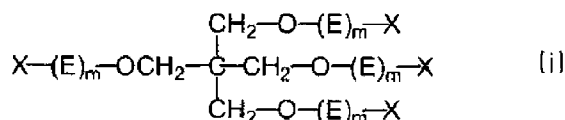
[0086] (式中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0087] このようなカプロラクトン構造を有する多官能モノマーは、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(上記一般式(B)~(D)においてm=1、一般式(C)で表される基の数=2、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCA-30(同式、m=1、一般式(C)で表される基の数=3、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCA-60(同式、m=1、一般式(C)で表される基の数=6、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCA-120(同式においてm=2、一般式(C)で表される基の数=6、R¹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モノマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0088] また、ラジカル重合性化合物としては、下記一般式(i)または(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。

[0089] [化8]



[0090] 一般式 (i) および (ii) 中、E は、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 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、(メタ) アクリロイル基、水素原子、またはカルボキシル基を表す。

一般式 (i) 中、(メタ) アクリロイル基の合計は 3 個または 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。

一般式 (ii) 中、(メタ) アクリロイル基の合計は 5 個または 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。

[0091] 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。

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。

[0092] また、一般式 (i) または一般式 (ii) 中の $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ または $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい。

[0093] 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。

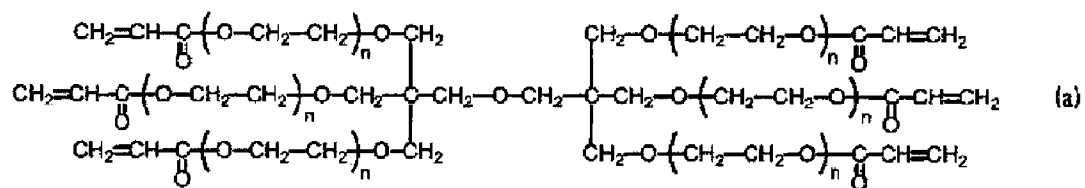
[0094] 一般式 (i) または (i i) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば (メタ) アクリロイルクロライドを反応させて (メタ) アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (i) または (i i) で表される化合物を合成することができる。

[0095] 一般式 (i)、(i i) 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および／またはジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

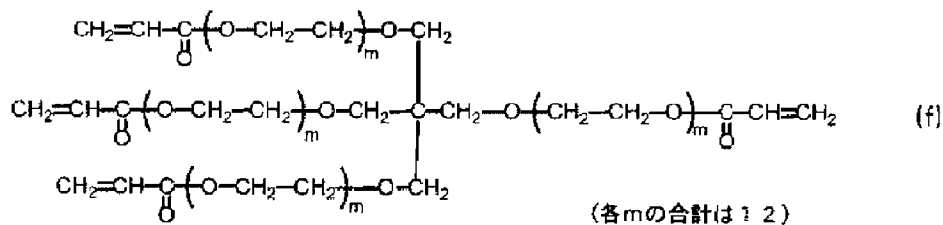
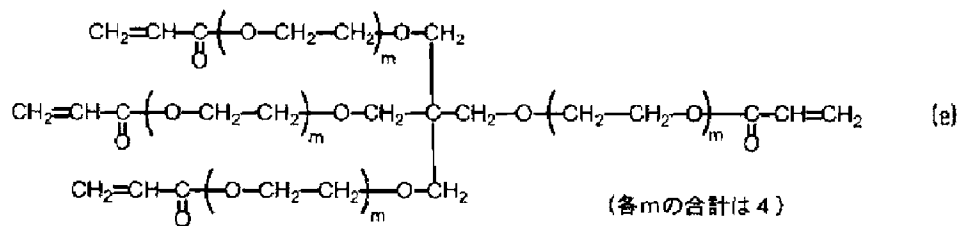
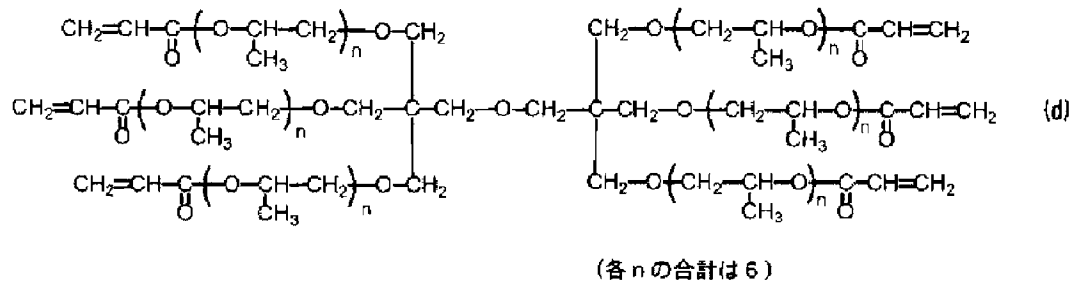
具体的には、下記式 (a) ~ (f) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (a) ~ (f)」ともいう。) が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、(b)、(e)、(f) が好ましい。

[0096]

[化9]



[化10]



[0098] 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。

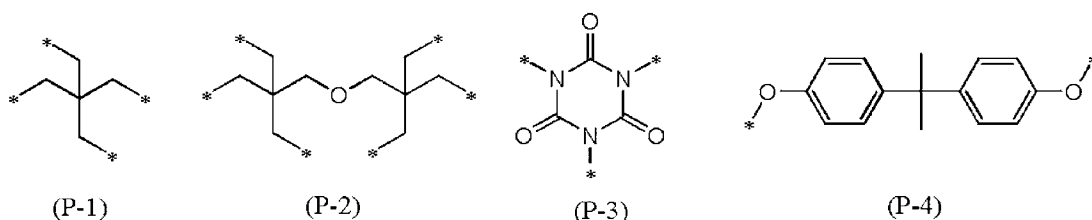
[0099] また、ラジカル重合性化合物としては、特公昭 48-41708 号、特開昭 51-37193 号公報、特公平 2-32293 号公報、特公平 2-16765 号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 58-49860 号公報、特公昭 56-17654 号公報、特公昭 62-39417 号公報、特公昭 62-39418 号公報記載のエチレンオキサイド系

骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、ラジカル重合性化合物として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、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モノマー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）、NKエステルM-40G、NKエステル4G、NKエステルA-9300、NKエステルM-9300、NKエステルA-TMMT、NKエステルA-DPH、NKエステルA-BPE-4、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）、ブレンマーPME400（日油（株）社製）などが挙げられる。

[0100] 本発明において、ラジカル重合性化合物は、耐熱性の観点から、下記（P-1）～（P-4）で表される部分構造の少なくとも一種を有することが好ましく、下記（P-3）で表される部分構造を有することが更に好ましい。式中の*は連結手である。

[0101] [化11]



[0102] 上記部分構造を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、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、ジメチロールプロパンテトラ（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

ルヘキサ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、本発明においてはこれらのラジカル重合性化合物を特に好ましく用いることができる。

[0103] 本発明の仮止め接着剤において、ラジカル重合性化合物を添加する場合の含有量は、良好な接着性、平坦研磨性、剥離性、反りの観点から、溶剤を除いた仮止め接着剤の質量に対して、1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、5～30質量%がさらに好ましい。ラジカル重合性化合物は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

また、エラストマーとラジカル重合性化合物との質量割合は、エラストマー：ラジカル重合性化合物＝98：2～10：90が好ましく、95：5～30：70がより好ましく、90：10～50：50が最も好ましい。エラストマーとラジカル重合性化合物との質量割合が上記範囲であれば、接着性、平坦研磨性、剥離性および反り抑制に優れた接着層を形成できる。

[0104] <<<酸化防止剤>>>

本発明の仮止め接着剤は、加熱時の酸化によるエラストマーの低分子化やゲル化を防止する観点から、酸化防止剤を含有してもよい。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、リン系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤などが使用できる。

フェノール系酸化防止剤としては例えば、パラ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。

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。

リン系酸化防止剤としては例えば、トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ホスフィト、ビス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスフィト、ポリ（ジプロピレングリコール）フェニルホスフィト、ジフェニルイソデシルホスフィト、２－エチルヘキシルジフェニルホスフィト、トリフェニルホスフィト、ＢＡＳＦ（株）製「*Irgafos 168*」、「*Irgafos 38*」などが挙げられる。

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

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。

酸化防止剤は、*IRGANOX 1010*、*Irganox 1330*、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、*Irganox 1010*が特に好ましい。

また、上記酸化防止剤のうち、フェノール系酸化防止剤と、硫黄系酸化防止剤またはリン系酸化防止剤とを併用することが好ましく、フェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤とを併用することが最も好ましい。特に、エラストマーとして、ポリスチレン系エラストマーを使用した場合において、フェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤とを併用することが好ましい。このような組み合わせにすることにより、酸化反応によるエラストマーの劣化を、効率よく抑制できる効果が期待できる。フェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤とを併用する場合、フェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤との質量比は、フェノール系酸化防止剤：硫黄系酸化防止剤＝９５：５～５：９５が好ましく、２５：７５～７５：２５がより好ましい。

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。

[0105] 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。

[0106] 仮止め接着剤が酸化防止剤を有する場合、酸化防止剤の含有量は、仮止め接着剤の全固形分に対して、0.001～20.0質量%が好ましく、0.005～10.0質量%がより好ましい。

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、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0107] [その他の成分]

<<高分子化合物>>

本発明の仮止め接着剤は、塗布性を調節するために、必要に応じて上述したフッ素系液体状化合物およびエラストマー以外的高分子化合物を有してもよい。なお、ここでいう塗布性とは、塗布後の膜厚の均一性や塗布後の膜形成性のことをいう。

本発明においては、高分子化合物は任意のものを使用できる。高分子化合物は、重合性基を含まない化合物である。高分子化合物の重量平均分子量は、10,000～1,000,000が好ましく、50,000～500,000がより好ましく、100,000～300,000が更に好ましい。

高分子化合物の具体例としては、例えば、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、ポリイミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、テフロン（登録商標）、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリブチレンテラフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミドイミド樹脂などが

挙げられる。中でも、炭化水素樹脂、ノボラック樹脂、ポリイミド樹脂が好ましく、炭化水素樹脂がよりさらに好ましい。高分子化合物は必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。

[0108] 炭化水素樹脂として任意のものを使用できる。

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。すなわち、炭素原子と水素原子のみからなる炭化水素樹脂に、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場合も本発明における炭化水素樹脂に包含されるものであり、この場合、主鎖に炭化水素基が直接結合されてなる繰返し単位の含有量が、樹脂の全繰返し単位に対して30モル%以上であることが好ましい。

上記条件に合致する炭化水素樹脂としては例えば、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、インデン石油樹脂などが挙げられる。

炭化水素樹脂は、中でも、テルペン樹脂、ロジン、石油樹脂、水素化ロジン、重合ロジンであることが好ましく、テルペン樹脂、ロジンであることがより好ましく、テルペン樹脂、ロジンであることが特に好ましい。

[0109] 本発明の仮止め接着剤が、高分子化合物を有する場合、高分子化合物の含有量は、仮止め接着剤の全固形分に対して、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることがさらに好ましい。また、高分子化合物の含有量の上限は、仮止め接着剤の全固形分に対して、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましく、40質量%以下が特に好ましい。

。

また、本発明の仮止め接着剤は、フッ素系液体状化合物とエラストマー以外的高分子化合物を実質的に含有しない構成とすることもできる。「高分子化合物を実質的に含有しない」とは、例えば、仮止め接着剤の全固形部に対し、高分子化合物の含有量が1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、含有しないことが一層好ましい。

[0110] <<溶剤>>

本発明の仮止め接着剤は、溶剤を含有することが好ましい。本発明の仮止め接着剤を塗布により接着層を形成する場合においては、溶剤を配合することが好ましい。溶剤は、公知のものを制限なく使用でき、有機溶剤が好ましい。

有機溶剤としては、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、1-メトキシ-2-プロピルアセテート等のエステル類；

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のエーテル類；

メチルエチルケトン、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、 γ -ブチロラクトン等のケトン類；

トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、アミルベンゼン、イソアミルベンゼン、(2,2-ジメチルプロピル)ベンゼン、1-フェニルヘキサン、1-フェニルヘプタン、1-フェニルオクタン、1-フェニルノナン、1-フェニルデカン、シクロプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、2-エチルトルエン、1,2-ジエチルベンゼン、オルト-シメン、インダン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、3-エチルトルエン、メターシメン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、4-エチルトルエン、1,4-ジエチルベンゼン、パラ-シメン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、4-tert-ブチルトルエン、1,4-ジ-tert-ブチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、4-tert-ブチル-オルト-キシレン、1,2,4-トリエチルベンゼン、1,3,5-トリエチルベンゼン、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、5-tert-ブチル-メター-キシレン、3,5-

ジ-tert-ブチルトルエン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、等の芳香族炭化水素類；

リモネン、パラメンタン、ノナン、デカン、ドデカン、デカリン等の炭化水素類などが好適に挙げられる。

[0111] 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。この場合、特に好ましくは、メシチレン、tert-ブチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、パラメンタン、 γ -ブチロラクトン、アニソール、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、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

[0112] 仮止め接着剤が溶剤を有する場合、仮止め接着剤の溶剤の含有量は、塗布性の観点から、仮止め接着剤の全固形分濃度が5～80質量%になる量が好ましく、5～70質量%がさらに好ましく、10～60質量%が特に好ましい。

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。

[0113] <<界面活性剤>>

本発明の仮止め接着剤は、界面活性剤を含有することが好ましい。

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、または、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。

ノニオン系界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、

ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

[0114] 仮止め接着剤は、界面活性剤として、シリコーン系界面活性剤を含有することが、塗布性の観点から好ましい。一般的に、高粘度の仮止め接着剤を使用すると均一な厚みに塗布し難くなるが、シリコーン系界面活性剤を含有することで、均一な厚みに塗布し易くなるため、より好ましく使用できる。

シリコーン系界面活性剤として、例えば、特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、特開2001-330953号各公報記載の界面活性剤を挙げることができる、市販の界面活性剤を用いることもできる。

市販のシリコーン系界面活性剤として、例えば、KP-301、KP-306、KP-109、KP-310、KP-310B、KP-323、KP-326、KP-341、KP-104、KP-110、KP-112、KP-360A、KP-361、KP-354、KP-355、KP-356、KP-357、KP-358、KP-359、KP-362、KP-365、KP-366、KP-368、KP-369、KP-330、KP-650、KP-651、KP-390、KP-391、KP-392（信越化学工業（株）製）を用いることができる。

[0115] 仮止め接着剤が界面活性剤を有する場合、仮止め接着剤の界面活性剤の含有量は、塗布性の観点から、仮止め接着剤の全固形分に対して0.001～5質量%が好ましく、0.005～1質量%がさらに好ましく、0.01～0.5質量%が特に好ましい。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。

[0116] <<その他の添加剤>>

本発明における仮止め接着剤は、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、その合計配合量は仮止め接着剤の全固形分の3質量%以下が好ましい。

[0117] 本発明の仮止め接着剤は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、1 ppm以下が好ましく、100 ppt以下がより好ましく、10 ppt以下が更に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が特に好ましい。

仮止め接着剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過を挙げることができる。フィルター孔径としては、ポアサイズ10 nm以下が好ましく、5 nm以下がより好ましく、3 nm以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。

また、仮止め接着剤に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、仮止め接着剤を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、仮止め接着剤を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、装置内をポリテトラフルオロエチレン等でライニングしてコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。仮止め接着剤を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上述した条件と同様である。

フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行っても良く、フィルター濾過と吸着材を組み合わせ使用しても良い。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系

吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

[0118] <仮止め接着剤の用途>

本発明の仮止め接着剤は、接着性および剥離性に優れた接着層を形成することができる。このため、例えば、デバイスウエハに対し、機械的または化学的な処理を施す際に、デバイスウエハと支持体とを安定して仮接着できるとともに、デバイスウエハに対する仮接着を容易に解除でき、半導体装置製造用の仮止め接着剤として好適に用いることができる。

[0119] <接着フィルム>

次に、本発明の接着フィルムについて説明する。

本発明の接着フィルムは、上述したフッ素系液体状化合物と、エラストマーとを含む接着層を有する。接着層は、エラストマーとして、上述したエラストマーAとエラストマーBとを含むことが好ましい。また、接着層は、上述したラジカル重合性化合物を含むことも好ましい。この接着層は、上述した本発明の仮止め接着剤を用いて形成することができる。

本発明の接着フィルムは、接着層の表層にフッ素系液体状化合物が偏在している。このため、剥離性に優れる。また、接着層はエラストマーを含むので、支持体や基材の微細な凹凸にも追従し適度なアンカー効果により、優れた接着性が得られる。このため、接着性と剥離性を両立できる。

本発明の接着フィルムにおいて、接着層は、フッ素系液体状化合物の濃度が、接着層のいずれか一方の表面から、接着層の厚みの5%の範囲における領域と、厚み方向に5%を超えて50%の範囲における領域とで異なることが好ましい。

接着層におけるフッ素系液体状化合物の濃度は、例えば、エッチングを行いながらX線光電子分光（ESCA）測定を行う方法や、斜め切削と飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）測定を組み合わせる方法で測定できる。

[0120] 本発明の接着フィルムは、溶剤含有率が、1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、含有しないことが特に好ましい。なお、接着

フィルムの溶剤含有率は、ガスクロマトグラフィー法で測定できる。

[0121] 本発明の接着フィルムにおいて、接着層の平均厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ が特に好ましい。接着層の平均厚みが上記範囲であれば、平坦性に優れた接着フィルムとし易い。本発明において、接着層の平均厚みは、エリプソメトリーにより5点測定した点の平均値と定義する。

