

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-543708

(P2009-543708A)

(43) 公表日 平成21年12月10日(2009.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 4 B 37/04 (2006.01)</b>	B 2 4 B 37/04 M	3 C 0 5 8
<b>H 0 1 L 21/304 (2006.01)</b>	H 0 1 L 21/304 6 2 2 G	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

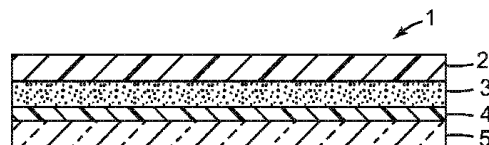
(21) 出願番号	特願2009-520916 (P2009-520916)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成19年7月13日 (2007.7.13)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成21年1月14日 (2009.1.14)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/073424		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(87) 国際公開番号	W02008/008931		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成20年1月17日 (2008.1.17)		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(31) 優先権主張番号	11/457, 567		ム センター
(32) 優先日	平成18年7月14日 (2006.7.14)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状体、及び前記層状体を用いた薄型基材の製造方法

## (57) 【要約】

研磨すべき基材と、支持体と、を含む層状体であって、前記基材は極めて小さな（薄い）厚さまで研磨されてよく、その後、基材に損傷を与えることなく支持体から分離することができる層状体を提供される。一実施形態は、研磨すべき基材と、前記研磨すべき基材と接触している硬化性接着剤を包含する結合層と、光吸収剤及び熱分解性樹脂を含む光熱変換層と、光透過性支持体とを含む層状体である。結合層と接触している面とは反対側の基材表面を研磨した後、層状体に光透過性層を介して照射し、光熱変換層を分解することで基材と光透過性支持体を分離する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

研磨すべき基材と；  
前記基材と接触している結合層と；  
前記結合層の下に配置された、光吸収剤及び熱分解性樹脂を含む光熱変換層と；  
前記光熱変換層の下に配置された光透過性支持体と、を含む層状体の製造方法であって、

光透過性支持体上に、光吸収剤と熱分解性樹脂溶液又は熱分解性樹脂の前駆体材料としてのモノマーもしくはオリゴマーとを含有する光熱変換層前駆体をコーティングすることと；

前記光熱変換層前駆体を乾燥固化するか又は硬化して、光熱変換層を前記光透過性支持体上に形成することと；

硬化性シリコン接着剤を、前記研磨すべき基材又は前記光熱変換層に適用することと；

前記研磨すべき基材と前記光熱変換層とを、前記硬化性シリコン接着剤を介して減圧下で結合し、硬化して層状体を形成することと、を含む、層状体の製造方法。

**【請求項 2】**

前記硬化性シリコン接着剤が、付加硬化性シリコン類、縮合硬化性シリコン類、遊離基硬化性シリコン類、及びカチオン硬化性シリコン類から選択される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記基材がシリコンウエファーであり、前記支持体がガラスである、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

研磨すべき基材と；  
前記基材と接触している硬化性シリコン接着剤結合層と；  
前記結合層の下に配置された、光吸収剤及び熱分解性樹脂を含む光熱変換層と；  
前記光熱変換層の下に配置された光透過性支持体と、を含む、層状体。

**【請求項 5】**

a) 層状体を提供することと、前記層状体は、  
研磨すべき基材と；

前記基材と接触している硬化したシリコン接着剤層を含む結合層と；  
前記結合層の下に配置された、光吸収剤及び熱分解性樹脂を含む光熱変換層と；  
前記光熱変換層の下に配置された光透過性支持体と、を含み；

b) 前記基材の面を所望の厚さまで研磨することと、

c) 前記光透過性支持体側から放射エネルギーを照射して前記光熱変換層を分解し、それによって前記接着剤結合層を有する薄型基材と光透過性支持体に分離し、場合により、前記の硬化した接着剤結合層を前記研磨処理した基材から取り除くことと、を含む、薄型基材の供給方法。

**【請求項 6】**

前記研磨処理した基材を複数の研磨処理した基材ヘダイシング加工する工程を更に含む、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記研磨すべき基材が半導体ウエファーを含み、前記ウエファーが、前記結合層に隣接する回路面と、非回路面とを有する、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記基材が、厚さ 50  $\mu\text{m}$  以下まで研磨される、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 9】**

研磨すべき基材と；  
前記基材と接触している結合層と；

10

20

30

40

50

前記結合層と隣接して配置された、光吸収剤及び熱分解性樹脂を含む光熱変換層と；  
前記光熱変換層と隣接して配置された光透過性支持体と、を含む層状体の製造方法であって、

光透過性支持体上に、光吸収剤と熱分解性樹脂溶液又は熱分解性樹脂の前駆体材料としてのモノマーもしくはオリゴマーとを含有する光熱変換層前駆体をコーティングすることと；

前記光熱変換層前駆体を乾燥固化するか又は硬化して、前記光透過性支持体上に光熱変換層を形成することと；

硬化性メタクリル化ポリブタジエン接着剤を包含する結合層を、前記研磨すべき基材又は前記光熱変換層に適用することと；

前記研磨すべき基材と前記光熱変換層とを、前記結合層を介して減圧下で結合し、硬化して前記層状体を形成することと、を含む、層状体の製造方法。

【請求項 10】

前記結合層が、数平均分子量約 1,000 ~ 300,000 g / モルの接着剤を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記結合層が、反応性希釈剤を約 10 重量% ~ 約 70 重量%の量で更に含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記結合層が、光反応開始剤を約 0.5 重量% ~ 約 5 重量%の量で更に含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

前記メタクリル化ポリブタジエンが、鎖 1 本当たり約 2 ~ 約 20 の数のメタクリレート基を包含する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

前記基材がシリコンウエファーであり、前記支持体がガラスである、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 15】

研磨すべき基材と；

前記基材と接触している、硬化性メタクリル化ポリブタジエン接着剤を包含する硬化性結合層と；

前記結合層と隣接して配置された、光吸収剤及び熱分解性樹脂を含む光熱変換層と；

前記光熱変換層と隣接して配置された光透過性支持体と、を含む、層状体。

【請求項 16】

薄型基材を提供する方法であって；

a) 層状体を提供することと、前記層状体の基材は、  
研磨すべき基材と；

前記基材と接触している、硬化メタクリル化ポリブタジエン接着剤を含む結合層と；

前記結合層と隣接して配置された、光吸収剤及び熱分解性樹脂を含む光熱変換層と；

前記光熱変換層と隣接して配置された光透過性支持体と、を含み；

d) 前記基材の面を所望の厚さまで研磨することと、

e) 前記光透過性支持体側から放射エネルギーを照射して前記光熱変換層を分解し、それによって、前記結合層を有する薄型基材と光透過性基材とに分離させて、そして場合により、前記の硬化した結合層を前記研磨処理した基材から取り除くことと、を含む薄型基材を提供する方法。

【請求項 17】

前記結合層が、数平均分子量約 1,000 ~ 300,000 g / モルの接着剤を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記結合層が、反応性希釈剤を約 10 重量% ~ 約 70 重量%の量で更に含む、請求項 1

10

20

30

40

50

6 に記載の方法。

【請求項 19】

前記結合層が、光反応開始剤を約 0.5 重量% ~ 約 5 重量% の量で更に含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記メタクリル化ポリブタジエンが、鎖 1 本当たり約 2 ~ 約 20 の数のメタクリレート基を包含する、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

(関連出願の相互参照)

本出願は、2006 年 7 月 14 日出願の米国特許出願番号 11 / 457567、及び本明細書と同日出願の米国特許出願の代理人の整理番号 63350US002 の優先権を主張するものであって、これら両方の特許出願の開示内容全てを本明細書に参照として組み込む。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、支持体に固定された研磨すべき基材、例えばシリコンウエファァーを、支持体から容易に分離することが可能な層状体に関し、この層状体の製造方法及び薄型基材の製造方法にも関する。

20

【背景技術】

【0003】

様々な分野において、基材の厚さ低減は、多くの場合、重要である。例えば、石英素子の分野では、石英ウエファァーの厚さ低減は、振動周波数を増強するために望ましい。特に、半導体産業では、半導体パッケージの厚さ低減という目標に応じるため、並びにチップラミネーション法による高密度製造のために、半導体ウエファァーの厚さを更に薄くする試みが進行中である。厚さ低減は、半導体ウエファァーの、パターン形成された回路部品を収容する表面とは反対側の表面での、いわゆる裏面研磨によって行われる。通常、裏面研磨保護テープのみを用いてウエファァーを保持しながらウエファァーの裏面又は表面を研磨してそれを搬送する従来技術では、厚さ低減は、研磨処理したウエファァーの不均一な厚さ又は研磨後の保護テープによるウエファァーの反りなどの問題のために、実際には約 150 マイクロメートル (μm) までしか達成することができない。例えば、未審査請求の日本特許公報 (公開) 番号 6 - 302569 には、ウエファァーを環状のフレームに感圧接着テープを介して保持し、フレームに保持されているこのウエファァーの裏面を研磨し、ウエファァーを次の工程に搬送する方法が開示されている。しかしながら、この方法は、前記の不均一又は反りの問題と直面せずに入手され得る現在のウエファァー厚さレベルを超える、目覚しい改善を未だ達成していない。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

40

ウエファァーを接着剤を介して硬質支持体にしっかりと固定しながら、ウエファァーの裏面を研磨し、それを搬送する方法もまた提案されている。これは、かかる支持体を用いてウエファァーを支持することによって、裏面研磨中及び搬送中のウエファァーの破損を防ぐことを意図している。この方法によれば、ウエファァーを、上述の方法に比べて、より薄い厚さレベルまで加工することができるが、この薄型ウエファァーは、ウエファァーを破損せずに支持体から分離することができず、そのため、この方法は、半導体ウエファァーを薄くする方法として実際には利用することができない。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、研磨すべき基材が支持体に結合層 (硬化した接着剤を含むもの) を用いて固

50

定されており、研磨後に結合層を基材から容易に剥離できる、層状体を提供する。本発明は更に、層状体の製造方法、及び前記層状体を用いた薄型基材の製造方法も提供する。いくつかの好ましい実施形態では、薄型基材は、半導体ウエファーを含んでいてよい。

#### 【0006】

本発明の一実施形態では、層状体が提供され、前記層状体は、研磨すべき基材と、前記研磨すべき基材と接触している結合層（硬化した接着剤を含むもの）と、光熱変換層（光吸収剤及び熱分解性樹脂を含むもの）と、光透過性支持体とを含んでいる。結合層と接触している表面とは反対側の基材表面を研磨した後、層状体に光透過性層を介して照射し、光熱変換層を分解し、基材と光透過性支持体とを分離することができる。この層状体では、極めて薄い厚さまで研磨処理した基材は、基材を破損することなく支持体から分離することができる。

10

#### 【0007】

上述の層状体の製造方法もまた提供され、この方法は、光熱変換層を光透過性支持体上に提供することと、硬化性接着剤を研磨すべき基材又は光熱変換層に適用することと、硬化性接着剤を用いて研磨すべき基材と光熱変換層とを減圧下で結合することと、接着剤を硬化して結合部を形成し、そうすることで層状体を形成することを含む。光熱変換層は、光吸収剤及び熱分解性樹脂溶液又は熱分解性樹脂の前駆体材料としてのモノマーもしくはオリゴマーを含有する光熱変換層前駆体を提供することと、光熱変換層前駆体を乾燥固化又は硬化して光熱変換層を光透過性支持体上に形成することによって提供されてもよい。

20

#### 【0008】

研磨すべき基材及び光透過性支持体を結合層（硬化した接着剤を含むもの）を介して減圧下で結合することによって、気泡及び塵埃汚染が層状体の内部に形成するのを防ぎ、そうすることで、滑らかな表面を形成することができ、基材が研磨後に均一な厚さを維持することができる。

#### 【0009】

本発明の更に別の実施形態では、低減した厚さの基材の製造方法が提供され、前記方法は、上述の層状体を調製することと、基材を所望の厚さまで研磨することと、光熱変換層に光透過性支持体を介して照射して光熱変換層を分解し、それにより、研磨後に基材を光透過性支持体から分離することと、研磨後に結合層を基材から剥離することを含む。この方法では、基材は支持体上で所望の厚さ（例えば、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下）まで研磨することができ、研磨後に、放射エネルギーへの曝露を利用して支持体を基材から分離することで、研磨後に基材上に残存する結合層を基材から容易に剥離することができる。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0010】

【図1】本発明の層状体を示す断面図。

【図2a】本発明において有用な真空接着装置を示す断面図。

【図2b】本発明において有用な真空接着装置を示す断面図。

【図3】本発明の方法において有用な研磨装置の部分断面図。

40

【図4a】支持体を分離して結合層を剥離する工程を示す図。

【図4a-1】支持体を分離して結合層を剥離する工程を示す図。

【図4b】支持体を分離して結合層を剥離する工程を示す図。

【図4c】支持体を分離して結合層を剥離する工程を示す図。

【図4d】支持体を分離して結合層を剥離する工程を示す図。

【図4e】支持体を分離して結合層を剥離する工程を示す図。

【図5】レーザビーム照射工程で使用する層状体固定装置の断面図。

【図6a】レーザ照射装置の透視図。

【図6b】レーザ照射装置の透視図。

【図6c】レーザ照射装置の透視図。

50

【図 6 d】レーザ照射装置の透視図。

【図 6 e】レーザ照射装置の透視図。

【図 6 f】レーザ照射装置の透視図。

【図 7 a】ウエファーと支持体とを分離する操作において使用されるピックアップの概略図。

【図 7 b】ウエファーと支持体とを分離する操作において使用されるピックアップの概略図。

【図 8】結合層をウエファーから剥離する方法を示す概略図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

10

前記層状体は、研磨すべき基材を支持体に結合するための硬化性接着剤結合層を特徴とする。図 1 中の層状体 1 には、研磨すべき基材 2、結合層 3（硬化した接着剤を含むもの）、光熱変換層 4、及び支持体 5 が示されている。本発明の層状体を構成する構成要素類について、以下に更に詳細に述べる。

【0012】

結合層は、硬化した接着剤を含んでおり、研磨すべき基材を光熱変換層を介して支持体に固定するのに使用される。光熱変換層を分解することによって基材と支持体とを分離した後、その上に結合層を有する基材が得られる。こうして、結合層は基材から、例えば剥離によって、望ましくは容易に分離される。従って、結合層は、基材を支持体に固定するのに十分強いが、基材から分離できるほど十分に弱い、接着強度を有する。

