

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6564301号
(P6564301)

(45) 発行日 令和1年8月21日(2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日(2019.8.2)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 21/02 (2006.01) HO 1 L 21/02 C
 HO 1 L 21/683 (2006.01) HO 1 L 21/68 N

請求項の数 9 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2015-210176 (P2015-210176)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成27年10月26日 (2015.10.26)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2017-84910 (P2017-84910A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成29年5月18日 (2017.5.18)	(74) 代理人	110000338
審査請求日	平成30年7月9日 (2018.7.9)		特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
		(72) 発明者	石田 信悟
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		審査官	小池 英敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 支持体分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、光を透過する支持体とを、接着層と、光を吸収することにより変質する分離層とを介して積層してなる積層体から、上記支持体を分離する支持体分離方法であって、

上記基板は、回路が形成された回路形成領域と、当該回路形成領域の全周を囲う、上記回路が形成されていない非回路形成領域とを有し、

上記基板において上記回路形成領域の全周を囲い、かつ、上記非回路形成領域の半径方向における幅の65%以上、100%未満の領域を占める所定領域に対向するように積層されている分離層の少なくとも一部に、上記支持体を介して光を照射する光照射工程と、

上記光を照射した積層体に力を加え、当該積層体から上記支持体を分離する分離工程と、
 を包含し、

上記光照射工程は、上記積層体の平面の中心を中心点として、上記所定領域を所定の角度にて等分割する分割所定領域に対向するように積層されている上記分離層の少なくとも一部に、分割領域ごとに光を照射する光照射段階と、

上記積層体の平面の中心を中心点として、上記積層体の平面を上記所定の角度において回動させる回動段階とを包含することを特徴とする支持体分離方法。

【請求項2】

上記所定領域の内周端部と、上記回路形成領域の外周端部とは離間しており、かつ、上記所定領域の外周端部と、上記基板の外周端部とは離間していることを特徴とする請求項1に記載の支持体分離方法。

10

20

【請求項 3】

上記非回路形成領域の半径方向における幅は、1.3 mm よりも大きく、2.0 mm 以下の範囲内であり、上記所定領域の半径方向における幅は、1.3 mm 以上、2.0 mm 未満であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の支持体分離方法。

【請求項 4】

上記光照射工程前に、上記積層体の向きを検知する検知工程をさらに包含し、

上記分離工程において、上記検知工程にて検知した上記積層体の向きに基づき、上記積層体に力を加えるために上記支持体を保持する保持部が、上記光を照射された分割所定領域の上に配置されるように、上記積層体を回動させることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の支持体分離方法。

10

【請求項 5】

上記分離工程前に、上記光照射段階と、上記回動段階とを交互に繰り返し、全ての上記分割所定領域に対向するように積層されている上記分離層に光を照射することを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の支持体分離方法。

【請求項 6】

上記分割所定領域に対向するように積層されている上記分離層の 50 % 以上の面積に光を照射することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の支持体分離方法。

【請求項 7】

上記光の照射パターンが、ライン形状、円ドット形状、リング形状、多角ドット形状、多角リング形状又は螺旋形状の何れかであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の支持体分離方法。

20

【請求項 8】

上記支持体は、シリコンからなり、

上記光は、炭酸レーザーであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の支持体分離方法。

【請求項 9】

上記積層体における基板側には、ダイシングテープが貼り付けられており、当該ダイシングテープの一部は、上記基板の外縁部分に露出していることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の支持体分離方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、支持体分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、IC カード、携帯電話等の電子機器の薄型化、小型化、軽量化等が要求されている。これらの要求を満たすためには、組み込まれる半導体チップについても薄型の半導体チップを使用しなければならない。このため、半導体チップの基となるウエハ基板の厚さ（膜厚）は、現状では 125 μm ~ 150 μm であるが、次世代のチップ用には 25 μm ~ 50 μm にしなければならないといわれている。従って、上記の膜厚のウエハ基板を得るためには、ウエハ基板の薄板化工程が必要不可欠である。

40

【0003】

ウエハ基板は、薄板化により強度が低下するので、薄板化したウエハ基板の破損を防ぐために、製造プロセス中は、ウエハ基板にサポートプレート貼り合わされた状態で自動搬送しながら、ウエハ基板上に回路等の構造物を実装する。そして、製造プロセス後に、ウエハ基板をサポートプレートから分離する。そこで、これまでに、ウエハ基板から支持体を剥離する様々な方法が用いられている。

【0004】

特許文献 1 には、第 1 主面の外縁の少なくとも一部に、光熱変換層を配置するステップと、光熱変換層を第 1 主面と第 2 主面との間に配置するようにして、第 1 主面と前記第 2

50

主面とを、接着層を介して互いに接合するステップと、光熱変換層にレーザ光を照射するステップと、第1の部材及び第2の部材のうち何れか一方の部材の外周部分に、第1の部材及び第2の部材のうち他方の部材から離れる方向へ力を加えて、第1の部材を第2の部材から少なくとも部分的に剥離するステップとを含む部材剥離方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-122370号公報(2015年7月2日公開)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

特許文献1に記載の部材剥離方法よりもさらに、分離層(光熱変換層)に光を照射する面積を小さくしつつ、首尾よく積層体から支持体を分離することができる新規な支持体分離方法があれば、基板に形成されている回路に光が照射されることを回避しつつ、積層体から速やかに支持体を分離することができるために有用であるので、当該支持体分離方法が望まれている。

【0007】

本発明は、前記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、基板に形成されている回路に光が照射されることを防止しつつ、積層体から速やかに支持体を分離することができる新規な支持体分離方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するために、本発明に係る支持体分離方法は、基板と、光を透過する支持体とを、接着層と、光を吸収することにより変質する分離層とを介して積層してなる積層体から、上記支持体を分離する支持体分離方法であって、上記基板は、回路が形成された回路形成領域と、当該回路形成領域の全周を囲う、上記回路が形成されていない非回路形成領域とを有し、上記基板において上記回路形成領域の全周を囲い、かつ、上記非回路形成領域の半径方向における幅の65%以上、100%未満の領域を占める所定領域に対向するように積層されている分離層の少なくとも一部に、上記支持体を介して光を照射する光照射工程と、上記光を照射した積層体に力を加え、当該積層体から上記支持体を分離する分離工程と、を包含することを特徴としている。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、基板に形成されている回路に光が照射されることを防止しつつ、積層体から速やかに支持体を分離することができる新規な支持体分離方法を提供することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施形態に係る支持体分離方法の概略を説明する図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る支持体分離方法において、分離層における光を照射する領域の概略を説明する図である。

40

【図3】本発明の一実施形態及び変形例に係る支持体分離方法が包含している光照射段階の概略を説明する図である。

【図4】本発明の一実施形態に係る支持体分離方法における光の照射パターンの概略を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<第1の実施形態に係る支持体分離方法>

図1~4を用いて、本発明の一実施形態(第1の実施形態)に係る支持体分離方法について、より詳細に説明する。

50

【 0 0 1 2 】

図 1 の (a) に示すように、本実施形態に係る支持体分離方法は、シリコンからなる基板 1 と、シリコンからなるサポートプレート (支持体) 2 とを、接着層 3 と、レーザ光 L を吸収することにより変質する分離層 4 とを介して積層してなる積層体 1 0 から、サポートプレート 2 を分離する。なお、積層体 1 0 は、上面視における形状が円形である。また、積層体 1 0 は、基板 1 側にダイシングテープ 5 が貼り付けられており、ダイシングテープ 5 は、ダイシングフレーム 6 を備えている。

【 0 0 1 3 】

図 1 の (b) に示すように、本実施形態に係る支持体分離方法は、光照射工程を包含しており、光照射工程は、光照射段階と回動段階とを交互に繰り返すことにより、分離層 4 における領域 4 C の全域にレーザ光 L を照射する (図 2 の (a))。なお、本実施形態に係る支持体分離方法では、回動段階と光照射段階とは、同時に行なわなければよく、何れかを先に行なえばよい。

10

【 0 0 1 4 】

また、図 1 の (c) 及び (d) に示すように、本実施形態に係る支持体分離方法は、レーザ光 L を照射した積層体 1 0 に力を加え、積層体 1 0 からサポートプレート 2 を分離する分離工程を包含している。

【 0 0 1 5 】

〔 光照射工程 〕

本実施形態に係る支持体分離方法が包含している光照射工程について、より詳細に説明する。図 1 の (b) 及び図 2 の (a) に示すように、光照射工程では、光照射段階と回動段階とを交互に繰り返すことによって、基板 1 において回路形成領域の全周を囲い、かつ、非回路形成領域の半径方向における幅の 6 5 % 以上、1 0 0 % 未満の領域を占める所定領域に対向するように積層されている分離層 4 の領域 4 C に、サポートプレート 2 を介して光を照射する。

20

【 0 0 1 6 】

これにより、分離層 4 にレーザ光 L を照射する面積を小さくすることができる。このため、光照射工程を行なうために要する時間を短縮することができる。

【 0 0 1 7 】

(回路形成領域)

回路形成領域とは、基板 1 における内周部において、例えば、集積回路等の構造物が形成されている領域のことを意味する。なお、回路形成領域において、集積回路等の構造物は、基板 1 における積層体 1 0 の外部に露出される側の面、及び、基板 1 の接着層 3 に対向する側の面の両方又は何れか一方に形成され得る。基板 1 における回路形成領域は、積層体 1 0 において、分離層 4 における点線 A 1 よりも内側に位置する領域 4 A に対向するように配置されている (図 2 の (a))。

30

【 0 0 1 8 】

(非回路形成領域)

非回路形成領域とは、基板 1 において回路形成領域の全周を囲い、当該回路形成領域の外周端部よりも外側、基板 1 の外周端部よりも内側を占める領域のことを意味する。基板 1 における非回路形成領域は、積層体 1 0 において、分離層 4 における点線 A 1 と点線 A 2 との間に位置する領域 4 B に対向するように配置されている (図 2 の (a))。ここで、基板 1 の外周端部は、分離層 4 における点線 A 2 の上に配置されている。

40

【 0 0 1 9 】

(所定領域)

所定領域とは、回路形成領域の全周を囲い、かつ、非回路形成領域の半径方向における幅の 6 5 % 以上、1 0 0 % 未満の領域を占める領域であり、分割所定領域からなる領域のことを意味する。また、本実施形態に係る支持体分離方法では、基板 1 における所定領域の内周端部は、回路形成領域の外周端部と離間しており、所定領域の外周端部は基板 1 の外周端部と離間している。積層体 1 0 では、基板 1 における所定領域は、分離層 4 におい

50

て、破線 B 1 と破線 B 2 との間に位置する領域 4 C に対向するように配置されている (図 2 の (a)) 。

【 0 0 2 0 】

(分割所定領域)

分割所定領域とは、積層体 1 0 の中心点を中心として、基板 1 における所定領域を所定の角度にて等分割した領域のことを意味する。基板 1 における分割所定領域は、積層体 1 0 において、図 2 の (a) に示す分離層 4 における一点鎖線 C 1 ~ C 3 によって領域 4 C から分割されている分割領域 4 C - 1 及び 4 C - 2 によって例示されている分割領域ごとに対応するように配置されている。なお、基板 1 の所定領域を等分割する角度は、積層体 1 0 の中心点を中心として等分割することができる角度であればよく、例えば、20°、30°又は45°であることが好ましく、20°であることがより好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

(光照射段階)

