

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290146
(P2005-290146A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl.⁷
C09J 5/00
// HO1L 21/304

F I
C09J 5/00
HO1L 21/304 622P

テーマコード(参考)
4J040

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-105578 (P2004-105578) (22) 出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)</p>	<p>(71) 出願人 000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号 (74) 代理人 100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (74) 代理人 100103218 弁理士 牧村 浩次 (74) 代理人 100107043 弁理士 高畑 ちより (74) 代理人 100110917 弁理士 鈴木 亨 (72) 発明者 岩永 伸一郎 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内</p>
---	---

最終頁に続く

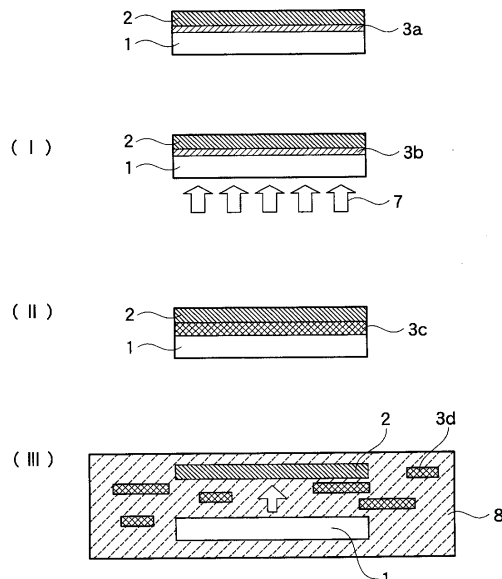
(54) 【発明の名称】 被着体の剥離方法

(57) 【要約】

【課題】 被着体および基体を破損させることなく、また被着体表面および基体表面に接着剤を残存させることなく、被着体を基体から容易に剥離する方法を提供すること。

【解決手段】 (I) 被着体と基体とが硬化された接着剤を介して積層された積層体に、光照射を施して接着剤硬化物を分解する工程と、(II) 接着剤硬化物が分解された積層体を加熱して、接着剤硬化物を発泡させる工程と、(III) 発泡させた接着剤硬化物を溶剤および/またはアルカリ性水溶液により溶解させて、基体から被着体を剥離する工程とを含む被着体の剥離方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(I) 被着体と基体とが硬化された接着剤を介して積層された積層体に、光照射を施して接着剤硬化物を分解する工程と、

(II) 接着剤硬化物が分解された積層体を加熱して、接着剤硬化物を発泡させる工程と、

(III) 発泡させた接着剤硬化物を溶剤および/またはアルカリ性水溶液により溶解させて、基体から被着体を剥離する工程と

を含む被着体の剥離方法。

【請求項 2】

光照射前の接着剤硬化物が、溶剤および/またはアルカリ性水溶液に対して不溶性または難溶性であることを特徴とする請求項 1 に記載の被着体の剥離方法。 10

【請求項 3】

前記接着剤が感放射線性酸発生剤を含有し、かつ前記工程 (I) において、該感放射線性酸発生剤の吸収波長の光を前記積層体に照射して該感放射線性酸発生剤から酸を発生させ、この酸の作用により前記接着剤硬化物を分解することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の被着体の剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤を介して基体に接着された被着体を、容易に基体から剥離する方法に関する。より詳しくは、被着体および基体を破損させることなく、また被着体表面および基体表面に接着剤を残存させることなく、被着体を気体から剥離する方法に関する。 20

【背景技術】

【0002】

半導体用ウェハーおよび/またはデバイスの搭載されたウェハーは、その使用する目的に応じてその表面および/または裏面について種々の表面加工が施される。たとえば、CMP (Chemical Mechanical Polishing) などの表面加工技術によるウェハー表面および/または裏面の均一化表面加工は、ウェハーなどの被加工体の加工される基準面の位置を設定し、かつ CMP スラリー (研磨剤) やグラインダーなどの表面加工用材料に対して加工処理時に一定の平面を保持することが必要になる。その加工される基準面を設定するために、ウェハーの表面または裏面をたとえば硬質基板および/または弾性体キャリア (パッキング材) に密着させてウェハーを保持するとともに、加工処理時にウェハーが厳密かつ強力に保持される必要がある。 30