[0122] 本発明の接着フィルムは、接着層の片面または両面に、離型層が形成されていてもよい。

離型層の平均厚みは、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。上記範囲であれば、接着フィルムが適度な接着力を有し、基材や支持体との接着性が良好であるとともに、接着フィルムを基材や支持体から容易に剥離することができる。なお、本発明において、離型層の平均厚みは、エリプソメトリーにより5点測定した点の平均値と定義する。

[0123] 離型層は、フッ素原子およびケイ素原子から選ばれる少なくとも一種を含有する化合物を含むことが好ましく、フッ素系シランカップリング剤を含むことがより好ましい。

離型層のフッ素含有率は、 $30 \sim 80$ 質量%が好ましく、 $40 \sim 76$ 質量%がより好ましく、 $60 \sim 75$ 質量%が特に好ましい。フッ素含有率は、「 $\{ (1 \text{ 分子中のフッ素原子数} \times \text{フッ素原子の質量}) / 1 \text{ 分子中の全原子の質量} \} \times 100$ 」で定義される。

また、離型層は、フッ素原子およびケイ素原子から選ばれる少なくとも一種を含有する化合物を、離型層の全固形分に対して、 $10 \sim 100$ 質量%含有することが好ましく、 $50 \sim 100$ 質量%がより好ましい。

離型層は、耐熱性の観点からフッ素原子を含有する三次元架橋物を含むことが好ましい。中でも、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好ましく、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が好ましい。市販品としては、ダイキン工業株式会社製のオプツールDAC-HP、オプツールDSXが挙げられる。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。

[0124] 本発明において、離型層は、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有することができる。

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。

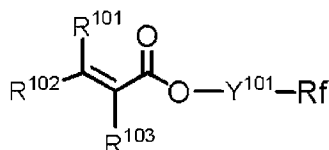
フッ素原子を有する非三次元架橋構造の高分子化合物としては、1種または2種以上の含フッ素単官能モノマーからなる重合体を好ましく使用できる。より具体的には、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレンオキシド、ヘキサフルオロプロペンオキシド、パーフルオロアルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上の含フッ素単官能モノマーの単独重合体又はこれらモノマーの共重合体、含フッ素単官能モノマーの1種又は2種以上とエチレンとの共重合体、含フッ素単官能モノマーの1種又は2種以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

[0125] フッ素原子を有する非三次元架橋構造の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。

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。

[0126] 式 (101)

[化12]



[0127] 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、又はハロゲン原子を表す。 Y^{101} 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。 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。

[0128] 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。 $R^{101} \sim R^{103}$ としては、なかでも、水素原子またはメチル基が好ましい。

[0129] Y^{101} 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。

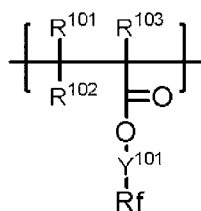
Y¹⁰¹としては、2価の直鎖状構造の脂肪族基であることが好ましい。

[0130] 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-CF₂CF₃、-CH₂(CF₂)₄H、-CH₂(CF₂)₈CF₃、-CH₂CH₂(CF₂)₄H等} であっても、分岐構造 {例えば-CH(CF₃)₂、-CH₂CF(CF₃)₂、-CH(CH₃)CF₂CF₃、-CH(CH₃)(CF₂)₅CF₂H等} を有していてもよく、また脂環式構造 (好ましくは5員環又は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又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-CH₂OCH₂CF₂CF₃、-CH₂CH₂OCH₂C₄F₈H、-CH₂CH₂OCH₂CH₂C₈F₁₇、-CH₂CF₂OCF₂CF₂OCF₂CF₂H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。

[0131] 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13]



[0132] 一般式 (102) 中、R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³、Y¹⁰¹、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。

[0133] 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、共重合成分を選択することができる。共重合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。

[0134] 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－ ϵ －オクチル、クロル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、ペンタエリトリ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、クロル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、ペンタエリトリ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、クロルメチルスチレン、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、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、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、パラ-カルボキシルスチレン、及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。

- [0135] フッ素原子を有する非三次元架橋構造の高分子化合物は、市販されているものを用いてもよい。例えば、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）、サイトップ（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）、ダイオニン（3M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（信越化学工業社）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F Bシリーズ（ダイキン工業社）、メガファックシリーズ（D I C社）

等の商標名のフッ素含有離型剤などが挙げられる。

[0136] 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。

[0137] 離型層の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、離型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。

離型層における、フッ素原子を含む三次元架橋物と、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比（質量比）は、5：95～50：50が好ましく、10：90～40：60がより好ましく、15：85～30：70が更に好ましい。

フッ素原子を有する非三次元架橋構造の高分子化合物は、1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。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。

[0138] 離型層は、離型成分を含む組成物（離型層形成用組成物）を用いて形成できる。離型成分は、フッ素原子およびケイ素原子から選ばれる少なくとも一種を含有する材料が好ましい。フッ素原子およびケイ素原子から選ばれる少なくとも一種を含有する材料としては、フッ素原子またはケイ素原子を有する重合性モノマーなどが挙げられる。フッ素系シランカップリング剤がより好ましい。

離型成分の含有量は、良好な剥離性の観点から、離型層形成用組成物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。

[0139] <<<フッ素原子またはケイ素原子を有する重合性モノマー>>>

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一分子中に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、フッ素原子が一分子中に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。

[0140] 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。

[0141] 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、デバイスの製造プロセスにおいて、高温でのプロセスを経た後の、デバイスウエハからの剥離性をより向上できる。

[0142] <<<<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、重合性基を有するモノマーが好ましく、フッ素系シランカップリング剤がより好ましい。重合性基としては例えば、水酸基又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。

[0143] 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）で表す化合物が好ましい。

一般式（1）： $Rf\{-L-Y\}_n$

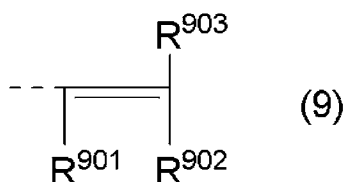
（式中、 Rf は少なくとも炭素原子及びフッ素原子を含み、酸素原子及び水素原子のうちいずれかを含んでも良い、鎖状又は環状の n 個の基を表し、 n は2以上の整数を表す。 L は単結合又は二価の連結基を表す。 Y は重合性基

を表す。)

[0144] 上記一般式 (1) において、Y は重合性基であり、例えば、水酸基又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。

[0145] 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更に好ましい。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が好ましい。

[0146] [化14]



(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、アルキル基又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。)

[0147] 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。

L は単結合又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、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R)-$ 、及びこれらを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、Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す。

Lがアルキレン基又はアリーレン基を有する場合、アルキレン基及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。

R^fは、少なくとも炭素原子及びフッ素原子を含み、酸素原子及び水素原子のうちいずれかを含んでも良い、鎖状又は環状の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。

[0148] 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。

[0149] 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)及び(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。

[0150] $CH_2=CR^1COOR^2R^f \cdots$ 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、 $-C_pH_{2p-}$ 、 $-C(C_pH_{2p+1})H-$ 、 $-CH_2C(C_pH_{2p+1})H-$ 、または $-CH_2CH_2O-$ を表す。R^fは、 $-C_nF_{2n+1}$ 、 $-(CF_2)_nH$ 、 $-C_nF_{2n+1}-CF_3$ 、 $-(CF_2)_pOC_nH_{2n}C_iF_{2i+1}$ 、 $-(CF_2)_pOC_mH_{2m}C_iF_{2i}H$ 、 $-N(C_pH_{2p+1})CO$ 、 $-C_nF_{2n+1}$ 、または、 $-N(C_pH_{2p+1})SO_2C_nF_{2n+1}$ 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。)

[0151] $CF_2=CFOR^g \cdots$ 構造式(2)

(構造式(2)中、R^gは、炭素数1～20のフルオロアルキル基を表す。)

[0152] $CH_2=CHR^g \cdots$ 構造式(3)

(構造式(3)中、R^gは、炭素数1～20のフルオロアルキル基を表す。)

[0153] $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{COOR}^5\text{R}^j\text{R}^6\text{OCOCR}^4=\text{CH}_2 \cdots$ 構造式 (4)

(構造式 (4) 中、 R^3 および R^4 は、水素原子、またはメチル基を表す。 R^5 および R^6 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。)

[0154] $\text{CH}_2=\text{CHR}^7\text{COOCH}_2(\text{CH}_2\text{R}^k)\text{CHOCOCR}^8=\text{CH}_2 \cdots$ 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。)

[0155] 構造式 (1) で表されるモノマーとしては、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_3\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_3\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HCH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、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。

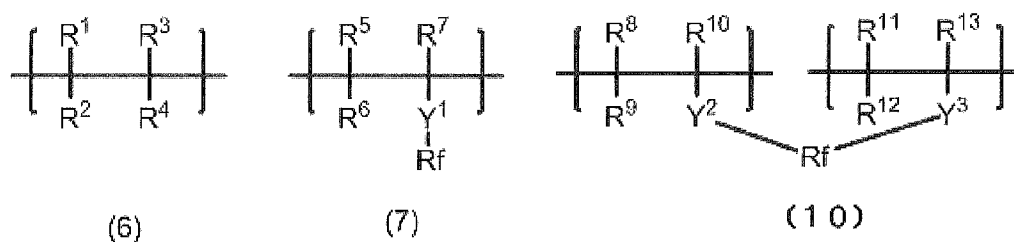
[0156] 構造式(2)または(3)で表されるフルオロアルキル化オレフィンとしては、例えば、 $C_3F_7CH=CH_2$ 、 $C_4F_9CH=CH_2$ 、 $C_{10}F_{21}CH=CH_2$ 、 $C_3F_7OCF=CF_2$ 、 $C_7F_{15}OCF=CF_2$ 、 $C_8F_{17}OCF=CF_2$ 、などが挙げられる。

[0157] 構造式(4)または(5)で表されるモノマーとしては、例えば、 $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_3CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_6CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CH(CH_2C_8F_{17})OCOCH=CH_2$ 、などが挙げられる。

[0158] 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。

[0159] 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15]



[0160] 式(6)中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、又は1価の有機基を表し、R¹、R²、R³、及び、R⁴の内の少なくとも一つは、フッ素原子、又は、フッ素原子を有する1価の有機基である。

式(7)中、R⁵、R⁶、R⁷は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、又は1価の有機基を表し、Y¹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。R^f は、フッ素原子、又は、フッ素原子を有する 1 価の有機基を表す。

式 (10) 中、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、又は 1 価の有機基を表し、Y² および Y³ 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。

[0161] 式 (6) 及び式 (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 員環又は 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又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。

[0162] 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 員環又は 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又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 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_8\text{F}_{16}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、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。

[0163] 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、及び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、下記の構造が単独又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、更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。

[0164] 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、*t*-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。更に、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。

[0165] 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、アルキル基又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。

[0166] 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。

[0167] 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 $-O-CO-$

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 1 0 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O - C O - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 1 1 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 1 2 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O - 2 価の脂肪族基 - O - C O -

L 1 3 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 1 4 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O - C O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 1 5 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 1 6 : - C O - O - 2 価の芳香族基 - O - C O - 2 価の芳香族基 - O - C O -

L 1 7 : - 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 1 8 : - 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 -

L 1 9 : - 2 価の芳香族基 - 2 価の脂肪族基

L 2 0 : - 2 価の芳香族基 - 2 価の脂肪族基 - O - 2 価の脂肪族基 -

L 2 1 : - 2 価の芳香族基 - 2 価の脂肪族基 - O - 2 価の脂肪族基 - O -

L 2 2 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 -

L 2 3 : - C O - O - 2 価の脂肪族基 - O -

[0168] 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。

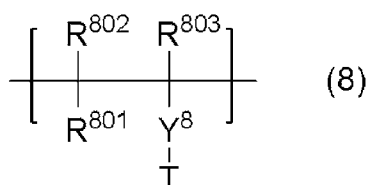
2価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基およびジアリールアミノ基等が挙げられる。

[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 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。

[0172] [化16]

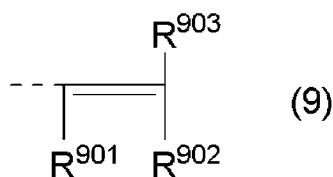


(一般式(8)において、 $R^{801} \sim R^{803}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、又はハロゲン原子を表す。 Y^8 は、単結合、または、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、2価の脂肪族基、2価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基を表す。 T はラジカル重合性官能基を有する構造を表す。)

[0173] $R^{801} \sim R^{803}$ 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。

[0174] [化17]



(一般式(9)中、 $R^{901} \sim R^{903}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基又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。)

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] L1: $-CO-NH-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-NH-$ 2価の脂肪族基 $-O-CO-$

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

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

L 4 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 5 : -2 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

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

L 7 : $-\text{CO}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 8 : -2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 9 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 10 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 11 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 12 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 13 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 14 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 15 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 16 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 17 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L 18 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

[0178] 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。

[0179] 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。

[0180] 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、2～98モル%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましい。

[0181] 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。

[0182] 離型層形成用組成物が、フッ素原子を有するラジカル重合性モノマーまた

はオリゴマーを含有する場合、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、離型層形成用組成物の全固形分に対して、0.01～15質量%が好ましい。0.01質量%以上であれば、十分な剥離性が得られる。15質量%以下であれば、十分な接着力が得られる。

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。

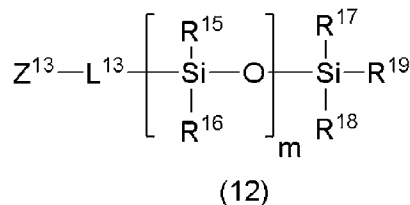
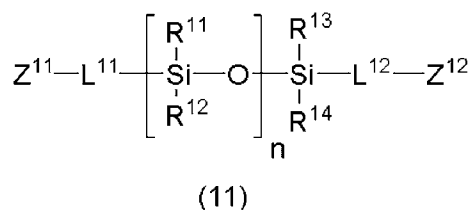
[0183] <<<ケイ素原子を有するラジカル重合性モノマーまたはオリゴマー>>>

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。

[0184] 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。

[0185] 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）で示される化合物が好ましい。

[0186] [化18]



（一般式（11）及び（12）中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{19}$ 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、又はアリール基を表す。 Z^{11} 、 Z^{12} 、及び 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} 、及び、 L^{13} はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表す。 n 及び m は、それぞれ独立に0以上の整数を表す。)

[0187] 一般式(11)および(12)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。

[0188] 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。

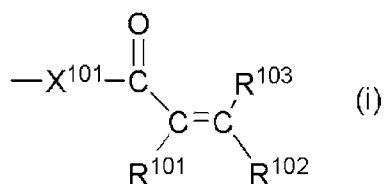
[0189] L^{11} 、 L^{12} 、および、 L^{13} はそれぞれ独立に、単結合または二価の連結基を表す。二価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、二価の脂肪族基、二価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。

[0190] 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。

[0191] 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)～(iii)のいずれかで表される官能基が特に好ましい。

[0192]

[化19]



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

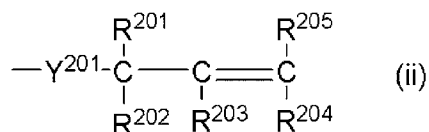
[0193] 一般式 (i) において、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$ はそれぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。 R^{101} は、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子およびメチル基は、ラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^{102} および R^{103} は、それぞれ独立に、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有して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。

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] [化20]



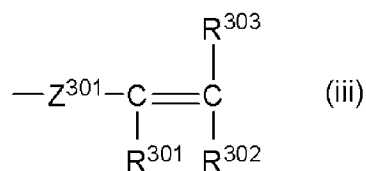
(一般式 (i i) 中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{205}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 Y^{201} は、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{206})-$ を表す。 R^{206} は、水素原子又は1価の有機基を表す。)

[0197] 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。

[0198] 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。

[0199] [化21]



(一般式 (i i i) 中、 $R^{301} \sim R^{303}$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表す。 Z^{301} は、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{304})-$ 又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。)

[0200] 一般式 (i i i) において、 $R^{301} \sim R^{303}$ 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。

[0201] 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、 $-N(R^{304})-$ 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。

[0202] 離型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、離型層形成用組成物の全固形分に対して、0.01～15質量%が好ましい。0.01質量%以上であれば、十分な剥離性が得られる。15質量%以下であれば、十分な接着力が得られる。

ケイ素原子を有するラジカル重合性モノマー又はオリゴマーは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又はオリゴマーが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。

[0203] フッ素原子又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、D I C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（フッ素系シランカップリング剤）、信越化学工業株式会社製の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。

[0204] フッ素原子又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-1，1，2，2-テトラヒドロデシル）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。

[0205] 離型層形成用組成物は、溶剤を含むことが好ましい。溶剤は、離型層を形成できれば、公知のものを制限なく使用でき、上述した仮止め接着剤における溶剤と同様のものを使用することができる。

離型層形成用組成物は、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、を好ましく使用することができる。これらは、上述したものを仮接着用組成物で説明したものをを用いることができる。

離型層形成用組成物の25℃における固形分濃度は、3～40質量%が好

ましく、5～40質量%がより好ましい。

[0206] 離型層は、上述した離型層形成用組成物を、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、支持体上に塗布し、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。

[0207] 本発明の接着フィルムは、接着層の片面または両面に、離型フィルムを貼合して「離型フィルム付き接着フィルム」としてもよい、この態様によれば、長尺状の接着フィルムをロール状に巻き取る際に、接着層の表面に傷がついたり、保管中に貼りついたりするトラブルを防止することができる。

