

(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  
2023年2月2日(02.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/008204 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) C09J 183/07 (2006.01)  
C09J 5/04 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)  
C09J 183/05 (2006.01)

城 徹也 (SHINJO Tetsuya); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027646

(22) 国際出願日: 2022年7月14日(14.07.2022)

(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 2021-121472 2021年7月26日(26.07.2021) 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).

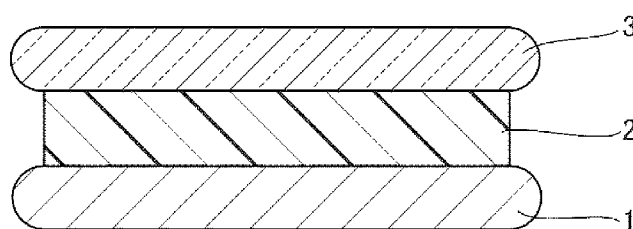
(74) 代理人: 高岡 亮一, 外 (TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋 5-4-7 池袋トーセイビル 5階 高岡 IP 特許事務所 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 奥野 貴久 (OKUNO Takahisa); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 臼井 友輝 (USUI Yuki); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 新

(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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: LAYERED BODY MANUFACTURING METHOD, AND KIT FOR ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法、及び接着剤組成物のキット



(57) Abstract: This layered body manufacturing method includes: a step in which a first adhesive coating layer is formed on a surface of a support substrate; a step in which a second adhesive coating layer is formed on a surface of a semiconductor substrate; and a step in which bonding and heating of the first adhesive coating layer and the second adhesive coating layer are performed, and an adhesive layer is formed from the first adhesive coating layer and the second adhesive coating layer. The first adhesive coating layer is formed from a first adhesive composition, and the second adhesive coating layer is formed from a second adhesive composition. One of the first adhesive composition and the second adhesive composition contains a first thermosetting component and a second thermosetting component that reacts with the first thermosetting component in the presence of a catalyst. The other of the first adhesive composition and the second adhesive composition contains a catalyst, and at least one among the first adhesive composition and the second adhesive composition contains a release agent component.

WO 2023/008204 A1

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約 : 支持基板の表面に第 1 の接着剤塗布層が形成される工程と、半導体基板の表面に第 2 の接着剤塗布層が形成される工程と、第 1 の接着剤塗布層と第 2 の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、第 1 の接着剤塗布層及び第 2 の接着剤塗布層から接着層が形成される工程と、を含み、第 1 の接着剤塗布層が、第 1 の接着剤組成物から形成され、第 2 の接着剤塗布層が、第 2 の接着剤組成物から形成され、第 1 の接着剤組成物及び第 2 の接着剤組成物の一方が、第 1 の熱硬化成分と、触媒存在下で第 1 の熱硬化成分と反応する第 2 の熱硬化成分とを含有し、他方が、触媒を含有し、第 1 の接着剤組成物及び第 2 の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する、積層体の製造方法。

## 明 細 書

発明の名称：積層体の製造方法、及び接着剤組成物のキット

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法、加工された半導体基板の製造方法、及び接着剤組成物のキットに関する。

### 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、そのよう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、ウエハー加工用仮接着材として、以下のウエハー加工用仮接着材が提案されている（特許文献1参照）。

表面に回路面を有し、裏面を加工すべきウエハーを支持体に仮接着するため

のウエハ加工用仮接着材であって、前記ウエハ加工用仮接着材が、熱可塑性樹脂層（A）からなる第一仮接着材層と、該第一仮接着材層に積層された熱硬化性シロキサン重合体層（B）からなる第二仮接着材層と、該第二仮接着材層に積層された熱硬化性重合体層（C）からなる第三仮接着材層とを有する複合仮接着材層を備えたものであり、前記熱可塑性樹脂層（A）が、（A-1）熱可塑性樹脂：100質量部、（A-2）硬化触媒：前記（A-1）成分100質量部に対して、有効成分（質量換算）として0質量部を超え1質量部以下を含有する組成物の樹脂層であり、前記熱硬化性シロキサン重合体層（B）が、（B）層に隣接して積層された（A）層の硬化触媒によって硬化する重合体層であるウエハ加工用仮接着材。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-13311号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1で提案されている技術では、複合仮接着材層は、第一仮接着材層と、第二仮接着材層と、第三仮接着材層との3層を有するため、接着剤層が1層の場合や、2層の場合と比べて、扱う材料が増えるとともに、複合仮接着材層を形成する際の工程も増える。

[0007] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、支持基板と半導体基板とを分離することができる積層体を、接着層を作製する際の前駆体層の数を抑えつつ製造できる積層体の製造方法、及び当該積層体の製造方法を用いた加工された半導体基板の製造方法、並びにそれらに使用可能な接着剤組成物のキットを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 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。

[0009] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 支持基板の表面に第1の接着剤塗布層が形成される工程と、  
半導体基板の表面に第2の接着剤塗布層が形成される工程と、  
前記第1の接着剤塗布層と前記第2の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、前記第1の接着剤塗布層及び前記第2の接着剤塗布層から前記接着層が形成される工程と、  
を含み、  
前記第1の接着剤塗布層が、第1の接着剤組成物から形成され、  
前記第2の接着剤塗布層が、第2の接着剤組成物から形成され、  
前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物が、以下の(1)又は(2)を満たす、  
積層体の製造方法。

(1)：前記第1の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第2の接着剤組成物が、前記触媒を含有し、前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する。

(2)：前記第2の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第1の接着剤組成物が、前記触媒を含有し、前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する。

[2] 前記第1の熱硬化成分が、ケイ素原子に結合した炭素数2~40のアルケニル基を有し、

前記第2の熱硬化成分が、Si-H基を有し、

前記触媒が、白金族金属系触媒(A2)を含有する、

[1]に記載の積層体の製造方法。

[3] 前記第1の熱硬化成分が、ケイ素原子に結合した炭素数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)を含有し、

前記第2の熱硬化成分が、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン(

a 2) を含有する、

[2] に記載の積層体の製造方法。

[4] 前記剥離剤成分が、非硬化性のポリオルガノシロキサンを含有する、[1]～[3]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[5] 加工された半導体基板の製造方法であって、

