

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 29 日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/163201 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 30/08 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08F 290/02 (2006.01) C09J 183/07 (2006.01)
C08F 290/08 (2006.01) H01L 21/683 (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061531
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 15 日(15.04.2015)
- (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 2014-089771 2014 年 4 月 24 日(24.04.2014) JP
特願 2014-089772 2014 年 4 月 24 日(24.04.2014) JP
特願 2015-079959 2015 年 4 月 9 日(09.04.2015) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 小川 毅(OGAWA, Tsuyoshi); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 佐藤公法(SATO, Kiminori); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 小林 晃(KOBAY-

ASHI, Akira); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

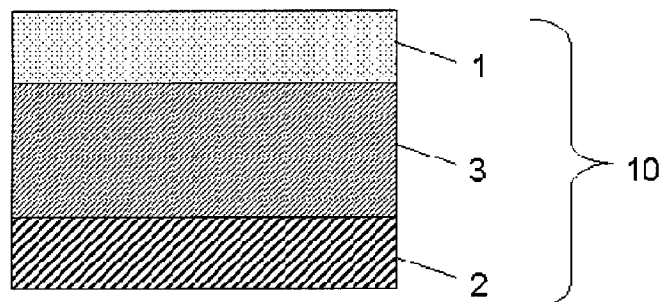
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

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

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, TEMPORARY ADHESIVE MATERIAL, AND METHOD FOR TEMPORARILY BONDING MEMBER USING SAME AND SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、仮接着材およびこれらを用いた部材と基材の仮接着方法



(57) Abstract: This first curable composition has fluid properties and includes a photopolymerizable-group-containing silicone compound (A), a photopolymerization initiator, a photoacid generator, and at least one type of metal compound selected from the group consisting of a metal carbonate, a metal hydroxide, and a metal oxide. The cured composition can easily temporarily bond a member and a substrate without entrainment of bubbles in a temporary bond surface, and gives a temporary adhesive material that can easily be peeled even after undergoing various processes.

(57) 要約: 本発明の第一の硬化性組成物は、光重合性基含有シリコン化合物 (A) と、光重合開始剤と、光酸発生剤と、金属炭酸塩、金属水酸化物および金属酸化物からなる群から選ばれる 1 種以上の金属化合物とを少なくとも含み、流動性を有する。該硬化性組成物は、仮接着面に気泡をかみこむことなく部材と基材とを容易に仮接着でき、種々の加工プロセスを経た後であっても容易に剥離することができる仮接着材を与える。



WO 2015/163201 A1

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：

硬化性組成物、仮接着材およびこれらを用いた部材と基材の仮接着方法 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、仮接着材およびこれらを用いた部材と基材の仮接着方法に関する。

背景技術

[0002] 光学レンズや光学部品、光学デバイス、プリズム、半導体実装部品等の加工においては、仮接着材で加工対象物（被加工品）を支持体等に仮接着し、該加工対象物に切断、研磨、研削、孔開け等の所要の加工を施した後に、該加工対象物を剥離する工程を含む加工方法が多用されている。この加工方法では、従来、ホットメルト接着剤や両面テープが仮接着材として使用されており、加工対象物に加工を施した後に、有機溶剤中で該仮接着材を溶解除去し、被加工品を支持体等から剥離する。

[0003] ホットメルト系接着材を用いる場合には、接着時に100℃以上の熱をかけなければ貼ることができず、使用できる部材に制約があった。また、剥離時に有機溶剤を使用する必要があり、アルカリ溶液やハロゲン系有機溶剤の洗浄処理工程が煩雑である他、作業環境的にも課題となっていた。

[0004] 両面テープを用いる場合には、柔軟性がある反面、接着強度が弱いため加工時にチッピング性が劣ったり、100℃以上の熱をかけないと剥離できなかったりするという課題があった。

[0005] また、加工の種類によっては、加工対象物に高温での加工処理が施されることがある。その高温加工に耐え、かつ、良好な接着性と剥離性を有する仮接着材が望まれている。

[0006] 一方、加工対象物の剥離方法として、レーザー等を用いて仮接着材を分解させて剥離させる方法（特許文献1）や、支持体に貫通穴を開けておき、溶剤を該貫通穴に注いで仮接着材を溶解させる方法（特許文献2）などが知ら

れている。

- [0007] また、仮接着材として、粘着剤成分と、酸発生剤と、アルカリ金属炭酸塩などを含む粘着剤組成物からなる粘着層を有する半導体加工用粘着テープを用いる方法が知られている（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献１：特開２００４－６４０４０号公報
特許文献２：特開２００８－３４６２３号公報
特許文献３：特開２０１２－１０７１９４号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 特許文献１の方法においては、特殊なレーザー光源を有する剥離装置が必要であり、特許文献２の方法においては、溶剤を仮接着材に接触させるために、貫通穴を有する支持体を用いる必要がある。また、特許文献３の方法においては、粘着剤組成物を介してウエハと支持体とを仮接着する際に、ウエハの回路形成面の凹凸に気泡が混入することがないように、ウエハと半導体加工用テープとを均一に接触させながら貼り付ける必要がある。この貼り付け作業には時間を要することがある。ウエハの回路形成面の凹凸に気泡が混入したり、ウエハの加工までに時間が空くと、後の加工、剥離工程において、所望のウエハ加工や剥離が難しくなることがあるため、短時間で容易に接着する方法が望まれている。
- [0010] 上述のように、加工対象物の剥離方法として種々の方法が知られているが、より簡便に加工対象物を剥離する方法が望まれている。
- [0011] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、凹凸の面においても仮接着面に気泡をかみこむことなく加工対象となる「部材」と「基材」とを容易に仮接着することができ、加工後の部材を基材から容易に剥離することができる「仮接着材」を与える硬化性組成物、およびその硬化性組成物から得

られる仮接着材、およびその仮接着材を用いる部材と基材の仮接着方法を提供することを目的とする。また、特に半導体ウエハの加工プロセスにおけるウエハと支持体の仮接着に好適に用いることができるウエハ加工用仮接着材、およびウエハと支持体の仮接着方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、光重合性基含有シリコン化合物（A）と、400nm以上の波長領域の光を吸収する光重合開始剤と、400nm未満の波長領域の光を吸収する光酸発生剤と、金属炭酸塩、金属水酸化物および金属酸化物からなる群から選ばれる1種以上の金属化合物とを少なくとも含み、流動性を有する、第一の硬化性組成物を用いることで、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち、本発明は以下の発明1～16を含む。

[0014] [発明1]

光重合性基含有シリコン化合物（A）と、400nm以上の波長領域の光を吸収する光重合開始剤と、400nm未満の波長領域の光を吸収する光酸発生剤と、金属炭酸塩、金属水酸化物および金属酸化物からなる群から選ばれる1種以上の金属化合物とを少なくとも含み、流動性を有する、第一の硬化性組成物。

[0015] [発明2]

光重合性基含有シリコン化合物（A）が、アクリロイル基もしくはメタクリロイル基を有する籠型シルセスキオキサン化合物、または、一般式（3）で表されるアルコキシシラン化合物を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物である、発明1に記載の第一の硬化性組成物。

[化1]



(式中、 R^2 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基であり、 R^3 はメチル基またはエチル基であり、 v は1～3の整数である。 R^2 と R^3 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。)

[0016] [発明3]

発明1または2に記載の第一の硬化性組成物の硬化膜からなる第一仮接着材層を少なくとも備える、仮接着材。

[0017] [発明4]

さらに、光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物(B)の加水分解縮合物を少なくとも含む第二の硬化性組成物の膜からなる第二仮接着材層を備える、発明3に記載の仮接着材。

[0018] [発明5]

光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物(B)の加水分解縮合物が、一般式(5)で表されるアルコキシシラン化合物を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物である、発明4に記載の仮接着材。

[化2]



(式中、 R^6 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基であり、 R^7 はメチル基またはエチル基であり、 s は1～3の整数である。 R^6 と R^7 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。)

[0019] [発明6]

第二の硬化性組成物が、光重合開始剤をさらに含む、発明4または5に記載の仮接着材。

[0020] [発明7]

発明3乃至6の何れか一に記載の仮接着材を介して部材と基材とを仮接着

してなる、構造体。

[0021] [発明 8]

以下の第 1 乃至第 4 工程を含む、部材と基材の仮接着方法。

第 1 工程： 発明 1 または 2 に記載の第一の硬化性組成物の層を少なくとも含む硬化処理前の仮接着材を介して部材と基材とを積層する工程、

第 2 工程： 硬化処理前の仮接着材層に波長 400 nm 以上の光を照射して、硬化させて、部材と基材とを仮接着してなる構造体を得る工程、

第 3 工程： 構造体の部材を加工する工程、

第 4 工程： 加工後の構造体における硬化処理後の仮接着材に波長 400 nm 未満の光を照射して、該構造体から部材を剥離する工程。

[0022] [発明 9]

硬化処理前の仮接着材層が、基材と第一の硬化性組成物の層とに接する第二仮接着材層を備え、該第二仮接着材層は、光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物（B）の加水分解縮合物を少なくとも含む第二の硬化性組成物の膜である、発明 8 に記載の方法。

[0023] [発明 10]

光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物（B）の加水分解縮合物が、一般式（5）で表されるアルコキシシラン化合物を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物を少なくとも含む、発明 9 に記載の方法。

[化3]



（式中、 R^6 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を含む有機基であり、 R^7 はメチル基またはエチル基であり、 s は 1～3 の整数である。 R^6 と R^7 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。）

[0024] [発明 11]

剥離した基材から硬化処理後の仮接着材の残渣を除去し、除去後の基材を再利用する、発明 8 乃至 10 の何れかーに記載の方法。

[0025] [発明 1 2]

表面に回路形成面を有し、加工すべき裏面を有するウエハを支持体に仮接着するために、前記ウエハの表面と前記支持体の間に介在させるウエハ加工用仮接着材であって、該ウエハ加工用仮接着材が、発明 3 乃至 6 の何れかーに記載の仮接着材である、ウエハ加工用仮接着材。

[0026] [発明 1 3]

表面に回路形成面を有し、加工すべき裏面を有するウエハの表面と支持体の仮接着方法であり、以下の工程 (a) ~ (d) を少なくとも含む、ウエハと支持体の仮接着方法。

工程 (a) : 発明 1 または 2 に記載の第一の硬化性組成物の層を少なくとも含む硬化処理前のウエハ加工用仮接着材を介して、ウエハの表面と支持体とを積層する工程、

工程 (b) : 硬化処理前のウエハ加工用仮接着材層に波長 400 nm 以上の光を照射して、硬化させて、ウエハの表面と支持体とを仮接着してなるウエハ加工用構造体を得る工程、

工程 (c) : ウエハ加工用構造体のウエハの裏面を加工する工程、

工程 (d) : 加工後のウエハ加工用構造体における硬化処理後のウエハ加工用仮接着材に波長 400 nm 未満の光を照射して、該ウエハ加工用構造体からウエハを剥離する工程。

[0027] [発明 1 4]

硬化処理前のウエハ加工用仮接着材が、支持体と第一の硬化性組成物の層とに接する第二仮接着材層を備え、該第二仮接着材層は、光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物 (B) の加水分解縮合物を少なくとも含む第二の硬化性組成物の膜である、発明 1 3 に記載の方法。

[0028] [発明 1 5]

光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物 (B) の加水分解縮

合物が、一般式（５）で表されるアルコキシシラン化合物を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物を少なくとも含む、発明１４に記載の方法。

[化４]



（式中、 R^6 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基を含む有機基であり、 R^7 はメチル基またはエチル基であり、 s は１～３の整数である。式中の R^6 と R^7 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。）

[0029] [発明１６]

剥離した支持体から硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣を除去し、除去後の支持体を再利用する、発明１３乃至１５の何れかーに記載の方法。

[0030] 本明細書において、「流動性を有する」とは、外部から加わる物理的な作用によって、その形状が変形する性質を意味し、具体的には、標準状態（２５℃、１気圧）で１０，０００，０００ｍＰａ・ｓ以下の粘度を有することを指す。

発明の効果

[0031] 本発明によれば、凹凸の面においても仮接着面に気泡をかみこむことなく加工対象となる部材と基材とを容易に仮接着することができ、加工後の部材を基材から容易に剥離することができる仮接着材を与える硬化性組成物、およびその硬化性組成物から得られる仮接着材、およびその仮接着材を用いる部材と基材の仮接着方法を提供することができる。また、特に半導体ウエハの加工プロセスにおけるウエハと支持体の仮接着に好適に用いることができるウエハ加工用仮接着材、およびウエハと支持体の仮接着方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図１]本発明の構造体の一例を示す断面図である。

[図2]本発明の構造体の一例を示す断面図である。

[図3]本発明の部材と基材の仮接着方法の一例を示す断面図である。

[図4]本発明の部材と基材の仮接着方法の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0033] 本発明についてさらに詳しく説明するが、本発明は以下に示す実施の形態および実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。

[0034] 図1に示すように、本発明の一実施形態に係る構造体10は、部材1と、部材1を支持するための基材2と、これら部材1と基材2との間に介在する仮接着材3を備える。この仮接着材3は第一仮接着材層3aを少なくとも備える。この第一仮接着材層3aは、本発明の第一の硬化性組成物の層を硬化させることで得られる。この仮接着材3は、さらに第二仮接着材層3bを備えてもよい（図2参照）。この仮接着材3が第二仮接着材層3bを備える場合、第一仮接着材層3aは部材1と第二仮接着材層3bとに接し、第二仮接着材層3bは第一仮接着材層3aと基材2とに接する。

[0035] 本発明の部材と基材の仮接着方法の一実施形態において、図3の（1）に示すように、第一の硬化性組成物の層3a'を介して部材1と基材2とを積層して積層体20とする。図3の（2）に示すように、この積層体20における第一の硬化性組成物の層3a'に波長400nm以上の光を照射して、第一の硬化性組成物の層3a'を硬化させて第一仮接着材層3aとし、第一仮接着材層3aを介して部材1と基材2とを仮接着する。この仮接着体（構造体10）の部材1に種々の加工を施す。加工後、図3の（3）に示すように、少なくとも第一仮接着材層3aに400nm未満の光を照射して構造体10から部材1を剥離する。

[0036] 本発明の部材と基材の仮接着方法の一実施形態において、図4の（1）に示すように、第一の硬化性組成物の層3a'が部材1と第二仮接着材層3bとに接し、第二仮接着材層3bが第一の硬化性組成物の層3a'と基材2とに接するように、第一の硬化性組成物の層3a'と第二仮接着材層3bを介して部材1と基材2とを積層する。図4の（2）に示すように、この積層体

20における第一の硬化性組成物の層3a'に少なくとも波長400nm以上の光を照射して第一の硬化性組成物の層3a'を硬化させて第一仮接着材層3aとし、第一仮接着材層3aと第二仮接着材層3bとを介して部材1と基材2とを仮接着する。このとき、波長400nm以上の光照射は、第二仮接着材層3bにも施してもよい。この仮接着体（構造体10）の部材1に種々の加工を施す。加工後、図4の（3）に示すように、少なくとも第一仮接着材層3aに400nm未満の光を照射して構造体10から部材1を剥離する。

[0037] 1. 第一の硬化性組成物

本発明の第一の硬化性組成物は、光重合性基含有シリコン化合物（A）と、400nm以上の波長領域の光を吸収する光重合開始剤と、400nm未満の波長領域の光を吸収する光酸発生剤と、金属炭酸塩、金属水酸化物および金属酸化物からなる群から選ばれる1種以上の金属化合物とを少なくとも含む。