【0003】

このように強力に接着されたウェハーと硬質基板とを剥離する場合、容易に剥離することができず、ウェハーや硬質基板の破損やこれらの表面に接着剤が残存するという問題があった。

【0004】

一方、被着体と基体との剥離方法としては、水または親水性溶媒に可溶性接着剤を用いて接着した接着物に、水または親水性溶媒による処理を施して被着体を剥離する方法 (特許文献 1) や、特定の粘着テープが被着体に接着された接着剤構造体をガラス板に貼り付け、この粘着テープの接着剤層に超音波などの刺激を与えて接着剤層から気体を放出させ、被着体と粘着テープとの接着面積を低減させることによって、被着体とガラス板とを剥離する方法 (特許文献 2 および 2) が提案されている。しかしながら、これらの方法では、接着に寄与している成分が溶剤等に溶解性を示す必要がある。 40

【特許文献 1】特開 2002 - 348558 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 147304 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 171623 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、被着体および基体を破損させることなく、また被着体表面および基体表面に接着剤を残存させることなく、被着体を基体から容易に剥離する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、光照射により接着剤を分解した後、加熱して接着剤を発泡させることによって、発泡された接着剤が容易に溶剤等に溶解できることを見出し、発明を完成するに至った。

10

【0007】

すなわち、本発明に係る被着体の剥離方法は、

(I) 被着体と基体とが硬化された接着剤を介して積層された積層体に、光照射を施して接着剤硬化物を分解する工程と、

(II) 接着剤硬化物が分解された積層体を加熱して、接着剤硬化物を発泡させる工程と、

(III) 発泡させた接着剤硬化物を溶剤および/またはアルカリ性水溶液により溶解させて、基体から被着体を剥離する工程と

を含む被着体の剥離方法。

【0008】

光照射前の接着剤硬化物は、溶剤および/またはアルカリ性水溶液に対して不溶性または難溶性であることが好ましい。

20

前記接着剤は、感放射線性酸発生剤を含有し、かつ前記工程(I)において、該感放射線性酸発生剤の吸収波長の光を前記積層体に照射して該感放射線性酸発生剤から酸を発生させ、この酸の作用により前記接着剤硬化物を分解することが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、接着剤により基体に接着された被着体を、基体から剥離する際に、被着体および基体を破損させることなく、また被着体表面および基体表面に接着剤を残存させることなく、被着体を基体から容易に剥離することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0010】

本発明に係る被着体の剥離方法は、被着体と接着剤と基体とをこの順で積層し、接着剤を硬化させて得られた積層体に、光照射を施して接着剤硬化物を分解した後、この分解された接着剤硬化物を加熱により発泡させ、発泡された接着剤硬化物を溶剤および/またはアルカリ性水溶液により溶解させて基体から被着体を剥離する方法である。

【0011】

まず、本発明に用いられる材料について説明するが、本発明に係る被着体の剥離方法はこれらの材料によって限定させるものではない。

<積層体>

本発明に用いられる積層体は、後述する被着体と接着剤と基体とをこの順で積層し、接着剤を硬化させることによって被着体と基体とを接着した、被着体/接着剤硬化物層/基体からなる積層体である。このような積層体は、硬化した接着剤により被着体と基体とが強固に接着していることが好ましい。なお、本明細書において、「接着剤硬化物」とは、接着剤が硬化した成分であって、被着体と基体との接着に直接寄与している成分を意味し、後述する感放射線性酸発生剤は含まれない。また、「接着剤硬化物層」はこの「接着剤硬化物」を含む層を意味する。

40

【0012】

(接着剤)