離型フィルムは、使用する際に剥離除去することができる。例えば、両面に離型フィルムが貼合されている場合においては、片面の離型フィルムを剥がし、接着面を基材や支持体などにラミネートした後で、残った離型フィルムを剥がすことで、シート面の清浄をできるだけ保つことができる。

[0208] <接着フィルムの製造方法>

本発明の接着フィルムは、従来公知の方法により製造できる。例えば、溶融製膜法、溶液製膜法などにより製造できる。

溶融製膜法は、原料組成物を過熱して溶融することで流動性を実現し、この融液を押出成型装置や射出成型装置を使用してシート状にし、冷却することでフィルム（シート）を得る方法である。

押出成型法では、ロール状の長尺フィルムを得ることができる。射出成型法では長尺フィルムを得ることは難しいが高い膜厚精度を得られる。他の添加剤も混合溶融攪拌することで添加することができる。このフィルムの片面または両面に離型フィルムを貼合して、「離型フィルム付き接着フィルム」としても良い。

溶液製膜法は、原料組成物を溶剤で溶解することで流動性を実現し、この溶液をフィルムやドラムやバンドなどの支持体に塗工してシート状にし、乾

燥することでフィルム（シート）を得る方法である。塗工するには、スリット状の開口から溶液を圧力で押し出して塗工する方法、グラビアやアロニクスローラーで溶液を転写して塗工する方法、スプレーやディスペンサーから溶液を吐出しながら走査して塗工する方法、溶液をタンクに溜めてその中にフィルムやドラムやバンドを通過させることでディップ塗工する方法、ワイヤバーで溶液を押流ししながらかきとることで塗工する方法などが挙げられる。他の添加剤も溶解して混合攪拌した溶液を使うことで添加することができる。支持体に溶液を塗工した後に、乾燥して固体化したシートになった後、シートを支持体から機械的に引き剥がすことにより、単体のフィルム（シート）を得ることができる。引き剥がしやすいように、予め支持体上に離型性を付与する処理として、離型層の塗布、浸漬処理、ガス処理、電磁波照射処理、プラズマ照射処理などを行っても良い。あるいは、フィルムを支持体から引き剥がさずにそのまま残して、フィルム支持体上にシートが接着した状態のまま、「離型フィルム付き接着フィルム」としても良い。これらの処理を連続的に行うことで、ロール状の長尺フィルムを得ることができる。また、接着フィルムの両面に、離形フィルムを貼合して、「両面離型フィルム付きシート」としても良い。

[0209] <接着性支持体>

次に、本発明の接着性支持体について説明する。

本発明の接着性支持体は、支持体と、上述したフッ素系液体状化合物およびエラストマーを含む接着層とを有する。接着層は、エラストマーとして、上述したエラストマーAとエラストマーBとを含むことが好ましい。また、接着層は、上述したラジカル重合性化合物を含むことも好ましい。この接着層は、上述した本発明の仮止め接着剤を用いて形成することができる。

接着層の平均厚みは、用途により異なるが、例えば、0.1～500 μm が好ましい。

接着層は、支持体表面に、本発明の仮止め接着剤を、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

などを用いて塗布し、乾燥（バーク）することにより形成することができる。乾燥は、例えば、60～150℃で、10秒～2分行うことが形成することができる。この場合の接着層の平均厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、1～100μmが好ましく、1～10μmがより好ましい。

また、接着層は、支持体上に、上述した本発明の接着フィルムをラミネートして形成することもできる。接着フィルムを使用して接着層を形成することで、溶剤への溶解性の悪いエラストマーなどの材料を用いても接着層を形成できるため、耐熱性や耐薬性に優れた接着層を形成しやすい。また、10μm以上の厚膜の接着層を厚みムラなく平坦に作製することができる。この場合の接着層の平均厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、0.1～200μmが好ましく、10～200μmがより好ましく、50～200μmが特に好ましい。

接着フィルムを用いて支持体上に接着層を形成するには、例えば、接着フィルムを真空ラミネーターにセットし、本装置にて接着フィルムを支持体上に位置させ、真空下で、接着フィルムと支持体とを接触させ、ローラなどで圧着して接着フィルムを支持体に固定（積層）する方法などが挙げられる。また、支持体に固定された接着フィルム（接着層）は、例えば円形状など、所望の形状にカットしてもよい。

[0210] 本発明の接着性支持体において、接着層は、フッ素系液体状化合物の濃度が、支持体の反対側の表面から接着層の厚み方向に5%の範囲における領域が、支持体の反対側の表面から接着層の厚み方向に5%を超えて50%の範囲における領域よりも高くされていることが好ましい。この態様によれば、接着性支持体をデバイスウエハ等の基材に仮接着したのち、デバイスウエハから剥離する際において、剥離性が向上する。更には、基材やデバイスウエハ等の表面から接着層を機械剥離等の方法で容易に除去することができる。

フッ素系液体状化合物の濃度は、支持体の反対側の表面から接着層の厚み方向に5%の範囲における領域が、支持体の反対側の表面から接着層の厚み方向に5%を超えて50%の範囲における領域より10質量%以上多いこと

が好ましく、30質量%以上多いことがより好ましい。

[0211] 本発明の接着性支持体において、支持体（キャリア支持体ともいう）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、化合物半導体基板などが挙げられる。なかでも、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。

支持体の厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、 $300\mu\text{m} \sim 100\text{mm}$ が好ましく、 $300\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ がより好ましい。

支持体の表面には、離型層を有するものであってもよい。すなわち、支持体は、シリコン基板等の基板の表面に離型層を有する離型層付支持体であってもよい。

離型層としては、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が好ましく、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。離型層のフッ素含有率は、30～80質量%が好ましく、40～76質量%がより好ましく、60～75質量%が特に好ましい。

離型層の材料としては、上述した接着フィルムの表層に形成されていてもよい離型層と同様のものを用いることができる。

[0212] <積層体>

次に、本発明の積層体について説明する。

本発明の積層体は、基材と支持体との間に、少なくとも1層以上の接着層Aを有し、接着層Aは、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む接着層A1を有する。

[0213] 本発明の積層体は、基材と支持体との間に、上述したフッ素系液体状化合物と、エラストマーとを含む接着層A1を有し、接着層A1が基材および支持体に接してなるものであることが積層体形成のスループットを向上できる点で好ましい。つまり、積層体において、基材と支持体の間には、上述した離型層を含まず、接着層のみであることが好ましい。

[0214] 本発明において、接着層 A 1 は、エラストマーとして、上述したエラストマー A とエラストマー B とを含むことが好ましい。また、接着層 A 1 は、上述したラジカル重合性化合物を含むことも好ましい。接着層 A 1 は、上述した本発明の仮止め接着剤を用いて形成することができる。

[0215] 本発明の積層体は、図 1 に示すように、接着層 A が 1 層のみで構成されていてもよい。また図 2 に示すように、2 層以上の接着層で構成されていてもよい。接着層を 2 層以上とすることで、支持体と基材とを埋め込み性よく貼り合せ易い。また、接着層 A を 1 層のみとする場合は、スループットを向上できる点で好ましい。

なお、図 1、2 において、符号 1 は基材であり、符号 2 は、支持体であり、符号 3、3 A および 3 B は接着層 A である。

[0216] 接着層 A が 2 層以上の接着層を有する場合、上述した接着層 A 1 を少なくとも有していればよい。上述した接着層 A 1 は、2 層以上有していてもよい。また、上述した接着層 A 1 を 1 層以上と、上述した接着層 A 1 以外の他の接着層 A 2 を 1 層以上とを有する構成であってもよい。

また、上述した接着層 A 1 は、基材および支持体の少なくとも一方に接していることが好ましい。

[0217] 本発明において、接着層 A 2 は、熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。なお、本発明において、熱可塑性樹脂とは、 $150 \sim 350^{\circ}\text{C}$ で軟化する樹脂であって、 25°C における貯蔵弾性率は、 $10^4 \sim 10^{12} \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $10^5 \sim 10^{11} \text{ Pa}$ であることがより好ましく、 $10^6 \sim 10^{10} \text{ Pa}$ であることが最も好ましい。 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率は、 $10^2 \sim 10^7 \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $10^1 \sim 10^6 \text{ Pa}$ であることがより好ましく、 $10^0 \sim 10^5 \text{ Pa}$ であることが最も好ましい。なお、貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置 (DMA) で測定した値である。また、「軟化する」とは、 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率が、 25°C における貯蔵弾性率の 100 倍以上となる状態を意味する。

[0218] 本発明において、熱可塑性樹脂は、ブロック共重合体、ランダム共重合体

、グラフト共重合体が挙げられ、ブロック共重合体が好ましい。

熱可塑性樹脂の種類としては、特に限定はなく、ポリスチレン系共重合体、ポリエステル系共重合体、ポリオレフィン系共重合体、ポリウレタン系共重合体、ポリアミド系共重合体、ポリアクリル系共重合体、シリコーン系共重合体、ポリイミド系共重合体などが使用できる。特に、ポリスチレン系共重合体、ポリエステル系共重合体、ポリアミド系共重合体が好ましく、耐熱性と剥離性の観点からポリスチレン系共重合体がより好ましい。なかでも、熱可塑性樹脂は、スチレンと他のモノマーとのブロック共重合体であることが好ましく、片末端または両末端がスチレンブロックのスチレンブロック共重合体が特に好ましい。

また、熱可塑性樹脂は、エラストマーが好ましい。熱可塑性樹脂としてエラストマーを使用することで、基材や支持体の微細な凹凸にも追従し、適度なアンカー効果により、接着性に優れた接着フィルムとすることができる。エラストマーは、1種または2種以上を併用することができる。

また、エラストマーは、水添物が好ましい。エラストマーが水添物であると、熱安定性や保存安定性が向上する。

また、エラストマーは、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に10質量%以上50質量%以下の割合で含有するエラストマーAと、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に50質量%を超えて95質量%以下の割合で含有するエラストマーBとを組み合わせ用いることも好ましい。エラストマーAとエラストマーBとを併用することで、優れた剥離性を有しつつ、基材の研磨面の平坦性が良好で、研磨後の基材の反りの発生を効果的に抑制できる。

エラストマーの詳細については、上述した本発明の仮止め接着剤で説明したエラストマーが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0219] 接着層A2は、熱可塑性樹脂を含む仮止め接着剤Bを用いて形成できる。

熱可塑性樹脂の含有量は、溶剤を除いた仮止め接着剤Bの質量に対し、50.00～99.99質量%が好ましく、70.00～99.99質量%が

より好ましく、88.00～99.99質量%が特に好ましい。熱可塑性樹脂の含有量が上記範囲であれば、接着性および剥離性に優れる。

[0220] 仮止め接着剤Bは、熱可塑性樹脂以外の成分として、上述した本発明の仮止め接着剤で説明した成分を含有することができる。例えば、ラジカル重合性化合物、酸化防止剤、高分子化合物、溶剤、界面活性剤が挙げられる。これらの詳細については、本発明の本発明の仮止め接着剤と同様のものを用いることができ、好ましい範囲も同様である。含有量についても、同様である。なかでも、界面活性剤は、シリコン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤を用いることで、塗布性が向上し、塗布により接着層を形成しやすい。

また、仮止め接着剤Bは、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、その合計配合量は仮止め接着剤Bの全固形分の3質量%以下が好ましい。

また、仮止め接着剤Bは、本発明の仮止め接着剤で説明した、フッ素系液体状化合物を含有することもでき、フッ素系液体状化合物を実質的に含有しない組成とすることもできる。なお、フッ素系液体状化合物を実質的に含有しないとは、溶剤を除いた仮止め接着剤Bの質量に対し、0.005質量%以下であることが好ましく、0.001質量%以下がより好ましく、含有しないことが一層好ましい。

[0221] 接着層Aが、上述した接着層A1と上述した接着層A2とを含む場合、接着層A1の合計膜厚と、接着層A2の合計膜厚との比率は、接着層A1：接着層A2＝99：1～1：99が好ましく、90：10～10：90がより好ましく、80：20～20：80がさらに好ましい。

[0222] 本発明の積層体は、接着層Aの少なくとも1層が、スチレン由来の繰り返し単位を含むエラストマーを含むことが好ましい。すなわち、接着層Aが上述した接着層A1の1層のみからなる場合は、接着層A1がスチレン由来の繰り返し単位を含むエラストマーを含むことが好ましい。また、接着層Aが上述した接着層A1を2層以上積層してなる場合は、接着層A1の少なくと

も1層が、スチレン由来の繰返し単位を含むエラストマーを含むことが好ましい。また、接着層Aが、上述した接着層A1と上述した接着層A2とを含む場合は、接着層A1および接着層A2の少なくとも一方が、スチレン由来の繰返し単位を含むエラストマーを含むことが好ましい。

また、上記のエラストマーは、水添物であることが好ましい。また、上記のエラストマーはブロック共重合体であることが好ましい。また、上記のエラストマーは、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に10質量%以上50質量%以下の割合で含有するエラストマーAと、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に50質量%を超えて95質量%以下の割合で含有するエラストマーBと、を含むことが好ましい。

[0223] 接着層Aが、上述した接着層A1と上述した接着層A2とを有する場合、本発明の積層体の層構成としては、特に限定はない。例えば、支持体、接着層A1、接着層A2および基材をこの順に有する構成、支持体、接着層A2、接着層A1および基材をこの順に有する構成が挙げられ、支持体、接着層A1、接着層A2、及び基材をこの順に有する構成が好ましい。また、支持体、接着層A1、接着層A2、接着層A1および基材をこの順に有する構成、支持体、接着層A2、接着層A1、接着層A2および基材をこの順に有する構成とすることもできる。

[0224] 基材は、デバイスウエハが好ましく用いられる。デバイスウエハは、公知のものを制限なく使用することができ、例えば、シリコン基板、化合物半導体基板などが挙げられる。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、GaN基板などが挙げられる。

デバイスウエハの表面には、機械構造や回路が形成されていてもよい。機械構造や回路が形成されたデバイスウエハとしては、例えば、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)、パワーデバイス、イメージセンサー、マイクロセンサー、発光ダイオード (LED)、光学デバイス、インターポザー、埋め込み型デバイス、マイクロ

デバイスなどが挙げられる。

デバイスウエハは、金属バンプ等の構造を有していることが好ましい。本発明によれば、表面に構造を有しているデバイスウエハに対しても、安定して仮接着できるとともに、デバイスウエハに対する仮接着を容易に解除できる。構造の高さは、特に限定はないが、例えば、 $1 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましい。

機械的または化学的な処理を施す前のデバイスウエハの膜厚は、 $500 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $600 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $700 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。上限は、例えば、 $2000 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1500 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

機械的または化学的な処理を施して薄膜化した後のデバイスウエハの膜厚は、例えば、 $500 \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $400 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $300 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。下限は、例えば、 $1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

[0225] 本発明の積層体において、支持体（キャリア支持体）としては、上述した接着性支持体で説明した支持体と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0226] 本発明の積層体が、基材と支持体との間に、上記接着層A1を有し、上記接着層A1が基材および支持体に接している積層体である場合、支持体と接着層Aとの剥離強度Aと、接着層Aと基材との剥離強度Bは、以下の式（1）および式（2）を満たすことが好ましい。

$$A < B \quad \cdots \text{式（1）}$$

$$B \leq 4 \text{ N/cm} \quad \cdots \text{式（2）}$$

剥離強度Aおよび剥離強度Bが上記式（1）の関係を満たすことにより、基材から支持体を剥離する際に、支持体と接着層Aとの界面から剥離することができる。

そして、剥離強度Bが上記式（2）の関係を満たすことにより、接着層Aをフィルム状のまま基材表面から容易に剥離することができる。すなわち、接着層Aを機械剥離により簡単に剥離することができる。

上記剥離強度 B は $3 \text{ N} / \text{cm}$ 以下が好ましく、 $2 \text{ N} / \text{cm}$ 以下がより好ましい。

なお、本発明における剥離強度は、 90° 方向に引き上げた時にかかる強度を測定した値である。剥離強度 A は基材を固定し、支持体の端部を 90° 方向に、 $50 \text{ mm} / \text{min}$ の速度で引き上げた時に掛かる力を表す。剥離強度 B は、基材を固定し、フィルム状の接着層を 90° 方向に $50 \text{ mm} / \text{min}$ の速度で引き上げた時に掛かる力を表す。

[0227] 本発明の積層体は、基材から支持体を剥離する際に、接着層 A が基材と接着層との界面から剥離されて、基材の接着層 A との剥離面の面積の 50% 以上の範囲において、上記フッ素系液体状化合物の残渣が付着しているか、あるいは、接着層 A が支持体と接着層との界面から剥離されて、支持体の接着層 A の剥離面の面積の 50% 以上の範囲において、上記フッ素系液体状化合物の残渣が付着していることが好ましい。また、エラストマー由来の残渣は、上記剥離面の面積の 50% 以上の範囲において付着していないことが好ましく、 99% 以上の範囲において付着していないことがより好ましい。

フッ素系液体状化合物の残渣、および、エラストマー由来の残渣は、目視、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X線光電子分光などで観測できるが、本発明では、剥離面を X線光電子分光により測定したものとする。

なお、本明細書において、「フッ素系液体状化合物の残渣」は、接着層のフッ素系液体状化合物成分であり、「エラストマー由来の残渣」とは、接着層のエラストマー成分を意味する。

[0228] 本発明の積層体は、上述した本発明の接着性支持体の、接着層が形成された側の面と、基材とを加熱圧着することにより製造できる。加圧接着条件は、例えば、温度 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.01 \sim 1 \text{ MPa}$ 、時間 $1 \sim 15$ 分が好ましい。