[1]～[4]のいずれかに記載の積層体の製造方法によって製造された前記積層体の前記半導体基板が加工される第1工程と、

前記第1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2工程と、

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

[6] 第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物を含有し、

前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物が、以下の(1)又は(2)を満たす、

接着剤組成物のキット。

(1)：前記第1の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第2の接着剤組成物が、前記触媒を含有し、前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する。

(2)：前記第2の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第1の接着剤組成物が、前記触媒を含有し、前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する。

[7] [1]～[4]のいずれかに記載の積層体の製造方法に用いられる、[6]に記載の接着剤組成物のキット。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、支持基板と半導体基板とを分離することができる積層体を、接着層を作製する際の前駆体層の数を抑えつつ製造できる積層体の製造方法、及び当該積層体の製造方法を用いた加工された半導体基板の製造方法

、並びにそれらに使用可能な接着剤組成物のキットを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その1）。

[図2]本発明の積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その2）。

[図3]本発明の積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その3）。

[図4]本発明の積層体の製造方法の一例を説明するための概略断面図である（その4）。

### 発明を実施するための形態

[0012] （積層体の製造方法）

本発明の積層体の製造方法は、半導体基板と支持基板と接着層とを有する積層体を製造する方法である。

積層体において、接着層は、半導体基板と支持基板との間に設けられている。

[0013] 本発明の積層体の製造方法は、第1の接着剤塗布層形成工程と、第2の接着剤塗布層形成工程と、接着層形成工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

第1の接着剤塗布層形成工程は、支持基板の表面に第1の接着剤塗布層が形成される工程である。

第2の接着剤塗布層形成工程は、半導体基板の表面に第2の接着剤塗布層が形成される工程である。

接着層形成工程は、第1の接着剤塗布層と第2の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層から接着層が形成される工程である。

第1の接着剤塗布層は、第1の接着剤組成物から形成される。

第2の接着剤塗布層は、第2の接着剤組成物から形成される。

第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物は、以下の(1)又は(2)を満たす。

(1)：第1の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第2の接着剤組成物は、触媒を含有する。第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の少なくともいずれかは、剥離剤成分を含有する。

(2)：第2の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第1の接着剤組成物は、触媒を含有する。第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の少なくともいずれかは、剥離剤成分を含有する。

[0014] 本発明の積層体の製造方法によると、形成される接着層が剥離剤成分を含有するため、支持基板と半導体基板とを分離することができる積層体を、接着層を作製する際の前駆体層の数を抑えつつ製造できる。

また、本発明の積層体の製造方法においては、接着層を形成するための、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分の組み合わせと触媒とが、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物に分かれている。そのため、第1の接着剤塗布層と第2の接着剤塗布層とを貼り合わせるまでは硬化が進行しない。そのため、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物に重合抑制剤を含有させなくても、それらの可使時間を長くできる。更に、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層をそれぞれ形成した後にそれらを貼り合わせるまでの可使時間を、第1の熱硬化成分、第2の熱硬化成分、及び触媒を含有する接着剤組成物から接着剤塗布層を形成した後に半導体基板と支持基板とを貼り合わせるまでの可使時間よりも長くできる。

[0015] <第1の接着剤塗布層形成工程>

第1の接着剤塗布層形成工程は、支持基板の表面に第1の接着剤塗布層が形成される工程である。

第1の接着剤塗布層は、第1の接着剤組成物から形成される。

支持基板及び第1の接着剤組成物の具体例については、後述する。

[0016] <第2の接着剤塗布層形成工程>

第2の接着剤塗布層形成工程は、半導体基板の表面に第2の接着剤塗布層が形成される工程である。

第2の接着剤塗布層は、第2の接着剤組成物から形成される。

半導体基板及び第2の接着剤組成物の具体例については、後述する。

第1の接着剤塗布層形成工程及び第2の接着剤塗布層形成工程の順序は、特に限定されない。

[0017] <<第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層>>

第1の接着剤塗布層は、第1の接着剤組成物から形成される。

第2の接着剤塗布層は、第2の接着剤組成物から形成される。

[0018] 第1の接着剤組成物から第1の接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、塗布が挙げられる。塗布方法は、通常、スピコートである。

第1の接着剤組成物から第1の接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、剥離剤塗布層の表面に第1の接着剤組成物を塗布し、加熱する方法が挙げられる。

また、第1の接着剤組成物から第1の接着剤塗布層を形成する他の方法として、別途スピコート法等で第1の接着剤組成物から塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、第1の接着剤塗布層として剥離剤塗布層の表面に貼付する方法を採用し得る。

[0019] 第2の接着剤組成物から第2の接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、塗布が挙げられる。塗布方法は、通常、スピコートである。

第2の接着剤組成物から第2の接着剤塗布層を形成する方法としては、例えば、半導体基板の表面に第2の接着剤組成物を塗布し、加熱する方法が挙げられる。

また、第2の接着剤組成物から第2の接着剤塗布層を形成する他の方法として、別途スピコート法等で第2の接着剤組成物から塗布膜を形成し、シート状の塗布膜を、第2の接着剤塗布層として半導体基板の表面に貼付する

方法を採用し得る。

[0020] 塗布した第1の又は第2の接着剤組成物の加熱温度は、第1の又は第2の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。

第1の又は第2の接着剤組成物が溶媒を含む場合、通常、塗布した第1の又は第2の接着剤組成物を加熱する。

加熱は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

[0021] 第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物は、前述のとおり、以下の(1)又は(2)を満たす。

(1)：第1の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第2の接着剤組成物は、触媒を含有する。第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の少なくともいずれかは、剥離剤成分を含有する。

(2)：第2の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第1の接着剤組成物は、触媒を含有する。第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の少なくともいずれかは、剥離剤成分を含有する。

以下、第1の接着剤組成物又は第2の接着剤組成物であって、第1の熱硬化成分と、第2の熱硬化成分とを含有する組成物を、「熱硬化成分含有組成物」と称する。

以下、第1の接着剤組成物又は第2の接着剤組成物であって、触媒を含有する組成物を「触媒含有組成物」と称する。

[0022] 熱硬化成分含有組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる第1の接着剤塗布層又は第2の接着剤塗布層の膜厚は、通常1μm～500μm程度であり、最終的に、後述の接着層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