光照射段階では、積層体 1 0 において、サポートプレート 2 を介して分離層 4 の分割領域ごとに光を照射する。例えば、所定の角度を 20°として等分割した分割領域ごとにレーザー光 L を照射する。これにより、レーザー照射装置 5 0 から照射されるレーザー光 L の走査範囲を狭くすることができ、レーザー光 L を走査させるときに生じる照射パターンの形状の歪を低減させることができる。従って、分離層 4 の分割領域 4 C - 1 に照射されるレーザー光 L が、当該分割領域からはみ出して照射されることを防止することができ、基板 1 に設けられた回路及びダイシングテープ 5 に光が照射されることを好適に防止することができる。

20

【 0 0 2 2 】

また、図 3 の (a) に示すように、光照射段階では、基板 1 の半径方向において幅 W 1 を有している非回路形成領域の 65%以上、100%未満の幅 W 2 の領域を占める分割所定領域に対向する分離層 4 にレーザー光 L を照射する。なお、幅 W 1 は、図 2 の (a) に示す分離層 4 における領域 4 B の半径方向における幅でもある。また、幅 W 2 は、図 2 の (a) に示す分離層 4 における分割領域 4 C - 1 の半径方向における幅でもある。

【 0 0 2 3 】

非回路形成領域の幅 W 1 は、基板の大きさにより適宜設定されるため、限定されるものではないが、例えば、本実施形態において用いられている直径が 300 mm 程度 (12 インチ) の基板であれば、1.0 mm よりも大きく、3.0 mm 以下の幅の範囲内であることが好ましく、1.3 mm よりも大きく、2.0 mm 以下の幅の範囲内であることがより好ましい。

30

【 0 0 2 4 】

また、分割所定領域の幅 W 2 (言い換えれば、分離層 4 における分割領域 4 C - 1 の幅) は、非回路形成領域の幅 W 1 の 65%以上、100%未満の範囲内の幅であることが好ましく、幅 W 1 が小さいほど、幅 W 1 に対して幅 W 2 が占める割合を大きくすることが好ましい。これにより、後に分離工程を行なうことによって積層体 1 0 からサポートプレート 2 を好適に分離することができるように、分離層 4 の少なくとも一部を変質させることができる。

40

【 0 0 2 5 】

光照射段階では、サポートプレート 2 を介して領域 4 C - 1 における分離層 4 に向かってレーザー光 L を照射したときに、当該レーザー光 L は、分離層 4 を変質させながら、当該分離層 4 を透過し、基板 1 における分割所定領域に照射される。ここで、基板 1 において、幅 W 2 を占める分割所定領域は、基板 1 の回路形成領域から離間している。このため、分割所定領域の内側が回路形成領域に接するように設定されている場合よりも、レーザー光 L が基板 1 における回路形成領域に形成された回路に照射されることを首尾よく防止することができる。このため、回路がレーザー光 L によってダメージを受けることを防止することができる。また、基板 1 において、幅 W 2 を占める分割所定領域は、基板 1 の外周端部から離間している。このため、分割所定領域の外周端部が基板 1 の外周端部に重なるように

50

設定されている場合よりも、レーザー光Lが基板1の外周端部よりも外側に照射されることを首尾よく防止することができる。従って、基板1の外周端部よりも外側に位置するダイシングテープ5にレーザー光Lが照射されることで、当該ダイシングテープ5がダメージを受けることをより好適に防止することができる。

【0026】

なお、本明細書において、分離層が「変質する」とは、分離層がわずかな外力を受けて破壊され得る状態、又は分離層と接する層との接着力が低下した状態にさせる現象を意味する。光を吸収することによって生じる分離層の変質の結果として、分離層は、光の照射を受ける前の強度又は接着性を失う。つまり、光を吸収することによって、分離層4は脆くなる。分離層の変質とは、分離層を構成する物質が、吸収した光のエネルギーによる分解、立体配置の変化又は官能基の解離等を生じることであり得る。分離層4の変質は、光を吸収することの結果として生じる。

10

【0027】

よって、例えば、サポートプレートを持ち上げるだけで破壊されるように変質させて、サポートプレートと基板とを容易に分離することができる。より具体的には、例えば、支持体分離装置等により、積層体における基板及びサポートプレート的一方を載置台に固定し、吸着手段を備えた吸着パッド（保持部）等によって他方を保持して持ち上げることで、サポートプレートと基板とを分離する、又はサポートプレートの周縁部分端部の面取り部位を、クランプ（ツメ部）等を備えた分離プレートによって把持することにより力を加え、基板とサポートプレートとを分離するとよい。また、例えば、接着剤を剥離するための剥離液を供給する剥離手段を備えた支持体分離装置によって、積層体における基板からサポートプレートを剥離してもよい。当該剥離手段によって積層体における接着層の周端部の少なくとも一部に剥離液を供給し、積層体における接着層を膨潤させることにより、当該接着層が膨潤したところから分離層に力が集中するようにして、基板とサポートプレートとに力を加えることができる。このため、基板とサポートプレートとを好適に分離することができる。

20

【0028】

なお、積層体に対して外部から加える力、すなわち外力は、積層体の大きさ、並びに、ガラス及びシリコンなどのサポートプレート（支持体）の材質などにより適宜調整すればよく、限定されるものではないが、例えば、直径が300mm程度の積層体であれば、例えば、0.1～5kgf程度の力である。0.1～5kgf程度の外力を加えることによって、基板とサポートプレートとを好適に分離することができる。

30

【0029】

本実施形態に係る支持体分離方法では、分離層4に照射する光を発射するレーザー光LとしてCO₂レーザー（炭酸レーザー）を用いる。これにより、シリコンからなるサポートプレート2を透過するレーザー光Lを発生することができるからである。

【0030】

光照射段階におけるレーザー光照射条件は、レーザー光の平均出力値が1.0W以上、5.0W以下であることが好ましく、3.0W以上、4.0W以下であることがより好ましい。レーザー光の繰り返し周波数は、20kHz以上、60kHz以下であることが好ましく、30kHz以上、50kHz以下であることがより好ましい。レーザー光の走査速度は、100mm/s以上、1000mm/s以下であることが好ましい。これにより、分離層4を変質させるための適切な条件にレーザー照射条件を設定することができる。

40

【0031】

ここで、レーザー光Lの照射パターンは、例えば、図4の(a)～(f)に示すように、ライン形状、螺旋形状、多角ドット形状、円ドット形状、多角リング形状又はリング形状の何れかであることが好ましい。光照射段階では、分離層4における半径方向の境界である破線B1及びB2の間において、分割領域4C-1及び4C-2を始めとする分割領域の面積の50%以上の面積を占めるように光の照射パターンを形成する。これにより、分割領域4C-1における分離層4を好適に変質させることができ、脆くすることができる

50

【 0 0 3 2 】

例えば、図 4 の (a) に示すように、直線的なライン形状のパターンを採用する場合、当該ライン形状のパターンの向きは限定されない。また、分割領域の面積の 5 0 % 以上にパターンを形成することができれば、当該ライン形状のパターンの太さ及びラインの数は限定されない。なお、図 4 の (a) ~ (f) に示す各パターンのうち、分割領域に対するレーザー光 L の照射時間を最も短縮することができる点において、直線的なライン形状のパターンが最も好ましい。

【 0 0 3 3 】

また、図 4 の (b) に示すように、レーザー光 L の照射パターンは、螺旋形状のパターンであってもよい。螺旋を描くライン形状のパターンは、ライン形状のパターンと同様に、分離層 4 の分割領域に連続的に形成することができ、レーザー光 L の照射時間を短縮することができる点においてより好ましい。なお、分離層 4 における分割領域 4 C - 1 に照射するときにおいて、螺旋形状のパターンでは、レーザー光 L が重複して照射される箇所を生じる。しかしながら、本実施形態に係る支持体分離方法では、分離層 4 を透過したレーザー光 L は、基板 1 における分割所定領域に照射されるため、基板 1 に形成された回路及びダイシングテープ 5 に照射されない。このため、レーザー光 L が重複して照射される個所において、レーザー光 L の照射出力を過度に弱めるように調整せずとも、基板 1 に形成された集積回路及びダイシングテープ 5 がダメージを受けることを防止することができる。

【 0 0 3 4 】

また、図 4 の (c) に示すように、レーザー光 L の照射パターンは、多角ドット形状として、例えば、四角ドット形状であってもよい。ここで、四角ドット形状の各ドットの大きさは、分割領域 4 C - 1 の内周部において、分割領域の面積の 5 0 % 以上の面積を占めるようにパターンを形成することができれば限定されない。同様に、図 4 の (d) に示すように、レーザー光 L の照射パターンは、円ドット形状であってもよい。これら多角ドット形状及び円ドット形状のようなドット状のパターンは、ライン形状に次いで分割領域に照射する時間を短縮することができ、分割領域において緻密にパターンを形成することができる点において好ましい。

【 0 0 3 5 】

また、図 4 の (e) に示すように、レーザー光 L の照射パターンは、多角リング形状であってもよい。また、図 4 の (f) に示すように、レーザー光 L の照射パターンは、リング形状であってもよい。これら、多角リング形状及びリング形状のパターンを形成することにより、分割領域 4 C - 1 における分離層 4 を好適に変質させることができる。なお、各リング形状のパターンにおいても、リング状パターンの太さ、及び、パターンの大きさは、適宜調整することができる。

【 0 0 3 6 】

(回動段階)

回動段階は、光照射段階によって、分割領域にレーザー光 L を照射した積層体 1 0 を、当該積層体 1 0 の中心点を中心として、当該積層体 1 0 の平面を所定の角度において回動させる。本実施形態に係る支持体分離方法では、分離層 4 における領域 4 C は、所定の角度である 2 0 ° にて等分割されている。従って、回動段階では、光照射段階により、分離層 4 の分割領域 4 C - 1 にレーザー光 L を照射した積層体 1 0 を所定の角度 2 0 ° にて回動させる。これにより、レーザー照射装置 5 0 が、積層体 1 0 における分離層 4 の分割領域 4 C - 2 の上に配置する。

【 0 0 3 7 】

その後、光照射段階によって、分割領域 4 C - 2 における分離層 4 を変質させる。さらに、回動段階及び光照射段階を交互に繰り返し、分離層 4 における領域 4 C の全域にレーザー光 L を照射する。

【 0 0 3 8 】

なお、回動段階では、ダイシングフレーム 6 を備えたダイシングテープ 5 を基板 1 側に

10

20

30

40

50

貼り付けた積層体10を、例えば、ポアラス部を備え、回動可能なステージ（不図示）等の載置台に固定して、所定の角度にて回動させるとよい。

【0039】

〔分離工程〕

分離工程では、レーザ光Lを照射した積層体10に力を加え、積層体10からサポートプレート2を分離する（図1の(c)）。より具体的には、例えば、回動可能なステージによって積層体10の基板1側を固定した状態にて、ベローズパッド等の吸着パッドを備えた分離プレート（保持部、不図示）によりサポートプレート2の上面部を吸着保持しつつ、当該分離プレートを持ち上げる。これにより、積層体10に力を加え、当該積層体10からサポートプレート2を分離する。

10

【0040】

なお、本実施形態に係る支持体分離方法では、光照射工程において、光照射段階と回動段階とを交互に行なうことによって、領域4Cの全域における分離層4を変質させている。つまり、積層体10において、分離層4の周縁部分全周が変質している。このため、光照射工程後、積層体10の向きを特定することなく、積層体10におけるサポートプレート2の周縁部分を保持し、分離工程を行なうことができる。また、分離工程では、積層体10に力を加えると、領域4Cにおいて変質した分離層4に力が集中する。これにより、まず、領域4Cにおける分離層4が破壊され、続いて、領域C以外の分離層4に力が集中することにより、領域C以外の分離層4が破壊される。これにより、積層体10からサポートプレート2を好適に分離することができる。