また、基材表面に、本発明の仮止め接着剤を塗布し、加熱（バーク）して接着層を形成した後、接着層の表面に支持体を配置し、加熱圧着して製造することもできる。

また、支持体と基材との間に、上述した本発明の接着シートを配置し、加熱圧着して製造することもできる。

[0229] また、本発明の積層体は、支持体および基材の一方に、本発明の仮止め接着剤を用いて接着層 A 1 を形成し、支持体および基材の他方に、本発明の仮止め接着剤、または、上述した仮止め接着剤 B を用いて接着層 A 1 または接着層 A 2 を形成し、支持体および基材の接着層を形成した面同士を加熱圧着して製造することもできる。この方法によれば、接着層同士を貼り合わせることで、支持体と基材とを埋め込み良く貼り合わせることができる。

[0230] また、本発明の積層体は、支持体および基材の一方に、本発明の仮止め接着剤と上述した仮止め接着剤 B を用いて、接着層 A 1 と接着層 B とをそれぞれ 1 層以上含む接着層を形成し、接着層上に支持体および基材の他方を配置して、支持体と基材とを加熱圧着して製造することもできる。

[0231] <半導体装置の製造方法>

<<第一の実施形態>>

以下、積層体を製造する工程を経た半導体装置の製造方法の一実施形態について、図 3 を合わせて参照しながら説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

図 3 (A) ~ (E) は、それぞれ、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 (図 3 (A)、(B))、支持体に仮接着されたデバイスウエハが薄型化された状態 (図 3 (C))、支持体とデバイスウエハを剥離した状態 (図 3 (D))、デバイスウエハから接着層を除去後の状態 (図 3 (E)) を示す概略断面図である。

[0232] この実施形態では、図 3 (A) に示すように、まず、支持体 1 2 に接着層 1 1 が設けられてなる接着性支持体 1 0 0 が準備される。

接着層 1 1 は、実質的に溶剤を含まない態様であることが好ましい。

デバイスウエハ 6 0 (基材) は、シリコン基板 6 1 の表面 6 1 a に複数のデバイスチップ 6 2 が設けられてなる。

シリコン基板 6 1 の厚さは、例えば、200 ~ 1200 μm が好ましい。

デバイスチップ62は例えば金属構造体であることが好ましく、高さは10〜100 μm が好ましい。

接着層11を形成させる過程で、支持体12やデバイスウエハ60の裏面などを溶剤で洗浄する工程を設けてもよい。具体的には、支持体12やデバイスウエハ60の端面および裏面に付着した接着層の残渣を、接着層が溶解する溶剤を用いて除去することで、装置の汚染を防ぐことができ、薄型化デバイスウエハのTTV (Total Thickness Variation) を低下させることができる。支持体12やデバイスウエハ60の裏面などを溶剤で洗浄する工程に用いる溶剤としては、前述の仮止め接着剤に含まれる溶剤を使用することができる。

[0233] 次いで、図3(B)に示す通り、接着性支持体100とデバイスウエハ60とを圧着させ、支持体12とデバイスウエハ60とを仮接着させる。

接着層11は、デバイスチップ62を完全に覆っていることが好ましく、デバイスチップの高さが $X\mu\text{m}$ 、接着層の厚みを $Y\mu\text{m}$ の場合、「 $X+100\geq Y>X$ 」の関係を満たすことが好ましい。

接着層11がデバイスチップ62を完全に被覆していることは、薄型デバイスウエハのTTV (Total Thickness Variation) をより低下したい場合（すなわち、薄型デバイスウエハの平坦性をより向上させたい場合）に有効である。

すなわち、デバイスウエハを薄型化する際において、複数のデバイスチップ62を接着層11によって保護することにより、支持体12との接触面において、凹凸形状をほとんど無くすることが可能である。よって、このようなに支持した状態で薄型化しても、複数のデバイスチップ62に由来する形状が、薄型デバイスウエハの裏面61b1に転写されるおそれは低減され、その結果、最終的に得られる薄型デバイスウエハのTTVをより低下することができる。

[0234] 次いで、図3(C)に示すように、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（特に限定されないが、例えば、グライディ

ングや化学機械研磨（CMP）等の薄膜化処理、化学気相成長（CVD）や物理気相成長（PVD）などの高温・真空下での処理、有機溶剤、酸性処理液や塩基性処理液などの薬品を用いた処理、めっき処理、活性光線の照射、加熱・冷却処理などを施して、図3（C）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）、薄型デバイスウエハ60aを得る。

デバイスウエハを薄型化した後、高温・真空下での処理を行う前の段階で、デバイスウエハの基材面の面積よりも外側にはみ出した接着層を溶剤で洗浄する工程を設けてもよい。具体的には、デバイスウエハを薄型化した後、はみ出した接着層を、接着層が溶解する溶剤を用いて除去することで、高温・真空下での処理が接着層に直接施されることによる接着層の変形、変質を防ぐことができる。デバイスウエハの基材面の面積よりも外側にはみ出した接着層を溶剤で洗浄する工程に用いる溶剤としては、上記仮止め接着剤に含まれる溶剤を使用することができる。

すなわち、本発明では、接着層の膜面の面積は、支持体の基材面の面積よりも小さいことが好ましい。また、本発明では、支持体の基材面の直径をC μ m、デバイスウエハの基材面の直径をD μ m、接着層の膜面の直径をT μ mとしたとき、 $(C - 200) \geq T \geq D$ を満たすことがより好ましい。さらに、支持体の基材面の直径をC μ m、デバイスウエハの基材面の直径をD μ m、接着層の支持体と接している側の膜面の直径をT_c μ m、接着層のデバイスウエハと接している側の膜面の直径をT_d μ mとしたとき、 $(C - 200) \geq T_c > T_d \geq D$ を満たすことが好ましい。このような構成とすることにより、高温・真空下での処理が接着層に直接施されることによる接着層の変形、変質をより抑制することができる。

尚、接着層の膜面の面積とは、支持体に対し垂直な方向から見たときの面積をいい、膜面の凹凸は考えないものとする。デバイスウエハの基材面についても同様である。すなわち、ここでいう、デバイスウエハの基材面とは、

例えば、図3の61a面に対応するである。接着層の膜面等の直径についても、同様に考える。

また、接着層の膜面の直径 T とは、接着層の支持体と接している側の膜面の直径を $T_c \mu m$ 、接着層のデバイスウエハと接している側の膜面の直径を $T_d \mu m$ としたとき、 $T = (T_c + T_d) / 2$ とする。支持体の基材面の直径およびデバイスウエハの基材面の直径は、接着層と接している側の表面の直径をいう。

なお、支持体等について、「直径」と規定しているが、支持体等が、数学的な意味で円形（正円）であることを必須とするものではなく、概ね円形であればよい。正円でない場合、同じ面積の正円に換算した時の直径をもって、上記直径とする。

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、薄型デバイスウエハ60aの裏面61b1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ってもよい。

支持体12とデバイスウエハ60とを仮接着した後、剥離するまでの間に加熱処理を行っても良い。加熱処理の一例として、機械的または化学的な処理において、加熱処理を行うことが挙げられる。

加熱処理における最高到達温度は80～400℃が好ましく、130℃～400℃がより好ましく、180℃～350℃がさらに好ましい。加熱処理における最高到達温度は接着層の分解温度よりも低い温度とすることが好ましい。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。

[0235] 次いで、図3（D）に示すように、支持体12を、薄型デバイスウエハ60aから脱離させる。脱離の方法は特に限定されるものではないが、何ら処理することなく薄型デバイスウエハ60aの端部から薄型デバイスウエハ60aに対して垂直方向に引き上げて剥離することが好ましい。このとき、剥離界面は、支持体12と接着層11の界面で剥離されることが好ましい。こ

の場合、支持体 1 2 と接着層 1 1 の界面の剥離強度 A、デバイスウエハ表面 6 1 a と接着層 1 1 の剥離強度 B は、以下の式を満たすことが好ましい。

$$A < B \quad \cdots \text{式 (1)}$$

[0236] また、接着層 1 1 に後述する剥離液に接触させ、その後、必要に応じて、支持体 1 2 に対して薄型デバイスウエハ 6 0 a を摺動させた後に、薄型デバイスウエハ 6 0 a の端部からデバイスウエハに対して垂直方向に引き上げて剥離することもできる。

[0237] <剥離液>

以下、剥離液について詳細に説明する。

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。

また、剥離液としては、接着層 1 1 を溶解する有機溶剤が好ましい。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）、リモネン、パラメンタン、ノナン、デカン、ドデカン、デカリン、等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、アミルベンゼン、イソアミルベンゼン、（2，2-ジメチルプロピル）ベンゼン、1-フェニルヘキサン、1-フェニルヘプタン、1-フェニルオクタン、1-フェニルノナン、1-フェニルデカン、シクロプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、2-エチルトルエン、1，2-ジエチルベンゼン、オルト-シメン、インダン、1，2，3，4-テトラヒドロナフタレン、3-エチルトルエン、メタ-シメン、1，3-ジイソプロピルベンゼン、4-エチルトルエン、1，4-ジエチルベンゼン、パラ-シメン、1，4-ジイソプロピルベンゼン、4-tert-ブチルトルエン、1，4-ジ-tert-ブチルベンゼン、1，3-ジエチルベンゼン、1，2，3-トリメチルベンゼン、1，2，4-トリメチルベンゼン、4-tert-ブチル-オルト-キシレン、1，2，4-トリエチルベンゼン、1，3，5-トリエチルベンゼン、1，3，5-トリイソプロピルベ

ンゼン、5-tert-ブチルメタキシレン、3,5-ジ-tert-ブチルトルエン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、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、モノクロルベンゼン等)、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。

[0238] 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。

[0239] 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。

[0240] 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、パラ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。

[0241] 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、接着層 11 と薄型デバイスウエハ 60a との剥離性をより向上できる傾向となる。

[0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 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コポリマー、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）ブロックコポリマー、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。

[0245] 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。

[0246] 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。

[0247] そして、図3(E)に示すように、薄型デバイスウエハ60aから接着層

11を除去することにより、薄型デバイスウエハを得ることができる。

接着層11の除去方法は、例えば、接着層をフィルム状のまま剥離除去（機械剥離）する方法、接着層を剥離液で膨潤させた後に剥離除去する方法、接着層に剥離液を噴射して破壊除去する方法、接着層を剥離液に溶解させて溶解除去する方法、接着層を活性光線、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などが挙げられる。接着層をフィルム状のまま剥離除去する方法、接着層を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。有機溶剤としては、上述した剥離液で説明した有機溶剤を使用することができる。溶剤の使用量削減の観点からは、フィルム状のまま除去することが好ましい。また、デバイスウエハ表面のダメージ低減の観点からは、溶解除去が好ましい。

フィルム状のまま除去するためには、デバイスウエハ表面61aと接着層11の剥離強度Bが以下の式（2）を満たすことが好ましい。

$$B \leq 4 \text{ N/cm} \quad \dots \text{式 (2)}$$

[0248] 支持体12と接着層11の界面の剥離強度をA、デバイスウエハ表面61aと接着層11の剥離強度Bとすると、上述した式（1）および（2）をともに満たすことにより、支持体12を薄型デバイスウエハ60aから剥離する際に、何ら処理することなく薄型デバイスウエハ60aの端部からデバイスウエハに対して垂直方向に引き上げて剥離することができ、かつ、デバイスウエハ表面61a上の接着層11を、フィルム状のまま除去することができる。

支持体12を薄型デバイスウエハ60aから脱離した後、必要に応じて、薄型デバイスウエハ60aに対して、種々の公知の処理を施し、薄型デバイスウエハ60aを有する半導体装置を製造する。

[0249] また、支持体に接着層が付着している場合は、接着層を除去することにより、支持体を再生することができる。接着層を除去する方法としては、フィルム状のまま、ブラシ、超音波、氷粒子、エアロゾルの吹付けにより物理的に除去する方法、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、熱の照射により分解、気化させる方法などの化学的に除去する方法が挙げられるが、支持体に応じて、従来既知の洗浄方法を利用することができる。

例えば、支持体としてシリコン基板を使用した場合、従来既知のシリコンウエハの洗浄方法を使用することができ、例えば化学的に除去する場合に使用できる水溶液または有機溶剤としては、強酸、強塩基、強酸化剤、またはそれらの混合物が上げられ、具体的には、硫酸、塩酸、フッ酸、硝酸、有機酸などの酸類、テトラメチルアンモニウム、アンモニア、有機塩基などの塩基類、過酸化水素などの酸化剤、またはアンモニアと過酸化水素の混合物、塩酸と過酸化水素水の混合物、硫酸と過酸化水素水の混合物、フッ酸と過酸化水素水の混合物、フッ酸とフッ化アンモニウムとの混合物などが挙げられる。

[0250] 再生した支持体を使った場合の接着性の観点から、支持体洗浄液を用いることが好ましい。

支持体洗浄液は、 pK_a が0未満の酸（強酸）と過酸化水素を含んでいることが好ましい。 pK_a が0未満の酸としては、ヨウ化水素、過塩素酸、臭化水素、塩化水素、硝酸、硫酸などの無機酸、又はアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸などの有機酸から選択される。支持体上の接着層の洗浄性の観点から無機酸であることが好ましく、硫酸が最も好ましい。

[0251] 過酸化水素としては、30質量%過酸化水素水が好ましく使用でき、上記強酸と30質量%過酸化水素水との混合比は、質量比で0.1 : 1 ~ 100 : 1が好ましく、1 : 1 ~ 10 : 1がより好ましく、3 : 1 ~ 5 : 1が最も好ましい。

[0252] <<第二の実施形態>>

積層体を製造する工程を経た半導体の製造方法の第二の実施形態について、図4を合わせて参照しながら説明する。上述した第一の実施形態と同一箇所は、同一符号を付してその説明を省略する。

図4（A）～（E）は、それぞれ、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（図4（A）、（B））、支持体に仮接着されたデバイスウエハが薄型化された状態（図4（C））、支持体とデバイスウエハを剥離した状態（図4（D））、デバイスウエハから接着層を除去後の状態（図4（E））を示す概略断面図である。

この実施形態では、図4（A）に示すように、デバイスウエハの表面61a上に接着層を形成する点が上記第一の実施形態と相違する。

デバイスウエハ60の表面61a上に、接着層11aを設ける場合は、デバイスウエハ60の表面61aの表面に仮止め接着剤を適用（好ましくは塗布）し、次いで、乾燥（ベーク）することにより形成することができる。乾燥は、例えば、60～150℃で、10秒～2分行うことができる。

次いで、図4（B）に示す通り、支持体12とデバイスウエハ60とを圧着させ、支持体12とデバイスウエハ60とを仮接着させる。次いで、図4（C）に示すように、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を施して、図4（C）に示すように、シリコン基板61の厚さを薄くし、薄型デバイスウエハ60aを得る。次いで、図4（D）に示すように、支持体12を、薄型デバイスウエハ60aから脱離させる。そして、図4（E）に示すように、薄型デバイスウエハ60aから接着層11を除去する。

[0253] <<第三の実施形態>>

積層体を製造する工程を経た半導体の製造方法の第三の実施形態について、図5を合わせて参照しながら説明する。上述した第一の実施形態と同一箇所は、同一符号を付してその説明を省略する。

図5（A）～（E）は、それぞれ、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（図5（A）、（B））、支持体に仮接着されたデバイスウエハが薄型化された状態（図5（C））、支持体とデバイスウエハを剥離した状態（図5（D））、デバイスウエハから接着層を除去後の状態（図5（E））を示す概略断面図である。

この実施形態では、図4（A）、（b）に示すように、支持体12および

デバイスウエハの表面 6 1 a 上に、それぞれ接着層 1 1 b、1 1 c を形成し、支持体およびデバイスウエハの接着層が形成された側の面同士を圧着して積層体を製造する（支持体 1 2 とデバイスウエハ 6 0 とを仮接着する）点が、上記第一の実施形態と相違する。

接着層 1 1 b および接着層 1 1 c の少なくとも一方は、本発明の仮止め接着剤を用いて形成することができる。接着層 1 1 b および接着層 1 1 c の両方を、本発明の仮止め接着剤を用いて形成することもでき、一方の接着層のみ、本発明の本発明の仮止め接着剤を用い、他方の接着層は、上述した仮止め接着剤 B を用いて形成することもできる。接着層 1 1 b を上述した仮止め接着剤 B を用いて形成し、接着層 1 1 c を本発明の本発明の仮止め接着剤を用いて形成することが好ましい。

また、接着層 1 1 b、1 1 c は、1 層のみで構成されていてもよく、2 層以上の接着層を積層してなる積層体であってもよい。すなわち、各接着層は、2 種類以上の仮止め接着剤を塗り重ねて形成することもできる。

支持体 1 2 とデバイスウエハ 6 0 とを、仮接着した後、次いで、図 5（C）に示すように、シリコン基板 6 1 の裏面 6 1 b に対して、機械的または化学的な処理を施して、図 5（C）に示すように、シリコン基板 6 1 の厚さを薄くし、薄型デバイスウエハ 6 0 a を得る。次いで、図 5（D）に示すように、支持体 1 2 を、薄型デバイスウエハ 6 0 a から脱離させる。そして、図 5（E）に示すように、薄型デバイスウエハ 6 0 a から接着層 1 1 d を除去する。

[0254] <<従来の実施形態>>

次いで、従来の実施形態について説明する。

図 6 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 6 に示すように、接着性支持体として、支持体 1 2 の上に、従来の仮止め用接着剤により形成された接着層 1 1 b が設けられてなる接着性支持体 1 0 0 a を使用し、それ以外は、図 3 を参照して