20

【0013】

本発明の一実施形態では、接着剤結合層としては、アクリレートなどの硬化性オリゴマー、又は更に具体的には、例えば、硬化性メタクリル化ポリブタジエン接着剤を挙げることができる。接着剤結合層はまた、光反応開始剤及び希釈剤を包含することも可能である。あるいは、本発明の他の実施形態では、接着剤結合層としては、硬化性シリコン接着剤を挙げることができる。

【0014】

硬化性接着剤類は、長期の耐久性を付与することができ、広範な温度、湿度、及び環境条件類に互って有用であり、並びに本発明の層状体を結合するのに効果的に使用できる。いくつかの実施形態では、硬化性接着剤は、光硬化性接着剤であってよく、UV 及び可視光硬化性接着剤類が挙げられる。

30

【0015】

結合層の硬化性メタクリル化ポリブタジエン接着剤実施形態に関して、例えばポリブタジエン（PBD）は、金属類、ガラス、プラスチック類、及び他の材料に対して弱い接着性を有する、非極性で、柔軟で、低弾性率のポリマーであることができる。ポリブタジエンは、一般に、ゴム及びプラスチック配合物類用のコーティング、プライマー、又は接着性増強添加物としては適さない可能性がある。しかしながら、数平均分子量が約 2,000 g / モルよりも高いポリブタジエンなどのポリマー類は、そのポリマー主鎖が、弾性及び多数の合成材料との適合性に加えて、より優れた耐化学薬品性及び耐湿性をも付与する一方で、それらの比較的高い数平均分子量が、より低い数平均分子量の他の材料よりも、硬化するときにより少ない収縮やより均一な特性をもたらすため、接着剤類及びコーティング類で使用するのに望ましいことがある。

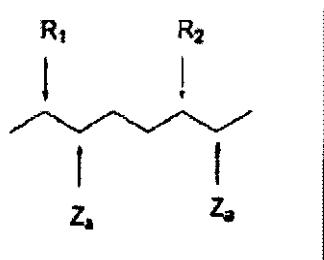
40

【0016】

本発明のいくつかの実施形態の未硬化のポリマー樹脂組成物類は、次の一般式を有するセグメントから構成されたポリマー鎖である：

【0017】

## 【化 1】



10

## 【0018】

- 前記式中、 $\diagup \diagdown \diagup \diagdown \diagup \diagdown \diagup \diagdown$ はポリマー主鎖部分であって、飽和又は不飽和であることができ、無水物、アミド基、エーテル基、エステル基、アリール基、及び環状基から成る群から選択される1つ以上の構成員を含有してよいポリマー主鎖部分を表し；

- 前記式中、矢印は、ペンダント基類がどの位置で主鎖に結合されているともよいことと、様々な量のペンダント基類が、ポリマー樹脂の各分子の前記部分にそれぞれ存在しているともよいことを示しており；

- 前記式中、Zは、組成物の架橋又は安定性を実質的に阻害しないヒドロカルビルであることができ、aは0又は1又は2であることができ；

20

- 前記式中、R1は、化学結合したカルボキシル部分とエステル部分との組み合わせを有する基（OがS、N又はPで置換することができるエステル等部分を包含する）であることができ；及び

- 前記式中、R2は、化学結合したカルボキシル部分の組み合わせを有する基であることができる。

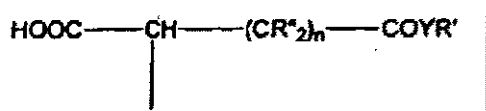
## 【0019】

R1の例としては：

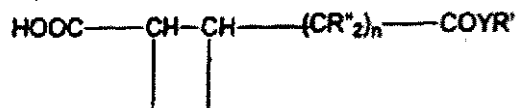
## 【0020】

## 【化 2】

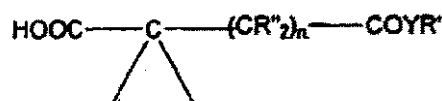
30



又は



又は



40

## 【0021】

が挙げられ、前記式中、R'は、アクリル化合物、メタクリル化合物、アリル化合物、又はビニルエーテル化合物からの不飽和含有部分であることができ；R''は、非求核置換基であることができ；Yは、-O、-N、-S、又は-Pであることができ；nは、0～25までの整数であることができる。例えば、nは、1～5までの整数であることができ

50

る。更に、例えば、 $R''$  はHであることができ、 $n$  は1であることができる。非求核置換基類としては、H、S、アルキル、アリール、アルコキシ、アミド、エステル、エーテル、*tert*-アミノ、及びカルボキシが挙げられるが、これらに限定されない。

【0022】

$R'$  は、アクリレート、メタクリレート、アリル、又はビニルエーテルなどの反応性不飽和、例えば、(メタ)アクリレート部分、更には例えば、アルキル(メタ)アクリルエステル部分(例えば、 $-OCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ )をも含有する。

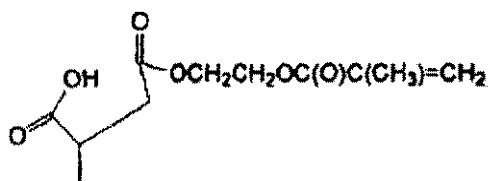
【0023】

$R_1$  基の一例は、次のものであることができる：

10

【0024】

【化3】



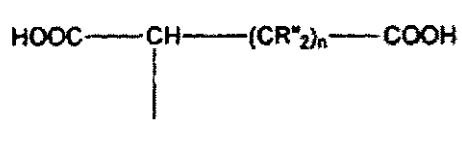
20

【0025】

例えば、 $R_2$  は：

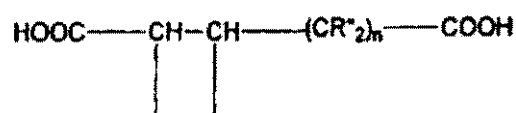
【0026】

【化4】

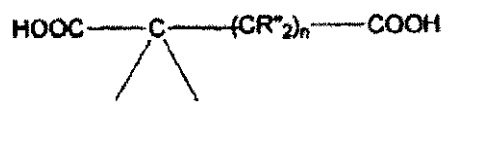


30

又は



又は



40

【0027】

であることができ、前記式中、 $R''$  は非求核置換基であることができ； $n$  は、0～25までの整数であることができる。例えば、 $n$  は、1～5までの整数であることができる。更に、例えば、 $R''$  はHであり、 $n$  は1であることができる。

【0028】

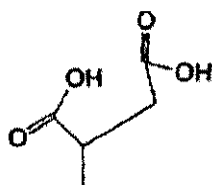
$R_2$  基の一例は、次のものであることができる：

【0029】

50



## 【化 5】



## 【 0 0 3 0 】

10

ポリマー主鎖は、例えば、ポリブタジエンを包含することができる。

## 【 0 0 3 1 】

化学結合したカルボキシル部分類の組み合わせを有する基とは、この基がカルボキシル部分を 2 個有することを表す。化学結合したカルボキシル部分とエステル部分との組み合わせは、カルボキシル部分とエステル部分とが共に同じ基に存在し得ることを表す。チオエステル部分、アミド部分、又は他のこのようなヘレト (hereto) 原子含有部分 (P - 含有部分を包含する) を、エステル部分の代わりに使用してもよい。

## 【 0 0 3 2 】

主鎖ポリマー鎖類の長さは、必要に応じて選択されてよい。例えば、組成物の数平均分子量は、接着特性に関して必要に応じて、硬化した樹脂の十分な可撓性と共に、硬化時の小さな収縮を確実にするのに十分に高くできるが、最適な相互作用のために基材表面の孔及び空洞を埋めるポリマー分子の能力を制限するほど高くはない。代表的な数平均分子量範囲は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 又はいずれかの他の分析法で決定するとき、約 1,000 ~ 300,000 g / モル、又は、例えば約 2,000 ~ 100,000 g / モルであることができる。

20

## 【 0 0 3 3 】

例えば、Z は、H、アルキル、組成物の架橋に寄与する二重結合を提供するビニル又はアルキルビニルであることができる。しかし、Z は、架橋を妨げるほど嵩の高い可能性はなく、組成物を不安定にせず、すなわち、架橋が自然発生的に生じるか又は所望よりも脆性の硬化した組成物をもたらすほど多くの二重結合を供給しないいかなる置換基であってもよい。利用可能な部位を調節することによって架橋密度を調節することは、当該技術分野には周知であるかもしれないが、Z は、当業者により、あらゆる望ましい特性の組成物のために最適化されてもよい。

30

## 【 0 0 3 4 】

例えば、組成物は、迅速な硬化をもたらすために、また硬化した生成物に強度や、耐溶媒性、耐化学薬品性、及び耐水性の点で架橋密度を追加するため、反応性不飽和を有するアクリレート基類を十分な濃度含有するが、自然発生的な架橋を促進するほど、又は所望よりも脆性である可能性のある硬化した組成物をもたらすほど高くなく、例えば、主鎖ポリマー鎖 1 本当たり約 2 ~ 約 20 個のアクリレート基又は不飽和部分が存在する。

## 【 0 0 3 5 】

40

本発明のいくつかの実施形態を製造する方法は、ジカルボン酸無水物及び / 又はペンダントカルボキシル基類を有するポリマー主鎖を、水、及び / 又は不安定な水素を含有する反応性置換基、例えば、-OH 基、-NH 基、又は -SH 基を有する 1 つ以上の不飽和化合物類又はリン化合物と反応させて、様々な強度の二級及び一級二塩基酸カルボキシル官能基及び不飽和ハーフエステルカルボキシル官能基を有する化合物を生成することを含んでいる。無水物が使用できる場合、例えば、それは、無水コハク酸であることができる。

## 【 0 0 3 6 】

一級カルボキシル官能基は、同じ酸分子の他の二級カルボキシル官能基よりも高い酸強度を有する二塩基酸のものであることができる。一級及び二級カルボキシル官能基はいずれも、無水ジカルボン酸と水との反応から得られる。様々な強度のハーフエステルカルボ

50

キシル官能基は、無水ジカルボン酸基と、不安定な水素を含有する反応性置換基を有する1つ以上の不飽和化合物類との反応から得られる。例えば、不安定な水素を含有する反応性置換基を有する不飽和化合物は、アクリレート又はメタクリレート、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレートであることができる。この組成物は、例えば、ポリブタジエンの無水マレイン化物と、アクリレート又はメタクリレート含有化合物、水、及び二塩基酸のハーフエステル、又は(メタ)アクリレート官能性を更に含有する環状無水物との反応によって作製することができる。所望の接着特性を組成物に付与するため組成物類中に存在するカルボキシル基の量及び種類を選択してもよい。

#### 【0037】

使用可能ないくつかのメタクリル化ポリブタジエン類としては、例えば、米国ペンシルバニア州エクストン(Exton)のサートマー・カンパニー(Sartomer Company)製のライカクリル(Ricacryl)3100及びライカクリル3500が挙げられる。あるいは、他のメタクリル化ポリブタジエンを使用することも可能である。これらには、修飾されてエステル化された液状ポリブタジエンジオール類から構成される、液状ポリブタジエン樹脂のジメタクリレート類が包含される。これらは、米国ペンシルバニア州エクストン(Exton)のサートマー社(Sartomer Company)製の商標名CN301、及びCN303、及びCN307として入手可能である。本発明の実施形態にメタクリル化ポリブタジエンを使用することに関わらず、メタクリル化ポリブタジエンは、鎖1本当たり約2~約20の数のメタクリレート基を包含することができる。

#### 【0038】

メタクリル化ポリブタジエンに加えて、結合層はまた、例えば、光反応開始剤類を包含することもできる。接着剤結合層は、光反応開始剤を、例えば、約0.5重量%~約5重量%の範囲の量で包含することができる。有用な光反応開始剤類には、多官能性(メタ)アクリレートをフリーラジカル的に光硬化するのに有用として既知のものが包含される。代表的な光反応開始剤類としては、ベンゾイン及びその誘導体類、例えば、 $\alpha$ -メチルベンゾイン； $\alpha$ -フェニルベンゾイン； $\alpha$ -アリルベンゾイン； $\alpha$ -ベンジルベンゾイン；ベンゾインエーテル類、例えば、ベンジルジメチルケタール(例えば、ニューヨーク州タリータウン(Tarrytown)のチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)製の「イルガキュア(IRGACURE)651」)、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル；アセトフェノン及びその誘導体類、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン(例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製の「ダロキュア(DAROCUR)1173」)及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製の「イルガキュア184」)；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリル)-1-プロパノン(例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製の「イルガキュア907」)；2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリル)フェニル]-1-ブタノン(例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製の「イルガキュア369」)が挙げられる。

#### 【0039】

その他の有用な光反応開始剤類としては、例えば、ピバロインエチルエーテル、アニソインエチルエーテル、アントラキノン類(例えば、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、1-メトキシアントラキノン、又はベンズアントラキノン)、ハロメチルトリアジン類、ベンゾフェノン及びその誘導体類、そのヨードニウム塩類、及びそのスルホニウム塩類、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタンなどのチタン錯体類(例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)製の「CGI 784DC」)；ハロメチル-ニトロベンゼン類(例えば、4-プロモメチルニトロベンゼン)、モノ-及びビス-アシルホスフィン類(例えば、「イルガキュア(IRGACURE)1700」、「イルガキュア1800」、「イルガキュア1850」、及び「ダロキュア(DAROCUR)4265」)が挙げ

られる。典型的に、開始剤は、約 0.1 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 2 重量% ~ 4 重量%の範囲の量で使用される。

#### 【0040】

メタクリル化ポリブタジエン及び光反応開始剤に加えて、結合層はまた、例えば、反応性希釈剤類も包含することができる。接着剤結合層は、例えば、反応性希釈剤を約 10 重量% ~ 約 70 重量%の範囲の量で包含することができる。反応性希釈剤類は、硬化した組成物の粘度及び/又は物理特性を調製するために使用することができる。好適な反応性希釈剤類の例としては、希釈剤類である単官能性及び多官能性(メタ)アクリレートモノマー類(例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート)、ビニルエーテル類(例えば、ブチルビニルエーテル)、ビニルエステル類(例えば、酢酸ビニル)、及びスチレンモノマー類(例えば、スチレン)が挙げられる。

10

#### 【0041】

あるいは、結合層の硬化性シリコーン接着剤の実施形態に関して、例えば、接着剤層は、縮合硬化性シリコーン接着剤、付加硬化性(又はヒドロシリル化硬化性)シリコーン接着剤、遊離基硬化シリコーン接着剤、又はカチオン硬化性シリコーン接着剤から選択される硬化性シリコーン接着剤を含んでいる。硬化性シリコーン接着剤類は、長期耐久性を付与することができる、広範な温度、湿度、及び環境条件に互って有用であり、並びに本発明の層状体を結合するのに効果的に使用できる。いくつかの実施形態では、硬化性シリコーン類は、光硬化性シリコーン類であってよく、UV及び可視光硬化性シリコーン類が挙げられる。いくつかの実施形態では、硬化性シリコーンは更に、強化剤、例えば、シリカ、石英、及び/又はMQ樹脂を含んでもよく、これは硬化したシリコーンを補強する。かかる強化剤は、硬化性シリコーン組成物の75重量%までの量で添加され得る。

