



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월22일

(11) 등록번호 10-1452671

(24) 등록일자 2014년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/06 (2006.01) B32B 7/06 (2006.01)

C08F 20/10 (2006.01) H01L 21/683 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7012957

(22) 출원일자(국제) 2011년10월19일

심사청구일자 2014년05월27일

(85) 번역문제출일자 2013년05월21일

(65) 공개번호 10-2013-0128400

(43) 공개일자 2013년11월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/074048

(87) 국제공개번호 WO 2012/056969

국제공개일자 2012년05월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-243147 2010년10월29일 일본(JP)

JP-P-2011-221797 2011년10월06일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

WO1998009333 A1

JP2002226796 A

JP2004064040 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 한성호

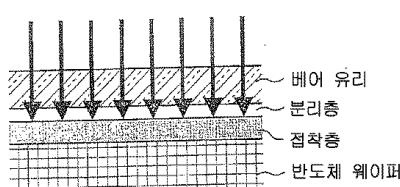
(54) 발명의 명칭 적층체, 및 그 적층체의 분리 방법

(57) 요약

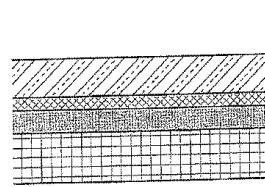
본 발명의 적층체는 광 투과성의 지지체와, 지지체에 의해 지지되는 피지지 기판과, 피지지 기판에 있어서의 지지체에 의해 지지되는 측의 면에 형성되어 있는 접착층과, 지지체와 피지지 기판 사이에 형성되고, 광 흡수성을 갖고 있는 구조를 그 반복 단위에 함유하고 있는 중합체를 함유하고 있는 분리층을 구비하고 있고, 중합체는 지지체를 개재하여 조사되는 광을 흡수함으로써 변질되도록 되어 있다.

대 표 도

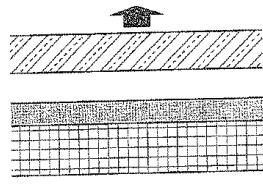
(1) 레이저 조사



(2) 분리층의 변질



(3) 베어 유리 박리



(72) 발명자

다무라 고키

일본 가나가와肯 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

요시오카 다카히로

일본 가나가와肯 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

후지이 야스시

일본 가나가와肯 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이
이나오 요시히로

일본 가나가와肯 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반치 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

광 투과성의 지지체와,

상기 지지체에 의해 지지되는 피지지 기판과,

상기 피지지 기판에 있어서의 지지체에 의해 지지되는 측의 면에 형성되어 있는 접착층과,

상기 지지체와 피지지 기판 사이에 형성되고, 광 흡수성을 갖고 있는 구조를 그 반복 단위에 함유하고 있는 중합체를 함유하고 있는 분리층을 구비하고 있고,

상기 중합체는 상기 지지체를 개재하여 조사되는 광을 흡수함으로써 변질되도록 되어 있고,

상기 구조가 카르도 구조, 또는 상기 중합체의 측사슬에 존재하는 벤조페논 구조, 디페닐술폭사이드 구조, 비스페닐술폰 구조, 디페닐 구조, 디페닐아민 구조 혹은 페닐벤조트리아졸 구조인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구조가 치환 혹은 비치환의 벤젠 고리, 축합 고리 또는 복소 고리로 이루어지는 공액 π 전자계를 함유하고 있는 원자단인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 3

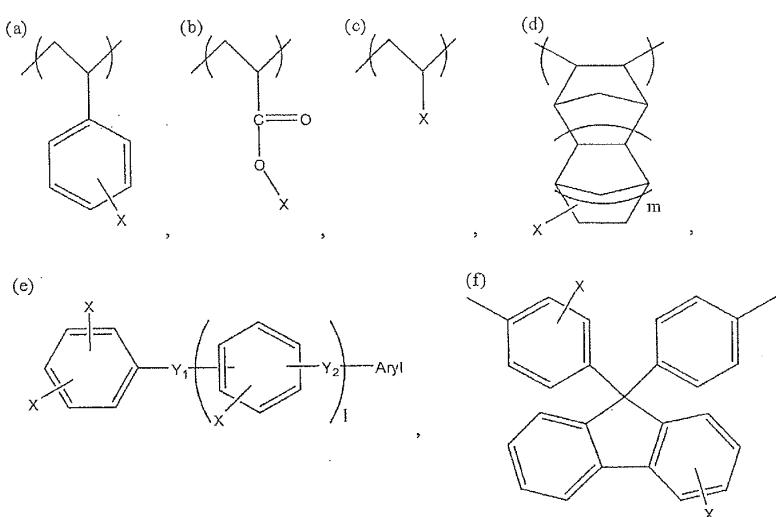
삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

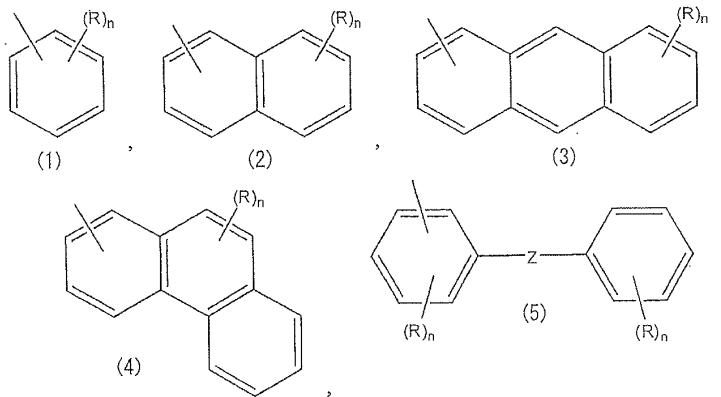
상기 반복 단위, 중합체 또는 구조를 이하의 식 중 어느 것에 의해 나타내는 것을 특징으로 하는 적층체.

