

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/128199 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/00 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 7/30 (2018.01) H01L 21/02 (2006.01)
C09J 7/40 (2018.01) H01L 21/301 (2006.01)
C09J 161/06 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) H01L 21/683 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044256

(22) 国際出願日: 2023年12月11日(11.12.2023)

(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 2022-199431 2022年12月14日(14.12.2022) JP
特願 2023-148736 2023年9月13日(13.09.2023) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柳井 昌樹(YANAI Masaki); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 新城 徹也(SHINJO Tetsuya); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 奥野 貴久(OKUNO Takahisa); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).

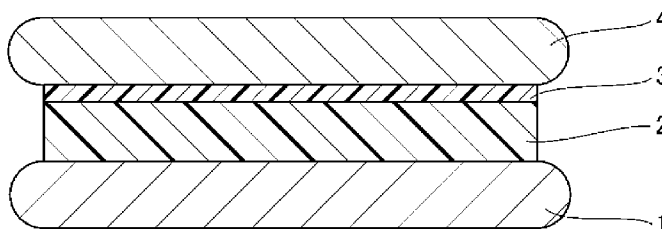
(74) 代理人: 高岡 亮一, 外 (TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP特許事務所 Tokyo (JP).

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

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

(54) Title: RELEASER COMPOSITION FOR PHOTOIRRADIATION RELEASE, AND ADHESIVE COMPOSITION FOR PHOTOIRRADIATION RELEASE

(54) 発明の名称: 光照射剥離用の剥離剤組成物、及び光照射剥離用の接着剤組成物



(57) Abstract: A releaser composition for photoirradiation release, and an adhesive composition for photoirradiation release, the releaser composition and the adhesive composition containing: a novolac resin having at least one of a hydroxy group directly bonded to an aromatic ring or a carboxy group directly bonded to an aromatic ring; a siloxane skeleton-containing epoxy resin; and a solvent.

(57) 要約: 光照射剥離用の剥離剤組成物又は光照射剥離用の接着剤組成物であって、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有するノボラック樹脂と、シロキサン骨格含有エポキシ樹脂と、溶媒とを含有する、剥離剤組成物又は接着剤組成物。



WO 2024/128199 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

光照射剥離用の剥離剤組成物、及び光照射剥離用の接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光照射剥離用の剥離剤組成物、光照射剥離用の接着剤組成物、積層体、及び加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来2次元的な平面方向に集積してきた半導体ウエハーは、より一層の集積化を目的に平面を更に3次元方向にも集積（積層）する半導体集積技術が求められている。この3次元積層はシリコン貫通電極（TSV：through silicon via）によって結線しながら多層に集積していく技術である。多層に集積する際に、集積されるそれぞれのウエハーは形成された回路面とは反対側（即ち、裏面）を研磨によって薄化し、薄化された半導体ウエハーを積層する。

[0003] 薄化前の半導体ウエハー（ここでは単にウエハーとも呼ぶ）が、研磨装置で研磨するために支持体に接着される。その際の接着は研磨後に容易に剥離されなければならないため、仮接着と呼ばれる。この仮接着は支持体から容易に取り外されなければならないが、取り外しに大きな力を加えると薄化された半導体ウエハーは、切断されたり変形したりすることがあり、その様なことが生じない様に、容易に取り外される。しかし、半導体ウエハーの裏面研磨時に研磨応力によって外れたりずれたりすることは好ましくない。従って、仮接着に求められる性能は研磨時の応力に耐え、研磨後に容易に取り外されることである。

[0004] 例えば研磨時の平面方向に対して高い応力（強い接着力）を持ち、取り外し時の縦方向に対して低い応力（弱い接着力）を有する性能が求められる。

このような接着と分離プロセスのためにレーザー照射による方法が開示（

例えば特許文献1、2を参照)されているが、昨今の半導体分野における更なる進展に伴い、レーザー等の光の照射による剥離に関わる新たな技術は、常に求められている。

[0005] 本出願人は、支持体と被加工物との間に剥離可能に接着した中間層を有し被加工物を加工するための積層体であり、該中間層は少なくとも支持体側に接した剥離層を含み、剥離層が支持体を介して照射される波長190nm～600nmの光を吸収し変質するノボラック樹脂を含む上記積層体を提案している(特許文献3を参照)。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2004-64040号公報
特許文献2：特開2012-106486号公報
特許文献3：国際公開第2019/088103号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 光照射により剥離する方法においては、半導体ウエハーなどの半導体基板を加工した後に、光照射により剥離剤層を変質させ、支持基板からの半導体基板の剥離を容易にさせる。剥離後の半導体基板／又は支持基板の表面には、接着剤層、剥離剤層、及びそれらの残渣などの異物が付着していることがあるため、半導体基板及び／又は支持基板の洗浄が行われる。しかし、剥離剤層の種類によっては、半導体基板上及び支持基板上の異物が取り除かれにくく、洗浄が困難となることがある。

[0008] また、特許文献3の技術によれば、光照射により剥離剤層を変質させ、支持基板からの半導体基板の剥離を容易にしている。

しかしながら、光照射により接着剤層を変質させ、支持基板からの半導体基板の剥離を容易にすることについては検討されていない。また、接着剤層の種類によっては、半導体基板上及び支持基板上の異物が取り除かれにくく

、洗浄が困難となることがある。

[0009] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、剥離性に優れることに加えて、洗浄性にも優れる剥離剤層が形成可能な光照射剥離用の剥離剤組成物、並びに、当該剥離剤組成物を用いた積層体、及び加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、剥離性に優れることに加えて、洗浄性にも優れる接着剤層が形成可能な光照射剥離用の接着剤組成物、並びに、当該接着剤組成物を用いた積層体、及び加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造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

[0010] 本発明者らは、前記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、前記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 光照射剥離用の剥離剤組成物又は光照射剥離用の接着剤組成物であって、

芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有するノボラック樹脂と、

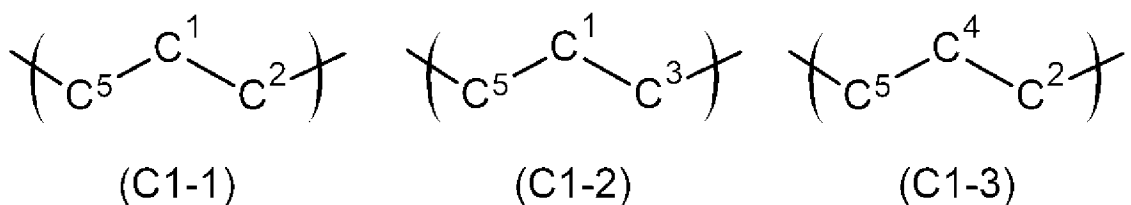
シロキサン骨格含有エポキシ樹脂と、

溶媒と

を含有する、剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[2] 前記ノボラック樹脂が、下記式(C1-1)で表される構造単位、下記式(1-2)で表される構造単位、及び下記式(C1-3)で表される構造単位の少なくともいずれかを含み、[1]に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化1]



(式中、C¹は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表す。

C²は、第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する、第3級炭素原子又は第4級炭素原子を含む基を表すか又はメチレン基を表す。

C³は、脂肪族多環化合物に由来する基を表す。

C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ピフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基を表す。

C⁵は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

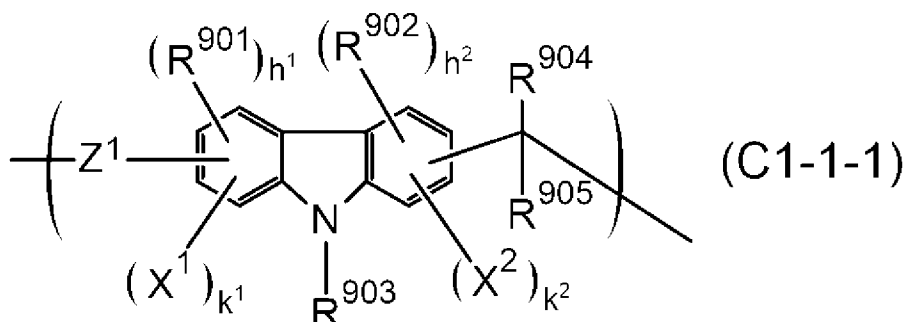
式(C1-1)中、C¹、C²及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

式(C1-2)中、C¹、C³及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

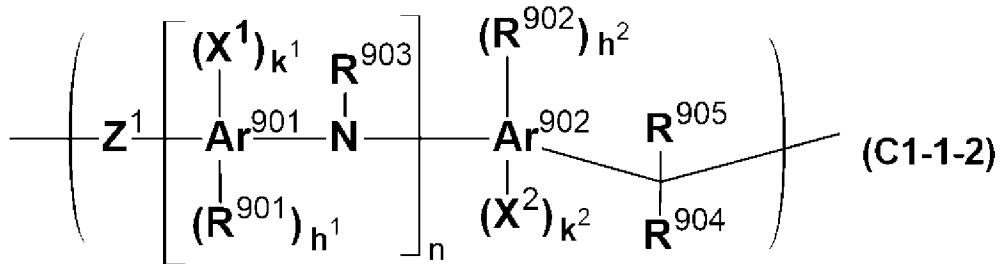
式(C1-3)中、C²、C⁴及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。)

[3] 前記ノボラック樹脂が、前記式(C1-1)で表される構造単位として、下記式(C1-1-1)で表される構造単位及び下記式(C1-1-2)で表される構造単位の少なくともいずれかを含む、[2]に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化2]



[化3]



(式 (C1-1-1) 及び式 (C1-1-2) 中、 R^{901} 及び R^{902} は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R^{903} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R^{904} は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{905} は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{904} の基と R^{905} の基とは、互いに結合して2価の基を形成してもよい。

Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、芳香族環を表す。

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表す。

。

Z^1 は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

h^1 及び h^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

k^1 及び k^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

h^1 と k^1 の合計は3以下である。 h^2 と k^2 の合計は3以下である。

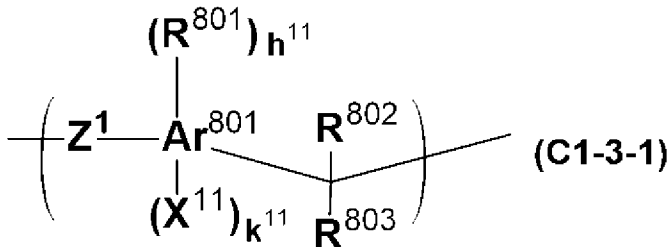
n は、1又は2の整数を表す。

ただし、式 (C1-1-1) で表される構造単位及び式 (C1-1-2) で表される構造単位は、それぞれ独立して、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有

する。)

[4] 前記ノボラック樹脂が、前記式(C1-3)で表される構造単位として、下記式(C1-3-1)で表される構造単位を含む、[2]に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化4]



(式(C1-3-1)中、R⁸⁰¹は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R⁸⁰²は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R⁸⁰³は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R⁸⁰²の基とR⁸⁰³の基とは、互いに結合して2価の基を形成してもよい。

Ar⁸⁰¹は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル構造を表す。

X¹¹は、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表す。

Z¹は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

h¹¹は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。

k¹¹は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。

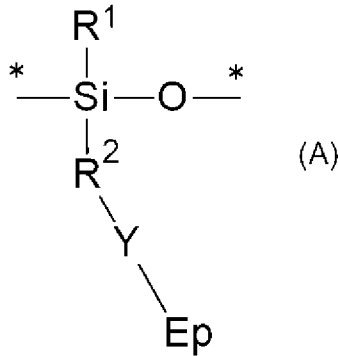
Ar⁸⁰¹がベンゼン環のときh¹¹とk¹¹の合計は4以下であり、Ar⁸⁰¹がナフタレン環のときh¹¹とk¹¹の合計は6以下であり、Ar⁸⁰¹がビフェニル構造のときh¹¹とk¹¹の合計は8以下である。

ただし、式(C1-3-1)で表される構造単位は、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくとも1つを含む。

ずれかを有する。)

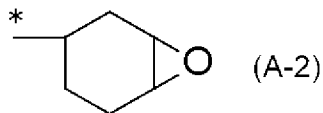
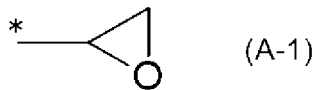
[5] 前記シロキサン骨格含有エポキシ樹脂が、下記式 (A) で表される構造を含む、[1] から [4] のいずれかに記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化5]



(式 (A) 中、 R^1 は、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。 R^2 は、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基を表す。 Y は、単結合又は $-\text{O}-$ を表す。 Ep は、下記式 (A-1) 又は式 (A-2) で表される基を表す。 $*$ は、結合手を表す。)

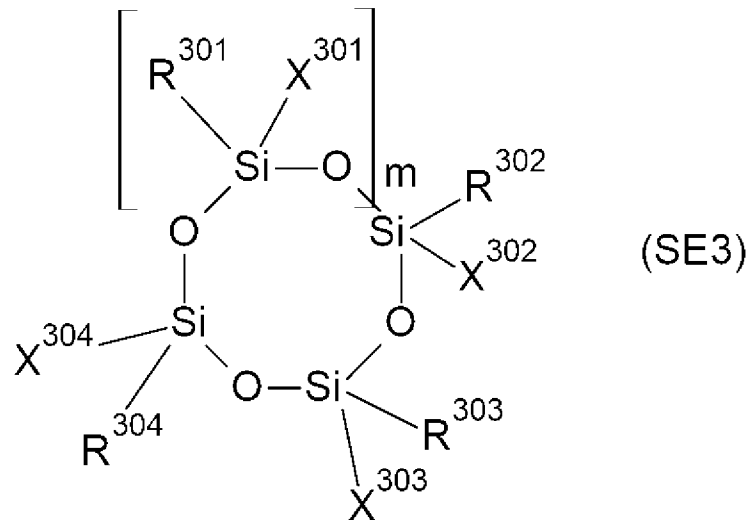
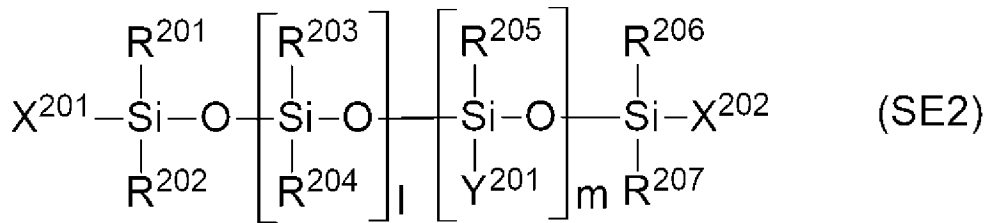
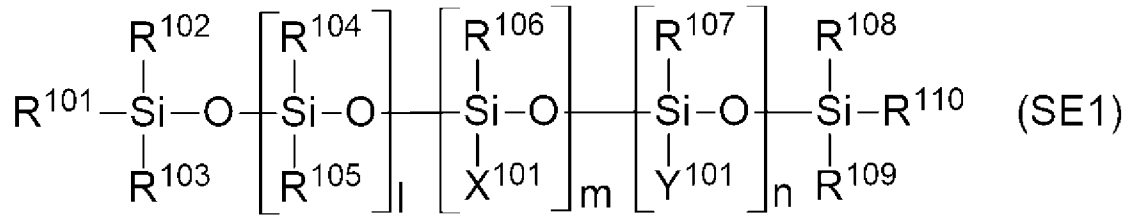
[化6]



(式 (A-1) 及び式 (A-2) 中、 $*$ は、結合手を表す。)

[6] 前記シロキサン骨格含有エポキシ樹脂が、下記式 (SE1) ~ 式 (SE3) のいずれかで表される、[1] から [4] のいずれかに記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化7]



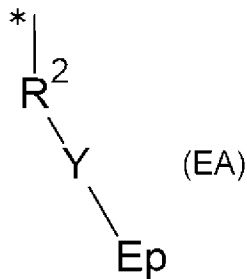
(式 (SE1) 中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{110}$ は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。 X^{101} は、下記式 (EA) で表される基を表す。 Y^{101} は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素原子数 1～30 の 1 価の基 (ただし、 X^{101} とは異なる。) を表す。 l は 0 又は 1 以上の整数を表す。 m は 1 以上の整数を表す。 n は 0 又は 1 以上の整数を表す。

式 (SE2) 中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。 X^{201} 及び X^{202} は、それぞれ独立して、下記式 (EA) で表さ

れる基を表す。Y²⁰¹は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素原子数1～30の1価の基を表す。lは0又は1以上の整数を表す。mは0又は1以上の整数を表す。

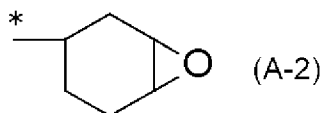
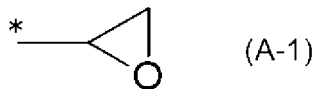
式(SE3)中、R³⁰¹～R³⁰⁴は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。X³⁰¹～X³⁰⁴は、それぞれ独立して、下記式(EA)で表される基を表す。mは1～3の整数を表す。)

[化8]



(式(EA)中、R²は、炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。Yは、単結合又は-O-を表す。Epは、下記式(A-1)又は式(A-2)で表される基を表す。*は、結合手を表す。)

[化9]



(式(A-1)及び式(A-2)中、*は、結合手を表す。)

[7] 前記シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の含有量が、前記ノボラック樹脂に対して、5質量%～40質量%である、[1]から[6]のいずれかに記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[8] 半導体基板又は電子デバイス層と、
光透過性の支持基板と、
前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられ

た、剥離剤層とを有し、

前記剥離剤層が、[1] から [7] のいずれかに記載の剥離剤組成物から形成された剥離剤層である、積層体。

[9] 前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層を有する、[8] に記載の積層体。

[10] 加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法であって、

[8] に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第5 A工程、又は [8] に記載の積層体の前記電子デバイス層が加工される第5 B工程と、

前記第5 A工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第6 A工程、又は前記第5 B工程によって加工された前記電子デバイス層と前記支持基板とが分離される第6 B工程と、
を含む、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

[11] 前記第6 A工程又は第6 B工程が、前記積層体に対して、前記支持基板側からレーザーを照射する工程を含む、[10] に記載の加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

[12] 半導体基板又は電子デバイス層と、
光透過性の支持基板と、
前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層とを有し、

前記接着剤層が、[1] から [7] のいずれかに記載の接着剤組成物から形成された接着剤層である、積層体。

[13] 加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法であって、

[12] に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第5 A工程、又は [12] に記載の積層体の前記電子デバイス層が加工される第5 B工程と、
前記第5 A工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第6 A工程、又は前記第5 B工程によって加工された前記電子デバ

イス層と前記支持基板とが分離される第6B工程と、
を含む、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

[14] 前記第6A工程又は第6B工程が、前記積層体に対して、前記支持基板側からレーザーを照射する工程を含む、請求項13に記載の加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、剥離性に優れることに加えて、洗浄性にも優れる剥離剤層が形成可能な光照射剥離用の剥離剤組成物、並びに、当該剥離剤組成物を用いた積層体、及び加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、剥離性に優れることに加えて、洗浄性にも優れる接着剤層が形成可能な光照射剥離用の接着剤組成物、並びに、当該接着剤組成物を用いた積層体、及び加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、第1の実施態様Aにおける積層体の一例の概略断面図である。

[図2A]図2Aは、第1の実施態様Aにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図2B]図2Bは、第1の実施態様Aにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図2C]図2Cは、第1の実施態様Aにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その3）。

[図3]図3は、第2の実施態様Aにおける積層体の一例の概略断面図である。

[図4]図4は、第2の実施態様Aにおける積層体の他の一例の概略断面図である。

[図5A]図5Aは、第2の実施態様Aにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図5B]図5Bは、第2の実施態様Aにおける一例を示す積層体の製造方法を

説明するための概略断面図である（その２）。

[図5C]図5Cは、第２の実施態様Aにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その３）。

[図5D]図5Dは、第２の実施態様Aにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その４）。

[図6A]図6Aは、第１の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その１）。

[図6B]図6Bは、第１の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その２）。

[図6C]図6Cは、第１の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その３）。

[図6D]図6Dは、第１の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その４）。

[図7A]図7Aは、第２の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その１）。

[図7B]図7Bは、第２の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その２）。

[図7C]図7Cは、第２の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その３）。

[図7D]図7Dは、第２の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その４）。

[図7E]図7Eは、第２の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その５）。

[図7F]図7Fは、第２の実施態様Aにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その６）。

[図8]図8は、第１の実施態様Bにおける積層体の一例の概略断面図である。

[図9A]図9Aは、第１の実施態様Bにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その１）。

[図9B]図9Bは、第1の実施態様Bにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図10]図10は、第2の実施態様Bにおける積層体の一例の概略断面図である。

[図11A]図11Aは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図11B]図11Bは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図11C]図11Cは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の製造方法を説明するための概略断面図である（その3）。

[図12A]図12Aは、第1の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図12B]図12Bは、第1の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図12C]図12Cは、第1の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その3）。

[図12D]図12Dは、第1の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その4）。

[図13A]図13Aは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その1）。

[図13B]図13Bは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その2）。

[図13C]図13Cは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その3）。

[図13D]図13Dは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その4）。

[図13E]図13Eは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その5）。

[図13F]図13Fは、第2の実施態様Bにおける一例を示す積層体の加工方法を説明するための概略断面図である（その6）。

発明を実施するための形態

[0014]（光照射剥離用の剥離剤組成物、及び光照射剥離用の接着剤組成物）

本発明の光照射剥離用の剥離剤組成物（以下、「剥離剤組成物」と称することがある）は、ノボラック樹脂と、シロキサン骨格含有エポキシ樹脂と、溶媒とを含有する。

本発明の光照射剥離用の接着剤組成物（以下、「接着剤組成物」と称することがある）は、ノボラック樹脂と、シロキサン骨格含有エポキシ樹脂と、溶媒とを含有する。

以下に、剥離剤組成物及び接着剤組成物の各成分を説明する。

[0015] <ノボラック樹脂>

ノボラック樹脂は、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

[0016] ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性化合物、カルバゾール化合物、及び芳香族アミン化合物の少なくともいずれかと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、及びジビニル化合物の少なくともいずれかと、任意にスチレン化合物とを酸触媒下で縮合反応させて得られる樹脂である。

[0017] フェノール性化合物としては、例えば、フェノール類、ナフトール類、アントロール類、ヒドロキシピレン類などが挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが挙げられる。ナフトール類としては、例えば、1-ナフトール、2-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(6-ヒドロキシナフチル)フルオレンなどが挙げられる。アントロール類としては、例えば、9-アントロールなどが挙げられる。ヒドロキシピレン類と

しては、例えば、1-ヒドロキシピレン、2-ヒドロキシピレンなどが挙げられる。

カルバゾール化合物としては、例えば、カルバゾール、1, 3, 6, 8-テトラニトロカルバゾール、3, 6-ジアミノカルバゾール、3, 6-ジブromo-9-エチルカルバゾール、3, 6-ジブromo-9-フェニルカルバゾール、3, 6-ジブromoカルバゾール、3, 6-ジクロロカルバゾール、3-アミノ-9-エチルカルバゾール、3-ブromo-9-エチルカルバゾール、4, 4' ビス(9H-カルバゾール-9-イル)ビフェニル、4-グリシジルカルバゾール、4-ヒドロキシカルバゾール、9-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル)-9H-カルバゾール、9-アセチル-3, 6-ジヨードカルバゾール、9-ベンゾイルカルバゾール、9-ベンゾイルカルバゾール-6-ジカルボキシアルデヒド、9-ベンジルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド、9-メチルカルバゾール、9-フェニルカルバゾール、9-ビニルカルバゾール、カルバゾールカリウム、カルバゾール-N-カルボニルクロリド、N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド、N-(9-エチルカルバゾール-3-イル)メチレン)-2-メチル-1-インドリニルアミン等が挙げられる。

芳香族アミン化合物としては、例えば、ジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミンなどが挙げられる。

これらは、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

これらは、置換基を有していてもよい。例えば、これらは、芳香族環に置換基を有していてもよい。

[0018] アルデヒド化合物としては、例えば、飽和脂肪族アルデヒド類、不飽和脂肪族アルデヒド類、ヘテロ環式アルデヒド類、芳香族アルデヒド類などが挙げられる。飽和脂肪族アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ウンデカンアルデヒド

ド、7-メトキシ-3、7-ジメチルオクチルアルデヒド、シクロヘキサナルデヒド、3-メチル-2-ブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒドなどが挙げられる。不飽和脂肪族アルデヒド類としては、例えば、アクロレイン、メタクロレインなどが挙げられる。ヘテロ環式アルデヒド類としては、例えば、フルフラール、ピリジンアルデヒドなどが挙げられる。芳香族アルデヒド類としては、例えば、ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントリルアルデヒド、フェナントリルアルデヒド、サリチルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、3-フェニルプロピオンアルデヒド、トリルアルデヒド、(N, N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド、アセトキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。中でも、飽和脂肪族アルデヒド類、芳香族アルデヒド類が好ましい。

ケトン化合物としては、例えば、ジアリールケトン化合物が挙げられる。ジアリールケトン化合物としては、例えば、ジフェニルケトン、フェニルナフチルケトン、ジナフチルケトン、フェニルトリルケトン、ジトリルケトンなどが挙げられる。

ジビニル化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、ジビニルピレン、リモネン、5-ビニルノルボルナジエンなどが挙げられる。

これらは、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0019] スチレン化合物としては、スチレン構造を有する化合物であれば、特に制限されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ヒドロキシスチレン（ビニルフェノール）、カルボキシスチレン（ビニル安息香酸）、アルキルスチレン、ターシャリーブトオキシスチレンなどが挙げられる。

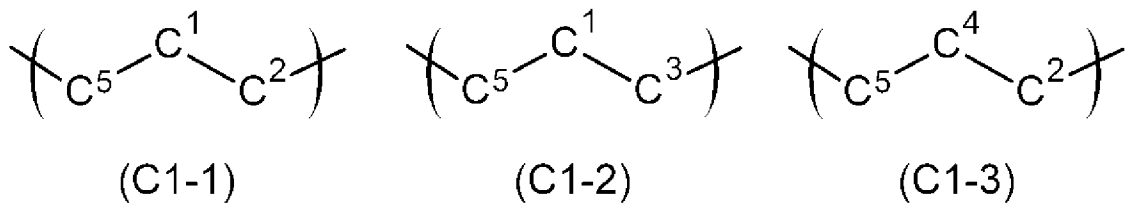
これらは、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0020] ノボラック樹脂は、例えば、光を吸収し変質するノボラック樹脂である。当該変質は、例えば、光分解である。

[0021] ノボラック樹脂は、例えば、下記式 (C 1 - 1) で表される構造単位、下記式 (1 - 2) で表される構造単位、及び下記式 (C 1 - 3) で表される構造単位の少なくともいずれかを含む。

例えば、ノボラック樹脂に含まれる、下記式 (C 1 - 1) で表される構造単位、下記式 (1 - 2) で表される構造単位、及び下記式 (C 1 - 3) で表される構造単位の少なくともいずれかの構造単位は、少なくとも 1 単位あればよい。

[0022] [化10]



[0023] 式中、C¹は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表す。

C²は、第 2 級炭素原子、第 4 級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を側鎖に有する、第 3 級炭素原子又は第 4 級炭素原子を含む基を表すか又はメチレン基を表す。

C³は、脂肪族多環化合物に由来する基を表す。

C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基を表す。

C⁵は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

式 (C 1 - 1) 中、C¹、C²及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

式 (C 1 - 2) 中、C¹、C³及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

式 (C 1 - 3) 中、C²、C⁴及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に

直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

[0024] すなわち、ノボラック樹脂は、例えば、以下の構造単位の1種又は2種以上を含む。

・窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と、第2級炭素原子、第4級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する、第3級炭素原子若しくは第4級炭素原子を含む基又はメチレン基と、任意にスチレンに由来する構造を有する基との結合を有する構造単位（式（C1-1））

・窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基と、脂肪族多環化合物に由来する基と、任意にスチレンに由来する構造を有する基との結合を有する構造単位（式（C1-2））

・フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基と、第4級炭素原子、及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する、第3級炭素原子若しくは第4級炭素原子を含む基又はメチレン基と、任意にスチレンに由来する構造を有する基との結合を有する構造単位（式（C1-3））

[0025] C¹の窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基は、例えば、カルバゾールに由来する基、N-フェニル-1-ナフチルアミンに由来する基、N-フェニル-2-ナフチルアミンに由来する基、N、N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミンに由来する基等に行うことができるが、これらに限定されない。

C²の第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する、第3級炭素原子若しくは第4級炭素原子を含む基又はメチレン基は、例えば、1-ナフトアルデヒドに由来する基、1-ピレンカルボキシアルデヒドに由来する基、4-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒドに由来する基、2-エチルヘキシルアルデヒドに由来す

る基、アセトアルデヒドに由来する基等とすることができるが、これらに限定されない。

C³の脂肪族多環化合物に由来する基は、ジシクロペンタジエンに由来する基とすることができるが、これに限定されない。

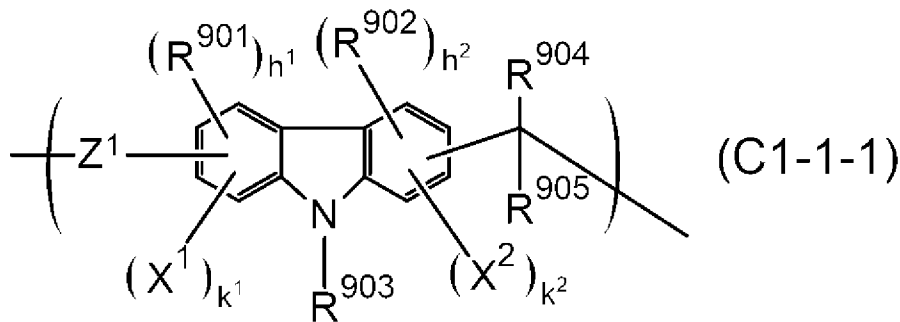
C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基である。

C⁵は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基である。

[0026] C⁵がスチレンに由来する構造を有する基である場合、C⁵は、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有していてもよい。

[0027] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式(C1-1)で表される構造単位として、例えば、下記式(C1-1-1)で表される構造単位を含む。

[0028] [化11]



[0029] 式(C1-1-1)中、R⁹⁰¹及びR⁹⁰²は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R⁹⁰³は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R⁹⁰⁴は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されてい

もよいヘテロアリアル基を表す。

R^{905} は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリアル基又は置換されていてもよいヘテロアリアル基を表す。

R^{904} の基と R^{905} の基とは、互いに結合して2価の基を形成してもよい。

アルキル基及びアルケニル基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリアル基、ヘテロアリアル基等が挙げられる。

アリアル基及びヘテロアリアル基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表す。

Z^1 は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

h^1 及び h^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

k^1 及び k^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

h^1 と k^1 の合計は、3以下である。 h^2 と k^2 の合計は3以下である。

ただし、式(C 1-1-1)で表される構造単位は、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

[0030] 例えば、式(C 1-1-1)において、 R^{904} 、 R^{905} 及び Z^1 の少なくともいずれかがヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する場合、 k^1 及び k^2 は0であってもよい。

例えば、式(C 1-1-1)において、 R^{904} 及び R^{905} の少なくともいずれかがヒドロキシ基又はカルボキシ基を有するアリアル基である場合であるか、又は Z^1 が芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有している場合には、 k^1 及び k^2 は0であってもよい。

例えば、式(C 1-1-1)において、 k^1 及び k^2 が0の場合、 R^{904} 、 R

R^{905} 及び Z^1 の少なくともいずれかはヒドロキシ基又はカルボキシ基を有することが好ましい。

例えば、式 (C 1 - 1 - 1) において、 k^1 及び k^2 が 0 の場合、 R^{904} 及び R^{905} の少なくともいずれかはヒドロキシ基又はカルボキシ基を有するアリール基であるか、又は Z^1 は芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有していることが好ましい。