[0038] 本発明の第一の硬化性組成物の組成は、光重合性基含有シリコン化合物（A）に対して、光重合開始剤が0.01～10質量%、光酸発生剤が10～100質量%、金属炭酸塩、金属水酸化物および金属酸化物からなる群から選ばれる1種以上の金属化合物が10～100質量%であることが好ましい。

[0039] [光重合性基含有シリコン化合物（A）]

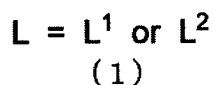
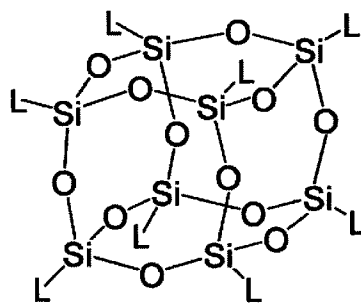
光重合性基含有シリコン化合物（A）（以下、単に「シリコン化合物（A）」と称することがある。）は、光重合性基を有するシリコン化合物である。この光重合性基とは、光の照射によりシリコン化合物（A）同士またはその他の光重合性基を有する化合物と重合することが可能である官能基を意味する。このような光重合性基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられるがこれらに限定されない。

[0040] シリコン化合物（A）は、流動性を有していてもよく、流動性を有することが好ましい。

[0041] シリコン化合物（A）は、部材の材質や仮接着時における部材加工の温度条件に応じて、熱重量分析における5%重量減少温度（ T_{d5} ）が250℃以上を示すものであってもよく、280℃以上を示すものが好ましい。

[0042] シリコン化合物（A）の具体例として、アクリロイル基もしくはメタクリロイル基を有する籠型シルセスキオキサン化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。この籠型シルセスキオキサン化合物としては、具体的には、下記一般式（1）で表される籠型シルセスキオキサン化合物（以下、「籠型シルセスキオキサン化合物（1）」と称することがある。）が挙げられる。この籠型シルセスキオキサン化合物（1）は流動性を有するため、好適に用いることができる。

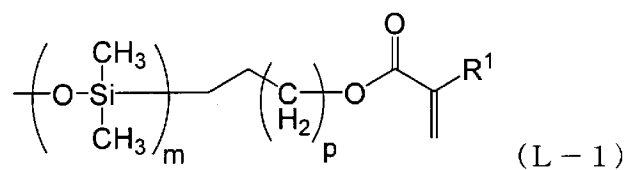
[化5]



一般式（1）中、L基は L^1 基または L^2 基を表し、 L^1 基の数は1～8個であり、 L^1 基と L^2 基の総和は8である。 L^1 基はアクリロイル基またはメタクリロイル基を含む1価の有機基を表す。 L^2 基は光重合開始剤に対して不活性な基を表す。 L^1 基、 L^2 基が複数存在する場合には、各々独立して異なってもよい。

[0043] L^1 基としては、下記式（ $L-1$ ）で表される有機基を例示することができるが、これに限定されない。

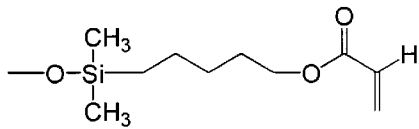
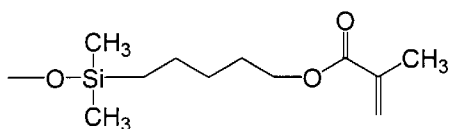
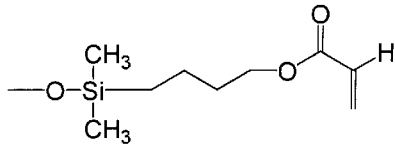
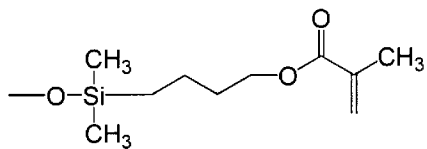
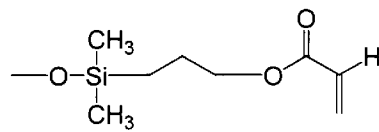
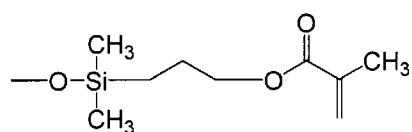
[化6]



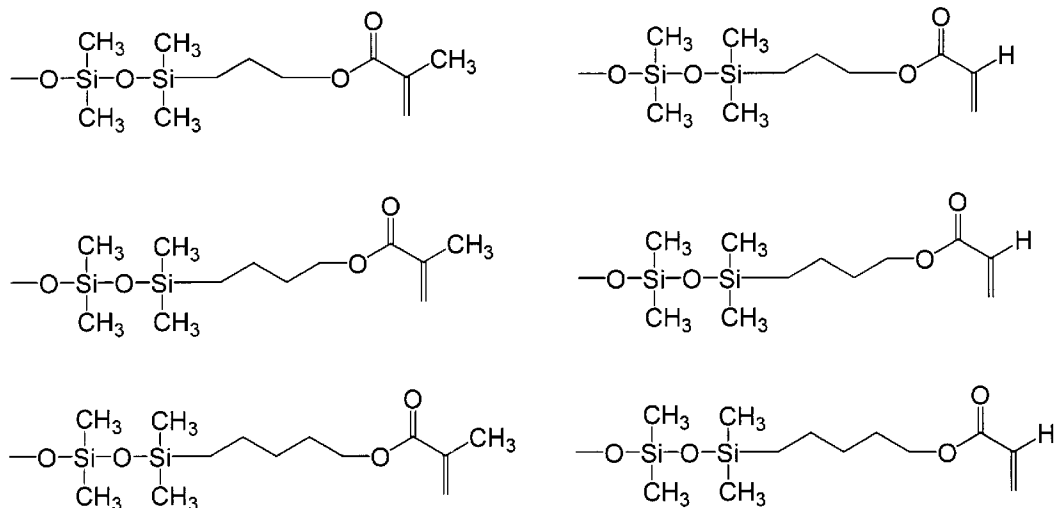
上記式 (L-1) において、m は 1～2 の整数を表し、p は 1～3 の整数を表す。R¹ は水素原子またはメチル基を表す。

[0044] 上記式 (L-1) で表される有機基は、具体的には以下の有機基を例示することができる。

[化7]

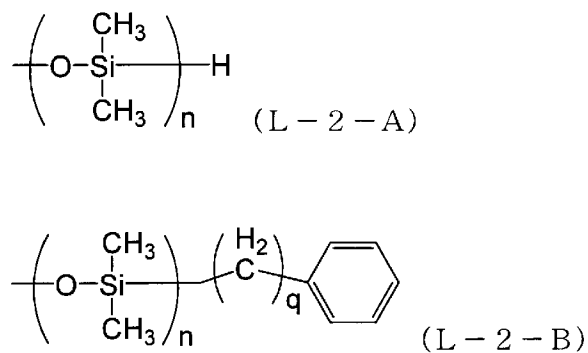


[化8]



[0045] L²基としては、下記式（L-2-A）または式（L-2-B）で表される有機基を例示することができるが、これらに限定されない。

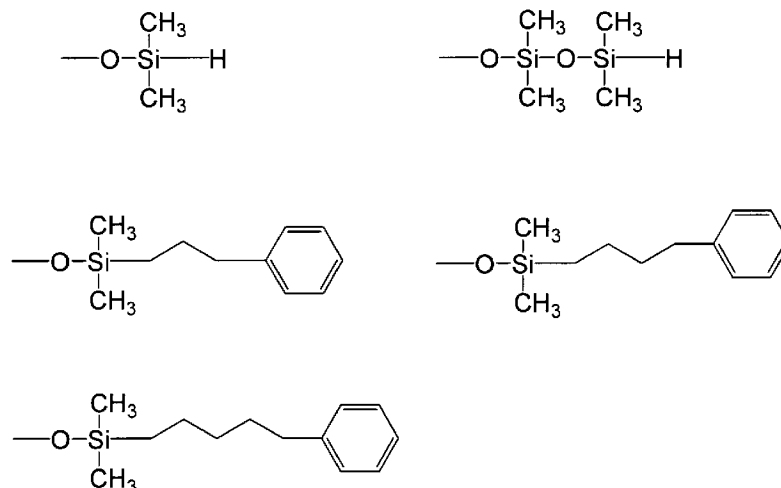
[化9]



上記式（L-2-A）、（L-2-B）中、 n は1～2の整数を表し、 q は2～5の整数を表す。

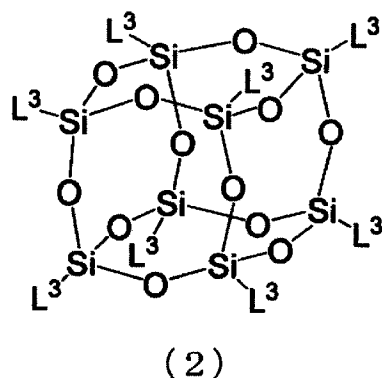
[0046] 上記式（L-2-A）または式（L-2-B）で表される有機基は、具体的には以下の有機基を例示することができる。

[化10]



[0047] 籠型シルセスキオキサン化合物（１）は単独で用いてもよく、Ｌ基が異なるものを併用してもよい。また、これらの籠型シルセスキオキサン化合物（１）に加えて、下記式（２）で表される籠型シルセスキオキサン化合物（以下、「籠型シルセスキオキサン化合物（２）」と称することがある。）などの有機ケイ素化合物を用いてもよい。

[化11]



上記式（２）中、L³基はL²基と同義である。式中の８個のL³基は同じまたは異なる種類であってもよい。

[0048] さらに、シリコン化合物（Ａ）の具体例として、一般式（３）で表されるアルコキシシラン化合物（以下、「アルコキシシラン化合物（３）」と称することがある。）を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物（以下、「加水分解縮合物（３）」と称することがある。）が

挙げられる。

[化12]



一般式(3)中、 R^2 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基を表し、 R^3 はメチル基またはエチル基であり、 v は1～3の整数であり、 R^2 と R^3 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。

[0049] アクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基は、具体的にはメタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0050] アルコキシシラン化合物(3)は、1種類を用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：

3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート、3-(トリエトキシシリル)プロピルアクリレート、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン化合物、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(メタクリロキシメチル)メチルジエトキシシラン、(メタクリロキシメチル)メチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン化合物；

メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン化合物。

[0051] 中でも、トリアルコキシシラン化合物が好ましく、具体的には、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートが特に好ましい。

[0052] アルコキシシラン化合物（３）を含む組成物は、一般式（４）で表されるアルコキシシラン化合物（以下、「アルコキシシラン化合物（４）」と称することがある。）を含んでいてもよい。この場合、アルコキシシラン化合物（３）とともにアルコキシシラン化合物（４）が加水分解縮合する。アルコキシシラン化合物（４）を含むことで、得られる加水分解縮合物の耐熱性などの物性を調整することができる。

[化13]



一般式（４）中、 R^4 はメチル基またはフェニル基を表し、 R^4 が複数存在する場合、複数の R^4 は同じまたは異なる種類であってもよく、 R^5 はメチル基またはエチル基を表し、 R^5 が複数存在する場合、複数の R^5 は同じまたは異なる種類であってもよく、 w は０～３の整数である。

[0053] アルコキシシラン化合物（４）は、１種類を用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン化合物、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン化合物；

ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン化合物、トリメチルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン化合物。

[0054] 中でも、トリアルコキシシラン化合物とジアルコキシシラン化合物が好ましく、具体的には、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが特に好ましい。

[0055] 複数種類のアルコキシシラン化合物（４）を併用する場合、トリアルコキシシラン化合物とジアルコキシシラン化合物の併用が好ましく、具体的には

、フェニルトリメトキシシランとジメチルジエトキシシランの併用が好ましい。

[0056] アルコキシシラン化合物（３）を含む組成物がアルコキシシラン化合物（４）を含む場合、その含有量は特に制限されない。アルコキシシラン化合物（３）とアルコキシシラン化合物（４）の総量に対して、アルコキシシラン化合物（４）が３０～９７モル％含まれていてもよく、５０～９７モル％が好ましく、８０～９７％が特に好ましい。

[0057] 加水分解縮合物（３）の質量平均分子量は、特に限定されない。５００以上２０００００以下が好ましく、さらに好ましくは、５００以上１０００００以下がさらに好ましい。５００以上であれば、本発明の仮接着材は後述する部材の加工等に十分耐えることができ、２０００００以下であれば、本発明の組成物は流動性を維持しやすい。ここで、質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線により換算して得られる値である（以下、本明細書において同じである。）。

[0058] 以下、加水分解縮合物（３）の製造方法の一例を示すが、加水分解縮合物（３）の製造方法はこれに限定されない。

[0059] 加水分解縮合物（３）の製造方法の一例においては、アルコキシシラン化合物（３）に、水、重合触媒、所望により反応溶媒、所望によりアルコキシシラン化合物（４）を配合し、加水分解および縮合反応を行うことで、加水分解縮合物（３）を得ることができる。重合触媒は酸触媒が好ましく、例えば、酢酸、塩酸などを用いることができる。反応溶媒はアルコールを好適に用いることができ、中でも低級アルコールが好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。反応温度は６０～８０℃が好ましく、反応時間は６～２４時間であってもよい。反応後においては、抽出、脱水、溶媒除去等の操作を行って、加水分解縮合物（３）を精製してもよい。

[0060] [光重合開始剤]

光重合開始剤としては、４００nm以上の波長領域の光を吸収する光重合

開始剤を使用することができる。この光重合開始剤は、波長400nm以上の光照射によってラジカルを発生し、このラジカルが作用して、シリコン化合物（A）の重合が開始する。この重合により、シリコン化合物（A）が高分子化・硬化して、本発明の第一の硬化性組成物の流動性が失われて硬化膜となる。この硬化膜からなる第一仮接着材層を少なくとも備える仮接着材を介して部材と基材とを仮接着させることができる。本発明の仮接着材が第一仮接着材層と第二仮接着材層を有する場合には、さらに、第一仮接着材層と第二仮接着材層の界面で、シリコン化合物（A）と、第二仮接着材層に含まれる光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物（B）（以下、「シリコン化合物（B）」と称することがある。）の加水分解縮合物（以下、「加水分解縮合物（B）」と称することがある。）との重合が起きる。これにより、第一仮接着材層と第二仮接着材層を接着させることができる。また、第二仮接着材層に含まれる加水分解縮合物（B）についてもさらに高分子化・硬化することがある。これにより、第二仮接着材層と基材との接着強度を向上させることができる。

[0061] 光重合開始剤は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

ベンゾフェノン、オルソベンゾイン安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、カンファークノン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、オキシフェニル酢酸と2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸と2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルの混合物、2-メ

チルー 1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(η⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム。

[0062] さらに、光重合開始剤として、以下のチバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製の Irgacure シリーズなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない：

Irgacure 127、Irgacure 184、Irgacure 2959、Irgacure 369、Irgacure 379、Irgacure 379EG、Irgacure 907、Irgacure 1700、Irgacure 1800、Irgacure 1850、Irgacure 1870、Irgacure 819、Irgacure 784、Irgacure 4265、Irgacure 754。