20

#### 【0042】

硬化性シリコーンポリマー類に関する一般的な参考文献としては、カーク・オスマーの高分子化学工学百科事典(Kirk-Othmer Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、第2版、ワイリー・インターサイエンス出版(Wiley-Interscience Pub.)、1989年、第15巻、235~243頁;包括的な有機金属化学(Comprehensive Organometallic Chemistry)、ジェフリー・ウィルキンソン(Geoffrey Wilkinson)編、第2巻、第9.3章、F.O.スターク(F. O. Stark)、J.R.ファレンダー(J. R. Falender)、A.P.ライト(A. P. Wright)、329~330頁、ペルガモン出版(Pergamon Press):ニューヨーク、1982年;シリコーンと工業:実際の利用、使用上の説明、及び参考文献についての概論(Silicones and Industry: A Compendium for Practical Use, Instruction, and Reference)、A.トマネック(A. Tomanek)、カール・ハンサー(Carl Hanser):ヴァッチャー-ヘミー(Wacher-Chemie):ミュンヘン(Munich)、1993年;シロキサン・ポリマー類(Siloxane Polymers)、S.J.クラソン(S. J. Clarson)、プレントイス・ホール(Prentice Hall):エンゲルウッド・クリフス(Englewood Cliffs)、ニュージャージー、1993年;及びシリコーンの化学と技術(Chemistry and Technology of Silicones)、W.ノール(W. Noll)、フェルラーク・ヘミー(Verlag Chemie):ヴァインハイム(Weinheim)、1960年が挙げられる。

30

40

#### 【0043】

硬化性シリコーン接着剤は、エチレン性不飽和(例えば、アルケニルもしくは(メタ)アクリロイル)官能性シリコーンベースポリマーと、水素化物官能性架橋剤又は鎖延長剤(例えば、SiH)と、ヒドロシリル化触媒とを含む、付加硬化又はヒドロシリル化硬化シリコーン接着剤であることができる。シリコーンベースポリマーは、ポリマー端部(末端部)に存在及び/又はポリマー鎖に沿ってペンダントされていてよいエチレン性不飽和(例えば、ビニル、プロペニル、高級アルケニル、(メタ)アクリロイルなど)基類を有する。好ましくは、エチレン性不飽和基類は、ビニル基、又は高級アルケニル基である。強化剤は、例えば、シリカ、石英、及び/又はアルケニルもしくはSiH官能性基類を含

50

有するMQ樹脂などを包含することが望ましい場合がある。ヒドロシリル化触媒は、第V I I I族金属又は金属錯体又は担持金属触媒であってよいが、典型的には、例えばPt又はRhを含有する貴金属触媒である。

#### 【0044】

付加硬化したシリコーン類（例えば、ヒドロシリル化硬化シリコーン類）は、一般に、更に高品質であると考えられ、縮合硬化シリコーン類よりも更に寸法安定性である。縮合硬化したシリコーン類とは異なり、付加硬化したシリコーン類、例えばヒドロシリル化硬化シリコーン類は、潜在的に有害な副生成物を硬化中に生成しない。かかるシリコーン類は、ヒドロシリル化硬化した組成物が典型的には1) ポリエチレン性不飽和シリコーンポリマー又はオリゴマーと；2) 2つ以上のシラン（Si-H）結合を含有する「ヒドロシラン」構成成分と；3) ヒドロシリル化触媒、例えば、白金触媒とを含有している点で、縮合硬化したシリコーン類とは異なる。「ポリエチレン性不飽和」とは、複数個のエチレン性不飽和基類、例えば複数個のビニル基類及び（メタ）アクリロイル基類を有する化合物又は構成成分を意味する。エチレン性不飽和基類及びSi-H基類は、末端部にあって、ペンダントされていてもよい。いくつかの実施形態では、シリコーンは、Si-H結合類とビニル基類とを両方有し得る。

10

#### 【0045】

特に好ましい付加硬化したシリコーンは、(1) 複数個のエチレン性不飽和基を含有するオルガノポリシロキサンと、(2) 1分子当たり複数個のSi-H結合を含有するオルガノポリシロキサン（以下、「オルガノヒドロポリシロキサン」とを反応させることによって形成される。この反応は、(3) 白金含有触媒の存在によって典型的に促進される。

20

#### 【0046】

硬化性シリコーン組成物は、ポリエチレン性不飽和オルガノポリシロキサンと、オルガノヒドロポリシロキサンと、ヒドロシリル化触媒とを組み合わせること（例えば、互いに混合すること）によって調製することができる。一実施形態では、前記構成成分類は、使用前に好ましくは2つの部分にブレミックスされる。例えば、部分「B」は、オルガノヒドロポリシロキサンと、任意にビニル含有オルガノポリシロキサンとを含有してよいが、部分「A」は、ビニル含有オルガノポリシロキサンと触媒とを含有してよい。別の実施形態では、前記構成成分類は、1つの部分に提供されて、硬化反応を抑制する成分（例えば、触媒抑制剤）を更に含有する。

30

#### 【0047】

コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、又は白金の様々な錯体類を、ケイ素が結合した水素を含有する化合物と脂肪族不飽和を含有する化合物との間の熱活性化付加反応（ヒドロシリル化）を促進するための触媒として使用することが、無数の特許に教示されている。例えば、米国特許第4,288,345号（アシュビー（Ashby）ら）には、ヒドロシリル化反応用の触媒として、白金-シロキサン錯体が開示されている。追加の白金-シロキサン錯体類は、米国特許第3,715,334号、米国特許第3,775,452号、及び米国特許第3,814,730号（カールシュテット（Karstedt）ら）にヒドロシリル化反応用触媒として開示されている。米国特許第3,470,225号（ノア（Knorre）ら）には、ケイ素が結合した水素を含有する化合物を、少なくとも1つの非芳香族二重又は三重炭素-炭素結合を含有する有機化合物に、実験式 $PtX_2(RCOCR'COR'')_2$ の白金化合物（前記式中、Xはハロゲンであり、Rはアルキルであり、R'は水素又はアルキルであり、及びR''はアルキル又はアルコキシである）を用いて付加することによる有機ケイ素化合物類の製造法が開示されている。先の特許に開示されている触媒類は、それらの高い触媒活性を特徴とする。前記熱活性化付加反応を促進するための他の白金触媒類としては：式 $(PtCl_2C_3H_6)_2$ を有するプラチナシクロブタン錯体（米国特許第3,159,662号、アシュビー（Ashby））；第一白金塩とオレフィンとの錯体（米国特許第3,178,464号、パイアーポイント（Pierpoint））；塩化白金酸をアルコール、エーテル、アルデヒド、又はそれらの混合物と反応させることによって調製される白金含有錯体（米国特許第3,220,972号、ラモロー（Lamoreau

40

50

x) ) ; トリメチル白金ヨウ化物及びヘキサメチルジ白金から選択される白金化合物 ( 米国特許第 3 , 3 1 3 , 7 7 3 、 ラモロー ) ; ヒドロカルビル又はハロヒドロカルビルニトリル - 白金 ( I I ) ハロゲン化物錯体 ( 米国特許第 3 , 4 1 0 , 8 8 6 号、ジョイ ( Joy ) ) ; ヘキサメチル - ジピリジン - ジ白金ヨウ化物 ( 米国特許第 3 , 5 6 7 , 7 5 5 号、セイフリード ( Seyfried ) ら ) ; 塩化白金酸と炭素原子数 1 5 までのケトンとの反応によって得られる白金硬化触媒 ( 米国特許第 3 , 8 1 4 , 7 3 1 号、ニツチェ ( Nitzsche ) ら ) ; 一般式 ( R ' ) P t X <sub>2</sub> を有する白金化合物 ( 前記式中、 R ' は、 2 つの脂肪族炭素 - 炭素二重結合を有する環状炭化水素ラジカル又は置換環状炭化水素ラジカルであり、 及び X はハロゲン又はアルキルラジカルである ) ( 米国特許第 4 , 2 7 6 , 2 5 2 号、クライス ( Kreis ) ら ) ; 白金アルキン錯体類 ( 米国特許第 4 , 6 0 3 , 2 1 5 号、チャンドラ ( Chandra ) ら ) ; 白金アルケニルシクロヘキセン錯体類 ( 米国特許第 4 , 6 9 9 , 8 1 3 号、キャベザン ( Cavezzan ) ) ; 及び水素化ケイ素又は水素化シロキサンと白金 ( 0 ) 又は白金 ( I I ) 錯体との反応によってもたらされるコロイド状ヒドロシリル化触媒 ( 米国特許第 4 , 7 0 5 , 7 6 5 号、ルイス ( Lewis ) ) が挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【 0 0 4 8 】

これら白金錯体類及び多くの他のものが、ケイ素が結合した水素を含有する化合物類と脂肪族不飽和を含有する化合物との熱活性化付加反応の促進方法において触媒として有用であるが、これら化合物類の間での紫外線又は可視光活性化付加反応の促進方法が場合によっては好ましい場合がある。紫外線活性化ヒドロシリル化反応類を開始するのに使用できる白金錯体類、例えば、白金アゾ錯体類 ( 米国特許第 4 , 6 7 0 , 5 3 1 号、エクバーク ( Eckberg ) ) ; ( <sup>4</sup> - シクロオクタジエン ) ジアリアル白金錯体類 ( 米国特許第 4 , 5 3 0 , 8 7 9 号、ドラナク ( Drahnak ) ) ; 及び ( <sup>5</sup> - シクロペンタジエニル ) トリアルキル白金錯体類 ( 米国特許第 4 , 5 1 0 , 0 9 4 号、ドラナク ) が開示されている。紫外線で硬化し得る他の組成物類としては、米国特許第 4 , 6 4 0 , 9 3 9 号及び米国特許第 4 , 7 1 2 , 0 9 2 号並びに欧州特許出願第 0 2 3 8 0 3 3 号に記載されているものが挙げられる。米国特許第 4 , 9 1 6 , 1 6 9 号 ( ボードマン ( Boardman ) ら ) には、可視光で活性化されるヒドロシリル化反応類が記載されている。U . S . 6 , 3 7 6 , 5 6 9 ( オックスマン ( Oxman ) ら ) には、ケイ素が結合した水素を含有する化合物と脂肪族不飽和を含有する化合物との化学線活性化付加反応のための方法が記載されており、前記付加は、ヒドロシリル化と呼ばれ、改良点には、 ( <sup>5</sup> - シクロペンタジエニル ) トリ ( - 脂肪族 ) 白金錯体を白金ヒドロシリル化触媒として使用すること、及び化学線、すなわち、約 2 0 0 n m ~ 約 8 0 0 n m までの範囲の波長の光を吸収可能なフリーラジカル光反応開始剤を反応促進剤として使用することが含まれている。前記方法はまた、化学線を吸収する化合物や、化学線に曝露されたときにヒドロシリル化反応が開始するような、前記白金錯体又は白金錯体 / フリーラジカル光反応開始剤の組み合わせへエネルギーを移動できる化合物を、増感剤として使用することも可能である。前記方法は、低い数平均分子量の化合物類の合成と、高い数平均分子量の化合物類、すなわちポリマー類の硬化の両方に適用可能である。

#### 【 0 0 4 9 】

時には、組成物中に添加物類を包含して、ヒドロシリル化硬化性組成物の浴寿命又は作業時間を改善することも有用である。かかるヒドロシリル化抑制剤類は、当該技術分野では周知であり、アセチレン性アルコール、特定のポリオレフィン性シロキサン類、ピリジン、アクリロニトリル、有機ホスフィン類及び亜リン酸塩類、不飽和アミド類、並びにマレイン酸アルキル類などの化合物が挙げられる。例えば、アセチレン性アルコール化合物は、特定の白金触媒類を抑制して、低温で硬化が発生するのを防ぐ。加熱すると、組成物は硬化し始める。触媒抑制剤の量は、触媒の活性や組成物に望まれる貯蔵寿命に応じて、触媒量の約 1 0 倍以上まで変えることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

硬化性シリコーン接着剤は、少なくとも 1 つのフリーラジカル硬化シリコーン接着剤であることができ、これは、ポリマー鎖及び / 又は末端部からペンダントしている遊離基重

合性エチレン性不飽和基類、例えば、ビニル、アリル、(メタ)アクリロイルなどを有するポリシロキサンポリマー又はオリゴマーを含んでいる。フリーラジカル触媒は、接着剤を熱又は放射(例えば、UV又は光)硬化しようとする場合に、遊離基重合を開始するために包含されることが望ましい。任意に、少ない割合の遊離基重合性ビニルモノマーを包含することもできる。加えて、遊離基重合性架橋剤もまた包含されてよい。

#### 【0051】

エチレン性不飽和遊離基重合性シリコーン類、特にアクリレート基又はメタクリレート基などの末端及び/又はペンダントエチレン性不飽和基類を含有するアクリル化ポリシロキサンオリゴマー類及びポリマー類を包含するものは、様々な方法で、一般にはクロロ-、シラノール-、アミノアルキル-、エポキシアルキル-、ヒドロキシアルキル-、ビニル-、又は水素化ケイ素-官能性ポリシロキサン類と、対応する(メタ)アクリロイル官能性保護剤との反応を介して、調製することができる。これらの調製法は、A. F. ジャコバイン(A. F. Jacobine)及びS. T. ネイコス(S. T. Nakos)著、放射線硬化科学技術(Radiation Curing Science and Technology)(1992年)、プレナム(Plenum): ニューヨーク、200~214頁の「光重合性シリコーンモノマー類、オリゴマー類、及び樹脂類(Photopolymerizable Silicone Monomers, Oligomers, and Resins)」という題の章に概説されている。好ましいアクリル化ポリシロキサンオリゴマー類には、ゴールドシュミット(Goldschmidt)から表記TEGO RCで市販されている前記アクリル変性ポリジメチルシロキサン樹脂類、及び米国特許第5,091,483号(マズレック(Mazurek)ら)に記載されている前記アクリルアミド末端の単官能性及び二官能性ポリシロキサン類が包含される。

