

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6216727号
(P6216727)

(45) 発行日 平成29年10月18日 (2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日 (2017.9.29)

| | |
|--------------------------|-----------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| H O 1 L 21/683 (2006.01) | H O 1 L 21/68 N |
| H O 1 L 21/02 (2006.01) | H O 1 L 21/02 C |
| C O 9 J 7/00 (2006.01) | C O 9 J 7/00 |
| C O 9 J 201/00 (2006.01) | C O 9 J 201/00 |

請求項の数 10 (全 45 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2015-39478 (P2015-39478) | (73) 特許権者 | 000220239 |
| (22) 出願日 | 平成27年2月27日 (2015.2.27) | | 東京応化工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2015-228483 (P2015-228483A) | | 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| (43) 公開日 | 平成27年12月17日 (2015.12.17) | (74) 代理人 | 110000338 |
| 審査請求日 | 平成29年4月3日 (2017.4.3) | | 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2014-97142 (P2014-97142) | (72) 発明者 | 岩田 泰昌 |
| (32) 優先日 | 平成26年5月8日 (2014.5.8) | | 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 東京応化工業株式会社内 |
| 早期審査対象出願 | | (72) 発明者 | 稲尾 吉浩 |
| | | | 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 |

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、上記基板を支持する支持体とが、接着層を介して積層されてなる積層体であり、上記基板における上記支持体に対向する側の全面、又は、上記支持体における上記基板に対向する側の全面に分離層が設けられている積層体を分離する支持体分離方法であって、

上記基板又は支持体に設けられた分離層のうち、上記基板又は支持体における周縁部分端部から内側に向かって、0.5mm以上、3mm以下の範囲内の領域に存在する分離層のみ、又は当該領域に存在する分離層の一部のみを変質させるか、溶解させるかによって、上記支持体と上記接着層との間、又は上記基板と上記接着層との間に凹部を形成し、

上記基板及び上記支持体のうちの一部を固定し、他方に力を加えることで上記基板から上記支持体を分離することを特徴とする支持体分離方法。

【請求項 2】

上記基板と、上記接着層と、上記基板に対向する側の全面に分離層が設けられている支持体とがこの順に積層されてなる積層体を分離する支持体分離方法であって、

上記支持体に設けられた分離層のうち、上記領域に存在する分離層のみ変質させるか、溶解させ、

上記基板及び上記支持体のうちの一部を固定し、他方に力を加えることで上記基板から上記支持体を分離することを特徴とする請求項 1 に記載の支持体分離方法。

【請求項 3】

10

20

光を透過する材質からなる支持体と、光を吸収することによって変質する分離層とを有する積層体を分離する支持体分離方法であり、

上記支持体を介して光を照射することによって上記分離層を変質させ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】

溶解液によって上記分離層を溶解す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 5】

上記基板又は上記支持体の周縁部分端部が面取りされている積層体を分離する支持体分離方法であり、

上記分離において、上記基板又は上記支持体の周縁部分端部の面取り部位をツメ部によって把持することにより力を加え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】

上記基板に対向する側の面における周縁部分全周又は周縁部分の一部に分離層が設けられている支持体を有する積層体を分離する支持体分離方法であり、

上記周縁部分全周又は周縁部分の一部の分離層を変質させるか、溶解させ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】

シリコンからなる基板と、光を吸収することによって変質する分離層とを有する積層体を分離する支持体分離方法であり、

上記シリコンからなる基板を介して、9 μm 以上、11 μm 以下の波長の光を照射することによって上記分離層を変質させることを特徴とする請求項 1、2、5、6 の何れか 1 項に記載の支持体分離方法。

【請求項 8】

シリコンからなる支持体と、光を吸収することによって変質する分離層とを有する積層体を分離する支持体分離方法であり、

上記シリコンからなる支持体を介して、9 μm 以上、11 μm 以下の波長の光を照射することによって上記分離層を変質させることを特徴とする請求項 1、2、3、5 ~ 7 の何れか 1 項に記載の支持体分離方法。