触媒含有組成物を塗布し、必要があればそれを加熱して得られる第1の接

着剤塗布層又は第2の接着剤塗布層の膜厚は、通常100nm～100μm程度であり、最終的に、後述の接着層の厚さの範囲となるように適宜定められる。

[0023] 続いて、接着層形成工程の説明の前に、半導体基板、支持基板、第1の接着剤組成物、及び第2の接着剤組成物の具体例について、説明する。

[0024] <支持基板>

支持基板としては、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、シリコン製支持基板などが挙げられる。

[0025] 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。なお、円盤状の支持基板は、その面の形状が完全な円形である必要はなく、例えば、支持基板の外周は、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。

円盤状の支持基板の厚さは、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、500～1,000μmである。

円盤状の支持基板の直径は、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。

[0026] 支持基板の一例は、直径300mm、厚さ700μm程度のガラスウエハーやシリコンウエハーである。

[0027] <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、 $500\sim 1,000\mu\text{m}$ 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、 $100\sim 1,000\text{mm}$ である。

[0028] 半導体基板は、 bumps を有していてもよい。 bumps とは、突起状の端子である。

積層体において、半導体基板が bumps を有する場合、半導体基板は、支持基板側に bumps を有する。

半導体基板において、 bumps 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、 bumps 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 bumps の材質、大きさ、形状、構造、密度としては、特に限定されない。

bumps としては、例えば、ボール bumps 、印刷 bumps 、スタッド bumps 、めっき bumps などが挙げられる。

通常、 bumps 高さ  $1\sim 200\mu\text{m}$  程度、 bumps 半径  $1\sim 200\mu\text{m}$ 、 bumps ピッチ  $1\sim 500\mu\text{m}$  という条件から bumps の高さ、半径及びピッチは適宜決定される。

bumps 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。 bumps は、単一の成分のみで構成されていてもよし、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 bumps 、 SnBi bumps 、 Sn bumps 、 AuSn bumps 等の Sn を主体とした合金めっき等が挙げられる。

また、 bumps 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。

[0029] 半導体基板の一例は、直径300mm、厚さ770 $\mu$ m程度のシリコンウエハーである。

[0030] <<第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物（熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物）>>

第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物は、前述のとおり、以下の（1）又は（2）を満たす。

（1）：第1の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第2の接着剤組成物は、触媒を含有する。第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の少なくともいずれかは、剥離剤成分を含有する。

（2）：第2の接着剤組成物は、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有する。第1の接着剤組成物は、触媒を含有する。第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の少なくともいずれかは、剥離剤成分を含有する。

[0031] 第1の接着剤組成物又は第2の接着剤組成物である熱硬化成分含有組成物は、第1の熱硬化成分と、第2の熱硬化成分とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、溶媒などのその他の成分を含有する。

第1の接着剤組成物又は第2の接着剤組成物である触媒含有組成物は、触媒を少なくとも含有し、更に必要に応じて、溶媒などのその他の成分を含有する。

触媒含有組成物は、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分のいずれかを含有していてもよい。

触媒含有組成物が、第1の熱硬化成分を含有する場合、触媒含有組成物に含有される第1の熱硬化成分は、第1の熱硬化成分である限り、特に制限されず、熱硬化成分含有組成物に含有される第1の熱硬化成分と同じ熱硬化成分であってもよいし、異なる熱硬化成分であってもよい。

触媒含有組成物が、第2の熱硬化成分を含有する場合、触媒含有組成物に

含有される第2の熱硬化成分は、第2の熱硬化成分である限り、特に制限されず、熱硬化成分含有組成物に含有される第2の熱硬化成分と同じ熱硬化成分であってもよいし、異なる熱硬化成分であってもよい。

剥離剤成分は、熱硬化成分含有組成物に含有されていてもよいし、触媒含有組成物に含有されていてもよいし、熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物の両方に含有されていてもよいが、少なくとも熱硬化成分含有組成物に含有されていることが、積層体における半導体基板の加工中に剥がれ等が生じないようなより良好な密着性を得る観点、及び半導体基板を加工した後の積層体の機械的剥離性がより良好になる観点から、好ましい。

[0032] なお、接着剤組成物のキットも本発明の対象である。

接着剤組成物のキットは、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物を含有する。

第1の接着剤組成物は、第1の接着剤塗布層の形成に用いられる。

第2の接着剤組成物は、第2の接着剤塗布層の形成に用いられる。

[0033] <<<第1の熱硬化成分、第2の熱硬化成分、触媒、及び剥離剤成分>>>

第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分は、触媒存在下で好適に反応する熱硬化成分であれば、特に限定されない。

なお、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分は、触媒不存在下で反応する熱硬化成分であってもよい。

[0034] 第1の熱硬化成分、第2の熱硬化成分、及び触媒の組み合わせとしては、特に限定されないが、第1の熱硬化成分がケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有し、第2の熱硬化成分がSi-H基を有し、かつ触媒が白金族金属系触媒(A2)を含有することが好ましい。

第1の熱硬化成分に含まれるアルケニル基と、第2の熱硬化成分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。

[0035] 第1の熱硬化成分は、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル

基を有するポリオルガノシロキサン (a 1) を含有することが好ましい。

第2の熱硬化成分は、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン (a 2) を含有することが好ましい。

ここで、炭素数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、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

ケイ素原子に結合した炭素数2~40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン (a 1) の一例は、 $\text{SiO}_2$ 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 (a 1') である。

Si-H基を有するポリオルガノシロキサン (a 2) の一例は、 $\text{SiO}_2$ 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 (a 2') である。

[0036]  $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$  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、 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$  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。

[0037]  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{6''}$  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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等のビスシ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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] ポリオルガノシロキサン (a 1') 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 1') 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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'' ~ R 6'' 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R 1'' ~ R 6'' はアルキル基とすることができる。

[0050] 本発明の好ましい態様においては、第1の接着層塗布層及び第2の接着剤塗布層における、ポリオルガノシロキサン (a 1) に含まれるアルケニル基とポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれるSi-H結合を構成する水素原子とのモル比(アルケニル基:Si-H結合を構成する水素原子)は、1.0:0.5~1.0:0.66の範囲である。

[0051] ポリオルガノシロキサン (a 1)、ポリオルガノシロキサン (a 2) 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)TSK gel SuperMultiporeHZ-N, TSK gel 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0.35 mL/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。

[0052] ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) 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。

[0053] 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。

[0054] 本発明の好ましい態様においては、触媒含有組成物は、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。