[화학식 1]



(식 중, 1 은 1 이상의 정수이고, m 은 0 또는 1 ~ 2 의 정수이며, X 는 (a) ~ (e) 에 있어서 이하의 식 (1) ~ (5) 중 어느 것이거나, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌 부분, 에스테르 결합, 에테르 결합 혹은 이들의 조합으로 이루어지는 연결 부분을 개재하여, 이하의 식 (1) ~ (5) 중 어느 것과 결합되어 있고, (f) 에 있어서 이하의 식 (1) ~ (5) 중 어느 것이거나, 또는 존재하지 않고,

[화학식 2]



R은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 할로겐, 수산기, 케톤기, 술폴사이드기, 술폰기 또는 $-N(R_1)(R_2)$ 이고 (여기서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5의 알킬기이다), Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 $-CO-$ 또는 $-SO_2-$ 이며, Z는 존재하지 않거나, 또는 $-CO-$, $-SO_2-$, $-SO-$ 혹은 $-NH-$ 이며, n은 0 또는 1 ~ 5의 정수이다)

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 구조는 300 nm ~ 370 nm의 파장의 광을 흡수하도록 되어 있는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 지지체와 상기 접착층 사이에 상기 분리층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 적층체 중 상기 피지지 기판으로부터 상기 지지체를 분리하는 방법으로서,

상기 지지체를 개재하여 상기 분리층에 광을 조사하여, 상기 중합체를 변질시키는 공정을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 분리층을 개재하여 제조 중인 제품에 지지체를 임시 고정시킨 적층체, 및 그 적층체의 분리 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

휴대 전화, 디지털 AV 기기 및 IC 카드 등의 고기능화에 수반하여, 탑재되는 반도체 실리콘 칩 (이하, 칩)의 소형화 및 박형화에 의해, 패키지 내에 실리콘을 고집적화하는 요구가 높아지고 있다. 예를 들어, CSP (chip size package) 또는 MCP (multi-chip package)로 대표되는 바와 같은 복수의 칩을 원 패키지화하는 접적 회로에 있어서 박형화가 요구되고 있다. 패키지 내의 칩의 고집적화를 실현하기 위해서는, 칩의 두께를 25 ~ 150 μm 의 범위로까지 얇게 할 필요가 있다.

[0003]

그러나, 칩의 베이스가 되는 반도체 웨이퍼 (이하, 웨이퍼)는, 연삭함으로써 두께가 얇아지기 때문에, 그 강도가 저하되어, 웨이퍼에 크랙 또는 흠이 발생하기 쉬워진다. 또, 박판화에 의해 강도가 저하된 웨이퍼를 자동 반송하는 것이 곤란하므로, 수동으로 반송해야 하여 그 취급이 번잡하였다.

[0004] 그 때문에, 서포트 플레이트라고 불리는 유리 또는 경질 플라스틱 등으로 이루어지는 플레이트를, 연삭하는 웨이퍼에 첨합(貼合) 시켜 웨이퍼의 강도를 보강하여, 크랙의 발생 및 웨이퍼의 흐름을 방지하는 웨이퍼 핸들링 시스템이 개발되고 있다. 웨이퍼 핸들링 시스템에 의해 웨이퍼의 강도가 보강되기 때문에, 박판화한 웨이퍼의 반송을 자동화할 수 있다.

[0005] 웨이퍼 핸들링 시스템에 있어서, 웨이퍼와 서포트 플레이트는 여러 가지 열가소성 수지 또는 접착제 등을 사용하여 첨합된다. 그리고, 서포트 플레이트가 첨부(貼付)된 웨이퍼를 박판화한 후, 웨이퍼를 다이싱하기 전에 서포트 플레이트를 웨이퍼로부터 박리한다. 예를 들어, 150 μm 이하로 웨이퍼를 박판화하기 위해서는, 웨이퍼와 서포트 플레이트를 강고하게 접착시키는 것이 매우 바람직하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-064040호 (2004년 2월 26일 공개)

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-228113호 (1998년 8월 25일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 웨이퍼와 서포트 플레이트를 강고하게 접착시킨 경우, 접착 재료에 따라서는, 웨이퍼를 파손시키지 않고 서포트 플레이트를 웨이퍼로부터 박리하는 것이 어렵다. 강고한 접착력은 웨이퍼의 박판화에는 유효하지만, 서포트 플레이트의 박리시에는 강도가 저하된 웨이퍼의 파손을 초래하기 때문이다.

[0008] 이와 같이, 웨이퍼 핸들링 시스템의 자동화에는, 서포트 플레이트에 대한 웨이퍼의 강고한 임시 고정을 실현하면서, 웨이퍼를 파손시키지 않고 박리할 수 있다는 매우 곤란한 임시 고정 기술의 개발이 요구되고 있다.

[0009] 본 발명은 상기의 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 대상물을 강고하게 접착시켜 지지하면서, 지지체를 대상물로부터 용이하게 분리할 수 있는 적층체 및 그 적층체의 분리 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 관련된 적층체는 광 투과성의 지지체와, 상기 지지체에 의해 지지되는 피지지 기판과, 상기 피지지 기판에 있어서의 지지체에 의해 지지되는 측의 면에 형성되어 있는 접착층과, 상기 지지체와 피지지 기판 사이에 형성되고, 광 흡수성을 갖고 있는 구조를 그 반복 단위에 함유하고 있는 중합체를 함유하고 있는 분리층을 구비하고 있고, 상기 중합체는 상기 지지체를 개재하여 조사되는 광을 흡수함으로써 변질되도록 되어 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 의하면, 이상과 같은 구성에 의해, 대상물을 강고하게 접착시켜 지지하면서, 지지체를 대상물로부터 용이하게 분리할 수 있는 적층체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 관련된 적층체의 제조 방법, 및 지지체의 분리 방법을 나타내는 도면이다.

도 2는 지지체의 분리 처리를 상세하게 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[적층체]

[0014] 본 발명에 관련된 적층체의 일 실시형태에 대하여 이하에 설명한다.