[0063] 本発明の第一の硬化性組成物における光重合開始剤の含有量は、特に限定されない。シリコン化合物(A)に対して0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。0.01質量%以上であれば、波長400nm以上の光照射によって、シリコン化合物(A)が良好に高分子化・硬化が進行する。また、10質量%を超えて添加する必要は無い。

[0064] [光酸発生剤]

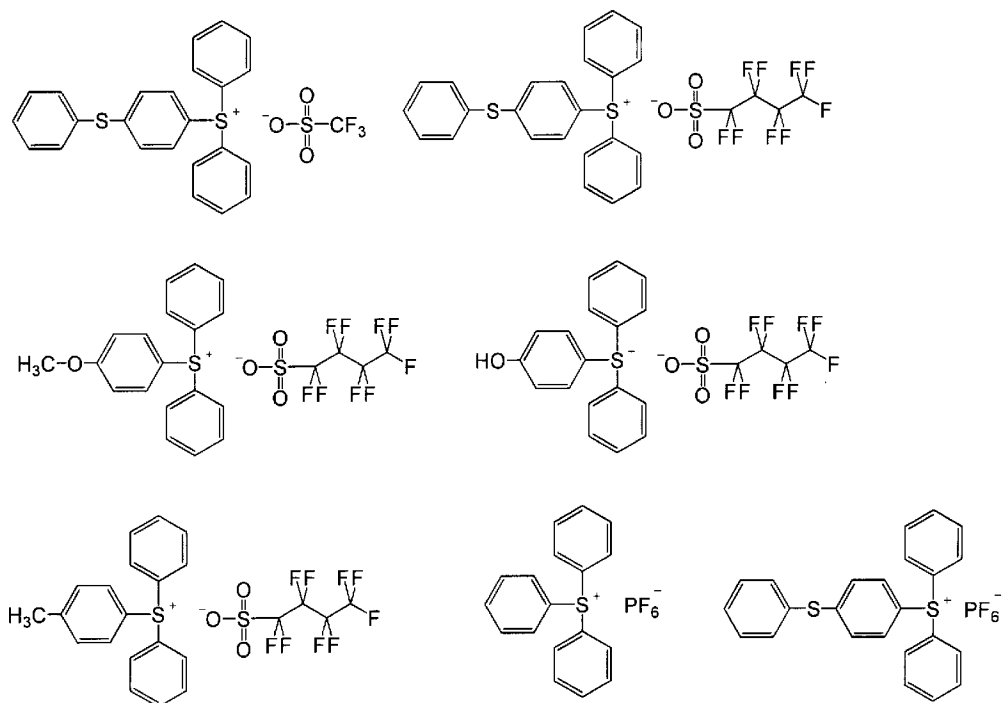
光酸発生剤としては、400nm以上の波長領域の光を吸収する光酸発生剤を使用することができる。この光酸発生剤は、波長400nm未満の光照射によって、酸を発生する。発生した酸は、後述するように、本発明の第一の硬化性組成物に含まれる金属化合物と反応し、ガスや水を発生させる。

[0065] この光酸発生剤は、部材の材質や仮接着時における部材加工の温度条件に応じて、熱重量分析における5%重量減少温度(T_{d5})が250℃以上であるものであってもよく、280℃以上のものが好ましい。ここで、 T_{d5} は、大気雰囲気下において、25℃から昇温速度10℃/分で測定して値を求めることができる(本明細書において、以下同じ。)。熱重量分析装置としては、

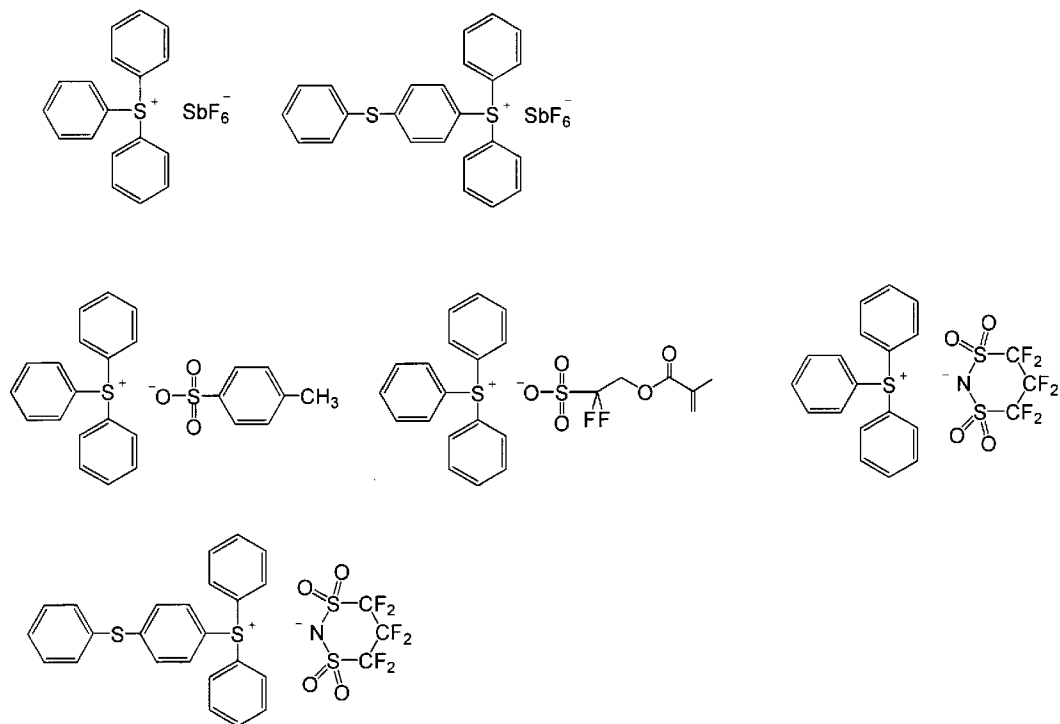
例えば示差熱重量測定装置（リガク株式会社製、型式：Thermo Plus、TG8120）等が挙げられる。

[0066] 光酸発生剤の種類としては、前述の条件を満たすものであれば特に限定されない。例えば、トリアリールスルホニウム塩の光酸発生剤、非イオン性の光酸発生剤が挙げられる。中でも、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロー n -ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム（みどり化学株式会社製、商品名：TPS-109）のようなイオン性の化合物や、NAI-101（商品名、みどり化学株式会社製）、NAI-100（商品名、みどり化学株式会社製）のような非イオン性の化合物、以下に示す構造を有する化合物が好ましい。

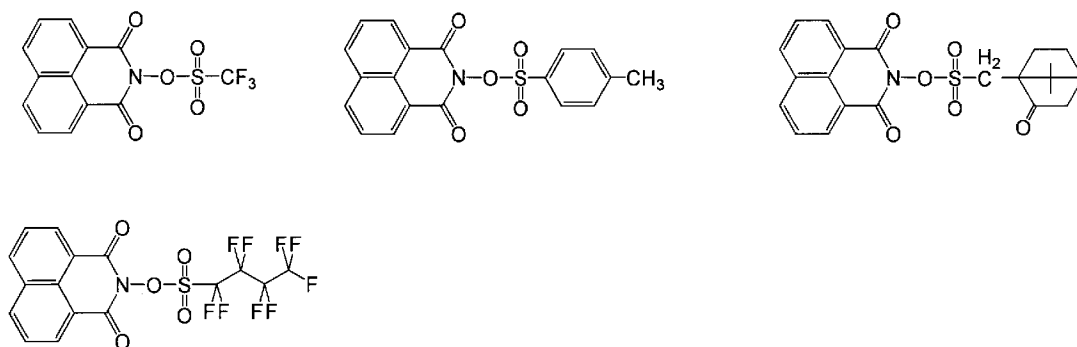
[化14]



[化15]



[化16]



[0067] 本発明の第一の硬化性組成物における光酸発生剤の含有量は、特に限定されない。シリコン化合物（A）に対して、10質量%以上であることが好ましい。10質量%以上であれば、後述の金属化合物との反応によってガスや水が充分に発生して部材を剥離することができる。上限に関しては特に限定されず、第一の硬化性組成物が流動性を維持できれば特に制限はなく、100質量%以下が好ましい。

[0068] [金属化合物]

金属化合物としては、金属炭酸塩、金属酸化物および金属水酸化物からなる群から選ばれる１種以上の金属化合物を使用することができる。このような金属化合物としては、以下に示す金属炭酸塩、金属酸化物、金属水酸化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

金属炭酸塩：炭酸リチウム (Li_2CO_3 、融点： 723°C)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3 、融点： 851°C)、炭酸カリウム (K_2CO_3 、融点： 891°C)、炭酸ルビジウム (Rb_2CO_3 、融点： 837°C)、炭酸セシウム (Cs_2CO_3 、融点： 610°C)、炭酸カルシウム (Ca_2CO_3 、融点： 825°C)、炭酸バリウム (BaCO_3 、融点： 811°C)、炭酸マグネシウム (MgCO_3 、融点： 350°C)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、融点： 1497°C)、炭酸コバルト (CoCO_3)。

金属酸化物：酸化リチウム (Li_2O 、融点： 1570°C)、酸化ナトリウム (Na_2O 、融点： 1132°C)、酸化カリウム (K_2O 、融点： 350°C)、酸化ベリリウム (BeO 、融点： 2570°C)、酸化マグネシウム (MgO 、融点： 2800°C)、酸化カルシウム (CaO 、融点： 2613°C)、二酸化チタン (TiO_2 、融点： 1870°C)、三酸化ニクロム (Cr_2O_3 、融点： 2435°C)、二酸化マンガン (MnO_2 、融点： 535°C)、三酸化二鉄 (Fe_2O_3 、融点： 1566°C)、四酸化三鉄 (Fe_3O_4 、融点： 1597°C)、酸化コバルト (CoO 、融点： 1933°C)、酸化ニッケル (NiO 、融点： 1984°C)、酸化銅 (CuO 、融点： 1201°C)、酸化銀 (Ag_2O 、融点： 280°C)、酸化亜鉛 (ZnO 、融点： 1975°C)、酸化アルミニウム (Al_2O_3 、融点： 2072°C)、酸化スズ (SnO 、融点： 1080°C)、酸化イットルビウム (Yb_2O_3 、融点： 2346°C)。

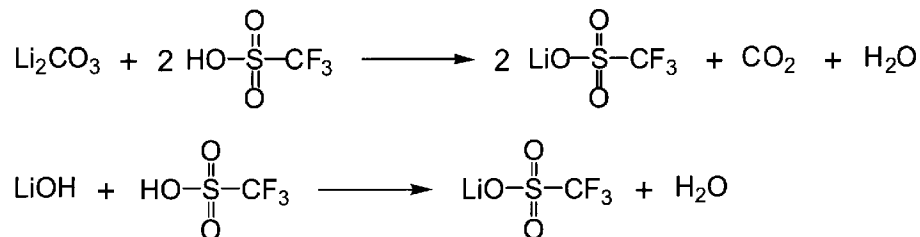
金属水酸化物：水酸化リチウム (LiOH 、融点： 462°C)、水酸化ナトリウム (NaOH 、融点： 318°C)、水酸化カリウム (KOH 、融点： 360°C)、水酸化マグネシウム (Mg(OH)_2 、融点： 350°C)、水酸化カルシウム (Ca(OH)_2 、融点： 580°C)、水酸化ストロンチウム (Sr(OH)_2 、融点： 375°C)、水酸化バリウム (Ba(OH)_2 、融点： 408°C)

）、水酸化鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、融点： $350 \sim 400^\circ\text{C}$ ）。

[0069] これらの中でも、分子量が比較的小さい金属化合物が好ましく用いられ、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどが好ましく、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化リチウム、酸化マグネシウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウムが特に好ましい。

[0070] この金属化合物は、光酸発生剤から発生したプロトン酸と容易に反応して、ガスおよび／または水を生成させる。例えば、金属化合物として炭酸リチウム、水酸化リチウムを用い、プロトン酸としてトリフルオロメタンスルホン酸を用いる場合には、以下のそれぞれの反応式に従って二酸化炭素や水が生成する。

[化17]



このガスや水の発生が応力となって、後述するように、構造体から部材を剥離することができる。

[0071] この金属化合物として、部材の材質や仮接着時における部材加工の温度条件に応じて、融点が 250°C 以上であるものを用いてもよく、 280°C 以上を示すものが好ましい。

[0072] 本発明の第一の硬化性組成物における金属化合物の含有量は、特に限定されない。シリコン化合物（A）に対して、 10 質量%以上であることが好ましい。 10 質量%以上であれば、光酸発生剤から発生する酸と金属化合物が接触しやすく、前述のガスや水が十分に発生する。上限に関しては特に限定されず、第一の硬化性組成物が流動性を維持できれば特に制限はなく、好

ましくは100質量%以下である。

[0073] 金属化合物の平均粒子径は10 μ m以下が好ましく、下限については特に限定されない。また、最大粒子径は30 μ m以下が好ましく、下限については特に限定されない。平均粒子径が10 μ m以下であれば、部材への損傷を抑制することができる。また、最大粒子径が30 μ m以下であれば、本発明の仮接着材の平滑性と均一性を良好に保つことができる。より好ましい粒子径は、平均粒子径が1 μ m以下であり、最大粒子径が5 μ m以下である。このような粒子径の金属化合物を用いることにより、光酸発生剤から発生する酸と金属化合物が接触しやすく、前述のガスや水が十分に発生する。なお、前記金属化合物の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（略称：SEM）を用いて倍率10万倍の観察像から任意の20個の粒子を選択して長径を測定したときの平均値を意味する。

[0074] [添加物]

第一の硬化性組成物は、本発明の仮接着材と部材との接着力の向上や調整を目的として、極性基を有する化合物を添加物として含んでも良い。極性基としては、特に限定されないが、ヒドロキシル基、カルボン酸基、シラノール基、リン酸基などが挙げられる。このような化合物としては、1つ以上の極性基を有し、かつ、1つ以上の光重合性基を有する化合物が好ましく、具体的には、メタクリル酸（2-ヒドロキシエチル）（略称：HEMA、和光純薬製）、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製、商品名：ビスコート#300）、エポキシアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製、商品名：ビスコート#540）、トリ（2-アクリロイルオキシエチル）ホスフェート（大阪有機化学工業株式会社製、商品名：ビスコート3PA）、またはビス（2-メタクリロイルオキシエチル）リン酸エステル（日本化薬株式会社製、商品名：KAYAMER PM-2）などが挙げられる。中でも、HEMAが特に好適に用いられる。

[0075] また、第一の硬化性組成物は、光重合性基による架橋密度の向上を目的として、2つ以上の光重合性基を有する化合物を添加物として含んでも良

い。このような化合物を添加することで、より強靱な硬化膜が得られる。このような化合物としては、具体的には、ジアクリル酸エチレングリコール、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート（略称：TMP TA）などが挙げられるが、これらに限定されない。中でも、トリメチロールプロパントリアクリレートが特に好適に用いられる。

[0076] 添加物を用いる場合、第一の硬化性組成物における添加物の含有量としては、シリコン化合物（A）に対して、1質量%以上30質量%以下が好ましい。1質量%以上であれば接着力、架橋密度を向上させることができ、50質量%を超えて加える必要はない。特に好ましくは10質量%以上20質量%以下である。