【請求項 9】

上記分離層は、反応性ポリシルセスキオキサンを加熱することにより重合させて形成されていることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の支持体分離方法。

【請求項 10】

基板と、上記基板を支持する支持体とが、接着層を介して積層されてなる積層体であり、上記基板における上記支持体に対向する側の面における周縁部分のみ、又は、上記支持体における上記基板に対向する側の面における周縁部分のみに分離層が設けられている積層体を分離する支持体分離方法であって、

上記基板又は支持体の周縁部分に設けられた分離層のうち、上記基板又は支持体における周縁部分端部から内側に向かって、0.5 mm 以上、3 mm 以下の範囲内の領域に存在する分離層の少なくとも一部を変質させるか、溶解させるかによって、上記支持体と上記接着層との間、又は上記基板と上記接着層との間に凹部を形成し、

上記基板及び上記支持体のうちの一部を固定し、他方に力を加えることで上記基板から上記支持体を分離する、支持体分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板と、支持体とが、接着層を介して積層されてなる積層体を分離する支持体分離方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

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１２５μｍ～１５０μｍであるが、次世代のチップ用には２５μｍ～５０μｍにしなければならないといわれている。したがって、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。

【 0 0 0 3 】

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、ウエハから支持体を剥離する様々な方法が用いられている。

10

【 0 0 0 4 】

特許文献１には、剛性を有する支持体に貼着材を介して貼着された半導体ウエハを剥離する方法であって、貼着材に挿入部材を挿入する挿入工程と、半導体ウエハを支持体から剥離する方向へ付勢しながら貼着材に振動を加える加振工程とを備えた半導体ウエハの剥離方法が記載されている。

【 0 0 0 5 】

特許文献２には、機台に回動可能に配設されるアーム体に接続され、ウエハを把持して搬送するウエハ搬送ロボットにおけるロボットハンドであって、ウエハの外周面を把持する把持部を有して構成されるロボットハンドが記載されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 2 0 0 6 - 3 2 5 0 6 号公報（ 2 0 0 6 年 2 月 2 2 日公開）

【 特許文献 2 】 特開平 1 1 - 1 1 6 0 4 6 号公報（ 1 9 9 9 年 4 月 2 7 日公開）

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

特許文献１に記載された基板と支持体との分離方法では接着層にブレードを挿入して基板と支持体とを剥離する。このため、ブレードが積層体の基板に接触したときに、基板が破損するおそれがある。

30

【 0 0 0 8 】

また、特許文献２は、基板と支持体とを分離するときに、基板が破損することを防止することができる支持体分離方法を開示するものではない。

【 0 0 0 9 】

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、基板と支持体とを分離するときに基板が破損することを防止することができる支持体分離方法を提供することにある。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

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、上記基板を支持する支持体とが、接着層を介して積層されてなる積層体であり、上記基板における上記支持体に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部、又は、上記支持体における上記基板に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に分離層が設けられている積層体を分離する支持体分離方法であって、上記基板又は支持体の周縁部分に設けられた分離層の少なくとも一部の接着力を低下させる予備処理工程と、上記予備処理工程の後、上記基板及び上記支持体のうちの一部を固定し、他方に力を加えることで上記基板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。

50

【 0 0 1 1 】

また、具体的には、本発明に係る支持体分離方法は、基板と、接着層と、上記基板に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に分離層が設けられている支持体とがこの順に積層されてなる積層体を分離する支持体分離方法であって、上記支持体の周縁部分に設けられた分離層の少なくとも一部の接着力を低下させる予備処理工程と、上記予備処理工程の後、上記基板及び上記支持体のうちの一部を固定し、他方に力を加えることで上記基板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。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、基板と支持体とを分離するときに基板が破損することを防止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 】

【 0 0 1 3 】

【 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飽方法に用いられる積層体及び一変形例に係る積層体の概略を説明する図である。

【 図 3 】 図 3 の (a) は、本発明の一実施形態に係る支持体分離方法が包含している予備処理工程の概略を説明する図である。図 3 の (b) は、一実施形態に係る支持体分離方法が包含している分離工程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用いられる積層体の製造方法、及び、当該積層体を用いた支持体分離方法の概略を説明する図である。