[0031] 本明細書において、置換されていてもよいアルキル基及び置換されていてもよいアルケニル基の炭素原子数は、通常 40 以下であり、溶解性の観点から、好ましくは 30 以下、より好ましくは 20 以下である。

本明細書において、置換されていてもよいアリール基及びヘテロアリール基の炭素原子数は、通常 40 以下であり、溶解性の観点から、好ましくは 30 以下、より好ましくは 20 以下である。

[0032] 本明細書において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0033] 本明細書において、置換されていてもよいアルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基などが挙げられる。

本明細書において、置換されていてもよいアルケニル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基などが挙げられる。

本明細書において、置換されていてもよいアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基などが挙げられる。

本明細書において、置換されていてもよいヘテロアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基

などが挙げられる。

[0034] 置換されていてもよいアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0035] 置換されていてもよいアルケニル基の具体例としては、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-*n*-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-*i*-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル

−2−プロペニル基、1−シクロペンテニル基、2−シクロペンテニル基、
3−シクロペンテニル基、1−ヘキセニル基、2−ヘキセニル基、3−ヘキ
セニル基、4−ヘキセニル基、5−ヘキセニル基、1−メチル−1−ペンテ
ニル基、1−メチル−2−ペンテニル基、1−メチル−3−ペンテニル基、
1−メチル−4−ペンテニル基、1−n−ブチルエテニル基、2−メチル−
1−ペンテニル基、2−メチル−2−ペンテニル基、2−メチル−3−ペン
テニル基、2−メチル−4−ペンテニル基、2−n−プロピル−2−プロペ
ニル基、3−メチル−1−ペンテニル基、3−メチル−2−ペンテニル基、
3−メチル−3−ペンテニル基、3−メチル−4−ペンテニル基、3−エチ
ル−3−ブテニル基、4−メチル−1−ペンテニル基、4−メチル−2−ペ
ンテニル基、4−メチル−3−ペンテニル基、4−メチル−4−ペンテニル
基、1, 1−ジメチル−2−ブテニル基、1, 1−ジメチル−3−ブテニル
基、1, 2−ジメチル−1−ブテニル基、1, 2−ジメチル−2−ブテニル
基、1, 2−ジメチル−3−ブテニル基、1−メチル−2−エチル−2−プ
ロペニル基、1−s−ブチルエテニル基、1, 3−ジメチル−1−ブテニル
基、1, 3−ジメチル−2−ブテニル基、1, 3−ジメチル−3−ブテニル
基、1−i−ブチルエテニル基、2, 2−ジメチル−3−ブテニル基、2,
3−ジメチル−1−ブテニル基、2, 3−ジメチル−2−ブテニル基、2,
3−ジメチル−3−ブテニル基、2−i−プロピル−2−プロペニル基、3
, 3−ジメチル−1−ブテニル基、1−エチル−1−ブテニル基、1−エチ
ル−2−ブテニル基、1−エチル−3−ブテニル基、1−n−プロピル−1
−プロペニル基、1−n−プロピル−2−プロペニル基、2−エチル−1−
ブテニル基、2−エチル−2−ブテニル基、2−エチル−3−ブテニル基、
1, 1, 2−トリメチル−2−プロペニル基、1−ターシャリーブチルエテ
ニル基、1−メチル−1−エチル−2−プロペニル基、1−エチル−2−メ
チル−1−プロペニル基、1−エチル−2−メチル−2−プロペニル基、1
−i−プロピル−1−プロペニル基、1−i−プロピル−2−プロペニル基
、1−メチル−2−シクロペンテニル基、1−メチル−3−シクロペンテニ

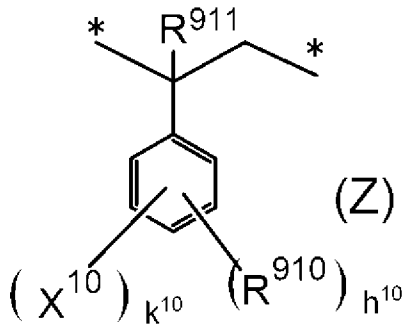
ル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シクロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0036] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-カルボキシフェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-アミルオキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-2-イル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0037] 置換されていてもよいヘテロアリール基の具体例としては、2-チエニル基、3-チエニル基、2-フラニル基、3-フラニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、4-イソオキサゾリル基、5-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、4-チアゾリル基、5-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基、5-イソチアゾリル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0038] Z¹としては、例えば、下記式 (Z) で表される基が挙げられる。

[化12]



式 (Z) 中、R⁹¹⁰は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R⁹¹¹は、水素原子、又はメチル基を表す。

X¹⁰は、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表す。

h¹⁰及びk¹⁰は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。h¹⁰とk¹⁰の合計は5以下である。

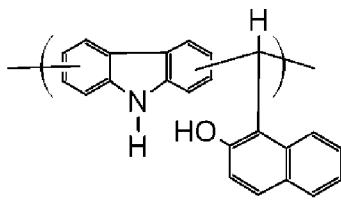
*は、結合手を表す。

[0039] R⁹¹⁰の具体例としては、R⁹⁰¹及びR⁹⁰²の説明で挙げた具体例が挙げられる。

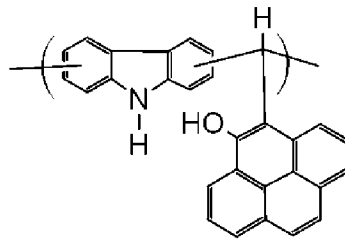
[0040] 以下、式 (C1-1-1) で表される構造単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。また芳香環上のヒドロキシ基やカルボキシ基の置換位置も限定されるわけではない。

[0041]

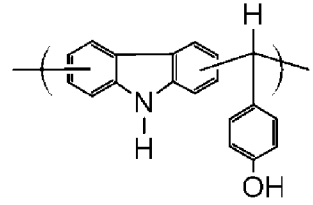
[化13]



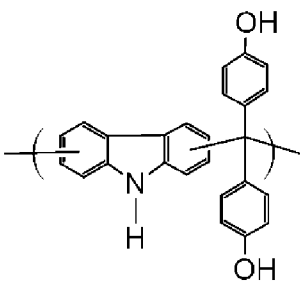
(C1-1-1-1)



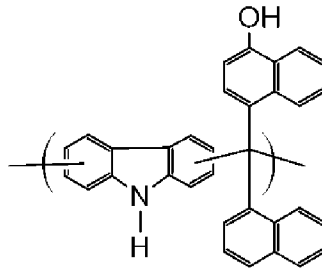
(C1-1-1-2)



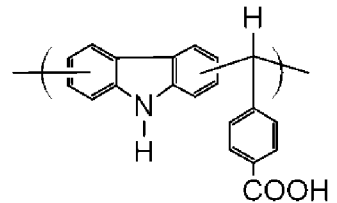
(C1-1-1-3)



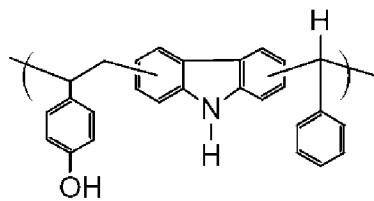
(C1-1-1-4)



(C1-1-1-5)



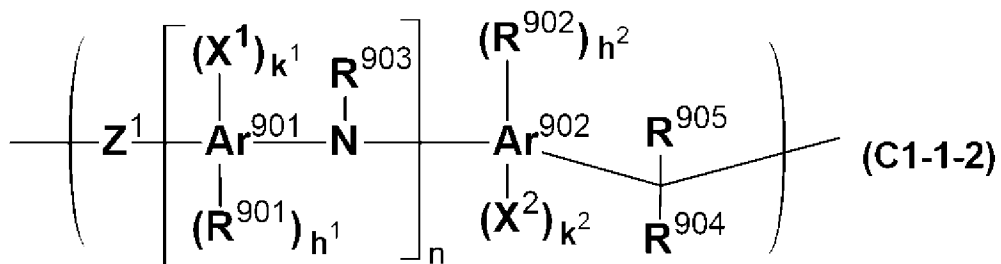
(C1-1-1-6)



(C1-1-1-7)

[0042] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式 (C1-1) で表される構造単位として、例えば、下記式 (C1-1-2) で表される構造単位を含む。

[0043] [化14]



[0044] 式 (C1-1-2) 中、 Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、芳香

族環を表し、 $R^{901} \sim R^{905}$ 、 X^1 及び X^2 、 Z^1 、 h^1 及び h^2 、並びに k^1 及び k^2 は、上記と同じ意味を表す。

h^1 と k^1 の合計は3以下である。 h^2 と k^2 の合計は3以下である。

n は、1又は2の整数を表す。

ただし、式(C1-1-2)で表される構造単位は、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。

[0045] 例えば、式(C1-1-2)において、 R^{904} 、 R^{905} 及び Z^1 の少なくともいずれかがヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する場合、 k^1 及び k^2 は0であってもよい。

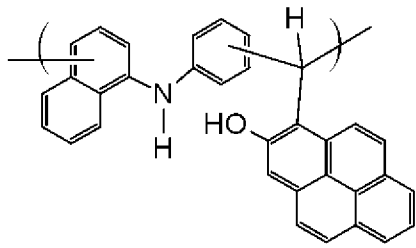
例えば、式(C1-1-2)において、 R^{904} 及び R^{905} の少なくともいずれかがヒドロキシ基又はカルボキシ基を有するアリール基である場合であるか、又は Z^1 が芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有している場合には、 k^1 及び k^2 は0であってもよい。

例えば、式(C1-1-2)において、 k^1 及び k^2 が0の場合、 R^{904} 、 R^{905} 及び Z^1 の少なくともいずれかはヒドロキシ基又はカルボキシ基を有することが好ましい。

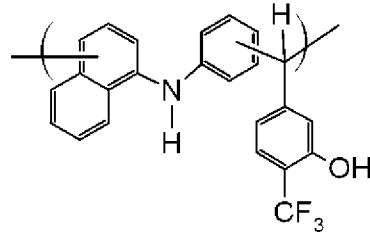
例えば、式(C1-1-2)において、 k^1 及び k^2 が0の場合、 R^{904} 及び R^{905} の少なくともいずれかはヒドロキシ基又はカルボキシ基を有するアリール基であるか、又は Z^1 は芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有していることが好ましい。

[0046] 以下、式(C1-1-2)で表される構造単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。また芳香環上のヒドロキシ基やカルボキシ基の置換位置も限定されるわけではない。

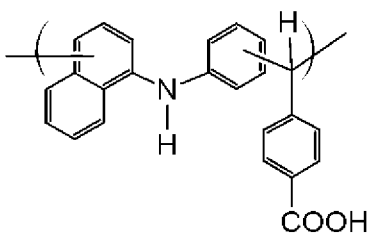
[0047] [化15]



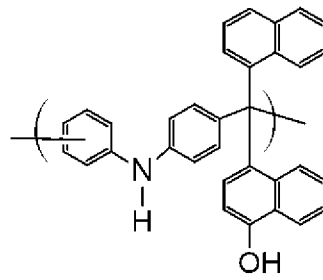
(C1-1-2-1)



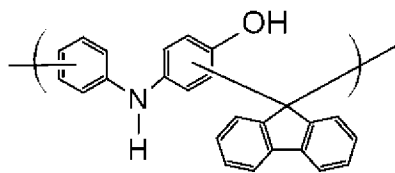
(C1-1-2-2)



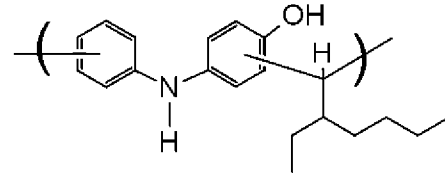
(C1-1-2-3)



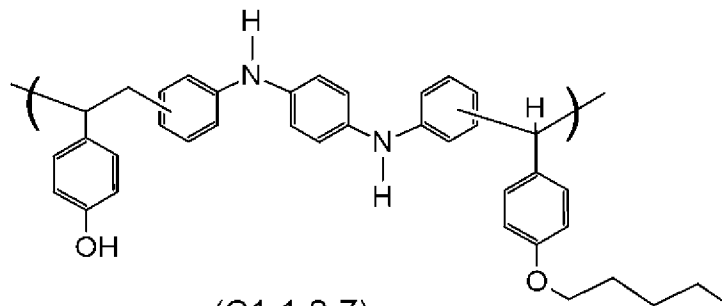
(C1-1-2-4)



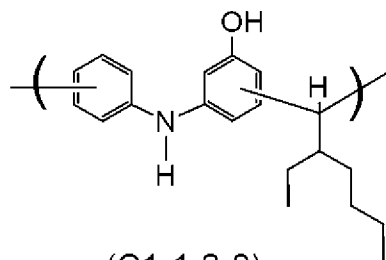
(C1-1-2-5)



(C1-1-2-6)



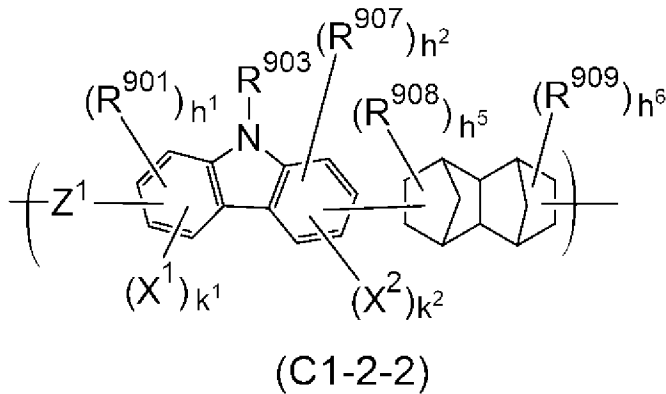
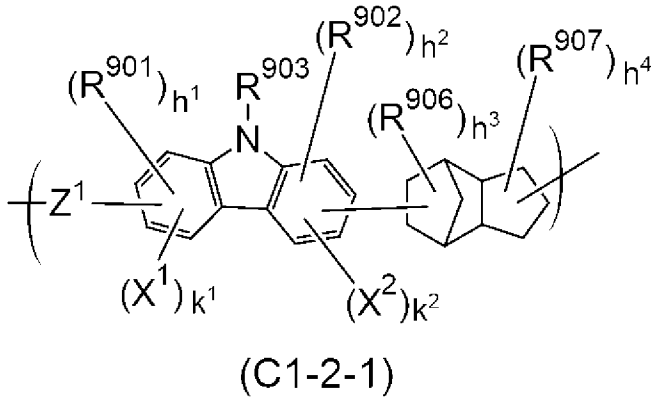
(C1-1-2-7)



(C1-1-2-8)

[0048] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式 (C1-2) で表される構造単位として、例えば、下記式 (C1-2-1) 又は (1-2-2) で表される構造単位を含む。

[0049] [化16]



[0050] 上記式中、 $R^{906} \sim R^{909}$ は、環に結合する置換基であり、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表し、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基及び置換されていてもよいアリール基の具体例及び好適な炭素原子数は、上述のものと同じものが挙げられ、 $h^3 \sim h^6$ は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

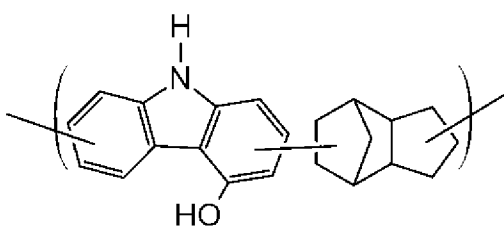
$R^{901} \sim R^{905}$ 、 X^1 及び X^2 、 Z^1 、 h^1 及び h^2 、並びに k^1 及び k^2 は、上記と同じ意味を表す。

h^1 と k^1 の合計は3以下である。 h^2 と k^2 の合計は3以下である。

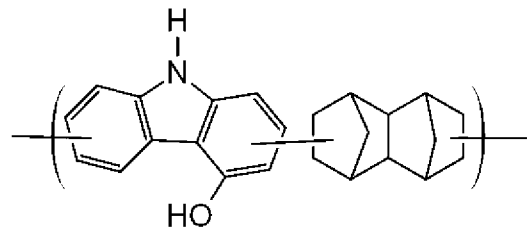
ただし、式(C1-2-1)で表される構造単位及び式(C1-2-2)で表される構造単位は、それぞれ独立して、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

[0051] 以下、式(C1-2-1)及び(C1-2-2)で表される構造単位の具体例を挙げるが、これらに限定されない。また芳香環上のヒドロキシ基やカルボキシ基の置換位置も限定されるわけではない。

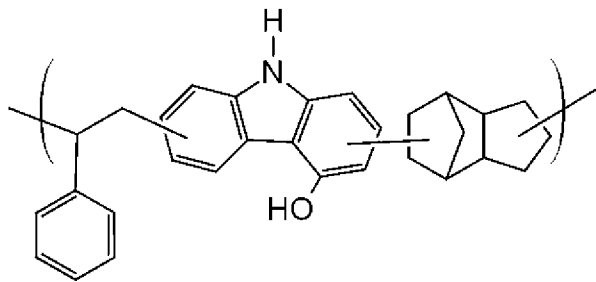
[0052] [化17]



(C1-2-1-1)



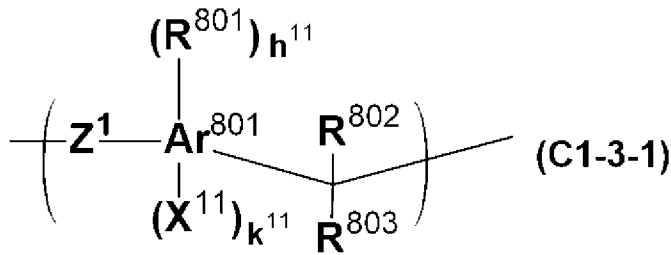
(C1-2-2-1)



(C1-2-1-3)

[0053] 好ましい態様においては、ノボラック樹脂は、式(C1-3)で表される構造単位として、例えば、下記式(C1-3-1)で表される構造単位を含む。

[化18]



式(C1-3-1)中、 R^{801} は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R^{802} は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{803} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{802} の基と R^{803} の基とは、互いに結合して2価の基を形成してもよい。

アリール基及びヘテロアリール基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

Ar^{801} は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル構造を表す。

X^{11} は、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表す。

Z^1 は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

h^{11} は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。

k^{11} は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。

Ar^{801} がベンゼン環のとき h^{11} と k^{11} の合計は4以下であり、 Ar^{801} がナフタレン環のとき h^{11} と k^{11} の合計は6以下であり、 Ar^{801} がビフェニル構造のとき h^{11} と k^{11} の合計は8以下である。

ただし、式(C1-3-1)で表される構造単位は、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

[0054] 例えば、式 (C 1 - 3 - 1) において、 R^{802} 、 R^{803} 及び Z^1 の少なくともいずれかがヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する場合、 k^{11} は 0 であってもよい。

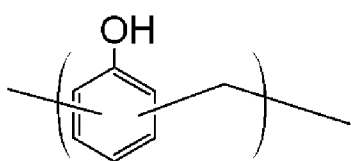
例えば、式 (C 1 - 3 - 1) において、 R^{802} 及び R^{803} の少なくともいずれかがヒドロキシ基若しくはカルボキシ基を有するアリール基である場合であるか、又は Z^1 は芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有している場合には、 k^{11} は 0 であってもよい。

例えば、式 (C 1 - 3 - 1) において、 k^{11} が 0 の場合、 R^{802} 及び R^{803} の少なくともいずれかは、ヒドロキシ基若しくはカルボキシ基を有するアリール基、又はヒドロキシ基若しくはカルボキシ基を有するヘテロアリール基である。

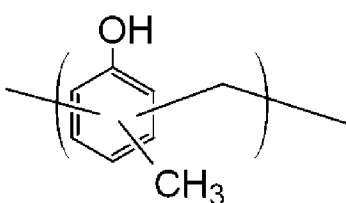
[0055] 以下、式 (C 1 - 3) で表される構造単位的具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0056]

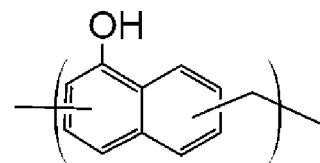
[化19]



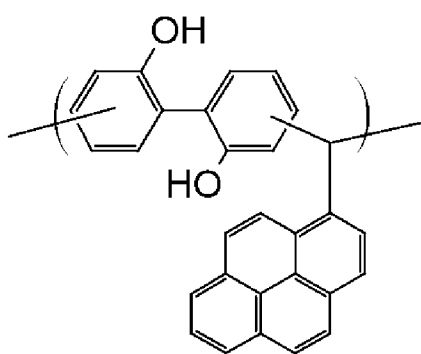
(C1-3-1-1)



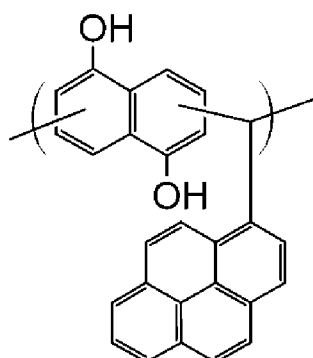
(C1-3-1-2)



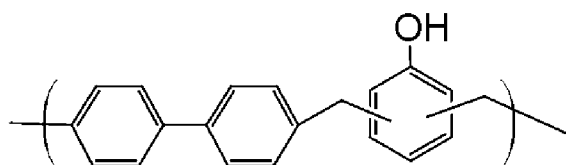
(C1-3-1-3)



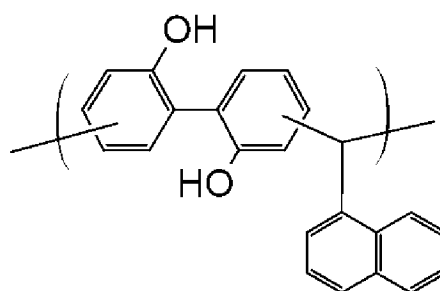
(C1-3-1-4)



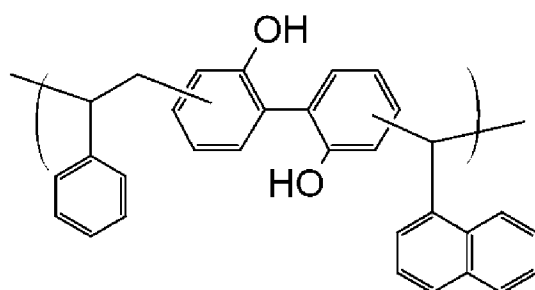
(C1-3-1-5)



(C1-3-1-6)



(C1-3-1-7)



(C1-3-1-8)

[0057] 前述の通り、ノボラック樹脂は、例えば、フェノール性化合物、カルバゾール化合物、及び芳香族アミン化合物の少なくともいずれかと、アルデヒド化合物、ケトン化合物、及びジビニル化合物の少なくともいずれかと、任意にスチレン化合物とを酸触媒下で縮合反応させて得られる樹脂である。

この縮合反応においては、例えば、カルバゾール化合物の環を構成するベンゼン環 1 当量に対して、通常、アルデヒド化合物又はケトン化合物を 0.1 ~ 10 当量の割合で用いる。

スチレン化合物を用いて、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかをノボラック樹脂に導入する際、反応原料としてのスチレン化合物は、保護基を有していてもよい。保護基を有するスチレン化合物としては、例えば、ターシャリーブトオキシスチレンが挙げられる。

[0058] 上記縮合反応では、通常、酸触媒を用いる。

酸触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸一水和物等の有機スルホン酸、蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸が挙げられるが、これらに限定されない。

酸触媒の量は、使用する酸の種類等に応じて適宜決定されるため一概に規定できないが、カルバゾール化合物 100 質量部に対して、通常 0.001 ~ 10000 質量部の範囲から適宜定められる。

[0059] 上記縮合反応は、用いる原料化合物や酸触媒のいずれかが液体である場合には溶媒を用いずに行うことができるときもあるが、通常、溶媒を用いて行われる。

このような溶媒は、反応を阻害しない限り特に限定されるものではないが、典型的には、エーテル化合物、エーテルエステル化合物などが挙げられる。

エーテル化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物が挙げられる。

エーテルエステル化合物としては、例えば、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、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネ

ート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルプロピオネートなどが挙げられる。

[0060] 反応温度は、通常40℃～200℃の範囲から適宜定められ、反応時間は、反応温度によって異なるため一概に規定できないが、通常30分～50時間の範囲から適宜定められる。

[0061] 反応終了後は、必要があれば、定法に従って精製及び単離を行って、得られたノボラック樹脂を、剥離剤組成物及び接着剤組成物の調製に用いる。

当業者であれば、上記説明及び技術常識に基づき、過度の負担なく、ノボラック樹脂の製造条件を定めることができ、それ故、ノボラック樹脂を製造することができる。

[0062] ノボラック樹脂の重量平均分子量は、通常500～200,000であり、溶媒への溶解性を確保する観点等から、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下、より一層好ましくは10,000以下、更に好ましくは5,000以下、更に一層好ましくは3,000以下であり、膜の強度を向上させる観点等から、好ましくは600以上、より好ましくは700以上、より一層好ましくは800以上、更に好ましくは900以上、更に一層好ましくは1,000以上である。

なお、本発明において、ノボラック樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8320GPC）及びGPCカラム（東ソー（株）TSKgel SuperMultiporeHZ-N, TSKgel SuperMultiporeHZ-H）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を0.35mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定することができる。

[0063] 剥離剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に制限されないが、剥離剤組成物の膜構成成分に対して、50質量%～100質量%が好ましく、60質量%～99質量%がより好ましく、70質量%～95質量%

が特に好ましい。

接着剤組成物におけるノボラック樹脂の含有量としては、特に制限されないが、接着剤組成物の膜構成成分に対して、50質量%～100質量%が好ましく、60質量%～99質量%がより好ましく、70質量%～95質量%が特に好ましい。

なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0064] <シロキサン骨格含有エポキシ樹脂>

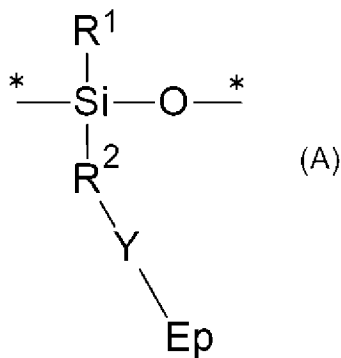
シロキサン骨格含有エポキシ樹脂は、シロキサン結合と、エポキシ基とを有する。

シロキサン骨格含有エポキシ樹脂は、例えば、2以上のケイ素原子を有し、好ましくは4以上のケイ素原子を有する。

シロキサン骨格含有エポキシ樹脂は、鎖状であってもよいし、環状であってもよい。

[0065] シロキサン骨格含有エポキシ樹脂は、下記式(A)で表される構造を含むことが好ましい。

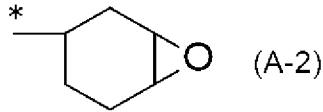
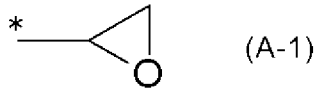
[化20]



(式(A)中、R¹は、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。R²は、炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。Yは、単結合又は-O-を表す。Epは、下記式(A-1)又は式(A-2)で表される基を表す。*は、結合手を表す。

)

[化21]



(式 (A-1) 及び式 (A-2) 中、*は、結合手を表す。)

[0066] 式 (A) 中の R¹ の「置換又は無置換のアルキル基」における「アルキル基」としては、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましい。「アルキル基」としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、2-シクロヘキシルメチル基、2-シクロペンチルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。

[0067] 式 (A) 中の R¹ の「置換又は無置換のアルケニル基」における「アルケニル基」としては、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基が好ましい。「アルケニル基」としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0068] 式 (A) 中の R¹ の「置換又は無置換のアルキル基」におけるアルキル基の置換基、及び「置換又は無置換のアルケニル基」におけるアルケニル基の置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル-オキシ基、アルキル-カルボニル基、アルキル-オキシ-カルボニル基、アルキル-カルボニル-オキシ基、アルケニル-オキシ基、アルケニル-カルボニル基、アルケニル-オキシ-カルボニル基、アルケ

ニル-カルボニル-オキシ基、アリール基、アリール-オキシ基、アリール-カルボニル基、アリール-オキシ-カルボニル基、アリール-カルボニル-オキシ基等、或いはこれらの組み合わせが挙げられる。置換基数としては、1～3個であることが好ましく、1個であることがより好ましい。

[0069] 式(A)中のR¹の「置換又は無置換のアリール基」における「アリール基」としては、炭素原子数6～14のアリール基が好ましい。「アリール基」としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

R¹の「置換又は無置換のアリール基」におけるアリール基の置換基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルキル-オキシ基、アルキル-カルボニル基、アルキル-オキシ-カルボニル基、アルキル-カルボニル-オキシ基、アルケニル基、アルケニル-オキシ基、アルケニル-カルボニル基、アルケニル-オキシ-カルボニル基、アルケニル-カルボニル-オキシ基、アリール基、アリール-アルキル基、アリール-アルケニル基、アリール-オキシ基、アリール-カルボニル基、アリール-オキシ-カルボニル基、アリール-カルボニル-オキシ基等、或いはこれらの組み合わせが挙げられる。置換基数としては、1～3個であることが好ましく、1個であることがより好ましい。

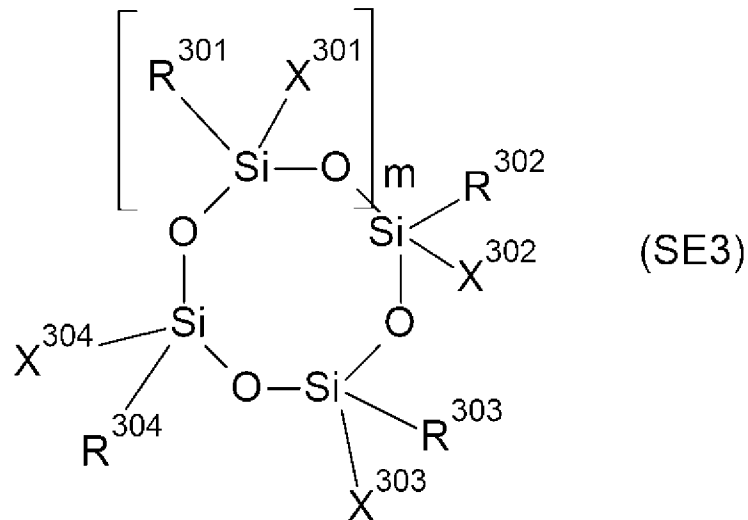
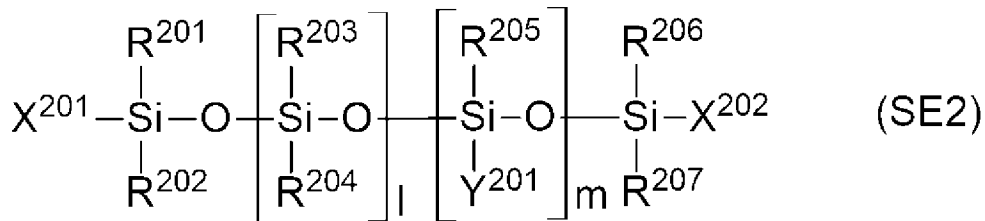
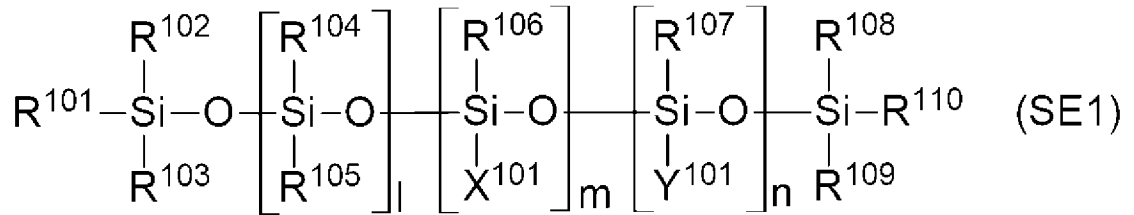
[0070] 「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる

。

[0071] 式(A)中のR¹としては、置換又は無置換のアルキル基が好ましく、(無置換)アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基が更により好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0072] シロキサン骨格含有エポキシ樹脂は、例えば、下記式(SE1)～式(SE3)のいずれかで表されることが好ましい。なお、下記式(SE1)～式(SE3)で表されるシロキサン骨格含有エポキシ樹脂において、繰り返し単位は、ランダムに配列していてもよい。

[化22]



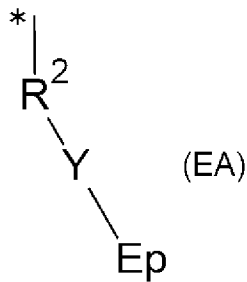
(式 (SE1) 中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{110}$ は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。 X^{101} は、下記式 (EA) で表される基を表す。 Y^{101} は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素原子数 1～30 の 1 価の基 (ただし、 X^{101} とは異なる。) を表す。 l は 0 又は 1 以上の整数を表す。 m は 1 以上の整数を表す。 n は 0 又は 1 以上の整数を表す。

式 (SE2) 中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。 X^{201} 及び X^{202} は、それぞれ独立して、下記式 (EA) で表さ

れる基を表す。Y²⁰¹は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素原子数1～30の1価の基を表す。lは0又は1以上の整数を表す。mは0又は1以上の整数を表す。

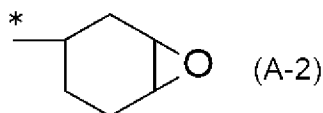
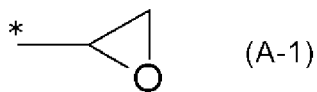
式(SE3)中、R³⁰¹～R³⁰⁴は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。X³⁰¹～X³⁰⁴は、それぞれ独立して、下記式(EA)で表される基を表す。mは1～3の整数を表す。)

[化23]



(式(EA)中、R²は、炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。Yは、単結合又は-O-を表す。Epは、下記式(A-1)又は式(A-2)で表される基を表す。*は、結合手を表す。)

[化24]



(式(A-1)及び式(A-2)中、*は、結合手を表す。)

[0073] 式(SE1)中のR¹⁰¹～R¹¹⁰、式(SE2)中のR²⁰¹～R²⁰⁷、及び式(SE3)中のR³⁰¹～R³⁰⁴の置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、及び置換又は無置換のアリール基の具体例及び好適例としては、例えば、式(A)中のR¹の説明における具体例及び好適例が挙げられる。

[0074] 式(SE1)中のY¹⁰¹、及びY²⁰¹の炭素原子数1～30の1価の基とし

ては、例えば、以下の (i) ~ (iv) のいずれかで表される 1 価の基が挙げられる。

(i) 炭素原子数 7 ~ 30 の炭化水素基

(ii) エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びエステル結合の少なくとも 1 つが炭化水素基の炭素-炭素結合間に挿入されて構成される炭素原子数 2 ~ 30 の 1 価の炭化水素基

(iii) 炭化水素基中の少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はシアノ基で置換された炭素原子数 1 ~ 30 の 1 価の炭化水素基

(iv) エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びエステル結合の少なくとも 1 つが炭化水素基の炭素-炭素結合間に挿入されて構成され、かつ、炭化水素基中の少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はシアノ基で置換された炭素原子数 2 ~ 30 の 1 価の炭化水素基

なお、「炭素原子数 1 ~ 30 の 1 価の基」における「炭素原子数 1 ~ 30」の炭素には、シアノ基、アミド結合、ウレタン結合及びエステル結合中の炭素は含まれない。

[0075] シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、以下のとおりである。

・ 1, 3, 5-トリス (2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル) -1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン等の鎖状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂

・ 2, 4, 6, 8-テトラキス (4- (3, 4-エポキシシクロペンチル) ブチル) -2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラキス (3- (3, 4-エポキシシクロペンチル) プロピル) -2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラキス (2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル) -2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8, 1

0-ペンタキス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等の環状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂

[0076] シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の分子量は、特に制限されないが、上限は、好ましくは15,000以下、より好ましくは10,000以下、さらに好ましくは8,000以下、特に好ましくは5,000以下である。下限は、例えば、200以上、400以上、600以上等とし得る。

[0077] シロキサン骨格含有エポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に制限されないが、上限は、好ましくは1,000g/eq.以下、より好ましくは500g/eq.以下、さらに好ましくは300g/eq.以下、特に好ましくは250g/eq.以下である。下限は、好ましくは50g/eq.以上、より好ましくは100g/eq.以上、さらに好ましくは130g/eq.以上、特に好ましくは150g/eq.以上である。

[0078] シロキサン骨格含有エポキシ樹脂は、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、信越化学(株)製の「KF-105」、「KF-1005」、「KR-470」(主成分:2,4,6,8-テトラキス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン)、「X-40-2667」(主成分:1,3,5-トリリス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-1,1,3,5,5-ペンタメチルトリシロキサン)、(株)ADEKA製の「EP-3400L」等が挙げられる。

[0079] シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の粘度(25℃)は、特に制限されないが、好ましくは100mPa·s~10,000mPa·s、より好ましくは1,000mPa·s~5,000mPa·sである。

[0080] 剥離剤組成物におけるシロキサン骨格含有エポキシ樹脂の含有量としては、特に制限されないが、剥離剤組成物中のノボラック樹脂に対して、1質量%~70質量%が好ましく、3質量%~55質量%がより好ましく、5質量%

%～40質量%が特に好ましい。

接着剤組成物におけるシロキサン骨格含有エポキシ樹脂の含有量としては、特に制限されないが、接着剤組成物中のノボラック樹脂に対して、1質量%～70質量%が好ましく、3質量%～55質量%がより好ましく、5質量%～40質量%が特に好ましい。

[0081] <硬化触媒>

硬化反応の促進等を目的として、剥離剤組成物は、硬化触媒を含んでもよい。

硬化反応の促進等を目的として、接着剤組成物は、硬化触媒を含んでもよい。

[0082] 硬化触媒としては、特に制限されないが、例えば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸などが挙げられる。

アミン類としては、例えば、三級アミン類が挙げられる。三級アミン類としては、例えば、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデカー7-エン(DBU)、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどが挙げられる。

イミダゾール類としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-1-ベンジル-1H-イミダゾールなどが挙げられる。

有機ホスフィン類としては、例えば、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどが挙げられる。

その他の硬化触媒としては、例えば、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムエチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムテトラブチルボレート等のテトラ置換ホスホニウムテトラ置換ボレート類；2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラ

フェニルボレート、N-メチルモルホリントトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩；テトラブチルホスホニウムO，O-ジエチルホスホロジチオエートなどが挙げられる。

[0083] 剥離剤組成物に含まれる硬化触媒の量は、特に制限されないが、剥離剤組成物中のシロキサン骨格含有エポキシ樹脂に対して、1質量%～20質量%が好ましい。

接着剤組成物に含まれる硬化触媒の量は、特に制限されないが、接着剤組成物中のシロキサン骨格含有エポキシ樹脂に対して、1質量%～20質量%が好ましい。

[0084] <界面活性剤>

剥離剤組成物及び接着剤組成物は、組成物自体の液物性や得られる膜の膜物性を調整することや、均一性の高い剥離剤組成物及び接着剤組成物を再現性よく調製すること等を目的として、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-

30、R-30N（DIC（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGC（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

界面活性剤は、一種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

剥離剤組成物における界面活性剤の量は、剥離剤組成物の膜構成成分に対して、通常2質量%以下である。

接着剤組成物における界面活性剤の量は、接着剤組成物の膜構成成分に対して、通常2質量%以下である。

[0085] <溶媒>

剥離剤組成物は、溶媒を含む。

接着剤組成物は、溶媒を含む。

溶媒としては、例えば、前述のノボラック樹脂、シロキサン骨格含有エポキシ樹脂等の膜構成成分を良好に溶解できる高極性溶媒を用いることができ、必要に応じて、粘度、表面張力等の調整等を目的に、低極性溶媒を用いてもよい。なお、本発明において、低極性溶媒とは周波数100kHzでの比誘電率が7未満のものを、高極性溶媒とは周波数100kHzでの比誘電率が7以上のものと定義する。溶媒は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0086] また、高極性溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；エチルメチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のシアノ系溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロ

ピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール等の多価アルコール系溶媒；

プロピ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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、3-フェノキシベンジルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等の脂肪族アルコール以外の1価アルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。

[0087] 低極性溶媒としては、例えば、クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系溶媒；トルエン、キシレン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、デシルベンゼン等のアルキルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール等の脂肪族アルコール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、4-メトキシトルエン、3-フェノキシトルエン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒；安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸イソアミル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、マレイン酸ジブチル、シュウ酸ジブチル、酢酸ヘキシル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられる。

[0088] 溶媒の含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚さ等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体の99質量%以下であり、好ましくは、組成物全体に対して70~99質量%、より好ましくは、組成物全体に対して85~97質量%、すなわち、その場合における膜構成成分の量は、好ましくは、組成物全体に対して1~30質量%であ

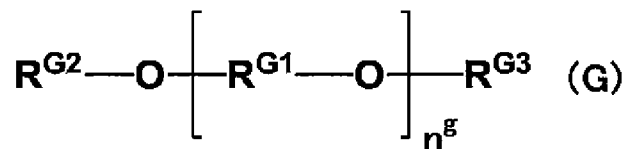
り、より好ましくは、組成物全体に対して3～15質量%である。

[0089] 剥離剤組成物及び接着剤組成物の粘度及び表面張力は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで適宜調整される。

[0090] 本発明のある態様においては、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、剥離剤組成物及び接着剤組成物は、グリコール系溶媒を含む。なお、ここでいう「グリコール系溶媒」とは、グリコール類、グリコールモノエーテル類、グリコールジエーテル類、グリコールモノエステル類、グリコールジエステル類及びグリコールエステルエーテル類の総称である。

[0091] 好ましいグリコール系溶媒の一例は、式(G)で表される。

[0092] [化25]



[0093] 式(G)中、 $\text{R}^{\text{G}1}$ は、それぞれ独立して、炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基を表し、 $\text{R}^{\text{G}2}$ 及び $\text{R}^{\text{G}3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～8のアルキル基、又はアルキル部が炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基を表し、 n^{g} は、1～6の整数である。

[0094] 炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基の具体例としては、エチレン基、トリメチレン基、1-メチルエチレン基、テトラメチレン基、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、炭素数2～3の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が好ましく

、炭素数3の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基がより好ましい。

[0095] 直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～8のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、ターシャリーブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0096] アルキル部が炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基における炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるの具体例としては、上述の具体例と同じものが挙げられる。

中でも、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基が好ましく、メチルカルボニル基がより好ましい。

[0097] n° は、均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る

観点等から、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、より一層好ましくは2以下であり、最も好ましくは1である。

[0098] 均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、式(G)において、好ましくは、 R^{G2} 及び R^{G3} の少なくともいずれか一方は、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～8のアルキル基であり、より好ましくは、 R^{G2} 及び R^{G3} の一方は、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～8のアルキル基であり、他方は、水素原子又はアルキル部が炭素数1～8の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるアルキルアシル基である。

[0099] 均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、剥離剤組成物におけるグリコール系溶媒の含有量は、剥離剤組成物に含まれる溶媒に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より一層好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に一層好ましくは95質量%以上である。

均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、剥離剤組成物においては、膜構成成分は、溶媒に均一に分散又は溶解しており、好ましくは溶解している。

[0100] 均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、接着剤組成物におけるグリコール系溶媒の含有量は、接着剤組成物に含まれる溶媒に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より一層好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に一層好ましくは95質量%以上である。

均一性の高い組成物を再現性よく得る観点、保存安定性の高い組成物を再現性よく得る観点、均一性の高い膜を与える組成物を再現性よく得る観点等から、接着剤組成物においては、膜構成成分は、溶媒に均一に分散又は溶解

しており、好ましくは溶解している。

[0101] 本発明においては、異物を除去する目的で、剥離剤組成物及び接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0102] (積層体<実施態様A>)

本発明に係る積層体の実施態様Aは、半導体基板又は電子デバイス層と、支持基板と、光照射剥離用の剥離剤層とを有する。

本発明に係る積層体の実施態様Aは、さらに接着剤層を有し、半導体基板又は電子デバイス層と、支持基板と、光照射剥離用の剥離剤層と、接着剤層とを有する構成であることが好ましい。

なお、本発明に係る剥離剤層が、光照射により半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とを剥離する剥離機能だけでなく、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とを接着する接着機能も併せ持つように形成されている場合には(つまり、両機能を発揮するような成分を含有する剥離剤組成物を用いて剥離剤層が形成されている場合には)、積層体は、剥離剤層と接着剤層との2層構成ではなく、接着性能を有する剥離剤層の1層構成で形成されていてもよい。

[0103] 支持基板は光透過性を有する。

光照射剥離用の剥離剤層は、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板との間に設けられている。

積層体の実施態様Aは、支持基板側から照射された光を剥離剤層が吸収した後に半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥がされることに用いられる。

光照射剥離用の剥離剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の剥離剤組成物から形成される層である。

[0104] 本発明の積層体の実施態様Aは、半導体基板又は電子デバイス層を加工するため仮接着するために使用され、半導体基板又は電子デバイス層の薄化等の加工に好適に用いることができる。

半導体基板に薄化等の加工が施されている間は、半導体基板は、支持基板に支持されている。他方、半導体基板の加工後は、剥離剤層に光が照射され、その後は、支持基板と半導体基板とが離される。本発明の光照射剥離用の剥離剤組成物が含有するノボラック樹脂によって、当該剥離剤組成物から形成された剥離剤層において、ノボラック樹脂が光（例えば、レーザー光）を吸収して剥離剤層を変質（例えば、分離又は分解）させる。その結果、剥離剤層に光が照射された後は、半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなる。

また、電子デバイス層に薄化等の加工が施されている間は、電子デバイス層は、支持基板に支持されている。他方、電子デバイス層の加工後は、剥離剤層に光が照射され、その後は、支持基板と電子デバイス層とが離される。

本発明に係る剥離剤層により、光が照射された後は、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥がされやすくなる。さらに、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥がされた後に半導体基板、電子デバイス層、又は支持基板に残る剥離剤層や接着剤層の残渣は、例えば、半導体基板等を洗浄するための洗浄剤組成物によって除去することができる。

[0105] 剥離に用いる光の波長は、例えば、250～600nmの波長であることが好ましく、250～370nmの波長であることがより好ましい。より好適な波長は、308nm、343nm、355nm、365nm、又は532nmである。剥離に必要な光の照射量は、ノボラック樹脂の好適な変質、例えば分解を引き起こせる照射量である。

剥離に用いる光は、レーザー光でもよく、紫外線ランプ等の光源から発せられる非レーザー光でもよい。

[0106] 積層体が、半導体基板を有している場合と、電子デバイス層を有している場合とで、それぞれ場合分けして、以下詳しく説明する。

積層体が半導体基板を有している場合を、下記<第1の実施態様A>で説明し、積層体が電子デバイス層を有している場合を、下記<第2の実施態様A>で説明する。

[0107] <第1の実施態様A>

半導体基板を有する積層体は、半導体基板の加工に使用される。半導体基板に加工が施されている間は、半導体基板は支持基板に接着されている。半導体基板の加工後は、剥離剤層に光を照射した後、半導体基板は支持基板から離される。

[0108] <<半導体基板>>

半導体基板全体を構成する主な材質としては、この種の用途に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、化合物半導体などが挙げられる。

半導体基板の形状は、特に限定されないが、例えば、円盤状である。なお、円盤状の半導体基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、半導体基板の外周は、オリエンテーション・フラットと呼ばれる直線部を有していてもよいし、ノッチと呼ばれる切込みを有していてもよい。

円盤状の半導体基板の厚さとしては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、500～1,000 μ mである。

円盤状の半導体基板の直径としては、半導体基板の使用目的などに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、100～1,000mmである。

[0109] 半導体基板は、バンプを有していてもよい。バンプとは、突起状の端子である。

積層体において、半導体基板がバンプを有する場合、半導体基板は、支持基板側にバンプを有する。

半導体基板において、バンプは、通常、回路が形成された面上に形成されている。回路は、単層であってもよいし、多層であってもよい。回路の形状としては特に制限されない。

半導体基板において、バンプを有する面と反対側の面（裏面）は、加工に供される面である。

半導体基板が有するバンプの材質、大きさ、形状、構造、密度としては、特に限定されない。

バンプとしては、例えば、ボールバンプ、印刷バンプ、スタッドバンプ、めっきバンプなどが挙げられる。

通常、バンプ高さ1～200 μ m程度、バンプ半径1～200 μ m、バンプピッチ1～500 μ mという条件からバンプの高さ、半径及びピッチは適宜決定される。

バンプの材質としては、例えば、低融点はんだ、高融点はんだ、スズ、インジウム、金、銀、銅などが挙げられる。バンプは、単一の成分のみで構成されていてもよいし、複数の成分から構成されていてもよい。より具体的には、SnAgバンプ、SnBiバンプ、Snバンプ、AuSnバンプ等のSnを主体とした合金めっき等が挙げられる。

また、バンプは、これらの成分の少なくともいずれかからなる金属層を含む積層構造を有してもよい。

[0110] 半導体基板の一例は、直径300mm、厚さ770 μ m程度のシリコンウエハーである。

[0111] <<支持基板>>

支持基板としては、剥離剤層に照射される光に対して光透過性があり、半導体基板が加工される際に、半導体基板を支持できる部材であれば、特に限定されないが、例えば、ガラス製支持基板などが挙げられる。

[0112] 支持基板の形状としては、特に限定されないが、例えば、円盤状が挙げられる。

円盤状の支持基板の厚さとしては、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、500～1,000 μ mである。

円盤状の支持基板の直径としては、半導体基板の大きさなどに応じて適宜定めればよく、特に限定されないが、例えば、100～1,000mmである。

[0113] 支持基板の一例は、直径300mm、厚さ700 μ m程度のガラスウエハーである。

[0114] <<剥離剤層>>

剥離剤層は、剥離剤組成物から形成される層である。

剥離剤層は、半導体基板と支持基板との間に設けられる。

剥離剤層は、支持基板と接していてもよく半導体基板と接していてもよい。

[0115] 剥離剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の剥離剤組成物を用いて形成される。

本発明の剥離剤組成物は、半導体基板と、支持基板と、半導体基板と支持基板との間に設けられた剥離剤層とを有する積層体の剥離剤層を形成するために好適に用いることができる。積層体は、支持基板側から照射された光を剥離剤層が吸収した後に半導体基板と支持基板とが剥がされることに用いられる。

本発明の剥離剤組成物から得られる剥離剤層の特徴の一つは、光照射後、半導体基板と支持基板とを容易に剥離することができることである。

[0116] 剥離剤組成物から剥離剤層を形成する際に、ノボラック樹脂は、シロキサン骨格含有エポキシ樹脂と反応していると考えられる。

[0117] 剥離剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常0.05~3 μ mであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは0.07 μ m以上、より好ましくは0.1 μ m以上、より一層好ましくは0.2 μ m以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは2 μ m以下、より好ましくは1 μ m以下、より一層好ましくは0.8 μ m以下、更に好ましくは0.5 μ m以下である。

剥離剤組成物から剥離剤層を形成する方法については、以下で記載する<<第1の実施態様Aにおける積層体の一例の製造方法>>の説明箇所ですく述べる。

[0118] <<接着剤層>>

接着剤層は、支持基板と半導体基板との間に設けられる。

接着剤層は、例えば、半導体基板と接している。接着剤層は、例えば、支持基板と接していてもよい。

接着剤層としては、特に限定されないが、接着剤組成物から形成される層であることが好ましい。

[0119] <<接着剤組成物>>

接着剤組成物（以下、「本発明で用いる接着剤組成物」と称されることがある。）としては、例えば、ポリシロキサン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリイミド接着剤、フェノール樹脂系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、半導体基板等の加工時は好適な接着能を示し、加工の後には好適に剥離可能であり、更に耐熱性にも優れるとともに、洗浄剤組成物によって好適に除去できるため、接着剤組成物としては、ポリシロキサン系接着剤が好ましい。

ここでの接着剤組成物は、通常、本発明の光照射剥離用の接着剤組成物ではない。

[0120] 好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサンを含有する。

また、他の好ましい態様においては、接着剤組成物は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分を含む。

[0121] 例えば、本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（A）を含有する。本発明で用いる接着剤組成物は、接着剤成分となる硬化する成分（A）と、硬化反応を起こさない成分（B）とを含有してもよい。ここで、硬化反応を起こさない成分（B）としては、例えば、ポリオルガノシロキサンが挙げられる。なお、本発明において「硬化反応を起こさない」とは、あらゆる硬化反応を起こさないことを意味するのではなく、硬化する成分（A）に生じる硬化反応を起こさないことを意味する。

好ましい態様においては、成分（A）は、ヒドロシリル化反応によって硬化する成分であってもよいし、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A'）であってもよい。

他の好ましい態様においては、成分（A）は、例えば、成分（A'）の一例としての、ケイ素原子に結合した炭素原子数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a1）と、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a2）と、白金族金属系触媒（A2）と、を含有する。ここで、炭素原子数2～40のアルケニル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0122] 他の好ましい態様においては、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分（A'）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q単位）、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）及び $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むポリシロキサン（A1）と、白金族金属系触媒（A2）とを含み、ポリシロキサン（A1）は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q'単位）、 $\text{R}^{1'}\text{R}^{2'}\text{R}^{3'}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M'単位）、 $\text{R}^{4'}\text{R}^{5'}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D'単位）及び $\text{R}^{6'}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T'単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a1'）と、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Q''単位）、 $\text{R}^{1''}\text{R}^{2''}\text{R}^{3''}\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M''単位）、 $\text{R}^{4''}\text{R}^{5''}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D''単位）及び $\text{R}^{6''}\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T''単位）からなる群より選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M''単位、D''単位及びT''単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むポリオルガノシロキサン（a2'）とを含む。

なお、(a 1') は、(a 1) の一例であり、(a 2') は、(a 2) の一例である。

[0123] R¹~R⁶は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は水素原子を表す。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0124] R^{1'} ~R^{6'} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、R^{1'} ~R^{6'} の少なくとも1つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0125] R^{1''} ~R^{6''} は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表すが、R^{1''} ~R^{6''} の少なくとも1つは、水素原子である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0126] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、その炭素原子数は、特に限定されるものではないが、通常1~40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0127] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、ターシャリーブチル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、

n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素原子数は、通常1~14であり、好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。中でもメチル基が特に好ましい。

[0128] 置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-

シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビスクロブチル基、ビスクロペンチル基、ビスクロヘキシル基、ビスクロヘプチル基、ビスクロオクチル基、ビスクロノニル基、ビスクロデシル基等のビスクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素原子数は、通常3~14であり、好ましくは4~10、より好ましくは5~6である。

[0129] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素原子数は、特に限定されるものではないが、通常2~40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0130] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素原子数は、通常2~14であり、好ましくは2~10、より好ましくは1~6である。中でも、エテニル基、2-プロペニル基が特に好ましい。

置換されていてもよい環状アルケニル基の具体例としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素原子数は、通常4~14であり、好ましくは5~10、より好ましくは5~6である。

[0131] 上述の通り、ポリシロキサン(A1)は、ポリオルガノシロキサン(a1')とポリオルガノシロキサン(a2')を含むが、ポリオルガノシロキサン(a1')に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン(a2')に含まれる水素原子(Si-H基)とが白金族金属系触媒(A2)によるヒドロシリル化反応によって架橋構造を形成し硬化する。その結果、硬化膜が形成される。

[0132] ポリオルガノシロキサン(a1')は、Q'単位、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'単位、D'単位及びT'単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(a1')としては、このよう

な条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0133] Q' 単位、M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、(Q' 単位とM' 単位)、(D' 単位とM' 単位)、(T' 単位とM' 単位)、(Q' 単位とT' 単位とM' 単位)、が挙げられるが、これらに限定されない。

[0134] また、ポリオルガノシロキサン(a 1') に包含されるポリオルガノシロキサンが2種以上含まれる場合、(Q' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(T' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(Q' 単位とT' 単位とM' 単位)と(T' 単位とM' 単位)との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0135] ポリオルガノシロキサン(a 2') は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(a 2') としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0136] Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、(M'' 単位とD'' 単位)、(Q'' 単位とM'' 単位)、(Q'' 単位とT'' 単位とM'' 単位)が挙げられるが、これらに限定されない。

[0137] ポリオルガノシロキサン(a 1') は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'} ~ R^{6'} で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは0.1~50.0モル%、より好ましくは0.5~30.0モル%であり、残りのR^{1'} ~ R^{6'} はアルキル基とすることができる。

[0138] ポリオルガノシロキサン(a 2') は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1''}

～R⁶” で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは0.1～50.0モル%、より好ましくは10.0～40.0モル%であり、残りのR¹”～R⁶” はアルキル基とすることができる。

[0139] 成分(A)が(a1)と(a2)とを含む場合、本発明の好ましい態様においては、ポリオルガノシロキサン(a1)に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン(a2)に含まれるSi-H結合を構成する水素原子とのモル比は、1.0:0.5～1.0:0.66の範囲である。

[0140] ポリオルガノシロキサン(a1)、ポリオルガノシロキサン(a2)等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常500～1,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは5,000～50,000である。

なお、本発明において、ポリオルガノシロキサン(上記オルガノシロキサンポリマーを除く)の重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC装置(東ソー(株)製EcoSEC, HLC-8320GPC)及びGPCカラム(東ソー(株)TSKgel SuperMultiporeHZ-N, TSKgel SuperMultiporeHZ-H)を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液(溶出溶媒)としてテトラヒドロフランを用い、流量(流速)を0.35mL/分とし、標準試料としてポリスチレン(昭和電工(株)製、Shodex)を用いて、測定することができる。

[0141] ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の粘度は、特に限定されないが、それぞれ、通常10～1000000(mPa·s)であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは50～10000(mPa·s)である。なお、ポリオルガノシロキサン(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の粘度は、25℃においてE型回転粘度計で測定した値である。

[0142] ポリオルガノシロキサン(a1)とポリオルガノシロキサン(a2)は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応して膜となる。従って、その硬化

のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0143] 本発明の好ましい態様においては、接着剤組成物は、ポリオルガノシロキサン成分（A'）とともに、白金族金属系触媒（A2）を含む。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン（a1）のアルケニル基とポリオルガノシロキサン（a2）のSi-H基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0144] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

白金とオレフィン類との錯体としては、例えばジビニルテトラメチルジシロキサンと白金との錯体が挙げられるが、これに限定されない。

白金族金属系触媒（A2）の量は、特に限定されないが、通常、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の合計量に対して、1.0～50.0ppmの範囲である。

[0145] ポリオルガノシロキサン成分（A'）は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制する目的で、重合抑制剤（A3）を含んでもよい。

重合抑制剤は、ヒドロシリル化反応の進行を抑制できる限り特に限定されるものではなく、その具体例としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1,1-ジフェニル-2-プロピオン-1-オール等のアルキニルアルコール等が挙げられる。

重合抑制剤の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシロキサン（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）の合計量に対して、通常、その効果を得る観点から1000.0ppm以上であり、ヒドロシリル化反応の過度な抑制を防止する観点から10000.0ppm以下である。

[0146] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、硬化する成分（A）とともに剥離

剤成分となる硬化反応を起こさない成分（B）を含んでもよいし、含んでいなくてもよい。このような成分（B）を接着剤組成物に含めることで、得られる接着剤層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。

このような成分（B）として、典型的には、非硬化性のポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、成分（B）としては、ポリジメチルシロキサンが挙げられる。当該ポリジメチルシロキサンは変性されていてもよい。変性されていてもよいポリジメチルシロキサンとしては、例えば、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン、無変性のポリジメチルシロキサン、フェニル基含有ポリジメチルシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0147] 成分（B）であるポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0148] 成分（B）であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常100,000～2,000,000であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは200,000～1,200,000、より好ましくは300,000～900,000である。また、その分散度は、特に限定されないものの、通常1.0～10.0であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは1.5～5.0、より好ましくは2.0～3.0である。なお、重量平均分子量及び分散度は、ポリオルガノシロキサンに関する上述の方法で測定することができる。

成分（B）であるポリオルガノシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常1,000～2,000,000 mm²/sである。なお、成分（B）であるポリオルガノシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス（cSt）=mm²/sである。粘度（mPa・s）を密度（g/cm

3) で割って求めることもできる。すなわち、その値は、25℃で測定したE型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度 (mm^2/s) = 粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) / 密度 (g/cm^3) という式から算出することができる。

[0149] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものが挙げられる。

[0150] R^{11} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 R^{12} は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

エポキシ基を含む有機基におけるエポキシ基は、その他の環と縮合せず、独立したエポキシ基であってもよく、1, 2-エポキシシクロヘキシル基のように、その他の環と縮合環を形成しているエポキシ基であってもよい。

エポキシ基を含む有機基の具体例としては、3-グリシドキシプロピル、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルが挙げられるが、これらに限定されない。

本発明において、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

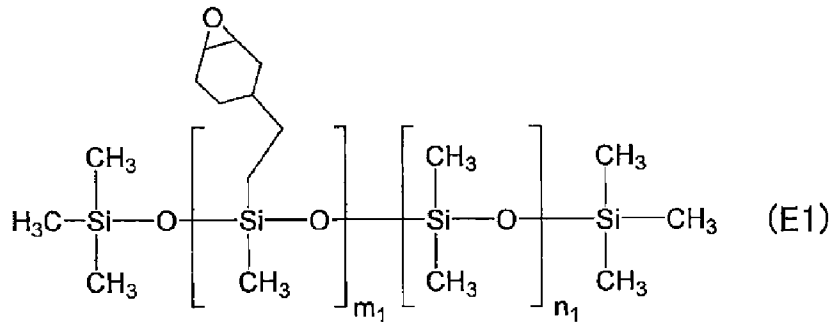
[0151] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものであるが、 D^{10} 単位以外に、Q単位、M単位及び/又はT単位を含んでもよい。

本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{10} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{10} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0152] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましい。また、その重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常1,500～500,000であり、組成物中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

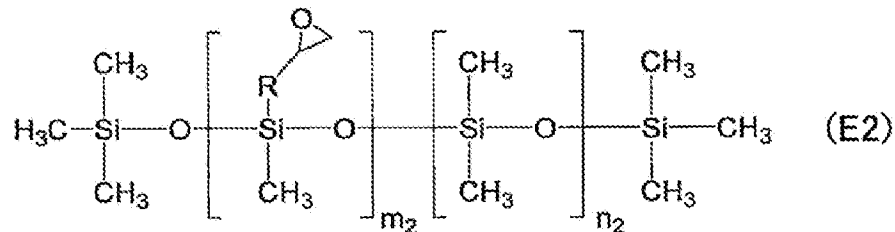
[0153] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(E1)～(E3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0154] [化26]