[0077] また、第一の硬化性組成物は、熱膨張係数の調整などを目的として、シリカやアルミナ等のフィラーを含有していてもよい。このフィラーの粒子径について、平均粒子径は10 μm 以下が好ましく、下限は特に限定されない。最大粒子径は30 μm 以下が好ましく、下限は特に限定されない。平均粒子径が10 μm 以下であれば、部材への損傷を抑制することができる。また、最大粒子径が30 μm 以下であれば、本発明の仮接着材の平滑性と均一性を良好に保つことができる。より好ましい粒子径は、平均粒子径が1 μm 以下であり、最大粒子径が5 μm 以下である。なお、このフィラーの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（略称：SEM）を用いて倍率10万倍の観察像から任意の20個の粒子を選択して長径を測定したときの平均値を意味する。このフィラーの粒子形状は、第一の硬化性組成物の成分と良好に混合されることから、球状が好ましい。

[0078] [第一の硬化性組成物の使用]

第一の硬化性組成物は、混合や混練を行うことが好ましい。これにより、第一の硬化性組成物における金属化合物や光酸発生剤の分散状態を良好にし、仮接着や剥離の再現性を高めることができる。混練は、具体的には、攪拌

脱泡装置、乳鉢、ホモジナイザー、ロールミル、ニーダーなどの装置を用いて行う。

[0079] 第一の硬化性組成物は流動性を有するため、部材の表面が微細な形状（凹凸）に加工されているものであっても、その微細な形状（凹凸）に追従することができる。そのため、部材に塗布した第一の硬化性組成物を波長400nm以上の光照射によって硬化膜として部材と基材を仮接着した際に、該硬化膜と部材との仮接着面への気泡のかみこみを抑制することができ、部材の加工に十分耐えることができる。

[0080] 2. 仮接着材

本発明の仮接着材は、第一の硬化性組成物の硬化膜からなる第一仮接着材層を少なくとも備える。

[0081] 第一の硬化性組成物の硬化膜は、第一の硬化性組成物を部材や基材に塗布した第一の硬化性組成物の層に波長400nm以上の光を照射することで得られる。

[0082] 第一の硬化性組成物は流動性を有するため、溶剤に溶解させることなく、部材や基材に塗布することができる。そのため、プリベークなどの加熱処理を省略することができる。もちろん、部材や基材への塗布に際して、溶剤を用いてもよい。溶剤を用いる場合には、第一の硬化性組成物を溶剤に溶解させて溶液（以下、「（A）溶液」と称することがある。）として、その溶液を部材または基材に塗布する。（A）溶液の塗布後、溶剤の揮発条件に応じてプリベークを行って溶剤を揮発させて第一の硬化性組成物の塗布膜を形成する。さらに、プリベーク後の塗布膜に波長400nm以上の光を照射することで、該塗布膜を硬化させて第一の硬化性組成物の硬化膜（第一仮接着材層）として、該硬化膜を介して部材と基材を仮接着することができる。

[0083] 用いる溶剤の種類は、第一の硬化性組成物が可溶であること、部材や基材の材質などを考慮して適宜選択すればよい。例えば、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（略称：PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（略称：PGME）、メチルイ

ソブチルケトン（略称：MIBK）、メチルエチルケトン（略称：MEK）等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの溶剤は１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用することもできる。

[0084] （Ａ）溶液を塗布する方法は、被塗布体上に平坦な薄膜が形成できる方法であれば特に限定されない。例えば、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、ダイコート法またはスリットコート法を採用することができる。

[0085] 一方、溶剤を用いずにそのまま第一の硬化性組成物を塗布する方法としては、上記の塗布方法以外にも、ディスペンサー、スクリーン印刷等を採用することができる。

[0086] 本発明の仮接着材は、後述するウエハ加工用仮接着材として用いることもできる。

[0087] <第二の硬化性組成物の膜からなる第二仮接着材層>

さらに、本発明の仮接着材は、光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物（Ｂ）（以下、「シリコン化合物（Ｂ）」と称することがある。）の加水分解縮合物を少なくとも含む第二の硬化性組成物の膜からなる第二仮接着材層を備えていてもよい。

[0088] 第二仮接着材層は、部材と基材の仮接着に際して、第一の硬化性組成物の層上にフィルムとして形成してもよく、基材上にフィルムとして形成してもよい。

[0089] 第二仮接着材層は、部材と基材の仮接着に際して、基材に第二の硬化性組成物の膜を塗布して該基材上に第二仮接着材層を予め形成してもよく、そうすることが好ましい。この場合、第二の硬化性組成物の膜を溶剤に溶解させて溶液（以下、「（Ｂ）溶液」と称することがある。）として、基材に塗布する。（Ｂ）溶液の塗布後、溶剤の揮発条件に応じてプリベークを行って溶剤を揮発させることで、基材上に第二仮接着材層を形成することができる。このときに用いることができる溶剤の種類は、第二の硬化性組成物の膜が可溶であること、部材や基材の材質などを考慮して選択すればよい。例えば、

プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート（略称：PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（略称：PGME）等を用いることができるが、これらに限定されない。これらの溶剤は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用することもできる。基材に対する第二仮接着材層の接着強度や、第二仮接着材層の耐熱性を確保する観点から、プリベーク後に 80～250℃でさらに加熱処理を行って、第二の硬化性組成物の膜をさらに硬化させてもよい。

[0090] (B) 溶液を塗布する方法は、基材上に平坦な薄膜が形成できる方法であれば特に限定されない。具体的には、スピコート法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、ダイコート法またはスリットコート法が挙げられる。これらの方法の中で、半導体プロセスで一般的に使用され、塗布面に良好な平坦性が得られるスピコート法を用いることが好ましい。

[0091] 第二仮接着材層の厚みは、本発明に係る各操作、すなわち、部材と基材の仮接着、部材の加工、部材と基材を分離する操作に耐えることができれば、特に限定されない。部材や基材の種類、加工の種類などによっても異なるが、通常 0.5～500 μm であることが好ましく、0.5～200 μm であることが特に好ましい。また、前述の通り、本発明の仮接着材の厚みは、第一仮接着材層と第二仮接着材層とを合わせて、1～1000 μm であることが好ましく、1～400 μm であることが特に好ましい。

[0092] 第二の硬化性組成物は、シリコン化合物 (B) の加水分解縮合物（以下、「加水分解縮合物 (B)」と称することがある。）を少なくとも含む。

[0093] [加水分解縮合物 (B)]

シリコン化合物 (B) の光重合性基とは、光の照射により光重合性基含有シリコン化合物 (A) 同士またはその他の光重合性基を有する化合物と重合することが可能である官能基を意味する。このような光重合性基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられるがこれらに限定されない。また、シリコン化合物 (B) の加水分解性基は、例えば、アルコキシ基、塩素原子などが挙げられる。

[0094] シリコン化合物（B）は、部材の材質や仮接着時における部材加工の温度条件に応じて、熱重量分析における5%重量減少温度（Td5）が250℃以上を示すものであってもよく、280℃以上を示すものが好ましい。

[0095] 加水分解縮合物（B）の質量平均分子量は、特に限定されない。500以上200,000以下が好ましく、500以上100,000以下がさらに好ましい。500以上であれば、後述する部材の加工等に十分耐えることができ、200,000以下であれば、後述する剥離後の部材や基材から仮接着材の除去が容易である。

[0096] 加水分解縮合物（B）の具体例として、以下の一般式（5）で表されるアルコキシシラン化合物（以下、「アルコキシシラン化合物（5）」と称することがある。）を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[化18]



一般式（5）中、R⁶はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基を表し、R⁶が複数存在する場合、複数のR⁶は同じまたは異なる種類であってもよく、R⁷はメチル基またはエチル基であり、R⁷が複数存在する場合、複数のR⁷は同じまたは異なる種類であってもよく、sは1～3の整数である。

[0097] アクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基は、具体的にはメタクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0098] アルコキシシラン化合物（5）は、1種類を用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。具体的には、アルコキシシラン化合物（3）の具体例として挙げたものと同様の種類が挙げられる。中でも、トリアルコキシシラン化合物とジアルコキシシラン化合物が好ましく、具体的には、3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレートが特に好ましい。

[0099] 加水分解縮合物（B）は、アルコキシシラン化合物（5）と、以下の一般式（6）で表されるアルコキシシラン化合物（以下、「アルコキシシラン化合物（6）」と称することがある。）とを各々少なくとも1種類ずつ用いて加水分解縮合して得られる加水分解縮合物であってもよい。アルコキシシラン化合物（5）とともにアルコキシシラン化合物（6）を用いることで、得られる加水分解縮合物の耐熱性などの物性を調整することができる。

[化19]



一般式（6）中、 R^8 はメチル基またはフェニル基であり、 R^8 が複数存在する場合、複数の R^8 は同じまたは異なる種類であってもよく、 R^9 はメチル基またはエチル基であり、 R^9 が複数存在する場合、複数の R^9 は同じまたは異なる種類であってもよく、 t は0～3の整数である。

[0100] アルコキシシラン化合物（6）は、1種類を用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。具体的には、アルコキシシラン化合物（4）の具体例として挙げたものと同様の種類が挙げられる。中でも、トリアルコキシシラン化合物とジアルコキシシラン化合物が好ましく、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが特に好ましい。

[0101] 複数種類のアルコキシシラン化合物（6）を併用する場合、トリアルコキシシラン化合物とジアルコキシシラン化合物の併用が好ましく、具体的には、フェニルトリメトキシシランとジメチルジエトキシシランの併用が好ましい。

[0102] アルコキシシラン化合物（6）を用いる場合、その使用量は特に制限されない。アルコキシシラン化合物（5）とアルコキシシラン化合物（6）の総量に対して、アルコキシシラン化合物（6）を3～50モル%用いることが好ましく、3～20モル%が特に好ましい。

[0103] 以下、加水分解縮合物（B）の製造方法の一例を示すが、加水分解縮合物（B）の製造方法はこれに限定されない。

[0104] 加水分解縮合物（B）の製造方法の一例においては、アルコキシシラン化

合物（５）に、水、重合触媒、所望により反応溶媒、所望によりアルコキシシラン化合物（６）を配合し、加水分解および縮合反応を行うことで、加水分解縮合物（Ｂ）を得ることができる。重合触媒は酸触媒が好ましく、例えば、酢酸、塩酸などを用いることができる。反応溶媒はアルコールを好適に用いることができ、低級アルコールが好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。反応温度は６０～８０℃が好ましく、反応時間は６～２４時間であってもよい。反応後においては、抽出、脱水、溶媒除去等の操作を行って、加水分解縮合物（Ｂ）を精製してもよい。

[0105] [光重合開始剤]

第二の硬化性組成物は、光重合開始剤を含んでいてもよい。光重合開始剤を含むことで、仮接着時の波長４００ｎｍ以上の光照射によって、第一の硬化性組成物と第二仮接着材層の間で、より広範囲で化学結合の形成が効率的に行われ、強固な接着が期待できる。この光重合開始剤としては、第一の硬化性組成物に含まれる光重合開始剤として例示したものと同一種類の光重合開始剤が使用できる。第二の硬化性組成物における光重合開始剤の含有量は加水分解縮合物（Ｂ）に対して０．０１～５質量％以下であればよい。

[0106] [フィラー]

第二の硬化性組成物は、公知の酸化防止剤、シリカなどのフィラーを含んでいてもよい。フィラーを含むことで、耐熱性をさらに高めることができる。

[0107] ３．構造体

本発明の構造体は、本発明の仮接着材を介して部材と基材とを仮接着してなる。部材と基材とは、後述の部材と基材の仮接着方法に従って仮接着することができる。

[0108] <部材>

用いる部材は特に制限はない。例えば、水晶部材、ガラス部材、プラスチック部材、半導体ウエハなどを用いることができる。そのため、本発明の仮接着方法は、水晶振動子、ガラスレンズ、プラスチックレンズ、光ディスク

、半導体ウエハなどの加工における仮接着に適用可能である。

[0109] 部材として半導体ウエハを用いる場合、その種類としては、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、ガリウムヒ素ウエハ、ガリウムリンウエハ、ガリウムヒ素アルミニウムウエハ、窒化ガリウムウエハ、炭化ケイ素等が例示できる。これらの半導体ウエハは、その一部が研削、研磨、加工などが予め施されたものであってもよく、保護膜（永久膜）が塗布されているものであってもよい。

[0110] 用いる部材は、その表面に微細な構造（凹凸構造）を有していてもよい。本発明の部材と基材の仮接着方法に用いる第一の硬化性組成物は流動性を有するため、部材の表面が微細な構造（凹凸構造）を有していても、第一の硬化性組成物がそれに追従する。これにより、第一の硬化性組成物を硬化させて仮接着材として部材と基材を仮接着させる際に、部材と該接着材の間に気泡をかみこむことなく仮接着することができるため、後の部材の加工に十分に耐えることができる。したがって、本発明の部材と基材の仮接着方法は、表面が微細な構造（凹凸面）を有している部材を用いる場合に特に有用である。

[0111] 用いる部材の厚さは特に制限はない。例えば、部材として半導体ウエハを用いる場合、典型的には200～1000 μm 、より典型的には625～775 μm であってもよい。

[0112] <基材>

用いる基材の材質は特に制限はない。後述するように、仮接着時における仮接着面への波長400nm以上の光照射や、剥離時における仮接着面への波長400nm未満の光照射の効率性の観点から、基材はこれらの照射光を透過できる材質のものが好ましい。このような材質の基材を用いることで、基材の非仮接着面から照射光を照射しても、該基材を介して仮接着面に照射光を届けることができる。このような基材の材質としては、例えば、水晶基材、ガラス基材、プラスチック基材が挙げられるがこれらに限定されず、用いる光源に応じて材質を適宜選択すればよい。

- [0113] 基材としてガラス基材を用いる場合、その種類としては、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、熔融石英ガラス、合成石英ガラスの何れを使用してもよい。また、ガラス基材として、ガラス基材中のアルカリ元素含有量が1質量%以下であるものを用いてもよい。このようなガラス基材としては、具体的には、無アルカリガラス、熔融石英ガラス、合成石英ガラスが挙げられる。中でも、入手容易性の観点から、無アルカリガラスが好ましい。
- [0114] 基材としてアルカリ元素を組成に含むガラス基材を用いる場合、予めガラス表面にバリア膜を作製してから使用することが好ましい。このバリア膜の材質としては、バリア性能が発揮されるものであれば特に限定されず、接着性の観点からSiO₂が好ましい。このバリア膜は、真空蒸着、スパッタリング、熱分解成膜、ゾルゲル法などの手法で作製することができる。
- [0115] 仮接着材との密着性を向上させることを目的として、基材における仮接着材と接着させる面に対して予め、セリア研磨、ジルコニア研磨、アルミナ研磨などの研磨処理、酸性水溶液を用いた洗浄、塩基性水溶液を用いた洗浄、界面活性剤を用いた洗浄、オゾン水を用いた洗浄、UVオゾン照射処理、プラズマ照射処理、あるいは、それらを併用した基材洗浄などを施しておくことが好ましい。これらの処理を施すことで、基材における仮接着材と接着させる面は親水性となり、仮接着材と強固に密着することができる。
- [0116] 用いる基材の材質は、部材の材質に応じて適宜選択してもよい。例えば、部材の材質が波長400nm以上の光を透過できる場合には、基材の材質は波長400nm未満の光を少なくとも透過できる材質であることが好ましく、部材の材質が波長400nm未満の光を透過できる場合には、基材の材質は波長400nm以上の光を少なくとも透過できる材質であることが好ましい。
- [0117] 4. 部材と基材の仮接着方法
- 本発明の部材と基材の仮接着方法（以下、単に「本発明の仮接着方法」と称することがある。）は、以下の第1工程～第4工程を少なくとも含む。