20

【0041】

なお、分離工程では、例えば、フローティングジョイントやユニバーサルジョイント等のジョイント（不図示）を介して、分離プレートを持ち上げることにより、積層体10からサポートプレート2を分離する。このようなジョイントは、回動可能であり、かつ、ステージに固定された積層体10の平面に対して傾くように可動する。

【0042】

フローティングジョイント等を介して分離プレートから積層体10に力を加えれば、積層体10の外周端部の一部に力が集中したときに、当該フローティングジョイントが可動し、当該外周端部の一部に向かって吸着パッドがサポートプレート2に接する面を向けるように分離プレートが傾く。これに伴い、積層体10から分離されている途中のサポートプレート2が傾く。これによって、サポートプレート2及び基板1の一部に過度な力が加わることを防止することができ、かつ、サポートプレート2と接着層3との間に積層されている分離層4に力を集中させることができる。従って、サポートプレート2及び基板1が過度な力によって破損することを防止しつつ、好適に基板1からサポートプレート2を剥離することができる。

30

【0043】

〔その他の工程〕

分離工程を行なった後、図1の(d)に示す、サポートプレート2を分離した基板1には、ダイシングテープ5が貼り付けられた状態で、例えば、有機溶剤を含んでいる剥離液等によって接着層3及び分離層4の残渣を除去する洗浄工程を行なう。また、洗浄工程後、ダイシングテープ5を貼り付けた基板1から半導体チップを製造するダイシング工程を行なう。ここで、基板1に貼り付けたダイシングテープ5は、レーザ光Lが照射されることによってダメージを受けることを防止されている。このため、本実施形態に係る支持体分離方法によれば、積層体10にダイシングテープ5を貼り付けた状態にて、基板1から半導体チップを製造するまでの一連の工程を首尾よく行なうことができる。従って、基板1に回路を形成する工程において薄化された基板1が、ダイシングテープ5を貼り付けるときに破損することを回避することができる。

40

【0044】

〔積層体10〕

本実施形態に係る支持体分離方法に用いられる積層体10について、より詳細に説明す

50

る。積層体 10 は、基板 1 と、接着層 3 と、分離層 4 と、サポートプレート 2 とをこの順に積層してなる。

【0045】

〔基板 1〕

本実施形態に係る支持体分離方法では、基板 1 として、シリコンからなるウエハ基板を用いている。基板 1 は、接着層 3 及び分離層 4 を介してサポートプレート 2 に支持された状態で、薄化、実装等のプロセスに供され得る。また、基板 1 の回路形成領域には、例えば、集積回路や金属バンプ等の構造物が実装されている。

【0046】

なお、本実施形態に係る支持体分離方法では、基板として、シリコンウエハ基板を用いているが、基板 1 は、シリコンウエハ基板に限定されず、セラミックス基板、薄いフィルム基板、フレキシブル基板等の任意の材質からなる基板を使用してもよい。

10

【0047】

〔サポートプレート 2〕

サポートプレート（支持体）2 は、基板 1 を支持する支持体であり、接着層 3 を介して、基板 1 に貼り付けられる。そのため、サポートプレート 2 としては、基板 1 の薄化、搬送、実装等のプロセス時に、基板 1 の破損又は変形を防ぐために必要な強度を有していればよい。また、分離層 4 を変質させるための光を透過させるものであればよい。

【0048】

支持体には、ガラス、シリコン、又は、アクリル系樹脂からなるサポートプレート等を用いることができるが、本実施形態に係る支持体分離方法では、シリコンからなるサポートプレート 2 を用いている。シリコンからなるサポートプレート 2 を基板 1 に積層することで、基板 1 とサポートプレート 2 との熱膨張係数の差を小さくすることができ、加熱による積層体 10 の反りを低減することができるからである。

20

【0049】

なお、サポートプレート 2 には、当該サポートプレート 2 の向きを特定するための切り欠き部（ノッチ、不図示）が設けられている。

【0050】

〔接着層 3〕

接着層 3 は、基板 1 と、分離層 4 が形成されたサポートプレート 2 とを貼り付けるために用いられる。また、接着層 3 は、基板 1 とサポートプレート 2 とを貼り付けるために用いられる接着剤によって形成される層である。

30

【0051】

接着層 3 の厚さは、貼り付けの対象となる基板 1 及びサポートプレート 2 の種類、貼り付け後の基板 1 に施される処理等に応じて適宜設定すればよいが、10 ~ 150 μm の範囲内であることが好ましく、15 ~ 100 μm の範囲内であることがより好ましい。

【0052】

接着層 3 は、例えば、スピンコート、ディッピング、ローラーブレード、スプレー塗布、スリット塗布等の方法により接着剤を塗布することによって形成することができる。また、接着層 3 は、例えば、接着剤を直接、基板 1 に塗布する代わりに、接着剤が両面に予め塗布されているフィルム（いわゆる、ドライフィルム）を、基板 1 に貼り付けることで形成してもよい。

40

【0053】

接着層 3 を形成する接着剤として、例えば、アクリル系、ノボラック系、ナフトキノン系、炭化水素系、ポリイミド系、エラストマー、ポリサルホン系等の当該分野において公知の種々の接着剤が使用可能である。

【0054】

接着剤が含有する樹脂、つまり、接着層 3 が含有する樹脂としては、接着性を備えたものであればよく、例えば、炭化水素樹脂、アクリル - スチレン系樹脂、マレイミド系樹脂、エラストマー樹脂、ポリサルホン系樹脂等、又はこれらを組み合わせたもの等をより好

50

ましく用いることができる。以下、本実施の形態における接着層 3 が含有する樹脂の組成について説明する。

【0055】

(炭化水素樹脂)

炭化水素樹脂は、炭化水素骨格を有し、単量体組成物を重合してなる樹脂である。炭化水素樹脂として、シクロオレフィン系ポリマー(以下、「樹脂(A)」ということがある)、並びに、テルペン樹脂、ロジン系樹脂及び石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂(以下、「樹脂(B)」ということがある)等が挙げられるが、これに限定されない。

【0056】

樹脂(A)は、シクロオレフィン系モノマーを含む単量体成分を重合してなる樹脂であってもよい。具体的には、シクロオレフィン系モノマーを含む単量体成分の開環(共)重合体、シクロオレフィン系モノマーを含む単量体成分を付加(共)重合させた樹脂等が挙げられる。

【0057】

樹脂(A)を構成する単量体成分に含まれる前記シクロオレフィン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の二環体、ジシクロペンタジエン、ヒドロキシジシクロペンタジエン等の三環体、テトラシクロドデセン等の四環体、シクロペンタジエン三量体等の五環体、テトラシクロペンタジエン等の七環体、又はこれら多環体のアルキル(メチル、エチル、プロピル、ブチル等)置換体、アルケニル(ビニル等)置換体、アルキリデン(エチリデン等)置換体、アリール(フェニル、トリル、ナフチル等)置換体等が挙げられる。これらの中でも特に、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、又はこれらのアルキル置換体からなる群より選ばれるノルボルネン系モノマーが好ましい。

【0058】

樹脂(A)を構成する単量体成分は、上述したシクロオレフィン系モノマーと共重合可能な他のモノマーを含有していてもよく、例えば、アルケンモノマーを含有することが好ましい。アルケンモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン、 α -オレフィン等が挙げられる。アルケンモノマーは、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。

【0059】

また、樹脂(A)を構成する単量体成分として、シクロオレフィンモノマーを含有することが、高耐熱性(低い熱分解、熱重量減少性)の観点から好ましい。樹脂(A)を構成する単量体成分全体に対するシクロオレフィンモノマーの割合は、5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、20モル%以上であることがさらに好ましい。また、樹脂(A)を構成する単量体成分全体に対するシクロオレフィンモノマーの割合は、特に限定されないが、溶解性及び溶液での経時安定性の観点からは80モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましい。

【0060】

また、樹脂(A)を構成する単量体成分として、直鎖状又は分岐鎖状のアルケンモノマーを含有してもよい。樹脂(A)を構成する単量体成分全体に対するアルケンモノマーの割合は、溶解性及び柔軟性の観点からは10~90モル%であることが好ましく、20~85モル%であることがより好ましく、30~80モル%であることがさらに好ましい。

【0061】

なお、樹脂(A)は、例えば、シクロオレフィン系モノマーとアルケンモノマーとからなる単量体成分を重合させてなる樹脂のように、極性基を有していない樹脂であることが、高温下でのガスの発生を抑制する上で好ましい。

【0062】

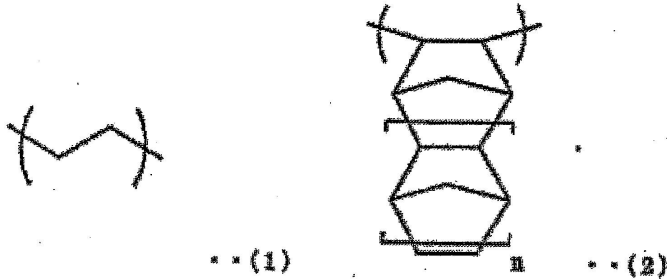
単量体成分を重合するときの重合方法や重合条件等については、特に制限はなく、常法に従い適宜設定すればよい。

【0063】

例えば、下記化学式(1)で表される繰り返し単位及び下記化学式(2)で表される繰り返し単位の共重合体であるシクロオレフィンコポリマーを接着成分の樹脂(A)として用いることができる。

【0064】

【化1】



10

【0065】

(化学式(2)中、nは0又は1~3の整数である。)

このようなシクロオレフィンコポリマーとしては、APL 8008T、APL 8009T、及びAPL 6013T(全て三井化学株式会社製)等を使用することができる。

【0066】

また、樹脂(A)として用いることのできる市販品としては、例えば、ポリプラスチック株式会社製の「TOPAS」、三井化学株式会社製の「APEL」、日本ゼオン株式会社製の「ZEONOR」及び「ZEONEX」、JSR株式会社製の「ARTON」等が挙げられる。

20

【0067】

樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は、60以上であることが好ましく、70以上であることが特に好ましい。樹脂(A)のガラス転移温度が60以上であると、積層体が高温環境に曝されたときに接着層3の軟化をさらに抑制することができる。

【0068】

樹脂(B)は、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂及び石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である。具体的には、テルペン系樹脂としては、例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、水添テルペンフェノール樹脂等が挙げられる。ロジン系樹脂としては、例えば、ロジン、ロジンエステル、水添ロジン、水添ロジンエステル、重合ロジン、重合ロジンエステル、変性ロジン等が挙げられる。石油樹脂としては、例えば、脂肪族又は芳香族石油樹脂、水添石油樹脂、変性石油樹脂、脂環族石油樹脂、クマロン・インデン石油樹脂等が挙げられる。これらの中でも、水添テルペン樹脂、水添石油樹脂がより好ましい。

30

【0069】

樹脂(B)の軟化点は特に限定されないが、80~160であることが好ましい。樹脂(B)の軟化点が80~160であると、積層体が高温環境に曝されたときに軟化することを抑制することができ、接着不良を生じない。

【0070】

樹脂(B)の重量平均分子量は特に限定されないが、300~3,000であることが好ましい。樹脂(B)の重量平均分子量が300以上であると、耐熱性が十分なものとなり、高温環境下において脱ガス量が少なくなる。一方、樹脂(B)の重量平均分子量が3,000以下であると、炭化水素系溶剤への接着層の溶解速度が良好なものとなる。このため、サポートプレートを分離した後の基板上の接着層の残渣を迅速に溶解し、除去することができる。なお、本実施形態における樹脂(B)の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の分子量を意味するものである。

40

【0071】

なお、樹脂として、樹脂(A)と樹脂(B)とを混合したものをを用いてもよい。混合す

50

ることにより、耐熱性が良好なものとなる。例えば、樹脂(A)と樹脂(B)との混合割合としては、(A):(B)=80:20~55:45(質量比)であることが、高温環境時の熱耐性、及び柔軟性に優れるので好ましい。