10

20

#### 【0052】

硬化性シリコーン接着剤は、少なくとも1つの縮合-硬化シリコーン接着剤であることができる。縮合硬化性シリコーン類は、通常、例えば、水分の存在下で反応して硬化した(すなわち架橋)材料を形成するヒドロキシシラン(すなわちシラノール)官能基、アルコキシシラン官能基、又はアシロキシシラン官能基などのペンダント基又は末端基を含んでいる。アルコキシシラン又はアシロキシシラン官能性を含む縮合硬化性組成物類は、典型的には2つの反応で硬化する。一つ目の反応では、アルコキシシラン基又はアシロキシシラン基が水分及び触媒の存在下で加水分解して、シラノール基類を有する化合物を形成する。2つ目の反応では、シラノール基類は、触媒の存在下で他のシラノール基、アルコキシシラン基、又はアシロキシシラン基と縮合して、-Si-O-Si-結合を形成する。これら2つの反応は、シラノール官能性化合物の発生と本質的に同時に生じる。これら2つの反応に通常使用される触媒類としては、ブレンステッド酸とルイス酸が挙げられ、高分子科学工学百科事典(the Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、第2版、第15巻、252頁(1989年)に記載されている。単一材料が両方の反応を触媒作用する場合もある。

30

#### 【0053】

プロセス及び貯蔵の問題を有さずに無難な硬化速度を有する縮合硬化性組成物類を提供するために様々な手法が用いられてきた。例えば、米国特許第2,843,555号には、二部分系が記載されており、一方の部分には官能性ポリマーが含まれており、もう一方の部分には触媒が含まれており、これら2つの部分を使用直前に混合する。米国特許第5,286,815号には、水分硬化反応を開始する酸化合物を遊離させるために十分に加熱するまで不活性なアンモニウム塩触媒が開示されている。あるいは、縮合硬化剤は、触媒と架橋剤の両方の役割をする多官能性架橋剤(例えばアミノシラン)であることができる。

40

#### 【0054】

参照として本明細書に組み込まれるU. S. 6,204,350号(リユー(Liu)ら)にも記載されており、反応性シラン感応性基類を有する分子を含む1つ以上の化合物類と酸発生物質とを有し、必要に応じて硬化する(cure-on-demand)水分硬化性組成物類が、その中に教示されている。酸発生物質は、熱、紫外線、可視光、電子線照射、又はマイ

50

クロ波照射に曝露すると酸を放出して、架橋反応を開始し促進する。

【0055】

硬化性シリコーン接着剤は、少なくとも1つのカチオン硬化性シリコーン接着剤であることができる。カチオン硬化性シリコーン類は、通常、カチオン触媒の存在下で反応して硬化（すなわち、架橋）材料を形成するペンダント基又は末端基、例えば、エポキシ官能基、アルケニルエーテル官能基、オキセタンジオキソラン官能基、及び/又は炭酸塩官能基を含む。必要に応じて、カチオン硬化性シリコーンは、硬化したシリコーン（結合層）の強度を改善するため更にMQ樹脂を含んでもよい。

【0056】

エポキシシリコーン類は、当該技術分野に既知の多くの方法、例えば、水素化物官能性シリコーン類と脂肪族不飽和エポキシ化合物類との塩化白金酸で触媒作用した付加反応、又は、例えば、E. P. プリュードマン (E. P. Plueddemann) 及び G. ファンガー (G. Fanger)、米国化学会誌 81、2632~35 (1959年) に記載されているような、ビニルなどの不飽和シロキサン類のエポキシ化及びグリニャール型反応によって調製され得る。簡便な方法は、不飽和脂肪族エポキシ化合物類と水素化物官能性シリコーンオリゴマー類とのヒドロシロキサン付加反応である。この方法を使用する場合、ケイ素に結合した少量の水素が存在し得るとしても、SiH部位の本質的に完全な反応が達成されることが好ましい。低い数平均分子量の化合物類、例えば、環状シロキサン類は、最終的な硬化コーティング中のそれらの存在が接着剤の接着特性に悪影響を及ぼす（接着性の低下又は強化をもたらす）可能性があるため、最良の結果のため、エポキシシリコーンには、本質的に含まないことも好ましい。

【0057】

U. S. 5,409,773号 (ケッセル (Kessel) ら) には、シロキサン単位の総数の約5~50%の合計数で脂環式及び非脂環式エポキシ基を有する1つ以上のエポキシシリコーン類が記載されており、脂環式エポキシ基の総数と非脂環式エポキシ基の総数との比は約1:10~2:1であり、エポキシポリシロキサン (類) は、触媒作用的に有効量のカチオン性エポキシ硬化触媒の存在下で硬化される。

【0058】

「両官能性モノマー類のカチオン性光重合 (Cationic Photopolymerization of Ambifunctional Monomers)」という題の論文 (J. V. クリベロ (J. V. Crivello) ら、マクロモレキュラー討論会記録 (Macromolecular Symposia)、95、79~89年、(1995年) には、「両官能性」モノマー類 (すなわち、同じ分子内に2つの化学的に異なる反応性官能基を有するモノマー類) のカチオン性触媒を用いた光重合が記載されている。一例では、エポキシシクロヘキシル反応性官能基とトリメトキシシリル反応性官能基の両方を有する両官能性モノマーを調製し、その後、カチオン性トリアリールスルホニウム触媒の存在下でUV照射する。

【0059】

硬化したシリコーンは、カチオン硬化性シリコーンと、触媒と、場合によりエポキシ末端シランとを溶媒中で混合し、その溶液を基材にコーティングして、触媒の有効性と基材の感熱性に応じて好適な硬化温度に加熱することによって都合よく生成される。あるいは、カチオン硬化性シリコーンは、光酸発生剤を用いて硬化してもよく、前記光酸発生剤は、UV又は可視光へ曝露すると、加熱しなくてもブレンステッド酸又はルイス酸のうち1つ以上の分子を発生する。エポキシポリシロキサン類の混合物又はエポキシシラン類の混合物を使用してもよい。

【0060】

カチオン硬化性シリコーンの硬化は、化学線及び/又は熱によって活性化される従来のカチオン性エポキシ硬化触媒と混合することによって達成することができる。化学線によって活性化される触媒類が好ましい。好適な光反応開始剤類の例は、錯体ハロゲン酸のオニウム塩、特に  $\text{SbF}_6$  アニオン、 $\text{SbF}_5\text{OH}$  アニオン、 $\text{PF}_6$  アニオン、 $\text{BF}_4$  アニオン、又は  $\text{AsF}_6$  アニオンを有するポリ芳香族ヨードニウム錯体塩及びスルホニウム錯

10

20

30

40

50

体塩であって、米国特許第4,101,513号に開示されている通りであり、これを参照として本明細書に組み込む。好ましい光反応開始剤類はヨードニウム塩及びスルホニウム塩であり、最も好ましいのは $\text{SbF}_6$ アニオンを有するものである。また、有用な光反応開始剤類は、米国特許第5,089,536号に開示されている有機金属錯体塩、及び米国特許第4,677,137号に記載されているカチオン重合性化合物類の化学線活性化された重合用の担持光反応開始剤類であり、これら特許はいずれも参照として本明細書に組み込まれる。使用されてもよい好適な熱活性化カチオン性触媒類としては、米国特許第4,313,988号に記載されている熱活性化スルホン酸触媒及びスルホニル触媒が挙げられ、前記特許も参照として本明細書に組み込まれる。

#### 【0061】

シリコンウエファーなどの研磨すべき基材は、一般に、一方の面に回路パターンなどの隆起を有している。研磨すべき基材の隆起に充填して結合層の厚さを均一にするための結合層に関し、結合層に使用される接着剤は、好ましくはコーティング中及び層化中は液状であり、好ましくはコーティング及び層化操作温度（例えば、25℃）での粘度は10 Pa·s（10,000センチポアズ（cps））未満である。この液状接着剤は、好ましくは、当該技術分野において既知の様々な方法の中でも、スピンコーティング法によってコーティングされる。かかる接着剤のように、UV-硬化性又は可視光硬化性の接着剤は、特に好ましい。というのも、結合層の厚さを均一にすることができ、そして更には加工速度が高いためである。

#### 【0062】

結合層の厚さは、研磨すべき基材を研磨するのに必要な厚さ均一性と、支持体を層状体から取り除いた後で結合層をウエファーから剥離するのに必要な引き裂き強さとを確実にすることができ、並びに基材表面上の隆起を十分に吸収することができれば、特に限定されない。結合層の厚さは、典型的に、約10～約150 μm、好ましくは約25～約100 μmである。必要に応じて、基材は、層状体を組み立てる前に、結合層と隣接する面（回路面）から部分的に切り取られてよい。

#### 【0063】

基材は、例えば、従来法では薄くするのが困難な脆性材料であってよい。その例としては、シリコン及びガリウムヒ素などの半導体ウエファー類、水晶ウエファー、サファイア、並びにガラスが挙げられる。

#### 【0064】

光透過性支持体は、本発明で使用されるレーザービームなどの放射エネルギーを透過できる材料であり、この材料は、研磨体を平坦な状態に維持し、研磨中及び搬送中にそれを破損させないため必要である。支持体の光透過率は、それが、実用的な強度レベルの放射エネルギーが光熱変換層へ透過するのを妨げずに、光熱変換層の分解を可能にするのであれば、限定されない。ただし、透過率は、好ましくは、例えば、50%以上である。また、研磨体が研磨中に反るのを防ぐために、光透過性支持体は、好ましくは十分に高い剛性を有しており、支持体の曲げ剛性は、好ましくは $2 \times 10^{-3}$ （Pa·m<sup>3</sup>）以上、更に好ましくは $3 \times 10^{-2}$ （Pa·m<sup>3</sup>）以上である。有用な支持体類の例としては、ガラス板類及びアクリル板類が挙げられる。更に、光熱変換層などの隣接層に対する接着強度を増強するために、支持体を、必要に応じて、シランカップリング剤などで表面処理してもよい。UV-硬化性光熱変換層又は結合層を利用する場合、支持体は、好ましくは紫外線を透過する。

#### 【0065】

支持体は時には、光熱変換層が照射されたとき、又は研磨中に摩擦熱に起因して高温が生じるときに、光熱変換層内で発生した熱に曝される。更に、支持体上に金属フィルムを形成する目的で、蒸着又はメッキなどの方法を追加的に適用してから、研磨処理した基材を支持体から分離してもよい。加えて、ドライエッチング法を実施して、基材に導通孔を形成してもよい。特に、シリコンウエファーの場合、支持体を時折、高温プロセスに付して酸化物フィルムを形成する。それ故に、耐熱性、耐化学薬品性、及び低い膨張係数を有

10

20

30

40

50



する支持体が選択される。これらの特性を有する支持体材料の例としては、パイレックス（Pyrex；登録商標）及びテンパックス（Tenpax）（商標）として入手可能なホウケイ酸塩ガラス、並びにホウ化 - アルミノケイ酸アルカリ土類塩ガラス、例えば、コーニング（Corning）（商標）# 1 7 3 7 及び # 7 0 5 9 が挙げられる。

#### 【 0 0 6 6 】

基材を研磨した後で所望の厚さ均一性を得るために、支持体の厚さは好ましくは均一である。例えば、シリコンウエファァーを  $50\text{ }\mu\text{m}$  以下まで研磨して  $\pm 10\%$  以下の均一性を達成するために、支持体の厚さのばらつきを  $\pm 2\text{ }\mu\text{m}$  以下まで低減しなければならない。支持体を繰り返し使用する場合、支持体はまた、好ましくは引掻抵抗をも有する。支持体を繰り返し使用する場合、放射エネルギーの波長及び支持体は、放射エネルギーによる支持体への損傷を抑制するように選択され得る。例えば、パイレックス（Pyrex；登録商標）ガラスを支持体として使用して、三次高調波発生 YAG レーザ（ $355\text{ nm}$ ）を用いる場合、支持体と基材との分離は実施可能であるが、かかる支持体は、このレーザの波長では低い透過率を示して放射エネルギーを吸収し、その結果、支持体は熱損傷を受けて、場合によっては再使用することができない。

#### 【 0 0 6 7 】

光熱変換層は、光吸収剤と熱分解性樹脂を含有する。光熱変換層にレーザビームなどの形態で加えられる放射エネルギーは、光吸収剤で吸収され、熱エネルギーに変換される。発生した熱エネルギーは、光熱変換層の温度を急激に上昇させ、この温度が、光熱変換層中の熱分解性樹脂（有機構成成分）の熱分解温度に達し、その結果、樹脂の熱分解が生じる。熱分解によって生じるガスが、光熱変換層に空隙層（例えば、エアスペース）を形成し、光熱変換層を 2 つの部分に分け、それによって、支持体と基材が分離すると考えられる。

#### 【 0 0 6 8 】

光吸収剤は、使用される波長での放射エネルギーを吸収する。放射エネルギーは、通常、 $300\sim 11,000$  ナノメートル（ $\text{nm}$ ）、好ましくは  $300\sim 2,000\text{ nm}$  の波長を有するレーザビームであり、これらの具体例としては、 $1,064\text{ nm}$  の波長で発光する YAG レーザ、波長  $532\text{ nm}$  で発光する二次高調波発生 YAG レーザ、及び波長  $780\sim 1,300\text{ nm}$  で発光する半導体レーザが挙げられる。光吸収剤はレーザビームの波長に応じて変化するが、使用できる光吸収剤の例としては、カーボンブラック、グラファイト粉末、微小粒子金属粉末類、例えば鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、亜鉛、及びテルル、金属酸化物粉末類、例えば黒色酸化チタン、並びに染料類及び顔料類、例えば、芳香族ジアミノ系金属錯体、脂肪族ジアミン系金属錯体、芳香族ジチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、スクアリリウム系化合物、シアニン系染料、メチン系染料、ナフトキノ系染料、及びアントラキオン系染料が挙げられる。光吸収剤は、蒸着金属フィルムを包含するフィルムの形態であってよい。これら光吸収剤類の中でも、カーボンブラックは特に有用である。というのも、カーボンブラックは、照射後に基材を支持体から分離するのに必要な力を著しく軽減して、分離を促進するためである。

#### 【 0 0 6 9 】

光熱変換層中の光吸収剤の濃度は、光吸収剤の種類、粒子状態（構造）、及び分散度に応じて変化するが、この濃度は、粒径が約  $5\sim 500\text{ nm}$  の一般的なカーボンブラックの場合、通常  $5\sim 70$  体積％である。濃度が 5 体積％未満であると、光熱変換層の熱発生が、熱分解性樹脂の分解には不十分な場合があるのに対し、それが 70 体積％を超えると、光熱変換層の被膜形成特性が劣化して、他の層との接着性を容易に低下させる場合がある。結合層として使用した接着剤が UV 硬化性接着剤である場合、カーボンブラックの量が多過ぎると、接着剤を硬化するための紫外線の透過率が低下する。そのため、UV 硬化性接着剤を結合層として使用する場合、カーボンブラックの量は 60 体積％以下でなければならない。照射後に支持体を除去するときの力を軽減し、そしてそれによって研磨中の光熱変換層の磨耗（例えば、洗浄水中での研磨による磨耗）を防ぐために、カーボンブラッ