第1工程： 第一の硬化性組成物の層を少なくとも含む硬化処理前の仮接着材を介して部材と基材とを積層する工程。

第2工程： 硬化処理前の仮接着材に波長400nm以上の光を照射して、硬化させて、部材と基材とを仮接着してなる構造体を得る工程。

第3工程： 構造体の部材を加工する工程。

第4工程： 加工後の構造体における硬化処理後の仮接着材に波長400nm未満の光を照射して、該構造体から部材を剥離する工程。

[0118] 量産時の経済性を鑑みて、残存する硬化処理後の仮接着材を基材から除去して、除去後の基材を再利用することが好ましい。したがって、本発明の部材と基材の仮接着方法は、以下の第6工程および第7工程をさらに含んでもよい。

第6工程： 剥離後の基材に残存する硬化処理後の仮接着材の残渣を除去する工程。

第7工程： 第6工程で得られた基材を第1工程に再利用する工程。

[0119] 本発明の部材と基材の仮接着方法によれば、第4工程後の部材には硬化処理後の仮接着材は残存しない、もしくは、残存したとしてもわずかである。必要に応じて、第4工程後に、以下の第5工程を含んでもよい。

第5工程： 剥離した部材に残存する硬化処理後の仮接着材の残渣を除去する工程。

[0120] [第1工程]

第1工程では、本発明の第一の硬化性組成物の層を少なくとも含む硬化処理前の仮接着材を介して部材と基材とを積層する。この硬化処理前の仮接着材は、第二仮接着材層をさらに備えていてもよく、この場合には、第一の硬化性組成物の層は、部材と第二仮接着材層とに接し、第二仮接着材層は第一の硬化性組成物の層と基材とに接するように積層される。すなわち、部材、第一の硬化性組成物の層、第二仮接着材層および基材はこの順序の積層となる。

[0121] [第2工程]

第2工程では、硬化処理前の仮接着材に波長400nm以上の光を照射して、硬化させて、部材と基材とを仮接着してなる構造体を得る。

[0122] 波長400nm以上の光を照射することで、硬化処理前の仮接着材が備える第一の硬化性組成物の層に含まれる光重合開始剤からラジカルが発生し、該第一の硬化性組成物の層に含まれるシリコン化合物（A）の重合反応が開始する。この重合反応により、シリコン化合物（A）が高分子化・硬化する。これにより、硬化処理前の仮接着材が硬化して、部材と基材と接着する。硬化処理前の仮接着材が第二仮接着材層をさらに備える場合には、第一の硬化性組成物の層と第二仮接着材層の界面で、シリコン化合物（A）と加水分解縮合物（B）との重合反応も起こる。これにより、第一仮接着材層と第二仮接着材層を接着させることができる。また、加水分解縮合物（B）についてもさらに高分子化・硬化することがある。これにより、第二仮接着剤層と基材との接着強度を向上させることができる。

[0123] 波長400nm以上の光を仮接着材形成層へ照射する方法は、特に制限されない。照射方向としては、硬化処理前の仮接着材へ直接光照射してもよいし、光照射効率の観点から、前述するように、波長400nm以上の光を透過できる材質を有する基材または部材を用いて、その基材側または部材側から硬化処理前の仮接着材へ光照射することが好ましい。照射時間は、仮接着材を介して部材と基材が接着できれば、特に限定されず、硬化処理前の仮接着材が第二仮接着材層を備える場合には、さらに、第一仮接着材層と第二仮接着材層とが接着できれば、特に限定されない。通常、5秒間～10分間程度の照射時間でよいが、この照射時間は適宜調整してもよい。効率性の観点から、照射時間は短い方が好ましい。光源としては、波長400nm以上の光を照射できるものであれば特に限定されないが、400nm未満の波長が少ないか、全く含んでいない光源であることが好ましい。これらの条件を満たす光源として、例えば、中心波長が405nmの青色LED、420nmのLED、465nmのLED、595nmのLED等が使用できるが、これらに限定されるものではない。波長400nm以上の光の積算光量として

は、特に限定されるものではないが、 $1 \sim 300,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 30,000 \text{ mJ/cm}^2$ 以下である。積算光量に関しては、例えば市販の照度計（ウシオ電機株式会社製、本体型番：UIT-201、受光部型番：UVD-405PD等）を用いて測定することができる。

[0124] [第3工程]

第3工程では、第2工程で得た構造体における部材を加工する工程である。この工程で施される加工には特に制限はなく、用いる部材、用途に応じて所望の加工を施すことができる。例えば、ガラス、光学レンズや光学部品、光学デバイス、プリズム、半導体実装部品等の加工においては、切断、研磨、研削、表面保護、孔開け等の所望の機械加工が施される。例えば、半導体ウエハの加工を例示すると、半導体ウエハを研削または研磨して、該ウエハの厚みを薄くしていく薄型ウエハの製造加工であったり、電極形成加工、金属配線形成加工、保護膜形成加工等がこの加工に含まれる。より具体的には、電極等の形成のための金属スパッタリング、金属スパッタリング層をエッチングするウェットエッチング、金属配線形成のマスクとするためのレジストの塗布、露光、及び現像によるパターンの形成、レジストの剥離、ドライエッチング、金属めっきの形成、TSV形成のためのシリコンエッチング、シリコン表面の酸化膜形成など、公知のプロセスも挙げられる。

[0125] [第4工程]

第4工程では、加工後の構造体における硬化処理後の仮接着材に波長400nm未満の光を照射して、該構造体から加工後の部材を剥離する。この剥離には、硬化処理後の仮接着材に、波長400nm未満の光を所定温度下、所定時間照射する方法を用いる。この光照射によって、第一仮接着材層に含まれる光酸発生剤から酸が発生し、この酸と、第一仮接着材層に含まれる金属化合物とが反応することでガスや水が生成する。このガスや水の生成による内部応力によって、構造体から加工後の部材を容易に剥離することができる。これにより、加工後の部材と基材とを分離することができる。この光照射処理の後に加工後の部材を構造体から剥離する方法は、特に制限はない。

例えば、水平方法に沿って加工後の部材と基材を反対方向にスライドさせることにより両者を分離する方法、構造体の部材または基材の一方を水平に固定しておく、他方を水平方向から一定の角度を付けて持ち上げる方法などが挙げられる。

[0126] 波長400nm未満の光照射を行う際の温度は、第3工程で部材に加工を施して得られた加工物に悪影響を与えなければ、特に限定されない。生成する水を揮発させることで剥離がより容易になることから、100℃以上の温度条件で行うことが好ましい。あるいは、波長400nm未満の光照射を行った後に加熱して、化学反応を促進させることで剥離させてもよい。この場合、例えば、波長400nm未満の光照射を室温で行った後、さらに加熱して剥離させる。何れにおいても、ガスや水の生成による内部応力によって、加工後の構造体から容易に部材を剥離することができる。また、光の照射方向としては、硬化処理後の仮接着材へ直接光照射してもよいし、光照射効率の観点から、前述するように、波長400nm未満の光を透過できる材料からなる基材または部材を用いて、その基材側または部材側から硬化処理後の仮接着材へ光照射することが好ましい。波長400nm未満の光の照射時間は、加工後の部材を構造体から剥離できれば、特に限定されない。通常、5秒間～10分間程度の照射時間で剥離するが、この照射時間は適宜調整してもよい。効率性の観点から、照射時間は短い方が好ましい。光源としては、波長400nm未満の光を照射できるものであれば特に限定されない。具体的に例えば、公知の紫外線ランプである低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、ショートアーク放電ランプ、紫外線発光ダイオードなどが挙げられる。また、用いる光酸発生剤に適した光量や波長によって、高圧放電ランプに属する高圧水銀ランプやメタルハライドランプ、ショートアーク放電ランプに属するキセノンランプも使用できる。波長400nm未満の光の積算光量としては、特に制限されるものではないが、 300 J/cm^2 以下、好ましくは 30 J/cm^2 以下である。積算光量に関しては、例えば市販の照度計（ウシオ電機株式会社製、本体型番UIT-201、受光部型番UVD-365PD等

)を用いて測定することができる。

[0127] [第5工程]

本発明の仮接着方法を採用すれば、硬化処理後の仮接着材の残渣は加工後の部材側にはほとんどまたは全く残らず、ほぼすべてまたは完全に基材側へ付着する。加工後の部材側に硬化処理後の仮接着材の残渣が少量残った場合にこれを除去する方法を説明する。硬化処理後の仮接着材の残渣の除去は、例えば、部材を洗浄することで行うことができる。加工後の部材の洗浄には、硬化処理後の仮接着材の残渣を溶解し、加工後の部材（加工物）に悪影響を与えない洗浄液であればすべて使用可能である。例えば、半導体ウエハの加工においては、具体的には、以下に挙げる有機溶剤が使用可能である：

イソプロパノール、PGMEA、PGME、MEK、ヘキサン、トルエン、N-メチルピロリドン、アセトン等。

これらの有機溶剤は、1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの有機溶剤に塩基類、酸類を添加した混合溶液としてもよい。これらの塩基類、酸類は水溶液であってもよい。また、これらの有機溶剤に既存の界面活性剤を添加することもできる。

[0128] 洗浄方法としては、前記有機溶剤を用いてパドルでの洗浄を行う方法、スプレー噴霧での洗浄方法、洗浄液槽に浸漬する方法などが可能である。温度は通常、20℃以上、100℃以下で行えばよく、好ましくは20℃以上、50℃未満である。必要があれば、これらの溶解液で硬化処理後の仮接着材を溶解したのち、最終的に水洗またはアルコールによるリンスを行い、乾燥処理させて、加工済みの部材を得ることも可能である。

[0129] [第6工程]

第4工程により、硬化処理後の仮接着材の残渣はほぼすべてまたは完全に基材側へ付着する。第6工程では、これらの硬化処理後の仮接着材の残渣を基材から除去する。これらの硬化処理後の仮接着材の残渣の除去は、例えば、基材を洗浄することで行うことができる。洗浄方法は、硬化処理後の仮接着材の残渣を基材から除去できれば特に限定されないが、残渣除去後の基材

を第1工程で再利用する場合には、該基材に悪影響を与えない方法を採用することが好ましい。例えば、基材としてガラスを用いる場合、第5工程に記載の洗浄方法、後述する塩基洗浄法、酸洗浄法などを採用することができ、塩基洗浄法、酸洗浄法を採用することが好ましい。

[0130] “塩基洗浄法”

前記塩基洗浄法では、アルキル基の炭素数が1～4のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、炭素数1～5のアルコールおよびN-メチルピロリドンからなる混合洗浄液で基材を洗浄する。この混合洗浄液の組成比は具体的には、前記テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドと前記アルコールと前記N-メチルピロリドンの組成比が1～20：20～98：1～79の範囲であるものが好ましい。洗浄方法としては、例えば、この混合洗浄液を収容した浸漬槽に基材を浸漬する浸漬式洗浄、混合洗浄液をシャワー、スプレー、および／またはジェット等でかけ流すシャワーリング法、スポンジやブラシ等を使用するスクラブ洗浄法、浸漬式洗浄に超音波を印加して洗浄効率を上げる超音波洗浄法、バブリング洗浄法等が挙げられる。基材と接触させる際の該混合洗浄液の温度は、20～120℃が好ましく、より好ましくは40～100℃である。

[0131] “酸洗浄法”

前記酸洗浄法は、基材を、硫酸と過酸化水素を含む洗浄液で洗浄（SPM洗浄）、または塩酸と過酸化水素と超純水の混合洗浄液で洗浄（HPM洗浄）し、その後、硝酸水溶液を用いて洗浄（硝酸洗浄）し、最後に水洗した後、乾燥する方法である。

[0132] 前記SPM洗浄は、硫酸と過酸化水素を含む洗浄液を加熱して行う。洗浄条件は特に限定されないが、一般的によく使用される組成は硫酸と過酸化水素の容量比が4：1～8：1、洗浄温度は80～150℃で十分である。

[0133] 前記HPM洗浄は、塩酸と過酸化水素と超純水の混合洗浄液を加熱して行う。洗浄条件は特に限定されないが、一般的によく使用される組成は塩酸と過酸化水素と超純水の容量比が1：1：5～1：4：10までの範囲、洗浄

温度は50～100℃で十分である。

[0134] 前記硝酸洗浄は、好ましくは1～60質量%の範囲、さらに好ましくは10～40質量%の範囲の硝酸濃度の水溶液を用いて行う。洗浄温度は特に制限はないが、好ましくは20～100℃、より好ましくは40～90℃であることが望ましい。この硝酸洗浄により、通常のSPM洗浄やHPM洗浄で除去しきれない成分が、硝酸の酸化力により、基材表面から剥離される。同時に、SPM洗浄やHPM洗浄の後工程で硝酸洗浄した場合には、塩酸を用いた場合の基材表面に残留する微量の塩素イオンを除去することが出来る。

[0135] [第7工程]

第6工程を経た基材は、第1工程の基材として再利用することができる。

[0136] 5. ウエハ加工用仮接着材

本発明のウエハ加工用仮接着材は、表面に回路形成面を有し、加工すべき裏面を有するウエハを支持体に仮接着するために、該ウエハの表面と該支持体の間に介在させるウエハ加工用仮接着材である。具体的には、前述の本発明の仮接着材をこのウエハ加工用仮接着材として用いる。ここで、ウエハとしては、前述の部材の材質として例示した半導体ウエハと同様の種類のものを用いることができ、支持体としては、前述の基材の材質として例示したガラス基材と同様の種類のものを用いることができる。

[0137] 6. ウエハと支持体の仮接着方法

本発明のウエハと支持体の仮接着方法は、表面に回路形成面を有し、加工すべき裏面を有するウエハと支持体の仮接着方法であり、以下の工程(a)～(d)の工程を少なくとも含む。

工程(a)： 第一の硬化性組成物の層を少なくとも含む硬化処理前のウエハ加工用仮接着材を介して、ウエハの表面と支持体とを積層する工程。

工程(b)： 硬化処理前のウエハ加工用仮接着材層に波長400nm以上の光を照射して、硬化させて、ウエハの表面と支持体とを仮接着してなるウエハ加工用構造体を得る工程。

工程(c)： ウエハ加工用構造体のウエハの裏面を加工する工程。

工程（d）： 加工後のウエハ加工用構造体における硬化処理後のウエハ加工用仮接着材に波長400nm未満の光を照射して、該ウエハ加工用構造体からウエハを剥離する工程。

[0138] 量産時の経済性を鑑みて、残存する硬化処理後のウエハ加工用仮接着材を支持体から除去して、除去後の支持体を再利用することが好ましい。したがって、本発明のウエハと支持体の仮接着方法は、以下の工程（f）および（g）をさらに含んでもよい。

工程（f）： 剥離後の支持体に残存する硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣を除去する工程、

工程（g）： 工程（f）で得られた支持体を工程（a）に再利用する工程。

[0139] 本発明のウエハと支持体の仮接着方法によれば、工程（d）後のウエハの表面には硬化処理後のウエハ加工用仮接着材は残存しない、もしくは、残存したとしてもわずかである。必要に応じて、工程（d）後に、以下の工程（e）を含んでもよい。

工程（e）： 剥離したウエハの表面に残存する硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣を除去する工程。