【 図 5 】 本発明の一実施形態に係る支持体分離方法に用いられる積層体の製造方法、及び、当該積層体を用いた支持体分離方法の概略を説明する図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

< 第 1 の実施形態 >

本発明に係る支持体分離方法は、基板と、上記基板を支持する支持体とが、接着層を介して積層されてなる積層体であり、上記基板における上記支持体に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部、又は、上記支持体における上記基板に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に分離層が設けられている積層体を分離する支持体分離方法であって、上記基板又は支持体の周縁部分に設けられた分離層の少なくとも一部の接着力を低下させる予備処理工程と、上記予備処理工程の後、上記基板及び上記支持体のうちの一部を固定し、他方に力を加えることで上記基板から上記支持体を分離する分離工程と、を包含する。

【 0 0 1 5 】

なお、上記基板における上記支持体に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部、又は、上記支持体における上記基板に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に分離層が設けられていればよいが、本実施形態では、上記支持体における上記基板に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に分離層が設けられている実施形態、具体的には、基板と、接着層と、上記基板に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に分離層が設けられている支持体とがこの順に積層されてなる積層体を分離する支持体分離方法であって、上記支持体の周縁部分に設けられた分離層の少なくとも一部の接着力を低下させる予備処理工程と、上記予備処理工程の後、上記基板及び上記支持体のうちの一部を固定し、他方に力を加えることで上記基板から上記支持体を分離する分離工程を包含している実施形態について説明する。

【 0 0 1 6 】

図 1 を用いて一実施形態 (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。

【 0 0 1 7 】

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では、基板 1 に対向する

10

20

30

40

50

側の全面に分離層 4 が設けられているサポートプレート (支持体) 2 を有する積層体 10 を分離する。

【0018】

また、図 1 の (b) 及び (c) に示すように、積層体 10 は、光を透過する材質からなるサポートプレート 2 と、光 L を吸収することによって変質する分離層 4 とを有する。

【0019】

図 1 の (a) ~ (c) に示すように、本実施形態に係る支持体分離方法は、サポートプレート 2 の周縁部分全周に設けられた分離層 4 の接着力を低下させる予備処理工程を包含している。予備処理工程では、サポートプレート 2 を介して光を照射することによって分離層 4 を変質させることで接着力を低下させる。

10

【0020】

図 1 の (d) ~ (g) に示すように、本実施形態に係る支持体分離方法は、予備処理工程の後、基板 1 及びサポートプレート 2 のうちの基板 1 を固定し、他方であるサポートプレート 2 に力を加えることで基板 1 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。

【0021】

上記構成によれば、予備処理工程において、積層体 10 が有するサポートプレート 2 における基板 1 に対向する側に設けられた分離層 4 にレーザ等の光を照射することによって、分離層 4 の接着力を好適に低下させることができる。このため、サポートプレート 2 との間に形成された接着層 3 にブレード等を挿入することなく、サポートプレート 2 と接着層 3 との間の接着力を低下させることができる。従って、ブレード等が基板 1 に接触することによって基板 1 が破損することを防止することができる。

20

【0022】

また、サポートプレート 2 の分離層 4 の接着力を低下させているため、分離工程において、基板 1 の一部を固定し、サポートプレート 2 に力を加えたときに、分離層 4 における接着力が低下した部分に力が集中しやすくなる。従って、基板 1 に過度な力を加えることを防止しつつ、基板 1 とサポートプレート 2 とを分離することができる。

【0023】

〔予備処理工程〕

予備処理工程では、積層体 10 を載置台 (不図示) に載置し (図 1 の (a))、続いて、サポートプレート 2 を介して、サポートプレート 2 の全面に設けられた分離層 4 の周縁部分全周に光を照射する (図 1 の (b))。これによって、積層体 10 におけるサポートプレート 2 の周縁部分全周に設けられた分離層 4 を変質させ、接着力を低下させる (図 1 の (c))。