クは、好ましくは20～60体積%、更に好ましくは35～55体積%の量で光熱変換層中に含有される。

#### 【0070】

使用可能な熱分解性樹脂の例としては、ゼラチン、セルロース、セルロースエステル（例えば、酢酸セルロース、ニトロセルロース）、ポリフェノール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリオルトエステル、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、塩化ビニリデンとアクリロニトリルとのコポリマー、ポリ（メタ）アクリレート、ポリ塩化ビニル、シリコーン樹脂、及びポリウレタン単位を含むブロックコポリマーが挙げられる。これらの樹脂類は、別々に又はこれらのうち2つ以上を組み合わせる使用することができる。前記樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、熱分解性樹脂の熱分解の結果としての空隙層の形成に起因して光熱変換層が一旦分離すると、光熱変換層が再付着しないように、好ましくは室温（20℃）以上であり、更に好ましくは $T_g$ は、再付着を防ぐには、100℃以上である。光透過性支持体がガラスである場合、ガラスと光熱変換層との間の接着力を増強するために、ガラス表面でシラノール基と水素結合し得る極性基（例えば、 $-COOH$ 、 $-OH$ ）を分子内に有する熱分解性樹脂を使用することができる。更に、化学エッチングなどの化学溶液処理を要する用途では、耐化学薬品性を光熱変換層へ付与するために、熱処理時に自己架橋可能な官能基を分子内に有する熱分解性樹脂、紫外線もしくは可視光で架橋可能な熱分解性樹脂、又はそれらの前駆体（例えば、モノマー類及び/又はオリゴマー類の混合物）を使用してもよい。図1（e）に示すような接着性光熱変換層として光熱変換層を形成するために、熱分解性樹脂に使用され得るような、ポリ（メタ）アクリレートなどから形成された接着剤ポリマーを用いてもよい。

10

20

#### 【0071】

光熱変換層は、必要に応じて、透明な充填剤を含有してよい。透明な充填剤は、熱分解性樹脂の熱分解の結果としての空隙層の形成に起因して光熱変換層が一旦分離すると、光熱変換層が再付着しないように作用する。そのため、基材の研磨後やそれに続く照射の後で基材と支持体とを分離するのに必要な力を更に低下することができる。更に、再付着を防ぐことができることから、熱分解性樹脂の選択における許容度も広がる。透明な充填剤の例としては、シリカ、タルク、及び硫酸バリウムが挙げられる。透明な充填剤の利用は、UV又は可視光硬化性接着剤を結合層として使用する場合に特に有利である。透明な充填剤類の利用に関する更なる情報は、参照として本明細書に組み込まれる譲受人の公開された出願U.S. 2005/0233547（ノダ（Noda）ら）及びPCT国際公開特許WO 2005/057651を参照することができる。

30

#### 【0072】

光熱変換層は、必要に応じて、別の添加物類を含有してよい。例えば、熱分解性樹脂をモノマー又はオリゴマーの形態でコーティングした後で前記樹脂を重合又は硬化することによって層を形成する場合、この層は光重合開始剤を含有してよい。また、ガラスと光熱変換層との間の接着力を高めるためのカップリング剤の添加（全体混合法、すなわち、カップリング剤を前-表面処理剤としてよりむしろ配合物中で添加物として使用すること）、及び耐化学薬品性を改善するための架橋剤の添加は、それぞれの目的のために有効である。更に、光熱変換層を分解することによって分離を促進するために、低温ガス発生剤を含有していてもよい。使用可能な低温ガス発生剤の代表例としては、発泡剤及び昇華剤が挙げられる。発泡剤の例としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸亜鉛、アゾジカーボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、及びp,p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）が挙げられる。昇華剤の例としては、2-ジアゾ-5,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジオン、カンファー、ナフタレン、ボルネオール、ブチルアミド、バレルアミド、4-tert-ブチルフェノール、フラン-2-カルボン酸、無水コハク酸、1-アダマンタノール、及び2-アダマンタノンが挙げられる。

40

50

## 【0073】

光熱変換層は、例えばカーボンブラックなどの光吸収剤と、熱分解性樹脂と、溶媒とを混合して前駆体コーティング溶液を調製し、この溶液を支持体にコーティングし、それを乾燥させることによって形成することができる。また、光熱変換層は、光吸収剤と、熱分解性樹脂用の前駆体材料としてのモノマー又はオリゴマーと、任意に光重合開始剤などの添加物類と、必要に応じて溶媒とを混合して、熱分解性樹脂溶液の代わりに前駆体コーティング溶液を調製し、この溶液を支持体にコーティングして乾燥し、それを重合/硬化することによって、形成することも可能である。コーティングのために、硬質支持体上にコーティングするのに好適な一般的なコーティング法、例えば、スピンコーティング、ダイコーティング、及びロールコーティングを使用することができる。

10

## 【0074】

一般に、光熱変換層の厚さは、それが支持体と基材との分離を可能にする限り制限されないが、それは通常、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である。厚さが $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合、十分な光吸収に必要とされる光吸収剤の濃度が高くなり、このことが被膜形成特性を悪化させて、その結果、隣接層との接着性が低下する場合がある。他方で、光熱変換層の厚さは $5\mu\text{m}$ 以上であるが、光熱変換層の熱分解による分離を可能にするのに必要な光吸収剤の濃度が一定に保たれていると、光熱変換層（又はその前駆体）の光透過率は低下する。その結果、光硬化性（例えば紫外線（UV）硬化性）光熱変換層と結合層とを使用する場合、硬化プロセスは、十分な硬化した生成物を生成することができない程度まで抑制される場合がある。それ故に、光熱変換層が、例えば、紫外線硬化性である場合、照射後に基材を支持体から分離するのに必要な力を最小限にし、研磨中の光熱変換層の磨耗を防ぐために、光熱変換層の厚さは、好ましくは約 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ である。

20

## 【0075】

本発明の層状体の研磨すべき基材は、その上に回路が形成されたウエファーであることができるため、ウエファー回路は、光透過性支持体と光熱変換層と結合層とを介してウエファーに到達する放射エネルギー、例えばレーザビームによって損傷を受ける場合がある。かかる回路の損傷を避けるために、放射エネルギーの波長での光を吸収し得る光吸収性染料、又はその光を反射し得る光反射性顔料が、層状体を構成する層のいずれかに含有されていてもよく、又は光熱変換層とウエファーとの間に別個に提供される層に含有されていてもよい。光吸収性染料類の例としては、用いられるレーザビームの波長付近に吸収ピークを有する染料類（例えば、フタロシアニン系染料類及びシアニン系染料類）が挙げられる。光反射性顔料類の例としては、酸化チタンなどの無機白色顔料類が挙げられる。

30

## 【0076】

本発明の層状体は、研磨すべき基材、研磨すべき基材と接触している結合層、光熱変換層、及び光透過性支持体以外の、追加の層を含んでもよい。追加の層の例としては、結合層3と光熱変換層4との間の第1中間層（図示せず）、及び/又は光熱変換層4と支持体5との間に供給される第2中間層（図示せず）が挙げられる。第2中間層は、好ましくは結合層3を介して支持体5と結合している。

## 【0077】

第1中間層が供給される場合、層状体1は、照射後に光熱変換層4で分離されて、第1中間層/結合層3/基材2の層状体が得られる。従って、第1中間層は、結合層3を基材2から分離している間は裏材として作用して、これら2つの容易な分離を可能にする。第1中間層は、好ましくは多層光学フィルムである。また、第1中間層は、好ましくは、分離を可能にするために使用される放射エネルギー、例えばYAGレーザ（近赤外波長光）を選択的に反射するフィルムである。このフィルムは、第1中間層が放射エネルギーを透過しないが反射する場合、その放射エネルギーを、回路が存在するウエファー表面に到達するのを防ぎ、このことが回路への損傷の可能性を排除するため好ましい。

40

## 【0078】

光硬化性接着剤を結合層3として用いる場合、紫外線などの硬化光に対する透過性が十

50

分に高いフィルムが好ましい。従って、多層光学フィルムは、好ましくは、紫外線を透過して近赤外光を選択的に反射する。紫外線を透過して近赤外光を反射する、好ましい多層光学フィルムは、3 M (商標) 太陽光反射フィルム (Solar Reflecting Film) (ミネソタ州セント・ポール (St. Paul) の 3 M 社 (3M Company)) として入手可能である。第 1 中間層は、結合層 3 を基材 2 から剥離によって取り除くための基材として機能し、それ故に、好ましくは厚さが  $20\text{ }\mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、及び破壊強度が  $20\text{ MPa}$  以上、より好ましくは  $30\text{ MPa}$  以上、更により好ましくは  $50\text{ MPa}$  以上である。

#### 【0079】

上述の第 2 中間層が供給される場合、層状体 1 に照射した後で、第 2 中間層 / 結合層 3 / 光透過性支持体 5 の層状体が得られる。そのため、第 2 中間層は、結合層 3 と支持体 5 を分離する間に裏材として作用し、これら 2 つを容易に分離させることができる。このように、第 2 中間層を供給することにより、光熱変換層 4 又は結合層 3 (硬化性接着剤) が光透過性支持体 5 上に残存するのを防ぎ、支持体 5 を容易に再利用することができる。結合層 3 を支持体 5 から、レーザ照射後に破らずにそれらを引き剥がすことによって除去することを可能にするために、第 2 中間層の厚さは、好ましくは  $20\text{ }\mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、破壊強度は  $20\text{ MPa}$  以上、より好ましくは  $30\text{ MPa}$  以上、更により好ましくは  $50\text{ MPa}$  以上である。場合により、第 2 中間層の樹脂は、例えば、第 2 中間層を光硬化性オリゴマー及びモノマーの混合物としてコーティングして UV で硬化する場合 (例えば、光熱変換層をフィルム基材上にコーティングし、第 2 中間層を光熱変換層上にコーティングしそれを硬化し、そして結合層を第 2 中間層上にコーティングすることによってシートが製造される場合)、光熱変換層 4 に浸透する。このような場合、レーザ照射によって形成された空間で分離された表面が再付着するのを防ぐために、樹脂の Tg は (光硬化性樹脂の場合は、硬化した樹脂の Tg) は  $40$  以上であってよい。

#### 【0080】

層状体の製造では、望ましくない異物、例えば空気が層間に入るのを防ぐことが重要である。例えば、空気が層間に入り込むと、層状体の厚さの均一性が阻止され、研磨すべき基材を薄型基材まで研磨することができない。図 1 に示す層状体を製造する場合、例えば、次の方法が考えられる。まず、光熱変換層の前駆体コーティング溶液を支持体上に、当該技術分野で既知の方法のうちいずれか 1 つによってコーティングし、乾燥して、紫外線などを照射することによって硬化する。その後、硬化性接着剤を、硬化した光熱変換層の表面及び基材の研磨していない側の表面のいずれか一方又は両方にコーティングする。光熱変換層と基材を、硬化性接着剤を介して付着し、その後、例えば紫外線を支持体側から照射することによって硬化し結合層を形成することにより、層状体を形成することができる。かかる層状体の形成は、好ましくは、層間に空気を入り込ませないように真空下で行われる。これは、例えば、未審査請求の日本特許公報 (公開) 番号  $11-283279$  に記載されているような真空接着装置を改良することによって達成することができる。

#### 【0081】

層状体は、好ましくは、基材の研磨中に用いられる水の浸入がなく、基材を落とさない程度の層間接着強度を有し、及び光熱変換層が、研磨処理した基材の粉塵を含有する水流 (スラリー) によって磨耗されない程度の磨耗耐性を有するように、設計される。

#### 【0082】

薄型基材は、上述のようにして形成される層状体を調製することと、基材を所望の厚さまで研磨することと、放射エネルギーを光熱変換層に光透過性支持体を介して適用して光熱変換層を分解し、それによって研磨処理した基材を光透過性支持体から分離することと、結合層を基材から剥離することを含む方法によって製造することができる。

#### 【0083】

一態様において、本発明の方法を、図を参照して以下に説明する。以下では、レーザビームを放射エネルギー源として使用し、及びシリコンウエファーを研磨すべき基材として使用するが、本発明はこれらに限定されない。

## 【 0 0 8 4 】

図 2 は、本発明の一実施形態の層状体の製造に適した真空接着装置の断面図を示している。真空接着装置 20 は、真空チャンバー 21 と、真空チャンバー 21 内に設けられた支持部 22 であって、その上には研磨すべき基材 2（シリコンウエファー）又は支持体 5 のいずれか一方が配置されているものと、真空チャンバー 21 内に設けられ、支持部 22 の上部で垂直方向に移動可能な保持 / 開放手段 23 であって、支持体 5 又はシリコンウエファー 2 の残りの方を保持するものと、を備えている。真空チャンバー 21 は、パイプ 24 を介して減圧装置 25 に接続されており、これによって真空チャンバー 21 内の圧力を下げることができる。保持 / 開放手段 23 は、垂直方向で上下に移動可能なシャフト 26 と、シャフト 26 の遠位端に設けられた接触表面部分 27 と、接触表面部分 27 の周辺部に設けられた板パネ 28 と、それぞれの板パネ 28 から延びている保持用の爪 29 とを有する。図 2（a）に示すように、板パネが真空チャンバー 21 の上面と接触すると、板パネが圧縮され保持用の爪 29 が垂直方向に向けられ、支持体 5 又はウエファー 2 を周辺端部で保持する。他方、図 2（b）に示すように、シャフト 26 が押し下げられ、支持体 5 又はウエファー 2 が支持部に配置されたウエファー 2 又は支持体 5 それぞれと極接近すると、保持用の爪 29 が、板パネ 28 と一緒に開放され、支持体 5 とウエファー 2 を重ね合わせる。

10

## 【 0 0 8 5 】

この真空接着装置 20 を用いると、層状体を次のようにして製造することができる。最初に、上述のように、光熱変換層が支持体 5 の上に供給される。別個に、層化すべきウエファーを準備する。ウエファー 2 と支持体 5 の光熱変換層とのいずれか一方又は両方に、結合層を形成するための接着剤を適用する。こうして調製された支持体 5 及びウエファー 2 を、図 2（a）に示すような真空接着装置 20 の真空チャンバー 21 内に配置し、減圧装置によって圧力を下げ、シャフト 26 を、図 2（b）に示すようにして層又は層状体ウエファー（layered body the wafer）まで押し下げ、大気に触れさせた後、必要に応じて接着剤を硬化することで、層状体を得られる。