【0072】

(アクリル-スチレン系樹脂)

アクリル-スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン又はスチレンの誘導体と、(メタ)アクリル酸エステル等とを単量体として用いて重合した樹脂が挙げられる。

【0073】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステル、脂肪族環を有する(メタ)アクリル酸エステル、芳香族環を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。鎖式構造からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数15~20のアルキル基を有するアクリル系長鎖アルキルエステル、炭素数1~14のアルキル基を有するアクリル系アルキルエステル等が挙げられる。アクリル系長鎖アルキルエステルとしては、アルキル基がn-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基等であるアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。なお、当該アルキル基は、分岐鎖状であってもよい。

10

【0074】

炭素数1~14のアルキル基を有するアクリル系アルキルエステルとしては、既存のアクリル系接着剤に用いられている公知のアクリル系アルキルエステルが挙げられる。例えば、アルキル基が、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、ドデシル基、ラウリル基、トリデシル基等からなるアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。

20

【0075】

脂肪族環を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、テトラシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等が挙げられるが、イソボルニルメタアクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートがより好ましい。

30

【0076】

芳香族環を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、芳香族環としては、例えばフェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等が挙げられる。また、芳香族環は、炭素数1~5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有していてもよい。具体的には、フェノキシエチルアクリレートが好ましい。

【0077】

(マレイミド系樹脂)

マレイミド系樹脂としては、例えば、単量体として、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-sec-ブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-n-ヘプチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド等のアルキル基を有するマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-シクロヘプチルマレイミド、N-シクロオクチルマレイミド等の脂肪族炭化水素基を有するマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-m-メチルフェニルマレイミド、N-o-メチルフェニルマレイミド、N-p-メチルフェニルマレイミド等のアリール基を有する芳香族マレイミド等を重合して得られた樹脂が挙げられる。

40

【0078】

50

(エラストマー)

エラストマーは、主鎖の構成単位としてスチレン単位を含んでいることが好ましく、当該「スチレン単位」は置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアルコキシアルキル基、アセトキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。また、当該スチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下の範囲内であることがより好ましい。さらに、エラストマーは、重量平均分子量が10,000以上、200,000以下の範囲内であることが好ましい。

【0079】

スチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下の範囲内であり、エラストマーの重量平均分子量が10,000以上、200,000以下の範囲内であれば、後述する炭化水素系の溶剤に容易に溶解するので、より容易かつ迅速に接着層を除去することができる。また、スチレン単位の含有量及び重量平均分子量が上記の範囲内であることにより、ウエハ基板がレジストリソグラフィ工程に供されるときに曝されるレジスト溶剤（例えばPGMEA、PGME等）、酸（フッ化水素酸等）、アルカリ（TMAH等）に対して優れた耐性を発揮する。

10

【0080】

なお、エラストマーには、上述した（メタ）アクリル酸エステルをさらに混合してもよい。

【0081】

スチレン単位の含有量は、より好ましくは17重量%以上であり、また、より好ましくは40重量%以下である。

20

【0082】

重量平均分子量のより好ましい範囲は20,000以上であり、また、より好ましい範囲は150,000以下である。

【0083】

エラストマーとしては、スチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下の範囲内であり、エラストマーの重量平均分子量が10,000以上、200,000以下の範囲内であれば、種々のエラストマーを用いることができる。例えば、ポリスチレン-ポリ（エチレン/プロピレン）ブロックコポリマー（SEPP）、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー（SIS）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー（SBS）、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー（SBS）、及び、これらの水添物、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー（SEPPS）、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー（SEEPS）、スチレンブロックが反応架橋型のスチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー（SeptonV9461（株式会社クラレ製）、SeptonV9475（株式会社クラレ製））、スチレンブロックが反応架橋型のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー（反応性のポリスチレン系ハードブロックを有する、SeptonV9827（株式会社クラレ製））、ポリスチレン-ポリ（エチレン-エチレン/プロピレン）ブロック-ポリスチレンブロックコポリマー（SEEPS-OH：末端水酸基変性）等が挙げられ、エラストマーのスチレン単位の含有量及び重量平均分子量が上述の範囲内であるものを用いることができる。

30

40

【0084】

また、エラストマーの中でも水添物がより好ましい。水添物であれば熱に対する安定性が向上し、分解や重合等の変質が起こりにくい。また、炭化水素系溶剤への溶解性及びレジスト溶剤への耐性の観点からもより好ましい。

【0085】

また、エラストマーの中でも両端がスチレンのブロック重合体であるものがより好まし

50

い。熱安定性の高いスチレンを両末端にブロックすることでより高い耐熱性を示すからである。

【0086】

より具体的には、エラストマーは、スチレン及び共役ジエンのブロックコポリマーの水添物であることがより好ましい。熱に対する安定性が向上し、分解や重合等の変質が起こりにくい。また、熱安定性の高いスチレンを両末端にブロックすることでより高い耐熱性を示す。さらに、炭化水素系溶剤への溶解性及びレジスト溶剤への耐性の観点からもより好ましい。

【0087】

接着層3を構成する接着剤に含まれるエラストマーとして用いられ得る市販品としては、例えば、株式会社クラレ製「セプトン(商品名)」、株式会社クラレ製「ハイブラー(商品名)」、旭化成株式会社製「タフテック(商品名)」、J S R株式会社製「ダイナロン(商品名)」等が挙げられる。

【0088】

接着層3を構成する接着剤に含まれるエラストマーの含有量としては、例えば、接着剤組成物全量を100重量部として、50重量部以上、99重量部以下の範囲内が好ましく、60重量部以上、99重量部以下の範囲内がより好ましく、70重量部以上、95重量部以下の範囲内が最も好ましい。これら範囲内にすることにより、耐熱性を維持しつつ、基板とサポートプレートとを好適に貼り合わせることができる。

【0089】

また、エラストマーは、複数の種類を混合してもよい。つまり、接着層3を構成する接着剤は複数の種類のエラストマーを含んでいてもよい。そして、複数の種類のエラストマーのうち少なくとも一つが、主鎖の構成単位としてスチレン単位を含んでいればよい。また、複数の種類のエラストマーのうち少なくとも一つが、スチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下の範囲内である、又は、重量平均分子量が10,000以上、200,000以下の範囲内であれば、本発明の範疇である。また、接着層3を構成する接着剤において、複数の種類のエラストマーを含む場合、混合した結果、スチレン単位の含有量が上記の範囲内となるように調整してもよい。例えば、スチレン単位の含有量が30重量%である株式会社クラレ製のセプトン(商品名)のSepton4033と、スチレン単位の含有量が13重量%であるセプトン(商品名)のSepton2063とを重量比1対1で混合すると、接着剤に含まれるエラストマー全体に対するスチレン含有量は21~22重量%となり、従って14重量%以上となる。また、例えば、スチレン単位が10重量%のものとは60重量%のものを重量比1対1で混合すると35重量%となり、上記の範囲内となる。本発明はこのような形態でもよい。また、接着層3を構成する接着剤に含まれる複数の種類のエラストマーは、全て上記の範囲内でスチレン単位を含み、かつ、上記の範囲内の重量平均分子量であることが最も好ましい。

【0090】

なお、光硬化性樹脂(例えば、UV硬化性樹脂)以外の樹脂を用いて接着層3を形成することが好ましい。光硬化性樹脂以外の樹脂を用いることで、接着層3の剥離又は除去の後に、基板1の微小な凹凸の周辺に残渣が生じることを防ぐことができる。特に、接着層3を構成する接着剤としては、あらゆる溶剤に溶解するものではなく、特定の溶剤に溶解するものが好ましい。これは、基板1に物理的な力を加えることなく、接着層3を溶剤に溶解させることによって除去可能なためである。接着層3の除去に際して、強度が低下した基板1からでさえ、基板1を破損させたり、変形させたりせずに、容易に接着層3を除去することができる。

【0091】

(ポリサルホン系樹脂)

接着層3を形成するための接着剤は、ポリサルホン系樹脂を含んでいてもよい。接着層3をポリサルホン系樹脂によって形成することにより、高温において積層体を処理しても、その後の工程において接着層を溶解し、基板からサポートプレートを剥離することが可

10

20

30

40

50

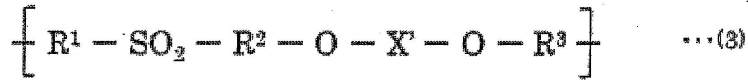
能な積層体を製造することができる。接着層 3 がポリサルホン樹脂を含んでいれば、例えば、アニーリング等により積層体を 300 以上という高温で処理する高温プロセスにおいても、積層体を好適に用いることができる。

【0092】

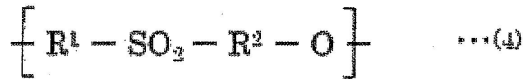
ポリサルホン系樹脂は、下記一般式(3)で表される構成単位、及び、下記一般式(4)で表される構成単位のうちの少なくとも1種の構成単位からなる構造を有している。

【0093】

【化2】



10



【0094】

(ここで、一般式(3)の R^1 、 R^2 及び R^3 、並びに一般式(4)中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立してフェニレン基、ナフチレン基及びアントリレン基からなる群より選択され、 X' は、炭素数が1以上、3以下のアルキレン基である。)

ポリサルホン系樹脂は、式(3)で表されるポリサルホン構成単位及び式(4)で表されるポリエーテルサルホン構成単位のうちの少なくとも1つを備えていることによって、基板1とサポートプレート2とを貼り付けた後、高い温度条件において基板1を処理しても、分解及び重合等により接着層3が不溶化することを防止することができる積層体を形成することができる。また、ポリサルホン系樹脂は、上記式(3)で表されるポリサルホン構成単位からなるポリサルホン樹脂であれば、より高い温度に加熱しても安定である。このため、洗浄後の基板1に接着層に起因する残渣が生じることを防止することができる。

20

【0095】

ポリサルホン系樹脂の重量平均分子量(Mw)は、30,000以上、70,000以下の範囲内であることが好ましく、30,000以上、50,000以下の範囲内であることがより好ましい。ポリサルホン系樹脂の重量平均分子量(Mw)が、30,000以上の範囲内であれば、例えば、300以上の高い温度において用いることができる接着剤組成物を得ることができる。また、ポリサルホン系樹脂の重量平均分子量(Mw)が、70,000以下の範囲内であれば、溶剤によって好適に溶解することができる。つまり、溶剤によって好適に除去することができる接着剤組成物を得ることができる。

30

【0096】

(希釈溶剤)

接着層3を形成するとき使用する希釈溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、メチルオクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等の直鎖状の炭化水素、炭素数4から15の分岐鎖状の炭化水素、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ナフタレン、デカヒドロナフタレン、テトラヒドロナフタレン等の環状炭化水素、p-メンタン、o-メンタン、m-メンタン、ジフェニルメンタン、1,4-テルピン、1,8-テルピン、ボルナン、ノルボルナン、ピナン、ツジャン、カラン、ロンギホレン、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトラール、シトロネロール、メントール、イソメントール、ネオメントール、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオール、テルピネン-1-オール、テルピネン-4-オール、ジヒドロターピニルアセテート、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ボルネオール、カルボン、ヨノン、ツヨン、カンファー、d-リモネン、l-リモネン、ジペンテン等のテルペン系溶剤； ϵ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン(CH)、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロ

40

50

ピレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、又はジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物、前記多価アルコール類又は前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテル又はモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物等の多価アルコール類の誘導体（これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）が好ましい）；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル等の芳香族系有機溶剤等を挙げることができる。