[0055] 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。

触媒含有組成物に含有される白金族金属系触媒 (A2) の量は、特に限定されないが、通常、第1の接着層塗布層及び第2の接着剤塗布層の合計における、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、1.0～50.0 ppmの範囲である。

[0056] 触媒含有組成物における触媒の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して、好ましくは1～20質量%であり、より好ましくは5～10質量%である。

[0057] 第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の少なくともいずれかは、剥離剤成分を含有する。言い換えれば、熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物の少なくともいずれかは、剥離剤成分を含有する。剥離剤成分を第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の少なくともいずれかに含めることで、得られる接着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。

剥離剤成分として、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、剥離剤成分としては、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。

[0058] 剥離剤成分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。

[0059] 剥離剤成分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。

剥離剤成分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 mm<sup>2</sup>/sである。なお、剥離剤成分

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) =  $\text{mm}^2/\text{s}$  である。粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) を密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) で割って求めることもできる。すなわち、その値は、25°C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 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) = 粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) / 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) という式から算出することができる。

[0060] 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 ( $\text{D}^{10}$  単位) を含むものが挙げられる。

[0061]  $\text{R}^{11}$  は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 $\text{R}^{12}$  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に、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。

[0062] 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 ( $\text{D}^{10}$  単位) を含むものであるが、 $\text{D}^{10}$  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。

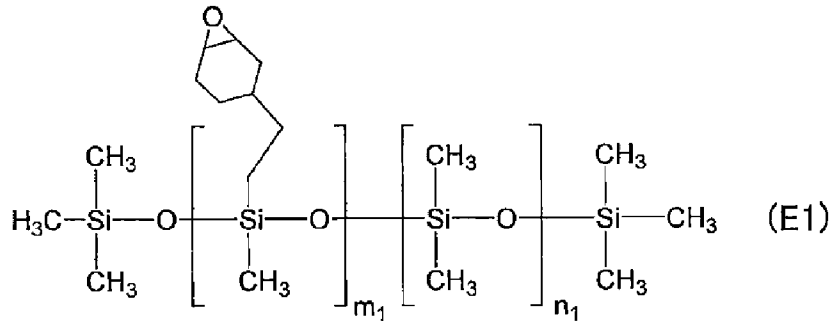
本発明の好ましい態様においては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 $\text{D}^{10}$  単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{10}$  単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{10}$  単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{10}$  単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{10}$  単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $\text{D}^{10}$  単位

とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D<sup>10</sup>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。

[0063] 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。

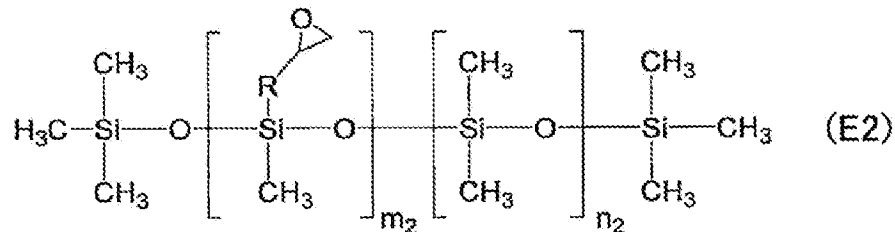
[0064] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(E1)～(E3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0065] [化1]



( $m_1$ 及び $n_1$ は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

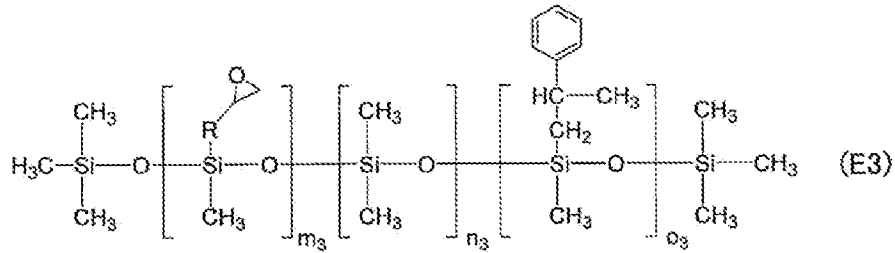
[0066] [化2]



( $m_2$ 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、炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0067]

[化3]



( $m_3$ 、 $n_3$ 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、炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0068] 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。

[0069]  $R^{210}$ 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。

[0070] 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。

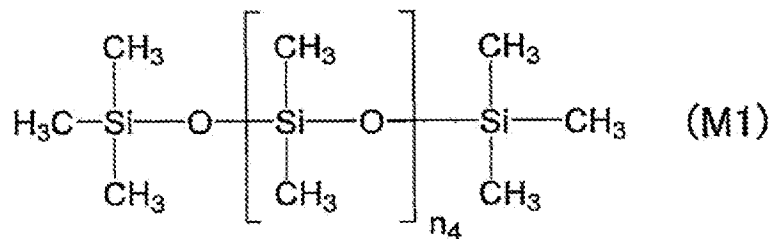
[0071] 本発明のある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 $D^{200}$ 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 $D^{200}$ 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $D^{200}$ 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 $D^{200}$ 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、

D<sup>200</sup>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<sup>200</sup>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<sup>200</sup>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。

[0072] 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、D<sup>20</sup>単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D<sup>20</sup>単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D<sup>20</sup>単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D<sup>20</sup>単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D<sup>20</sup>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<sup>20</sup>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<sup>20</sup>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。

[0073] 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。

[0074] [化4]



( $n_4$ は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0075] 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(D<sup>30</sup>単位)を含むものが挙げられる。

[0076]  $\text{R}^{31}$ 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、 $\text{R}^{32}$ 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。

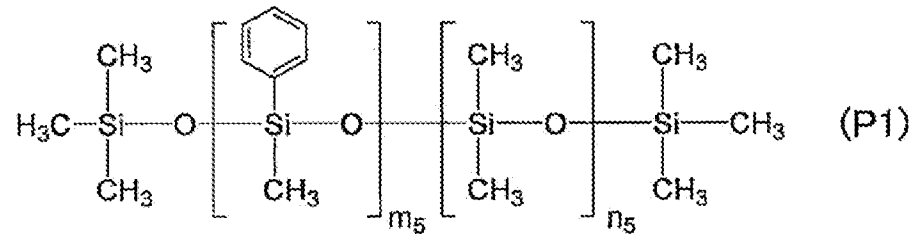
[0077] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位(D<sup>30</sup>単位)を含むものであるが、D<sup>30</sup>単位以外に、Q単位、M単位及び/又はT