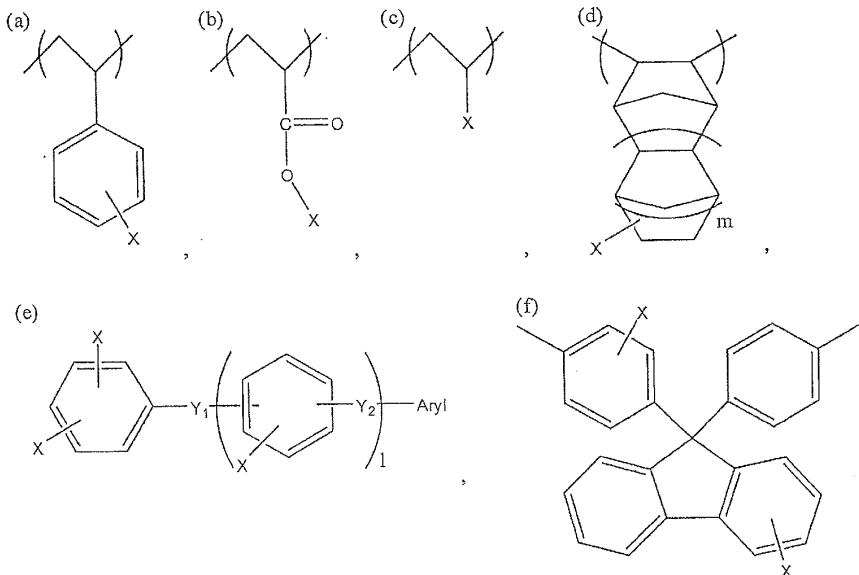
[0015] 본 발명에 관련된 적층체는 광 투과성의 지지체와,

[0016] 상기 지지체에 의해 지지되는 피지지 기판과,

- [0017] 상기 피지지 기관에 있어서의 지지체에 의해 지지되는 측의 면에 형성되어 있는 접착층과,
- [0018] 상기 지지체와 피지지 기관 사이에 형성되고, 광 흡수성을 갖고 있는 구조를 그 반복 단위에 함유하고 있는 중합체를 함유하고 있는 분리층을 구비하고 있고,
- [0019] 상기 중합체는 상기 지지체를 개재하여 조사되는 광을 흡수함으로써 변질되도록 되어 있다.
- [0020] 본 발명의 적층체는, 피지지 기관을 지지체에 임시 고정시킨 적층체로서 사용하는 것이면, 구체적인 용도는 특별히 한정되지 않는다. 본 실시형태에서는, 웨이퍼 서포트 시스템에 있어서 이용되는, 반도체 웨이퍼 (피지지 기관)를 서포트 플레이트 (지지체)에 대하여 임시 고정시킨 적층체를 예로 들어 설명한다.
- [0021] (분리층)
- [0022] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명에 관련된 적층체는 분리층을 구비하고 있다. 또, 분리층은 광 흡수성을 갖고 있는 구조를 그 반복 단위에 함유하고 있는 중합체를 함유하고 있다. 당해 중합체는 광의 조사를 받아 변질된다. 당해 중합체의 변질은 상기 구조가 조사된 광을 흡수함으로써 발생한다. 분리층은, 중합체의 변질의 결과로서, 광의 조사를 받기 전의 강도 또는 접착성을 잃어버린다. 따라서, 근소한 외력을 가함으로써 (예를 들어, 지지체를 들어 올리는 등) 분리층이 파괴되어, 지지체와 피지지 기관을 용이하게 분리할 수 있다.
- [0023] 광 흡수성을 갖고 있는 상기 구조는, 광을 흡수하여, 반복 단위로서 당해 구조를 함유하고 있는 중합체를 변질시키는 화학 구조이다. 당해 구조는, 예를 들어, 치환 혹은 비치환의 벤젠 고리, 축합 고리 또는 복소 고리로 이루어지는 공액 π 전자계를 함유하고 있는 원자단이다. 보다 상세하게는, 당해 구조는 카르도 구조, 또는 상기 중합체의 측사슬에 존재하는 벤조페논 구조, 디페닐술록사이드 구조, 디페닐술폰 구조 (비스페닐술폰 구조), 디페닐 구조, 디페닐아민 구조 혹은 페닐벤조트리아졸 구조일 수 있다.
- [0024] 상기 구조가 상기 중합체의 측사슬에 존재하는 경우, 당해 구조는 이하의 식 (1) ~ (5)에 의해 나타낼 수 있다.
- [0025] [화학식 1]
-
- [0026]
- [0027] R은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 할로겐, 수산기, 케톤기, 술록사이드기, 술폰기 또는 $-N(R_1)(R_2)$ 이고 (여기서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5의 알킬기이다), Z는 존재하지 않거나, 또는 $-CO-$, $-SO_2-$, $-SO-$ 혹은 $-NH-$ 이며, n은 0 또는 1 ~ 5의 정수이다. n이 2 이상인 경우, R 각각은 동일하거나 또는 상이하다.
- [0028] 또, 상기 중합체는, 예를 들어, 이하의 식 중, (a) ~ (d) 중 어느 것에 의해 나타내는 반복 단위를 함유하고 있거나, (e)에 의해 나타내거나, 또는 (f)의 구조를 그 주사슬에 함유하고 있다.

[0029]

[화학식 2]



[0030]

[0031]

식 중, 1 은 1 이상의 정수이고, m 은 0 또는 1 ~ 2 의 정수이고, X 는 (a) ~ (e) 에 있어서 상기의 "화학식 1" 에 나타낸 식의 (1) ~ (5) 중 어느 것이거나, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌 부분, 에스테르 결합, 에테르 결합 혹은 이들의 조합으로 이루어지는 연결 부분을 통하여, 상기의 "화학식 1" 에 나타낸 식 (1) ~ (5) 중 어느 것과 결합되어 있고, (f) 에 있어서 상기의 "화학식 1" 에 나타낸 식 (1) ~ (5) 중 어느 것이거나, 또는 존재하지 않으며, Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 $-CO-$ 또는 $-SO_2-$ 이다. 1 은 바람직하게는 10 이하의 정수이다.

[0032]

상기의 "화학식 1" 의 식 (1) ~ (4)에 의해 나타내는 벤젠 고리, 축합 고리 및 복소 고리의 예로는, 폐닐, 치환 폐닐, 벤질, 치환 벤질, 나프탈렌, 치환 나프탈렌, 안트라센, 치환 안트라센, 안트라퀴논, 치환 안트라퀴논, 아크리딘, 치환 아크리딘, 아조벤젠, 치환 아조벤젠, 플루오린, 치환 플루오린, 플루오리논, 치환 플루오리논, 카르바졸, 치환 카르바졸, N-알킬카르바졸, 디벤조푸란, 치환 디벤조푸란, 폐난트렌, 치환 폐난트렌, 피렌 및 치환 피렌을 들 수 있다. 예시한 치환기가 치환을 갖고 있는 경우, 그 치환기는, 예를 들어, 알킬, 아릴, 할로겐 원자, 알콕시, 니트로, 알데히드, 시아노, 아미드, 디알킬아미노, 술폰아미드, 이미드, 카르복실산, 카르복실산에스테르, 술폰산, 술폰산에스테르, 알킬아미노 및 아릴아미노에서 선택된다.

[0033]

상기의 "화학식 1"에 나타내는 치환기 중, 폐닐기를 2 개 갖고 있는 식 (5)의 치환기로서, Z 가 $-SO_2-$ 인 경우의 예로는, 비스(2,4-디하이드록시폐닐)술폰, 비스(3,4-디하이드록시폐닐)술폰, 비스(3,5-디하이드록시폐닐)술폰, 비스(3,6-디하이드록시폐닐)술폰, 비스(4-하이드록시폐닐)술폰, 비스(3-하이드록시폐닐)술폰, 비스(2-하이드록시폐닐)술폰, 및 비스(3,5-디메틸-4-하이드록시폐닐)술폰 등을 들 수 있다.

[0034]

상기의 "화학식 1"에 나타내는 치환기 중, 폐닐기를 2 개 갖고 있는 식 (5)의 치환기로서, Z 가 $-SO-$ 인 경우의 예로는, 비스(2,3-디하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(5-클로로-2,3-디하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(2,4-디하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(2,4-디하이드록시-6-메틸폐닐)술폭사이드, 비스(5-클로로-2,4-디하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(2,5-디하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(3,4-디하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(3,5-디하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(2,3,4-트리하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(2,3,4-트리하이드록시-6-메틸폐닐)-술폭사이드, 비스(5-클로로-2,3,4-트리하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(2,4,6-트리하이드록시폐닐)술폭사이드, 비스(5-클로로-2,4,6-트리하이드록시폐닐)술폭사이드 등을 들 수 있다.