10

【0097】

（その他の成分）

接着層3を構成する接着剤は、本質的な特性を損なわない範囲において、混和性のある他の物質をさらに含んでもよい。例えば、接着剤の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、接着補助剤、安定剤、着色剤、熱重合禁止剤及び界面活性剤等、慣用されている各種添加剤をさらに用いることができる。

20

【0098】

〔分離層4〕

次に、分離層4とは、サポートプレート2を介して照射される光を吸収することによって変質する材料から形成されている層である。

【0099】

分離層4の厚さは、例えば、0.05 μm以上、50 μm以下の範囲内であることがより好ましく、0.3 μm以上、1 μm以下の範囲内であることがさらに好ましい。分離層4の厚さが0.05 μm以上、50 μm以下の範囲に収まっていれば、短時間の光の照射及び低エネルギーの光の照射によって、分離層4に所望の変質を生じさせることができる。また、分離層4の厚さは、生産性の観点から1 μm以下の範囲に収まっていることが特に好ましい。

30

【0100】

なお、積層体10において、分離層4とサポートプレート2との間に他の層がさらに形成されていてもよい。この場合、他の層は光を透過する材料から構成されていればよい。これによって、分離層4への光の入射を妨げることなく、積層体10に好ましい性質等を付与する層を、適宜追加することができる。分離層4を構成している材料の種類によって、用い得る光の波長が異なる。よって、他の層を構成する材料は、すべての光を透過させる必要はなく、分離層4を構成する材料を変質させ得る波長の光を透過させることができる材料から適宜選択し得る。

【0101】

また、分離層4は、光を吸収する構造を有する材料のみから形成されていることが好ましいが、本発明における本質的な特性を損なわない範囲において、光を吸収する構造を有していない材料を添加して、分離層4を形成してもよい。また、分離層4における接着層3に対向する側の面が平坦である（凹凸が形成されていない）ことが好ましく、これにより、分離層4の形成が容易に行なえ、かつ貼り付けにおいても均一に貼り付けることが可能となる。

40

【0102】

分離層4は、基板及びサポートプレート2の種類、並びに、積層体に求められる性能に応じてその材料を適宜選択すればよい。本実施形態に係る支持体分離方法においては、以下に示す分離層のうち、シリコンからなるサポートプレート2を透過させることができる

50

赤外線を照射することができるCO₂レーザーによって変質する分離層をより好ましく用いることができる。

【0103】

(フルオロカーボン)

分離層4は、フルオロカーボンからなってもよい。分離層4は、フルオロカーボンによって構成されることにより、光を吸収することによって変質するようになっており、その結果として、光の照射を受ける前の強度又は接着性を失う。よって、わずかな外力を加える(例えば、サポートプレート2を持ち上げる等)ことによって、分離層4が破壊されて、サポートプレート2と基板1とを分離し易くすることができる。分離層4を構成するフルオロカーボンは、プラズマCVD(化学気相堆積)法によって好適に成膜することができる。

10

【0104】

フルオロカーボンは、その種類によって固有の範囲の波長を有する光を吸収する。分離層4に用いたフルオロカーボンが吸収する範囲の波長の光を分離層に照射することにより、フルオロカーボンを好適に変質させ得る。なお、分離層4における光の吸収率は80%以上であることが好ましい。

【0105】

分離層4に照射する光としては、フルオロカーボンが吸収可能な波長に応じて、例えば、YAGレーザー、ルビーレーザー、ガラスレーザー、YVO₄レーザー、LDレーザー、ファイバーレーザー等の固体レーザー、色素レーザー等の液体レーザー、CO₂レーザー、エキシマレーザー、Arレーザー、He-Neレーザー等の気体レーザー、半導体レーザー、自由電子レーザー等のレーザー光、又は、非レーザー光を適宜用いればよい。フルオロカーボンを変質させ得る波長としては、これに限定されるものではないが、例えば、600nm以下の範囲のものを用いることができる。

20

【0106】

(光吸収性を有している構造をその繰り返し単位に含んでいる重合体)

分離層4は、光吸収性を有している構造をその繰り返し単位に含んでいる重合体を含有していてもよい。該重合体は、光の照射を受けて変質する。該重合体の変質は、上記構造が照射された光を吸収することによって生じる。分離層4は、重合体の変質の結果として、光の照射を受ける前の強度又は接着性を失っている。よって、わずかな外力を加える(例えば、サポートプレート2を持ち上げる等)ことによって、分離層4が破壊されて、サポートプレート2と基板1とを分離し易くすることができる。

30

【0107】

光吸収性を有している上記構造は、光を吸収して、繰り返し単位として該構造を含んでいる重合体を変質させる化学構造である。該構造は、例えば、置換若しくは非置換のベンゼン環、縮合環又は複素環からなる共役電子系を含んでいる原子団である。より詳細には、該構造は、カルド構造、又は上記重合体の側鎖に存在するベンゾフェノン構造、ジフェニルスルフォキシド構造、ジフェニルスルホン構造(ビスフェニルスルホン構造)、ジフェニル構造若しくはジフェニルアミン構造であり得る。

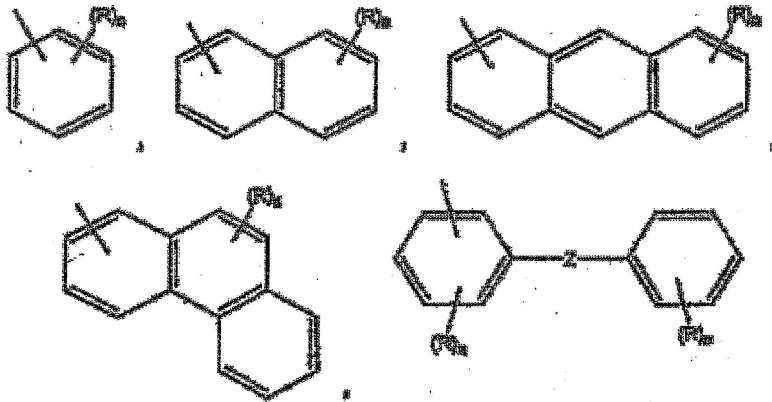
【0108】

上記構造が上記重合体の側鎖に存在する場合、該構造は以下の式によって表され得る。

40

【0109】

【化3】



10

【0110】

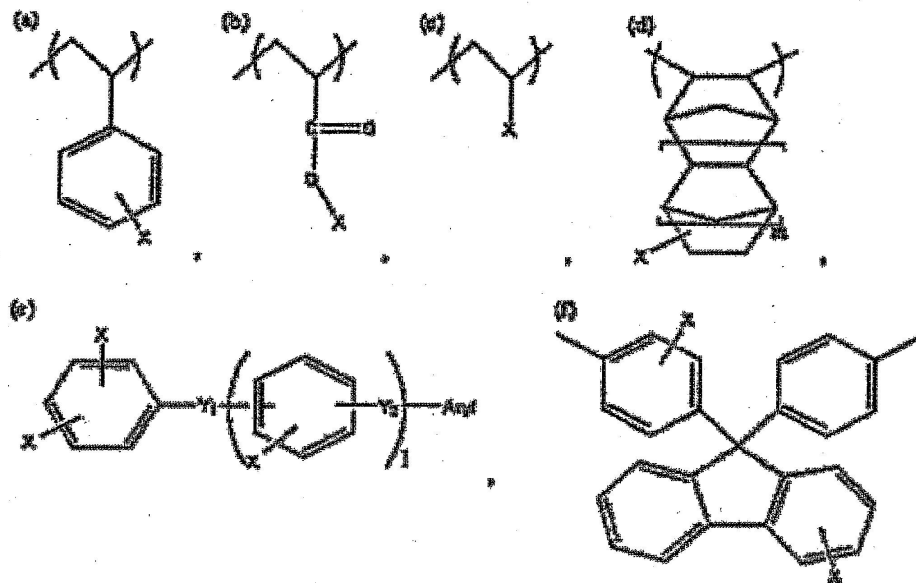
(式中、Rはそれぞれ独立して、アルキル基、アリール基、ハロゲン、水酸基、ケトン基、スルホキシド基、スルホン基又は $N(R^4)(R^5)$ であり(ここで、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基である)、Zは、存在しないか、又は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 若しくは $-NH-$ であり、nは0又は1~5の整数である。)

また、上記重合体は、例えば、以下の式のうち、(a)~(d)の何れかによって表される繰り返し単位を含んでいるか、(e)によって表されるか、又は(f)の構造をその主鎖に含んでいる。

20

【0111】

【化4】



30

【0112】

(式中、lは1以上の整数であり、mは0又は1~2の整数であり、Xは、(a)~(e)において上記の“化3”に示した式の何れかであり、(f)において上記の“化3”に示した式の何れかであるか、又は存在せず、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立して、 $-CO-$ 又は SO_2- である。lは好ましくは10以下の整数である。)

上記の“化3”に示されるベンゼン環、縮合環及び複素環の例としては、フェニル、置換フェニル、ベンジル、置換ベンジル、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、アントラキノン、置換アントラキノン、アクリジン、置換アクリジン、アゾベンゼン、置換アゾベンゼン、フルオリム、置換フルオリム、フルオリモン、置換フルオリモン、カルバゾール、置換カルバゾール、N-アルキルカルバゾール、ジベンゾフ

50

ラン、置換ジベンゾフラン、フェナントレン、置換フェナントレン、ピレン及び置換ピレンが挙げられる。例示した置換基がさらに置換基を有している場合、その置換基は、例えば、アルキル、アリール、ハロゲン原子、アルコキシ、ニトロ、アルデヒド、シアノ、アミド、ジアルキルアミノ、スルホンアミド、イミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、スルホン酸、スルホン酸エステル、アルキルアミノ及びアリールアミノから選択される。

【0113】

上記の“化3”に示される置換基のうち、フェニル基を2つ有している5番目の置換基であって、Zが-SO₂-である場合の例としては、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,6-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルホン、及びビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。

10

【0114】

上記の“化3”に示される置換基のうち、フェニル基を2つ有している5番目の置換基であって、Zが-SO-である場合の例としては、ビス(2,3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,3,4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)-スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,3,4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,4,6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,4,6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド等が挙げられる。

20

【0115】

上記の“化3”に示される置換基のうち、フェニル基を2つ有している5番目の置換基であって、Zが-C(=O)-である場合の例としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',5,6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-アミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジエチルアミノ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-4'-メトキシ-2'-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、及び4-ジメチルアミノ-3',4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

30

40

【0116】

上記構造が上記重合体の側鎖に存在している場合、上記構造を含んでいる繰り返し単位の、上記重合体に占める割合は、分離層4の光の透過率が0.001%以上、10%以下になる範囲内にある。該割合がこのような範囲に収まるように重合体が調製されていれば、分離層4が十分に光を吸収して、确实かつ迅速に変質し得る。すなわち、積層体10からのサポートプレート2の除去が容易であり、該除去に必要な光の照射時間を短縮させることができる。

【0117】

上記構造は、その種類の選択によって、所望の範囲の波長を有している光を吸収することができる。例えば、上記構造が吸収可能な光の波長は、100nm以上、2,000nm

50

m以下の範囲内であることがより好ましい。この範囲内のうち、上記構造が吸収可能な光の波長は、より短波長側であり、例えば、100nm以上、500nm以下の範囲内である。例えば、上記構造は、好ましくはおよそ300nm以上、370nm以下の範囲内の波長を有している紫外光を吸収することによって、該構造を含んでいる重合体を変質させ得る。