本発明を実施するために用いられる接着剤は、硬化することによって被着体と基体とを強固に接着することができる接着剤であって、この接着剤を硬化して形成された接着剤硬

50

化物は溶剤および/またはアルカリ性水溶液に対して不溶性または難溶性であることが好ましく、かつ前記接着剤硬化物に光照射を施してこの硬化物を分解し、分解生成物を加熱により気化させて分解後の硬化物を発泡させると、前記接着剤硬化物が溶剤および/またはアルカリ性水溶液に容易に溶解するような接着剤である。

【0013】

このような接着剤としては、接着剤の硬化物に光照射を施すと、この硬化物が光の直接的な作用により分解されて前記分解生成物が生成するような接着剤でもよいが、感放射線性酸発生剤を含有する接着剤が好ましい。感放射線性酸発生剤を含有する接着剤は、この接着剤の硬化物に光照射を施すと、感放射線性酸発生剤から酸が発生し、この酸の作用により硬化物が分解されて前記分解生成物が生成する。

10

【0014】

本発明に用いられる接着剤として、たとえば、t-ブチルメタクリレートまたはt-ブチルアクリレートの単独重合体あるいはこれらのモノマーのうち少なくとも1種のモノマーの共重合体、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート等の酸分解性の架橋剤、光ラジカル開始剤および光酸発生剤等を溶剤に溶解した接着剤溶液が挙げられる。

(被着体および基体)

本発明に用いられる被着体および基体は、前記接着剤によって互いに接着されるものであれば特に限定されないが、被着体および基体の表面が前記接着剤によって変質しないものが好ましい。また、前記被着体および基体は、耐熱性および耐溶剤性を有するものが好ましい。さらに、被着体および基体の少なくとも一方は透明であることが好ましい。

20

【0015】

本発明に用いられる被着体としては、たとえば、石英ガラス、ライムソーダガラス、水ガラス、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等が挙げられる。

また、基体としては、たとえば、Siウエハーや、Siウエハーに各種加工を施した基板、セラミック基板、ガラス基板などが挙げられる。

(積層体の作製方法)

本発明に用いられる積層体の作製方法は、前記被着体と接着剤と基体とを用いて、被着体/接着剤硬化物/基体からなる積層体を作製できる方法であれば特に制限されない。たとえば、被着体および/または基体に接着剤を塗布した後、この接着剤を介して被着体と基体とを密着させ、この接着剤を光硬化または熱硬化させることによって被着体と基体とを接着する方法が挙げられる。積層体の作製条件は特に限定されないが、接着剤が分解されない条件で作製することが好ましい。たとえば、接着剤に感放射線性酸発生剤が含まれる場合には、加熱により接着剤を硬化させる方法、または感放射線性酸発生剤の吸収波長を有しない光を照射して接着剤を硬化させる方法が好ましい。

30

【0016】

<被着体の剥離方法>

本発明に係る被着体の剥離方法を、上述した材料を例にして説明する。

(1) 分解工程(図1(1)):

上述した方法で作製された、被着体/接着剤硬化物/基体からなる積層体に光照射を施す。この処理により接着剤硬化物が分解され、加熱により気化する分解生成物が生成する。

40

【0017】

たとえば、感放射線性酸発生剤を含有する接着剤を用いた場合、前記積層体の被着体側および/または基体側から積層体に感放射線性酸発生剤の吸収波長の光を照射すると、感放射線性酸発生剤から酸が発生し、この酸の作用により接着剤硬化物が分解され、前記分解生成物が生成する。このとき、光は、被着体側および基体側のうち、透明なものの方向から照射することが好ましい。また、照射する光の波長は、感放射線性酸発生剤の吸収波長を含むものであれば特に制限されないが、500~150nm、好ましくは400~250nmが望ましい。

50

【0018】

この工程で積層体に光照射する際に使用される光源としては、感放射線性酸発生剤の吸収波長を有する光を照射できるものであれば特に制限されないが、たとえば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどが挙げられる。

(II) 発泡工程 (図1(II)) :