20

## 【 0 0 8 6 】

図 3 は、本発明のある実施形態で有用な研磨装置の部分断面図を示す。研磨装置 30 は、台座 31 と、スピンドル 32 の底端部に回転可能なように据え付けられた砥石車 33 とを備える。吸気口 34 が台座 31 の下に設けられており、この吸気口 34 は減圧装置（図示せず）に繋がっており、それによって研磨すべき材料を吸い込んで、研磨装置 30 の台座 31 上に固定する。図 1 に示すような本発明の層状体 1 が調製されて、研磨すべき材料として利用される。層状体 1 の支持体側を、研磨装置 30 の台座 31 上に据え付けて、減圧装置を用いた吸引によって固定する。その後、流動体流（例えば、ウエファーの研磨に有用であることが知られている、水又はいずれかの溶液）を供給すると同時に、砥石車 33 を回転させながら層状体 1 と接触させ、それによって研磨を行う。研磨は、150  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは 50  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 25  $\mu\text{m}$  以下の薄いレベルまで行うことができる。

30

## 【 0 0 8 7 】

所望のレベルまで研磨した後、層状体 1 を取り外して後続の工程へ搬送し、ウエファーと支持体とをレーザビームの照射によって分離することと、結合層をウエファーから剥離することとを行う。図 4 は、支持体を分離する工程及び結合層を剥離する工程の図を示している。先ず、最後のダイシング加工工程を考慮して、ダイ結合テープ 41 を、必要に応じて、層状体 1 のウエファー側の研磨表面に配置する（図 4（a））か又はダイ結合テープ 41 を配置せず（図 4（a'））、その後、ダイシング加工テープ 42 及びダイシングフレーム 43 を配置する（図 4（b））。その後、レーザビーム 44 を、層状体 1 の支持体側から照射する（図 4（c））。レーザビーム照射後に、支持体 5 を持ち上げて、支持体 5 をウエファー 2 から分離する（図 4（d））。最後に、結合層 3 を、剥離によって分離して、薄型シリコンウエファー 2 を得る（図 4（e））。

40

## 【 0 0 8 8 】

50

通常、シリコンウエファーなどの半導体ウエファーは、端部が衝撃によって損傷しないように、ベベリングと呼ばれる面取りに付される。すなわち、シリコンウエファーの端部の角は丸くされる。液状接着剤を結合層として使用して、スピンコーティングによってコーティングする場合、結合層が端部まで広がって、接着剤が研磨表面の端部に露出する。その結果、ダイシング加工テープを配置する際に、研磨処理したウエファーのみならず露出した接着剤もダイシング加工テープの感圧接着剤と接触する。使用するダイシング加工テープの接着が強いと、結合層が分離し難い場合がある。このような場合、露出した接着剤の一部を予め除去してから、ダイシング加工テープとダイシングフレームを配置することが好ましい。端部に露出した接着剤を除去するために、接着剤が十分に吸収できる放射エネルギー又はCO<sub>2</sub>レーザ（波長10.6μm）を用いることができる。

10

#### 【0089】

図5は、本発明の一態様において、例えばレーザビームを用いるなどの照射工程において使用可能な、層状体固定装置の断面図を示している。層状体1を、支持体が固定装置50に関して上面となるように固定プレート51に据え付ける。固定プレート51は、焼結金属又は表面粗さを有する金属などの多孔性金属から製造される。固定プレート51の低部から真空装置（図示せず）によって減圧することにより、層状体1が吸引によって固定プレート51に固定される。真空吸引力は、好ましくは、支持体を分離して結合層を剥離する後続工程において落下させないほど十分に強い。レーザビームを用いて、この方法で固定した層状体に照射する。レーザビームを発光する場合、光熱変換層で吸収される光の波長において光熱変換層中の熱分解性樹脂を分解させるのに十分に高い出力を有するレーザビーム源が選択され、分解ガスが発生することができ、支持体とウエファーを分離することができる。例えば、YAGレーザ（波長1,064nm）、第二高調波YAGレーザ（波長：532nm）、及び半導体レーザ（波長：780～1,300nm）を使用することができる。

20

#### 【0090】

レーザ照射装置として、レーザビームを走査して照射表面に所望のパターンを形成することができ、レーザ出力とビーム移動速度を設定することができる装置を選択する。また、照射した材料（層状体）の加工品質を安定化するために、焦点深度の大きな装置を選択する。焦点深度は、装置の設計における寸法精度に応じて変化し、特に制限されないが、焦点深度は、好ましくは30μm以上である。図6は、本発明で使用するレーザ照射装置の透視図を示している。図6(a)のレーザ照射装置60は、X軸とY軸から構成される二軸構造の検流計を装備しており、レーザ振動子61から振動されるレーザビームが、Y軸検流計62で反射され、更にX軸検流計63でも反射されて、固定プレート上の層状体1に照射されるように設計されている。照射位置は、検流計62及び63の方向によって決定される。図6(b)のレーザ照射装置60は、単軸検流計又は多面鏡64、及び走査方向と直交する方向に移動可能なステージ66を装備している。レーザ振動子61からのレーザビームは、検流計又は多面鏡64で反射され、更には保持ミラー65で反射されて、可動ステージ66上の層状体1に照射される。照射位置は、検流計又は多面鏡64の方向及び可動ステージ66の位置によって決定される。図6(c)の装置では、レーザ振動子61は、X及びYの二軸方向に移動する可動ステージ66に据え付けられおり、レーザは、層状体1の表面全体に照射される。図6(d)の装置は、固定レーザ振動子61と、X及びYの二軸方向に移動する可動ステージ66とを備えている。図6(e)の装置は、レーザ振動子61が、一軸方向に移動可能な可動ステージ66'に据え付けられており、層状体1が、可動ステージ66'と直交する方向に移動可能な可動ステージ66''に据え付けられているような構造を有している。

30

40

#### 【0091】

レーザ照射によって層状体1のウエファーが損傷されることを懸念する場合、急勾配のエネルギー分布と、隣接領域への極めて低い漏れエネルギーとを有するトップハットビーム形態（図6(f)を参照のこと）が好ましく形成される。ビーム形態は、あらゆる既知の方法、例えば、(a)ビームを音響光学装置によって反射する方法、反射/回折を利用

50

してビームを形成する方法、もしくは(b)アパーチャー又はスリットを用いて両端の幅化部分をカットする方法により、変えることができる。

【0092】

レーザ照射エネルギーは、レーザパワー、ビーム走査速度、及びビーム直径で決定される。例えば、利用できるレーザパワーは、0.3～100ワット(W)であり、走査速度は、0.1～40メートル/秒(m/s)であり、及びビーム直径は、5～300μm以上であるが、これらに限定されない。この工程の速度を増加させるために、レーザパワーを増強し、それによって走査速度を増加させる。ビーム直径が大きくなるにつれて走査数を更に低下することもできることから、レーザパワーが十分に高い場合にビーム直径を増加してもよい。

10

【0093】

光熱変換層中の熱分解性樹脂は、レーザ照射によって分解されてガスを発生し、このガスが、層の内部に亀裂を引き起こして、光熱変換層自体を分離する。空気が亀裂に入ると、亀裂の再付着を防ぐことができる。そのため、空気の入り込みを促進するために、層状体の端部から層状体の内部に向かってビーム走査を行うことが望ましい。

【0094】

上述のように、光熱変換層のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、好ましくは室温(20℃)以上である。これは、分離した亀裂が、分解した樹脂の冷却中に互いに再付着して、分離を不可能にする場合があるためである。再付着は、光熱変換層の亀裂が、支持体の重量によって互いに付着するという事実に起因して生じると考えられる。そのため、再付着は、照射法が支持体の重量を負わせないように考案されているとき、例えば、レーザ照射を垂直方向に低部から上部へ行うことによって(すなわち、支持体が底部側になるような構造でレーザ照射を行うことによって)又はウエファーと光熱変換層の間に端部からフックを挿入して層を持ち上げることによって、防ぐことができる。

20

【0095】

層状体の端部からレーザビームを当てるために、レーザビームを直線的に往復させながら端部からウエファーの接線方向へ適用する方法、あるいはレーザビームを端部から中央へレコード盤のようにらせん状に照射する方法を使用してもよい。

【0096】

レーザ照射後に、支持体をウエファーから分離し、この操作のために、真空を利用した一般的なピックアップを使用する。ピックアップは、その遠位端に吸引装置を有する真空装置と繋がった円筒形部材である。図7は、ウエファーと支持体との分離操作において利用するためのピックアップの概略図を示している。図7(a)の場合、ピックアップ70は、支持体5の中央にあり、垂直方向に持ち上げ、これによって、支持体を剥離する。また、図7(b)に示すように、ピックアップ70が支持体5の端部にあり、圧縮空気(A)を側面から吹き込んで、ウエファー2と支持体5との間に空気を入れながら剥離することによって、支持体が更に容易に剥離できる。

30

【0097】

支持体を取り除いた後、ウエファー上の結合層を除去する。図8は、結合層の剥離方法を示す概略図である。結合層3を除去するために、ウエファー2と結合層3との間の接着結合よりも強い、結合層3との接着結合を生み出すことができる、結合層を除去するための接着テープ80を、好ましくは用いることができる。かかる接着テープ80を結合層3上に接着するように配置し、その後、矢印方向に剥離することにより、結合層3を除去する。

40

【0098】

最終的に、薄型ウエファーは、ダイ結合テープと共に又はダイ結合テープを伴わずに、ダイシング加工テープ又はダイフレームに固定された状態のままで残る。このウエファーを通常の方法でダイシング加工することによって、チップが完成する。ただし、レーザ照射の前にダイシング加工を行ってもよい。このような場合、ウエファーを支持体に付着したままにしながらダイシング加工工程を行い、その後、ダイシング加工した領域のみにレ

50

ーザ照射を施して、ダイシング加工した部分の支持体のみを分離することもまた可能である。本発明はまた、結合層を介して研磨処理したウエファァーを、光熱変換層が設けられた光透過性支持体の上へ、再度移動することによって、ダイシング加工テープを用いずにダイシング加工工程に個別に付されてもよい。

#### 【0099】

本発明の実施形態の方法は、層状体を従来技術の方法よりも高温のプロセスに付すことができる。半導体ウエファァー類の製造において、本発明の方法は、いくつかの場合に後続の加工工程を高温条件を特徴とすることができる。一つのかかる代表的な加工工程は、例えば、電子接点のための金属堆積法などのスパッタリング技術が可能である。別のかかる代表的な加工工程は、例えば、プリント基板用のプラズマ加工法などのドライエッチング技術が可能である。別のかかる代表的な加工工程は、イオン注入法が可能である。別のかかる代表的な加工工程は、例えば、追加の層をウエファァーに結合することなどの熱圧着法が可能である。本発明の実施形態は、層状体をこれらの加工工程に付すことができる一方で、研磨処理した基材（ウエファァー）から結合層を容易に除去することもなお可能であるので、有利である。いくつかの実施形態では、硬化した接着剤結合層を含む層状体を、150 を超える温度に付してもよい。いくつかの実施形態では、硬化した接着剤結合層を含む層状体を、200 、及び250 の温度にさえ付すことができる。本発明の実施形態は、少なくとも摂氏250度に少なくとも1時間加熱されることができ、それでもなお、その機械強度及び接着性を維持することができる一方で、基材からきれいに取り除くことも可能である接着剤を提供する。

10

20

#### 【0100】

本発明は、例えば、次の応用において有効である。

#### 【0101】

##### 1．高密度実装用の層状CSP（チップスケールのパッケージ）

本発明は、例えば、システム・イン・パッケージと呼ばれる素子に有用であり、これは、複数の高密度集積（LSI）素子及び受動部品を単一パッケージに収容することで多機能又は高性能を実現するものであって、スタックド・マルチチップ・パッケージと呼ばれる。本発明によれば、25  $\mu$ m以下のウエファァーが、これら素子のために高収率で信頼性良く製造することができる。

#### 【0102】

##### 2．高機能及び高速加工を要する貫通型CSP

この素子では、チップが貫流電極によって接続されていることにより、配線の長さが短縮されて、電気特性が改善される。貫流電極を形成するために貫通孔を形成すること及び貫通孔内に銅を埋め込むこと等の、技術的な問題を解決するために、チップの厚さを更に低減する場合がある。本発明の層状体を利用してかかる構造を有するチップを連続的に形成する場合、絶縁フィルム及びパンプ（電極）をウエファァーの裏面に形成してよく、層状体は、耐熱性及び耐化学薬品性を必要とする。この場合でも、上述の支持体と光熱変換層と結合層とを選択すると、本発明を有効に適用することができる。

30

#### 【0103】

##### 3．熱輻射効率、電気特性、及び安定性が改善された薄型化合物半導体（例えば、GaAs）

40

化合物半導体類、例えばガリウムヒ素は、シリコンを上回るそれらの有利な電気特性（高い電子移動度、直接遷移型バンド構造）のために、高性能の個別チップ類や半導体レーザなどに使用されている。本発明の層状体を利用することによってチップの厚さを軽減することが、その放熱効率を増強して性能を向上させる。現在、厚さ低減のための研磨操作、及び電極の形成は、半導体ウエファァーと支持体としてのガラス基材とをグリース又はレジスト材料を用いて結合することによって実行されている。そのため、結合材料を、加工完了後にウエファァーをガラス基材から分離するための溶媒に溶解する場合がある。これは、分離に数日超の時間を要するという問題や、廃液を処理しなければならないという問題を伴う。これらの問題は、本発明の層状体を利用すると、解決することができる。

50



## 【 0 1 0 4 】

## ４．生産性向上のための大型ウエファーへの適用

大型ウエファー（例えば、30cm（12インチ）直径のシリコンウエファー）の場合、ウエファーと支持体を容易に分離することが極めて重要である。本発明の層状体を利用すると、分離が容易に実行できることから、本発明はこの分野にも適用可能である。

## 【 0 1 0 5 】

## ５．薄型水晶ウエファー

水晶ウエファーの技術分野では、振動周波数を増強するためにウエファーの厚さを低減する必要がある。本発明の層状体を利用すると、分離が容易に実行できることから、本発明はこの分野にも適用可能である。

10

## 【実施例】

## 【 0 1 0 6 】

これらの実施例は、単に例示目的のためだけであって、特許請求の範囲を限定することを意味するものではない。特に記載のない限り、実施例及びこれ以降の明細書における部、百分率、比等はすべて、重量規準である。