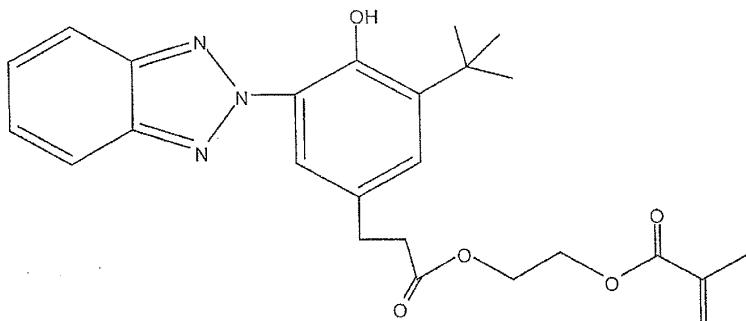
[0035]

상기의 "화학식 1"에 나타내는 치환기 중, 폐닐기를 2 개 갖고 있는 식 (5)의 치환기로서, Z 가 $-C(=O)-$ 인 경우의 예로는, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',5,6'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,6-디하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 4-아미노-2'-하이드록시벤조페논, 4-디메틸아미노-2'-하이드록시벤조페논, 4-디에틸아미노-2'-하이드록시벤조페논, 4-디메틸아미노-4'-메톡시-2'-하이드록시벤조페논, 4-디메틸아

미노-2',4'-디하이드록시벤조페논, 및 4-디메틸아미노-3',4'-디하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.

- [0036] 상기의 "화학식 2"에 있어서의 (b)에 의해 나타내는 반복 단위로서, X가 상기의 "화학식 1"에 있어서의 식(1)의 치환기이고, R의 하나가 벤조트리아졸인 경우의 예로는, 2-[2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시]-2H-페닐]-2H-벤조트리아졸(오오츠카 화학 제조, 상품명 : RUVA-93), 2-[2'-하이드록시-5'-메타크릴로일옥시]-2H-페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-메타크릴로일옥시]-2H-페닐]-2H-벤조트리아졸, 이하의 식에 의해 나타내는 화합물 등의 벤조트리아졸 유도체를 들 수 있다.

- [0037] [화학식 3]



- [0038]

- [0039] 상기 구조가 상기 중합체의 측사슬에 존재하고 있는 경우, 상기 구조를 함유하고 있는 반복 단위의 상기 중합체에서 차지하는 비율은 상기 분리층의 광의 투과율이 0.001 ~ 10 %가 되는 범위에 있다. 당해 비율이 이와 같은 범위에 들어가도록 중합체가 조제되어 있으면, 분리층이 충분히 광을 흡수하여, 확실하게 또한 신속하게 변질시킬 수 있다. 즉, 적층체로부터의 지지체의 제거가 용이하여, 당해 제거에 필요한 광의 조사 시간을 단축시킬 수 있다.

- [0040] 상기 구조는, 그 종류의 선택에 따라, 원하는 범위의 파장을 갖고 있는 광을 흡수할 수 있다. 예를 들어, 상기 구조가 흡수할 수 있는 광의 파장은 100 ~ 2000 nm 일 수 있다. 이 범위 중, 상기 구조가 흡수할 수 있는 광의 파장은 보다 단파장측일 수 있으며, 예를 들어, 100 ~ 500 nm 이다. 예를 들어, 상기 구조는, 바람직하게는 약 300 ~ 370 nm의 파장을 갖고 있는 자외광을 흡수함으로써, 당해 구조를 함유하고 있는 중합체를 변질시킬 수 있다.

- [0041] 상기 구조가 흡수할 수 있는 광은, 예를 들어, 고압 수은 램프(파장 : 254 nm ~ 436 nm), KrF 액시머 레이저(파장 : 248 nm), ArF 액시머 레이저(파장 : 193 nm), F₂ 액시머 레이저(파장 : 157 nm), XeCl 레이저(308 nm), XeF 레이저(파장 : 351 nm) 혹은 고체 UV 레이저(파장 : 355 nm)로부터 발산되는 광, 또는 g 선(파장 : 436 nm), h 선(파장 : 405 nm) 혹은 i 선(파장 : 365 nm) 등이다.

- [0042] 본 명세서에 있어서 중합체가 "변질된다"란, 당해 중합체에 의해 구성되어 있는 분리층이, 근소한 외력을 받아 파괴될 수 있는 상태, 또는 분리층과 접하는 구성과의 접착력이 저하된 상태로 만드는 현상을 의미한다. 또, 중합체의 변질은 흡수한 광의 에너지에 의한(발열성 또는 비발열성의) 분해, 가교, 입체 배치의 변화 또는 관능기의 해리(그리고, 이들에 수반되는 분리층의 경화, 탈 가스, 수축 또는 팽창) 등일 수 있다. 중합체의 변질은, 상기 서술한 바와 같이, 상기 구조에 의한 광의 흡수의 결과로서 발생한다. 따라서, 중합체의 변질의 종류는 선택된 상기 구조의 종류에 따라 변화시킬 수 있다.

- [0043] 상기 서술한 바와 같이 분리층은 반복 단위로서 상기 구조를 함유하고 있는 중합체를 함유하고 있다. 따라서, 상기 중합체는 공지된 단량체로 이루어지는 반복 단위를 필요에 따라 함유하고 있는 공중합체일 수 있다. 공지된 단량체로는, 예를 들어, (메트)아크릴산에스테르, 및 탄소수 1 ~ 14의 알킬기를 갖고 있는 아크릴계 알킬에스테르를 들 수 있다.

- [0044] (메트)아크릴산에스테르로는, 예를 들어, 사슬형 구조로 이루어지는 (메트)아크릴산알킬에스테르, 지방족 고리를 갖고 있는 (메트)아크릴산에스테르, 및 방향족 고리를 갖고 있는 (메트)아크릴산에스테르를 들 수 있다. 사슬형 구조로 이루어지는 (메트)아크릴산알킬에스테르로는, 탄소수 15 ~ 20의 알킬기를 갖고 있는 아크릴계 장사슬 알킬에스테르, 및 탄소수 1 ~ 14의 알킬기를 갖고 있는 아크릴계 알킬에스테르 등을 들 수 있다. 아크릴계 장사슬 알킬에스테르로는, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-에이코실기 등을 알킬기로서 함유하고 있는 (메트)아크릴산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 또한, 당해 알킬기

는 분기상일 수 있다.