[0140] 以下、各工程について詳細に説明する。

[0141] [工程（a）]

工程（a）では、表面に回路形成面を有し、加工すべき裏面を有するウエハの表面と接し、かつ支持体と接する、本発明の第一の硬化性組成物の層を少なくとも含む硬化処理前のウエハ加工用仮接着材を介して該ウエハと該支持体とを積層する。この硬化処理前のウエハ加工用仮接着材は、第二仮接着材層をさらに備えていてもよく、この場合には、第一の硬化性組成物の層は、前記ウエハの表面と第二仮接着材層とに接し、第二仮接着材層は第一の硬化性組成物の層と支持体とに接するように積層される。すなわち、前記ウエハ、第一の硬化性組成物の層、第二仮接着材層および支持体はこの順序の積層となる。

[0142] [工程 (b)]

工程 (b) では、硬化処理前のウエハ加工用仮接着材に波長 400 nm 以上の光を照射して、硬化させて、前記ウエハの表面と支持体とを仮接着してなるウエハ加工用構造体を得る。

[0143] 工程 (b) は、上述の第 2 工程の説明を準用して説明することができる。

すなわち、上述の第 2 工程の説明における硬化処理前の仮接着材、硬化処理後の仮接着材、部材、基材、構造体をそれぞれ硬化処理前のウエハ加工用仮接着材、硬化処理後のウエハ加工用仮接着材、ウエハの表面、支持体、ウエハ加工用構造体に置き換えることで説明することができる。

[0144] [工程 (c)]

工程 (c) では、工程 (b) で得たウエハ加工用構造体におけるウエハの裏面を加工する工程である。この工程で施される加工には特に制限はなく、所望の加工を施すことができる。例えば、ウエハの裏面を研削または研磨して、該ウエハの厚みを薄くしていく薄型ウエハの製造加工であったり、電極形成加工、金属配線形成加工、保護膜形成加工等がこの加工に含まれる。より具体的には、電極等の形成のための金属スパッタリング、金属スパッタリング層をエッチングするウェットエッチング、金属配線形成のマスクとするためのレジストの塗布、露光、及び現像によるパターンの形成、レジストの剥離、ドライエッチング、金属めっきの形成、TSV 形成のためのシリコンエッチング、シリコン表面の酸化膜形成など、公知のプロセスも挙げられる。

[0145] [工程 (d)]

工程 (d) では、加工後のウエハ加工用構造体における硬化処理後のウエハ加工用仮接着材に波長 400 nm 未満の光を照射して、該ウエハ加工用構造体から加工後のウエハを剥離する。この剥離には、硬化処理後のウエハ加工用仮接着材に、波長 400 nm 未満の光を所定温度下、所定時間照射する方法を用いる。この光照射によって、第一仮接着材層に含まれる光酸発生剤から酸が発生し、この酸と、第一仮接着材層に含まれる金属化合物とが反応

することでガスや水が生成する。このガスや水の生成による内部応力によって、加工後のウエハ加工用構造体から加工後のウエハを容易に剥離することができる。これにより、加工後のウエハと支持体とを分離することができる。この光照射処理の後に加工後のウエハを加工後のウエハ加工用構造体から剥離する方法は、特に制限はない。例えば、水平方法に沿って加工後のウエハと支持体を反対方向にスライドさせることにより両者を分離する方法、加工後のウエハまたは支持体の一方を水平に固定しておく、他方を水平方向から一定の角度を付けて持ち上げる方法などが挙げられる。

- [0146] 波長400nm未満の光照射を行う際の温度は、工程(c)でウエハの裏面に加工を施して得られた加工物に悪影響を与えなければ、特に限定されない。生成する水を揮発させることで剥離がより容易になることから、100℃以上の温度条件で行うことが好ましい。あるいは、波長400nm未満の光照射を行った後に加熱して、化学反応を促進させることで剥離させてもよい。この場合、例えば、波長400nm未満の光照射を室温で行った後、さらに加熱して剥離させる。何れにおいても、ガスや水の生成による内部応力によって、加工後のウエハ加工用構造体から容易にウエハを剥離することができる。また、光の照射方向としては、硬化処理後のウエハ加工用仮接着材へ直接光照射してもよいし、光照射効率の観点から、波長400nm未満の光を透過できる材料からなる支持体を用いて、その支持体側から硬化処理後のウエハ加工用仮接着材へ光照射することが好ましい。波長400nm未満の光の照射時間は、加工後のウエハをウエハ加工用構造体から剥離できれば、特に限定されない。通常、5秒間～10分間程度の照射時間で剥離するが、この照射時間は適宜調整してもよい。効率性の観点から、照射時間は短い方が好ましい。光源としては、波長400nm未満の光を照射できるものであれば特に限定されない。具体的に例えば、公知の紫外線ランプである低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、ショートアーク放電ランプ、紫外線発光ダイオードなどが挙げられる。また、用いる光酸発生剤に適した光量や波長によって、高圧放電ランプに属する高圧水銀ランプやメタルハライドランプ、シ

ョートアーク放電ランプに属するキセノンランプも使用できる。波長400nm未満の光の積算光量としては、特に制限されるものではないが、 300 J/cm^2 以下、好ましくは 30 J/cm^2 以下である。積算光量に関しては、例えば市販の照度計（ウシオ電機株式会社製、本体型番UIT-201、受光部型番UVD-365PD等）を用いて測定することができる。

[0147] [工程（e）]

本発明のウエハと支持体の仮接着方法を採用すれば、硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣は加工後のウエハ側にはほとんどまたは全く残らず、ほぼすべてまたは完全に支持体側へ付着する。加工後のウエハ側に硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣が少量残った場合にこれを除去する方法を説明する。硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣の除去は、例えば、加工後のウエハを洗浄することで行うことができる。

[0148] 加工後のウエハの洗浄方法は、上述の第5工程の加工後の部材の洗浄方法を準用して説明することができる。すなわち、硬化処理後の仮接着材、加工後の部材、基材をそれぞれ硬化処理後のウエハ加工用仮接着材、加工後のウエハ、支持体に置き換えることで、加工後のウエハの洗浄方法を説明することができる。

[0149] [工程（f）]

工程（d）により、硬化処理後のウエハ仮接着材の残渣はほぼすべてまたは完全に支持体側へ付着する。工程（f）では、これらの硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣を支持体から除去する。これらの硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣の除去は、例えば、支持体を洗浄することで行うことができる。

[0150] 支持体は、上述の第6工程の基材の洗浄方法を準用して洗浄することができる。すなわち、基材、硬化処理後の仮接着材をそれぞれ支持体、硬化処理後のウエハ加工用仮接着材に置き換えることで説明することができる。

[0151] [工程（g）]

工程（f）を経た支持体は、工程（a）の支持体として再利用することが

できる。

实施例

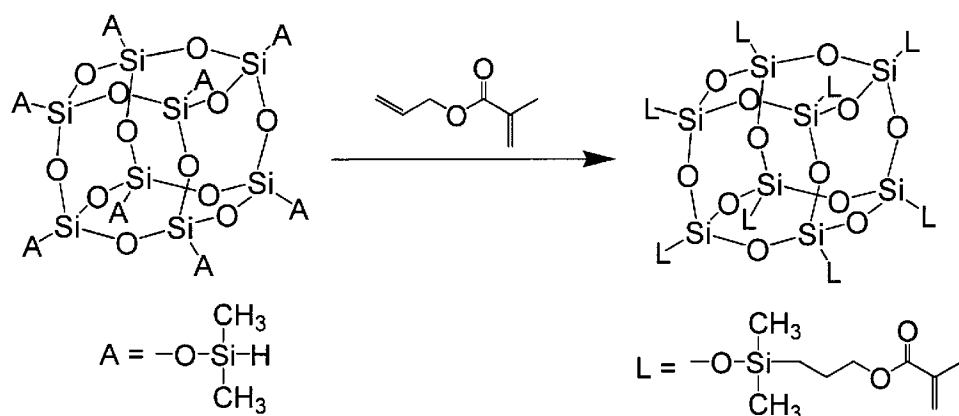
[0152] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0153] <シリコン化合物（A）の合成>

〔調製例 1-1〕

以下の反応式にしたがって、メタクリロイル基を有する籠型シルセスキオキサン化合物を合成した。

[化20]



200 mL ナスフラスコ内にオクタ（ジメチルシリル）オクタシルセスキオキサン（米国ハイブリッドプラスチックス社、商品名：SH1310）（10.26 g）、メタクリル酸アリル（10.81 g）、トルエン（100 mL）、白金触媒として1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン白金（0）錯体のキシレン溶液（白金濃度：2質量%）（30 mg）を採取した後、室温（25℃）で終夜（24時間）攪拌した。その後、エバポレーターでトルエンと未反応のメタクリル酸アリルを除去し、メタクリロイル基を有する籠型シルセスキオキサン〔樹脂（I-1）〕（17.6 g）を薄黄色の液体として得た。

[0154] [調製例 1-2]

500 mL フラスコ内にフェニルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-103）（30.01 g）、ジメチルジメトキシ

シラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-22）（19.51g）、3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（19.43g）、イソプロピルアルコール（80g）、水（65g）、水酸化ナトリウム（0.20g）を採取した後、オイルバスにて90℃まで昇温した状態で、攪拌速度200rpmにて18時間攪拌し反応させた。静置して室温（25℃）にした後、イソプロピルエーテル（100mL）、水（100mL）を加えて、分液ロートにて有機層を分取した。硫酸マグネシウムを用いて脱水した後、エバポレーターにて有機溶媒を留去して、メタクリロイル基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物〔樹脂（1-2）〕（34.48g）を無色透明の粘性液体として得た。

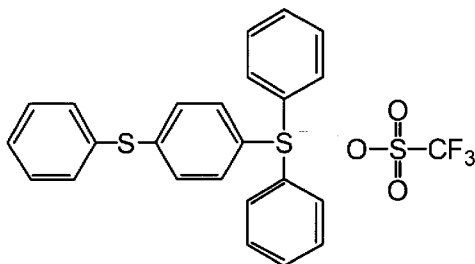
[0155] ＜組成物の調製（1）＞

〔調製例2-1〕

調製例1-1で得た樹脂（1-1）（2.00g）に、光重合開始剤としてビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシサイド（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名：Irgacure 819）（0.03g）、光酸発生剤としてCPI-110TF（商品名、サンアプロ社製、以下同じ）（0.39g）、金属化合物として平均粒子径が2μmの炭酸リチウム（0.88g）、添加物としてペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製、商品名：ビスコート#300、以下同じ）（0.48g）をそれぞれ加えて、3本ロールミルで混練して液体状の組成物1を得た。

なお、光酸発生剤として用いたCPI-110TFは以下の化学構造式で表される。

[化21]



[0156] [調製例 2-2]

金属化合物として炭酸リチウム（0.88 g）の代わりに、平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ の炭酸カリウム（1.40 g）を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 2 を得た。

[0157] [調製例 2-3]

添加物としてペンタエリスリトールトリアクリレート（0.48 g）の代わりに、メタクリル酸（2-ヒドロキシエチル）（略称：HEMA、和光純薬製、以下同じ）（0.45 g）を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 3 を得た。

[0158] [調製例 2-4]

光重合開始剤としてビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド（0.03 g）の代わりに、ビス（ η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2,6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム（商品名：Irgacure 784、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）（0.03 g）を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 4 を得た。

[0159] [調製例 2-5]

光酸発生剤としてCPI-110TF（0.39 g）の代わりに、TPS-109（0.41 g）を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 5 を得た。

[0160] [調製例 2-6]

金属化合物として炭酸リチウムの代わりに水酸化カルシウム（2.11 g）を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 6 を得た。

[0161] [調製例 2-7]

金属化合物として炭酸リチウムの代わりに水酸化カルシウム（2.11 g）を用い、添加物としてビスコート #300 の代わりにHEMA（0.70 g）を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 7 を

得た。

[0162] [調製例 2-8]

金属化合物として炭酸リチウムの代わりに水酸化カルシウム (2.11 g) を用い、光酸発生剤として C P I-110TF の代わりに T P S-109 (0.34 g) を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 8 を得た。

[0163] [調製例 2-9]

金属化合物として炭酸リチウムの代わりに水酸化リチウム (1.28 g) を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 9 を得た。

[0164] [調製例 2-10]

化合物 (A) として樹脂 (1-1) の代わりに樹脂 (1-2) を用い、金属化合物として炭酸リチウムの代わりに水酸化カルシウム (2.11 g) を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 10 を得た。

[0165] [調製例 2-11]

化合物 (A) として樹脂 (1-1) の代わりに樹脂 (1-2) を用い、金属化合物として炭酸リチウムの代わりに水酸化リチウム (1.28 g) を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 11 を得た。

[0166] [調製例 2-12]

添加物としてビスコート # 300 を用いない以外は、調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 12 を得た。

[0167] [調製例 2-13]

光酸発生剤として C P I-110TF の代わりに T P S-109 (0.34 g) を用い、添加物としてビスコート # 300 を用いない以外は、調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の組成物 13 を得た。

[0168] <加水分解縮合物 (B) の合成>

[調製例 3-1]

ジムロートと攪拌翼を具備した2 Lフラスコ内にフェニルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-103）（140.40 g）、ジメチルジエトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBE-22）（131.14 g）、3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（東京化成株式会社製）（48.56 g）、イソプロピルアルコール（213.32 g）、水（160.96 g）、酢酸（0.10 g）を採取した後、オイルバスにて90℃まで昇温した状態で、攪拌速度200 rpmにて6時間攪拌し反応させた。静置して室温（25℃）にした後、イソプロピルエーテル（400 mL）、水（400 mL）を加えて、分液ロートにて有機層を分取した。硫酸マグネシウムを用いて脱水した後、エバポレーターにて有機溶媒を留去して、無色透明の粘性液体（170.68 g）を得た。このようにしてメタクリロイル基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物（以下、「加水分解縮合物1」と表すことがある。）を得た。

次いで、この加水分解縮合物1をPGMEAへ溶解させ、加水分解縮合物1の濃度が33質量%のPGMEA溶液（以下、「（B）溶液1」と表すことがある。）とした。

[0169] [調製例3-2]

メチルトリメトキシシラン（88.91 g）、ジメチルジエトキシシラン（112.56 g）、3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（70.11 g）、イソプロピルアルコール（203.79 g）、水（144.45 g）、酢酸（0.10 g）を用いた以外は調整例3-1に記載した方法を用いて、メタクリロイル基を有するアルコキシシランの加水分解縮合物（以下、「加水分解縮合物2」と表すことがある。）を得た。

次いで、この加水分解縮合物2をPGMEAへ溶解させ、加水分解縮合物2の濃度が33質量%のPGMEA溶液（以下、「（B）溶液2」と表すことがある。）とした。

[0170] [実施例1]

直径100 mm、厚み1.1 mmの無アルカリガラス基板（コーニング株

式会社製、品番：7059、以下同じ）の表面を酸化セリウムの微粒子（アルドリッチ株式会社製、以下同じ）で研磨した。ディスペンサーを用いて、直径100mmのシリコンウエハ上に調製例2-1で調製した組成物1を0.6g塗布した。

次いで、このシリコンウエハ上の塗布面を、無アルカリガラス基板と重ね合わせて積層体1を得た。その後に下記の評価試験（1）～（6）を行った。結果を表3に示す。

[0171] [実施例2]