説明した手順と同様に、接着性支持体 100a 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、上記した手順と同様に、接着性支持体 100a から薄型デバイスウエハ 60a を剥離する。

[0255] しかしながら、従来の仮止め用接着剤によれば、高い接着力によりデバイスウエハを仮支持し、デバイスウエハに損傷を与えることなく、デバイスウエハ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、デバイスウエハと支持体との仮接着を十分にしようとするべく、従来の仮止め用接着剤の内、接着性の高いものを採用すると、デバイスウエハと支持体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 6 に示すように、薄型デバイスウエハ 60a 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 100a から薄型デバイスウエハ 60a を剥離する場合においては、構造体 63 が設けられたデバイスチップ 62 から、構造体 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、従来の仮止め用接着剤の内、接着性が低いものを採用すると、デバイスウエハに対する仮支持を容易に解除することはできるが、そもそもデバイスウエハと支持体との仮接着が弱すぎ、デバイスウエハを支持体で確実に支持できないという不具合が生じやすい。

[0256] これに対し、本発明の積層体は、十分な接着性を発現するとともに、デバイスウエハ 60 と支持体 11 との仮接着を容易に解除できる。すなわち、本発明の積層体によれば、高い接着力によりデバイスウエハ 60 を仮接着できるとともに、薄型デバイスウエハ 60a に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ 60a に対する仮接着を容易に解除できる。

[0257] 本発明の半導体装置の製造方法は、上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。

また、上述した実施形態において、接着層は単層構造であるが、接着層は多層構造であってもよい。

また、上述した実施形態においては、デバイスウエハとして、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、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、S i C基板、S i G e基板、Z n S基板、Z n S e基板、G a A s基板、I n P基板、および、G a N基板などが挙げられる。

また、上述した実施形態においては、デバイスウエハ（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、デバイスウエハの薄膜化処理、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。

その他、上述した実施形態において例示した、デバイスウエハにおけるデバイスチップの形状、寸法、数、配置箇所等は任意であり、限定されない。

[0258] <キット>

次に、本発明のキットについて説明する。

本発明のキットは、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む仮止め接着剤Aと、熱可塑性樹脂を含む仮止め接着剤Bとを含む。

仮止め接着剤Aは、本発明の仮止め接着剤と同義であり、好ましい範囲も同様である。

仮止め接着剤Bは、本発明の積層体で説明した仮止め接着剤Bと同義であり、好ましい範囲も同様である。

本発明のキットは、更に、基材および支持体を有することが好ましい、基材および支持体は、上述した積層体で説明した基材および支持体が挙げられ、これらを用いることができる。

基材および支持体を更に有することで、基材と支持体との間に、上述した接着層A1と、上述した接着層A2とを含む接着層を有する積層体を製造できる。

実施例

[0259] 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。

また、プロピレングリコール－１－メチルエーテルアセテートを「PGMEA」と記す。

[0260] [試験例１（離型層付き支持体上に仮止め接着剤を使用した例）]

<接着性支持体１の形成>

直径１００mmのＳｉウエハ（支持体）に、RS－７２－K（DIC社製）（３０質量％PGMEA溶液）を２gと、PGMEAを３０gとを含む離型層形成用塗布液を、スピンコーターにより塗布した後、１２０℃で３０秒バークし、さらに、１９０℃で３分加熱して、離型層付き支持体１を作製した。

次に、接着層形成用塗布液１を、離型層付き支持体１上にスピンコーター塗布した後、１１０℃で１分バークし、さらに１９０℃で４分バークすることで接着層を有する接着性支持体１を作製した。

[0261] <接着層形成用塗布液１の組成>

- ・ A成分：表１に記載のA成分を、表１に示す質量部
- ・ B成分：表１に記載のB成分を、表１に示す質量部
- ・ Irganox 1010（BASF（株）製）：０．９質量部
- ・ Sumilizer TP-D（住友化学（株）製）：０．９質量部
- ・ 溶剤：表１に記載の溶剤を、表１に示す質量部

[0262] 表１中に記載の化合物は、以下の通りである。

[A成分]

（a－１）：メガファックF－５５３（フッ素基・親水基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物（２５℃での粘度が１～１００，０００mPa・sの範囲）、１０％熱質量減少温度＝２４７℃、Mw＝０．２万以上２．０万未満、DIC社製）

（a－２）：メガファックF－５５４（フッ素基・親油基含有オリゴマー、

液体状化合物（25℃での粘度が1～100,000mPa・sの範囲）、10%熱質量減少温度＝267℃、Mw＝0.2万以上2.0万未満、DIC社製）

（a-3）：メガファックF-556（フッ素基・親水基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物（25℃での粘度が1～100,000mPa・sの範囲）、10%熱質量減少温度＝277℃、Mw＝0.2万以上2.0万未満、DIC社製）

（a-4）：メガファックF-557（フッ素基・親水基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物（25℃での粘度が1～100,000mPa・sの範囲）、10%熱質量減少温度＝299℃、Mw＝0.2万以上2.0万未満、DIC社製）

（a-5）：メガファックF-559（フッ素基・親水基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物（25℃での粘度が1～100,000mPa・sの範囲）、10%熱質量減少温度＝286℃、Mw＝2.0万以上5.0万未満、DIC社製）

（a-6）：フタージェント710FL（フッ素基・親水基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物（25℃での粘度が1～100,000mPa・sの範囲）、ネオス社製）

（a-7）：メガファックF-477（フッ素基・親水基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物（25℃での粘度が1～100,000mPa・sの範囲）、10%熱質量減少温度＝254℃、Mw＝0.2万以上2.0万未満、DIC社製）

（a-8）：メガファックR-40（フッ素基・親水基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物（25℃での粘度が1～100,000mPa・sの範囲）、10%熱質量減少温度＝256℃、Mw＝0.2万以上2.0万未満、DIC社製）

（a-9）：メガファックR-41（フッ素基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物（25℃での粘度が1～100,000mPa・sの範囲）、10

%熱質量減少温度=235℃、 $M_w=0.2$ 万以上2.0万未満、DIC社製)

(a-10):メガファックR-43(フッ素基・親油基含有オリゴマー、液体状化合物(25℃での粘度が1~100,000mPa・sの範囲)、10%熱質量減少温度=249℃、 $M_w=0.2$ 万以上2.0万未満、DIC社製)

(Ra-1):ダイフリーFB962(フッ素基含有固体、 $M_w=0.2$ 万以上2.0万未満、ダイキン製)

(Ra-2):メガファックF552(フッ素基・親油基含有オリゴマー、ロウ状、 $M_w=0.2$ 万以上2.0万未満、DIC社製)

(Ra-3):メガファックF562(フッ素基・親水基・親油基含有オリゴマー、固体、 $M_w=2.0$ 万以上5.0万未満、DIC社製)

(Ra-4):メガファックF430(フッ素基・親水基含有オリゴマー、液体状化合物、 $M_w=0.05$ 万~0.2万未満、DIC社製)

(Ra-5):メガファックF444(パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、親油基不含液体状化合物、 $M_w=0.05$ 万~0.2万未満、DIC社製)

(Ra-6):デムナムS-200(フッ素原子含有・親油基不含液体状化合物、ダイキン製)

[B成分]

(b-1):セプトン2002(水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率=30質量%、不飽和二重結含量=0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度=350℃以上400℃未満、 $M_w=5$ 万以上10万未満、硬度(タイプAデュロメーター)=80、クラレ(株)製)

(b-2):セプトン2104(水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率=65質量%、不飽和二重結含量=0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度=400℃以上450℃未満、 $M_w=5$ 万以上10万未満、硬度(タイプAデュロメーター)=98、クラレ(株)製)

(b-3) : セプトン2063 (水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率=13質量%、不飽和二重結合量=0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度=400℃以上450℃未満、Mw=10万以上20万未満、硬度(タイプAデュロメーター)=36、クラレ(株)製)

(b-4) : セプトン2004 (水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率=18質量%、不飽和二重結合量=0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度=350℃以上400℃未満、Mw=5万以上10万未満、硬度(タイプAデュロメーター)=67、クラレ(株)製)

(b-5) : セプトン2007 (水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率=30質量%、不飽和二重結合量=0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度=400℃以上450℃未満、Mw=5万以上10万未満、硬度(タイプAデュロメーター)=80、クラレ(株)製)

(b-6) : タフテックP2000 (水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率=67質量%、不飽和二重結合量=0.5mmol/g以上5mmol/g未満、5%熱質量減少温度=400℃以上450℃未満、Mw=5万以上10万未満、硬度(タイプAデュロメーター)=90以上、旭化成(株)製)

(b-7) : RB810 (ポリブタジエン系エラストマー、不飽和二重結合量15mmol/g以上、5%熱質量減少温度=100℃以上250℃未満、Mw=20万以上30万未満、JSR(株)製)

(b-8) : SIS5200P (非水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率=15質量%、不飽和二重結合量=5mmol/g以上15mmol/g未満、5%熱質量減少温度=250℃以上350℃未満、Mw=10万以上20万未満、JSR(株)製)

(Rb-1) : ZEONEX 480R (日本ゼオン製シクロオレフィン系重合体)

(Rb-2) : Durimide (登録商標) 284 (富士フイルム製ポリイミド)

(R b - 3) : P C Z 3 0 0 (三菱ガス化学社製ポリカーボネート)

不飽和二重結合量は、NMR測定により算出した値である。

質量減少温度は、熱重量測定装置 (TGA) により、窒素気流下において、25℃から、20℃/分で昇温した条件で測定した値である。

[0263] <試験片の作製>

接着性支持体1の接着層が形成された側の面と、直径100mmのSiウエハ (デバイスウエハ) のデバイス面とを、真空下、190℃、0.11MPaの圧力で3分間圧着を行い、試験片を作製した。

[0264] <接着性>

試験片のせん断接着力を、引っ張り試験機 ((株)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の条件で接着層の面に沿った方向に引っ張り測定し、以下の基準で評価した。

A: 50N以上の接着力

B: 10N以上50N未満の接着力

C: 10N未満の接着力

[0265] <剥離性>

試験片を、ダイシングテープマウンターの中央にダイシングフレームとともにセットし、ダイシングテープを上方から位置した。ローラー (および真空) で試験片とダイシングテープを固定し、ダイシングフレーム上でダイシングテープをカットし、ダイシングテープ上に試験片をマウントした。

試験片を50mm/minの条件で接着層の垂直方向 (90° 方向) に引っ張り、剥離性を以下の基準で評価した。また、作製された試験片を250℃で30分加熱した後に、同様に、50mm/minの条件で接着層の垂直方向に引っ張り、熱プロセス後の剥離性を確認し、以下の基準で評価した。なお、Siウエハの破損の有無は目視で確認した。

A: 最大の剥離力が1N/cm未満で剥離できた。

B: 最大の剥離力が1N/cm以上2N/cm未満で剥離できた。

C: 最大の剥離力が2N/cm以上4N/cm未満で剥離できた。

D：最大の剥離力が4 N／c m以上もしくはS i ウエハが破損してしまった。

[0266] <除去性（溶解除去）>

剥離性試験終了後の接着層付きS i ウエハ（デバイスウエハ）を、接着層を上にしてスピncóターにセットし、洗浄溶剤として下記表1に記載の接着層形成用塗布液の溶剤と同一の溶剤を使用して、5分間噴霧した。さらに、5分間噴霧にメシチレンを使用しなかった比較例8、9、10のみ、S i ウエハを回転させながらイソプロピルアルコール（IPA）を噴霧にてリンスを行った。更にスピnc干燥を行った。その後、外観を観察してS i ウエハ（デバイスウエハ）のデバイス面上に残存する接着層の有無を目視でチェックし、以下の基準で評価した。

A：接着層の残存が認められない。

B：接着層の残存が認められた。

[0267] <除去性（フィルム除去）>

剥離性試験終了後の接着層付きS i ウエハ（デバイスウエハ）を固定し、接着層付きS i ウエハ上の接着層に剥離用テープ（リンテック株式会社製）を貼り付け、剥離用テープを接着層に対して垂直方向に引っ張り、接着層を90°方向に50 mm／m i nの速度で引き上げて、S i ウエハ（デバイスウエハ）のデバイス面より接着層をフィルム剥離した。その後、外観を観察してS i ウエハ上に残存する接着層の剥離残渣の有無を目視でチェックし、以下の基準で評価した。

A：4 N／c m以下の剥離強度で、破断することなく接着層をフィルム除去でき、接着層の剥離残渣が認められない。

B：4 N／c mを超える剥離強度で、破断することなく接着層をフィルム除去でき、接着層の剥離残渣が認められない。

C：上記AおよびBのいずれにも該当しない（フィルム剥離の途中で破断した）

[0268]

[表1]

	接着層形成用塗布液						評価				
	A成分		B成分		溶剤		接着性	剥離性		除去性	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部		通常	250℃加熱後	溶解除去	フィルム除去
実施例1	a-1	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例2	a-2	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例3	a-3	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例4	a-4	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例5	a-5	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例6	a-6	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例7	a-7	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例8	a-8	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例9	a-9	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例10	a-10	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例11	a-4	0.12	b-1	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例12	a-4	0.12	b-3	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例13	a-4	0.12	b-4	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例14	a-4	0.12	b-5	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例15	a-4	0.12	b-6	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例16	a-4	0.12	b-7	28.08	メシチレン	70	A	B	C	A	B
実施例17	a-4	0.12	b-8	28.08	メシチレン	70	A	B	B	A	A
実施例18	a-4	0.06	b-2	28.14	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例19	a-4	0.015	b-2	28.185	メシチレン	70	A	B	B	A	B
実施例20	a-4	0.3	b-2	27.9	メシチレン	70	A	A	A	A	A
比較例1	—	0	b-2	28.2	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例2	Ra-1	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例3	Ra-2	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例4	Ra-3	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例5	Ra-4	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例6	Ra-5	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例7	Ra-6	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例8	a-4	0.12	Rb-1	28.08	p-メンタン	70	A	C	D	A	C
比較例9	a-4	0.12	Rb-2	28.08	γブチロラクトン	70	C	C	D	A	C
比較例10	a-4	0.12	Rb-3	28.08	アニソール	70	A	C	D	A	C

[0269] 上記結果より、実施例は、接着性および剥離性が良好であった。更には、接着層の除去性が良好であった。

一方、比較例は、剥離性が劣るものであった。

[0270] [試験例2（離型層なし支持体上に仮止め接着剤を使用した例）]

<接着性支持体2の形成>

接着層形成用塗布液2を、直径100mmのSiウエハ上にスピンコーター塗布した後、110℃で1分ベークし、さらに190℃で4分ベークすることで接着層を有する接着性支持体2を作製した。

<接着層形成用塗布液2の組成>

- ・ A成分：表2に記載のA成分を、表2に示す質量部
- ・ B成分：表2に記載のB成分を、表2に示す質量部

- ・ I r g a n o x 1 0 1 0 (B A S F (株) 製) : 0. 9 質量部
- ・ S u m i l i z e r T P - D (住友化学 (株) 製) : 0. 9 質量部
- ・ 溶剤 : 表 2 に記載の溶剤を、表 2 に示す質量部

[0271] 表 2 中に記載の化合物は、以下の通りである。

[A成分]

(a - 1) ~ (a - 1 0) 、 (R a - 1) ~ (R a - 6) : 表 1 の (a - 1) ~ (a - 1 0) 、 (R a - 1) ~ (R a - 6) と同じ

[B成分]

(b - 1) ~ (b - 8) 、 (R b - 1) ~ (R b - 3) : 表 1 の (b - 1) ~ (b - 8) 、 (R b - 1) ~ (R b - 3) と同じ

[0272] <試験片の作製>

接着性支持体 2 の接着層が形成された側の面と、直径 1 0 0 m m の S i ウエハとを、真空下、1 9 0 ° C 、 0. 1 1 M P a の圧力で 3 分間圧着を行い、試験片を作製した。

[0273] <接着性>

試験例 1 における接着性評価と同じ方法および基準で接着性を評価した。

<剥離性>

試験例 1 における剥離性評価と同じ方法および基準で剥離性を評価した。

<除去性 (溶解除去) >

試験例 1 における除去性 (溶解除去) と同じ方法および基準で除去性 (溶解除去) を評価した。

<除去性 (フィルム除去) >

試験例 1 における除去性 (フィルム除去) と同じ方法および基準で除去性 (フィルム除去) を評価した。

[0274]

[表2]

	接着層形成用塗布液						評価				
	A成分		B成分		溶剤		接着性	剥離性		除去性	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部		通常	250℃加熱後	溶解除去	フィルム除去
実施例21	a-1	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例22	a-2	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例23	a-3	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例24	a-4	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例25	a-5	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例26	a-6	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例27	a-7	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例28	a-8	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例29	a-9	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例30	a-10	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例31	a-4	0.12	b-1	28.08	メシチレン	70	A	B	B	A	A
実施例32	a-4	0.12	b-3	28.08	メシチレン	70	A	B	B	A	A
実施例33	a-4	0.12	b-4	28.08	メシチレン	70	A	B	B	A	A
実施例34	a-4	0.12	b-5	28.08	メシチレン	70	A	B	B	A	A
実施例35	a-4	0.12	b-6	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例36	a-4	0.12	b-7	28.08	メシチレン	70	A	C	C	A	B
実施例37	a-4	0.12	b-8	28.08	メシチレン	70	A	B	C	A	A
実施例38	a-4	0.06	b-2	28.14	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例39	a-4	0.015	b-2	28.185	メシチレン	70	A	B	B	A	B
実施例40	a-4	0.3	b-2	27.9	メシチレン	70	A	A	A	A	A
比較例11	-	0	b-2	28.2	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例12	Ra-1	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例13	Ra-2	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例14	Ra-3	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例15	Ra-4	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例16	Ra-5	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例16	Ra-6	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例18	a-4	0.12	Rb-1	28.08	p-メンタン	70	A	C	D	A	C
比較例19	a-4	0.12	Rb-2	28.08	γブチロラクトン	70	C	C	D	A	C
比較例20	a-4	0.12	Rb-3	28.08	アニソール	70	A	C	D	A	C