(m_1 及び n_1 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

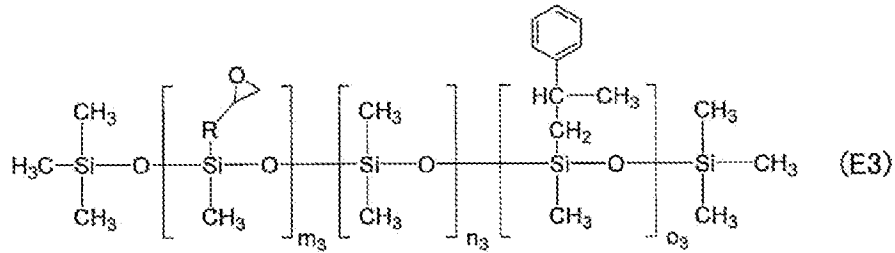
[0155] [化27]



(m_2 及び n_2 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、Rは、炭素原子数1～10のアルキレン基である。)

[0156]

[化28]



(m_3 、 n_3 及び o_3 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、Rは、炭素原子数1～10のアルキレン基である。)

[0157] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{210}R^{220}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位) を含むもの、好ましくは $R^{21}R^{21}SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

[0158] R^{210} 及び R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

R^{21} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。中でも、 R^{21} としては、メチル基が好ましい。

本発明において、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

[0159] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{200} 単位又は D^{20} 単位) を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、Q単位、M単位及び/又はT単位を含んでもよい。

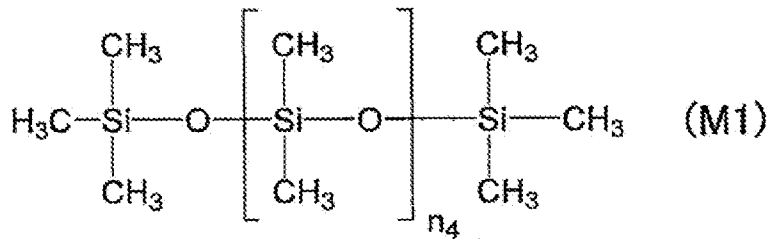
[0160] 本発明のある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、

D²⁰⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0161] 本発明の好ましい態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D²⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D²⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0162] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(M1)で表されるものが挙げられるが、これに限定されない。

[0163] [化29]



(n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0164] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{31}\text{R}^{32}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D³⁰単位)を含むものが挙げられる。

[0165] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

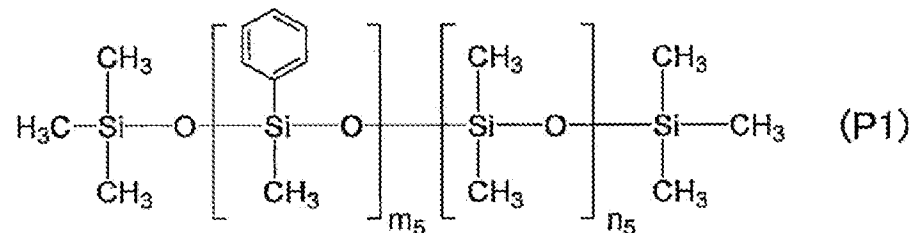
[0166] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位(D³⁰単位)を含むものであるが、D³⁰単位以外に、Q単位、M単位及び/又はT

単位を含んでもよい。

[0167] 本発明の好ましい態様においては、フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、D³⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D³⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

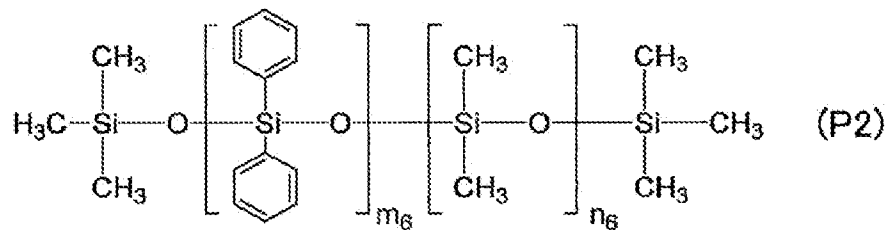
[0168] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(P1)又は(P2)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0169] [化30]



(m_5 及び n_5 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0170] [化31]



(m_6 及び n_6 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0171] 剥離剤成分(B)であるポリオルガノシロキサンは、市販品であってもよいし、合成したものであってもよい。

ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えば、ワッカーケミ社製の製品であるWACKERSILICONE FLUID AKシリーズ(

AK50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 100000)やGENIOPLAST GUM、信越化学工業(株)製ジメチルシリコンオイル(KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環状ジメチルシリコンオイル(KF-995)；ゲレスト社製エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン(商品名CMS-227、ECMS-327)、信越化学工業(株)製エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン(KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343)、ダウコーニング社製エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン(BY16-839)；ゲレスト社製フェニル基含有ポリオルガノシロキサン(PMM-1043、PMM-1025、PDM-0421、PDM-0821)、信越化学工業(株)製フェニル基含有ポリオルガノシロキサン(KF50-3000CS)、MOMENTIVE社製フェニル基含有ポリオルガノシロキサン(TSF431、TSF433)等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0172] ある態様においては、本発明で用いる接着剤組成物は、硬化する成分(A)とともに、硬化反応を起こさない成分(B)を含み、別の態様においては、成分(B)として、ポリオルガノシロキサンが含まれる。

[0173] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分(A)と成分(B)とを、任意の比率で含むことができるが、接着性と剥離性のバランスを考慮すると、成分(A)と成分(B)との比率は、質量比[(A):(B)]で、好ましくは99.995:0.005~30:70、より好ましくは99.9:0.1~75:25である。

すなわち、ヒドロシリル化反応によって硬化するポリオルガノシロキサン成分(A')が含まれる場合、成分(A')と成分(B)との比率は、質量比[(A'):(B)]で、好ましくは99.995:0.005~30:70、より好ましくは99.9:0.1~75:25である。

[0174] 本発明で用いる接着剤組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500~20,000mPa·sであり、好ましくは1,000~1,

0000 mPa・sである。

[0175] 本発明で用いる接着剤組成物の一例は、成分（A）と、用いる場合には成分（B）及び溶媒とを混合することによって製造できる。

その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく接着剤組成物を製造できる方法の一例としては、例えば、成分（A）と成分（B）を溶媒に溶解させる方法や、成分（A）と成分（B）の一部を溶媒に溶解させ、残りを溶媒に溶解させ、得られた溶液を混合する方法が挙げられるが、これらに限定されない。なお、接着剤組成物を調製する際、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

本発明においては、異物を除去する目的で、接着剤組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0176] 本発明の積層体が備える接着剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常5～500 μ mであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは10 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上、より一層好ましくは30 μ m以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは200 μ m以下、より好ましくは150 μ m以下、より一層好ましくは120 μ m以下、更に好ましくは70 μ m以下である。

[0177] 接着剤組成物から接着剤層を形成する方法については、以下で記載する<<第1の実施態様Aにおける積層体の一例の製造方法>>の説明箇所ですく詳しく述べる。

[0178] 以下、第1の実施態様Aの積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図1の積層体は、半導体基板1と、接着剤層2と、剥離剤層3と、支持基板4とをこの順で有する。

接着剤層2及び剥離剤層3は、半導体基板1と支持基板4との間に設けられている。接着剤層2は、半導体基板1に接する。剥離剤層3は、接着剤層2と支持基板4に接する。

[0179] <<第1の実施態様Aにおける積層体の一例の製造方法>>

第1の実施態様Aにおける積層体のうち図1で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体の一例は、例えば、以下の第1工程A～第3工程Aを含む方法で製造することができる。

第1工程A：半導体基板上に接着剤組成物を塗布し接着剤塗布層を形成する工程

第2工程A：支持基板上に剥離剤組成物を塗布し剥離剤層を形成する工程

第3工程A：接着剤塗布層と剥離剤層が接した状態で、接着剤塗布層が加熱され、接着剤層が形成される工程

[0180] 接着剤組成物の塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。なお、別途スピンコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

塗布した接着剤組成物の加熱温度は、接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、溶媒が含まれるか否か、用いる溶媒の沸点、所望の接着剤層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常80～150℃、その加熱時間は、通常30秒～5分である。

接着剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した接着剤組成物を加熱する。

接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、通常5～500μm程度であり、最終的に、上述の接着剤層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0181] 剥離剤組成物の塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。

塗布した剥離剤組成物の加熱温度は、剥離剤組成物が含む剥離剤成分の種類や量、所望の剥離剤層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な剥離剤層を再現性よく実現する観点から、80℃以上300℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度に応じて、通常10秒～10分の範囲で

適宜決定される。加熱温度は好ましくは100℃以上280℃以下であり、より好ましくは150℃以上250℃以下である。加熱時間は好ましくは30秒以上8分以下、より好ましくは1分以上5分以下である。

加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。

剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる剥離剤の膜厚は、通常5nm～100μm程度である。

[0182] 本発明においては、このような塗布層を互いに接するように合わせ、加熱処理若しくは減圧処理又はこれら両方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて2つの層を密着させ、その後、後加熱処理を実施することによって、本発明の積層体を得ることができる。なお、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類、剥離剤組成物の具体的組成、両組成物から得られる膜の相性、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で適宜決定される。

[0183] 加熱処理は、組成物から溶媒を除去する観点、接着剤塗布層を軟化させて剥離剤層との好適に貼り合せを実現する観点等から、通常20～150℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分(A)の過度の硬化や不要な変質を抑制又は回避する観点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは90℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度や接着剤の種類に応じて適宜決定されるものではあるが、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常30秒以上であり、好ましくは1分以上であるが、接着剤層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常10分以下、好ましくは5分以下である。

[0184] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層及び剥離剤層を10～10,000Paの気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。

[0185] 基板が良好に分離可能な積層体を再現性よく得る観点から、互いに接する2つの層は、好ましくは減圧処理によって、より好ましくは加熱処理と減圧処理の併用によって、貼り合せられる。

[0186] 半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重は、半導体基板及び支持基板と

それらの間の2つの層に悪影響を及ぼさず、かつこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常10～1000 Nの範囲内である。

[0187] 後加熱の温度は、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは120℃以上であり、基板や各層の変質を防ぐ観点等から、好ましくは260℃以下である。

後加熱の時間は、積層体を構成する基板及び層の好適な接合を実現する観点から、通常1分以上、好ましくは5分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又は回避する観点から、通常180分以下、好ましくは120分以下である。

加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。ホットプレートを用いて後加熱をする場合、積層体の半導体基板と支持基板のいずれを下にして加熱してもよいが、好適な剥離を再現性よく実現する観点から、半導体基板を下にして後加熱することが好ましい。

なお、後加熱処理の一つの目的は、より好適な自立膜である接着剤層と剥離剤層を実現することであり、特にヒドロシリル化反応による硬化を好適に実現することである。

[0188] 以下、図1の積層体を製造する方法の一例を、図2A～図2Cを用いて、説明する。

図2A～図2Cは、積層体の製造を行う一態様を説明するための図である。

まず、半導体基板1上に接着剤塗布層2aが形成された積層体を用意する(図2A)。この積層体は、例えば、半導体基板1上に接着剤組成物を塗布し、加熱することで得ることができる。

また、別途、支持基板4上に剥離剤層3が形成された積層体を用意する(図2B)。この積層体は、例えば、支持基板4上に剥離剤組成物を塗布し、加熱することで得ることができる。

次に、図2Aに示す積層体と図2Bに示す積層体とを、接着剤塗布層2a

と剥離剤層 3 が接するように貼り合わせる。そして、減圧下で半導体基板 1 と支持基板 4 との厚さ方向に荷重を掛けた後、半導体基板 1 の接着剤塗布層 2 a が接する面と反対側の面に、加熱装置（不図示；ホットプレート）を配し、加熱装置によって接着剤塗布層 2 a を加熱して硬化させ接着剤層 2 に転化する（図 2 C）。

図 2 A～図 2 C で示した工程によって、積層体が得られる。

[0189] 尚、図 1 では、積層体が、半導体基板 1、接着剤層 2、剥離剤層 3、支持基板 4 の順で積層されているため、上記製造方法を例に挙げたが、例えば、半導体基板 1、剥離剤層 3、接着剤層 2、支持基板 4 の順で積層されている積層体を製造する場合には、半導体基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して剥離剤層を形成する第 1 工程 A と、支持基板の表面に剥離剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して接着剤塗布層を形成する第 2 工程 A と、半導体基板の剥離剤層と、支持基板の接着剤塗布層とを、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、その後、後加熱処理を実施することによって、積層体とする第 3 工程 A と、を含む方法で、製造することができる。

なお、本発明の効果が損なわれない限り、いずれか一方の基板に、各組成物の塗布及び加熱をそれぞれ順次行ってもよい。

[0190] <第 2 の実施態様 A>

電子デバイス層を有する積層体は、電子デバイス層の加工に使用される。電子デバイス層に加工が施されている間は、電子デバイス層は支持基板に接着されている。電子デバイス層の加工後は、剥離剤層に光を照射した後、電子デバイス層は支持基板から離される。

[0191] <<電子デバイス層>>

電子デバイス層とは、電子デバイスを有する層をいい、本発明においては、封止樹脂に複数の半導体チップ基板が埋め込まれた層、つまり複数の半導体チップ基板と該半導体チップ基板間に配された封止樹脂とからなる層をい

う。

ここで、「電子デバイス」とは、電子部品の少なくとも一部を構成する部材を意味する。電子デバイスは、特に制限されず、半導体基板の表面に、各種機械構造や回路が形成されたものであることができる。電子デバイスは、好ましくは、金属又は半導体により構成される部材と、該部材を封止又は絶縁する樹脂と、の複合体である。電子デバイスは、後述する再配線層、及び／又は半導体素子若しくはその他素子が、封止材又は絶縁材で封止又は絶縁されたものであってもよく、単層又は複数層の構造を有してなる。

[0192] <<支持基板>>

支持基板としては、上記<第1の実施態様A>の上記<<支持基板>>の欄で説明したものと同様のものが例示される。

[0193] <<剥離剤層>>

剥離剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の剥離剤組成物を用いて形成される。

剥離剤層の詳しい説明は、上記<第1の実施態様A>の上記<<剥離剤層>>の欄で説明したとおりである。

[0194] <<接着剤層>>

接着剤層は、上述した接着剤組成物を用いて形成される。

接着剤層の詳しい説明は、上記<第1の実施態様A>の上記<<接着剤層>>の欄で説明したとおりである。

[0195] 以下、第2の実施態様Aの積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図3は、第2の実施態様Aの積層体の一例の概略断面図を示す。

図3の積層体は、支持基板24と、剥離剤層23と、接着剤層22と、電子デバイス層26とをこの順で有する。

電子デバイス層26は、複数の半導体チップ基板21と、該半導体チップ基板21間に配された封止材である封止樹脂25とを有してなる。

接着剤層22及び剥離剤層23は、電子デバイス層26と支持基板24との間に設けられている。接着剤層22は、電子デバイス層26に接する。剥

離剤層 2 3 は、接着剤層 2 2 と支持基板 2 4 に接する。

また、第 2 の実施態様 A の積層体の構成の他の一例を、図 4 に示す。

本発明に係る剥離剤層が、剥離機能と接着機能を併せ持つ接着性能を有する剥離剤層である場合には、積層体は、剥離剤層と接着剤層との 2 層構成ではなく、接着性能を有する剥離剤層の 1 層構成で形成されていてもよい。

図 4 は積層体の他の一例の概略断面図を示す。

図 4 の積層体は、支持基板 2 4 と、接着性能を有する剥離剤層 2 7 と、電子デバイス層 2 6 とをこの順で有する。

接着性能を有する剥離剤層 2 7 は、支持基板 2 4 と電子デバイス層 2 6 との間に設けられている。接着性能を有する剥離剤層 2 7 は、剥離剤を形成する剥離剤組成物の構成成分と接着剤層を形成する接着剤組成物の構成成分とを混合することにより作製することができる。

[0196] <<第 2 の実施態様 A における積層体の一例の製造方法>>

第 2 の実施態様 A における積層体のうち図 3 で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体は、例えば、以下の第 1 の工程 A ~ 第 5 の工程 A を含む方法で製造することができる。

第 1 の工程 A : 上記支持基板の表面に剥離剤組成物を塗布し剥離剤塗布層を形成する (必要に応じ、さらに加熱して剥離剤層を形成する) 工程

第 2 の工程 A : 上記剥離剤塗布層又は剥離剤層の表面に接着剤組成物を塗布し接着剤塗布層を形成する (必要に応じ、さらに加熱して接着剤層を形成する) 工程

第 3 の工程 A : 半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層上に載置して、加熱処理及び減圧処理の少なくともいずれかを実施しながら、半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層に貼り合わせる工程

第 4 の工程 A : 接着剤塗布層を後加熱処理することにより硬化させ接着剤層を形成する工程

第 5 の工程 A : 接着剤層上に固定された半導体チップ基板に対して封止樹

脂を用いて封止する工程

第3の工程Aについてより詳しく説明すると、例えば、下記(i A)の実施態様Aの工程が挙げられる。

(i A) 接着剤塗布層又は接着剤層上に半導体チップ基板を載置して、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層に貼り合わせる。

[0197] 尚、第4の工程Aは、第3の工程Aの半導体チップ基板を接着剤塗布層に貼り合わせた後に行ってもよいし、あるいは、第3の工程Aと併せて行うようにしてもよい。例えば、半導体チップ基板を接着剤塗布層上に載置して、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけながら、接着剤塗布層を加熱し硬化させることで、半導体チップ基板と接着剤塗布層との密着及び接着剤塗布層から接着剤層への硬化を一緒に行い、接着剤層と半導体チップ基板とを貼り合わせるようにしてもよい。

また、第4の工程Aは、第3の工程Aの前に行ってもよく、接着剤層上に半導体チップ基板を載置して、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけながら、接着剤層と半導体チップ基板とを貼り合わせてもよい。

[0198] 塗布方法、塗布した剥離剤組成物や接着剤組成物の加熱温度、加熱手段等は、上記<第1の実施態様A>の上記<<第1の実施態様Aにおける積層体の一例の製造方法>>に記載したとおりである。

[0199] 第2の実施態様Aの積層体の製造方法について、以下、図を用いてその手順をさらに詳しく説明する。この製造方法では、図3に示す積層体が製造される。

図5Aで示すように、支持基板24上に、剥離剤組成物からなる剥離剤塗布層23'を形成する。その際、剥離剤塗布層23'を加熱し、剥離剤層23を形成してもよい。

次に、図5Bで示すように、剥離剤塗布層23'又は剥離剤層23上に、接着剤組成物からなる接着剤塗布層22'を形成する。その際、接着剤塗布

層 2 2' を加熱し、接着剤層 2 2 を形成してもよい。

次に、図 5 C で示すように、接着剤層 2 2 又は接着剤塗布層 2 2' 上に半導体チップ基板 2 1 を載置し、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体チップ基板 2 1 及び支持基板 2 4 の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、半導体チップ基板 2 1 を接着剤層 2 2 又は接着剤塗布層 2 2' に貼り合わせる。接着剤塗布層 2 2' に半導体チップ基板 2 1 が貼り合わされている場合には、接着剤塗布層 2 2' を後加熱処理することにより硬化させ接着剤層 2 2 とし、半導体チップ基板 2 1 を接着剤層 2 2 に固定する。

尚、接着剤塗布層 2 2' に対して後加熱処理する際、剥離剤塗布層 2 3' も併せて後加熱処理することにより、剥離剤層 2 3 を形成させるようにしてもよい。

次に、図 5 D で示すように、接着剤層 2 2 上に固定された半導体チップ基板 2 1 を、封止樹脂 2 5 を用いて封止する。図 5 D では、接着剤層 2 2 を介して、支持基板 2 4 上に仮接着された複数の半導体チップ基板 2 1 が、封止樹脂 2 5 により封止されている。接着剤層 2 2 上に、半導体チップ基板 2 1 と半導体チップ基板 2 1 間に配された封止樹脂 2 5 とを有する電子デバイス層 2 6 が形成されており、このように、電子デバイス層 2 6 は、封止樹脂に複数の半導体チップ基板が埋め込まれた基材層となっている。

[0200] <<<封止工程>>>

封止材を用いて、半導体チップ基板 2 1 を封止する。

半導体チップ基板 2 1 を封止するための封止材としては、金属または半導体により構成される部材を絶縁または封止可能な部材が用いられる。

本発明では、封止材として、例えば、樹脂組成物（封止樹脂）が用いられる。封止樹脂の種類としては、金属または半導体を封止および／または絶縁可能なものであれば、特に限定されないが、例えば、エポキシ系樹脂又はシリコン系樹脂等を用いることが好ましい。

封止材は、樹脂成分のほか、フィラー等の他の成分を含んでもよい。フィラーとしては、例えば、球状シリカ粒子等が挙げられる。

封止工程においては、例えば130～170℃に加熱された封止樹脂が、高粘度の状態を維持しつつ、半導体チップ基板21を覆うように、接着剤層22上に供給され、圧縮成形されることによって、接着剤層22上に封止樹脂25からなる層が形成される。その際、温度条件は、例えば130～170℃である。また、半導体チップ基板21に加えられる圧力は、例えば50～500N/cm²である。

[0201] (加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法<実施態様A>)

本発明に係る積層体の実施態様Aを用いると、加工された半導体基板の製造方法、あるいは加工された電子デバイス層の製造方法を提供することができる。

「加工された半導体基板の製造方法」は、上記(積層体)の上記<第1の実施態様A>の欄に記載した積層体を用いる。また、「加工された電子デバイス層の製造方法」は、上記(積層体)の上記<第2の実施態様A>の欄に記載した積層体を用いる。

「加工された半導体基板の製造方法」について、下記<第3の実施態様A>で説明し、「加工された電子デバイス層の製造方法」について、下記<第4の実施態様A>で説明する。

[0202] <第3の実施態様A>

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、下記第5A工程Aと、下記第6A工程Aとを含む。加工された電子デバイス層の製造方法は、更に、下記第7A工程Aを含んでいてもよい。

ここで、第5A工程Aは、上記<第1の実施態様A>の欄に記載の積層体における半導体基板を加工する工程である。

また、第6A工程Aは、第5A工程Aによって加工された半導体基板と、支持基板とを分離する工程Aである。

また、第7A工程Aは、第6A工程Aの後に、加工された半導体基板を洗浄する工程である。

[0203] 第5A工程Aにおいて半導体基板に施される加工とは、例えば、ウエハー

の回路面の反対側の加工であり、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。その後、例えば、シリコン貫通電極（TSV）等の形成を行い、その後に支持基板から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、3次元実装化される。また、例えば、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。ウエハーの薄化とTSVプロセスには支持基板に接着された状態で250～350℃程度の熱が負荷される。本発明の積層体は、通常、接着剤層を含め、その負荷に対する耐熱性を備えるものである。

第5A工程Aにおいて半導体基板に施される加工は、半導体基板をダイシング（個片化）する工程であってもよい。

なお、加工は、上述したものに限定されず、例えば、半導体部品を実装するための基材をサポートするために支持基板と仮接着した場合の半導体部品の実装プロセスの実施等も含まれる。

[0204] 第6A工程Aにおいて、半導体基板と支持基板とを分離（剥離）する方法は、剥離剤層への光照射の後に、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体と半導体ウエハーとの間で引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

支持基板側から剥離剤層に光を照射することによって、上述の通りに剥離剤層の変質（例えば、剥離剤層の分離又は分解）を生じさせ、その後、例えば、いずれか一方の基板を引き上げて、容易に、半導体基板と支持基板とを分離することができる。

[0205] 剥離剤層に対する光の照射は、必ずしも剥離剤層の全領域に対してなされる必要はない。光が照射された領域と照射されていない領域とが混在していても、剥離剤層全体として剥離能が十分に向上していれば、例えば支持基板を引き上げる等のわずかな外力によって半導体基板と支持基板を分離できる。光を照射する領域と照射しない領域との比率及び位置関係は、用いる接着剤の種類やその具体的な組成、接着剤層の厚さ、接着剤層の厚さ、剥離剤層の厚さ照射する光の強度等によって異なるが、当業者であれば、過度の試験を要することなく、適宜条件を設定できる。このような事情のため、本発明

の加工された半導体基板の製造方法によれば、例えば、用いる積層体の支持基板が光透過性を有する場合において支持基板側からの光照射によって剥離をする際に光照射時間を短くすることが可能となり、その結果、スループットの改善が期待できるだけでなく、剥離のための物理的な応力等を回避して、光の照射のみによって半導体基板と支持基板とを容易かつ効率的に分離できる。

通常、剥離のための光の照射量は、 $50 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。照射時間は、波長及び照射量に応じて適宜決定される。

[0206] 剥離に用いる光の波長は、上述したように、例えば、 $250 \sim 600 \text{ nm}$ の波長であることが好ましく、 $250 \sim 370 \text{ nm}$ の波長であることがより好ましい。より好適な波長は、 308 nm 、 343 nm 、 355 nm 、 365 nm 、又は 532 nm である。剥離に必要な光の照射量は、ノボラック樹脂の好適な変質、例えば分解を引き起こせる照射量である。

剥離に用いる光は、レーザー光でもよく、紫外線ランプ等の光源から発せられる非レーザー光でもよい。

[0207] 分離した半導体基板及び支持基板の少なくともいずれかの表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した半導体基板又は支持基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして基板を洗浄することができる。

また、除去テープ等を用いて、加工された半導体基板等の表面を洗浄してもよい。

基板の洗浄の一例として、第6A工程Aの後に、加工された半導体基板を洗浄する第7A工程Aを行ってもよい。

洗浄に用いる洗浄剤組成物は、以下のものが挙げられる。

[0208] 洗浄剤組成物は、通常、塩と、溶媒を含む。

洗浄剤組成物の好適な一例としては、第四級アンモニウム塩と、溶媒とを含む洗浄剤組成物が挙げられる。

第四級アンモニウム塩は、第四級アンモニウムカチオンと、アニオンとから構成されるものであって、この種の用途に用いられるものであれば特に限

定されるものではない。

このような第四級アンモニウムカチオンとしては、典型的には、テトラ（炭化水素）アンモニウムカチオンが挙げられる。一方、それと対を成すアニオンとしては、水酸化物イオン（ OH^- ）；フッ素イオン（ F^- ）、塩素イオン（ Cl^- ）、臭素イオン（ Br^- ）、ヨウ素イオン（ I^- ）等のハロゲンイオン；テトラフルオロホウ酸イオン（ BF_4^- ）；ヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0209] 第四級アンモニウム塩は、好ましくは含ハロゲン第四級アンモニウム塩であり、より好ましくは含フッ素第四級アンモニウム塩である。

第四級アンモニウム塩中、ハロゲン原子は、カチオンに含まれていても、アニオンに含まれていてもよいが、好ましくはアニオンに含まれる。

[0210] 好ましい一態様においては、含フッ素第四級アンモニウム塩は、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムである。

フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムにおける炭化水素基の具体例としては、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数2～20のアルキニル基、炭素原子数6～20のアリール基等が挙げられる。

より好ましい一態様においては、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウムは、フッ化テトラアルキルアンモニウムを含む。

フッ化テトラアルキルアンモニウムの具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム（テトラブチルアンモニウムフルオリドともいう）等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、フッ化テトラブチルアンモニウムが好ましい。

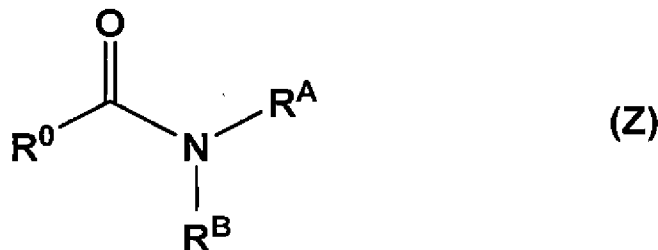
[0211] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

第四級アンモニウム塩の量は、洗浄剤組成物に含まれる溶媒に溶解する限り特に制限されるものではないが、洗浄剤組成物に対して、通常0.1～30質量%である。

[0212] 洗浄剤組成物が含む溶媒は、この種の用途に用いられ、かつ第四級アンモニウム塩等の塩を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、優れた洗浄性を有する洗浄剤組成物を再現性よく得る観点、第四級アンモニウム塩等の塩を良好に溶解させて、均一性に優れる洗浄剤組成物を得る観点等から、好ましくは、洗浄剤組成物は、1種又は2種以上のアミド系溶媒を含む。

[0213] アミド系溶媒の好適な一例としては、式(Z)で表される酸アミド誘導体が挙げられる。

[化32]



[0214] 式中、R⁰は、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、エチル基、イソプロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。R^A及びR^Bは、それぞれ独立して、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。炭素原子数1～4のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、R^A及びR^Bとしては、メチル基又はエチル基が好ましく、ともにメチル基又はエチル基がより好ましく、ともにメチル基がより一層好ましい。

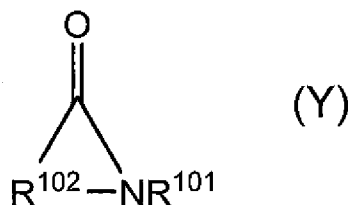
[0215] 式(Z)で表される酸アミド誘導体としては、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N,N-ジエチルプロピオンアミド、N-エチル-N-メチルプ

ロピオンアミド、N，N－ジメチル酪酸アミド、N，N－ジエチル酪酸アミド、N－エチル－N－メチル酪酸アミド、N，N－ジメチルイソ酪酸アミド、N，N－ジエチルイソ酪酸アミド、N－エチル－N－メチルイソ酪酸アミド等が挙げられる。これらのうち、特に、N，N－ジメチルプロピオンアミド、N，N－ジメチルイソブチルアミドが好ましく、N，N－ジメチルプロピオンアミドがより好ましい。

[0216] 式（Z）で表される酸アミド誘導体は、対応するカルボン酸エステルとアミンの置換反応によって合成してもよいし、市販品を使用してもよい。

[0217] 好ましいアミド系溶媒の他の一例としては、式（Y）で表されるラクタム化合物が挙げられる。

[化33]



[0218] 式（Y）において、R¹⁰¹は水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表し、R¹⁰²は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。炭素原子数1～6のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n－プロピル基、n－ブチル基等が挙げられ、炭素原子数1～6のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0219] 式（Y）で表されるラクタム化合物の具体例としては、 α －ラクタム化合物、 β －ラクタム化合物、 γ －ラクタム化合物、 δ －ラクタム化合物等を挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0220] 好ましい一態様においては、式（Y）で表されるラクタム化合物は、1－アルキル－2－ピロリドン（N－アルキル－ γ －ブチロラクタム）を含み、より好ましい一態様においては、N－メチルピロリドン（NMP）又はN－

エチルピロリドン（NEP）を含み、より一層好ましい一態様においては、N-メチルピロリドン（NMP）を含む。

[0221] 洗浄剤組成物は、上述のアミド化合物とは異なる、1種又は2種以上のその他の有機溶媒を含んでもよい。

このようなその他の有機溶媒は、この種の用途に用いられるものであって、上述のアミド化合物と相溶性がある有機溶媒であれば特に限定されるものではない。

好ましいその他の溶媒としては、アルキレングリコールジアルキルエーテル、芳香族炭化水素化合物、環状構造含有エーテル化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

上述のアミド化合物とは異なるその他の有機溶媒の量は、洗浄剤組成物に含まれる第四級アンモニウム塩が析出又は分離せず、かつ上述のアミド化合物と均一に混ざり合う限りにおいて、通常、洗浄剤組成物に含まれる溶媒中95質量%以下で適宜決定される。

なお、洗浄剤組成物は、溶媒として、水を含んでもよいが、基板の腐食等を回避する観点等から、通常、有機溶媒のみが、溶媒として意図して用いられる。なお、この場合において、塩の水和水や、有機溶媒に含まれる微量含まれる水が、洗浄剤組成物に含まれてしまうことまでもが、否定される訳ではない。洗浄剤組成物の含水量は、通常5質量%以下である。