単位を含んでもよい。

[0078] 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、D<sup>30</sup>単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D<sup>30</sup>単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D<sup>30</sup>単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D<sup>30</sup>単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D<sup>30</sup>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<sup>30</sup>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<sup>30</sup>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。

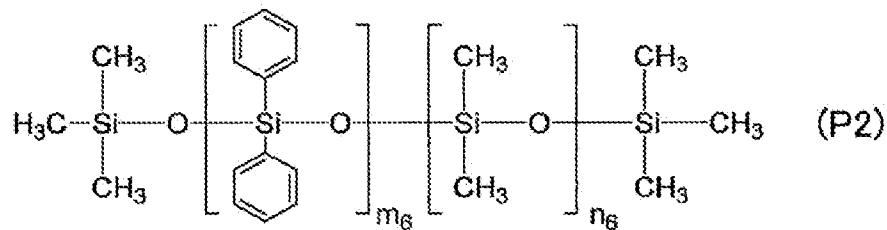
[0079] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(P1)又は(P2)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0080] [化5]



( $m_5$ 及び $n_5$ は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0081] [化6]



( $m_6$ 及び $n_6$ は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0082] 剥離剤成分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、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。

[0083] 熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物の組み合わせの一例は、第1の硬化成分及び第2の熱硬化成分の合計(ここでは、この合計を「熱硬化成分(A)」と称する)と剥離剤成分(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、熱硬化成分(A)と剥離剤成分(B)との比率は、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層において、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。

例えば、ケイ素原子に結合した炭素数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)、及びSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(a2)の合計と、非硬化性のポリオルガノシロキサン(b1)との比率は、質量比[(a1+a2):(b1)]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。

[0084] <<<溶媒>>>

熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0085] より具体的には、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メンタン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は、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] 熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体に対して、10～90質量％程度の範囲である。

[0087] <<<その他の成分>>>

触媒含有組成物は、その他の成分として、ポリオルガノシロキサン以外の重合体を含有していてもよい。そのような重合体としては、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0088] 熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系エラストマー、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸エステル-グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。

スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体（SEEPS）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、ピリジン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレングム（SIR）、スチレン-エチレン共重合体、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン（SBS）、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン（SIS）、ポリ

( $\alpha$ -メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)( $\alpha$ -MeSB $\alpha$ -MeS)、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)-ポリイソプレン-ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)、エチレン-プロピレン共重合体(EP)、スチレン-クロロプレンゴム(SCR)、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)共重合体、スチレン-ポリイソプレンエラストマー、スチレン-ポリブタジエンエラストマー、スチレン-ポリイソプレン-ブタジエンランダムコポリマーなどが挙げられる。

エチレン-アクリレート共重合体としては、例えば、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ブチルアクリレート共重合体などが挙げられる。

これらは、一部又は全部が水素添加されていてもよい。

[0089] 触媒含有組成物における樹脂成分(例えば、第1の熱硬化成分、熱可塑性樹脂)の含有量としては、特に限定されないが、膜構成成分に対して、好ましくは80~99質量%であり、より好ましくは90~95質量%である。

[0090] 熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物の粘度は、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1,000~5,000mPa·sである。熱硬化成分含有組成物及び触媒含有組成物の粘度は、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調整可能である。

[0091] 本発明においては、異物を除去する目的で、熱硬化成分含有組成物及び触媒含有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。

[0092] <接着層形成工程>

接着層形成工程は、第1の接着剤塗布層と第2の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層から接着層が形成される工程である。

- [0093] 本発明においては、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層を互いに接するように合わせ、必要に応じて、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、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、第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物の種類、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。
- [0094] 加熱処理は、組成物に溶媒が含まれる場合には溶媒を除去する観点、第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層を軟化させてそれらの好適な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、熱硬化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。
- [0095] 減圧処理は、互いに接する第1の接着剤塗布層及び第2の接着剤塗布層を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。
- [0096] 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。
- [0097] 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10～1,000Nの範囲内である。
- [0098] 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12

0℃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層を実現することであり、第1の熱硬化成分及び第2の熱硬化成分による熱硬化（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。

[0099] 本発明で製造される積層体が備える接着層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常5～500μmであり、膜強度を保つ観点から、好ましくは10μm以上、より好ましくは20μm以上、より一層好ましくは30μm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200μm以下、より好ましくは150μm以下、より一層好ましくは120μm以下、更に好ましくは70μm以下である。

[0100] 本発明の積層体の製造方法の一例を図1～図4を用いて説明する。

まず、支持基板3の表面に第1の接着剤塗布層2Aを形成する（図1）。第1の接着剤塗布層2Aは、第1の接着剤組成物から形成される。接着剤塗布層2Aは、例えば、支持基板3の表面に第1の接着剤組成物を塗布することにより形成される。

次に、半導体基板1の表面に第2の接着剤塗布層2Bを形成する（図2）。第2の接着剤塗布層2Bは、第2の接着剤組成物から形成される。第2の接着剤塗布層2Bは、例えば、半導体基板1の表面に第2の接着剤組成物を塗布することにより形成される。

次に、第1の接着剤塗布層2Aと第2の接着剤塗布層2Bとを貼り合せ、加熱する(図3)。そうすると、第1の接着剤塗布層2A及び第2の接着剤塗布層2Bが一体となって接着層2が形成される。その結果、半導体基板1と接着層2と支持基板3とを有する積層体を得られる(図4)。

[0101] (加工された半導体基板の製造方法)

本発明の加工された半導体基板の製造方法は、第1工程と、第2工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、第3工程などのその他の工程を含む。

第1工程は、本発明の積層体の製造方法によって製造された積層体の半導体基板が加工される工程である。

第2工程は、第1工程によって加工された半導体基板と支持基板とが分離される工程である。

第3工程は、分離された半導体基板が、洗浄剤組成物で洗浄される工程である。

[0102] 第1工程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、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、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。本発明で製造される積層体は、通常、接着層を含め、その負荷に対する耐熱性を備えるものである。