＜ガラス基板への第二仮接着材層の形成＞

直径100mm、厚み1.1mmの無アルカリガラス基板の表面を酸化セリウムの微粒子で研磨した。続いてスピncóターを用いて、調製例3-1で調製した前記（B）溶液1を無アルカリガラス基板の表面に1000rpmで10秒間、スピncóートした。次いで、200℃のホットプレート上で約20分間加熱乾燥させて、無アルカリガラス基板の表面に第二仮接着材層として加水分解縮合物1の樹脂層（11-1）を形成した。触針式表面形状測定器（米国VeeCo製、形式：Dektak8、以下同じ）を用いて、この樹脂層（11-1）の厚みを測定したところ、0.7μmであった。

[0172] <シリコンウエハへの組成物の塗布＞

ディスペンサーを用いて、直径100mmのシリコンウエハ上に調製例2-1で調製した組成物1を0.6g塗布した。

[0173] <シリコンウエハとガラス基板の仮接着＞

次いで、このシリコンウエハ上の組成物塗布層を、無アルカリガラス基板上の第二仮接着材層と重ね合わせて積層体2を得た。その後に下記の評価試験（1）～（6）を行った。結果を表3に示す。

[0174] [実施例3]

組成物1の代わりに組成物2を用いた以外は実施例2と同様の方法により、積層体3を得た。その後に下記の評価試験（1）～（6）を行った。結果を表3に示す。

[0175] [実施例 4]

組成物 1 の代わりに組成物 3 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、積層体 4 を得た。その後に下記の評価試験 (1) ~ (6) を行った。結果を表 3 に示す。

[0176] [実施例 5]

組成物 1 の代わりに組成物 4 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、積層体 5 を得た。その後に下記の評価試験 (1) ~ (6) を行った。結果を表 3 に示す。

[0177] [実施例 6]

組成物 1 の代わりに組成物 5 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、積層体 6 を得た。その後に下記の評価試験 (1) ~ (6) を行った。結果を表 3 に示す。

[0178] [実施例 7]

<ガラス基板への第二仮接着材層の形成>

直径 100 mm、厚み 1.1 mm の無アルカリガラス基板の表面を酸化セリウムの微粒子で研磨した。続いてスピコーターを用いて、調製例 3-2 で調製した前記 (B) 溶液 2 を無アルカリガラス基板の表面に 1000 rpm で 10 秒間、スピコートした。次いで、200℃のホットプレート上で約 20 分間加熱乾燥させて、無アルカリガラス基板の表面に加水分解縮合物 1 の樹脂層 (11-2) を形成した。触針式表面形状測定器を用いて、この樹脂層 (11-2) の厚みを測定したところ、1.5 μm であった。

[0179] <シリコンウエハへの組成物の塗布>

ディスペンサーを用いて、直径 100 mm のシリコンウエハ上に調製例 2-1 で調製した組成物 1 を 0.6 g 塗布した。

[0180] <シリコンウエハとガラス基板の仮接着>

次いで、このシリコンウエハ上の組成物塗布層を、無アルカリガラス基板上の第二仮接着材層と重ね合わせて積層体 7 を得た。その後に下記の評価試験 (1) ~ (6) を行った。結果を表 3 に示す。

[0181] [実施例 8]

無アルカリガラス基板の代わりにホウケイ酸ガラスを用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、積層体 8 を得た。その後に下記の評価試験（１）～（６）を行った。結果を表 3 に示す。

[0182] [実施例 9]

無アルカリガラス基板の代わりにソーダライムガラスを用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、積層体 9 を得た。その後に下記の評価試験（１）～（６）を行った。結果を表 3 に示す。

[0183] [実施例 10]

直径 100 mm、厚み 1.1 mm の無アルカリガラス基板の表面を酸化セリウムの微粒子で研磨しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法で積層体 10 を得た。その後に下記の評価試験（１）～（６）を行った。結果を表 3 に示す。

[0184] [実施例 11]

組成物 1 の代わりに組成物 6 を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により、積層体 11 を得た。その後に下記の評価試験（１）～（６）を行った。結果を表 3 に示す。

[0185] [実施例 12]

組成物 1 の代わりに組成物 6 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、積層体 12 を得た。その後に下記の評価試験（１）～（６）を行った。結果を表 3 に示す。

[0186] [実施例 13]

組成物 1 の代わりに組成物 7 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、積層体 13 を得た。その後に下記の評価試験（１）～（６）を行った。結果を表 3 に示す。

[0187] [実施例 14]

組成物 1 の代わりに組成物 8 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、積層体 13 を得た。その後に下記の評価試験（１）～（６）を行った。結

果を表3に示す。

[0188] [実施例15]

組成物1の代わりに組成物6を用い、(B)溶液1を用いて樹脂層(11-1)を第二仮接着材層として形成する代わりに(B)溶液2を用いて樹脂層(11-2)を形成した以外は実施例2と同様の方法により、積層体15を得た。その後に下記の評価試験(1)～(6)を行った。結果を表3に示す。

[0189] [実施例16]

組成物1の代わりに組成物9を用いた以外は実施例2と同様の方法により、積層体16を得た。その後に下記の評価試験(1)～(6)を行った。結果を表3に示す。

[0190] [実施例17]

組成物1の代わりに組成物10を用いた以外は実施例2と同様の方法により、積層体17を得た。その後に下記の評価試験(1)～(6)を行った。結果を表3に示す。

[0191] [実施例18]

組成物1の代わりに組成物11を用いた以外は実施例2と同様の方法により、積層体18を得た。その後に下記の評価試験(1)～(6)を行った。結果を表3に示す。

[0192] [実施例19]

組成物1の代わりに組成物12を用いた以外は実施例2と同様の方法により、積層体19を得た。その後に下記の評価試験(1)～(6)を行った。結果を表3に示す。

[0193] [実施例20]

組成物1の代わりに組成物13を用いた以外は実施例2と同様の方法により、積層体20を得た。その後に下記の評価試験(1)～(6)を行った。結果を表3に示す。

[0194] [比較例1]

金属化合物として炭酸リチウムを用いない以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の比較用組成物 1 を得た。続いて、組成物 1 の代わりにこの比較用組成物 1 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、比較用積層体 1 を得た。その後に下記の評価試験 (1) ~ (6) を行った。結果を表 3 に示す。

[0195] [比較例 2]

光酸発生剤として C P I - 1 1 O T F を用いない以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の比較用組成物 2 を得た。続いて、組成物 1 の代わりにこの比較用組成物 2 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、比較用積層体 2 を得た。その後に下記の評価試験 (1) ~ (6) を行った。結果を表 3 に示す。

[0196] [比較例 3]

光重合開始剤として I r g a c u r e 8 1 9 を用いない以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の比較用組成物 3 を得た。続いて、組成物 1 の代わりにこの比較用組成物 3 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、比較用積層体 3 を得た。その後に下記の評価試験 (1) ~ (6) を行った。結果を表 3 に示す。

[0197] [比較例 4]

樹脂 (I-1) を用いず、添加物としてペンタエリスリトールトリアクリレート (0.48 g) の代わりに、トリメチロールプロパントリアクリレート (略称: T M P T A) (1.92 g) を用いた以外は調製例 2-1 と同様の方法により、液体状の比較用組成物 4 を得た。続いて、組成物 1 の代わりにこの比較用組成物 4 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法により、比較用積層体 4 を得た。その後に以下の評価試験 (1) ~ (6) を行った。結果を表 3 に示す。

[0198] [比較例 5]

実施例 2 と同様の方法により比較用積層体 5 を得た。その後に下記の評価試験 (1) ~ (6) を行った。ただし、評価試験 (1) においては、波長 4

05 nmのLED光照射ではなく、高圧水銀灯による紫外線光を30秒間照射した。結果を表3に示す。

[0199] [評価試験]

(1) 接着性試験

実施例1～20および比較例1～4で得られた積層体1～20、比較用積層体1～4を、それぞれ波長405 nmのLED光で30秒間照射した。比較例5で得られた比較用積層体5には、高圧水銀灯による紫外線光を30秒間照射した。その後、接着性試験として、支持体側を水平に固定して、シリコンウエハを持ち上げて、剥離しなかった場合を「○」と、剥離した場合を「×」と評価した。

[0200] (2) 裏面研削耐性試験

グラインダー（DISCO製、DAG810）でダイヤモンド砥石を用いて、接合した後の積層体1～20ならびに比較用積層体1、2、4および5のシリコンウエハをそれぞれ裏面研削した。基板厚が50 μ mとなるまでグラインドした後、光学顕微鏡（100倍）にてクラック、剥離などの異常の有無を調べた。異常が発生せず、かつ目視でシリコンウエハの研磨面に干渉縞が確認されなかった場合を非常に良好と評価して「◎」で示し、異常が発生しなかった場合を良好と評価して「○」で示し、異常が発生した場合を不良と評価して「×」と示し、裏面研削耐性試験を実施しなかった場合を「—」と示した。なお、比較例3では、前述の接着性試験で剥離してしまったことから、裏面研削耐性試験は実施しなかった。

[0201] (3) 耐熱性試験

シリコンウエハを裏面研削した後の積層体1～20ならびに比較用積層体1、2および4について、窒素雰囲気下でホットプレートを用いて280℃で10分間加熱した後の外観異常の有無を調べた。外観異常が発生しなかった場合を非常に良好と評価して「◎」で示し、外観異常がほとんど発生しなかった場合を良好と評価して「○」で示し、外観異常が明らかに発生した場合を不良と評価して「×」で示し、耐熱性試験を実施しなかった場合を「—

」で示した。なお、比較例3では、前述の(2)の試験と同様に耐熱性試験は中止した。比較例5についても、前述の裏面研削耐性試験でクラックなどの異常が発生したことから耐熱性試験は実施しなかった。

[0202] (4) 剥離性試験

シリコンウエハを裏面研削した後の積層体1~20ならびに比較用積層体1および2に対して、それぞれ、支持体から見て接着面の裏側から該積層体(該比較用積層体)に向けて、高圧水銀灯による紫外線を室温で300秒間照射した。その後、室温にて、支持体をピンセットにて持ち上げることで、支持体を剥離した。支持体およびシリコンウエハを割ることなく剥離できた場合を「○」で示し、割れなどの異常が発生した場合を「×」と示し、剥離性試験を実施しなかった場合を「-」で示した。なお、比較例3および5では、前述の(2)、(3)の試験と同様に剥離性試験は実施しなかった。比較例4では、前述の耐熱性試験で外観異常が発生してしまったことから剥離性試験は実施しなかった。

[0203] (5) シリコンウエハ上残渣評価

上記剥離性試験の後に、シリコンウエハと支持体を目視にて観察して、シリコンウエハ上の接着残渣が支持体側の接着残渣の5%未満であった場合を「◎」と示し、10%未満であった場合を「○」と、50%未満であった場合を「△」と示し、50%以上であった場合を「×」と示し、シリコンウエハ上残渣評価を実施しなかった場合を「-」で示した。なお、比較例3~5では、前述の(2)~(4)の試験と同様にシリコンウエハ上残渣評価は実施しなかった。比較例1および2においても、前述の剥離性試験で支持体またはウエハに割れなどの異常が発生したことからシリコンウエハ上残渣評価は実施しなかった。

[0204] (6) 洗浄除去性試験

上記剥離性試験の後に、接着残渣が付着したシリコンウエハと支持体に対して、質量比で25%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液：イソプロパノール：N-メチルピロリドン=50：25：25の混合洗浄液

による洗浄を行った。150℃で乾燥した後、シリコンウエハと支持体の表面について、光学顕微鏡（100倍）にて接着残渣の付着、基板の損傷などの異常の有無を調べた。3分以内の洗浄で接着残渣が除去でき、かつ基板表面に損傷などの異常が発生しなかった場合を非常に良好と評価して「◎」で示し、15分以内の洗浄で接着残渣が除去でき、かつ基板表面に損傷などの異常が発生しなかった場合を良好と評価して「○」で示し、基板表面に接着残渣の付着および／または損傷などの異常が発生した場合を不良と評価して「×」と示し、洗浄除去性試験を実施しなかった場合を「－」と示した。なお、実施例2～9および12～20においては、前述の（5）の試験で非常に良好な結果であったため、洗浄除去性試験は敢えて実施しなかった。比較例1～5については、前述の（2）～（5）の試験と同様に洗浄除去性試験は実施しなかった。

[0205] 表1および表2に、実施例1～20、比較例1～5における樹脂層（I）、樹脂層（II）および基材の種類について簡単にまとめた。また、評価試験結果を表3にまとめた。

[表1]

樹脂層(I)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
	シリコーン化合物(A) 樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)
樹脂層(I)	光重合開始剤 Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure784	Irgacure819	Irgacure819
	光酸発生剤 CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	TPS-109	CPI-110TF
	金属化合物 炭酸リチウム	炭酸リチウム	炭酸カリウム	炭酸リチウム	炭酸リチウム	炭酸リチウム	炭酸リチウム
	添加物 ビスコート #300	ビスコート #300	ビスコート #300	HEMA	ビスコート #300	ビスコート #300	ビスコート #300
樹脂層(I I)		樹脂(I I - 1)	樹脂(I I - 1)	樹脂(I I - 1)	樹脂(I I - 1)	樹脂(I I - 1)	樹脂(I I - 2)
基材		#1	#1	#1	#1	#1	#1
実施例 8		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
樹脂層(I)	シリコーン化合物(A) 樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)	樹脂(I - 1)
	光重合開始剤 Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819
	光酸発生剤 CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	TPS-109
	金属化合物 炭酸リチウム	炭酸リチウム	炭酸リチウム	水酸化 カルシウム	水酸化 カルシウム	水酸化 カルシウム	水酸化 カルシウム
樹脂層(I I)	添加物 ビスコート #300	ビスコート #300	ビスコート #300	ビスコート #300	ビスコート #300	HEMA	ビスコート #300
	樹脂層(I I - 1)	樹脂(I I - 1)	—	—	樹脂(I I - 1)	樹脂(I I - 1)	樹脂(I I - 1)
基材		#2	#4	#1	#1	#1	#1

1 …セリア研磨した無アルカリガラス、 # 2 …セリア研磨したホウケイ酸ガラス、 # 3 …セリア研磨したソーダライムガラス、

4 …無アルカリガラス、

[表2]

	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
樹脂層 (I)	シリコン化合物(A)	樹脂(I-1)	樹脂(I-2)	樹脂(I-2)	樹脂(I-1)	樹脂(I-1)
	光重合開始剤	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819	Irgacure819
	光酸発生剤	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	TPS-109
	金属化合物	水酸化カルシウム	水酸化カルシウム	水酸化リチウム	炭酸リチウム	水酸化カルシウム
	添加物	ビスコート #300	ビスコート #300	ビスコート #300	—	—
樹脂層 (II)	樹脂(II-2)	樹脂(II-1)	樹脂(II-1)	樹脂(II-1)	樹脂(II-1)	樹脂(II-1)
基材	#1	#1	#1	#1	#1	#1
樹脂層 (I)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
	シリコン化合物(A)	樹脂(I-1)	樹脂(I-1)	—	樹脂(I-1)	
	光重合開始剤	Irgacure819	—	Irgacure819	Irgacure819	
	光酸発生剤	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	CPI-110TF	
	金属化合物	—	炭酸リチウム	水酸化カルシウム	水酸化カルシウム	
樹脂層 (II)	添加物	ビスコート #300	ビスコート #300	TMPTA	ビスコート #300	
	樹脂(II-1)	樹脂(II-1)	樹脂(II-1)	樹脂(II-1)	樹脂(II-1)	
基材	#1	#1	#1	#1	#1	