[0222] 本発明の加工された半導体基板の製造方法の実施態様Aの上述の工程に関する構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

本発明の加工された半導体基板の製造方法の実施態様Aは、上述の工程以外の工程を含んでもよい。

[0223] 本発明の剥離方法は、本発明の積層体の半導体基板又は支持基板が光透過性を有する場合に、半導体基板側又は支持基板側から剥離剤層に光を照射することで、積層体の半導体基板と支持基板とを分離するものである。

本発明の積層体の一例においては、半導体基板と支持基板とが接着剤層及

び剥離剤層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、例えば、支持基板が光透過性を有する場合には、積層体の支持基板側から光を剥離剤層に照射することで、半導体基板と支持基板とを容易に分離できる。通常、剥離は、積層体の半導体基板に加工が行われた後に実施される。

[0224] 第3の実施態様Aの一例を、図6A～図6Dを用いて、説明する。この一例は、薄化した半導体基板の製造の一例である。

まず、積層体を用意する（図6A）。この積層体は、図1及び図2Cに示す積層体と同じ積層体である。

次に、研磨装置（不図示）を用いて半導体基板1の接着剤層2が接する面と反対側の面を研磨し、半導体基板1を薄化する（図6B）。なお、薄化された半導体基板1に対して貫通電極の形成などが施されてもよい。

次に、支持基板4側から剥離剤層3に光照射をした後に、剥離装置（不図示）を用いて、薄化した半導体基板1と支持基板4とを離す（図6C）。

そうすると、薄化された半導体基板1が得られる（図6D）。

ここで、薄化された半導体基板1上には、接着剤層2及び剥離剤層3の残渣が残っていることがある。そこで、洗浄剤組成物を用いて薄化した半導体基板1を洗浄し、半導体基板1上から接着剤層2及び剥離剤層3の残渣を取り除くことが好ましい。

[0225] <第4の実施態様A>

本発明の加工された電子デバイス層の製造方法は、下記第5B工程Aと、下記第6B工程Aとを含む。加工された電子デバイス層の製造方法は、更に、下記第7B工程Aを含んでもよい。

ここで、第5B工程Aは、上記<第2の実施態様A>の欄に記載の積層体における電子デバイス層を加工する工程である。

また、第6B工程Aは、第5B工程Aによって加工された電子デバイス層と、支持基板とを分離する工程である。

また、第7B工程Aは、第6B工程Aの後に、加工された電子デバイス層を洗浄する工程である。

以下、第4の実施態様Aの具体例について、図7A～図7Fを用いつつ、説明する。

[0226] 第5B工程Aにおいて電子デバイス層に施される加工とは、例えば、研削工程や配線層形成工程等が挙げられる。

[0227] <<研削工程>>

研削工程は、電子デバイス層26における封止樹脂25の層の樹脂部分を、半導体チップ基板21の一部が露出するように研削する工程である。

封止樹脂部分の研削は、例えば図7Bに示すように、図7Aに示す積層体の封止樹脂25の層を、半導体チップ基板21とほぼ同等の厚さになるまで削ることにより行う。なお、図7Aに示す積層体は、図3及び図5Dに示す積層体と同じ積層体である。

[0228] <<配線層形成工程>>

配線層形成工程は、上記研削工程の後、露出した半導体チップ基板21上に配線層を形成する工程である。

図7Cでは、半導体チップ基板21及び封止樹脂25の層からなる電子デバイス層26上に、配線層28が形成されている。

配線層28は、RDL (Redistribution Layer: 再配線層) と呼ばれ、基板に接続する配線を構成する薄膜の配線体であり、単層又は複数層の構造を有し得る。配線層は、誘電体 (酸化シリコン (SiO_x)、感光性エポキシ等の感光性樹脂など) の間に導電体 (例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、金及び銀等の金属並びに銀-錫合金等の合金) によって配線が形成されたものであり得るが、これに限定されない。

配線層28を形成する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、封止樹脂25の層上に、酸化シリコン (SiO_x)、感光性樹脂等の誘電体層を形成する。酸化シリコンからなる誘電体層は、例えばスパッタ法、真空蒸着法等により形成することができる。感光性樹脂からなる誘電体層は、例えばスピンコート、ディッピング、ローラーブレード、スプレー塗布、スリット塗布等の方法により、封止樹脂25の層上に、感光性樹脂を塗布

することで形成することができる。

続いて、誘電体層に、金属等の導電体によって配線を形成する。配線を形成する方法としては、例えば、フォトリソグラフィ（レジストリソグラフィ）等のリソグラフィ処理、エッチング処理等の公知の半導体プロセス手法を用いることができる。このような、リソグラフィ処理としては、例えば、ポジ型レジスト材料を用いたリソグラフィ処理、ネガ型レジスト材料を用いたリソグラフィ処理が挙げられる。

第4の実施態様Aに係る積層体の製造方法においては、さらに、配線層28上にバンプの形成、又は素子の実装を行うことができる。配線層28上への素子の実装は、例えば、チップマウンター等を用いて行うことができる。

第4の実施態様Aに係る積層体は、半導体チップ基板に設けられた端子がチップエリア外に広がる配線層に実装される、ファンアウト型技術に基づく過程において作製される積層体であってもよい。

[0229] 第6B工程Aにおいて、電子デバイス層と支持基板とを分離（剥離）する方法は、剥離剤層への光照射の後に、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体と電子デバイス層との間で引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

支持基板側から剥離剤層に光を照射することによって、上述の通りに剥離剤層の変質（例えば、剥離剤層の分離又は分解）を生じさせ、その後、例えば、いずれか一方の基板を引き上げて、容易に、電子デバイス層と支持基板とを分離することができる。

[0230] 図7D～図7Eは、積層体の分離方法を説明するための概略断面図であり、図7Fは、積層体の分離後における洗浄方法を説明するための概略断面図である。図7D～図7Fにより、半導体パッケージ（電子部品）の製造方法の一実施態様を説明することができる。

積層体を分離する工程は、図7Dで示すように、支持基板24を介して剥離剤層23に光（矢印）を照射して、剥離剤層23を変質させることにより、電子デバイス層26と支持基板24とを分離する工程である。

剥離剤層 23 に光（矢印）を照射して剥離剤層 23 を変質させた後、図 7 E で示すように、電子デバイス層 26 から支持基板 24 を分離する。

接着剤層に対する光照射の照射条件や照射方法等については、上記<第 3 の実施態様 A>の欄で説明した通りである。

[0231] 分離した電子デバイス層及び支持基板の少なくともいずれかの表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した電子デバイス層又は支持基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして基板を洗浄することができる。

また、除去テープ等を用いて、加工された電子デバイス層等の表面を洗浄してもよい。

例えば、図 7 E では、分離工程の後、電子デバイス層 26 に接着剤層 22 や剥離剤層 23 が付着しているが、酸又はアルカリ等の洗浄剤組成物を用いて、接着剤層 22 や剥離剤層 23 を分解することにより、接着剤層 22 や剥離剤層 23 を除去することができる。剥離剤層や接着剤層を除去することにより、図 7 F で示すような加工された電子デバイス層（電子部品）を好適に得ることができる。

[0232] 本発明の加工された電子デバイス層の製造方法の上述の工程に関する構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

本発明の加工された電子デバイス層の製造方法の実施態様 A は、上述の工程以外の工程を含んでもよい。

[0233] 本発明の積層体の実施態様 A においては、電子デバイス層と支持基板とが接着剤層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、例えば、支持基板が光透過性を有する場合には、積層体の支持基板側から光を剥離剤層に照射することで、電子デバイス層と支持基板とを容易に分離できる。通常、剥離は、積層体の電子デバイス層に加工が行われた後に実施される。

[0234] （積層体<実施態様 B>）

本発明に係る積層体の実施態様 B は、半導体基板又は電子デバイス層と、支持基板と、光照射剥離用の接着剤層とを有する。

[0235] 支持基板は光透過性を有する。

光照射剥離用の接着剤は、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板との間に設けられている。

積層体の実施態様Bは、支持基板側から照射された光を接着剤層が吸収した後に半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥がされることに用いられる。

光照射剥離用の接着剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の接着剤組成物から形成される層である。

積層体の実施態様Bでは、本発明の光照射剥離用の接着剤組成物から形成される接着剤層を用いることで、剥離剤層を有さなくても、剥離性に優れる。

[0236] 本発明の積層体の実施態様Bは、半導体基板又は電子デバイス層を加工するため仮接着するために使用され、半導体基板又は電子デバイス層の薄化等の加工に好適に用いることができる。

半導体基板に薄化等の加工が施されている間は、半導体基板は、支持基板に支持されている。他方、半導体基板の加工後は、接着剤層に光が照射され、その後は、支持基板と半導体基板とが離される。本発明の光照射剥離用の接着剤組成物が含有するノボラック樹脂によって、当該接着剤組成物から形成された接着剤層において、ノボラック樹脂が光（例えば、レーザー光）を吸収して接着剤層を変質（例えば、分離又は分解）させる。その結果、接着剤層に光が照射された後は、半導体基板と支持基板とが剥がされやすくなる。

また、電子デバイス層に薄化等の加工が施されている間は、電子デバイス層は、支持基板に支持されている。他方、電子デバイス層の加工後は、接着剤層に光が照射され、その後は、支持基板と電子デバイス層とが離される。

本発明に係る接着剤層により、光が照射された後は、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥がされやすくなる。さらに、半導体基板又は電子デバイス層と支持基板とが剥がされた後に半導体基板、電子デバイス層、

又は支持基板に残る接着剤層の残渣は、例えば、半導体基板等を洗浄するための洗浄剤組成物によって除去することができる。

本発明の積層体は、接着剤層が単層で形成されているため、容易に製造することができ、生産性に優れる。

[0237] 剥離に用いる光の波長は、例えば、250～600nmの波長であることが好ましく、250～370nmの波長であることがより好ましい。より好適な波長は、308nm、343nm、355nm、365nm、又は532nmである。剥離に必要な光の照射量は、ノボラック樹脂の好適な変質、例えば分解を引き起こせる照射量である。

剥離に用いる光は、レーザー光でもよく、紫外線ランプ等の光源から発せられる非レーザー光でもよい。

[0238] 積層体が、半導体基板を有している場合と、電子デバイス層を有している場合とで、それぞれ場合分けして、以下詳しく説明する。

積層体が半導体基板を有している場合を、下記<第1の実施態様B>で説明し、積層体が電子デバイス層を有している場合を、下記<第2の実施態様B>で説明する。

[0239] <第1の実施態様B>

半導体基板を有する積層体は、半導体基板の加工に使用される。半導体基板に加工が施されている間は、半導体基板は支持基板に接着されている。半導体基板の加工後は、接着剤層に光を照射した後、半導体基板は支持基板から離される。

[0240] 半導体基板としては、<第1の実施態様A>で説明した半導体基板が挙げられる。

支持基板としては、<第1の実施態様A>で説明した支持基板が挙げられる。

[0241] <<接着剤層>>

接着剤層は、接着剤組成物から形成される層である。

接着剤層は、半導体基板と支持基板との間に設けられる。

接着剤層は、支持基板と接していてもよく半導体基板と接していてもよい。

[0242] 接着剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の接着剤組成物を用いて形成される。

本発明の接着剤組成物は、半導体基板と、支持基板と、半導体基板と支持基板との間に設けられた接着剤層とを有する積層体の接着剤層を形成するために好適に用いることができる。積層体は、支持基板側から照射された光を接着剤層が吸収した後に半導体基板と支持基板とが剥がされることに用いられる。

本発明の接着剤組成物から得られる接着剤層の特徴の一つは、光照射後、半導体基板と支持基板とを容易に剥離することができることである。

[0243] 接着剤組成物から接着剤層を形成する際に、ノボラック樹脂は、シロキサン骨格含有エポキシ樹脂と反応していると考えられる。

[0244] 接着剤層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常1～500 μm であり、膜強度を保つ観点から、好ましくは1.5 μm 以上、より好ましくは2 μm 以上、より一層好ましくは3 μm 以上であり、厚膜に起因する不均一性を回避する観点から、好ましくは500 μm 以下、より好ましくは200 μm 以下、より一層好ましくは100 μm 以下、更に好ましくは50 μm 以下である。

接着剤層の厚さは、例えば、光学式や接触式の膜厚計を用いること等により測定できる。

接着剤組成物から接着剤層を形成する方法については、以下で記載する<第1の実施態様Bにおける積層体の一例の製造方法>>の説明箇所ですく詳しく述べる。

[0245] 以下、第1の実施態様Bの積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図8の積層体は、半導体基板1と、接着剤層2と、支持基板4とをこの順で有する。

接着剤層2は、半導体基板1と支持基板4との間に設けられている。接着

剤層 2 は、半導体基板 1 及び支持基板 4 に接する。

[0246] <<第 1 の実施態様 B における積層体の一例の製造方法>>

第 1 の実施態様 B における積層体のうち図 8 で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体の一例は、例えば、以下の第 1 工程 B ~ 第 2 工程 B を含む方法で製造することができる。

第 1 工程 B : 半導体基板上に接着剤組成物を塗布し接着剤塗布層を形成する工程

第 2 工程 B : 接着剤塗布層が加熱され、接着剤層が形成される工程

[0247] 接着剤組成物の塗布方法は、特に限定されるものではないが、通常、スピンコート法である。なお、別途スピンコート法等で塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、接着剤塗布層として貼付する方法を採用し得る。

塗布した接着剤組成物の加熱温度は、接着剤組成物が含む接着剤成分の種類や量、用いる溶媒の沸点、所望の接着剤層の厚さ等に応じて異なるため一概に規定できないが、好適な接着剤層を再現性よく実現する観点から、80℃以上300℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度に応じて、通常10秒~10分の範囲で適宜決定される。加熱温度は好ましくは100℃以上280℃以下であり、より好ましくは150℃以上250℃以下である。加熱時間は好ましくは30秒以上8分以下、より好ましくは1分以上5分以下である。

加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。

通常、塗布した接着剤組成物を加熱する。

接着剤組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる接着剤塗布層の膜厚は、通常1~500μm程度であり、最終的に、上述の接着剤層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0248] 本発明においては、加熱処理若しくは減圧処理又はこれら両方を実施しながら、半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて、その後、後加熱

処理を実施することによって、本発明の積層体を得ることができる。なお、加熱処理、減圧処理、両者の併用のいずれの処理条件を採用するかは、接着剤組成物の種類、膜厚、求める接着強度等の各種事情を勘案した上で適宜決定される。

[0249] 加熱処理は、組成物から溶媒を除去する観点等から、通常20～160℃の範囲から適宜決定される。特に、接着剤成分の過度の硬化や不要な変質を抑制又は回避する観点から、好ましくは150℃以下、より好ましくは130℃以下であり、その加熱時間は、加熱温度や接着剤の種類に応じて適宜決定されるものではあるが、好適な接着を確実に発現させる観点から、通常30秒以上であり、好ましくは1分以上であるが、接着剤層やその他の部材の変質を抑制する観点から、通常10分以下、好ましくは5分以下である。

[0250] 減圧処理は、互いに接する接着剤塗布層を10～10,000Paの気圧下にさらせばよい。減圧処理の時間は、通常1～30分である。

[0251] 半導体基板及び支持基板の厚さ方向の荷重は、半導体基板及び支持基板とそれらの間の層に悪影響を及ぼさず、かつこれらをしっかりと密着させることができる荷重である限り特に限定されないが、通常10～50,000Nの範囲内である。

[0252] 後加熱の温度は、十分な硬化速度を実現する観点等から、好ましくは120℃以上であり、基板や各層の変質を防ぐ観点等から、好ましくは260℃以下である。

後加熱の時間は、積層体を構成する基板及び層の好適な接合を実現する観点から、通常1分以上、好ましくは5分以上であり、過度の加熱による各層への悪影響等を抑制又は回避する観点から、通常180分以下、好ましくは120分以下である。

後加熱は、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。ホットプレートを用いて後加熱をする場合、積層体の半導体基板と支持基板のいずれを下にして加熱してもよいが、好適な剥離を再現性よく実現する観点から、半導体基板を下にして後加熱することが好ましい。

なお、後加熱処理の一つの目的は、より好適な自立膜である接着剤層を実現することである。

[0253] 以下、図8の積層体を製造する方法の一例を、図9A～図9Bを用いて、説明する。

図9A～図9Bは、積層体の製造を行う一態様を説明するための図である。

まず、半導体基板1上に接着剤塗布層2aが形成された積層体を用意する(図9A)。この積層体は、例えば、半導体基板1上に接着剤組成物を塗布し、加熱することで得ることができる。

次に、図9Aに示す積層体と支持基板4とを、接着剤塗布層2aと支持基板4が接するように貼り合わせる。そして、減圧下で半導体基板1と支持基板4との厚さ方向に荷重を掛けた後、半導体基板1の接着剤塗布層2aが接する面と反対側の面に、加熱装置(不図示;ホットプレート)を配し、加熱装置によって接着剤塗布層2aを加熱して硬化させ接着剤層2に転化する(図9B)。

図9A～図9Bで示した工程によって、図8に示す積層体が得られる。

[0254] なお、本発明の効果が損なわれない限り、いずれか一方の基板に、接着剤組成物の塗布及び加熱をそれぞれ順次行ってもよい。

[0255] <第2の実施態様B>

電子デバイス層を有する積層体は、電子デバイス層の加工に使用される。電子デバイス層に加工が施されている間は、電子デバイス層は支持基板に接着されている。電子デバイス層の加工後は、接着剤層に光を照射した後、電子デバイス層は支持基板から離される。

[0256] <<電子デバイス層>>

電子デバイス層としては、上記<第2の実施態様A>の上記<<電子デバイス層>>の欄で説明したものと同様のものが例示される。

[0257] <<支持基板>>

支持基板としては、上記<第1の実施態様A>の上記<<支持基板>>の

欄で説明したものと同様のものが例示される。

[0258] <<接着剤層>>

接着剤層は、上述した本発明の光照射剥離用の接着剤組成物を用いて形成される。

接着剤層の詳しい説明は、上記<第1の実施態様B>の上記<<接着剤層>>の欄で説明したとおりである。

[0259] 以下、第2の実施態様Bの積層体の構成の一例を、図を用いて説明する。

図10は、第2の実施態様Bの積層体の一例の概略断面図を示す。

図10の積層体は、支持基板24と、接着剤層22と、電子デバイス層26とをこの順で有する。

電子デバイス層26は、複数の半導体チップ基板21と、該半導体チップ基板21間に配された封止材である封止樹脂25とを有してなる。

接着剤層22は、電子デバイス層26と支持基板24との間に設けられている。接着剤層22は、電子デバイス層26と支持基板24に接する。

[0260] <<第2の実施態様Bにおける積層体の一例の製造方法>>

第2の実施態様Bにおける積層体のうち図10で示される積層体を例に、以下積層体の製造方法について説明する。

本発明の積層体は、例えば、以下の第1の工程B～第4の工程Bを含む方法で製造することができる。

第1の工程B：上記支持基板の表面に接着剤組成物を塗布し接着剤塗布層を形成する（必要に応じ、さらに加熱して接着剤層を形成する）工程

第2の工程B：半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層上に載置して、加熱処理及び減圧処理の少なくともいずれかを実施しながら、半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層に貼り合わせる工程

第3の工程B：接着剤塗布層を後加熱処理することにより硬化させ接着剤層を形成する工程

第4の工程B：接着剤層上に固定された半導体チップ基板に対して封止樹脂を用いて封止する工程

第2の工程Bについてより詳しく説明すると、例えば、下記(i B)の実施態様の工程が挙げられる。

(i B) 接着剤塗布層又は接着剤層上に半導体チップ基板を載置して、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけて密着させ、半導体チップ基板を接着剤塗布層又は接着剤層に貼り合わせる。

[0261] 尚、第3の工程Bは、第2の工程Bの半導体チップ基板を接着剤塗布層に貼り合わせた後に行ってもよいし、あるいは、第2の工程Bと併せて行うようにしてもよい。例えば、半導体チップ基板を接着剤塗布層上に載置して、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけながら、接着剤塗布層を加熱し硬化させることで、半導体チップ基板と接着剤塗布層との密着及び接着剤塗布層から接着剤層への硬化を一緒に行い、接着剤層と半導体チップ基板とを貼り合わせるようにしてもよい。

また、第3の工程Bは、第2の工程Bの前に行ってもよく、接着剤層上に半導体チップ基板を載置して、半導体チップ基板及び支持基板の厚さ方向の荷重をかけながら、接着剤層と半導体チップ基板とを貼り合わせてもよい。

[0262] 塗布方法、塗布した接着剤組成物の加熱温度、加熱手段等は、上記<第1の実施態様B>の上記<<第1の実施態様Bにおける積層体の一例の製造方法>>に記載したとおりである。

[0263] 第2の実施態様Bの積層体の製造方法について、以下、図を用いてその手順をさらに詳しく説明する。この製造方法では、図10に示す積層体が製造される。

図11Aで示すように、支持基板24上に、接着剤組成物からなる接着剤塗布層22'を形成する。その際、接着剤塗布層22'を加熱し、接着剤層22を形成してもよい。

次に、図11Bで示すように、接着剤層22又は接着剤塗布層22'上に半導体チップ基板21を載置し、加熱処理及び減圧処理の少なくとも一方を実施しながら、半導体チップ基板21及び支持基板24の厚さ方向の荷重を

かけて密着させ、半導体チップ基板 2 1 を接着剤層 2 2 又は接着剤塗布層 2 2' に貼り合わせる。接着剤塗布層 2 2' に半導体チップ基板 2 1 が貼り合わされている場合には、接着剤塗布層 2 2' を後加熱処理することにより硬化させ接着剤層 2 2 とし、半導体チップ基板 2 1 を接着剤層 2 2 に固定する。

次に、図 1 1 C で示すように、接着剤層 2 2 上に固定された半導体チップ基板 2 1 を、封止樹脂 2 5 を用いて封止する。図 1 1 C では、接着剤層 2 2 を介して、支持基板 2 4 上に仮接着された複数の半導体チップ基板 2 1 が、封止樹脂 2 5 により封止されている。接着剤層 2 2 上に、半導体チップ基板 2 1 と半導体チップ基板 2 1 間に配された封止樹脂 2 5 とを有する電子デバイス層 2 6 が形成されており、このように、電子デバイス層 2 6 は、封止樹脂に複数の半導体チップ基板が埋め込まれた基材層となっている。

[0264] <<<封止工程>>>

封止材を用いて、半導体チップ基板 2 1 を封止する。

半導体チップ基板 2 1 を封止するための封止材としては、金属または半導体により構成される部材を絶縁または封止可能な部材が用いられる。

本発明では、封止材として、例えば、樹脂組成物（封止樹脂）が用いられる。封止樹脂の種類としては、金属または半導体を封止および／または絶縁可能なものであれば、特に限定されないが、例えば、エポキシ系樹脂又はシリコン系樹脂等を用いることが好ましい。

封止材は、樹脂成分のほか、フィラー等の他の成分を含んでいてもよい。フィラーとしては、例えば、球状シリカ粒子等が挙げられる。

封止工程においては、例えば 130～170℃に加熱された封止樹脂が、高粘度の状態を維持しつつ、半導体チップ基板 2 1 を覆うように、接着剤層 2 2 上に供給され、圧縮成形されることによって、接着剤層 2 2 上に封止樹脂 2 5 からなる層が形成される。その際、温度条件は、例えば 130～170℃である。また、半導体チップ基板 2 1 に加えられる圧力は、例えば 50～500 N/cm²である。

[0265] (加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法)

本発明に係る積層体を用いると、加工された半導体基板の製造方法、あるいは加工された電子デバイス層の製造方法を提供することができる。

「加工された半導体基板の製造方法」は、上記(積層体)の上記<第1の実施態様>の欄に記載した積層体を用いる。また、「加工された電子デバイス層の製造方法」は、上記(積層体)の上記<第2の実施態様B>の欄に記載した積層体を用いる。

「加工された半導体基板の製造方法」について、下記<第3の実施態様B>で説明し、「加工された電子デバイス層の製造方法」について、下記<第4の実施態様B>で説明する。

[0266] <第3の実施態様B>

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、下記第5 A工程Bと、下記第6 A工程Bとを含む。加工された電子デバイス層の製造方法は、更に、下記第7 A工程Bを含んでもよい。

ここで、第5 A工程Bは、上記<第1の実施態様B>の欄に記載の積層体における半導体基板を加工する工程Bである。

また、第6 A工程は、第5 A工程Bによって加工された半導体基板と、支持基板とを分離する工程である。

また、第7 A工程Bは、第6 A工程Bの後に、加工された半導体基板を洗浄する工程である。

[0267] 第5 A工程Bにおいて半導体基板に施される加工とは、例えば、ウエハーの回路面の反対側の加工であり、ウエハー裏面の研磨によるウエハーの薄化が挙げられる。その後、例えば、シリコン貫通電極(TSV)等の形成を行い、その後に支持基板から薄化ウエハーを剥離してウエハーの積層体を形成し、3次元実装化される。また、例えば、それに前後してウエハー裏面電極等の形成も行われる。ウエハーの薄化とTSVプロセスには支持基板に接着された状態で250~350℃程度の熱が負荷される。本発明の積層体は、通常、接着剤層を含め、その負荷に対する耐熱性を備えるものである。

第5 A工程Bにおいて半導体基板に施される加工は、半導体基板をダイシング（個片化）する工程であってもよい。

なお、加工は、上述したものに限定されず、例えば、半導体部品を実装するための基材をサポートするために支持基板と仮接着した場合の半導体部品の実装プロセスの実施等も含まれる。

[0268] 第6 A工程Bにおいて、半導体基板と支持基板とを分離（剥離）する方法は、接着剤層への光照射の後に、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体と半導体ウエハーとの間で引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

支持基板側から接着剤層に光を照射することによって、上述の通りに接着剤層の変質（例えば、接着剤層の分離又は分解）を生じさせ、その後、例えば、いずれか一方の基板を引き上げて、容易に、半導体基板と支持基板とを分離することができる。

[0269] 接着剤層に対する光の照射は、必ずしも接着剤層の全領域に対してなされる必要はない。光が照射された領域と照射されていない領域とが混在していても、接着剤層全体として剥離能が十分に向上していれば、例えば支持基板を引き上げる等のわずかな外力によって半導体基板と支持基板を分離できる。光を照射する領域と照射しない領域との比率及び位置関係は、用いる接着剤の種類やその具体的な組成、接着剤層の厚さ、照射する光の強度等によって異なるが、当業者であれば、過度の試験を要することなく、適宜条件を設定できる。このような事情のため、本発明の加工された半導体基板の製造方法によれば、例えば、用いる積層体の支持基板が光透過性を有する場合において支持基板側からの光照射によって剥離をする際に光照射時間を短くすることが可能となり、その結果、スループットの改善が期待できるだけでなく、剥離のための物理的な応力等を回避して、光の照射のみによって半導体基板と支持基板とを容易かつ効率的に分離できる。

通常、剥離のための光の照射量は、 $50 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。照射時間は、波長及び照射量に応じて適宜決定される。

[0270] 剥離に用いる光の波長は、上述したように、例えば、250～600nmの波長であることが好ましく、250～370nmの波長であることがより好ましい。より好適な波長は、308nm、343nm、355nm、365nm、又は532nmである。剥離に必要な光の照射量は、ノボラック樹脂の好適な変質、例えば分解を引き起こせる照射量である。

剥離に用いる光は、レーザー光でもよく、紫外線ランプ等の光源から発せられる非レーザー光でもよい。

[0271] 分離した半導体基板及び支持基板の少なくともいずれかの表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した半導体基板又は支持基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして基板を洗浄することができる。

また、除去テープ等を用いて、加工された半導体基板等の表面を洗浄してもよい。

基板の洗浄の一例として、第6A工程Bの後に、加工された半導体基板を洗浄する第7A工程を行ってもよい。

洗浄に用いる洗浄剤組成物は、上記<第3の実施態様A>で説明したものが挙げられる。

[0272] 本発明の加工された半導体基板の製造方法の実施態様Bの上述の工程に関する構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

本発明の加工された半導体基板の製造方法の実施態様Bは、上述の工程以外の工程を含んでもよい。

[0273] 本発明の剥離方法は、本発明の積層体の半導体基板又は支持基板が光透過性を有する場合に、半導体基板側又は支持基板側から接着剤層に光を照射することで、積層体の半導体基板と支持基板とを分離するものである。

本発明の積層体の一例においては、半導体基板と支持基板とが接着剤層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、例えば、支持基板が光透過性を有する場合には、積層体の支持基板側から光を接着剤層に照射することで、半導体基板と支持基板とを容易に分離できる。通常、剥離は、積層体の

半導体基板に加工が行われた後に実施される。

[0274] 第3の実施態様Bの一例を、図12A～図12Dを用いて、説明する。この一例は、薄化した半導体基板の製造の一例である。

まず、積層体を用意する(図12A)。この積層体は、図8及び図9Bに示す積層体と同じ積層体である。

次に、研磨装置(不図示)を用いて半導体基板1の接着剤層2が接する面と反対側の面を研磨し、半導体基板1を薄化する(図12B)。なお、薄化された半導体基板1に対して貫通電極の形成などが施されてもよい。

次に、支持基板4側から接着剤層2に光照射をした後に、剥離装置(不図示)を用いて、薄化した半導体基板1と支持基板4とを離す(図12C)。

そうすると、薄化された半導体基板1が得られる(図12D)。

ここで、薄化された半導体基板1上には、接着剤層2の残渣が残っていることがある。そこで、洗浄剤組成物を用いて薄化した半導体基板1を洗浄し、半導体基板1上から接着剤層2の残渣を取り除くことが好ましい。

[0275] <第4の実施態様B>

本発明の加工された電子デバイス層の製造方法は、下記第5B工程Bと、下記第6B工程Bとを含む。加工された電子デバイス層の製造方法は、更に、下記第7B工程Bを含んでいてもよい。

ここで、第5B工程Bは、上記<第2の実施態様B>の欄に記載の積層体における電子デバイス層を加工する工程Bである。

また、第6B工程Bは、第5B工程Bによって加工された電子デバイス層と、支持基板とを分離する工程である。

また、第7B工程Bは、第6B工程Bの後に、加工された電子デバイス層を洗浄する工程である。

以下、第4の実施態様Bの具体例について、図13A～図13Fを用いつつ、説明する。

[0276] 第5B工程Bにおいて電子デバイス層に施される加工とは、例えば、研削工程や配線層形成工程等が挙げられる。

[0277] <<研削工程>>

研削工程は、電子デバイス層 2 6 における封止樹脂 2 5 の層の樹脂部分を、半導体チップ基板 2 1 の一部が露出するように研削する工程である。

封止樹脂部分の研削は、例えば図 1 3 B に示すように、図 1 3 A に示す積層体の封止樹脂 2 5 の層を、半導体チップ基板 2 1 とほぼ同等の厚さになるまで削ることにより行う。なお、図 1 3 A に示す積層体は、図 1 0 及び図 1 1 C に示す積層体と同じ積層体である。

[0278] <<配線層形成工程>>

配線層形成工程は、上記研削工程の後、露出した半導体チップ基板 2 1 上に配線層を形成する工程である。

図 1 3 C では、半導体チップ基板 2 1 及び封止樹脂 2 5 の層からなる電子デバイス層 2 6 上に、配線層 2 8 が形成されている。

配線層 2 8 は、RDL (Redistribution Layer: 再配線層) と呼ばれ、基板に接続する配線を構成する薄膜の配線体であり、単層又は複数層の構造を有し得る。配線層 2 8 は、誘電体 (酸化シリコン (SiO_x)、感光性エポキシ等の感光性樹脂など) の間に導電体 (例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、金及び銀等の金属並びに銀-錫合金等の合金) によって配線が形成されたものであり得るが、これに限定されない。