## 【 0 1 0 7 】

結合層のシリコン接着剤実施形態の例：

使用した溶媒類及びその他の試薬類は、特に記載のない限り、ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee）のシグマ・アルドリッチ・ケミカル社（Sigma-Aldrich Chemical Company）より入手した。

20

## 【 0 1 0 8 】

## 【表１】

略語表

略語又は取引表記	説明
VQM-135	ペンシルバニア州モーリスヴィル（Morrisville）のジェレスト（Gelest）から市販されている、ビニル末端ポリジメチルシロキサンと約20～25重量%のビニル官能性ケイ酸塩樹脂との混合物。
DMS-V31	ペンシルバニア州モーリスヴィル（Morrisville）のジェレスト（Gelest）から市販されている、ビニル末端ポリジメチルシロキサン。
VQX-221	ペンシルバニア州モーリスヴィル（Morrisville）のジェレスト（Gelest）から市販されている、ビニル変性Qシリカ樹脂の50%キシレン溶液。
SYL-OFF 7678	ミシガン州ミッドランド（Midland）のダウ・コーニング（Dow Corning）から市販されている、シラン官能性ポリジメチルシロキサン。
触媒	マサチューセッツ州ワード・ヒル（Ward Hill）のアルファ・イーサー（Alfa Aesar）から市販されている、（ $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニル）トリメチル白金（IV）（MeCpPtMe <sub>3</sub> ）。
LTHCガラス	その上にLTHC（光熱変換）コーティングを有する1ミリメートル厚のガラス板。 （LTHCコーティングは、光熱変換層として機能することができる。）

30

40

## 【 0 1 0 9 】

## （実施例１）

VQM-135 100.0グラムと、SYL-OFF 7678 7.2グラムと、触媒 4.4ミリグラムとの混合物を琥珀の瓶内で調製した。ノッチ・バーコーターを用いて、75マイクロメートル厚のこの接着剤組成物層を、シリコンウエファーのポリイミド・パッシベーション（passivation）層の上にコーティングした。LTHCガラス1枚を

50

前記接着剤の上に、L T H C 層をウエファーと向き合わせて配置した。このサンドイッチ構造を、U V プロセッサ（フュージョン（Fusion）D バルブ、低パワー、露光時間約 1 5 秒）に通過させた。U V 照射がガラスを通過して、接着剤を硬化した。ガラスをウエファーから引き離すと、接着剤層は、ガラスに接着したままであって、ポリイミド表面からきれいに除去された。

【 0 1 1 0 】

（実施例 2）

V Q M - 1 3 5 5 6 . 0 グラムと、D M S - V 3 1 4 2 . 0 グラムと、V Q X - 2 2 1 1 4 0 . 0 グラムとの混合物をガラス瓶で調製した。キシレン類の溶媒を、真空ポンプに接続したロータリーエバポレーターを用いて除去した。得られた混合物に S Y L - O f f 7 6 7 8 1 7 . 5 グラムと触媒 7 . 7 ミリグラムを添加した。ノッチ・バーコーターを用いて、7 5 マイクロメートル厚のこの接着剤組成物層を、シリコンウエファーのポリイミド・パッシベーション層にコーティングした。L T H C ガラス 1 枚を前記接着剤の上に、L T H C 層をウエファーと向かい合わせて配置した。このサンドイッチ構造を U V プロセッサ（フュージョン（Fusion）D バルブ、低パワー、露光時間約 1 5 秒）に通過させた。U V 照射がガラスを通過して、接着剤を硬化した。ガラスをウエファーから引き離すと、接着剤層は、ガラスに接着したままであって、ポリイミド表面からきれいに除去された。

10

【 0 1 1 1 】

結合層のメタクリル化ポリブタジエン実施形態の例：

20

表 1 に、以下の実施例で用いた配合物構成成分類及び商標名類を示す。次の配合物構成成分類は、排他的なリストを構成するものではないが、それらを使用する比較例のみであるという観点で解釈されるべきである。当業者には、他の配合物構成成分類も特許請求の範囲の適当な解釈に対応できることが分かるであろう。

【 0 1 1 2 】

【表 2】

配合物構成成分類

略語又は取引表記	説明
ライカクリル (Ricacryl) 3500	ペンシルバニア州エクストン (Exton) のサートマー (Sartomer) から市販されているメタクリル化ポリブタジエン
SR 238	ペンシルバニア州エクストン (Exton) のサートマー (Sartomer) から市販されているヘキサンジオールジアクリレート
CN 117	ペンシルバニア州エクストン (Exton) のサートマー (Sartomer) から市販されている変性エポキシアクリレート
SR 349	ペンシルバニア州、エクストン (Exton) のサートマー (Sartomer) から市販されている、エトキシ化 (3) ビスフェノール A ジアクリレート
CN 112C60	ペンシルバニア州、エクストン (Exton) のサートマー (Sartomer) から市販されている、TMTPA と混合したエポキシノボラックアクリレート
CN 2101	ペンシルバニア州、エクストン (Exton) のサートマー (Sartomer) から市販されている脂肪酸変性エポキシアクリレート
CN 292	ペンシルバニア州エクストン (Exton) のサートマー (Sartomer) から市販されているポリエステルアクリレート
TPO-L	ノースカロライナ州シャーロット (Charlotte) の B A S F から市販されている、エチル-2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート光反応開始剤
イルガキュア (Irgacure) 369	ニューヨーク州タリータウン (Tarrytown) のチバ (Ciba) から市販されている、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-メルホルニル)フェニル]-1-ブタノン光反応開始剤

10

20

## 【0113】

表 1

30

表 2 及び 3 は、比較例及びテスト実験装置で用いた配合物構成成分類の、相対的な百分率組成を示している。高粘度のオリゴマー類を用いて作製される試料は、最初にオリゴマーをオープンで摂氏 60 度に 1 時間加熱して、それを流し出し可能にした後、希釈剤を加えて、攪拌プレートで 1 時間混合してスピンコート可能な粘度に到達させることによって作製する。これらの工程によって、十分に低い粘度のオリゴマー類から作製された試料が排除される。光反応開始剤をオリゴマー又はオリゴマー/希釈剤の組み合わせに添加して、この混合物を 1 時間混合する。続いて、この混合物を、真空デシケータで 10 分～1 時間脱気する。エポキシアクリレートの少量添加を包含する配合物の場合、エポキシアクリレートオリゴマーと希釈剤とのマスターバッチを先ず混合し、その後、必要に応じて、ベース配合物に添加して、所望の組成を得る。

40

## 【0114】

【表 3】

比較例－百分率組成

番号	組成 (部)				
	ライカクリル (Ricacryl) 3500	SR 238	CN 117	TPO-L	イルガキュア (Irgacure) 369
実施例 1	60.6	35.0		4.4	
実施例 2	47.6	47.6		4.8	
実施例 3	46.1	46.1	4.0	3.8	
実施例 4	57.5	36.5	1.0	5.0	
実施例 5	61.7	32.8	0.5	5.0	
実施例 6	61.9	33.3		4.8	
実施例 7	60.0	35.0		5.0	
実施例 8	61.9	36.1		2.0	
実施例 9	49.0	49.0			2.0
実施例10	61.9	36.1			2.0

10

20

【 0 1 1 5 】

【表 4】

表 2

番号	組成 (部)						
	SR 349	CN 112C60	CN 2101	CN 292	CN 117	SR 238	TPO-L
実施例11	96.1						3.9
実施例12			80.0			16.1	3.9
実施例13				95.8			4.2
実施例14					62.5	33.6	3.8
実施例15		80.1				16.0	3.8

30

【 0 1 1 6 】

表 3

## 加熱老化接着試験

加熱老化接着用の試験試料を次のようにして調製した。試験試料は、シリコンウエファーと、Sy1-off 23 (ダウ・コーニング (Dow Corning) から入手可能) をコーティングした50ミクロン厚のポリエステル剥離ライナーとの間に接着剤配合物をコーティングすることによって調製した。シリコンウエファーの表面は、試験に応じて、SiO<sub>2</sub>、ポリイミド、又はアルミニウムのいずれかであった。接着剤配合物を、接着剤コーティング厚がウエファーと剥離ライナーとの間で約50ミクロンとなるように設定されたギャップを有する標準ノッチ・バーコーターでコーティングした。接着剤を、次に、コンベヤーUV硬化システムで硬化した。硬化条件は、毎分9メートル (30フィート) で、低パワーに設定されたフュージョン (Fusion) 「D」バルブに1回パスした。接着剤を硬化した後、剥離ライナーを除去して、テープを接着剤に層化して、90度剥離接着試験の間、裏材として機能させた。

40

【 0 1 1 7 】

50

加熱老化接着試験に関する試験方法は次の通りである。接着試験は、10ニュートン荷重セルと90度剥離角を維持するための駆動式スライドテーブルとを装備したインストロン（Instron）引っ張り試験機において90度剥離モードで行った。コーティングした試料を25mm幅に調整して、試験を、125mm/分の剥離速度で実行した。結果は、N/25mmで表される平均剥離力であった。測定は、「コーティングしたまま（as-coated）」の試料と、その後、試験に応じて摂氏150度又は摂氏250度で1時間加熱老化した試料とについて行った。5を超える（>5）接着値は、テープ裏材が接着剤から剥離したことを示す。表4に、試験した比較例それぞれの加熱老化接着試験の結果を示す。

【0118】

【表5】

10

#### 加熱老化接着結果

接着剤	表面	90度剥離接着（N/25mm）		
		初期	150℃で1時間	250℃で1時間
実施例1	SiO <sub>2</sub>	0.2		1.0
実施例1	ポリイミド	0.3		0.6
実施例2	ポリイミド	0.2		0.3
実施例3	SiO <sub>2</sub>	0.2	1.2	
実施例4	ポリイミド	0.4		1.4
実施例4	SiO <sub>2</sub>	0.4		>5
実施例5	ポリイミド	0.3		1.3

20

【0119】

表4

表4の結果を参照すると、5を超える（>5）接着値は、接着剤がウエファー表面から分離するよりむしろ、裏材が接着剤から剥離することを示し、更にはウエファー表面への接着力が、接着剤がウエファー支持体系除去装置（Wafer Support System demounter）を用いてウエファーからきれいに除去できない程度まで増強したことも示す。

30

【0120】

表4の実施例1及び2は、ライカクリル（Ricacryl）3500及びSR 238をベースとする配合物が、摂氏250度で1時間加熱老化することが可能であり、それらをウエファー表面からきれいに除去し得る十分な小さな接着であることを表している。表4の実施例4及び5は、CN117の少量添加が、接着剤とポリイミドの接着力を必要であれば高めるために使用できることが示されている。

【0121】

【表6】

#### 加熱透過接着結果

接着剤	ウエファー表面	90度剥離接着（N/25mm）	
		初期	250℃で1時間
実施例11	SiO <sub>2</sub>	0.1	>5
実施例12	SiO <sub>2</sub>	0.2	>5
実施例13	SiO <sub>2</sub>	0.2	>5
実施例14	SiO <sub>2</sub>	0.3	>5
実施例15	SiO <sub>2</sub>	0.2	>5

40

50

## 【 0 1 2 2 】

## 表 5

表 5 における比較例 1 1 ~ 1 5 の結果は、ポリブタジエン材料以外の試験したどのオリゴマー類においても、単にはんの摂氏 1 5 0 度で老化した後の接着性が、 $\text{SiO}_2$  表面を有するウエファーから前記接着剤配合物をきれいに除去することができない程度まで増強したことを表している。

## 【 0 1 2 3 】

## 実装ウエファー試験

実装ウエファー試験のための試験試料は次のようにして調製した。実装ウエファー試料は、3 M ウエファー支持体系実装機 (3M Wafer Support System Mounter) 及びプロセスを用いて作製した。ウエファーを真空チャックにスピンコーティングモジュールで保持しつつ、接着剤配合物約 1 0 ミリメートルを、ウエファーに注いだ。スピンコーティング条件は、5 0 ~ 7 5 ミクロンの最終フィルム厚さをもたらしように選択した。光熱変換層をコーティングしたガラス板に積層した後、接着剤をフュージョン (Fusion) 「D」バルブにより 3 0 0 W / インチにおいて 1 5 秒又は 2 5 秒で硬化した。次に、標準裏面研削法を用いてウエファーを 5 0 ミクロンの最終厚さまで薄くした。

10

## 【 0 1 2 4 】

実装ウエファー試験のための試験法は、次のような 2 つの方法のうち一方を用いて行った。実装ウエファー試料を加熱老化して、強制空気オープン法又はホットプレート法を用いて層間剥離について評価した。

20

## 【 0 1 2 5 】

## 強制空気法

実装ウエファー試料を強制空気オープン内に入れた。オープンの温度は、ウエファー試料を挿入するときは摂氏 2 5 0 度であってよい (あるいは、実装ウエファー試料を挿入するとき、オープンは室温であってもよく、その温度のオープンを、その後、8 0 分間で摂氏 2 5 0 度まで昇温する)。摂氏 2 5 0 度に到達した後、ホットオープンへ直接挿入するか又は挿入後にオープンを昇温することによって、実装ウエファー試料を、次にオープン内で摂氏 2 5 0 度に 6 0 分間維持した。実装ウエファー試料をその後、オープンから速やかに取り出した (あるいは、オープンを摂氏 9 5 度まで冷却させてもよく、その温度で実装ウエファー試料を取り出す)。オープンから取り出した後、実装された薄型ウエファー試料を、損傷又は層間剥離の何らかの兆候について調べた。

30

## 【 0 1 2 6 】

## ホットプレート法

モデル C E 1 1 0 0 ホットプレート (ミズーリ州ローラ (Rolla) のスタンダード・コスト・エフェクト・イクイップメント社のブリュワー・サイエンス事業部 (Standard Cost Effective Equipment Co., a division of Brewer Science) から入手可能) には、ホットプレート領域全体に窒素流を供給する蓋が収容されており、これを摂氏 2 5 0 度まで予熱した。実装ウエファー試料をガラス面を下にしてホットプレートに配置して、蓋を下げた。層状体のウエファー表面を次いで、ウエファーの表面に現れる隆起領域又は気泡で証明されるような層間剥離の何らかの兆候について観察した。あらゆる隆起領域又は気泡は、薄型ウエファーの高反射性表面を調べることにより、容易に観察された。