[0045] 지방족 고리를 갖고 있는 (메트)아크릴산에스테르로는, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 노르보르닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 트리시클로데카닐(메트)아크릴레이트, 테트라시클로도데카닐(메트)아크릴레이트, 및 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 이소보르닐메타아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0046] 탄소수 1 ~ 14 의 알킬기를 갖고 있는 아크릴계 알킬에스테르로는, 기존의 아크릴계 접착제에 사용되고 있는 공지된 아크릴계 알킬에스테르를 들 수 있다. 예를 들어, 알킬기가, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 2-에틸헥실기, 이소옥틸기, 이소노닐기, 이소데실기, 도데실기, 라우릴기, 트리데실기 등으로 이루어지는 (메트)아크릴산의 알킬에스테르를 들 수 있다.

[0047] 또, 분리층을 형성할 때, 필요에 따라 유기 용제를 사용하여 상기 중합체를 희석시킨 용액을 사용할 수 있다.

[0048] 상기 유기 용제로는, γ-부티로락톤 등의 락тон류 ; 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK), 시클로헥사논, 메틸-n-펜틸케톤, 메틸이소펜틸케톤, 또는 2-헵타논 등의 케톤류 ; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 다가 알코올류 ; 다가 알코올류의 유도체 (예를 들어 에테르 결합을 갖고 있는 화합물) ; 디옥산 등의 고리식 에테르류, 또는 에스테르류 (예를 들어, 락트산메틸, 락트산에틸 (EL), 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 메톡시프로피온산에틸 등) ; 방향족계 유기 용제 (예를 들어, 아니솔, 에틸벤질에테르, 크레설메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, 페네톨, 부틸페닐에테르, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 펜틸벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌 등), 또는 디메틸су 폴사이드 (DMSO) 등을 들 수 있다. 상기 에테르 결합을 갖고 있는 화합물은, 예를 들어, 에스테르 결합을 갖고 있는 화합물 (예를 들어, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 혹은 디프로필렌글리콜모노아세테이트 등), 상기 다가 알코올류 또는 에스테르 결합을 갖고 있는 상기 화합물의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 또는 모노부틸에테르 등의 모노알킬에테르 또는 모노페닐에테르 등이다. 이들 중에서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 가 바람직하다. 이들 유기 용제는 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 2 종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0049] 상기 분리층은 상기 지지체와 상기 접착층 사이에 형성되어 있는 것이 바람직하다. 요컨대, 분리층과 피지지 기판 사이에는, 접착층이 형성되어 있는 구성이 바람직하다는 것이다. 이와 같은 구성이면, 지지체를 개재하여 분리층에 조사된 광이 피지지 기판에 도달하는 것을 방지할 수 있다. 피지지 기판에 있어서의 접착층과 접하는 면에, 예를 들어, 보호해야 할 미세 구조 등이 형성되어 있는 경우에, 이와 같은 미세 구조가 광의 조사에 의해 악영향을 받는 것을 방지할 수 있다.

[0050] 상기 분리층의 두께는 0.1 ~ 10 μm 일 수 있다. 상기 분리층의 두께는 0.4 ~ 5 μm 의 두께인 것이 바람직하다. 분리층의 두께가 당해 범위에 들어가 있으면, 단시간의 광의 조사 및 저에너지의 광의 조사에 의해, 분리층을 원하는 바와 같이 변질시킬 수 있다.

[0051] 상기 서술한 바와 같이, 분리층은 지지체와 피지지 기판 사이에 형성되어 있다. 그리고, 분리층은 지지체를 개재하여 광의 조사를 받아 변질되도록 구성되어 있다. 또한, 본 발명에 관련된 적층체에 있어서, 분리층과 지지체 사이에 다른 층이 추가로 형성될 수 있다. 이 경우, 다른 층은 광을 투과시키는 재료로 구성되어 있다. 이로써, 분리층으로의 광의 입사를 방해하지 않고, 적층체에 바람직한 성질 등을 부여하는 층을 적절히 추가할 수 있다. 분리층을 구성하고 있는 중합체의 종류에 따라, 중합체를 변질시킬 수 있는 광의 파장이 상이하다. 따라서, 다른 층을 구성하는 재료는 모든 광을 투과시킬 필요는 없으며, 중합체를 변질시킬 수 있는 파장의 광을 투과시킬 수 있는 재료에서 적절히 선택할 수 있다.

[0052] 상기 서술한 바와 같이 분리층은 반복 단위로서 상기 구조를 함유하고 있는 중합체를 함유하고 있다. 그리고, 분리층은 상기 중합체 이외의 성분을 함유할 수 있다. 당해 성분으로는, 필러, 가소제, 및 지지체의 박리성을 향상시킬 수 있는 성분 등을 들 수 있다. 이들 성분은 상기 구조에 의한 광의 흡수, 및 중합체의 변질을 방해하지 않거나, 또는 촉진하는, 종래 공지된 물질 또는 재료에서 적절히 선택된다.

[0053] (지지체)

[0054] 상기 서술한 바와 같이, 지지체는 광 투과성을 갖고 있다. 이것은, 적층체의 외측으로부터 광을 조사했을 때에, 당해 광이 지지체를 통과하여 상기 분리층에 도달하는 것을 목적으로 하고 있다. 따라서, 지지체는 반드시 모든 광을 투과시킬 필요는 없고, 분리층에 흡수되어야 하는 (원하는 파장을 갖고 있는) 광을 투과시킬

수 있으면 된다.

[0055] 또, 지지체는 피지지 기판을 지지하기 위한 구성이다. 따라서, 지지체는, 피지지 기판을 가공 및 반송하는 등의 경우에, 피지지 기판의 파손 또는 변형 등을 방지하기 위하여 필요한 강도를 갖고 있으면 된다.

[0056] 이상과 같은 관점에서, 지지체로는 유리판 및 아크릴판 등을 들 수 있지만, 상기 서술한 목적을 달성할 수 있는 구성이면, 지지체로서 채용할 수 있다.

[0057] (접착층)

[0058] 접착층은, 피지지 기판을 지지체에 접착 고정시킴과 동시에, 피지지 기판의 표면을 덮어 보호하는 구성이다.

따라서, 접착층은, 피지지 기판의 가공 또는 반송시에, 지지체에 대한 피지지 기판의 고정, 및 피지지 기판의 보호해야 하는 면의 피복을 유지하는 접착성 및 강도를 갖고 있을 필요가 있다. 한편, 지지체에 대한 피지지 기판의 고정이 불필요해졌을 때에, 피지지 기판으로부터 용이하게 박리 또는 제거될 수 있을 필요가 있다.

[0059] 따라서, 접착층은 통상적으로는 강고한 접착성을 갖고 있고, 어떠한 처리에 의해 접착성이 저하되거나, 또는 특정의 용제에 대한 가용성을 갖는 접착제에 의해 구성된다. 당해 분야에 있어서 공지된 여러 가지 접착제를, 본 발명에 관련된 접착층을 구성하는 접착제로서 사용할 수 있다.