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。

[0103] 第2工程としては、第1工程によって加工された半導体基板と支持基板とが分離される工程であれば、特に限定されない。

例えば、鋭部を有する機材(いわゆるディボンダー)で機械的に剥離する方法が挙げられる。具体的には、例えば、半導体基板と支持基板との間に鋭

部を挿入した後、半導体基板と支持基板とを分離する。

[0104] 第3工程においては、分離した半導体基板の表面に、洗浄剤組成物を吹き付けたり、分離した半導体基板を洗浄剤組成物に浸漬したりして洗浄した後、通常、溶媒を用いたリンス及び乾燥を行う。なお、洗浄剤組成物は、以下のものが挙げられる。

[0105] 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（ $\text{OH}^-$ ）；フッ素イオン（ $\text{F}^-$ ）、塩素イオン（ $\text{Cl}^-$ ）、臭素イオン（ $\text{Br}^-$ ）、ヨウ素イオン（ $\text{I}^-$ ）等のハロゲンイオン；テトラフルオロホウ酸イオン（ $\text{BF}_4^-$ ）；ヘキサフルオロリン酸イオン（ $\text{PF}_6^-$ ）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0106] 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。

[0107] 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、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数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在具体例としては、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。

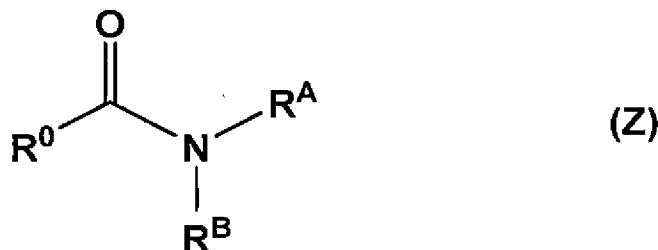
[0108] フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、水和物を用いてもよい。また、フッ化テトラ（炭化水素）アンモニウム等の第四級アンモニウム塩は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

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。

[0109] 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。

[0110] 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7]



[0111] 式中、R<sup>0</sup>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<sup>A</sup>及びR<sup>B</sup>は、そ

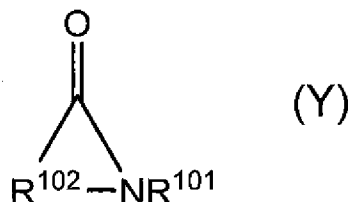
れぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表す。炭素数1～4のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基等が挙げられる。これらのうち、 $R^A$ 及び $R^B$ としては、メチル基又はエチル基が好ましく、ともにメチル基又はエチル基がより好ましく、ともにメチル基がより一層好ましい。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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8]



[0115] 式(Y)において、 $R^{101}$ は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R^{102}$ は炭素数1～6のアルキレン基を表す。炭素数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。

[0116] 式 (Y) で表されるラクタム化合物の具体例としては、 $\alpha$ -ラクタム化合物、 $\beta$ -ラクタム化合物、 $\gamma$ -ラクタム化合物、 $\delta$ -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用いることができる。

[0117] 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- $\gamma$ -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。

[0118] 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。

[0119] 本発明の加工された半導体基板の製造方法においては、第3工程を経て製造される加工された半導体基板は、洗浄剤組成物によって良好に洗浄されているが、除去テープ等を用いて、加工された半導体基板の表面が更に洗浄されることが妨げられるものではなく、必要があれば、除去テープ等を用いて更に表面を洗浄してもよい。

[0120] 本発明の加工された半導体基板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半導体基板の製造方法は、上述の工程以外の工程を含んでもよい。

## 実施例

[0121] 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。

[0122] [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) 高剛性研削盤：(株)東京精密製 HRG300

(4) 光学式膜厚計(膜厚測定)：フィルメトリクス(株)製 F-50

(5) 基板剥離装置：ズースマイクロテック(株)製 XBC300

[0123] [1] 接着剤組成物の調製

[調製例1]

攪拌機専用600mL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)34.6g、粘度100mPa・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン(ワッカーケミ社製)5.34g、粘度200mPa・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)21.8g、粘度5,000,000mPa・sのポリジメチルシロキサンであるポリオルガノシロキサン(ワッカーケミ社製、商品名

GENIOPLAST GUM) 5.6 g、及びp-メンタン（日本テルペン化学（株）製）18.75 gを入れ、攪拌機で5分間攪拌し、混合物を得た。

得られた混合物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-1を得た。

[0124] [調製例2]

攪拌機専用600 mL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）12.5 g、白金触媒（ワッカーケミ社製）2.5 g、粘度1,000 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）25 g、及びn-ノナン（東京化成工業（株）製）25 g攪拌機で5分間攪拌し、混合物を得た。

得られた混合物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-2を得た。

[0125] [2] 積層体の製造

[実施例1]

調製例1で得られた接着剤組成物-1を、デバイス側の基板として300 mmのシリコンウエハー（厚さ775 μm）にスピンコートした後に120℃90秒間ホットプレート上で加熱し、最終的に得られる積層体中の膜厚が30 μmとなる様に半導体基板であるシリコンウエハー上に接着剤塗布層-1を形成した。

一方、調製例2で得られた接着剤組成物-2を、キャリア側の基板としての300 mmのシリコンウエハー（厚さ775 μm）にスピンコートした後に120℃90秒間ホットプレート上で加熱し、最終的に得られる積層体中の膜厚が5 μmとなる様に支持基板であるシリコンウエハー上に接着剤塗布層-2を形成した。

そして、貼り合せ装置を用いて、二枚のシリコンウエハーを、接着剤塗布層-1及び接着剤塗布層-2を挟み込むように貼り合わせた後、200℃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℃、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。

得られた積層体のデバイス側のシリコンウエハーを高剛性研削盤で 50 μm まで薄化した後、積層体を、薄化したデバイス側のシリコンウエハー側を下にしてダイシングテープ（日東電工（株）製、DU-300）に貼り付け、固定した。

基板剥離装置を用いて、デバイス側の基板とキャリア側の基板の間に楔を挿入し、キャリア側の基板を持ち上げる事で剥離を行った。その後、基板の剥離の可否と、薄化デバイス基板上に割れや接着剤組成物の残渣が見られるか確認した結果を表 1 に示す。

[0126] [比較例 1]

キャリア側に接着剤塗布層-2 を形成せずに貼り合わせを実施した以外は実施例 1 と同様の手順で検討を実施した。評価結果を表 1 に示す。

[0127] [表1]