40

## 【 0 1 2 7 】

【表 7】

実装ウエファー熱安定性結果－強制空気法

接着剤	ウエファー表面	UV硬化時間	ウエファー挿入温度	250℃での老化時間	ウエファー除去温度	層間剥離観察
実施例 2	SiO <sub>2</sub>	15秒	室温	1 時間	95℃	なし
実施例 6	SiO <sub>2</sub>	15秒	室温	1 時間	250℃	微量
実施例 6	SiO <sub>2</sub>	15秒	250°	1 時間	250℃	なし

10

## 【0128】

表 6

表 6 の結果を参照すると、SiO<sub>2</sub> 上面を有する 150 mm シリコンウエファーを、実施例 2 の接着剤を用いて実装及び薄層化し、次いで、上述と同様にして強制空気試験法によって行った実施例では、ガラス / ウエファーサンドイッチ構造の層間剥離の兆候は全く無かった。

## 【0129】

表 6 を更に参照すると、SiO<sub>2</sub> 上面を有する 150 mm シリコンウエファーを、実施例 6 の接着剤を用いて実装及び薄層化し、次いで、上述と同様にして強制空気試験法によって表 6 に記載した条件で加工した実施例では、ウエファー上の既存のレーザ識別領域付近に、極めて微量の層間剥離があった。他の有意な層間剥離は観察されなかった。

20

## 【0130】

表 6 を更に参照すると、SiO<sub>2</sub> 上面を有する 150 mm シリコンウエファーを、実施例 6 の接着剤を用いて実装及び薄層化し、次いで、上述と同様にして強制空気試験法によって表 6 に記載した条件で加工した実施例では、ウエファー端部付近に僅かな変色があったが、有意な層間剥離は観察されなかった。

## 【0131】

【表 8】

30

実装ウエファー熱安定性結果－ホットプレート法－250℃で1時間まで

接着剤	ウエファー表面	UV硬化時間	観察された層間剥離
実施例 7	SiO <sub>2</sub>	15秒	<10秒まで
実施例 8	SiO <sub>2</sub>	15秒	なし
実施例 7	ポリイミド	15秒	<10秒まで
実施例 8	ポリイミド	15秒	20分のとき
実施例 8	アルミニウム	15秒	35分のとき
実施例 9	SiO <sub>2</sub>	25秒	なし
実施例 9	アルミニウム	25秒	なし
実施例 10	アルミニウム	25秒	なし

40

## 【0132】

表 7

表 7 の結果を参照すると、例えば、二酸化ケイ素表面を有するウエファーを利用し、実施例 7 の接着剤を用いて実装ウエファー試料を作製した。この層状体は、ホットプレート試験法で試験して、10 秒未満で有意な層間剥離を示した。

## 【0133】

また、例えば、二酸化ケイ素表面を有するウエファーを利用し、実施例 8 の接着剤を用

50

いて実装ウエファー試料を作製した。この層状体は、ホットプレート試験法で試験して、60分後に層間剥離を全く示さなかった。

【0134】

更に、例えば、ポリイミド表面を有するウエファーを利用し、実施例7の接着剤を用いて実装ウエファー試料を作製した。この層状体は、ホットプレート試験法で試験して、10秒未満で有意な層間剥離を示した。

【0135】

更に、例えば、ポリイミド表面を有するウエファーを利用し、実施例8の接着剤を用いて実装ウエファー試料を作製した。この層状体は、ホットプレート試験法で試験して、20分間無傷のままであり、その後、気泡が現れた。

10

【0136】

更に、例えば、アルミニウム表面を有するウエファーを利用し、実施例8の接着剤を用いて実装ウエファー試料を作製した。この層状体は、ホットプレート試験法で試験して、35分間無傷のままであり、その後、気泡が現れた。

【0137】

更に、前述のホットプレート実装ウエファー試験に関連して、追加の任意試験工程として、加熱老化後接着剤層とウエファー表面との間の加熱老化接着性を、ウエファー支持体系(Wafer Support System)除去法を用いてガラス支持体を除去してから、上述と同様の90度剥離接着試験を用いて接着性を測定することにより、測定した。この場合、ホットプレート法を実装ウエファー試料において行った後で、後続の加熱老化接着試験もまた行

20

【0138】

【表9】

実装ウエファー加熱老化接着結果－ホットプレート法－250℃で1時間

接着剤	ウエファー表面	UV硬化時間	90度剥離接着 (N/25mm)
実施例9	SiO <sub>2</sub>	25秒	1.3
実施例9	アルミニウム	25秒	0.8

30

【0139】

表8

表8の結果を参照すると、SiO<sub>2</sub>表面を有するウエファー上に接着剤実施例9を用いた試験では、実施例9の接着剤がSiO<sub>2</sub>上で許容できる加熱老化接着性を維持することが分かった。また、アルミニウム表面を有するウエファー上に接着剤実施例9を用いた試験では、実施例9の接着剤もまた、改善された層間剥離特性(表7を参照のこと)を示す一方で、アルミニウム上でも許容できる加熱老化接着性を維持することが分かった。



【図 1】

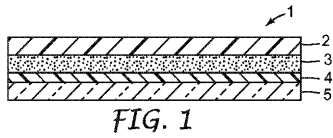


FIG. 1

【図 2 a】

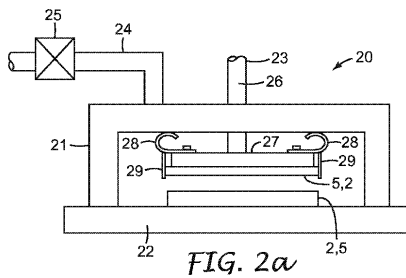


FIG. 2a

【図 2 b】

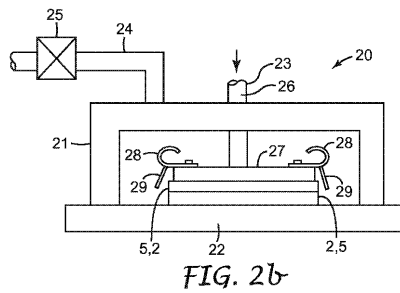


FIG. 2b

【図 4 a - 1】

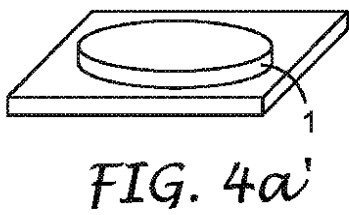


FIG. 4a'

【図 4 b】

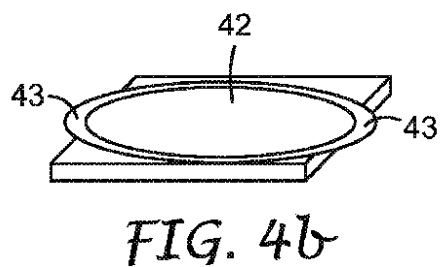


FIG. 4b

【図 3】

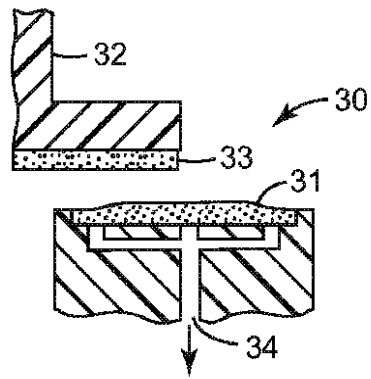


FIG. 3

【図 4 a】

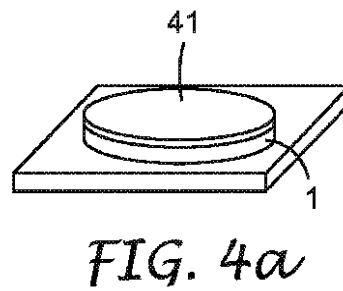


FIG. 4a

【図 4 c】

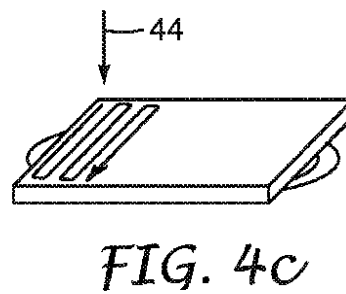


FIG. 4c

【図 4 d】

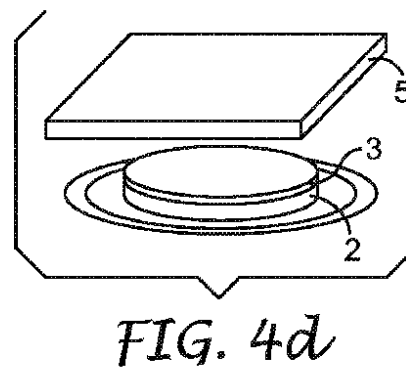


FIG. 4d

【図 4 e】

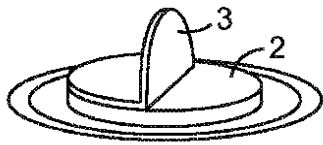


FIG. 4e

【図 5】

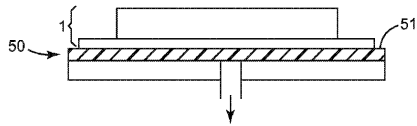


FIG. 5

【図 6 a】

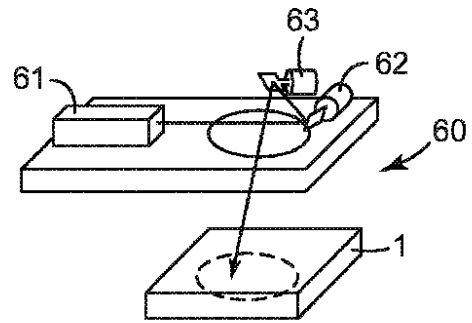


FIG. 6a

【図 6 b】

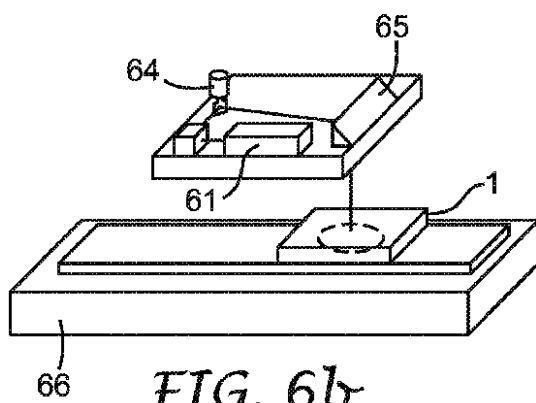


FIG. 6b

【図 6 c】

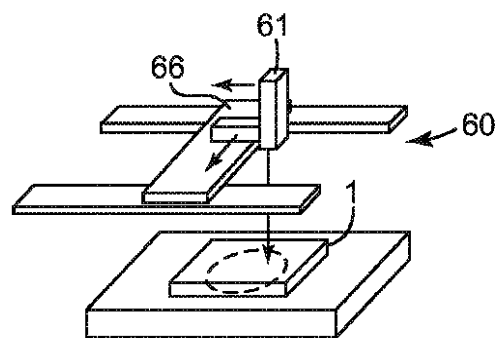
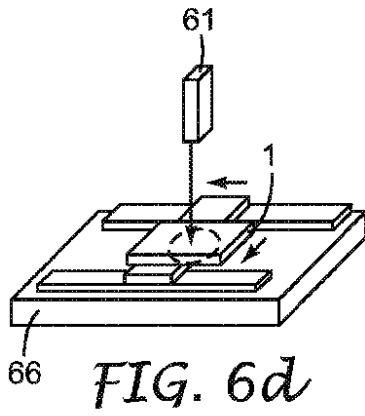
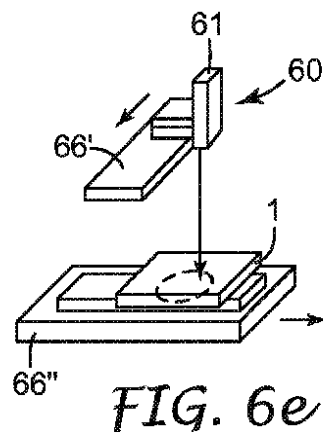


FIG. 6c

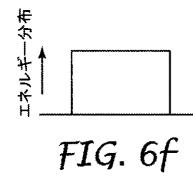
【図 6 d】



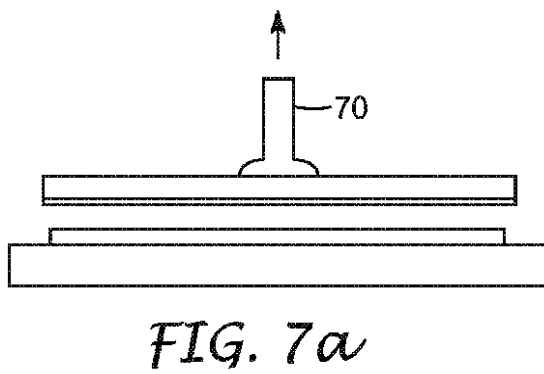
【図 6 e】



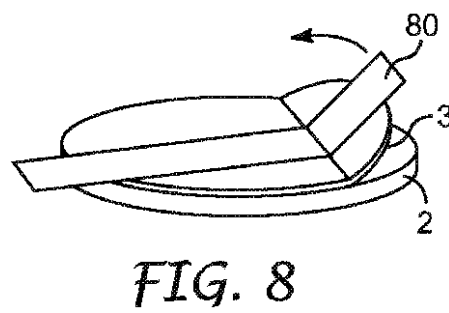
【図 6 f】



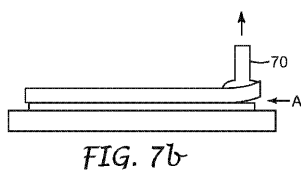
【図 7 a】





【図 8】



【図 7 b】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2007/073424</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B32B 37/02(2006.01)i, B32B 33/00(2006.01)i</i>		
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) IPC 8 B32B 37/02, B32B 17/10, B32B 27/14, B24B 5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPOPSS (KIPO Internal)		
<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	US 5604038 A (DENES et al.) 18 February 1997 See whole pages.	1 - 20
A	US 6447884 A (Burberry et al.) 10 September 2002 See whole pages.	1 - 20
A	US 6786810 B2 (MULLENBURG et al.) 7 September 2004 See whole pages.	1 - 20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 DECEMBER 2007 (12.12.2007)		Date of mailing of the international search report <b>12 DECEMBER 2007 (12.12.2007)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Dong Won Telephone No. 82-42-481-5564 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2007/073424**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US5604038A	18.02.1997	None	
US6447884A	10.09.2002	AU200147572A1 EP1268209A2 JP2003528342T2 W00170511A2	03.10.2001 02.01.2003 24.09.2003 27.09.2001
US6786810B2	07.09.2004	None	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ウェブ, リチャード ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 クロップ, マイケル エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

Fターム(参考) 3C058 AA07 AB04 CB04 DA17