工程(I)で接着剤硬化物を分解した積層体を加熱する。この処理により、前記分解生成物が気化して、工程(I)で得られた接着剤硬化物が発泡する。積層体を加熱する温度は、前記分解生成物が気化する温度以上であれば特に制限されないが、被着体および基体に変質しない温度が好ましい。具体的には、50~200、好ましくは80~170が望ましい。加熱装置としては、前記接着剤硬化物を均一に発泡できる装置であれば特に制限されないが、たとえば、クリーンオープン、ホットプレート、赤外線炉などが挙げられる。

10

(III) 溶解および剥離工程 (図1(III)) :

工程(II)で接着剤硬化物を発泡させた積層体を、溶剤および/またはアルカリ性水溶液に浸漬する。この処理により、発泡させた接着剤硬化物が溶剤および/またはアルカリ性水溶液に溶解する。溶剤および/またはアルカリ性水溶液への溶解方法は特に限定されず、1段ディップでも多段ディップでもよい。このとき用いられる溶剤およびアルカリ性水溶液は、発泡させた接着剤硬化物を効率よく溶解でき、さらに被着体および基体にダメージを与えない溶剤であれば特に限定はない。

20

【0019】

このような溶剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ジメチルスルホキシド、n-メチルピロリドン、ブチロラクトン等が挙げられる。これらは1種単独で使用しても良いし、2種以上を混合して使用してもよい。

30

【0020】

上記溶剤には、アルカリを適量混合することができる。アルカリ成分としては、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ペペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類が挙げられる。

40

【0021】

アルカリ水溶液として、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ペペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。

【0022】

50

また、上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

本発明に係る被着体の剥離方法によると、発泡工程(II)を実施することによって工程(III)で接着剤硬化物を容易に溶解することができ、被着体と基体とを容易に剥離できる。すなわち、工程(I)で分解された接着剤硬化物を発泡せずに溶剤および/またはアルカリ性水溶液に浸漬しても硬化物を溶解させることが困難である場合、この発泡工程を実施することにより硬化物内部に気泡が形成され、硬化物の内部に十分に溶剤等が浸透して硬化物を溶解させることができる。硬化物の内部にまで十分に溶剤等が浸透しないために硬化物を溶解させることが困難である場合には特に効果的である。また、前記工程(I)で分解された接着剤硬化物を発泡せずに溶剤および/またはアルカリ性水溶液に浸漬して硬化物を溶解できる場合であっても、この発泡工程を実施することにより硬化物内部に気泡が形成され、硬化物の内部に十分に溶剤等が浸透することから硬化物を迅速に溶解させることができる。

10

【0023】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【0024】

<積層体の作製>

(接着剤の調製)

ドライアイス/メタノール還流器と温度計を装着したフラスコを窒素で置換した後、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、溶媒として2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを120g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続き、t-ブチルメタクリレート100gを仕込んだ後、穏やかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を90℃に上昇させ、この温度で4時間重合し、さらに100℃に昇温してこの温度で1時間重合を行った。その後、室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した。得られた反応液を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を65℃で48時間真空乾燥し、t-ブチルメタクリレートの重合体を得た。

20

30

【0025】

このt-ブチルメタクリレートの重合体100重量部と、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート10重量部と、IRGACURE369(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1)2重量部と、4,7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタン sulfonate 8重量部と、トリ-n-オクチルアミン0.15重量部と、NBX-15(ネオス社製)0.1重量部とを2-ヒドロキシプロピオン酸エチル100重量部に溶解した。得られた溶液を孔径3μmのメンブレンフィルター(ADVANTEC社製、カプセルカートリッジフィルターCCP-FX-C1B)を用いてろ過して、接着剤を調製した。

40

【0026】

(積層体の作製)

被着体として4インチシリコンウェハーを使用し、基体として石英ガラスを使用した。上記接着剤を4インチシリコンウェハーにスピンコートした後、100℃のホットプレートにて5分間ベークした。これを4回繰り返して、膜厚50μmの塗膜を形成した。次に120℃のホットプレート上に厚さ2mmの石英板ガラスを設置し、加熱した状態で、接着剤を塗布した上記4インチシリコンウェハーを、接着剤塗布面をガラス面側にして設置した。このシリコンウェハー上に、重さ約1kgの重しをシリコンウェハー全面に均一に加重がかかるように設置し、約1分間加熱密着して、シリコンウェハー/接着剤/石英板ガラスからなる積層体を形成した。