【0118】

上記構造が吸収可能な光は、例えば、高圧水銀ランプ（波長：254nm以上、436nm以下）、KrFエキシマレーザ（波長：248nm）、ArFエキシマレーザ（波長：193nm）、F2エキシマレーザ（波長：157nm）、XeClレーザ（波長：308nm）、XeFLレーザ（波長：351nm）若しくは固体UVレーザ（波長：355nm）から発せられる光、又はg線（波長：436nm）、h線（波長：405nm）若しくはi線（波長：365nm）等である。

10

【0119】

上述した分離層4は、繰り返し単位として上記構造を含んでいる重合体を含有しているが、分離層4はさらに、上記重合体以外の成分を含み得る。該成分としては、フィラー、可塑剤、及びサポートプレート2の剥離性を向上し得る成分等が挙げられる。これらの成分は、上記構造による光の吸収、及び重合体の変質を妨げないか、又は促進する、従来公知の物質又は材料から適宜選択される。

【0120】

（無機物）

20

分離層4は、無機物からなっているとしてもよい。分離層4は、無機物によって構成されることにより、光を吸収することによって変質するようになっており、その結果として、光の照射を受ける前の強度又は接着性を失う。よって、わずかな外力を加える（例えば、サポートプレート2を持ち上げる等）ことによって、分離層4が破壊されて、サポートプレート2と基板1とを分離し易くすることができる。

【0121】

上記無機物は、光を吸収することによって変質する構成であればよく、例えば、金属、金属化合物及びカーボンからなる群より選択される1種類以上の無機物を好適に用いることができる。金属化合物とは、金属原子を含む化合物を指し、例えば、金属酸化物、金属窒化物であり得る。このような無機物の例示としては、これに限定されるものではないが、金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、チタン、クロム、SiO₂、SiN、Si₃N₄、TiN、及びカーボンからなる群より選ばれる1種類以上の無機物が挙げられる。なお、カーボンとは炭素の同素体も含まれ得る概念であり、例えば、ダイヤモンド、フラーレン、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ等であり得る。

30

【0122】

上記無機物は、その種類によって固有の範囲の波長を有する光を吸収する。分離層4に用いた無機物が吸収する範囲の波長の光を分離層に照射することにより、上記無機物を好適に変質させ得る。

【0123】

無機物からなる分離層4に照射する光としては、上記無機物が吸収可能な波長に応じて、例えば、YAGレーザ、ルビーレーザ、ガラスレーザ、YVO₄レーザ、LDレーザ、ファイバーレーザ等の固体レーザ、色素レーザ等の液体レーザ、CO₂レーザ、エキシマレーザ、Arレーザ、He-Neレーザ等の気体レーザ、半導体レーザ、自由電子レーザ等のレーザ光、又は、非レーザ光を適宜用いればよい。

40

【0124】

無機物からなる分離層4は、例えばスパッタ、化学蒸着（CVD）、メッキ、プラズマCVD、スピコート等の公知の技術により、サポートプレート2上に形成され得る。無機物からなる分離層4の厚さは特に限定されず、使用する光を十分に吸収し得る膜厚であればよいが、例えば、0.05μm以上、10μm以下の範囲内の膜厚とすることがより好ましい。また、分離層4を構成する無機物からなる無機膜（例えば、金属膜）の両面又

50

は片面に予め接着剤を塗布し、サポートプレート 2 及び基板 1 に貼り付けてもよい。

【0125】

なお、分離層 4 として金属膜を使用する場合には、分離層 4 の膜質、レーザ光源の種類、レーザ出力等の条件によっては、レーザの反射や膜への帯電等が起こり得る。そのため、反射防止膜や帯電防止膜を分離層 4 の上下又はどちらか一方に設けることで、それらの対策を図ることが好ましい。

【0126】

(赤外線吸収性の構造を有する化合物)

分離層 4 は、赤外線吸収性の構造を有する化合物によって形成されていてもよい。該化合物は、赤外線を吸収することにより変質する。分離層 4 は、化合物の変質の結果として、赤外線の照射を受ける前の強度又は接着性を失っている。よって、わずかな外力を加える(例えば、サポートプレート 2 を持ち上げる等)ことによって、分離層 4 が破壊されて、サポートプレート 2 と基板 1 とを分離し易くすることができる。

【0127】

赤外線吸収性を有している構造、又は赤外線吸収性を有している構造を含む化合物としては、例えば、アルカン、アルケン(ビニル、トランス、シス、ビニリデン、三置換、四置換、共役、クムレン、環式)、アルキン(一置換、二置換)、単環式芳香族(ベンゼン、一置換、二置換、三置換)、アルコール及びフェノール類(自由OH、分子内水素結合、分子間水素結合、飽和第二級、飽和第三級、不飽和第二級、不飽和第三級)、アセタール、ケタール、脂肪族エーテル、芳香族エーテル、ビニルエーテル、オキシラン環エーテル、過酸化エーテル、ケトン、ジアルキルカルボニル、芳香族カルボニル、1,3-ジケトンのエノール、o-ヒドロキシアリールケトン、ジアルキルアルデヒド、芳香族アルデヒド、カルボン酸(二量体、カルボン酸アニオン)、ギ酸エステル、酢酸エステル、共役エステル、非共役エステル、芳香族エステル、ラクトン(-、-、-)、脂肪酸塩化物、芳香族酸塩化物、酸無水物(共役、非共役、環式、非環式)、第一級アミド、第二級アミド、ラクタム、第一級アミン(脂肪族、芳香族)、第二級アミン(脂肪族、芳香族)、第三級アミン(脂肪族、芳香族)、第一級アミン塩、第二級アミン塩、第三級アミン塩、アンモニウムイオン、脂肪族ニトリル、芳香族ニトリル、カルボジイミド、脂肪族イソニトリル、芳香族イソニトリル、イソシアヌ酸エステル、チオシアヌ酸エステル、脂肪族イソチオシアヌ酸エステル、芳香族イソチオシアヌ酸エステル、脂肪族ニトロ化合物、芳香族ニトロ化合物、ニトロアミン、ニトロソアミン、硝酸エステル、亜硝酸エステル、ニトロソ結合(脂肪族、芳香族、単量体、二量体)、メルカプタン及びチオフェノール及びチオール酸等の硫黄化合物、チオカルボニル基、スルホキシド、スルホン、塩化スルホニル、第一級スルホンアミド、第二級スルホンアミド、硫酸エステル、炭素-ハロゲン結合、Si-A¹結合(A¹は、H、C、O又はハロゲン)、P-A²結合(A²は、H、C又はO)、又はTi-O結合であり得る。

【0128】

上記炭素-ハロゲン結合を含む構造としては、例えば、-CH₂Cl、-CH₂Br、-CH₂I、-CF₂-、-CF₃、-CH=CF₂、-CF=CF₂、フッ化アリール、及び塩化アリール等が挙げられる。

【0129】

上記Si-A¹結合を含む構造としては、SiH、SiH₂、SiH₃、Si-CH₃、Si-CH₂-、Si-C₆H₅、SiO-脂肪族、Si-OCH₃、Si-OCH₂CH₃、Si-OC₆H₅、Si-O-Si、Si-OH、SiF、SiF₂、及びSiF₃等が挙げられる。Si-A¹結合を含む構造としては、特に、シロキサン骨格及びシルセスキオキサン骨格を形成していることが好ましい。

【0130】

上記P-A²結合を含む構造としては、PH、PH₂、P-CH₃、P-CH₂-、P-C₆H₅、A³₃-P-O(A³は脂肪族又は芳香族)、(A⁴O)₃-P-O(A⁴はアルキル)、P-OCH₃、P-OCH₂CH₃、P-OC₆H₅、P-O-P、P-

10

20

30

40

50

OH、及びO = P - OH等が挙げられる。

【0131】

上記構造は、その種類の選択によって、所望の範囲の波長を有している赤外線吸収することができる。具体的には、上記構造が吸収可能な赤外線の波長は、例えば1 μm以上、20 μm以下の範囲内であり、2 μm以上、15 μm以下の範囲内をより好適に吸収することができる。さらに、上記構造がSi - O結合、Si - C結合及びTi - O結合である場合には、9 μm以上、11 μm以下の範囲内であり得る。なお、各構造が吸収できる赤外線の波長は当業者であれば容易に理解することができる。例えば、各構造における吸収帯として、非特許文献：SILVERSTEIN・BASSLER・MORRILL著「有機化合物のスペクトルによる同定法(第5版) - MS、IR、NMR、UVの併用 -」(1992年発行)第146頁~第151頁の記載を参照することができる。

10

【0132】

分離層4の形成に用いられる、赤外線吸収性の構造を有する化合物としては、上述のような構造を有している化合物のうち、塗布のために溶媒に溶解することができ、固化されて固層を形成することができるものであれば、特に限定されるものではない。しかしながら、分離層4における化合物を効果的に変質させ、サポートプレート2と基板1との分離を容易にするには、分離層4における赤外線の吸収が大きいこと、すなわち、分離層4に赤外線を照射したときの赤外線の透過率が低いことが好ましい。具体的には、分離層4における赤外線の透過率が90%より低いことが好ましく、赤外線の透過率が80%より低いことがより好ましい。

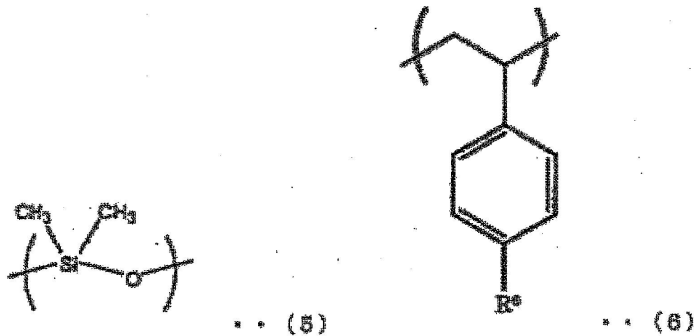
20

【0133】

一例を挙げて説明すれば、シロキサン骨格を有する化合物としては、例えば、下記化学式(5)で表される繰り返し単位及び下記化学式(6)で表される繰り返し単位の共重合体である樹脂、あるいは下記化学式(5)で表される繰り返し単位及びアクリル系化合物由来の繰り返し単位の共重合体である樹脂を用いることができる。

【0134】

【化5】



30

【0135】

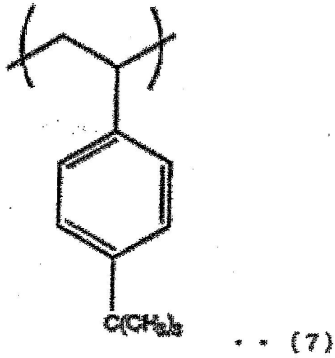
(化学式(6)中、R⁶は、水素、炭素数10以下のアルキル基、又は炭素数10以下のアルコキシ基である。)

40

中でも、シロキサン骨格を有する化合物としては、上記化学式(5)で表される繰り返し単位及び下記化学式(7)で表される繰り返し単位の共重合体であるt-ブチルスチレン(TBST)-ジメチルシロキサン共重合体がより好ましく、上記式(5)で表される繰り返し単位及び下記化学式(7)で表される繰り返し単位を1:1で含む、TBST-ジメチルシロキサン共重合体がさらに好ましい。