配線層 2 8 を形成する方法としては、例えば、上記<第 4 の実施態様 A>の<<配線層形成工程>>で挙げた方法が挙げられる。

第 4 の実施態様 B に係る積層体の製造方法においては、さらに、配線層 2 8 上にバンプの形成、又は素子の実装を行うことができる。配線層 2 8 上への素子の実装は、例えば、チップマウンター等を用いて行うことができる。

第 4 の実施態様 B に係る積層体は、半導体チップ基板に設けられた端子がチップエリア外に広がる配線層に実装される、ファンアウト型技術に基づく過程において作製される積層体であってもよい。

[0279] 第 6 B 工程 B において、電子デバイス層と支持基板とを分離 (剥離) する

方法は、接着剤層への光照射の後に、鋭部を有する機材による機械的な剥離、支持体と電子デバイス層との間で引きはがす剥離等が挙げられるが、これらに限定されない。

支持基板側から接着剤層に光を照射することによって、上述の通りに接着剤層の変質（例えば、接着剤層の分離又は分解）を生じさせ、その後、例えば、いずれか一方の基板を引き上げて、容易に、電子デバイス層と支持基板とを分離することができる。

[0280] 図13D～図13Eは、積層体の分離方法を説明するための概略断面図であり、図13Fは、積層体の分離後における洗浄方法を説明するための概略断面図である。図13D～図13Fにより、半導体パッケージ（電子部品）の製造方法の一実施態様を説明することができる。

積層体を分離する工程は、図13Dで示すように、支持基板24を介して接着剤層22に光（矢印）を照射して、接着剤層22を変質させることにより、電子デバイス層26と支持基板24とを分離する工程である。

接着剤層22に光（矢印）を照射して接着剤層22を変質させた後、図13Eで示すように、電子デバイス層26から支持基板24を分離する。

接着剤層22に対する光照射の照射条件や照射方法等については、上記<第3の実施態様B>の欄で説明した通りである。

[0281] 分離した電子デバイス層及び支持基板の少なくともいずれかの表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した電子デバイス層又は支持基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして基板を洗浄することができる。

また、除去テープ等を用いて、加工された電子デバイス層等の表面を洗浄してもよい。

例えば、図13Eでは、分離工程の後、電子デバイス層26に接着剤層22が付着しているが、酸又はアルカリ等の洗浄剤組成物を用いて、接着剤層22を分解することにより、接着剤層22を除去することができる。接着剤層を除去することにより、図13Fで示すような加工された電子デバイス層（電子部品）を好適に得ることができる。

[0282] 本発明の加工された電子デバイス層の製造方法の上述の工程に関する構成要素及び方法的要素については、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更しても差し支えない。

本発明の加工された電子デバイス層の製造方法の実施態様Bは、上述の工程以外の工程を含んでもよい。

[0283] 本発明の積層体の実施態様Bにおいては、電子デバイス層と支持基板とが接着剤層によって好適に剥離可能に仮接着されているので、例えば、支持基板が光透過性を有する場合には、積層体の支持基板側から光を接着剤層に照射することで、電子デバイス層と支持基板とを容易に分離できる。通常、剥離は、積層体の電子デバイス層に加工が行われた後に実施される。

実施例

[0284] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した装置は以下のとおりである。

[0285] (第1の実施例)

以下に、第1の実施例として本発明の剥離剤組成物の実施例を記載する。

[0286] [装置]

(1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(2) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック(株)製 XBS300

(3) ダイシングマシン：(株)東京精密製 SS30

(4) 光学式膜厚計(膜厚測定)：フィルメトリクス(株)製 F-50

(5) レーザー照射装置：コヒレント(株)製 Lambda SX

[0287] [A1] 接着剤組成物の調製

[調製例A1]

攪拌機専用600mL攪拌容器に、ポリシロキサンとビニル基とを含有するMQ樹脂(ワッカーケミ社製)80g、粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン(ワッカーケミ社)2.52g、粘度7

0 mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.89 gおよび1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0.22 gを入れ、攪拌機で5分間攪拌し、混合物（I）を得た。

白金触媒（ワッカーケミ社製）0.147 gと粘度1000 mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.81 gを攪拌機で5分間攪拌して混合物（II）を得た。

混合物（I）に、混合物（II）のうち3.96 gを加え、攪拌機で5分間攪拌して混合物（III）を得た。

最後に、得られた混合物（III）をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物を得た。粘度計で測定した接着剤組成物の粘度は、10,000 mPa・sであった。

[0288] [A2] 洗浄剤組成物の調製

[調製例A2]

テトラブチルアンモニウムフルオリド3水和物（関東化学（株）製）5 gを、N-メチル-2-ピロリドン95 gと混合してよく攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

[0289] [A3] ノボラック樹脂の合成

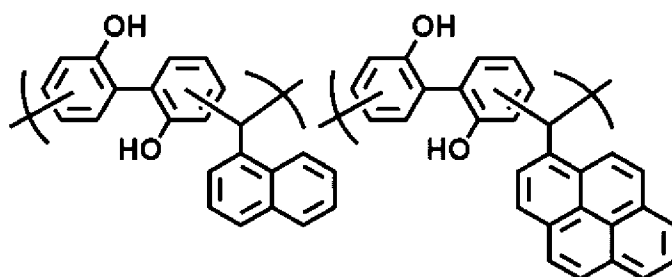
[合成例A1]

フラスコ内に、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル10.0 gと、1-ナフトレンアルデヒド4.19 gと、1-ピレンカルボキシャルデヒド6.24 gと、メタンスルホン酸77 gと、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート49.48 gを入れて、窒素雰囲気下で終夜還流攪拌した。得られた反応混合物を放冷した後、テトラヒドロフラン96 gを加えて希釈し、得られた希釈液をメタノール中に滴下させることで沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過で回収し、ろ物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂を得た。以下の方法で測定した結果、ポリマーであるノボラック樹脂の重量平均分子量は5,300であった。

重量平均分子量は、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8220GPC）及びGPCカラム（昭和電工（株）製 Shodex KF-803L、KF-802及びKF-801をこの順序で使用）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を1.00mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定した。

得られたノボラック樹脂は、以下の繰り返し単位を有する。

[化34]



[0290] [合成例A2]

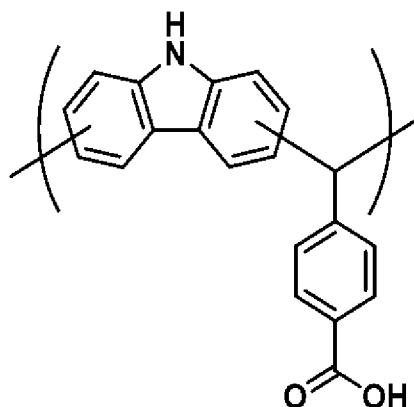
フラスコ内にカルバゾール10.0gと、テレフタルアルデヒド酸7.69gと、メタンスルホン酸0.74gと、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート42.99gを入れて、窒素雰囲気下で終夜120℃で加熱攪拌した。得られた反応混合物を放冷した後、テトラヒドロフラン96gを加えて希釈し、得られた希釈液をメタノール中に滴下させることで沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過で回収し、ろ物をメタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂を得た。以下の方法で測定した結果、ポリマーであるノボラック樹脂の重量平均分子量は9,300であった。

重量平均分子量は、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8220GPC）及びGPCカラム（昭和電工（株）製 Shodex KF-803L、KF-802及びKF-801をこの順序で使用）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を1.00mL/分とし、標準試料としてポリスチレン

(シグマアルドリッチ社製)を用いて、測定した。

得られたノボラック樹脂は、以下の繰り返し単位を有する。

[化35]

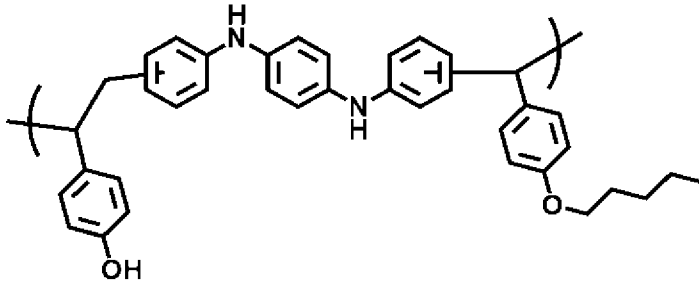


[0291] [合成例 A 3]

フラスコ内にターシャリーブトオキシスチレン7.4gと、4-アミルオキシベンズアルデヒド7.38gと、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル10.0gを入れて攪拌した。攪拌後、N、N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン10.0gと、メタンスルホン酸1.1gと、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル31.1gをいれて、窒素雰囲気下で終夜110℃で加熱攪拌した。反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと純水を加えて、攪拌した。その後、分液処理を行い、有機層を回収し濃縮することでノボラック樹脂を得た。以下の方法で測定した結果、ポリマーであるノボラック樹脂の重量平均分子量は1,200であった。

重量平均分子量は、GPC装置(東ソー(株)製EcoSEC, HLC-8220GPC)及びGPCカラム(昭和電工(株)製Shodex KF-803L、KF-802及びKF-801をこの順序で使用)を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液(溶出溶媒)としてテトラヒドロフランを用い、流量(流速)を1.00mL/分とし、標準試料としてポリスチレン(シグマアルドリッチ社製)を用いて、測定した。

[化36]



[0292] [A 4] 剥離剤組成物の調製

[調製例 A 3]

合成例 A 1 で得られたノボラック樹脂 3.4 g と、架橋剤としてエポキシ変性シリコン KF-105 (信越化学 (株) 製) 0.4 g と、エポキシ変性シリコン KF-1005 (信越化学 (株) 製) 0.4 g とを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 46.0 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物 1 を得た。

[0293] [調製例 A 4]

合成例 A 2 で得られたノボラック樹脂 2.7 g と、架橋剤としてエポキシ変性シリコン KF-1005 (信越化学 (株) 製) 0.8 g とを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 46.0 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物 2 を得た。

[0294] [調製例 A 5]

合成例 A 1 で得られたノボラック樹脂 3.3 g と、架橋剤としてエポキシ変性シリコン EP-3400L ((株) ADEKA 製) 0.7 g とを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 46.0 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物 3 を得た。

[0295] [調製例 A 6]

合成例 A 1 で得られたノボラック樹脂 3.7 g と、架橋剤としてエポキシ

変性シリコンKR-470（信越化学（株）製）0.4gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート46.0gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物4を得た。

[0296] [調製例A7]

合成例A2で得られたノボラック樹脂2.9gと、架橋剤としてエポキシ変性シリコンKR-470（信越化学（株）製）0.6gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート46.0gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物5を得た。

[0297] [調製例A8]

合成例A2で得られたノボラック樹脂2.9gと、架橋剤としてエポキシ変性シリコンEP-3400L（（株）ADEKA製）0.6gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.3gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル23.3gとに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物6を得た。

[0298] [調製例A9]

合成例A2で得られたノボラック樹脂3.3gと、架橋剤として1,3-ビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-イル)エチル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン0.7gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.3gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル23.3gとに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物7を得た。

[0299] [調製例A10]

合成例A1で得られたノボラック樹脂3.3gと、架橋剤としてエポキシ変性シリコンKF-105（信越化学（株）製）0.3gと、エポキシ変

性シリコンKF-1005（信越化学（株）製）0.3gと、硬化触媒として2-フェニル-1-ベンジル-1H-イミダゾール0.03gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート46.0gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物8を得た。

[0300] [調製例A11]

合成例A1で得られたノボラック樹脂3.6gと、架橋剤としてエポキシ変性シリコンKR-470（信越化学（株）製）0.4gと、硬化触媒として2-フェニル-1-ベンジル-1H-イミダゾール0.04gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート46.0gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物9を得た。

[0301] [調製例A12]

合成例A1で得られたノボラック樹脂3.6gと、架橋剤としてエポキシ変性シリコンKR-470（信越化学（株）製）0.4gと、硬化触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド0.04gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.3gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル23.3gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物10を得た。

[0302] [調製例A13]

合成例A3で得られたノボラック樹脂2.7gと、架橋剤としてエポキシ変性シリコンKF-1005（信越化学（株）製）0.3gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート27.0gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物11を得た。

[0303] [比較調製例A1]

合成例A1で得られたノボラック樹脂4.0gを、溶媒としてプロピレン

グリコールモノメチルエーテルアセテート46.0gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物12を得た。

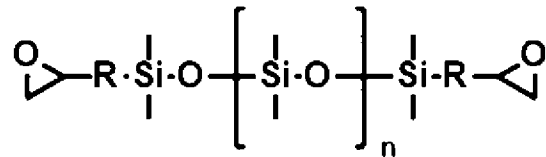
[0304] [比較調製例A2]

合成例A1で得られたノボラック樹脂3.6gと、架橋剤としてフェニルメチルシリコンKF-54（信越化学（株）製）0.4gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート46.0gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、剥離剤組成物13を得た。

[0305] 第1の実施例及び第2の実施例で使用した架橋剤の構造を以下に示す。

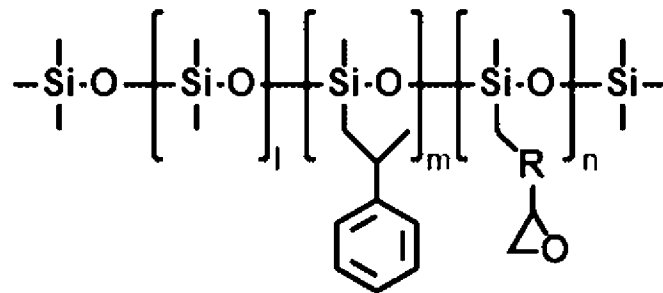
エポキシ変性シリコンKF-105（信越化学（株）製）

[化37]



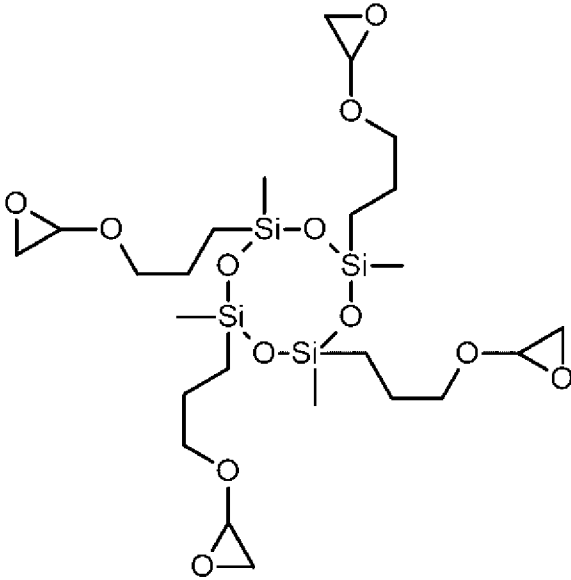
[0306] エポキシ変性シリコンKF-1005（信越化学（株）製）

[化38]



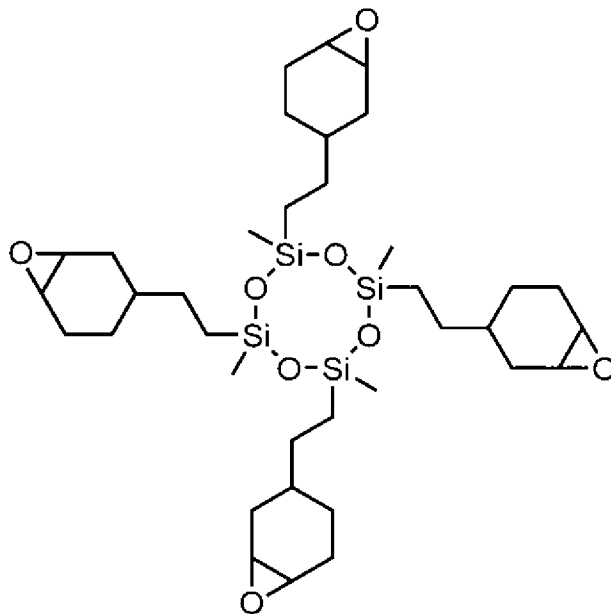
[0307] エポキシ変性シリコンEP-3400L（（株）ADEKA製）

[化39]



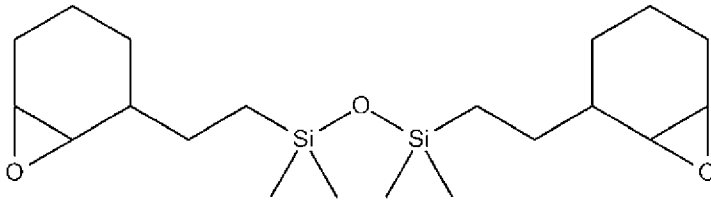
[0308] エポキシ変性シリコンKR-470 (信越化学(株)製)

[化40]



[0309] 1,3-ビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-イル)エチル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン

[化41]



[0310] [A 5] 膜の除去性の確認

[実施例 A 1 - 1]

調製例 A 3 で得られた剥離剤組成物 1 を、4 インチベアシリコンウエハ上に最終的な膜厚を 200 nm としてスピコートし、250℃で5分間加熱し、ベアシリコンウエハ上に膜を形成した。膜が形成された基板は評価に必要な数だけ作製した。

[0311] [実施例 A 1 - 2 ~ A 1 - 5]

調製例 A 3 で得られた剥離剤組成物 1 の代わりに、それぞれ、調製例 A 4 ~ A 7 で得られた剥離剤組成物 2 ~ 5 を用いた以外は、実施例 A 1 と同様の方法でベアシリコンウエハ上に膜を形成した。

[0312] [実施例 A 1 - 6]

調製例 A 8 で得られた剥離剤組成物 6 を、4 インチベアシリコンウエハ上に最終的な膜厚を 200 nm としてスピコートし、230℃で30分間加熱し、ベアシリコンウエハ上に膜を形成した。

[0313] [実施例 A 1 - 7]

調製例 A 9 で得られた剥離剤組成物 7 を、4 インチベアシリコンウエハ上に最終的な膜厚を 200 nm としてスピコートし、250℃で30分間加熱し、ベアシリコンウエハ上に膜を形成した。

[0314] [実施例 A 1 - 8 ~ A 1 - 10]

調製例 A 3 で得られた剥離剤組成物 1 の代わりに、それぞれ、調製例 A 10 ~ A 12 で得られた剥離剤組成物 8 ~ 10 を用いた以外は、実施例 A 1 と同様の方法でベアシリコンウエハ上に膜を形成した。

[0315] [実施例 A 1 - 1 1]

調製例 A 1 3 で得られた剥離剤組成物 1 1 を、4 インチベアシリコンウエハ上に最終的な膜厚を 3 0 0 n m としてスピコートし、2 3 0 ° C で 5 分間加熱し、基板上に膜を形成した。膜が形成された基板は必要な数だけ作製した。

[0316] [比較例 A 1 - 1 ~ A 1 - 2]

比較調製例 A 1 および A 2 で得られた剥離剤組成物 1 2 および 1 3 を、それぞれ、4 インチベアシリコンウエハ上に最終的な膜厚を 2 0 0 n m としてスピコートし、2 5 0 ° C で 3 0 分間加熱し、ベアシリコンウエハ上に膜を形成した。

[0317] 実施例 A 1 - 1 ~ A 1 - 1 1 及び比較例 A 1 - 1 ~ A 1 - 2 で得られた各膜の膜厚を測定した（浸漬前の膜厚）。そして、各膜を、基板ごと、調製例 A 2 で得られた洗浄剤組成物 7 m L に 5 分間浸漬し、エアガンで乾燥した後、各膜の膜厚を再度測定した（浸漬後の膜厚）。また、洗浄剤組成物の代わりに、OK 7 3 シンナー（成分はプロピレングリコールモノメチルエーテル 7 0 %、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 0 %）（東京応化工業（株）製）を用いた以外に同様の作業を行い、膜厚を測定した。浸漬による残膜率（%）を、下記式によって算出した。

$$\text{残膜率（\%）} = \left[\frac{\text{浸漬後の膜厚（nm）}}{\text{浸漬前の膜厚（nm）}} \right] \times 100$$

結果を表 1 - 1 及び表 1 - 2 に示す。

[0318] [表1-1]

	実施例 A1-1	実施例 A1-2	実施例 A1-3	実施例 A1-4	実施例 A1-5	実施例 A1-6
剥離剤組成物	1	2	3	4	5	6
洗浄剤組成物	0%	0%	0%	0%	0%	0%
OK73シンナー	>80%	>80%	>80%	>80%	>80%	>80%

[0319]

[表1-2]

	実施例 A1-7	実施例 A1-8	実施例 A1-9	実施例 A1-10	実施例 A1-11	比較例 A1-1	比較例 A1-2
剥離剤組成物	7	8	9	10	11	12	13
洗浄剤組成物	0%	0%	0%	0%	0%	>80%	>80%
OK73シンナー	>80%	>80%	>80%	>80%	>80%	>80%	>80%

[0320] [A 6] 積層体の製造

[実施例 A 2 - 1]

調製例 A 3 で得られた剥離剤組成物 1 を、キャリア側の基板としての 300 mm のガラスウエハー (EAGLE-XG、コーニング社製、厚さ 700 μm) にスピンコートし、250°C 5 分間ホットプレート上で焼成し、最終的に得られる積層体中の膜厚が 200 nm となるように支持基板であるガラスウエハー上に剥離剤塗布層を形成した。

デバイスウエハー側のシリコンウエハーに調製例 A 1 で得られた接着剤組成物 1 を、スピンコートして、最終的に得られる積層体中の膜厚が 60 μm となる様に接着剤塗布層を形成した。

そして、貼り合せ装置を用いて、接着剤塗布層の形成されたデバイスウエハーと剥離剤塗布層の形成されたキャリア側の支持基板を、接着剤塗布層と剥離剤塗布層を挟み込むように貼り合わせた後、200°C 10 分間の後加熱処理をすることにより積層体を作製した。なお、貼り合せは、温度 23°C、減圧度 1, 500 Pa で行った。なお、積層体は、必要な数だけ製造した。

[0321] <剥離性、洗浄性の評価>

得られた積層体のシリコンウエハーをダイシングテープ (日東電工 (株) 製、DU-300) に貼り付け、固定した。ダイシングテープで固定した積層体のシリコンウエハーをダイシングマシン ((株) 東京精密製) を用いて、4 x 4 cm チップに個片化した。

レーザー照射装置を用いて、波長 308 nm のレーザーを、個片化した積層体のガラスウエハー側から剥離層に 200 mJ / cm^2 で照射し、剥離が生じた最も低い照射量を最適照射量とした。そして、最適照射量にて波長 30

8 nmのレーザーを、個片化した積層体のガラスウエハー側から剥離層全面に照射し、支持基板をマニュアルで持ち上げることによって、剥離可否を確認した。剥離できた場合を「可」とし、剥離できなかった場合を「不可」とした。結果を表2-1に示す。

また、剥離後の個片化したガラスウエハーを調製例A2で作製した洗浄剤組成物で5分間浸漬して、剥離剤層の除去性（洗浄可否）を調査した。光学顕微鏡を用いてガラス表面を観察し、レーザー照射後の残渣が見られなかった場合を「可」とし、残渣が見られた場合を「不可」とした。結果を表2-1に示す。

[0322] [実施例A2-2～A2-5]

調製例A3で得られた剥離剤組成物1の代わりに、それぞれ、調製例A4～A7で得られた剥離剤組成物2～5を用いた以外は、実施例A2-1と同様の方法で積層体を作製した。

実施例A2-1と同様の方法で評価を行った。結果を表2-1に示す。

[0323] [実施例A2-6]

調製例A3で得られた剥離剤組成物1の代わりに、調製例A8で得られた剥離剤組成物6を用いた点と剥離剤組成物塗布後の焼成条件を230℃で30分に変えた点以外は、実施例A2-1と同様の方法で積層体を作製した。

実施例A2-1と同様の方法で評価を行った。結果を表2-1に示す。

[0324] [実施例A2-7]

調製例A3で得られた剥離剤組成物1の代わりに、調製例A9で得られた剥離剤組成物7を用いた点と剥離剤組成物塗布後の焼成条件を250℃で30分に変えた点以外は、実施例A2-1と同様の方法で積層体を作製した。

実施例A2-1と同様の方法で評価を行った。結果を表2-2に示す。

[0325] [実施例A2-8～A2-10]

調製例A3で得られた剥離剤組成物1の代わりに、それぞれ、調製例A10～A12で得られた剥離剤組成物8～10を用いた以外は、実施例A2-1と同様の方法で積層体を作製した。

実施例 A 2 - 1 と同様の方法で評価を行った。結果を表 2 - 2 に示す。

[0326] [実施例 A 2 - 1 1]

調製例 A 3 で得られた剥離剤組成物 1 の代わりに、調製例 A 1 3 で得られた剥離剤組成物 1 1 を用いた点と剥離剤組成物塗布後の焼成条件を 2 3 0 °C で 5 分に変えた点以外は、実施例 A 2 - 1 と同様の方法で積層体を作製した。

実施例 A 2 - 1 と同様の方法で評価を行った。結果を表 2 - 2 に示す。

[0327] [比較例 A 2 - 1 ~ A 2 - 2]

調製例 A 3 で得られた剥離剤組成物 1 の代わりに、それぞれ、比較調製例 A 1 ~ A 2 で得られた剥離剤組成物 1 2 ~ 1 3 を用いた点と剥離剤組成物塗布後の焼成条件を 2 5 0 °C で 3 0 分に変えた点以外は、実施例 A 2 - 1 と同様の方法で積層体を作製した。

実施例 A 2 - 1 と同様の方法で評価を行った。結果を表 2 - 2 に示す。

[0328] [表2-1]

	実施例 A1-1	実施例 A1-2	実施例 A1-3	実施例 A1-4	実施例 A1-5	実施例 A1-6
剥離剤組成物	1	2	3	4	5	6
剥離可否	可	可	可	可	可	可
洗浄可否	可	可	可	可	可	可

[0329] [表2-2]

	実施例 A1-7	実施例 A1-8	実施例 A1-9	実施例 A1-10	実施例 A1-11	比較例 A1-1	比較例 A1-2
剥離剤組成物	7	8	9	10	11	12	13
剥離可否	可	可	可	可	可	可	可
洗浄可否	可	可	可	可	可	不可	不可

[0330] (第 2 の実施例)

以下に、第 2 の実施例として本発明の接着剤組成物の実施例を記載する。

[0331] [装置]

- (1) 真空貼り合わせ装置：ズースマイクロテック（株）製 XBS300
- (2) イナートガスオープン：光洋サーモシステム（株）製、INL-60

N I

(3) レーザー照射装置：コヒレント（株）製 Lambda SX

(4) ダイシングマシン：（株）東京精密製 SS30

[0332] [B1] 洗浄剤組成物の調製

[調製例B1]

テトラブチルアンモニウムフルオリド3水和物（関東化学（株）製）5gを、N-メチル-2-ピロリドン95gと混合してよく攪拌し、洗浄剤組成物を得た。

[0333] [B2] ノボラック樹脂の合成

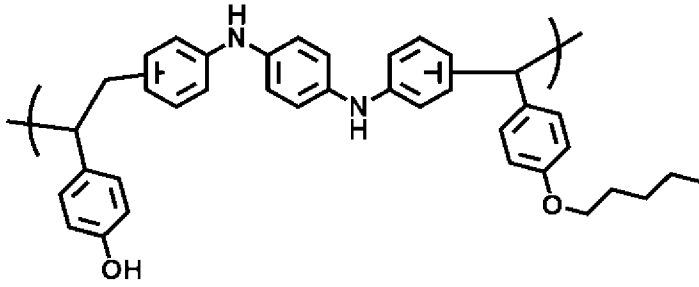
[合成例B1]

フラスコ内にターシャリーブトキシスチレン7.4gと、4-アミルオキシベンズアルデヒド7.38gと、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル10.0gを入れて攪拌した。攪拌後、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン10.0gと、メタンスルホン酸1.1gと、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル31.1gを入れて、窒素雰囲気下で終夜110℃で加熱攪拌し、反応溶液を得た。反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、純水とを加えて、攪拌した。その後、分液処理を行い、有機層を回収し濃縮することでノボラック樹脂を得た。以下の方法で測定した結果、ポリマーであるノボラック樹脂の重量平均分子量は1,200であった。

重量平均分子量は、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8220GPC）及びGPCカラム（昭和電工（株）製Shodex KF-803L、KF-802及びKF-801をこの順序で使用）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を1.00mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定した。

得られたノボラック樹脂は、以下の繰り返し単位を有する。

[化42]



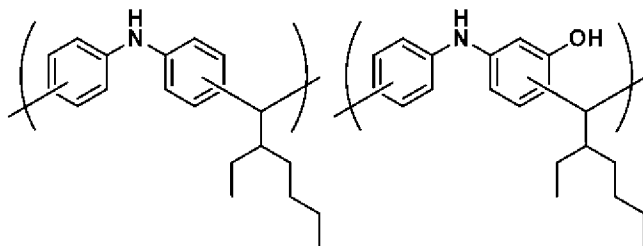
[0334] [合成例 B 2]

フラスコ内にジフェニルアミン4.2gと、3-ヒドロキシジフェニルアミン7.4gと、2-エチルヘキシルアルデヒド10.4gと、メタンスルホン酸0.2gと、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート22.3gとを入れて窒素雰囲気下で120℃1時間加熱攪拌し、反応溶液を得た。反応溶液にメタノールを加えて、希釈した。希釈した溶液を再沈殿して溶媒を留去することでノボラック樹脂を得た。以下の方法で測定した結果、ポリマーであるノボラック樹脂の重量平均分子量は12,000であった。

重量平均分子量は、GPC装置（東ソー（株）製EcoSEC, HLC-8220GPC）及びGPCカラム（昭和電工（株）製Shodex KF-803L、KF-802及びKF-801をこの順序で使用）を用い、カラム温度を40℃とし、溶離液（溶出溶媒）としてテトラヒドロフランを用い、流量（流速）を1.00mL/分とし、標準試料としてポリスチレン（シグマアルドリッチ社製）を用いて、測定した。

得られたノボラック樹脂は、以下の繰り返し単位を有する。

[化43]



[0335] [B 3] 接着剤組成物の調製

[調製例 B 2]

合成例 B 1 で得られたノボラック樹脂 11.5 g と、架橋剤としてエポキシ変性シリコン EP-3400L（（株）ADEKA 製）3.5 g とを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15.0 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、接着剤組成物 1 を得た。

[0336] [調製例 B 3]

合成例 B 1 で得られたノボラック樹脂 11.5 g と、架橋剤としてエポキシ変性シリコン KF-1005（信越化学（株）製）3.5 g とを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15.0 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、接着剤組成物 2 を得た。

[0337] [調製例 B 4]

合成例 B 1 で得られたノボラック樹脂 11.5 g と、架橋剤として 1,3-ビス [2- (7-オキサビシクロ [4.1.0] ヘプタン-3-イル) エチル] -1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 3.5 g とを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15.0 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、接着剤組成物 3 を得た。

[0338] [調製例 B 5]

合成例 B 2 で得られたノボラック樹脂 11.5 g と、架橋剤として 1,3-ビス [2- (7-オキサビシクロ [4.1.0] ヘプタン-3-イル) エチル] -1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 3.5 g とを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15.0 g に溶解させ、得られた溶液を孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、接着剤組成物 4 を得た。

[0339] [調製例 B 6]