	実施例 1	比較例 1
デバイス側基板上の 接着剤組成物	1	1
キャリア側基板上の 接着剤組成物	2	なし
剥離可否	可	不可
剥離後の 薄化デバイス基板上の 残渣	なし	—
剥離後の 薄化デバイス基板上の 割れ	なし	—

[0128] 表 1 の結果から、実施例 1 の場合では良好な剥離性が確認され、薄化デバイス基板の残渣や割れは見られなかった。比較例 1 に関しては接着剤組成物-1 中に白金触媒を含まないため、硬化自体が進行せず、粘着性により剥離できない結果となった。

符号の説明

- [0129] 1 半導体基板  
2 接着層  
2 A 第1の接着剤塗布層  
2 B 第2の接着剤塗布層  
3 支持基板

## 請求の範囲

[請求項1]

支持基板の表面に第1の接着剤塗布層が形成される工程と、  
半導体基板の表面に第2の接着剤塗布層が形成される工程と、  
前記第1の接着剤塗布層と前記第2の接着剤塗布層との貼り合せ及び加熱が行われ、前記第1の接着剤塗布層及び前記第2の接着剤塗布層から接着層が形成される工程と、

を含み、

前記第1の接着剤塗布層が、第1の接着剤組成物から形成され、

前記第2の接着剤塗布層が、第2の接着剤組成物から形成され、

前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物が、以下の（

1）又は（2）を満たす、

積層体の製造方法。

（1）：前記第1の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第2の接着剤組成物が、前記触媒を含有し、前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する。

（2）：前記第2の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第1の接着剤組成物が、前記触媒を含有し、前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する。

[請求項2]

前記第1の熱硬化成分が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有し、

前記第2の熱硬化成分が、Si-H基を有し、

前記触媒が、白金族金属系触媒（A2）を含有する、

請求項1に記載の積層体の製造方法。

[請求項3]

前記第1の熱硬化成分が、ケイ素原子に結合した炭素数2～40の

アルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（a 1）を含有し、

前記第2の熱硬化成分が、Si-H基を有するポリオルガノシロキサン（a 2）を含有する、

請求項2に記載の積層体の製造方法。

[請求項4] 前記剥離剤成分が、非硬化性のポリオルガノシロキサンを含有する、請求項1に記載の積層体の製造方法。

[請求項5] 加工された半導体基板の製造方法であって、  
請求項1～4のいずれかに記載の積層体の製造方法によって製造された前記積層体の前記半導体基板が加工される第1工程と、

前記第1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2工程と、

を含む、加工された半導体基板の製造方法。

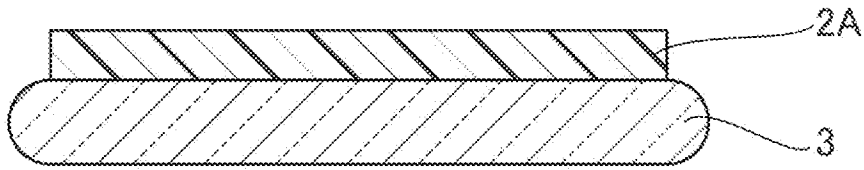
[請求項6] 第1の接着剤組成物及び第2の接着剤組成物を含有し、  
前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物が、以下の（1）又は（2）を満たす、  
接着剤組成物のキット。

（1）：前記第1の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第2の接着剤組成物が、前記触媒を含有し、前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する。

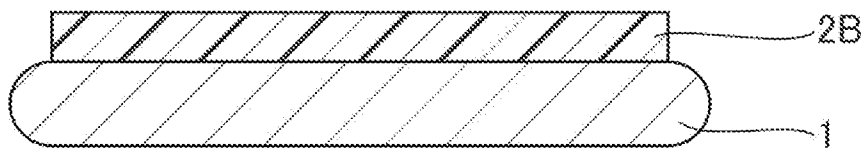
（2）：前記第2の接着剤組成物が、第1の熱硬化成分と、触媒存在下で前記第1の熱硬化成分と反応する第2の熱硬化成分とを含有し、前記第1の接着剤組成物が、前記触媒を含有し、前記第1の接着剤組成物及び前記第2の接着剤組成物の少なくともいずれかが、剥離剤成分を含有する。

[請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載の積層体の製造方法に用いられる、請求項6に記載の接着剤組成物のキット。

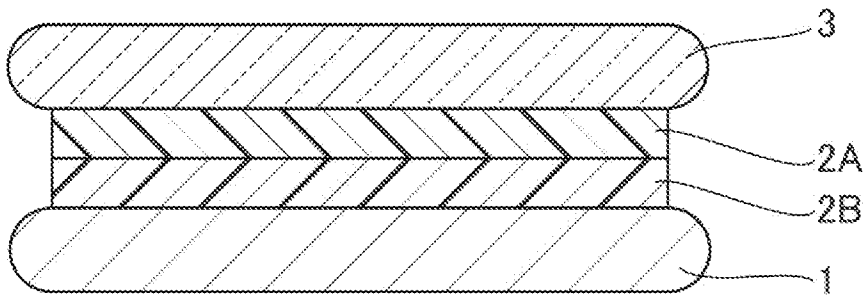
[図1]



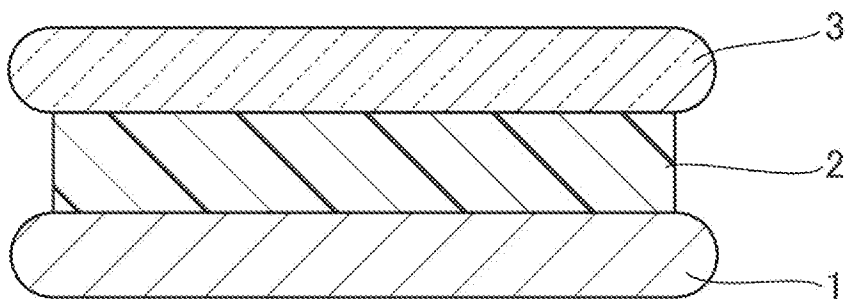
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027646