【0136】

【化6】



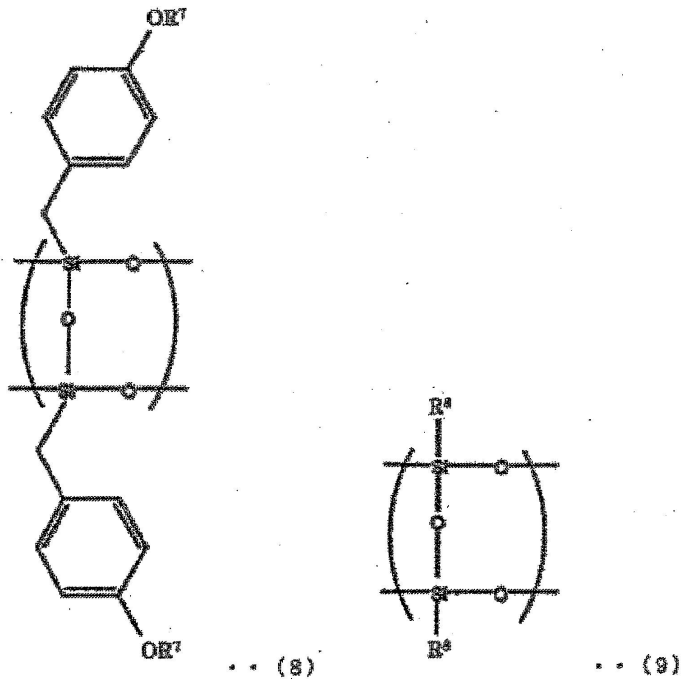
10

【0137】

また、シルセスキオキサン骨格を有する化合物としては、例えば、下記化学式(8)で表される繰り返し単位及び下記化学式(9)で表される繰り返し単位の共重合体である樹脂を用いることができる。

【0138】

【化7】



20

30

【0139】

(化学式(8)中、R⁷は、水素又は炭素数1以上、10以下のアルキル基であり、化学式(9)中、R⁸は、炭素数1以上、10以下のアルキル基、又はフェニル基である。)

40

シルセスキオキサン骨格を有する化合物としては、このほかにも、特開2007-258663号公報(2007年10月4日公開)、特開2010-120901号公報(2010年6月3日公開)、特開2009-263316号公報(2009年11月12日公開)、及び特開2009-263596号公報(2009年11月12日公開)において開示されている各シルセスキオキサン樹脂を好適に利用することができる。

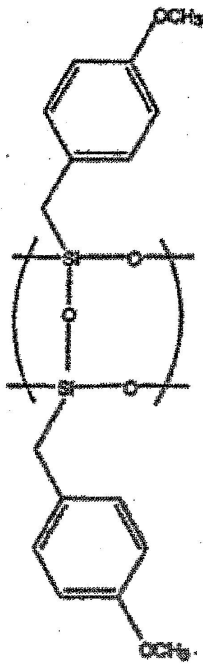
【0140】

中でも、シルセスキオキサン骨格を有する化合物としては、下記化学式(10)で表される繰り返し単位及び下記化学式(11)で表される繰り返し単位の共重合体がより好ましく、下記化学式(10)で表される繰り返し単位及び下記化学式(11)で表される繰り返し単位を7:3で含む共重合体がさらに好ましい。

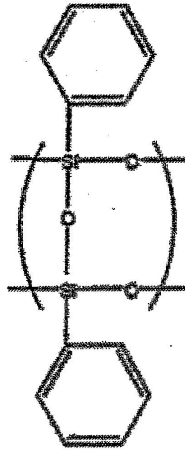
50

【 0 1 4 1 】

【 化 8 】



.. (10)



.. (11)

10

20

【 0 1 4 2 】

シルセスキオキサン骨格を有する重合体としては、ランダム構造、ラダー構造、及び籠型構造があり得るが、何れの構造であってもよい。

【 0 1 4 3 】

また、Ti - O結合を含む化合物としては、例えば、(i)テトラ - i - プロポキシチタン、テトラ - n - ブトキシチタン、テトラキス(2 - エチルヘキシルオキシ)チタン、及びチタニウム - i - プロポキシオクチレングリコレート等のアルコキシチタン；(ii)ジ - i - プロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、及びプロパンジオキシチタンビス(エチルアセトアセテート)等のキレートチタン；(iii) $i - C_3H_7O - [- Ti(O - i - C_3H_7)_2 - O -]_n - i - C_3H_7$ 、及び $n - C_4H_9O - [- Ti(O - n - C_4H_9)_2 - O -]_n - n - C_4H_9$ 等のチタンポリマー；(iv)トリ - n - ブトキシチタンモノステアレート、チタニウムステアレート、ジ - i - プロポキシチタンジイソステアレート、及び(2 - n - ブトキシカルボニルベンゾイルオキシ)トリブトキシチタン等のアシレートチタン；(v)ジ - n - ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン等の水溶性チタン化合物等が挙げられる。

30

【 0 1 4 4 】

中でも、Ti - O結合を含む化合物としては、ジ - n - ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン $Ti(OC_4H_9)_2[OC_2H_4N(C_2H_4OH)_2]_2$ が好ましい。

40

【 0 1 4 5 】

上述した分離層4は、赤外線吸収性の構造を有する化合物を含有しているが、分離層4はさらに、上記化合物以外の成分を含み得る。該成分としては、フィラー、可塑剤、及びサポートプレート2の剥離性を向上し得る成分等が挙げられる。これらの成分は、上記構造による赤外線の吸収、及び化合物の変質を妨げないか、又は促進する、従来公知の物質又は材料から適宜選択される。

【 0 1 4 6 】

(赤外線吸収物質)

分離層4は、赤外線吸収物質を含有していてもよい。分離層4は、赤外線吸収物質を含有して構成されることにより、光を吸収することによって変質するようになっており、そ

50

の結果として、光の照射を受ける前の強度又は接着性を失う。よって、わずかな外力を加える（例えば、サポートプレート2を持ち上げる等）ことによって、分離層4が破壊されて、サポートプレート2と基板1とを分離し易くすることができる。

【0147】

赤外線吸収物質は、赤外線を吸収することによって変質する構成であればよく、例えば、カーボンブラック、鉄粒子、又はアルミニウム粒子を好適に用いることができる。赤外線吸収物質は、その種類によって固有の範囲の波長を有する光を吸収する。分離層4に用いた赤外線吸収物質が吸収する範囲の波長の光を分離層4に照射することにより、赤外線吸収物質を好適に変質させ得る。

【0148】

（反応性ポリシルセスキオキサン）

分離層4は、反応性ポリシルセスキオキサンを重合させることにより形成することができ、これにより、分離層4は高い耐薬品性と高い耐熱性とを備えている。

【0149】

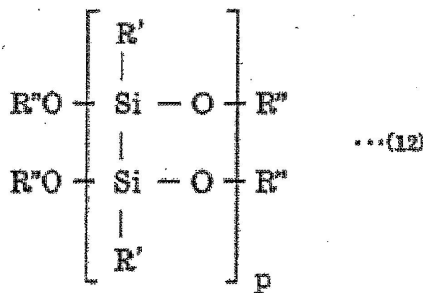
本明細書中において、反応性ポリシルセスキオキサンとは、ポリシルセスキオキサン骨格の末端にシラノール基、又は、加水分解することによってシラノール基を形成することができる官能基を有するポリシルセスキオキサンであり、当該シラノール基又はシラノール基を形成することができる官能基を縮合することによって、互いに重合することができるものである。また、反応性ポリシルセスキオキサンは、シラノール基、又は、シラノール基を形成することができる官能基を備えていれば、ランダム構造、籠型構造、ラダー構造等のシルセスキオキサン骨格を備えたものを採用することができる。

【0150】

また、反応性ポリシルセスキオキサンは、下記式(12)に示す構造を有していることがより好ましい。

【0151】

【化9】



【0152】

式(12)中、R''は、それぞれ独立して、水素及び炭素数1以上、10以下のアルキル基からなる群より選択され、水素及び炭素数1以上、5以下のアルキル基からなる群より選択されることがより好ましい。R''が、水素又は炭素数1以上、10以下のアルキル基であれば、分離層形成工程における加熱によって、式(12)によって表される反応性ポリシルセスキオキサンを好適に縮合させることができる。

【0153】

式(12)中、pは、1以上、100以下の整数であることが好ましく、1以上、50以下の整数であることがより好ましい。反応性ポリシルセスキオキサンは、式(12)で表される繰り返し単位を備えることによって、他の材料を用いて形成するよりもSi-O結合の含有量が高く、赤外線(0.78μm以上、1000μm以下)、好ましくは遠赤外線(3μm以上、1000μm以下)、さらに好ましくは波長9μm以上、11μm以下における吸光度の高い分離層4を形成することができる。

【0154】

また、式(12)中、R'は、それぞれ独立して、互いに同じか、又は異なる有機基である。ここで、Rは、例えば、アリール基、アルキル基、及び、アルケニル基等であり、

10

20

30

40

50

これらの有機基は置換基を有していてもよい。

【 0 1 5 5 】

R' がアリール基である場合、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等を挙げることができ、フェニル基であることがより好ましい。また、アリール基は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を介してポリシルセスキオキサン骨格に結合していてもよい。

【 0 1 5 6 】

R' がアルキル基である場合、アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基を挙げることができる。また、R がアルキル基である場合、炭素数は 1 ~ 15 であることが好ましく、1 ~ 6 であることがより好ましい。また、R が、環状のアルキル基である場合、単環状又は二 ~ 四環状の構造をしたアルキル基であってもよい。

10

【 0 1 5 7 】

R' がアルケニル基である場合、アルキル基の場合と同様に、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルケニル基を挙げることができ、アルケニル基は、炭素数が 2 ~ 15 であることが好ましく、2 ~ 6 であることがより好ましい。また、R が、環状のアルケニル基である場合、単環状又は二 ~ 四環状の構造をしたアルケニル基であってもよい。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、及びアリル基等を挙げることができる。

【 0 1 5 8 】

また、R' が有し得る置換基としては、水酸基及びアルコキシ基等を挙げることができる。置換基がアルコキシ基である場合、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキルアルコキシ基を挙げることができ、アルコキシ基における炭素数は 1 ~ 15 であることが好ましく、1 ~ 10 であることがより好ましい。

20

【 0 1 5 9 】

また、一つの観点において、反応性ポリシルセスキオキサンのシロキサン含有量は、70 モル%以上、99 モル%以下であることが好ましく、80 モル%以上、99 モル%以下であることがより好ましい。反応性ポリシルセスキオキサンのシロキサン含有量が 70 モル%以上、99 モル%以下であれば、赤外線（好ましくは遠赤外線、さらに好ましくは波長 9 μm 以上、11 μm 以下の光）を照射することによって好適に変質させることができる分離層を形成することができる。

【 0 1 6 0 】

30

また、一つの観点において、反応性ポリシルセスキオキサンの重量平均分子量 (Mw) は、500 以上、50,000 以下であることが好ましく、1,000 以上、10,000 以下であることがより好ましい。反応性ポリシルセスキオキサンの重量平均分子量 (Mw) が 500 以上、50,000 以下であれば、溶剤に好適に溶解させることができ、サポートプレート上に好適に塗布することができる。

【 0 1 6 1 】

反応性ポリシルセスキオキサンとして用いることができる市販品としては、例えば、小西化学工業株式会社製の SR - 13、SR - 21、SR - 23 及び SR - 33 等を挙げることができる。

【 0 1 6 2 】

40

〔その他〕

本実施形態に係る支持体分離方法では、その他の構成として、ダイシングフレーム 6 を備えたダイシングテープ 5 が用いられる。

【 0 1 6 3 】

(ダイシングテープ 5)

積層体 10 の基板 1 側には、ダイシングテープ 5 が貼り合わされている。ダイシングテープ 5 は、サポートプレート 2 を剥離した後の基板 1 をダイシングすることによって、半導体チップを製造するために用いられる。

【 0 1 6 4 】

ダイシングテープ 5 としては、例えばベースフィルムに粘着層が形成された構成のダイ

50

シングテープ5を用いることができる。ベースフィルムとしては、例えば、PVC（ポリ塩化ビニル）、ポリオレフィン又はポリプロピレン等の樹脂フィルムを用いることができる。ダイシングテープ5の外径は基板1の外径よりも大きく、これらを貼り合わせると基板1の外縁部分にダイシングテープ5の一部が露出した状態になっている。