1 …セリア研磨した無アルカリガラス

[表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
裏面研削耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ウエハ上残渣	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
洗浄除去性	○	—	—	—	—	—	—	—	—	○
	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
裏面研削耐性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
剥離性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ウエハ上残渣	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
洗浄除去性	◎	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5					
接着性	○	○	×	○	○					
裏面研削耐性	○	○	—	○	×					
耐熱性	○	○	—	×	—					
剥離性	×	×	—	—	—					
ウエハ上残渣	—	—	—	—	—					
洗浄除去性	—	—	—	—	—					

符号の説明

- [0206] 1 : 部材
 2 : 基材
 3 : 仮接着材
 3 a' : 第一の硬化性組成物の層
 3 a : 第一仮接着材層
 3 b : 第二仮接着材層
 1 0 : 構造体
 2 0 : 積層体

請求の範囲

[請求項1] 光重合性基含有シリコン化合物（A）と、400nm以上の波長領域の光を吸収する光重合開始剤と、400nm未満の波長領域の光を吸収する光酸発生剤と、金属炭酸塩、金属水酸化物および金属酸化物からなる群から選ばれる1種以上の金属化合物とを少なくとも含み、流動性を有する、第一の硬化性組成物。

[請求項2] 光重合性基含有シリコン化合物（A）が、アクリロイル基もしくはメタクリロイル基を有する籠型シルセスキオキサン化合物、または、一般式（3）で表されるアルコキシシラン化合物を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物である、請求項1に記載の第一の硬化性組成物。

[化22]



（式中、 R^2 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基であり、 R^3 はメチル基またはエチル基であり、 v は1～3の整数である。 R^2 と R^3 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。）

[請求項3] 請求項1または2に記載の第一の硬化性組成物の硬化膜からなる第一仮接着材層を少なくとも備える、仮接着材。

[請求項4] さらに、光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物（B）の加水分解縮合物を少なくとも含む第二の硬化性組成物の膜からなる第二仮接着材層を備える、請求項3に記載の仮接着材。

[請求項5] 光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物（B）の加水分解縮合物が、一般式（5）で表されるアルコキシシラン化合物を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物である、請求項4に記載の仮接着材。

[化23]



(式中、 R^6 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基であり、 R^7 はメチル基またはエチル基であり、 s は1～3の整数である。 R^6 と R^7 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。)

[請求項6] 第二の硬化性組成物が、光重合開始剤をさらに含む、請求項4または5に記載の仮接着材。

[請求項7] 請求項3乃至6の何れかに記載の仮接着材を介して部材と基材とを仮接着してなる、構造体。

[請求項8] 以下の第1乃至第4工程を含む、部材と基材の仮接着方法。

第1工程： 請求項1または2に記載の第一の硬化性組成物の層を少なくとも含む硬化処理前の仮接着材を介して部材と基材とを積層する工程、

第2工程： 硬化処理前の仮接着材層に波長400nm以上の光を照射して、硬化させて、部材と基材とを仮接着してなる構造体を得る工程、

第3工程： 構造体の部材を加工する工程、

第4工程： 加工後の構造体における硬化処理後の仮接着材に波長400nm未満の光を照射して、該構造体から部材を剥離する工程。

[請求項9] 硬化処理前の仮接着材層が、基材と第一の硬化性組成物の層とに接する第二仮接着材層を備え、該第二仮接着材層は、光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物(B)の加水分解縮合物を少なくとも含む第二の硬化性組成物の膜である、請求項8に記載の方法。

[請求項10] 光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物(B)の加水分解縮合物が、一般式(5)で表されるアルコキシシラン化合物を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物を少な

くとも含む、請求項 9 に記載の方法。

[化24]



(式中、 R^6 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を含む有機基であり、 R^7 はメチル基またはエチル基であり、 s は 1 ～ 3 の整数である。 R^6 と R^7 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。)

[請求項11] 剥離した基材から硬化処理後の仮接着材の残渣を除去し、除去後の基材を再利用する、請求項 8 乃至 10 の何れかに記載の方法。

[請求項12] 表面に回路形成面を有し、加工すべき裏面を有するウエハを支持体に仮接着するために、前記ウエハの表面と前記支持体の間に介在させるウエハ加工用仮接着材であって、該ウエハ加工用仮接着材が、請求項 3 乃至 6 の何れかに記載の仮接着材である、ウエハ加工用仮接着材。

[請求項13] 表面に回路形成面を有し、加工すべき裏面を有するウエハの表面と支持体の仮接着方法であり、以下の工程 (a) ～ (d) を少なくとも含む、ウエハと支持体の仮接着方法。

工程 (a) : 請求項 1 または 2 に記載の第一の硬化性組成物の層を少なくとも含む硬化処理前のウエハ加工用仮接着材を介して、ウエハの表面と支持体とを積層する工程、

工程 (b) : 硬化処理前のウエハ加工用仮接着材層に波長 400 nm 以上の光を照射して、硬化させて、ウエハの表面と支持体とを仮接着してなるウエハ加工用構造体を得る工程、

工程 (c) : ウエハ加工用構造体のウエハの裏面を加工する工程、

工程 (d) : 加工後のウエハ加工用構造体における硬化処理後のウエハ加工用仮接着材に波長 400 nm 未満の光を照射して、該ウエ

ハ加工用構造体からウエハを剥離する工程。

[請求項14] 硬化処理前のウエハ加工用仮接着材が、支持体と第一の硬化性組成物の層とに接する第二仮接着材層を備え、該第二仮接着材層は、光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物（B）の加水分解縮合物を少なくとも含む第二の硬化性組成物の膜である、請求項13に記載の方法。

[請求項15] 光重合性基および加水分解性基含有シリコン化合物（B）の加水分解縮合物が、一般式（5）で表されるアルコキシシラン化合物を少なくとも含む組成物を加水分解縮合して得られる加水分解縮合物を少なくとも含む、請求項14に記載の方法。

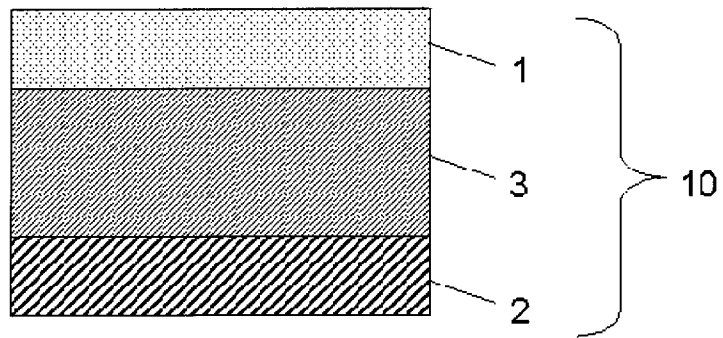
[化25]



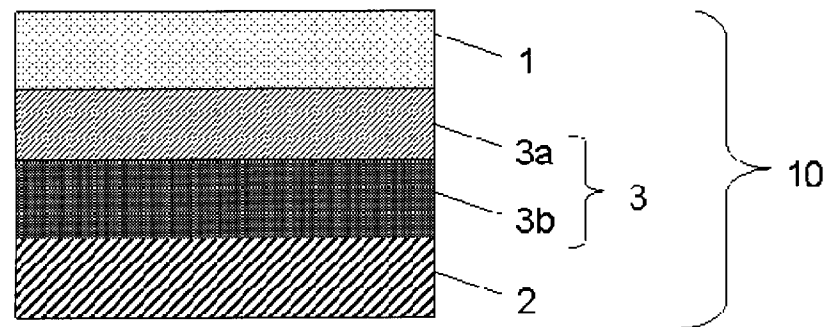
（式中、 R^6 はアクリロイル基およびメタクリロイル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を含む有機基であり、 R^7 はメチル基またはエチル基であり、 s は1～3の整数である。式中の R^6 と R^7 が複数存在する場合、各々同じまたは異なる種類であってもよい。）

[請求項16] 剥離した支持体から硬化処理後のウエハ加工用仮接着材の残渣を除去し、除去後の支持体を再利用する、請求項13乃至15の何れか一に記載の方法。

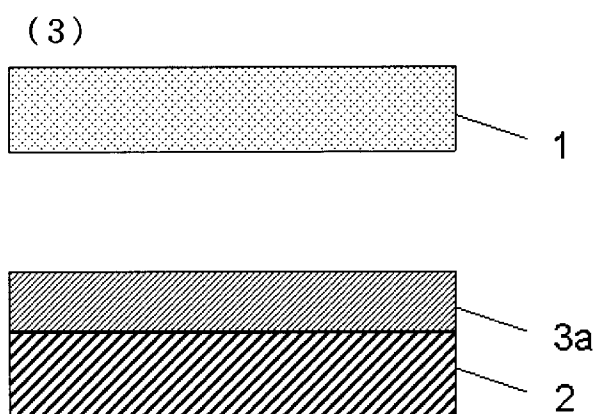
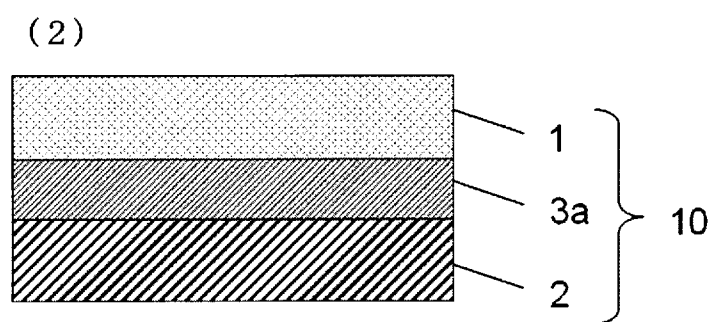
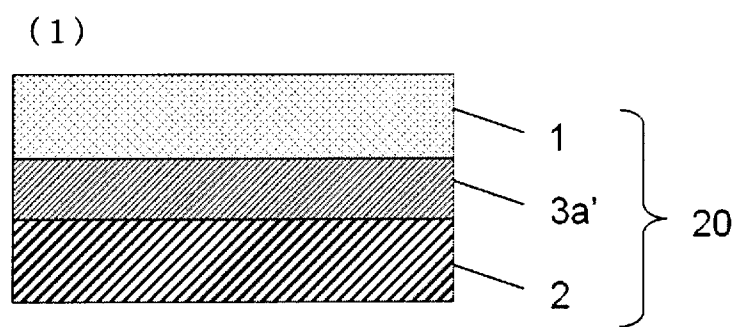
[図1]



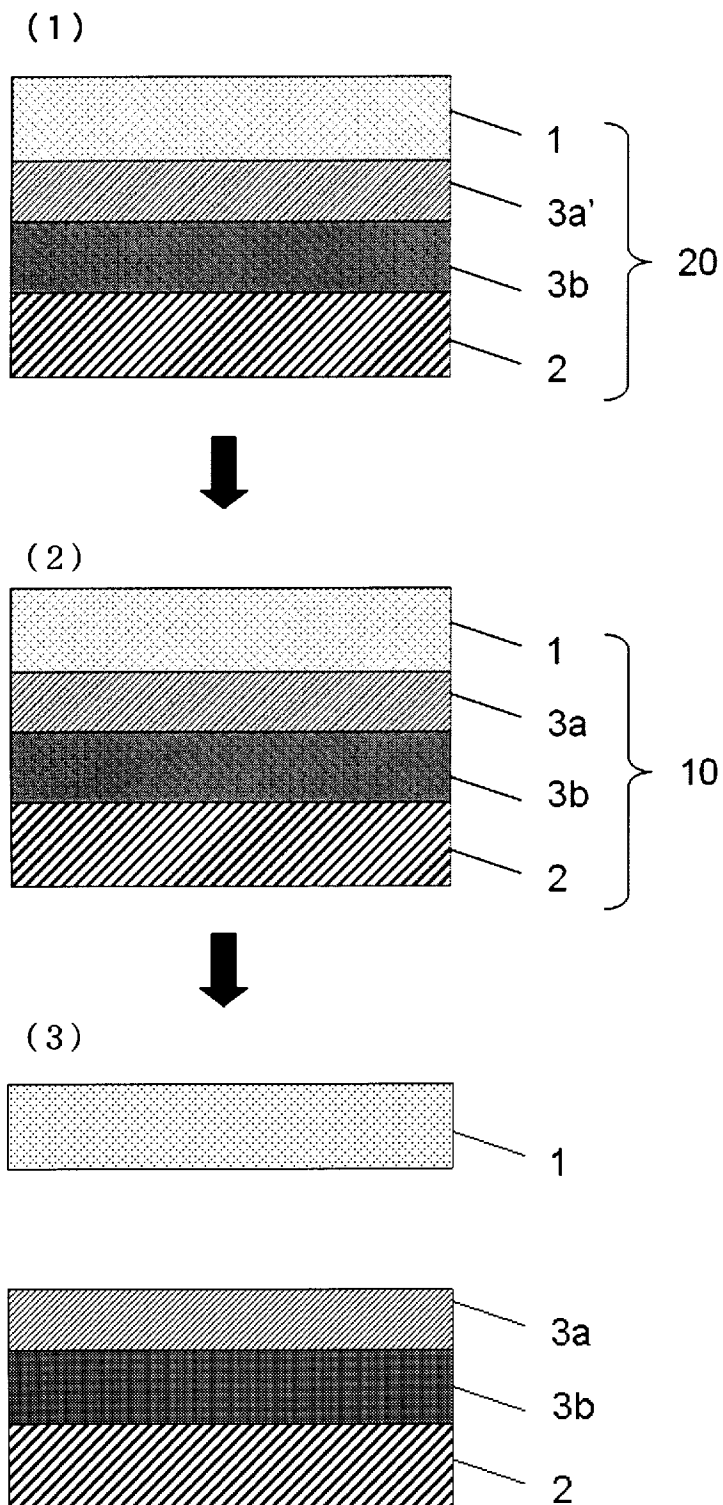
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F30/08(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F290/02(2006.01)i, C08F290/08(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J183/07(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)

C08F30/08, C08F2/44, C08F290/02, C08F290/08, C09J5/00, C09J11/04, C09J11/06, C09J183/07, H01L21/683

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2014-077063 A (Kaneka Corp.), 01 May 2014 (01.05.2014), claims; examples (Family: none)	1-3 4-16
A	JP 2008-094877 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2008-298880 A (Nagase Chemtex Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; examples (Family: none)	1-16

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
22 June 2015 (22.06.15)

Date of mailing of the international search report
30 June 2015 (30.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061531

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-006620 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2012-107194 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F30/08(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F290/02(2006.01)i, C08F290/08(2006.01)i,
C09J5/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J183/07(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. C08F30/08, C08F2/44, C08F290/02, C08F290/08, C09J5/00, C09J11/04, C09J11/06, C09J183/07, H01L21/683

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CA/REGISTRY (STN)

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
P, X P, A	JP 2014-077063 A（株式会社カネカ）2014.05.01, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-3 4-16
A	JP 2008-094877 A（信越化学工業株式会社）2008.04.24, 特許請求 の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2008-298880 A（ナガセケムテックス株式会社）2008.12.11, 特 許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-16

☒ 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

2 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
A	JP 2011-006620 A (三洋化成工業株式会社) 2011. 01. 13, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2012-107194 A (積水化学工業株式会社) 2012. 06. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16