合成例 B 2 で得られたノボラック樹脂 11.5 g と、架橋剤としてエポキシ

シ変性シリコンKF-005（信越化学（株）製）3.5gとを、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート15.0gに溶解させ、得られた溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、接着剤組成物5を得た。

[0340] [比較調製例B1]

自転公転ミキサー専用600mL攪拌容器に、ポリシロキサン骨格とビニル基とを含有するMQ樹脂（ワッカーケミ社製）80g、粘度100mPa \cdot sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）2.52g、粘度70mPa \cdot sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.89g、及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール（ワッカーケミ社製）0.22gを入れ、攪拌機で5分間攪拌し、混合物（I）を得た。

白金触媒（ワッカーケミ社製）0.147gと粘度1,000mPa \cdot sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）5.81gを攪拌機で5分間攪拌して混合物（II）を得た。

混合物（I）全量に、混合物（II）3.96gを加え、攪拌機で5分間攪拌し混合物（III）を得た。最後に、得られた混合物（III）をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、接着剤組成物6を得た。

[0341] [B4] 貼り合わせ試験

[実施例B1-1]

調製例B2で得られた接着剤組成物1を、12インチベアシリコンウエハ上に最終的に得られる積層体中の膜厚が3 μ mとなるようにスピコートして、接着剤塗布層を形成した。そして、真空貼り合わせ装置を用いて、接着剤塗布層の形成されたデバイスウエハとキャリア側の支持基板としての12インチガラスウエハ（コーニング社製、厚さ700 μ m）とを、接着剤塗布層を挟み込むように貼り合わせた後、250 $^{\circ}$ C5分間の加熱処理をすることにより積層体を作製した。なお、貼り合わせは、温度23 $^{\circ}$ C、減圧度1,000Paで行った。積層体は、評価に必要な数だけ作製した。

[0342] [実施例 B 1 - 2 ~ B 1 - 5]

調製例 B 2 で得られた接着剤組成物 1 の代わりに、それぞれ、調製例 B 3 ~ B 6 で得られた接着剤組成物 B 2 ~ B 5 を用いた以外は、実施例 B 1 - 1 と同様の方法で積層体を作製した。なお、実施例 B 1 - 4 ~ B 1 - 5 では、最終的に得られる積層体中の膜厚が 15 μm となるようにスピコートして、接着剤塗布層を形成し、評価を行った。

[0343] [比較例 B 1 - 1]

比較調製例 B 1 で得られた接着剤組成物 6 を、12 インチベアシリコンウエハ上に最終的に得られる積層体中の膜厚が 3 μm となるようにスピコートして、接着剤塗布層を形成した。そして、真空貼り合わせ装置を用いて、実施例 B 1 - 1 と同様の方法で積層体を作製した。

[0344] 実施例 B 1 - 1 ~ B 1 - 5 及び比較例 B 1 - 1 で作製した積層体の外観を目視で観察して、ボイドやデラミネーションが発生しているかを確認した。ボイド及びデラミネーションの発生がない場合、積層体の貼り合わせが良好であると判断した。結果を表 3 に示す。

[0345] [表 3]

	実施例 B1-1	実施例 B1-2	実施例 B1-3	実施例 B1-4	実施例 B1-5	比較例 B1-1
接着剤組成物	1	2	3	4	5	6
ボイド	なし	なし	なし	なし	なし	なし
デラミネーション	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[0346] [B 5] 耐熱性試験

[実施例 B 2 - 1]

実施例 B 1 - 1 で作製した積層体をイナートガスオーブンに入れ、260 $^{\circ}\text{C}$ で 12 時間加熱処理を施した。

[0347] [実施例 B 2 - 2 ~ B 2 - 5]

実施例 B 1 - 2 ~ B 1 - 5 で作製した積層体をイナートガスオーブンに入れ、実施例 B 2 - 1 と同様の条件で加熱処理を施した。

[0348] [比較例 B 2 - 1]

比較例 B 1 - 1 で作製した積層体をイナートガスオーブンに入れ、実施例 B 2 - 1 と同様の条件で加熱処理を施した。

[0349] 実施例 B 2 - 1 ~ B 2 - 5 及び比較例 B 2 - 1 で加熱処理を施した積層体の外観を目視で観察して、ボイドやデラミネーションが発生しているかを確認し、耐熱性を評価した。ボイド及びデラミネーションの発生がない場合、耐熱性が良好であると判断した。結果を表 4 に示す。

[0350] [表4]

	実施例 B2-1	実施例 B2-2	実施例 B2-3	実施例 B2-4	実施例 B2-5	比較例 B2-1
接着剤組成物	1	2	3	4	5	6
ボイド	なし	なし	なし	なし	なし	なし
デラミネーション	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[0351] [B 6] 剥離性の評価

[実施例 B 3 - 1]

実施例 B 2 - 1 で後加熱処理を施した積層体に対して、レーザー照射装置を用いて、波長 308 nm のレーザーを、ガラスウエハ側から接着剤層に 200 mJ / cm² で照射し、剥離が生じた最も低い照射量を最適照射量とした。そして、最適照射量にて波長 308 nm のレーザーを、積層体のガラスウエハ側から接着剤層全面に照射し、支持基板をマニュアルで持ち上げることによって、剥離可否を確認した。剥離できた場合を「可」とし、剥離できなかった場合を「不可」とした。結果を表 5 に示す。

[0352] [実施例 B 3 - 2 ~ B 3 - 5]

実施例 B 2 - 2 ~ B 2 - 5 で後加熱処理を施した積層体を用いた以外は、実施例 B 3 - 1 と同様の方法で評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0353] [比較例 B 3 - 1]

比較例 B 2 - 1 で後加熱処理を施した積層体を用いた以外は、実施例 B 3 - 1 と同様の方法で評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0354]

[表5]

	実施例 B3-1	実施例 B3-2	実施例 B3-3	実施例 B3-4	実施例 B3-5	比較例 B3-1
接着剤組成物	1	2	3	4	5	6
剥離可否	可	可	可	可	可	不可

[0355] [B 7] 洗浄性の評価

[実施例 B 4 - 1]

実施例 B 3 - 1 で得られた 1 2 インチベアシリコンウエハをダイシングテープ（日東電工（株）製、DU-300）に貼り付け、固定した。ダイシングテープで固定したシリコンウエハをダイシングマシンを用いて 4 × 4 cm にカットして、個片化した。個片化したシリコンウエハを調製例 B 1 で作製した洗浄剤組成物 7 mL に 5 分間浸漬し、エアガンで乾燥した後、接着剤層の除去性（洗浄可否）を調査した。光学顕微鏡を用いてシリコンウエハの表面を観察し、レーザー照射後の残渣が見られなかった場合を「可」とし、残渣が見られた場合を「不可」とした。結果を表 6 に示す。

[0356] [実施例 B 4 - 2 ~ B 4 - 5]

実施例 B 3 - 2 ~ B 3 - 5 で得られた 1 2 インチベアシリコンウエハを用いた以外は、実施例 B 4 - 1 と同様の方法で評価を行った。結果を表 6 に示す。なお、比較例 B 3 - 1 では、接着剤層を剥離できなかったため、本評価を行わなかった。

[0357] [表6]

	実施例 B4-1	実施例 B4-2	実施例 B4-3	実施例 B4-4	実施例 B4-5
接着剤組成物	1	2	3	4	5
洗浄可否	可	可	可	可	可

符号の説明

- [0358] 1 半導体基板
- 2 接着剤層
- 2 a 接着剤塗布層

- 3 剥離剤層
- 4 支持基板
- 2 1 半導体チップ基板
- 2 2 接着剤層
- 2 2' 接着剤塗布層
- 2 3 剥離剤層
- 2 4 支持基板
- 2 5 封止樹脂
- 2 6 電子デバイス層
- 2 7 接着性能を有する剥離剤層
- 2 8 配線層

請求の範囲

[請求項1] 光照射剥離用の剥離剤組成物又は光照射剥離用の接着剤組成物であって、

芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有するノボラック樹脂と、

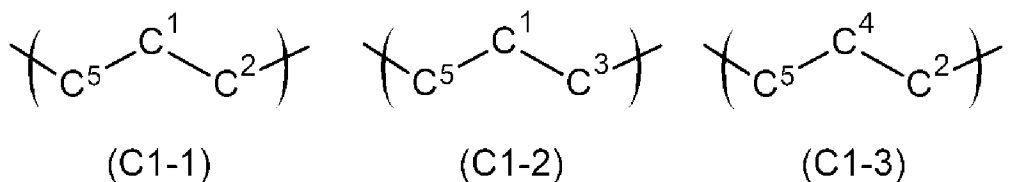
シロキサン骨格含有エポキシ樹脂と、

溶媒と

を含有する、剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[請求項2] 前記ノボラック樹脂が、下記式 (C1-1) で表される構造単位、下記式 (1-2) で表される構造単位、及び下記式 (C1-3) で表される構造単位の少なくともいずれかを含む、請求項1に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化1]



(式中、C¹は、窒素原子を含む芳香族化合物に由来する基を表す。

C²は、第2級炭素原子、第4級炭素原子及び芳香族環からなる群から選ばれる少なくとも1種を側鎖に有する、第3級炭素原子又は第4級炭素原子を含む基を表すか又はメチレン基を表す。

C³は、脂肪族多環化合物に由来する基を表す。

C⁴は、フェノールに由来する基、ビスフェノールに由来する基、ナフトールに由来する基、ビフェニルに由来する基又はビフェノールに由来する基を表す。

C⁵は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

式 (C1-1) 中、C¹、C²及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

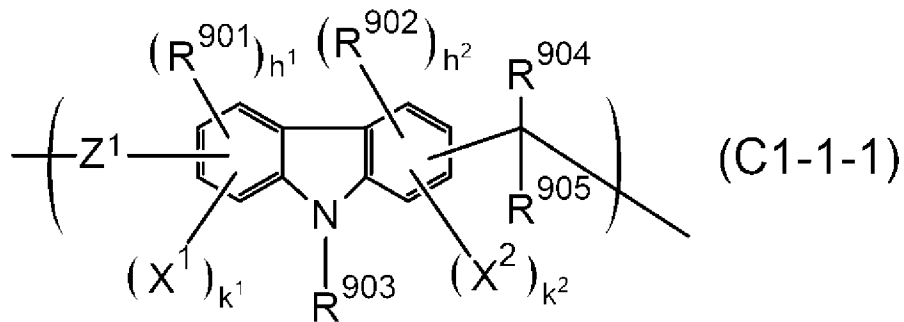
式 (C1-2) 中、C¹、C³及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。

式 (C1-3) 中、C²、C⁴及びC⁵の少なくともいずれかは、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。)

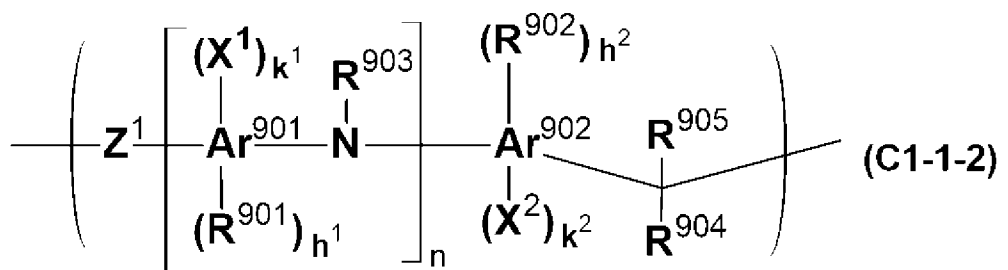
[請求項3]

前記ノボラック樹脂が、前記式 (C1-1) で表される構造単位として、下記式 (C1-1-1) で表される構造単位及び下記式 (C1-1-2) で表される構造単位の少なくともいずれかを含み、請求項2に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化2]



[化3]



(式 (C1-1-1) 及び式 (C1-1-2) 中、R⁹⁰¹及びR⁹⁰²は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリーール基を表す。

R⁹⁰³は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換され

てもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R^{904} は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{905} は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{904} の基と R^{905} の基とは、互いに結合して2価の基を形成してもよい。

Ar^{901} 及び Ar^{902} は、それぞれ独立して、芳香族環を表す。

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表す。

Z^1 は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

h^1 及び h^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

k^1 及び k^2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表す。

h^1 と k^1 の合計は3以下である。 h^2 と k^2 の合計は3以下である。

。

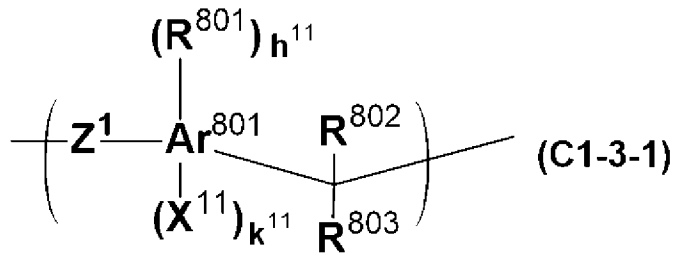
n は、1又は2の整数を表す。

ただし、式(C1-1-1)で表される構造単位及び式(C1-1-2)で表される構造単位は、それぞれ独立して、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。)

[請求項4]

前記ノボラック樹脂が、前記式(C1-3)で表される構造単位として、下記式(C1-3-1)で表される構造単位を含む、請求項2に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化4]



(式(C1-3-1)中、 R^{801} は、環に置換する置換基を表し、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアリール基を表す。

R^{802} は、水素原子、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{803} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。

R^{802} の基と R^{803} の基とは、互いに結合して2価の基を形成してもよい。

Ar^{801} は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル構造を表す。

X^{11} は、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表す。

Z^1 は、単結合、又はスチレンに由来する構造を有する基を表す。

h^{11} は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。

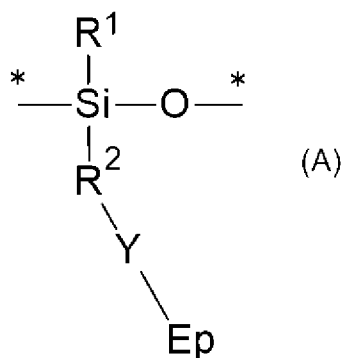
k^{11} は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。

Ar^{801} がベンゼン環のとき h^{11} と k^{11} の合計は4以下であり、 Ar^{801} がナフタレン環のとき h^{11} と k^{11} の合計は6以下であり、 Ar^{801} がビフェニル構造のとき h^{11} と k^{11} の合計は8以下である。

ただし、式(C1-3-1)で表される構造単位は、芳香族環に直接結合したヒドロキシ基及び芳香族環に直接結合したカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。)

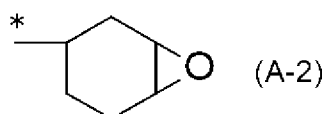
[請求項5] 前記シロキサン骨格含有エポキシ樹脂が、下記式（A）で表される構造を含む、請求項1に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化5]



（式（A）中、 R^1 は、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。 R^2 は、炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。Yは、単結合又は—O—を表す。Epは、下記式（A-1）又は式（A-2）で表される基を表す。*は、結合手を表す。）

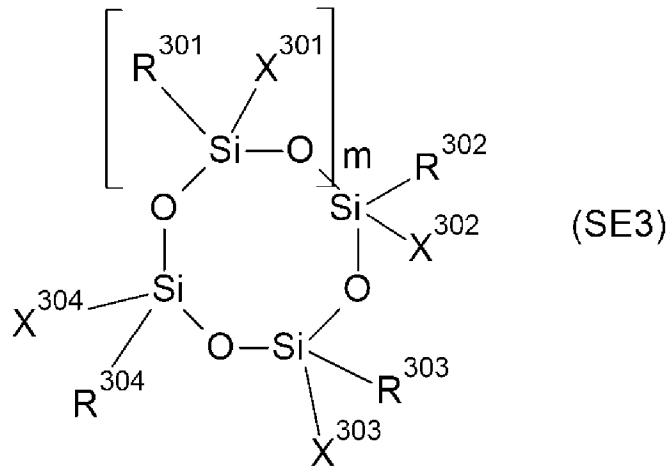
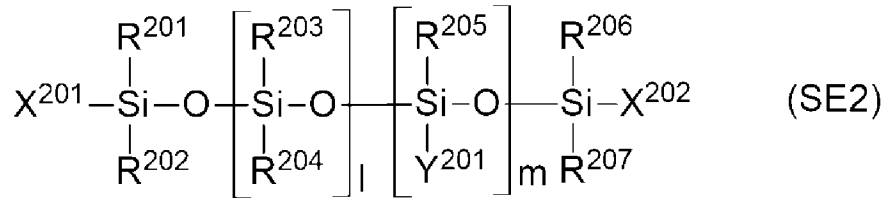
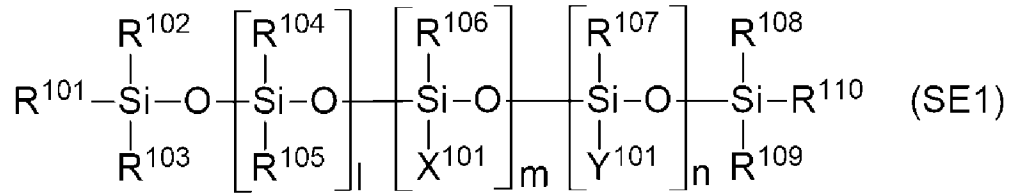
[化6]



（式（A-1）及び式（A-2）中、*は、結合手を表す。）

[請求項6] 前記シロキサン骨格含有エポキシ樹脂が、下記式（SE1）～式（SE3）のいずれかで表される、請求項1に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[化7]



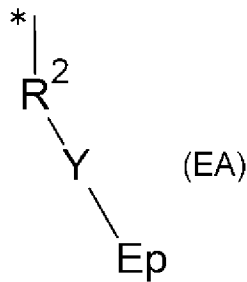
(式 (SE1) 中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{110}$ は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。 X^{101} は、下記式 (EA) で表される基を表す。 Y^{101} は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素原子数1～30の1価の基 (ただし、 X^{101} とは異なる。) を表す。 l は0又は1以上の整数を表す。 m は1以上の整数を表す。 n は0又は1以上の整数を表す。

式 (SE2) 中、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{207}$ は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。 X^{201} 及び X^{202} は、それぞれ独立して

、下記式 (E A) で表される基を表す。Y²⁰¹は、水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素原子数 1 ~ 30 の 1 価の基を表す。l は 0 又は 1 以上の整数を表す。m は 0 又は 1 以上の整数を表す。

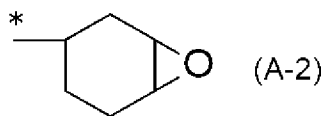
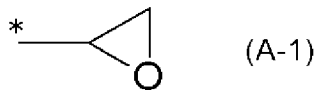
式 (S E 3) 中、R³⁰¹ ~ R³⁰⁴ は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を表す。X³⁰¹ ~ X³⁰⁴ は、それぞれ独立して、下記式 (E A) で表される基を表す。m は 1 ~ 3 の整数を表す。)

[化8]



(式 (E A) 中、R²は、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基を表す。Y は、単結合又は -O- を表す。E p は、下記式 (A - 1) 又は式 (A - 2) で表される基を表す。* は、結合手を表す。)

[化9]



(式 (A - 1) 及び式 (A - 2) 中、* は、結合手を表す。)

[請求項7]

前記シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の含有量が、前記ノボラック樹脂に対して、5 質量% ~ 40 質量%である、請求項 1 に記載の剥離剤組成物又は接着剤組成物。

[請求項8]

半導体基板又は電子デバイス層と、
光透過性の支持基板と、
前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設

けられた、剥離剤層とを有し、

前記剥離剤層が、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の剥離剤組成物から形成された剥離剤層である、積層体。

[請求項9] 前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層を有する、請求項 8 に記載の積層体。

[請求項10] 加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法であって、請求項 8 に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第 5 A 工程、又は請求項 8 に記載の積層体の前記電子デバイス層が加工される第 5 B 工程と、

前記第 5 A 工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第 6 A 工程、又は前記第 5 B 工程によって加工された前記電子デバイス層と前記支持基板とが分離される第 6 B 工程と、を含む、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

[請求項11] 前記第 6 A 工程又は第 6 B 工程が、前記積層体に対して、前記支持基板側からレーザーを照射する工程を含む、請求項 10 に記載の加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

[請求項12] 半導体基板又は電子デバイス層と、光透過性の支持基板と、前記半導体基板又は前記電子デバイス層と前記支持基板との間に設けられた、接着剤層とを有し、

前記接着剤層が、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の接着剤組成物から形成された接着剤層である、積層体。

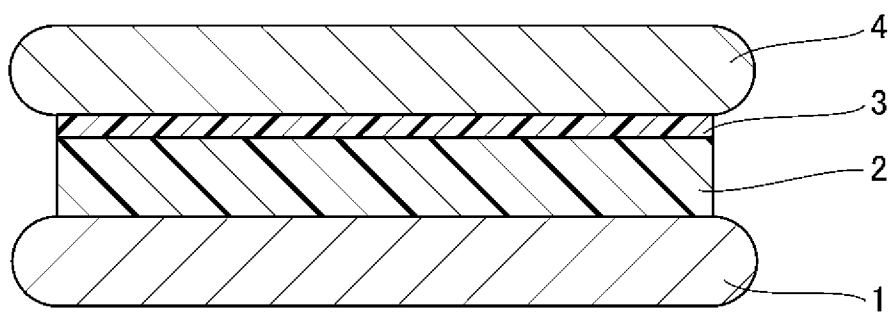
[請求項13] 加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法であって、請求項 12 に記載の積層体の前記半導体基板が加工される第 5 A 工程、又は請求項 12 に記載の積層体の前記電子デバイス層が加工される第 5 B 工程と、

前記第 5 A 工程によって加工された前記半導体基板と前記支持基板とが分離される第 6 A 工程、又は前記第 5 B 工程によって加工された

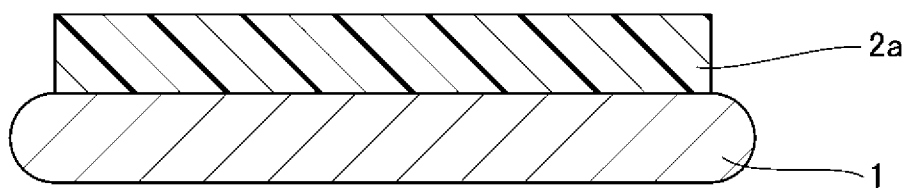
前記電子デバイス層と前記支持基板とが分離される第6 B工程と、
を含む、加工された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

[請求項14] 前記第6 A工程又は第6 B工程が、前記積層体に対して、前記支持
基板側からレーザーを照射する工程を含む、請求項13に記載の加工
された半導体基板又は電子デバイス層の製造方法。

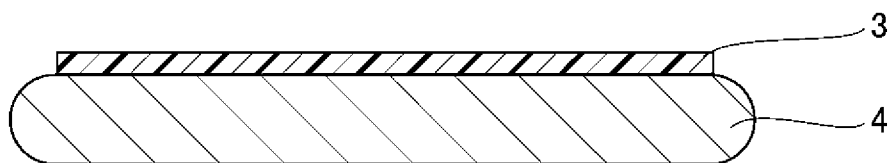
[図1]



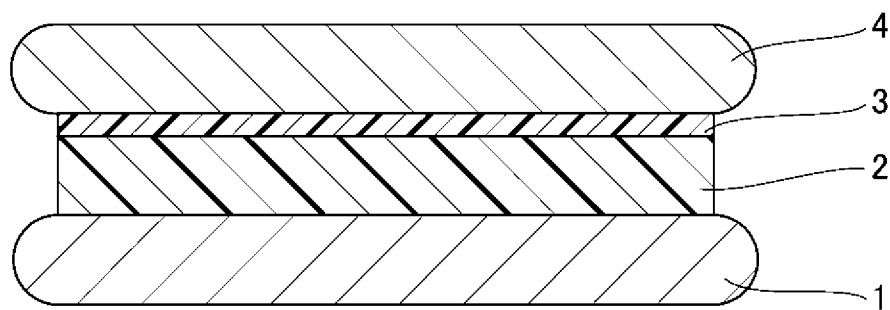
[図2A]



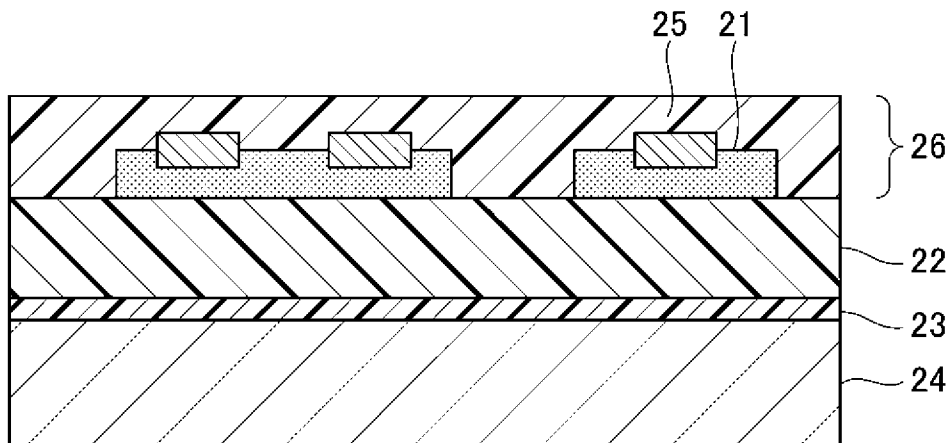
[図2B]



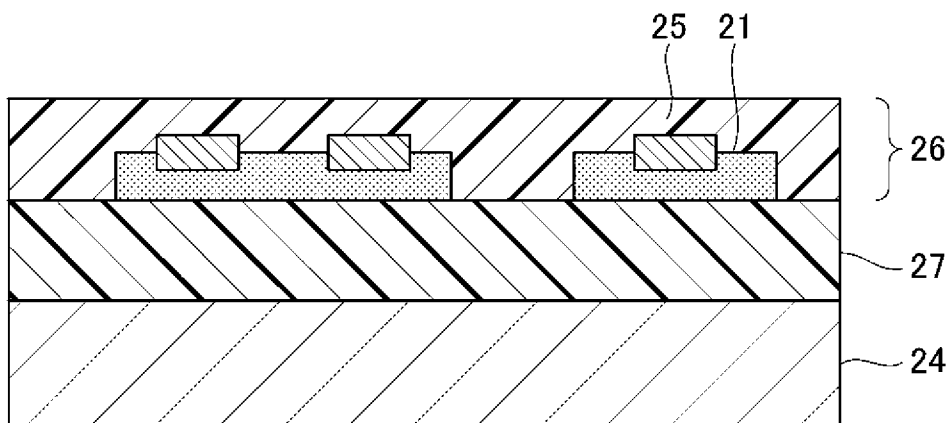
[図2C]



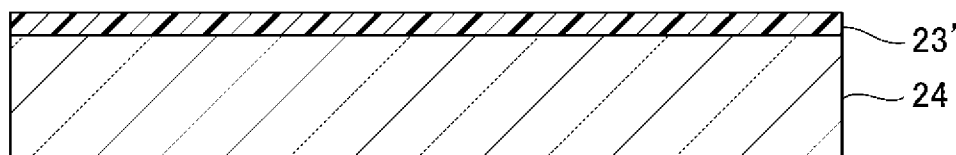
[図3]



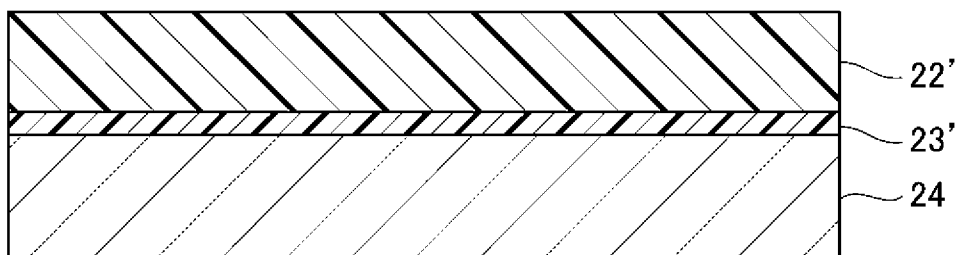
[図4]



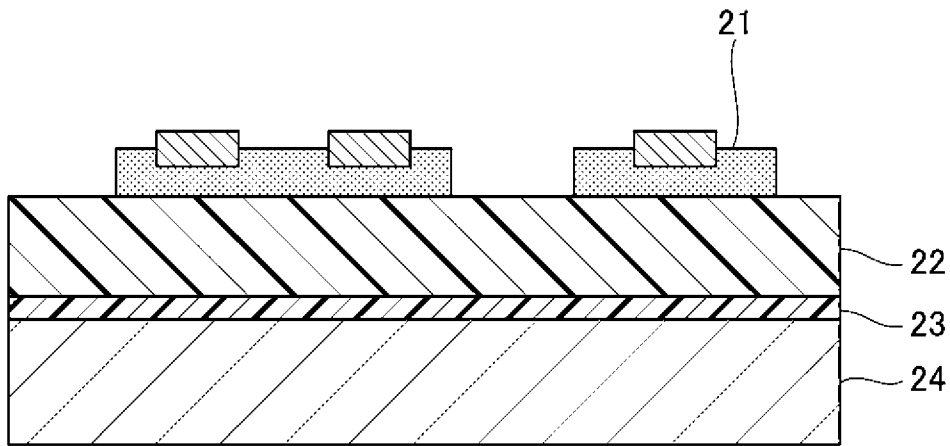
[図5A]



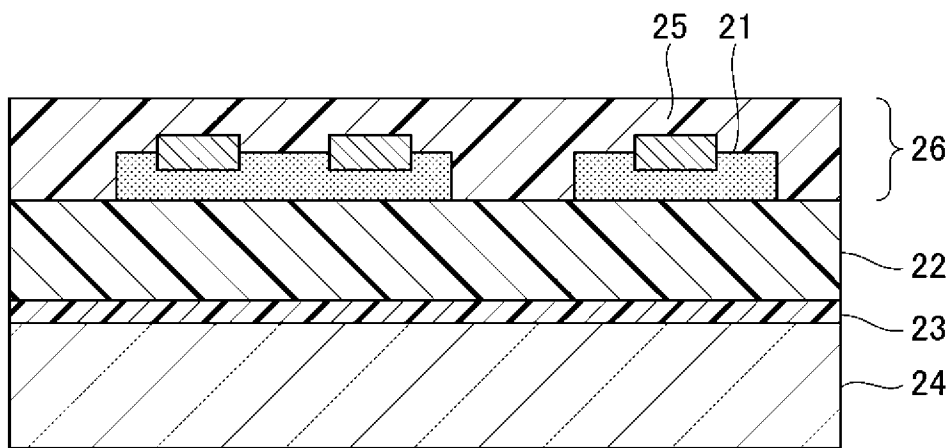
[図5B]



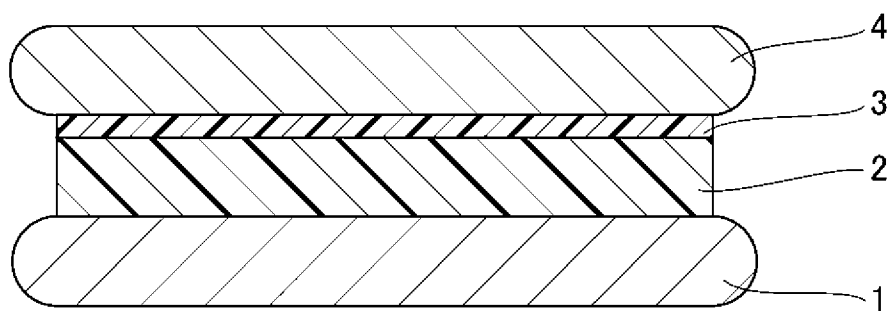
[図5C]