【0165】

（ダイシングフレーム6）

ダイシングテープ5の露出面のさらに外周には、ダイシングテープ5の撓みを防止するためのダイシングフレーム6が取り付けられている。ダイシングフレーム6としては、例えば、アルミニウム等の金属製のダイシングフレーム、ステンレススチール（SUS）等の合金製のダイシングフレーム、及び樹脂製のダイシングフレームが挙げられる。

10

【0166】

<変形例に係る支持体分離方法>

本発明に係る支持体分離方法は、上記実施形態に限定されない。例えば、一変形例に係る支持体分離方法では、図3の（b）に示すように、積層体10において、回路形成領域の全周を囲い、半径方向における幅 $W'1$ の範囲を占める非回路形成領域のうち、幅 $W'2$ の範囲を占める所定領域が、基板1における回路形成領域に対して離間していない構成である。本変形例に係る支持体分離方法は、例えば、幅 $W'1$ の値が2mmよりも小さい場合において、レーザー光Lが照射される分離層4における分割領域の幅 $W'2$ を1.3mm程度以上に確保し易くすることができる点において有効である。

【0167】

上記の構成によっても、基板1の回路形成領域に対して直接的にレーザー光Lが照射されることを防止することができるため、基板1に形成されている集積回路が当該レーザー光Lによってダメージを受けることを防止することができる。

20

【0168】

また、別の変形例に係る支持体分離方法では、図3の（c）に示すように、回路形成領域の全周を囲う、所定領域の半径方向における幅 $W''2$ の範囲は、非回路形成領域の幅の100%未満の範囲を占める。

【0169】

上記の構成によっても、基板1の外周端部よりも外側にレーザー光Lが照射されることを防止ことができ、基板1における回路形成領域にレーザー光Lが照射されることを防止することができる。本変形例は、例えば、基板1における非回路形成領域の幅が、1.3mm程度である場合において、分離層4におけるレーザー光Lを照射する領域を確保することができる点において有効である。

30

【0170】

<第2の実施形態に係る支持体分離方法>

本発明に係る支持体分離方法は、上記の実施形態に限定されない。例えば、一実施形態（第2の実施形態）に係る支持体分離方法では、光照射工程前に、積層体10の向きを検知する検知工程をさらに包含し、分離工程において、検知工程にて検知した積層体10の向きに基づき、積層体10に力を加えるためにサポートプレート（支持体）2を保持する吸着パッドを備えた分離プレート（保持部、不図示）が、レーザー光Lを照射された分割領域4C-1～4C-6の上に配置されるように、積層体10を回動させる構成である。ここで、分離プレートは、サポートプレート2を保持したときに、当該サポートプレート2の周縁部分において等間隔にて配置される4つの吸着パッドを備えている。

40

【0171】

上記の構成よれば、分離層4における領域4Cの全域にレーザー光Lを照射せずとも、検知工程において特定した積層体10の向きに基づき、積層体10において、分離プレートの吸着パッドが配置される位置に該当する分割領域のみに光照射段階を行なうことで足りる。従って、分離層4にレーザー光Lを照射する時間をさらに短縮することができ、より速やかに積層体10からサポートプレート2を分離することができる。なお、本実施形態に係る支持体分離方法については、第1の実施形態に係る支持体分離方法との相違点のみ説

50

明し、一致点についてはその説明を省略する。

【0172】

〔検知工程〕

検知工程では、光照射工程を行なう前において、サポートプレート2に設けられた切り欠き部（ノッチ、不図示）を検知する光学アライメント装置（不図示）によって、当該切り欠き部を基準として、積層体10の向きを特定する。これにより、後の光照射工程において、分離層4における何れの分割領域に光を照射したかを特定できるようにすることができる。

【0173】

検知工程では、例えば、図2の（b）に示す、一点鎖線C1の位置において、サポートプレート2における切り欠き部が配置されるように、光照射工程前の積層体10の向きを設定するとよい。

10

【0174】

〔光照射工程〕

図2の（b）に示すように、本実施形態に係る支持体分離方法が包含している光照射工程では、検知工程後、光照射段階と回動段階とを繰り返すことにより、一点鎖線C1～C10によって分割された分割領域4C-1～4C-6における分離層4を変質させる。これにより、分離層4の周縁部分において等間隔にて離間するように計4箇所に分かれて配置されている分割領域4C-1～4C-6の分離層4を変質させる。

【0175】

〔分離工程〕

分離工程では、まず、検知工程にて検知した積層体10の向きに基づき、サポートプレート2を保持する分離プレートにおける4つの吸着パッドが、レーザ光Lを照射された分割領域4C-1～4C-6の上に配置されるように、上記積層体10を回動させる。その後、各吸着パッドによって、分割領域4C-1～4C-6の上に位置するサポートプレート2を保持し、持ち上げる。これによって、分割領域4C-1～4C-6において変質した分離層4に分離プレートから加えられる力を集中させることができる。このため、分割領域4C-1～4C-6において変質した分離層4が破壊された後、レーザ光Lを照射されていない領域における分離層4に対して力を集中させることができる。これにより、積層体10からサポートプレート2を好適に分離することができる。

20

30

【0176】

〔別の実施形態に係る支持体分離方法〕

本発明に係る支持体分離方法は、上記実施形態（第1の実施形態及び第2の実施形態）に限定されない。例えば、別の実施形態に係る支持体分離方法では、サポートプレート（支持体）及び分離層の材料は、積層体に求められる性能に応じて適宜選択することができる。このため、分離層に照射する光を発射するレーザはCO₂レーザに限定されず、YAGレーザ、ルビーレーザ、ガラスレーザ、YVO₄レーザ、LDレーザ、ファイバーレーザ等の固体レーザ、色素レーザ等の液体レーザ、CO₂レーザ、エキシマレーザ、Arレーザ、He-Neレーザ等の気体レーザ、半導体レーザ、自由電子レーザ等のレーザ光、又は、非レーザ光等を、分離層4を構成する材料を変質させ得る波長に応じて適宜選択して用いてもよい。

40

【0177】

また、さらに別の本実施形態に係る支持体分離方法では、積層体10におけるサポートプレート2を保持する保持部は、例えば、サポートプレート2の外周端部を把持する複数のクランプ（ツメ部、不図示）を備えた分離プレートであってもよい。

【0178】

また、さらに別の実施形態に係る支持体分離方法では、光照射工程において、光を照射すべき分割領域の数及び配置は、保持部が有する吸着パッドの数や配置に応じて、適宜設計を変更してもよい。

【0179】

50

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0180】

本発明に係る支持体分離方法は、微細化された半導体装置の製造工程において好適に利用することができる。

【符号の説明】

【0181】

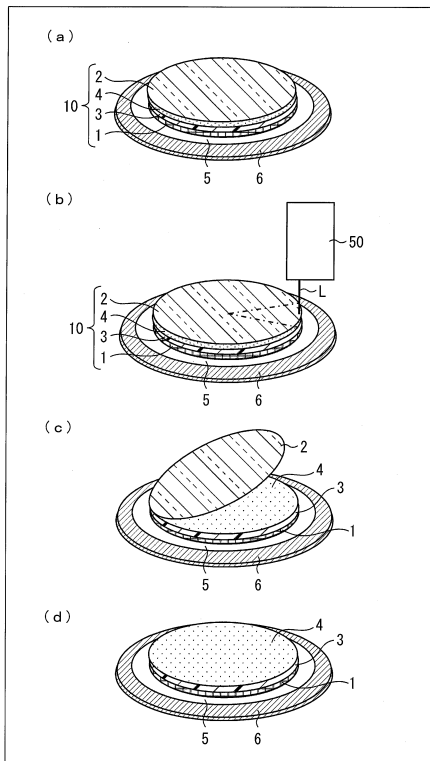
- 1 基板
- 2 サポートプレート（支持体）
- 3 接着層
- 4 分離層
- 4 A 領域（分離層）
- 4 B 領域（分離層）
- 4 C 領域（分離層）
- 4 C - 1、4 C - 2、. . . 分割領域（分離層）
- 5 ダイシングテープ
- 10 積層体
- L 光

10

20

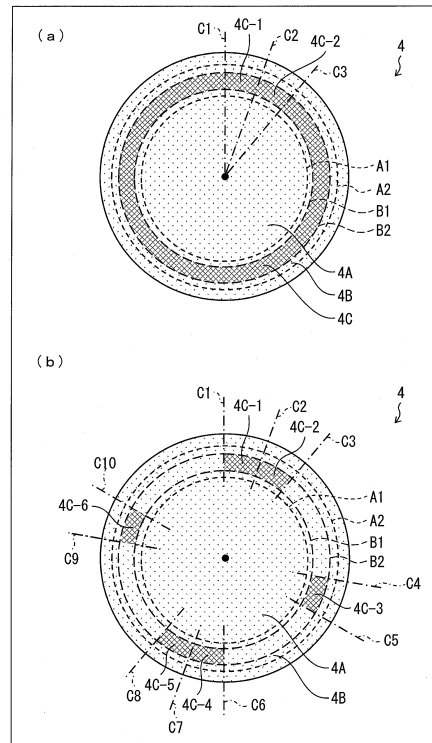
【図1】

図1



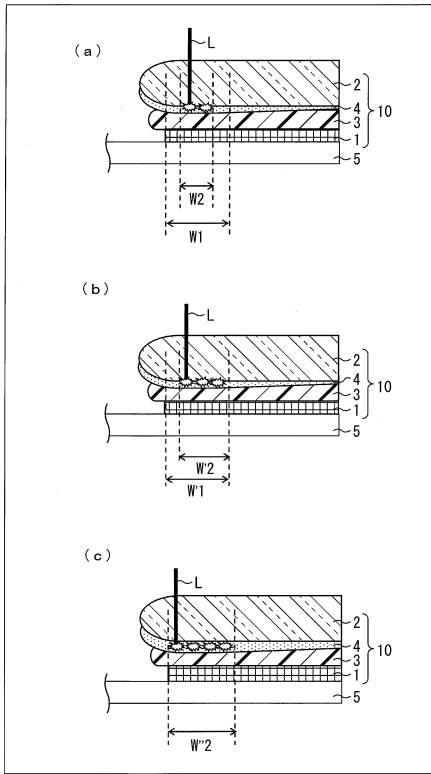
【図2】

図2



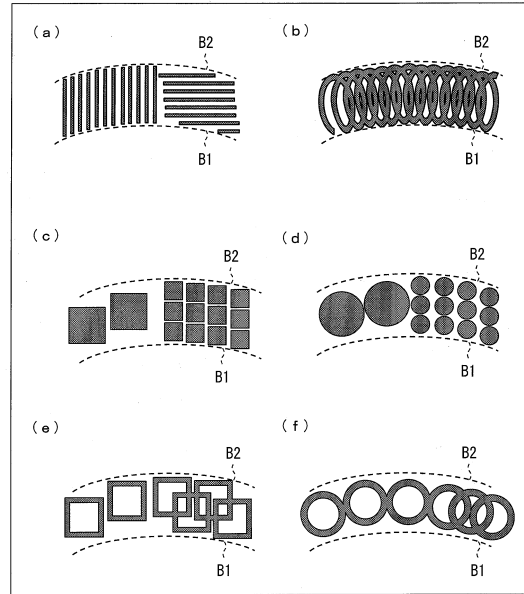
【 図 3 】

図 3



【 図 4 】

図 4



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0299534 (US, A1)

特表2015-513211 (JP, A)

特開2013-239650 (JP, A)

特開2012-038799 (JP, A)

特開2015-142015 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/02

H01L 21/683