[0275] 上記結果より、実施例は、接着性および剥離性が良好であった。更には、接着層の除去性が良好であった。

一方、比較例は、剥離性が劣るものであった。

[0276] [試験例3（離型層付き支持体上に接着フィルムを使用した例）]

<接着性支持体3の形成>

直径100mmのSiウエハに、RS-72-K（DIC社製）（30質量%PGMEA溶液）を2gと、PGMEAを30gとを含む離型層形成用塗布液を、スピンコーターにより塗布した後、120℃で30秒バークし、さらに、190℃で3分加熱して、離型層付き支持体3を作製した。

次に、以下の方法で作製した接着フィルムを、真空ラミネーターにセットした。そして、本装置にて、接着フィルムを離型層付き支持体3の離型層上に位置させ、真空下で離型層付き支持体3と接着フィルムとを接触させ、ローラにて、接着フィルムと離型層付き支持体3とを固定し、接着層（シート

状接着層)を有する接着性支持体3を作製した。

[0277] <接着フィルムの作製方法>

実施例41～54、57～60、比較例21～28の接着フィルム形成用組成物を、厚み75 μ mの離型ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、速度1m/分の速度でワイヤバーによって塗工し、140℃10分間乾燥することによって、フィルム厚100 μ mの接着フィルムを作製した。

実施例55、56の接着フィルム形成用組成物を、300℃5分間で熔融攪拌し、幅100 μ mのスリットから押し出すことで接着フィルム(押出成型シート)を作製した。

[0278] (接着フィルム形成用組成物の組成)

- ・A成分：表3に記載のA成分を、表3に示す質量部
- ・B成分：表3に記載のB成分を、表3に示す質量部
- ・Irganox 1010(BASF(株)製)：0.9質量部(実施例55および56のみ3.0質量部)
- ・Sumilizer TP-D(住友化学(株)製)：0.9質量部(実施例55および56のみ3.0質量部)
- ・溶剤：表3に記載の溶剤を、表3に示す質量部

[0279] 表3中に記載の化合物は、以下の通りである。

[A成分]

(a-1)～(a-10)、(Ra-1)～(Ra-6)：表1の(a-1)～(a-10)、(Ra-1)～(Ra-6)と同じ

(Ra-7)：ポリエチレングリコール(平均Mw=1000)(フッ素原子不含液体状化合物)

[B成分]

(b-1)、(b-2)、(b-6)：表1の(b-1)、(b-2)、(b-6)と同じ

(b-9)：ハイトレル7247(ポリエステル系エラストマー、5%熱質

量減少温度＝383℃、硬度（タイプAデュロメーター）＝90以上、東レデュポン社製）

（b-10）：プリマロイCP300（ポリエステル系エラストマー、5%熱質量減少温度＝399℃、硬度（タイプAデュロメーター）＝90以上、三菱化学社製）

[0280] ＜試験片の作製＞

接着性支持体3の接着層が形成された側の面と、直径100mmのSiウエハとを、真空下、190℃、0.11MPaの圧力で3分間圧着を行い、試験片を作製した。

[0281] ＜接着性＞

試験例1における接着性評価と同じ方法および基準で接着性を評価した。

＜剥離性＞

試験例1における剥離性評価と同じ方法および基準で剥離性を評価した。

＜除去性（溶解除去）＞

剥離性試験終了後の接着層付きSiウエハを、接着層を上にしてスピコーターにセットし、洗浄溶剤として下記表3に記載の溶剤を使用して、5分間噴霧した。更にスピン乾燥を行った。その後、外観を観察して残存する接着層の有無を目視でチェックし、以下の基準で評価した。

A：接着層の残存が認められない

B：接着層の残存が認められた

＜除去性（フィルム除去）＞

試験例1における除去性（フィルム除去）と同じ方法および基準で除去性（フィルム除去）を評価した。

[0282]

[表3]

	接着層形成用塗布液						評価				
	A成分		B成分		溶剤		接着性	剥離性		除去性	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部		通常	250℃加熱後	溶解除去	フィルム除去
実施例41	a-1	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例42	a-2	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例43	a-3	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例44	a-4	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例45	a-5	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例46	a-6	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例47	a-7	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例48	a-8	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例49	a-9	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例50	a-10	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例51	a-4	0.12	b-1	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例52	a-4	0.12	b-6	28.08	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例53	a-4	0.12	b-7	28.08	メシチレン	70	A	B	C	A	A
実施例54	a-4	0.12	b-8	28.08	メシチレン	70	A	B	C	A	A
実施例55	a-4	0.4	b-9	93.6	-	-	A	A	B	B	A
実施例56	a-4	0.4	b-10	93.6	-	-	A	A	B	B	A
実施例57	a-4	0.06	b-2	28.14	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例58	a-4	0.015	b-2	28.185	メシチレン	70	A	A	B	A	A
実施例59	a-4	0.3	b-2	27.9	メシチレン	70	A	A	A	A	A
実施例60	a-4	0.6	b-2	27.6	メシチレン	70	A	A	A	A	A
比較例21	-	0	b-2	28.2	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例22	Ra-1	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例23	Ra-2	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例24	Ra-3	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例25	Ra-4	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例26	Ra-5	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例27	Ra-6	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C
比較例28	Ra-7	0.12	b-2	28.08	メシチレン	70	A	D	D	A	C

[0283] 上記結果より、実施例は、接着性および剥離性が良好であった。更には、接着層の除去性が、良好であった。

一方、比較例は、剥離性が劣るものであった。

[0284] [試験例4]

<接着性支持体4の形成>

接着層形成用塗布液4を、直径100mm、厚さ525 μ mのSiウエハ上にスピンコーター塗布した後、110℃で1分ベークし、さらに190℃で4分ベークすることで接着層を有する接着性支持体4を作製した。

<接着層形成用塗布液の組成>

- ・ A成分：表4に記載のA成分を、表4に示す質量部
- ・ B成分：表4に記載のB成分を、表4に示す質量部
- ・ Irganox 1010 (BASF (株) 製)：0.9質量部
- ・ Sumilizer TP-D (住友化学 (株) 製)：0.9質量部

・メシチレン：30質量部

[0285] 表4中に記載の化合物は、以下の通りである。

[A成分]

(a-1)、(a-5)：表1の(a-1)、(a-5)と同じ

[B成分]

(b-1)～(b-6)：表1の(b-1)～(b-6)と同じ

(b-11)：セプトン4033（水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率＝30質量％、不飽和二重結含量＝0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度＝400℃以上400℃未満、硬度（タイプAデュロメーター）＝76、クラレ（株）製）

(b-12)：セプトン4044（水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率＝30質量％、不飽和二重結含量＝0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度＝400℃以上450℃未満、クラレ（株）製）

(b-13)：クレイトンG1650（水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率＝30質量％、不飽和二重結含量＝0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度＝400℃以上450℃未満、硬度（タイプAデュロメーター）＝70、クレイトン社製）

(b-14)：セプトン8104（水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率＝60質量％、不飽和二重結含量＝0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度＝350℃以上400℃未満、硬度（タイプAデュロメーター）＝98、クラレ（株）製）

(b-15)：クレイトンA1535（水添ポリスチレン系エラストマー、スチレン含有率＝58質量％、不飽和二重結含量＝0.5mmol/g未満、5%熱質量減少温度＝400℃以上450℃未満、硬度（タイプAデュロメーター）＝83、クレイトン社製）

[0286] <試験片の作製>

接着性支持体4の接着層が形成された側の面と、直径100mm、厚さ525μmの100mmSiウエハ（デバイスウエハ）のデバイス面とを、真

空下、190℃、0.11MPaの圧力で3分間圧着を行い、試験片を作製した。

[0287] <接着性>

試験例1における接着性評価と同じ方法および基準で接着性を評価した。

<剥離性>

試験例1における剥離性評価と同じ方法および基準で剥離性を評価した。

<除去性（溶解除去）>

試験例1における除去性（溶解除去）と同じ方法および基準で除去性溶解除去）を評価した。

<除去性（フィルム除去）>

試験例1における除去性（フィルム除去）と同じ方法および基準で除去性（フィルム除去）を評価した。

<平坦研磨性>

作製した試験片のデバイスウエハを、35μmの厚さになるまで研磨した。デバイスウエハの研磨面を目視で確認し、直径1mm以上の凹みの有無を確認した。

A：凹みが全く見られない

B：凹みわずかに発生するが、許容できる。

C：凹みが大量に発生し、許容できない。

<ウエハ反り>

作製した試験片のデバイスウエハを、35μmの厚さになるまで研磨した後、KLA-Tencor社製FLX-2320を用いて、昇温速度および冷却速度を10℃/分に設定し、室温から200℃まで加熱後、室温まで冷却し、Bow値を測定した。

A：Bow値が40μm以下

B：Bow値が40μmを超え80μm未満

C：Bow値が80μm以上

[0288]

[表4]

	接着層形成用塗布液				接着性	評価					平坦研磨性	ウエハ反り
	A成分		B成分			剥離性		除去性				
	種類	質量部	種類	質量部		通常	250℃加熱後	溶解除去	フィルム除去			
実施例61	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	A	A	A	A	A	A	B	
実施例62	a-4	0.12	b-2 b-11	14.04 14.04	A	A	A	A	A	A	A	
実施例63	a-1	0.12	b-2 b-12	14.04 14.04	A	A	A	A	A	A	A	
実施例64	a-4	0.12	b-2 b-13	14.04 14.04	A	A	A	A	A	A	A	
実施例65	a-1	0.12	b-14 b-11	14.04 14.04	A	A	A	A	A	A	A	
実施例66	a-4	0.12	b-15 b-11	14.04 14.04	A	A	B	A	A	A	A	
実施例67	a-1	0.12	b-2 b-11	12 26.9	A	B	B	A	A	A	A	
実施例68	a-1	0.12	b-2 b-11	26.9 12	A	A	A	A	A	B	B	
実施例69	a-1	0.12	b-2 b-11	25.27 2.81	A	A	A	A	A	A	B	
実施例70	a-1	0.12	b-2 b-11	8.42 19.66	A	A	B	A	A	A	A	
実施例71	a-1	0.12	b-2 b-3	14.04 14.04	A	A	B	A	A	A	A	
実施例72	a-4	0.12	b-14 b-4	14.04 14.04	A	A	A	A	A	A	A	
実施例73	a-1	0.12	b-15 b-5	14.04 14.04	A	A	B	A	A	A	A	
実施例74	a-4	0.12	b-2 b-6	14.04 14.04	A	A	A	A	A	B	B	
実施例75	a-1	0.12	b-1 b-11	14.04 14.04	A	B	B	A	A	B	A	
実施例76	a-4	0.12	b-1	28.08	A	B	B	A	A	B	B	
実施例77	a-1	0.12	b-2	28.08	A	B	A	A	A	B	C	

上記結果より、実施例は、接着性および剥離性が良好であった。更には、接着層の除去性および平坦研磨性が良好で、ウエハの反りが抑制されたものであった。

また、エラストマーとして、上述したエラストマーAと、エラストマーBとを併用した実施例は、平坦研磨性が特に良好であった。

[0289] [試験例5]

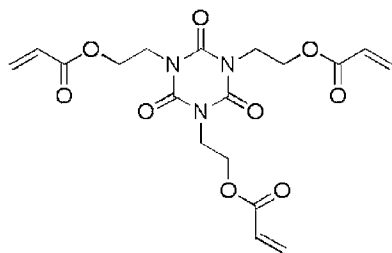
<接着性支持体5の形成>

接着層形成用塗布液5を、直径100mm、厚さ525 μ mのSiウエハ上にスピンコーター塗布した後、110℃で1分ベークし、さらに190℃で4分ベークすることで接着層を有する接着性支持体5を作製した。

<接着層形成用塗布液の組成>

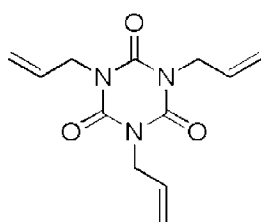
・A成分：表5に記載のA成分を、表5に示す質量部

[化24]



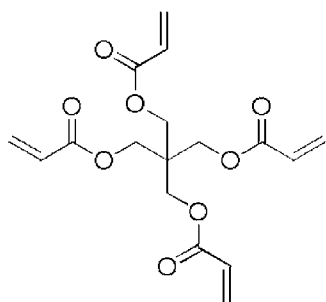
(c-4) トリアリルイソシアヌレート (東京化成工業社製、3官能アリル化合物)

[化25]



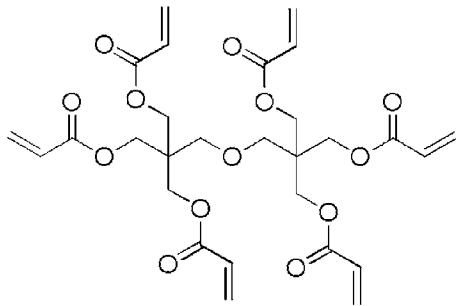
(c-5) NKエステル A-TMMT (新中村化学工業(株)製、4官能アクリレート)

[化26]



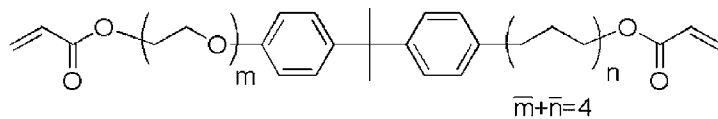
(c-6) NKエステルA-DPH (新中村化学工業(株)製、6官能アクリレート)

[化27]



(c-7) NKエステルA-BPE-4 (新中村化学工業(株)製、2官能
アクリレート)

[化28]



[0291] <試験片の作製>

接着性支持体5の接着層が形成された側の面と、直径100mm、厚さ525 μ mの100mmSiウエハ(デバイスウエハ)のデバイス面とを、真空下、190℃、0.11MPaの圧力で3分間圧着を行い、試験片を作製した。

[0292] <接着性>

試験例1における接着性評価と同じ方法および基準で接着性を評価した。

<剥離性>

試験例1における剥離性評価と同じ方法および基準で剥離性を評価した。

<除去性(溶解除去)>

試験例1における除去性(溶解除去)と同じ方法および基準で除去性(溶解除去)を評価した。

<除去性(フィルム除去)>

試験例1における除去性(フィルム除去)と同じ方法および基準で除去性(フィルム除去)を評価した。

<平坦研磨性>

試験例 4 における平坦研磨性と同じ方法および基準で平坦研磨性を評価した。

<ウエハ反り>

試験例 4 におけるウエハ反りと同じ方法および基準でウエハ反りを評価した。

[0293] [表5]

	接着層形成用塗布液						評価						
	A成分		B成分		C成分		接着性	剥離性		除去性		平坦研磨性	ウエハ反り
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部		通常	250℃加熱後	溶解除去	フィルム除去		
実施例78	a-4	0.12	b-2	25.27	c-1	2.81	A	B	B	A	A	A	B
実施例79	a-4	0.12	b-2	25.27	c-2	2.81	A	A	A	A	A	A	B
実施例80	a-4	0.12	b-2	25.27	c-3	2.81	A	A	A	A	A	A	A
実施例81	a-4	0.12	b-2	25.27	c-5	2.81	A	A	A	A	A	A	A
実施例82	a-4	0.12	b-2	25.27	c-6	2.81	A	A	A	A	A	A	A
実施例83	a-4	0.12	b-2	25.27	c-7	2.81	A	A	A	A	A	A	A
実施例84	a-4	0.12	b-16	25.27	c-1	2.81	A	B	B	A	A	A	B
実施例85	a-4	0.12	b-16	25.27	c-3	2.81	A	A	A	A	A	A	A
実施例86	a-4	0.12	b-16	25.27	c-4	2.81	A	A	A	A	A	A	A

上記結果より、実施例は、接着性および剥離性が良好であった。更には、接着層の除去性および平坦研磨性が良好で、ウエハの反りが抑制されたものであった。

[0294] [試験例 6]

<試験片の作製>

複数のバンプが設けられ、幅 500 μm 、深さ 100 μm のエッジトリミング処理を施した直径 12 インチシリコンウエハ（1 インチは、2.54 cm である）の表面に、実施例 61～86 で使用した接着層形成用塗布液を、ウエハボンディング装置（東京エレクトロン製、Synapse V）により 50 rpm で回転させながら、30 秒間の間に 15 mL 滴下した。回転数を 600 rpm まで上げて 30 秒間保持し、その後、シリコンウエハを回転させながらシリコンウエハ外周部およびシリコンウエハ裏面にメシチレンを 40 秒供給し、シリコンウエハ外周部およびシリコンウエハ裏面に付着した接着層形成用塗布液を洗浄した。ホットプレートを用いて、110℃で 3 分加熱し、さらに、190℃で 3 分加熱することで、シリコンウエハの表面に接着層を形成した。

ついで、接着層が形成された側の面に対し、もう 1 枚の 12 インチのシリ

コンウェハ（キャリア基材）を、ウェハボンディング装置（東京エレクトロン製、Synapse V）により真空下、 190°C 、 0.11MPa の圧力で3分間圧着を行って、積層体を得た。なお、このときの接着層の厚さは、 $40\mu\text{m}$ であった。