[0060] 또한, 광 경화성 수지 (예를 들어, UV 경화성 수지) 이외의 수지를 사용하여 접착층을 형성하는 것이 바람직하다. 이것은, 광 경화성 수지가, 접착층의 박리 또는 제거 후에, 피지지 기판의 미소한 요철의 주변에 잔류물로서 남아 버리는 경우가 있을 수 있기 때문이다. 특히, 특정의 용제에 용해시키는 접착제가 접착층을 구성하는 재료로서 바람직하다. 이것은, 피지지 기판에 물리적인 힘을 가하지 않고, 접착층을 용제에 용해시킴으로써 제거할 수 있기 때문이다. 접착층의 제거시, 강도가 저하된 피지지 기판으로부터조차, 피지지 기판을 파손시키거나 변형시키거나 하지 않고, 용이하게 접착층을 제거할 수 있다.

[적층체의 제조 방법]

[0061] 본 발명에 관련된 적층체의 제조 방법에 대하여, 도 1 을 참조하여 이하에 설명한다. 도 1 은 적층체의 제조 방법, 및 적층체로부터의 반도체 웨이퍼의 분리 처리를 나타내는 도면이다.

[0062] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 먼저, 원하는 소자가 형성되어 있는 반도체 웨이퍼 (피지지 기판) 중, 소자의 형성면에 대하여 접착제를 스핀 도포한다 (도 1 의 (1)). 접착제는, 예를 들어, 용제에 용해시킨 상태에서 반도체 웨이퍼에 도포된다. 그리고, 온도를 상승시키면서 단계적으로 베이크함으로써 접착제가 고화되어 접착층이 형성된다.

[0063] 다음으로, 베어 유리 (지지체) 의 일방의 면에, 용제에 용해시킨 상기 중합체를 스핀 도포한다 (도 1 의 (2)). 그리고, 용제를 증발시킴으로써, 고화되어 분리층이 형성된다.

[0064] 그리고, 반도체 웨이퍼의 일방의 면에 형성된 접착층에 대하여, 베어 유리의 일방의 면에 형성된 분리층이 접부된다 (도 1 의 (3)). 여기서는, 접착층에 분리층을 접촉시켜, 200 °C 의 진공 중에서 가압함으로써, 접착층과 분리층의 접부가 이루어진다.

[0065] 이상과 같이 하여, 본 발명에 관련된 적층체를 제조할 수 있다. 또한, 피지지 기판의 상태 (표면의 요철, 강도 등), 접착층의 재료, 분리층의 재료, 및 지지체의 재료 등에 따라서, 접착층 및 분리층의 형성 수법, 접착층과 분리층의 접부 수법은, 종래 공지된 여러 가지 수법에서, 바람직한 것이 적절히 선택된다.

[0066] 당해 적층체는, 반도체 웨이퍼의 가공을 거친 후에, 광의 조사, 베어 유리의 박리, 및 접착층의 제거에 의해, 반도체 웨이퍼만의 상태가 될 수 있다. 반도체 웨이퍼의 가공 후부터, 반도체 웨이퍼의 제외까지에 관하여 이하에 설명한다.

[적층체의 분리 방법]

[0067] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 반도체 웨이퍼의 가공이 끝난 후에, 지지체측의 면으로부터 적층체로 레이저가 조사된다 (도 1 의 (4)). 레이저의 조사를 받으면 (도 2 의 (1)), 분리층은 변질을 일으킨다 (도 2 의 (2)). 여기서는, 변질은 분리층에 함유되어 있는 중합체의 분해로서 설명한다.

[0068] 다음으로 반도체 웨이퍼로부터 베어 유리를 박리한다 (도 1 의 (5)). 변질된 분리층은 그 강도가 현저하게 저하되어 있다. 따라서, 예를 들어, 근소한 외력을 가하여 베어 유리를 들어 올림으로써, 분리층이 용이하게 파괴되어, 베어 유리가 적층체로부터 박리된다 (도 2 의 (3)).

[0071] 나머지의 접착층에 용제를 분무하여, 접착층을 제거한다 (도 1 의 (6)). 여기서, 베어 유리의 박리 후에 접착층에 분리층의 나머지가 부착되어 있는 경우가 있다. 소량의 분리층이 부착되어 있는 것뿐이라면, 상기 서술한 바와 같이 접착층을 용해시키는 용제를 분무하면 된다. 그러나, 그 전에 분리층의 재료를 용해시키는 용제를 분무해도 된다.

[0072] 이상과 같이, 본 발명에 관련된 적층체는, 상기 서술한 바와 같은 분리층을 구비하고 있기 때문에, 광의 조사에 의해 피지지 기판으로부터 지지체를 용이하게 박리할 수 있다.

실시예

[0074] 이하에, 본 발명에 관련된 적층체의 실시예를 나타낸다. 또한, 이하에 나타내는 실시예는, 본 발명의 이해를 돋는 예시로서, 전혀 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[적층체의 제작]

[0076] 실시예 1 의 적층체를 이하와 같이 제작하였다. 카르도 구조를 반복 단위에 갖고 있는 수지 1 을, 용해 후의 함유량이 20 중량% 가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 에 용해시켰다. 이 용액을, 유리 지지체 (제품명 「TENPAX」, SCHOTT 사 제조) 상에, 5 μm 의 두께로 스핀 도포하였다. 그리고, 160 °C 에서 6 분간에 걸쳐 가열함으로써 용제를 증발시켜, 10000 Å 의 두께의 분리층이 형성된 유리 지지체를 얻었다.

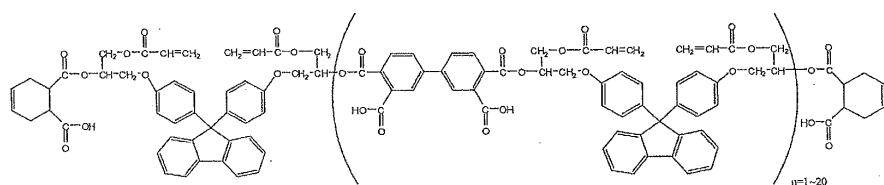
[0077] 시클로올레핀계 폴리머인 TOPAS8007X10 (폴리 플라스틱사 제조) 을, 용해 후의 함유량이 25 중량% 가 되도록 p-멘тан에 용해시키고, 추가로 산화 방지제인 IRGANOX1010 (BASF 사 제조) 을 5 질량부 첨가하였다. 반도체 웨이퍼 기판 상에, 베이크 후에 50 μm 의 두께가 되는 양의 이 용액을 스핀 도포하였다. 그리고, 100 °C, 160 °C 및 220 °C 의 각각에 있어서, 단계적으로 베이크하여 반도체 웨이퍼 기판 상에 접착층을 형성하였다. 상기 분리층 및 접착층을, 서로 마주 보게 하여 붙임으로써, 적층체를 제작하였다.