30

【0024】

図 1 の (a) に示すように、予備処理工程では、積層体 10 における基板 1 側が底面側に位置するように積層体 10 を載置台 (不図示) に載置する。

【0025】

予備処理工程において、積層体を載置する載置台としては、減圧手段によって積層体 10 を吸着により固定することができるステージであることが好ましい。載置台には、一例として、薄化済みウエハにダメージを与えないようなポーラス部等を備えた固定又は可動可能なステージを挙げることができる。また、減圧手段としては、限定されないが、例えば、エア駆動型真空発生器を用いることが好ましい。

40

【0026】

また、積層体 10 は、一例として、ダイシングフレームを備えたダイシングテープを介して、前述の機構を備えたステージ又はスピンチャック等の載置台に載置されてもよい。

【0027】

(光の照射)

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が包含している予備処理工程では、サポートプレート 2 を介して光を照射することによって分離層 4 を変質させる

50

ことで接着力を低下させる。また、図1の(c)に領域aとして示すように、予備処理工程では、サポートプレート2の周縁部分全周における分離層4の接着力を低下させる。

【0028】

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

【0029】

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(保持手段)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、また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

【0030】

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

【0031】

分離層4に照射する光を発射するレーザの例としては、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、非レーザ光等が挙げられる。分離層4に照射する光を発射するレーザは、分離層4を構成している材料に応じて適宜選択することが可能であり、分離層4を構成する材料を変質させ得る波長の光を照射するレーザを選択すればよい。

【0032】

予備処理工程では、スピンドルを載置台として用いて積層体10を載置すれば、積層体10を回転させながら光を照射することによって、積層体10のサポートプレート2の周縁部分全周に設けられた分離層4を好適に変質することができる。これによって、積層体10の周縁部分全周のいずれにおいても、接着層3とサポートプレート2との接着力を低下させることができる。なお、予備処理工程において、積層体の周縁部全周に設けられた分離層4を変質させるために光を照射する方法は、積層体10を回転させながら光を照射する態様に限定されない。光を照射する方法は、例えば、積層体10を載置台に固定し、固定された積層体10の周縁部分全周に光を照射するように、レーザ光照射手段を移動させる方法であってもよく、レーザ光照射手段から照射される光が積層体10の周縁部分全周に照射されるように、積層体10を固定した載置台を移動させる方法であってもよい。

40

50

【 0 0 3 3 】

また、予備処理工程では、図 1 の (c) に領域 a として示すように、サポートプレート 2 における周縁部分端部から内側に向かって、3 mm 以下の範囲内に存在する分離層 4 の接着力を低下させることが好ましく、2 mm 以下の範囲内に存在する分離層 4 の接着力を低下させることがより好ましく、1 . 5 mm 以下の範囲内に存在する分離層 4 の接着力を低下させることが最も好ましい。

【 0 0 3 4 】

サポートプレート 2 における周縁部分端部から内側に向かって、3 mm 以下の範囲内に存在する分離層 4 の接着力を低下させることによって、基板 1 とサポートプレート 2 とを分離するときに、接着力が低下した分離層 4 に力を集中させることができる。また、サポートプレート 2 及び分離層 4 を透過したレーザ光が、基板 1 に照射される範囲を狭くすることができる。このため、基板 1 がレーザ光によってダメージを受ける範囲を狭くすることができる。従って、その後、所望の処理を行なうことで、基板 1 から歩留よく半導体チップを製造することができる。

【 0 0 3 5 】

また、予備処理工程では、サポートプレート 2 における周縁部分に設けられた分離層 4 に力が集中する程度に分離層 4 の一部の接着力を低下させればよいが、例えば、サポートプレート 2 における周縁部分端部から内側に向かって、少なくとも 1 . 5 mm 以上の範囲内に存在する分離層 4 の接着力を低下させることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