ついで、上記積層体の、先に用いたシリコンウェハ側を、バックグラインダーDFG8540（ディスコ製）を用いて $35\mu\text{m}$ の厚さまで研磨し、薄型化した積層体を得た。

上記積層体の、薄型化したシリコンウェハの直径は 299mm であった。

[0295] <薄型化後の端面処理>

薄型化した積層体を、キャリア基材を下面にして、ウェハボンディング装置（東京エレクトロン製、Synapse V）により 300rpm で回転させながら、シリコンウェハの端から 20mm の位置にメシチレンを10秒間の間に 15mL 滴下した。次いで、回転数を 1000rpm まで上げ、メシチレンを30秒間の間に 45mL 滴下した。その後、回転数を 1000rpm に保持したまま20秒間回転させて、シリコンウェハ表面を乾燥させた。

得られた積層体を、複数のバンプが設けられた直径12インチシリコンウェハに対し垂直な方向から光学顕微鏡で観察した結果、キャリア基材の基材面の直径よりも接着層の基材面の直径が $250\mu\text{m}$ 以上小さいことを確認できた。また、接着層のキャリア基材と接している側の膜面の直径が、デバイスウェハと接している側の膜面の直径よりも大きかった。

[0296] [試験例7]

接着層形成用塗布液6を、直径 100mm 、厚さ $525\mu\text{m}$ のSiウェハ上にスピncerコーター塗布した後、 110°C で1分ベークし、さらに 190°C で4分ベークすることで接着層を有する接着性支持体6を作製した。

また、接着層形成用塗布液7を、直径 100mm 、厚さ $525\mu\text{m}$ 、高さ $10\mu\text{m}$ のCu製バンプ付きのSiウェハ（デバイスウェハ）上にスピncerコーター塗布した後、 110°C で1分ベークし、さらに 190°C で4分ベークすることで接着層を有する接着性基材を作製した。

[0297] <接着層形成用塗布液 6、7 の組成>

- ・ A 成分：表 6 に記載の A 成分を、表 6 に示す質量部
- ・ B 成分：表 6 に記載の B 成分を、表 6 に示す質量部
- ・ D 成分（界面活性剤）：下記成分を、表 6 に示す質量部
 - (d-1) KP-112（信越化学社製）
 - (d-2) KP-323（信越化学社製）
 - (d-3) KP-326（信越化学社製）
 - (d-4) KP-341（信越化学社製）
- ・ Irganox 1010（BASF（株）製）：0.9 質量部
- ・ Sumilizer TP-D（住友化学（株）製）：0.9 質量部
- ・ メシチレン：30 質量部

[0298] <試験片の作製>

接着性支持体 6 の接着層が形成された側の面と、接着性基材の接着層が形成された面とを、真空下、190℃、0.11MPa の圧力で3分間圧着を行い、試験片を作製した。

[0299] <接着性>

試験例 1 における接着性評価と同じ方法および基準で接着性を評価した。

<埋め込み性>

試験片を C-SAM（超音波顕微鏡）を用いて、貼り合せ後の接着層（接着層同士の界面、接着層と基材の接合面、および接着層と基板との接合面を含む）におけるボイドの有無を確認した

A：ボイド発生なし。

B：直径 10 μm 以下の小さなボイドが 1 個以上 5 個以下確認できるが実害なし。

C：直径 10 μm 以下の小さなボイドが 5 個を超え 10 個未満確認できるが実害なし。

D：直径 10 μm を超えるボイドが 10 個以上発生して、実害あり。

<剥離性>

試験例 1 における剥離性評価と同じ方法および基準で剥離性を評価した。

<除去性（溶解除去）>

試験例 1 における除去性（溶解除去）と同じ方法および基準で除去性（溶解除去）を評価した。

<除去性（フィルム除去）>

試験例 1 における除去性（フィルム除去）と同じ方法および基準で除去性（フィルム除去）を評価した。

<平坦研磨性>

試験例 4 における平坦研磨性と同じ方法および基準で平坦研磨性を評価した。

[0300] [表6]

	接着層形成用塗布液6				接着層形成用塗布液7				評価						
	A成分		B成分		D成分もしくはA成分		B成分		接着性	埋め込み性	剥離性		除去性		平坦研磨性
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部			通常	250℃加熱後	溶解除去	フィルム除去	
実施例87	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	-	-	b-2	28	A	A	A	A	A	A	A
実施例88	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	d-1	0.06	b-2	28	A	A	A	A	A	A	A
実施例89	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	-	-	b-2 b-1	14 14	A	A	A	A	A	A	A
実施例90	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	d-2	0.06	b-2 b-1	14 14	A	A	A	A	A	A	A
実施例91	a-1	0.12	b-1	28.08	-	-	b-2 b-1	14 14	A	A	A	A	A	A	A
実施例92	a-1	0.12	b-2	28.08	d-3	0.06	b-2 b-1	14 14	A	A	A	A	A	A	A
実施例93	a-1	0.12	b-1	28.08	-	-	b-2	28	A	A	A	A	A	A	B
実施例94	a-1	0.12	b-2	28.08	d-4	0.06	b-2	28	A	A	A	A	A	A	B
実施例95	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	-	-	-	-	A	C	A	A	A	A	A
実施例96	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	B	A	A	A	A	A	A
実施例97	a-1	0.12	b-1	28.08	a-1	0.12	b-1	28.08	B	A	A	A	A	A	B
実施例98	-	-	b-2	28	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	A	A	B	B	A	A	A

[0301] 上記表に示すように、実施例は、接着性および剥離性が良好であった。更には、接着層の除去性および平坦研磨性が良好であった。

また、接着層が2層である実施例87～94、96～98は、接着層が1層である実施例95に比べて埋め込み性が良好であった。

[0302] [試験例8]

接着層形成用塗布液8を、直径100mm、厚さ525μmのSiウエハ上にスピncerコーター塗布した後、110℃で1分ベークし、さらに190℃

で4分ベークして第1の接着層を形成した。次に、第1の接着層の表面に、接着層形成用塗布液9をスピコート塗布した後、110℃で1分ベークし、さらに190℃で4分ベークすることで第2の接着層を形成し、接着性支持体9を作製した。

[0303] <接着層形成用塗布液の組成>

- ・ A成分：表7に記載のA成分を、表7に示す質量部
- ・ B成分：表7に記載のB成分を、表7に示す質量部
- ・ D成分：表7に記載のD成分を、表7に示す質量部
- ・ Irganox 1010 (BASF (株) 製)：0.9質量部
- ・ Sumilizer TP-D (住友化学 (株) 製)：0.9質量部
- ・ メシチレン：30質量部

[0304] <試験片の作製>

接着性支持体9の接着層が形成された側の面と、直径100mm、厚さ525μm、高さ10μmのCu製バンプ付きのSiウエハ（デバイスウエハ）のデバイス面とを、真空下、190℃、0.11MPaの圧力で3分間圧着を行い、試験片を作製した。

[0305] <接着性>

試験例1における接着性評価と同じ方法および基準で接着性を評価した。

<埋め込み性>

試験例7における埋め込み性評価と同じ方法および基準で埋め込み性を評価した。

<剥離性>

試験例1における剥離性評価と同じ方法および基準で剥離性を評価した。

<除去性（溶解除去）>

試験例1における除去性（溶解除去）と同じ方法および基準で除去性（溶解除去）を評価した。

<除去性（フィルム除去）>

試験例1における除去性（フィルム除去）と同じ方法および基準で除去性

(フィルム除去)を評価した。

<平坦研磨性>

試験例4における平坦研磨性と同じ方法および基準で平坦研磨性を評価した。

[0306] [表7]

	接着層形成用塗布液8				接着層形成用塗布液9				評価						
	A成分		B成分		D成分もしくは A成分		B成分		接着性	埋め込 み性	剥離性		除去性		平坦研磨性
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部			通常	250℃ 加熱後	溶解除 去	フィルム 除去	
実施例99	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	-	-	b-2	28	A	B	A	A	A	A	A
実施例100	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	d-1	0.06	b-2	28	A	B	A	A	A	A	A
実施例101	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	-	-	b-2 b-1	14 14	A	B	A	A	A	A	A
実施例102	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	d-2	0.06	b-2 b-1	14 14	A	B	A	A	A	A	A
実施例103	a-1	0.12	b-1	28.08	-	-	b-2 b-1	14 14	A	B	A	A	A	A	A
実施例104	a-1	0.12	b-2	28.08	d-3	0.06	b-2 b-1	14 14	A	B	A	A	A	A	A
実施例105	a-1	0.12	b-1	28.08	-	-	b-2	28	A	B	A	A	A	A	B
実施例106	a-1	0.12	b-2	28.08	d-4	0.06	b-2	28	A	B	A	A	A	A	B
実施例107	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	B	B	A	A	A	A	A
実施例108	a-1	0.12	b-1	28.08	a-1	0.12	b-1	28.08	B	B	A	A	A	A	B
実施例109	-	-	b-2	28	a-1	0.12	b-2 b-1	14.04 14.04	A	B	B	B	A	A	A

[0307] 上記表に示すように、実施例は、接着性および剥離性が良好であった。更には、接着層の除去性および平坦研磨性が良好であった。また、埋め込み性が良好であった。

符号の説明

[0308] 1 : 基材

2 : 支持体

3、3A、3B、11、11a～11d : 接着層

12 : 支持体

60 : デバイスウエハ

60a : 薄型デバイスウエハ

61 : シリコン基板

61a : 表面

61b : 、61b1 : 裏面

6 2 : デバイスチップ

6 3 : 構造体

1 0 0 : 接着性支持体

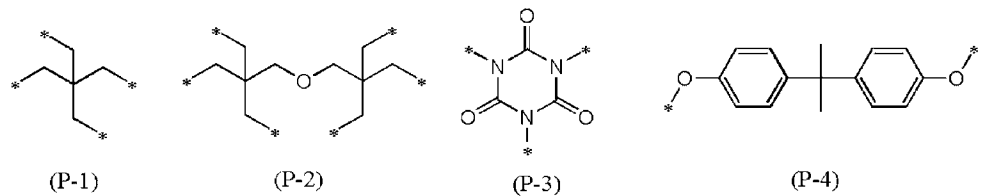
請求の範囲

- [請求項1] 25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、
エラストマーと、
を含有する仮止め接着剤。
- [請求項2] 前記親油基およびフッ素原子を含有する化合物の、25℃から、20℃/分で昇温した10%熱質量減少温度が、250℃以上である請求項1に記載の仮止め接着剤。
- [請求項3] 前記エラストマーの、25℃から、20℃/分で昇温した5%熱質量減少温度が、250℃以上である請求項1または2に記載の仮止め接着剤。
- [請求項4] 前記エラストマーは、スチレン由来の繰返し単位を含むエラストマーである請求項1～3のいずれか1項に記載の仮止め接着剤。
- [請求項5] 前記エラストマーは、水添物である請求項1～4のいずれか1項に記載の仮止め接着剤。
- [請求項6] 前記エラストマーは、ブロック共重合体である、請求項1～5のいずれか1項に記載の仮止め接着剤。
- [請求項7] 前記エラストマーは、片末端または両末端がスチレンのブロック共重合体である請求項1～6のいずれか1項に記載の仮止め接着剤。
- [請求項8] 前記エラストマーは、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に10質量%以上50質量%以下の割合で含有するエラストマーAと、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に50質量%を超えて95質量%以下の割合で含有するエラストマーBと、を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の仮止め接着剤。
- [請求項9] 前記エラストマーAと、前記エラストマーBとの質量比が、5：95～95：5である、請求項8に記載の仮止め接着剤。
- [請求項10] さらに、ラジカル重合性化合物を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の仮止め接着剤。

[請求項11] 前記ラジカル重合性化合物が、ラジカル重合性基を2個以上有する化合物である、請求項10に記載の仮止め接着剤。

[請求項12] 前記ラジカル重合性化合物が、下記(P-1)～(P-4)で表される部分構造の少なくとも一種を有する、請求項10または11に記載の仮止め接着剤；ただし、式中の*は連結手である。

[化1]



[請求項13] 前記ラジカル重合性化合物が、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、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、ジメチロールプロパンテトラ(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)アクリレートおよびテトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種である、請求項10～12のいずれか1項に記載の仮止め接着剤。

[請求項14] 前記仮止め接着剤は、半導体装置製造用の仮止め接着剤である請求項1～13のいずれか1項に記載の仮止め接着剤。

[請求項15] 25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む接着層を有する接着フィルム。

[請求項16] 前記接着層における前記親油基およびフッ素原子を含有する化合物の濃度が、前記接着層のいずれか一方の表面から、前記接着層の厚み方向に5%の範囲における領域と、厚み方向に5%を超えて50%の範囲における領域とで異なる、請求項15に記載の接着フィルム。

- [請求項17] 25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物、および、エラストマーを含む接着層と、支持体と、を有する接着性支持体。
- [請求項18] 前記接着層における前記親油基およびフッ素原子を含有する化合物の濃度は、前記支持体の反対側の表面から接着層の厚み方向に5%の範囲における領域が、前記支持体の反対側の表面から接着層の厚み方向に5%を超えて50%の範囲における領域よりも高くされている、請求項17に記載の接着性支持体。
- [請求項19] 基材と支持体との間に、少なくとも1層以上の接着層Aを有し、
前記接着層Aは、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む接着層A1を有する、積層体。
- [請求項20] 前記基材と前記支持体との間に、25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む前記接着層A1を有し、前記接着層A1が前記基材および前記支持体に接している、請求項19に記載の積層体。
- [請求項21] 前記接着層Aは、前記接着層A1を2層以上有する、請求項19に記載の積層体。
- [請求項22] 前記接着層Aは、前記接着層A1以外の接着層A2を更に有する、請求項19に記載の積層体。
- [請求項23] 前記接着層A1が、前記支持体および前記基材の少なくとも一方に接している、請求項21または22に記載の積層体。
- [請求項24] 前記支持体、前記接着層A1、前記接着層A2、及び前記基材をこの順に有する、請求項22に記載の積層体。
- [請求項25] 前記接着層Aが、前記接着層A2を有し、
前記接着層A2がエラストマーを含む、請求項22～24のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項26] 前記接着層Aの少なくとも1層は、スチレン由来の繰り返し単位を

含むエラストマーを含む、請求項 19～25 のいずれか 1 項に記載の積層体。

[請求項27] 前記エラストマーは、水添物である、請求項 26 に記載の積層体。

[請求項28] 前記エラストマーは、ブロック共重合体である、請求項 26 または 27 に記載の積層体。

[請求項29] 前記エラストマーは、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に 10 質量%以上 50 質量%以下の割合で含有するエラストマー A と、スチレン由来の繰返し単位を全繰返し単位中に 50 質量%を超えて 95 質量%以下の割合で含有するエラストマー B と、を含む、請求項 26～28 のいずれか 1 項に記載の積層体。

[請求項30] 前記基材が、デバイスウエハである請求項 19～29 のいずれか 1 項に記載の積層体。

[請求項31] 前記支持体と前記接着層 A との剥離強度 A と、前記接着層 A と前記基材との剥離強度 B が、以下の式 (1) および式 (2) を満たす請求項 19 に記載の積層体；

$$A < B \quad \dots \text{式 (1)}$$

$$B \leq 4 \text{ N/cm} \quad \dots \text{式 (2)}$$

但し、剥離強度 A は、基材を固定し、支持体の端部を 90° 方向に、50 mm/min の速度で引き上げた時に掛かる力を表し、剥離強度 B は、基材を固定し、接着層を 90° 方向に 50 mm/min の速度で引き上げた時に掛かる力を表す。

[請求項32] 前記基材から前記支持体を剥離する際に、前記接着層 A が前記基材と前記接着層 A との界面から剥離されて、前記基材の前記接着層 A との剥離面の面積の 50%以上の範囲において、親油基およびフッ素原子を含有する化合物の残渣が付着しているか、あるいは、前記接着層 A が前記支持体と前記接着層 A との界面から剥離されて、前記支持体の接着層 A の剥離面の面積の 50%以上の範囲において、親油基およびフッ素原子を含有する化合物の残渣が付着している、請求項 19 に

記載の積層体。

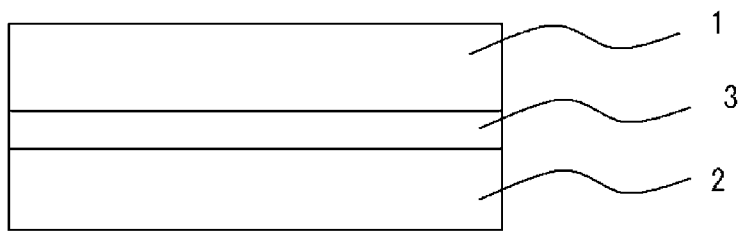
[請求項33] 前記接着層Aの膜面の面積が、前記支持体の基材面の面積よりも小さい、請求項19～32のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項34] 前記支持体の基材面の直径を $C\ \mu\text{m}$ 、前記基材の基材面の直径を $D\ \mu\text{m}$ 、前記接着層Aの膜面の直径を $T\ \mu\text{m}$ としたとき、 $C - 200 \geq T \geq D$ を満たす、請求項19～33のいずれか1項に記載の積層体。