[0078] 실시예 2 및 3 그리고 비교예 1 및 2 의 적층체는, 분리층을 구성하는 수지의 종류 및 분리층의 두께를 제외하고, 실시예 1 의 적층체와 동일하게 하여 제작하였다. 분리층의 수지의 종류 및 두께는, 실시예 2 및 3 에 있어서 수지 2 (벤조페논 구조를 반복 단위에 갖고 있다), 두께 4000 Å 이고, 비교예 1 및 2 에 있어서 수지 4, 두께 10000 Å 이다.

[0079] 실시예 4 의 적층체를 이하와 같이 제작하였다. 수지 3 을, 용해 후의 함유량이 10 중량% 가 되도록 툴루엔/메틸에틸케톤에 용해시켰다. 이 용액을, 유리 지지체 (제품명 「EAGLE 2000」, 코닝사 제조) 상에 스핀 도포하였다. 그리고, 160 °C 에서 6 분간에 걸쳐 가열함으로써 용제를 증발시켜, 10000 Å 의 두께의 분리층이 형성된 유리 지지체를 얻었다. 또한, 각 실시예 및 비교예의 적층체는 모두 복수 개를 제작하였다.

[0080] 실시예 1 의 수지 1 ($M_w = 4000$, $M_w/M_n = 3.3$) 은 이하의 식 (6) 에 의해 나타내고, 실시예 2 및 3 의 수지 2 ($M_w = 520$, $M_w/M_n = 2.46$, $\alpha : p = 60 : 40$ (몰비)) 는 이하의 식 (7) 에 의해 나타내고, 실시예 4 의 수지 3 ($M_w = 50000$, $M_w/M_n = 7.41$, $q : r = 55 : 45$ (몰비)) 은 이하의 식 (8) 에 의해 나타내고, 비교예 1 및 2 의 수지 4 ($M_w = 40000$, $M_w/M_n = 7.0$, $a : b : c : d : e = 13 : 10 : 15 : 52$ (몰비)) 는 이하의 식 (9) 에 의해 나타낸다.

[화학식 4]

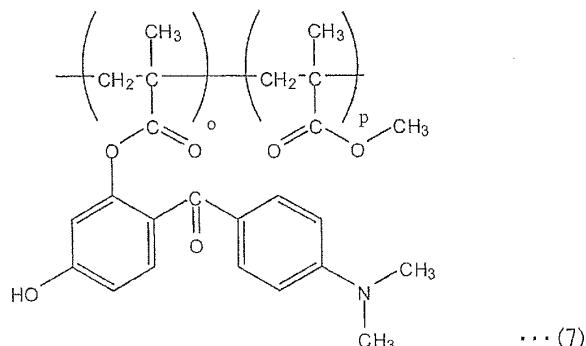


... (6)

[0082]

[0083]

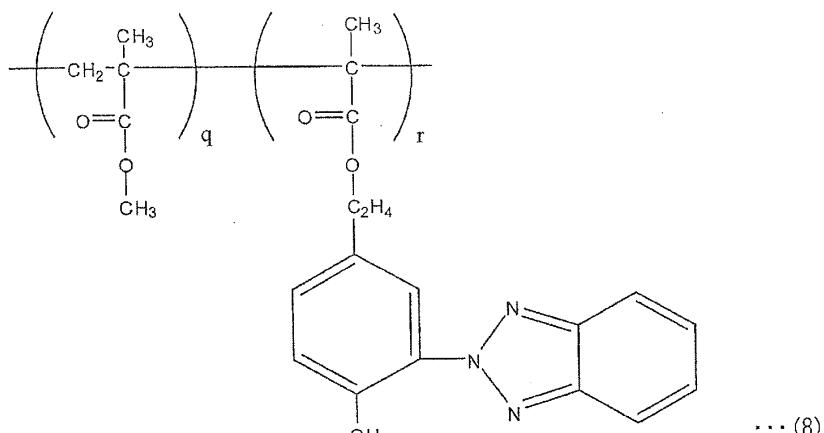
[화학식 5]



[0084]

[0085]

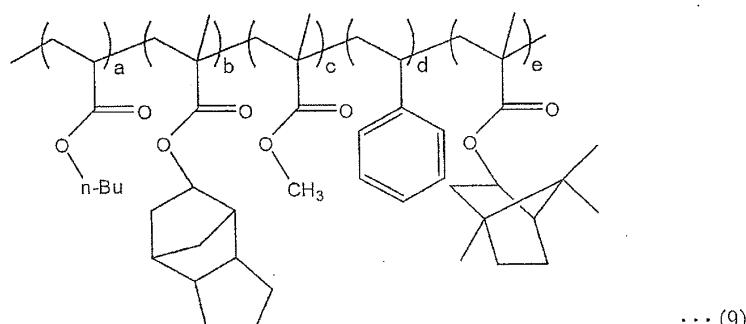
[화학식 6]



[0086]

[0087]

[화학식 7]



[0088]

[0089]

[분리층의 평가]

[0090]

(광의 투과율의 측정)

[0091]

이하와 같이 수지 1 ~ 4 중 어느 것으로 이루어지는 각 분리층의 광의 투과율을 측정하였다.

[0092]

수지 1 ~ 4 중 어느 것을 PGMEA에 용해시킨, 10 중량%의 고형분 농도를 갖는 수지 용액을 수지별로 4 종류 조제하였다. 4 종류의 수지 용액 중 어느 것을 유리 기판 (EAGLE 2000, 코닝사 제조) 상에 스핀 코트하고, 가열에 의해 용체를 증발시켰다. 이 조작을 각 수지 용액별로 실시하여, 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1, 2의 각 분리층에 대응하는 4000 Å 또는 10000 Å의 막 두께의 분리층을 각각 제작하였다. 분광 광도계 (UV3100PK, 시마즈 제작소 제조)를 사용하여, 각 분리층에 있어서의 광 (308 nm 또는 355 nm)의 투과율을 측정하였다.

[0093]

(박리성의 평가)

[0094] 각 실시예 및 비교예의 적층체를, 이하와 같은 처리를 한 후에, 유리 지지체가 반도체 웨이퍼 기판으로부터 박리되는지 여부에 대하여 평가하였다.

[0095] 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어진 각 적층체의 각각에 있어서의 반도체 기판을 박화(薄化) 하였다. 그 후에, 308 nm 또는 355 nm 의 파장을 갖는 레이저를, 적층체의 유리 지지체측으로부터 분리층을 향하여 조사하였다. 즉, 308 nm 의 레이저를, 12.5 ~ 50 Hz 의 범위에서의 반복 주파수 중에서 선택한 몇 점과, 180, 160, 140 및 120 mJ/cm² 의 에너지 밀도를 각각 조합함으로써, 적층체에 조사하였다. 또, 355 nm 의 레이저를, 10 ~ 200 kHz 의 반복 주파수 및 평균 출력 0.3 W 의 조건에서 적층체에 조사하였다. 레이저의 조사 시간은 모두 1 분간 미만이었다.