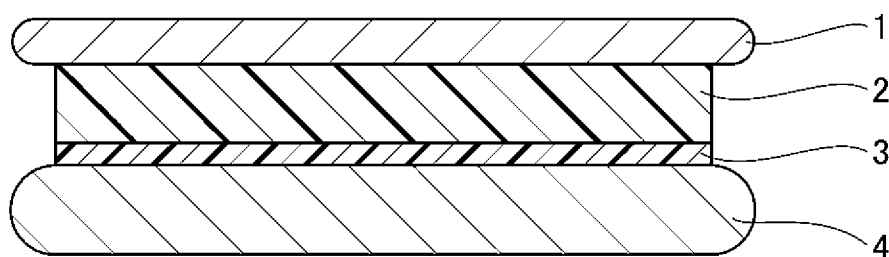
[図5D]



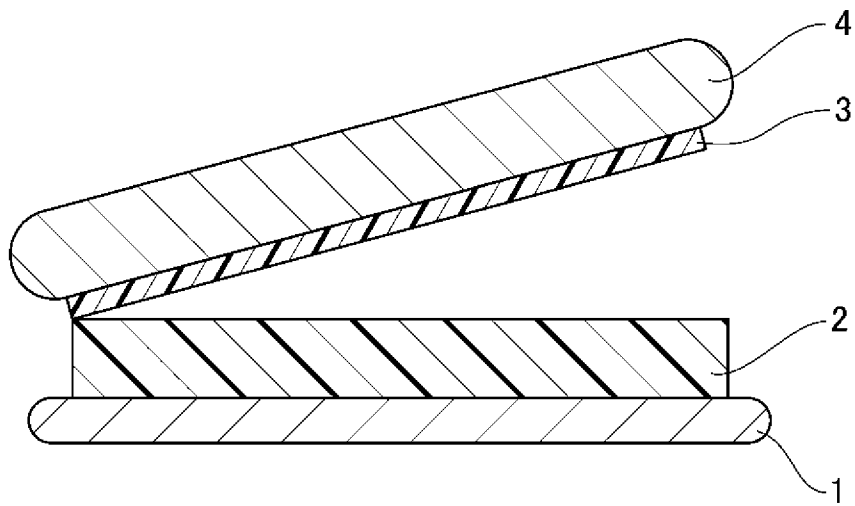
[図6A]



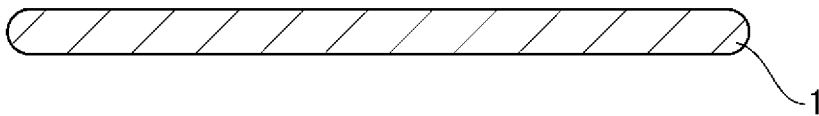
[図6B]



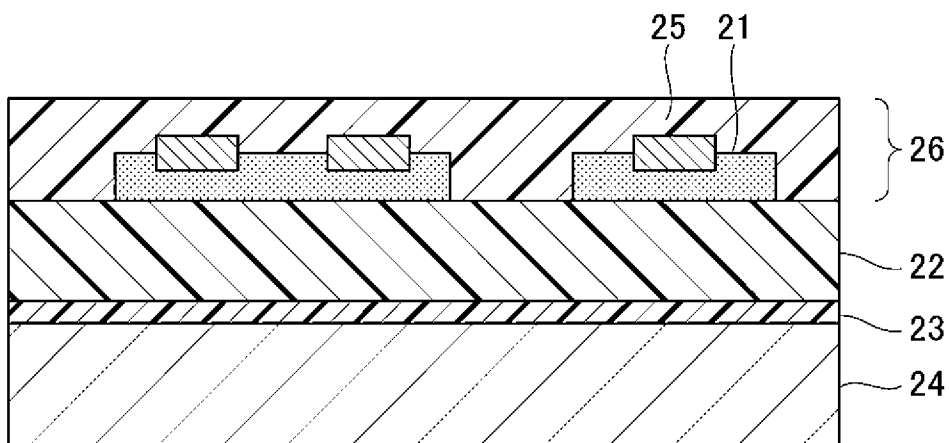
[図6C]



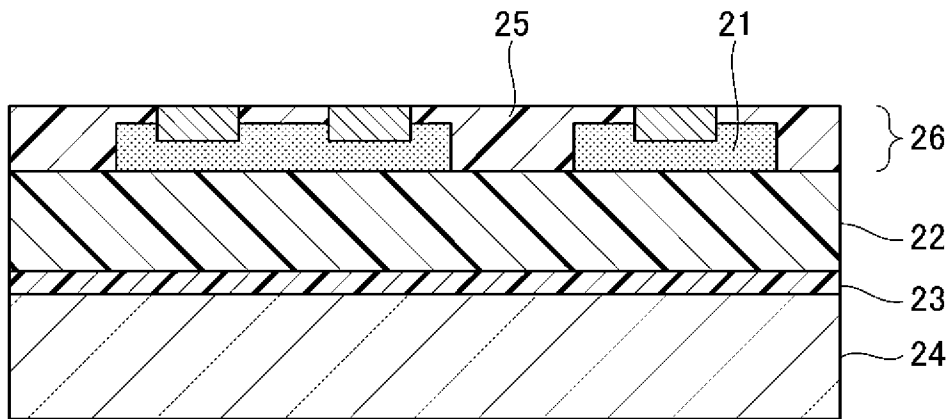
[図6D]



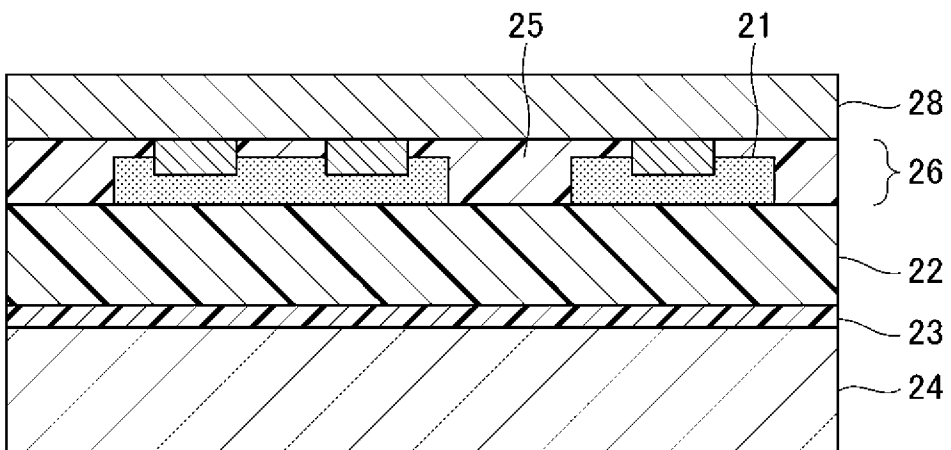
[図7A]



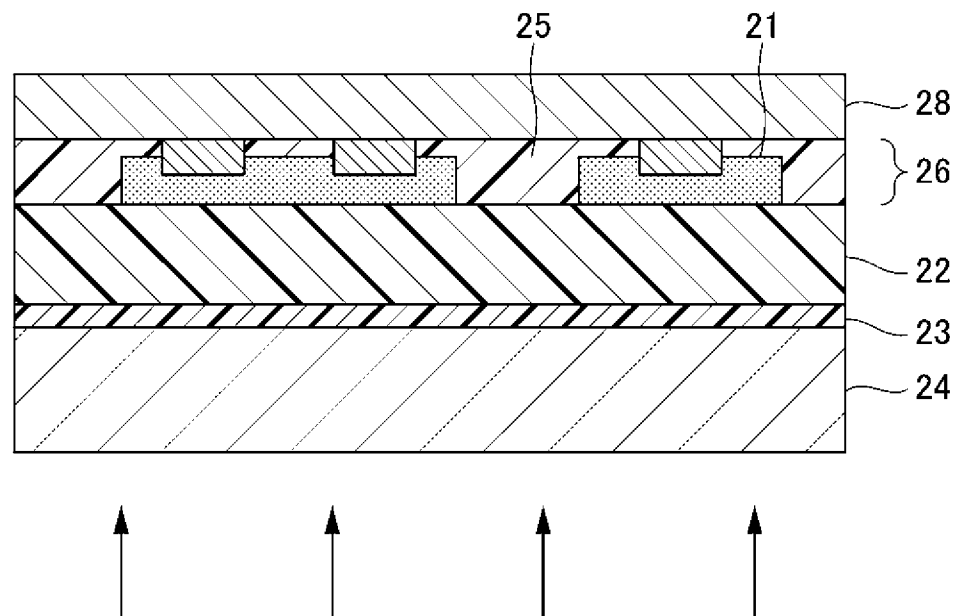
[図7B]



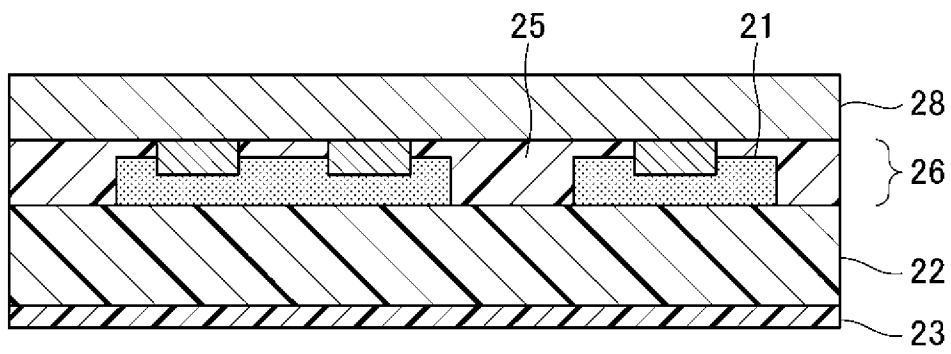
[図7C]



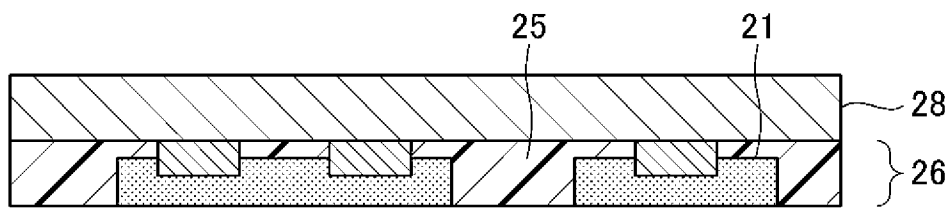
[図7D]



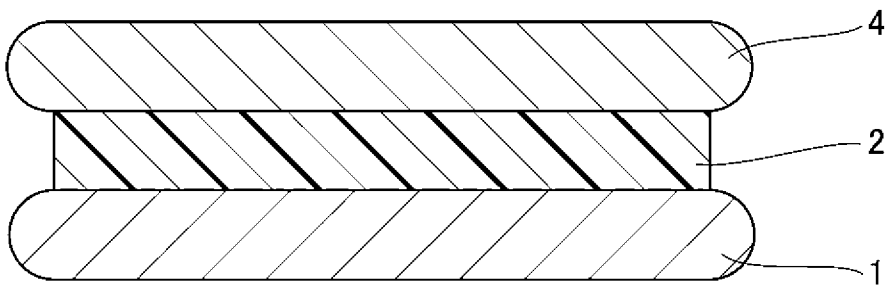
[図7E]



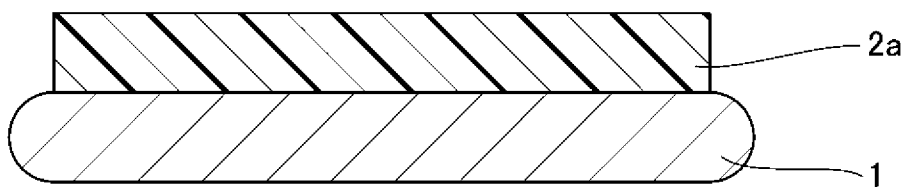
[図7F]



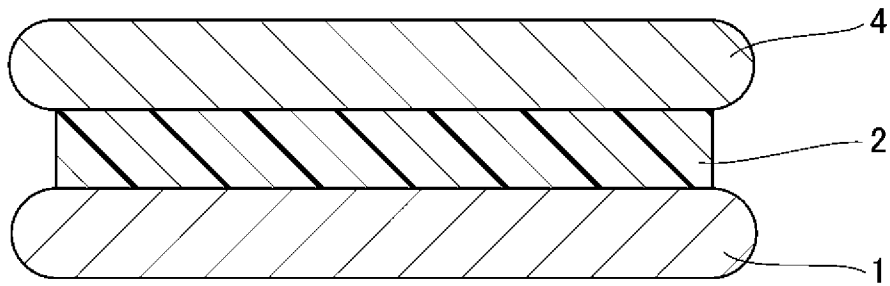
[図8]



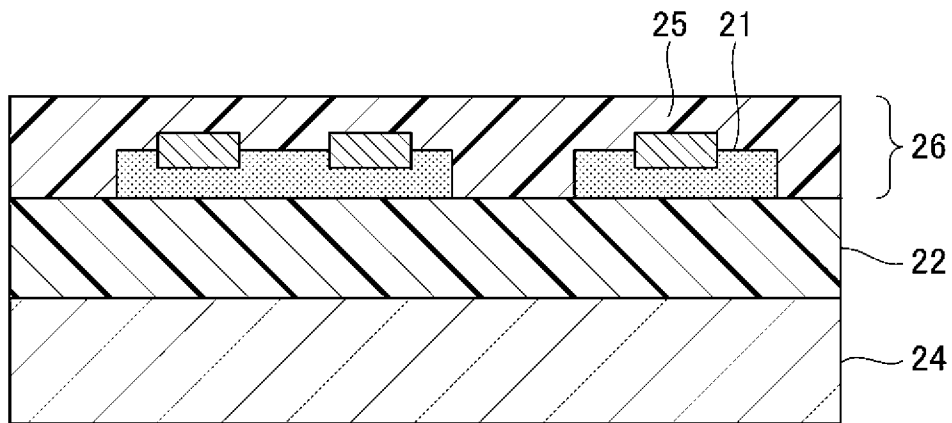
[図9A]



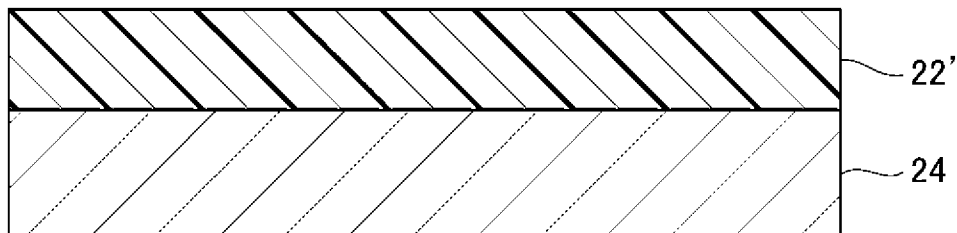
[図9B]



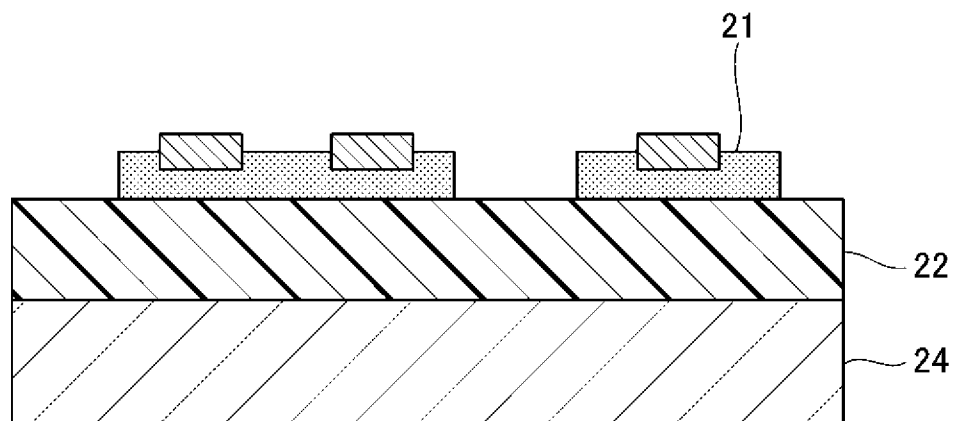
[図10]



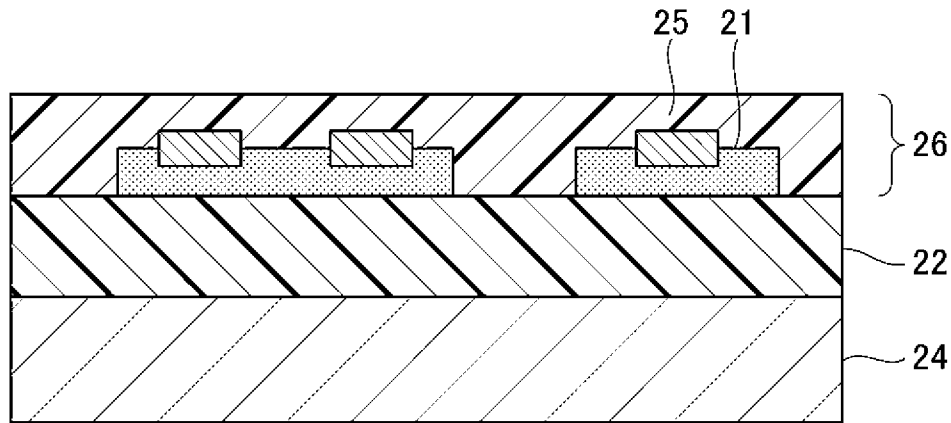
[図11A]



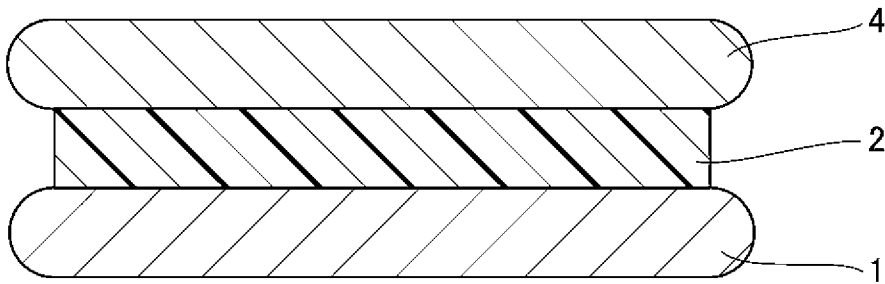
[図11B]



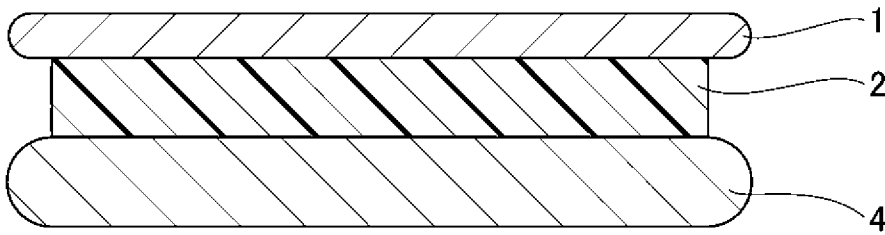
[図11C]



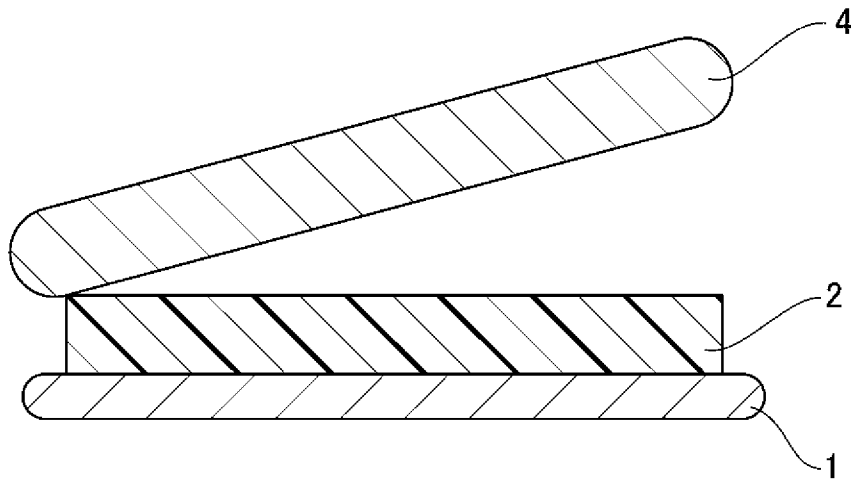
[図12A]



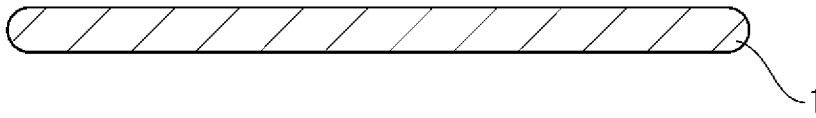
[図12B]



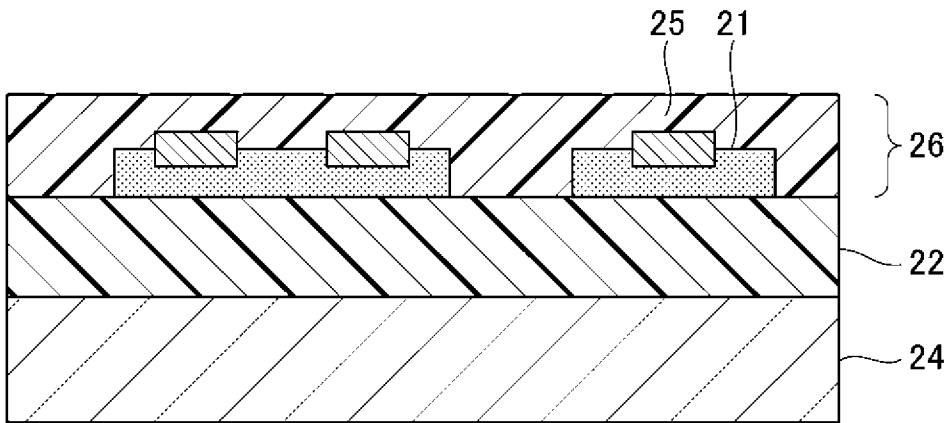
[図12C]



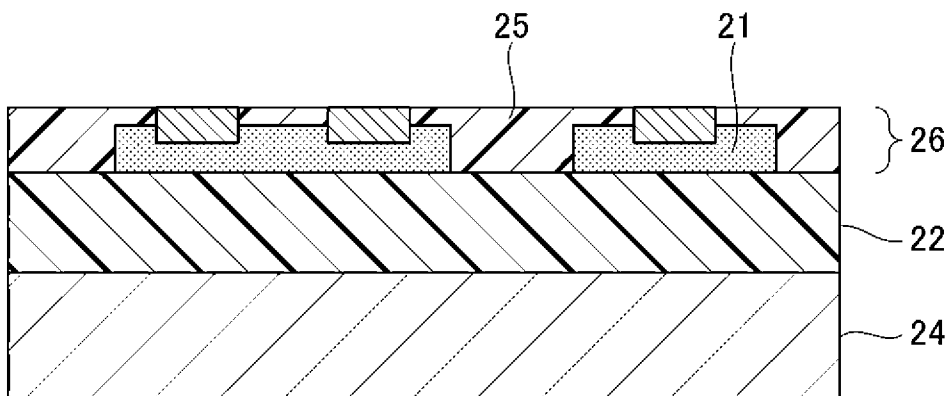
[図12D]



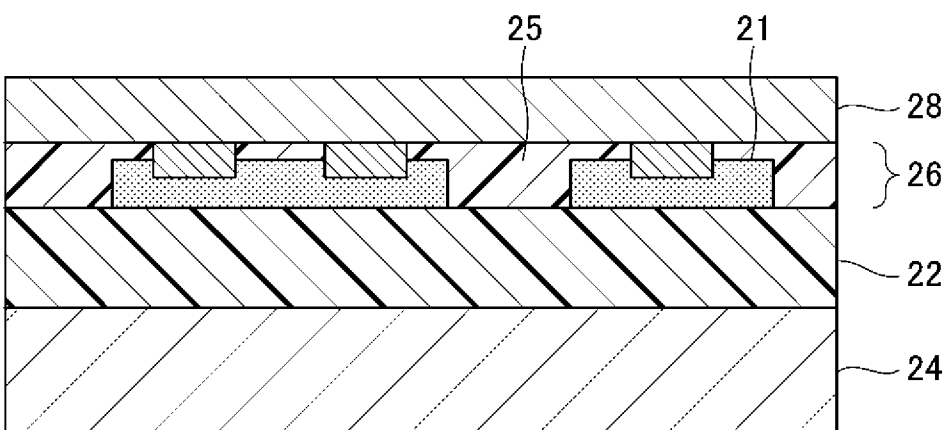
[図13A]



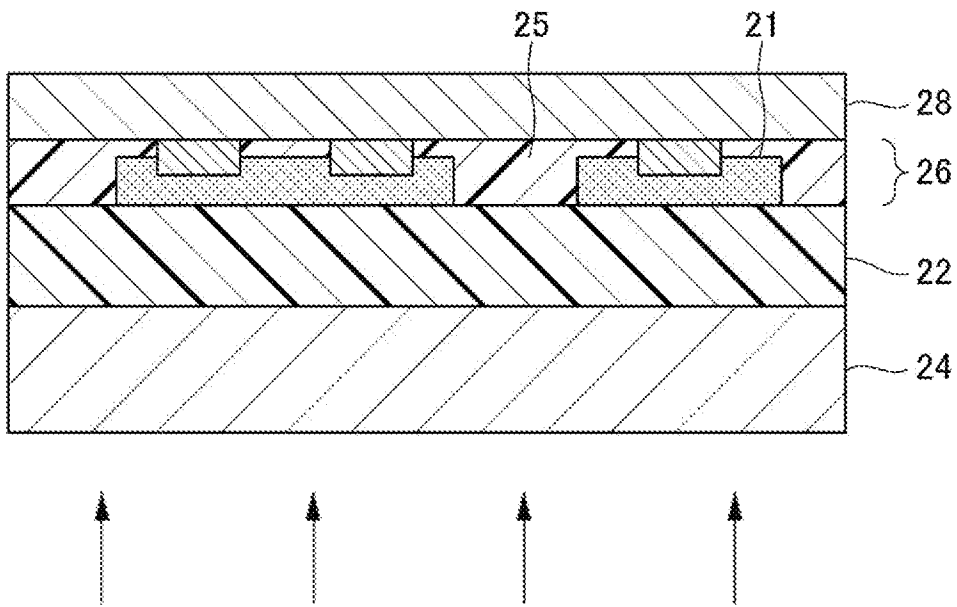
[図13B]



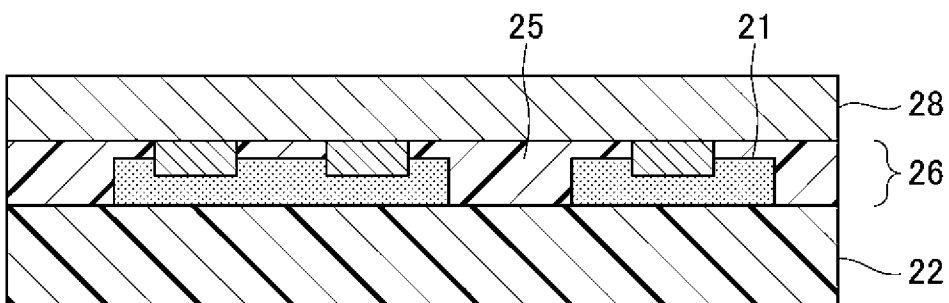
[図13C]



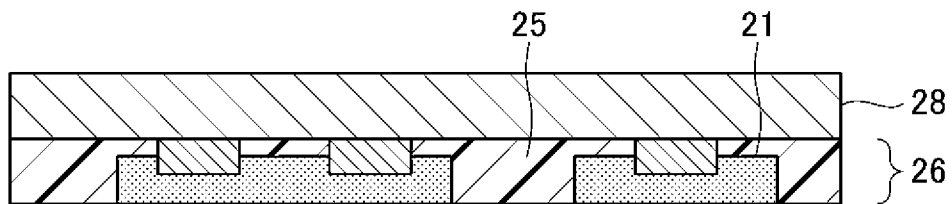
[図13D]



[図13E]



[図13F]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C09K 3/00</i>(2006.01)i; <i>C09J 7/30</i>(2018.01)i; <i>C09J 7/40</i>(2018.01)i; <i>C09J 161/06</i>(2006.01)i; <i>C09J 163/00</i>(2006.01)i; <i>C09J 201/00</i>(2006.01)i; <i>H01L 21/02</i>(2006.01)i; <i>H01L 21/301</i>(2006.01)i; <i>H01L 21/304</i>(2006.01)i; <i>H01L 21/683</i>(2006.01)i FI: C09K3/00 R; C09J7/30; C09J7/40; C09J201/00; H01L21/304 622P; H01L21/78 M; H01L21/304 622J; H01L21/78 P; H01L21/68 N; C09J161/06; C09J163/00; H01L21/02 B</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K3/00; C09J7/30; C09J7/40; C09J161/06; C09J163/00; C09J201/00; H01L21/02; H01L21/301; H01L21/304; H01L21/683		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/140248 A1 (LINTEC CORPORATION) 09 September 2016 (2016-09-09) claims, examples, paragraphs [0054]-[0067], [0074]-[0076]	1-2, 4-14
A	claims, examples, paragraphs [0054]-[0067], [0074]-[0076]	3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/044256

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2016/140248 A1	09 September 2016	CN 107001875 A EP 3196265 A1 claims, examples, paragraphs [0085]-[0104], [0119]-[0123] SG 10201907601S A SG 11201703337R A TW 201704402 A TW 202033701 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09K 3/00(2006.01)i; C09J 7/30(2018.01)i; C09J 7/40(2018.01)i; C09J 161/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i; H01L 21/301(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i; H01L 21/683(2006.01)i FI: C09K3/00 R; C09J7/30; C09J7/40; C09J201/00; H01L21/304 622P; H01L21/78 M; H01L21/304 622J; H01L21/78 P; H01L21/68 N; C09J161/06; C09J163/00; H01L21/02 B</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09K3/00; C09J7/30; C09J7/40; C09J161/06; C09J163/00; C09J201/00; H01L21/02; H01L21/301; H01L21/304; H01L21/683</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2016/140248 A1（リンテック株式会社）09.09.2016（2016 - 09 - 09） 請求の範囲，実施例，[0054]-[0067]，[0074]-[0076]</td> <td>1-2, 4-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求の範囲，実施例，[0054]-[0067]，[0074]-[0076]</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2016/140248 A1（リンテック株式会社）09.09.2016（2016 - 09 - 09） 請求の範囲，実施例，[0054]-[0067]，[0074]-[0076]	1-2, 4-14	A	請求の範囲，実施例，[0054]-[0067]，[0074]-[0076]	3
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	WO 2016/140248 A1（リンテック株式会社）09.09.2016（2016 - 09 - 09） 請求の範囲，実施例，[0054]-[0067]，[0074]-[0076]	1-2, 4-14									
A	請求の範囲，実施例，[0054]-[0067]，[0074]-[0076]	3									
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p>	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p>	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.02.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.02.2024</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小久保 敦規 4V 4512</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>										

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/044256

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/140248 A1	09.09.2016	CN 107001875 A	
		EP 3196265 A1	
		claims, examples, [0085]-[0104], [0119]-[0123]	
		SG 10201907601S A	
		SG 11201703337R A	
		TW 201704402 A	
		TW 202033701 A	