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 21/304</i> (2006.01)i; <i>C09J 5/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 183/05</i> (2006.01)i; <i>C09J 183/07</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/02</i> (2006.01)i FI: H01L21/304 622J; C09J5/04; C09J183/05; C09J183/07; H01L21/02 B		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/304; C09J5/04; C09J183/05; C09J183/07; H01L21/02		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/221772 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 28 December 2017 (2017-12-28) claims 1-3, 7-11, 13-15, 17-18, 20, paragraphs [0001], [0006], [0011]-[0065]	1-7
A	WO 2019/212008 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 07 November 2019 (2019-11-07) entire text	1-7
A	WO 2021/131925 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 01 July 2021 (2021-07-01) entire text	1-7
A	WO 2015/190438 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 17 December 2015 (2015-12-17) entire text	1-7
A	WO 2020/105586 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 28 May 2020 (2020-05-28) entire text	1-7
A	WO 2020/138240 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 02 July 2020 (2020-07-02) entire text, all drawings	1-7
<input checked="" 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 "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 <b>16 September 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 September 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/027646**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/111069 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 04 June 2020 (2020-06-04) entire text	1-7
A	WO 2021/065547 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08) entire text, all drawings	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/027646**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/221772	A1	28 December 2017	US 2019/0164802 A1 claims 1-3, 7-11, 13-15, 17-18, 20, paragraphs [0001], [0013], [0045]-[0179] CN 109417026 A KR 10-2019-0019932 A	
WO	2019/212008	A1	07 November 2019	US 2021/0130666 A1 entire text CN 112074931 A KR 10-2021-0005028 A	
WO	2021/131925	A1	01 July 2021	(Family: none)	
WO	2015/190438	A1	17 December 2015	US 2017/0200628 A1 entire text KR 10-2017-0016331 A	
WO	2020/105586	A1	28 May 2020	US 2022/0010178 A1 entire text CN 113165343 A KR 10-2021-0094581 A	
WO	2020/138240	A1	02 July 2020	US 2022/0073801 A1 entire text, all drawings CN 113226743 A KR 10-2021-0107788 A	
WO	2020/111069	A1	04 June 2020	US 2022/0025236 A1 entire text CN 113165344 A KR 10-2021-0096144 A	
WO	2021/065547	A1	08 April 2021	CN 114521211 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01L 21/304(2006.01)i; C09J 5/04(2006.01)i; C09J 183/05(2006.01)i; C09J 183/07(2006.01)i;                  H01L 21/02(2006.01)i                  FI: H01L21/304 622J; C09J5/04; C09J183/05; C09J183/07; 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））                  H01L21/304; C09J5/04; C09J183/05; C09J183/07; H01L21/02</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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022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>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 2017/221772 A1（日産化学工業株式会社）28.12.2017（2017-12-28） 請求項1-3, 7-11, 13-15, 17-18, 20, 段落[0001], [0006], [0011]-[0065]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/212008 A1（日産化学株式会社）07.11.2019（2019-11-07） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/131925 A1（日産化学株式会社）01.07.2021（2021-07-01） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/190438 A1（日産化学工業株式会社）17.12.2015（2015-12-17） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/105586 A1（日産化学株式会社）28.05.2020（2020-05-28） 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/138240 A1（日産化学株式会社）02.07.2020（2020-07-02） 全文, 全図</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/111069 A1（日産化学株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 全文</td> <td>1-7</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 2017/221772 A1（日産化学工業株式会社）28.12.2017（2017-12-28） 請求項1-3, 7-11, 13-15, 17-18, 20, 段落[0001], [0006], [0011]-[0065]	1-7	A	WO 2019/212008 A1（日産化学株式会社）07.11.2019（2019-11-07） 全文	1-7	A	WO 2021/131925 A1（日産化学株式会社）01.07.2021（2021-07-01） 全文	1-7	A	WO 2015/190438 A1（日産化学工業株式会社）17.12.2015（2015-12-17） 全文	1-7	A	WO 2020/105586 A1（日産化学株式会社）28.05.2020（2020-05-28） 全文	1-7	A	WO 2020/138240 A1（日産化学株式会社）02.07.2020（2020-07-02） 全文, 全図	1-7	A	WO 2020/111069 A1（日産化学株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 全文	1-7
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 2017/221772 A1（日産化学工業株式会社）28.12.2017（2017-12-28） 請求項1-3, 7-11, 13-15, 17-18, 20, 段落[0001], [0006], [0011]-[0065]	1-7																								
A	WO 2019/212008 A1（日産化学株式会社）07.11.2019（2019-11-07） 全文	1-7																								
A	WO 2021/131925 A1（日産化学株式会社）01.07.2021（2021-07-01） 全文	1-7																								
A	WO 2015/190438 A1（日産化学工業株式会社）17.12.2015（2015-12-17） 全文	1-7																								
A	WO 2020/105586 A1（日産化学株式会社）28.05.2020（2020-05-28） 全文	1-7																								
A	WO 2020/138240 A1（日産化学株式会社）02.07.2020（2020-07-02） 全文, 全図	1-7																								
A	WO 2020/111069 A1（日産化学株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 全文	1-7																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</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、一般的な技術水準を示すもの</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>“&amp;” 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>16.09.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.09.2022</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>湯川 洋介 50 1788</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3557</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2021/065547 A1 (信越化学工業株式会社) 08.04.2021 (2021 - 04 - 08) 全文, 全図	1-7

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/JP2022/027646

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/221772 A1	28.12.2017	US 2019/0164802 A1 請求項 1-3, 7-11, 13-15, 17-18, 20, 段落[0001], [0013], [0045]- [0179] CN 109417026 A KR 10-2019-0019932 A	
WO 2019/212008 A1	07.11.2019	US 2021/0130666 A1 全文 CN 112074931 A KR 10-2021-0005028 A	
WO 2021/131925 A1	01.07.2021	(ファミリーなし)	
WO 2015/190438 A1	17.12.2015	US 2017/0200628 A1 全文 KR 10-2017-0016331 A	
WO 2020/105586 A1	28.05.2020	US 2022/0010178 A1 全文 CN 113165343 A KR 10-2021-0094581 A	
WO 2020/138240 A1	02.07.2020	US 2022/0073801 A1 全文, 全図 CN 113226743 A KR 10-2021-0107788 A	
WO 2020/111069 A1	04.06.2020	US 2022/0025236 A1 全文 CN 113165344 A KR 10-2021-0096144 A	
WO 2021/065547 A1	08.04.2021	CN 114521211 A	