50

【0027】

この積層体のガラス板側から、i線カットオフフィルターを設置したマスクアライナーを用いてi線以下の波長をカットした主にg-h線領域の光を 1000 mJ/cm^2 照射し、そのまま150のホットプレートでガラス面を上にして10分加熱して接着剤を硬化させた。得られた積層体のシリコンウェハーと石英板ガラスは強固に接着され、剥離できないことを確認した。

【0028】

<被着体の剥離>

上記積層体の石英板ガラス側から、i線カットオフフィルターを設置せずに前記マスクアライナーを用いてg-h-i全波長の光を 1000 mJ/cm^2 照射した。この積層体をそのまま120のホットプレートでガラス面を上にして5分間加熱した。

10

【0029】

その後、この積層体をアセトン中で室温にて約5分間ディップしてウェハーを脱着し、接着剤硬化物を除去した。得られたウェハーおよび石英ガラスをイソプロパノールにて1分間リンスし、さらに超純水でリンスした後、エアブローにて乾燥した。

【0030】

得られたウェハーおよび石英ガラスを観察した結果、接着剤硬化物の付着はなく、また表面の損傷も見られなかった。

<比較例1>

<被着体の剥離>

実施例1で作製した積層体をそのまま120のホットプレートで石英ガラス面を上にして5分間加熱した。この加熱後の積層体をアセトン中で室温にて約5分間ディップしたが、ウェハーを脱着することはできなかった。

20

【0031】

<比較例2>

<被着体の剥離>

実施例1で作製した積層体の石英板ガラス側から、i線カットオフフィルターを設置せずに前記マスクアライナーを用いてg-h-i全波長の光を 1000 mJ/cm^2 照射した。この光照射後の積層体をアセトン中で室温にて約5分間ディップしたが、ウェハーを脱着することはできなかった。

30

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明に係る被着体の剥離方法を用いることによって、被着体と基体とを、破損させることなく、かつ表面に接着剤を残存させることなく、剥離できることから、被着体と基体とを強固に仮止めする必要がある場合、たとえば、電子部品を回路基板などに仮止めする場合などに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、本発明に係る被着体の剥離方法の概略図である。

【符号の説明】

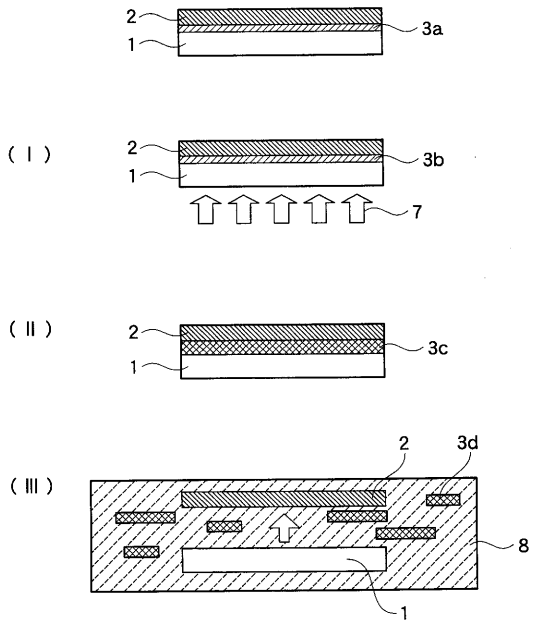
40

【0034】

- 1 透明な硬質基板
- 2 ウェハー
- 3 a 硬化後の接着剤層
- 3 b 分解処理後の接着剤層
- 3 c 発泡後の接着剤層
- 3 d 溶剤等に溶解した接着剤
- 7 放射線
- 8 溶剤および/またはアルカリ水溶液

50

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 克

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 4J040 NA20 PA30 PA32 PA42