[0096] 각 분리층의 광의 투과율, 및 레이저 조사 후의 박리성에 대한 평가를 이하의 표에 정리하였다.

표 1

	수지	막 두께 (Å)	파장 (nm)	투과율 (%)	박리성
실시예 1	수지 1	10000	308	1.1	○
실시예 2	수지 2	4000	308	0.7	○
실시예 3	수지 2	4000	355	0.01	○
실시예 4	수지 3	10000	355	0.5	○
비교예 1	수지 4	10000	308	95.8	×
비교예 2	수지 4	10000	355	80	×

[0097]

실시예 1 ~ 4 의 적층체에 있어서의 분리층은 레이저 조사를 받아 변질되어 있어, 유리 지지체를 단순히 들어 올리는 것만으로, 유리 지지체는 반도체 웨이퍼 기판으로부터 용이하게 박리되었다. 한편, 비교예 1 및 2 의 적층체에 있어서의 분리층은 레이저 조사를 받아도 변질되어 있지 않아, 유리 지지체는 반도체 웨이퍼 기판으로부터 박리되지 않았다. 또한, 각 실시예에 대응하는 분리층에 있어서의 레이저의 투과율은 모두 10 % 미만이고, 각 비교예에 대응하는 분리층에 있어서의 레이저의 투과율은 모두 80 % 이상이었다.

[0099]

또한, 식 (8)에 의해 나타내는 수지 3 은, $q + r$ 을 100 중량%로 했을 때, $r > 40$ 중량%를 만족하고 있는 경우에, 실시예 4 와 동일한 양호한 결과가 얻어졌다. 이 때, 식 (8)에 의해 나타내는 수지 3 은 $M_w = 30000 \sim 150000$ 을 만족하고 있다.

[0100]

각 실시예의 적층체는, 유리 지지체의 박리에 계속하여, 접착층의 제거가 시도되었다. 접착층에 변질된 분리층의 나머지가 부착되어 있었기 때문에, 제 1 박리액 (PGMEA) 을 분무하여 이것을 제거하였다. 그리고, 제 2 박리액 (p-멘тан) 을 분무하여 접착층을 제거하였다. 이들의 조작에 의해, 반도체 웨이퍼 기판은 잔류물 등이 남지 않고 적층체로부터 완전히 분리되었다. 또한, 접착층에 부착되어 있던 분리층의 나머지는 소량이었기 때문에, 제 1 박리액을 분무하지 않아도 제 2 박리액만을 분무하면, 접착층과 함께 용이하게 제거되는 것으로 확인되었다.

[0101]

상기 서술한 바와 같이, 실시예 1 ~ 4 의 적층체에 구비되어 있는 분리층은 카르도 구조, 벤조페논 구조 또는 페닐벤조트리아졸 구조를 반복 단위에 함유하고 있는 수지에 의해 구성되어 있다. 따라서, 이들의 분리층은 레이저 조사에 의해 변질되어, 매우 용이하게 적층체로부터 박리되었다. 그리고, 남은 접착층도 용이하게 제거되어, 유리 지지체에 의한 지지를 필요로 하지 않게 된 반도체 웨이퍼 기판만을 남기고, 적층체는 모두 제거되었다. 한편, 각 비교예의 적층체로부터는, 반도체 웨이퍼 기판을 떼어낼 수 없었다.

[0102]

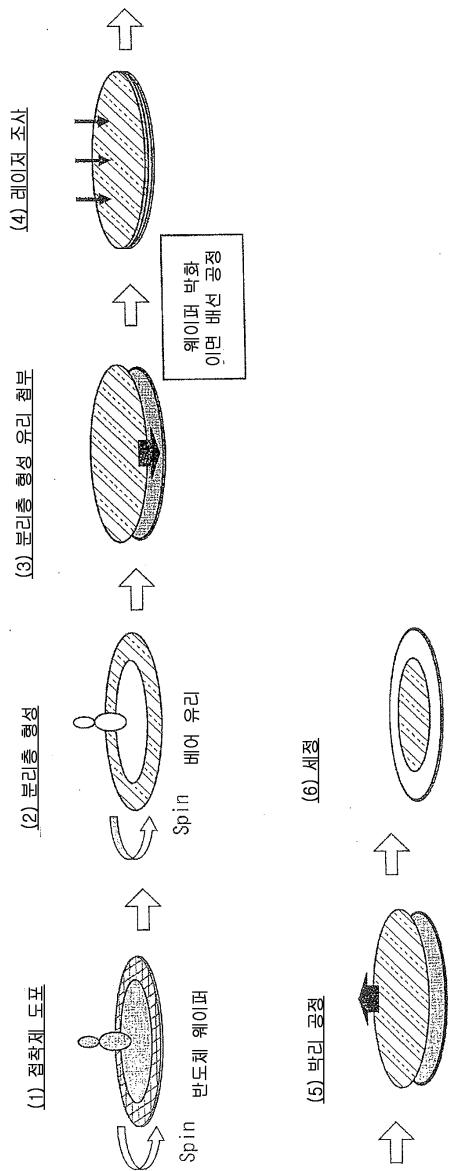
산업상 이용가능성

[0103]

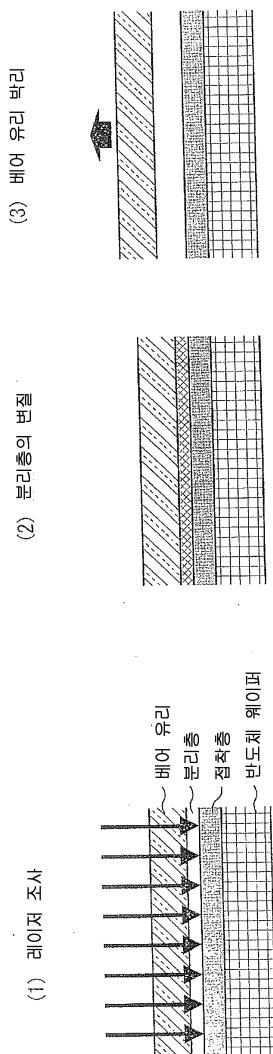
본 발명에 의하면, 여러 가지 제품의 제조시에 사용되는 임시 고정시킨 적층체를 제공할 수 있다. 특히, 반도체 웨이퍼 또는 칩을 여러 가지 지지체에 임시 고정시켜 가공하는 공정에 있어서 바람직한 적층체를 제공할 수 있다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제7항

【변경전】

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항

【변경후】

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항