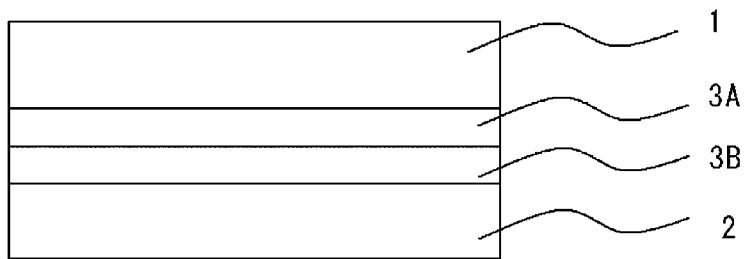
[請求項35] 前記支持体の基材面の直径を $C\ \mu\text{m}$ 、前記基材の基材面の直径を $D\ \mu\text{m}$ 、前記接着層Aの前記支持体と接している側の膜面の直径を $T_c\ \mu\text{m}$ 、前記接着層Aの前記基材と接している側の膜面の直径を $T_d\ \mu\text{m}$ としたとき、 $C - 200 \geq T_c > T_d \geq D$ を満たす、請求項19～34のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項36] 25℃で液体状であって、親油基およびフッ素原子を含有する化合物と、エラストマーとを含む仮止め接着剤Aと、
熱可塑性樹脂を含む仮止め接着剤Bと、
を含むキット。

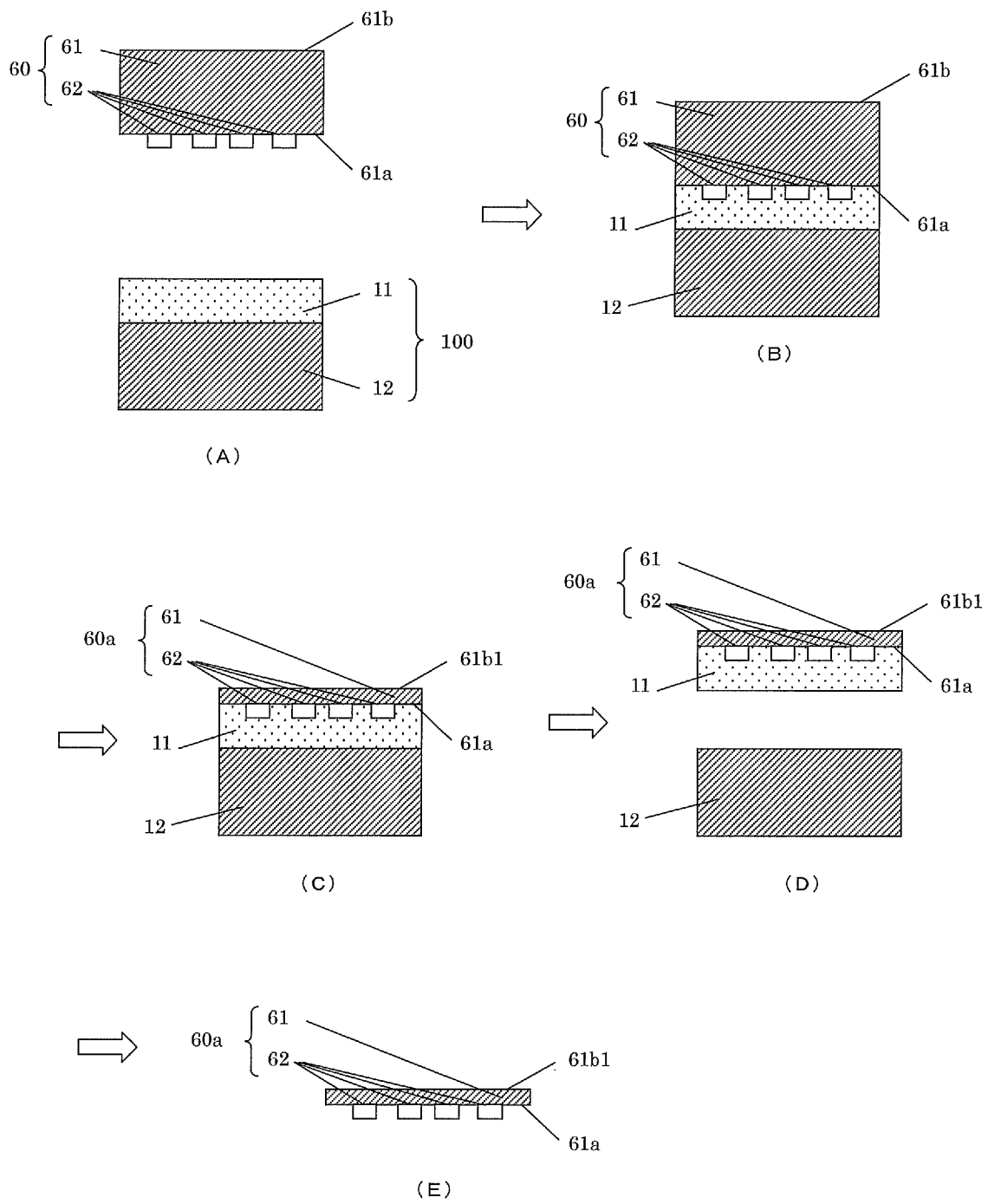
[図1]



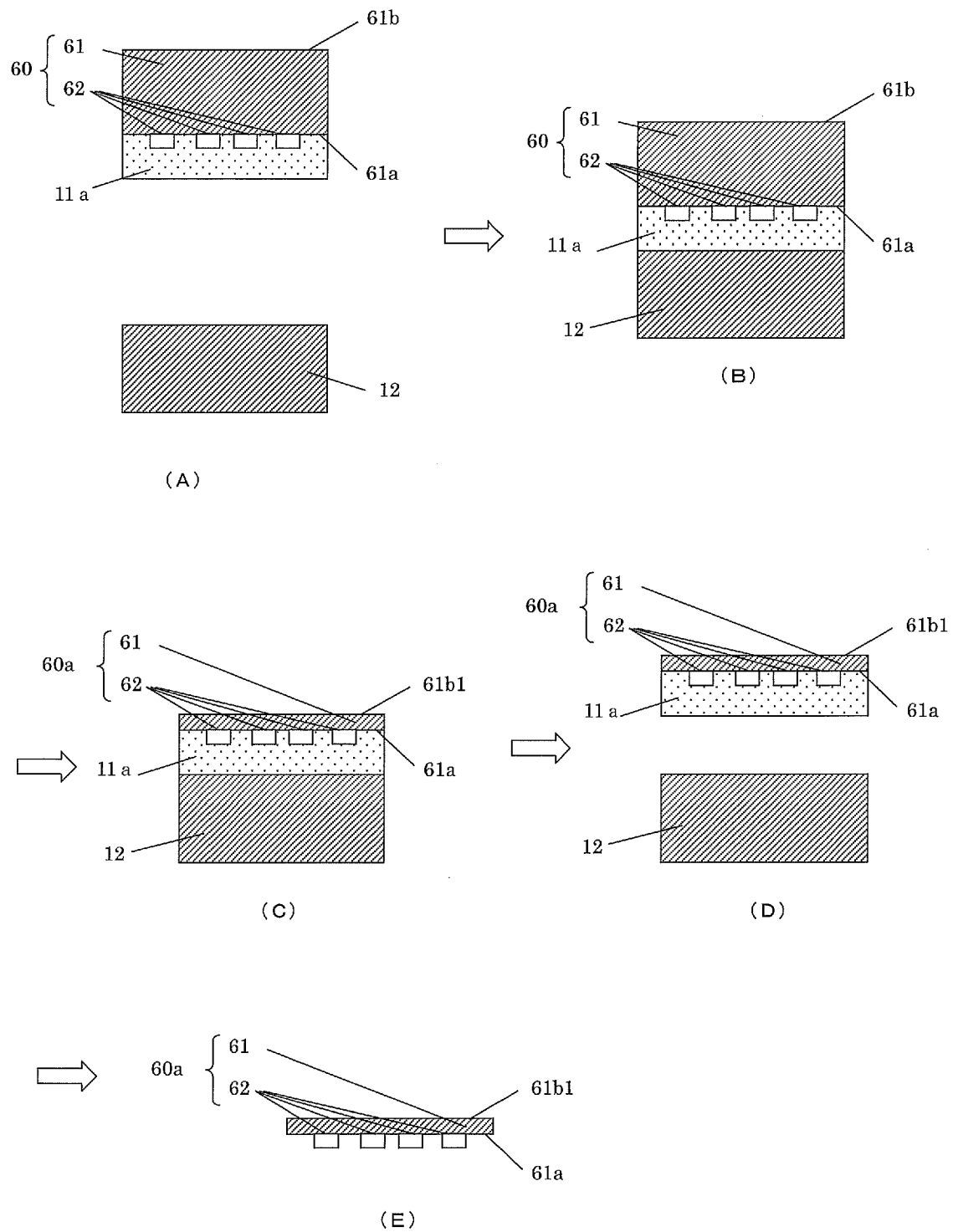
[図2]



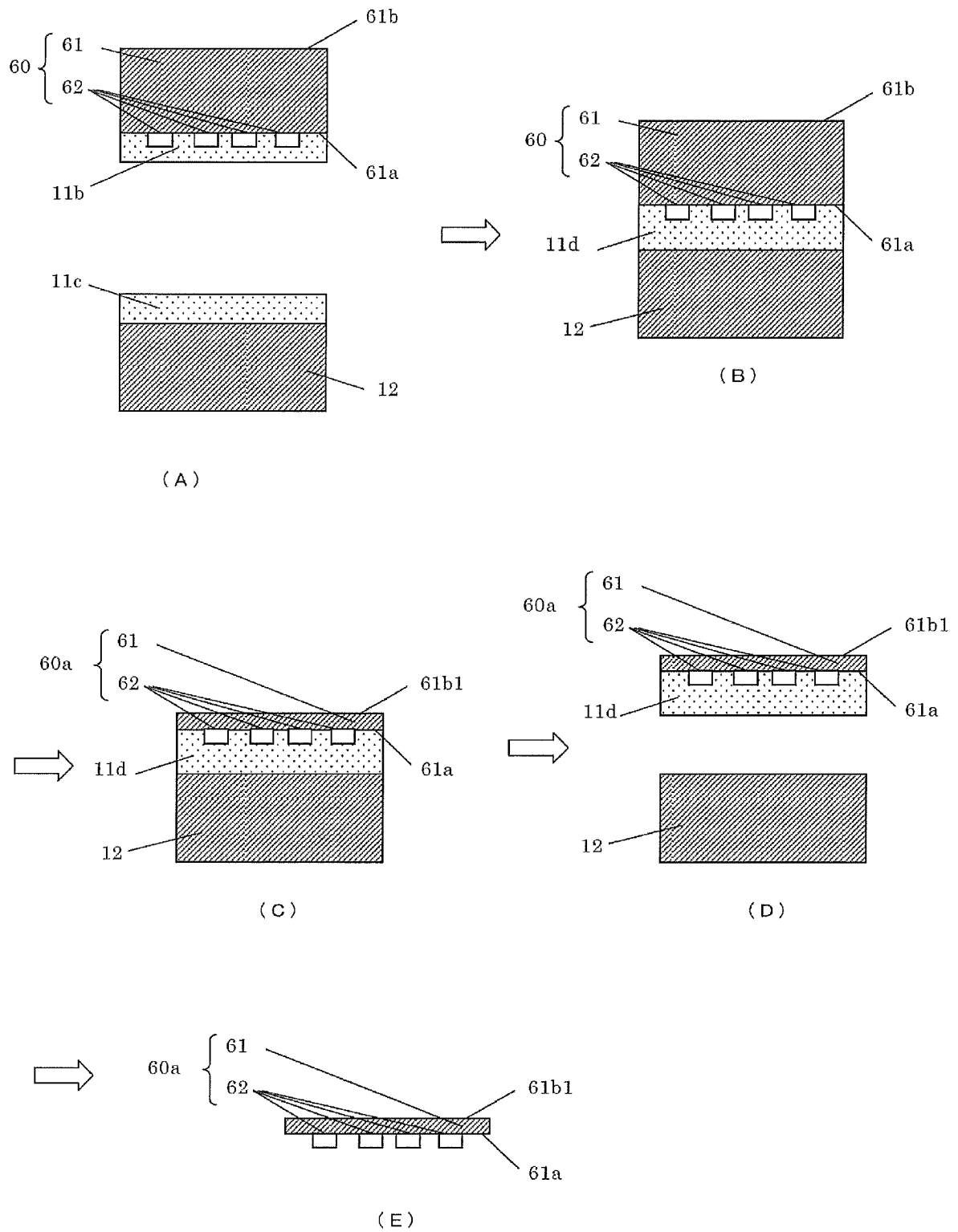
[図3]



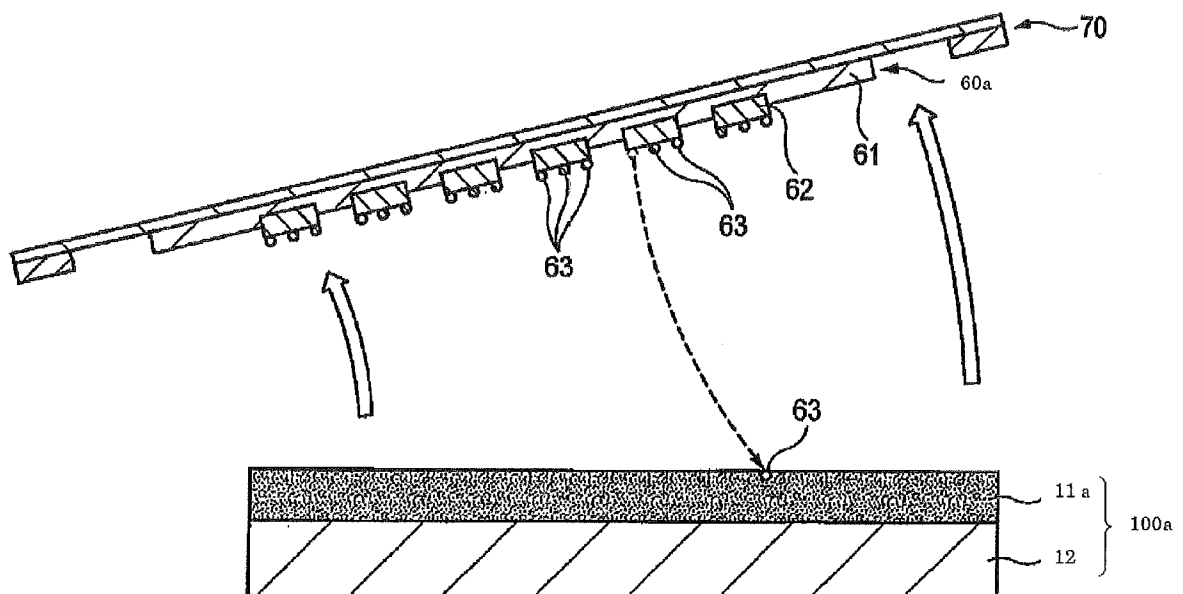
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J201/00(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J153/02(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)

C09J, B32B, H01L21/304, H01L21/67-21/683, H01L21/301, H01L21/78

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.
X	EP 2738797 A2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 June 2014 (04.06.2014), claims; paragraphs [0001] to [0007], [0011], [0014], [0020] to [0021], [0025] to [0029], [0035] to [0036]; examples	1-9, 14-19, 21-23, 25-30, 32, 36
Y		1-30, 32-36
A	& JP 2014-131004 A & US 2014/0154868 A1 & KR 10-2014-0070359 A & TW 201435034 A	31
Y	JP 2013-084950 A (JSR Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims 1, 5; paragraphs [0001], [0009], [0011], [0014], [0020], [0024], [0030] to [0047], [0070] to [0074]; fig. 3(b) to 3(c) (Family: none)	1-30, 32-36 31
A		

☒ 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 July 2015 (10.07.15)

Date of mailing of the international search report
21 July 2015 (21.07.15)

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/JP2015/066594

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 2013-211505 A (Fujifilm Corp.), 10 October 2013 (10.10.2013), paragraphs [0005] to [0010], [0169] to [0220], [0271] to [0274] & US 2014/0322893 A1 & WO 2013/129704 A1 & TW 201347012 A & KR 10-2014-0112562 A	10-13
Y	JP 2014-096422 A (Fujifilm Corp.), 22 May 2014 (22.05.2014), paragraphs [0001], [0006], [0008], [0011], [0021] to [0028], [0039] to [0040]; fig. 3, 5 to 6, 17 to 20 (Family: none)	33-35

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J201/00(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i,
C09J153/02(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. C09J, B32B, H01L21/304, H01L21/67-21/683, H01L21/301, H01L21/78

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
X	EP 2738797 A2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 2014.06.04, 特許請求の範囲、[0001]－[0007]、[0011]、[0014]、 [0020]－[0021]、[0025]－[0029]、 [0035]－[0036]、実施例	1-9, 14-19, 21-23, 25-30, 32, 36
Y	& JP 2014-131004 A & US 2014/0154868 A1 & KR 10-2014-0070359 A	1-30, 32-36
A	& TW 201435034 A	31

☒ 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 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 7 . 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）

富永 久子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 6 3 5

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 2013-084950 A (J S R株式会社) 2013.05.09, 請求項1、5、 [0001]、[0009]、[0011]、[0014]、[0020]、 [0024]、[0030]－[0047]、[0070]－[0074]、	1-30, 32-36
A	図3 (b)－図3 (c) (ファミリーなし)	31
Y	JP 2013-211505 A (富士フイルム株式会社) 2013.10.10, [0005] －[0010]、[0169]－[0220]、[0271]－[0274] & US 2014/0322893 A1 & WO 2013/129704 A1 & TW 201347012 A & KR 10-2014-0112562 A	10-13
Y	JP 2014-096422 A (富士フイルム株式会社) 2014.05.22, [0001]、 [0006]、[0008]、[0011]、[0021]－[0028]、 [0039]－[0040]、図3、5－6、17－20 (ファミリーなし)	33-35