〔 分離工程 〕

分離工程では、基板 1 の一部を固定し (図 1 の (d))、サポートプレート 2 の周縁部分端部の面取り部位をクランプ (ツメ部) 3 0 を備えた分離プレート 5 0 によって把持することにより力を加える (図 1 の (e) 及び (f))。これによって、基板 1 とサポートプレート 2 とを分離する (図 1 の (g))。

【 0 0 3 7 】

また、分離プレート 5 0 は、一例として、フローティングジョイント (不図示) を備えていることがより好ましい。フローティングジョイントは、積層体 1 0 の平面に対して平行な円状の軌道、及び、積層体 1 0 の平面に対して垂直な弧状の軌跡をとるように可動であり、これによって分離プレート 5 0 を自在に傾けることができる。

【 0 0 3 8 】

積層体 1 0 は、基板 1 側を、ポアラス部を備えたスピンチャック等の載置台に吸着することによって固定されている。ここで、減圧手段には、公知の手段を用いることができる。このため、限定されないが、減圧手段として、例えば、エア駆動型真空発生器を用いていれば、より強固に載置台のポアラス部に基板 1 を固定することができる。

【 0 0 3 9 】

分離プレート 5 0 は、積層体 1 0 の上を左右に移動することができ、上下に昇降することができる。まず、分離プレート 5 0 は、積層体 1 0 の上を移動し、続いて、サポートプレート 2 を把持できる位置まで降下する (図 1 の (d))。

【 0 0 4 0 】

次に、図 1 の (e) に示すように、分離プレート 5 0 のクランプ 3 0 は、サポートプレート 2 の周縁部分端部の面取り部位をクランプ (ツメ部) 3 0 によって把持する。これによって、載置台に基板 1 側を固定された積層体 1 0 のサポートプレート 2 に力を加えることが可能になる。

【 0 0 4 1 】

分離工程では、2 個以上、6 個以下の数のクランプ 3 0 を備えた分離プレート 5 0 によって、サポートプレート 2 の周縁部分端部の面取り部位を把持することが好ましく、3 個以上、5 個以下の数のクランプ 3 0 を備えた分離プレート 5 0 によって、サポートプレート 2 の周縁部分端部の面取り部位を把持することがより好ましい。また、クランプ 3 0 は、分離プレート 5 0 における積層体 1 0 に対向する面の周縁部分に等間隔に設けられてい

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

【0042】

2個以上、6個以下の数のクランプ30によって、サポートプレート2の周縁部分端部の面取り部位を把持することで、分離工程において、積層体10を脱離することなく、積層体10に力を加えることができる。

【0043】

次に、図1の(f)に示すように、分離プレート50は、積層体10のサポートプレート2をクランプ30によって把持した状態で上昇する。これによって、積層体10に力を加える。また、図1の(f)に示すように、分離プレート50により、サポートプレート2の周縁部分端部の面取り部位を把持して上昇させることで、サポートプレート2を反らせることができる。これによって、分離プレート50から積層体10に加えられる力は、特に周縁部分を除去された分離層4に集中しやすくなる。つまり、接着層3と比較して接着力が低い分離層4に力を集中させて、基板1とサポートプレート2とを分離することができる。従って、サポートプレート2に分離層4が形成されていない積層体を用いる場合よりも、より小さい力によって基板1とサポートプレート2とを分離することができる。

【0044】

また、分離工程では、フローティングジョイント等を介して、分離プレート50から積層体10に力を加えるとよい。フローティングジョイントを介して分離プレートから積層体10に力を加えれば、接着層3が除去された部分の一部にのみ力が集中したときに、フローティングジョイントが可動し、分離プレート50が傾き、これに伴い、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、より好適に基板1からサポートプレート2を剥離することができる。

【0045】

ここで、分離プレート50は、サポートプレート2を把持した状態で、0.05mm/s以上、0.5mm/s以下の速度で上昇することが好ましく、0.1mm/s以上、0.2mm/s以下の速度で上昇することがより好ましい。

【0046】

分離プレート50がサポートプレート2を把持した状態で、0.05mm/s以上、0.5mm/s以下の速度で上昇することによって、サポートプレート2及び基板1に一度に過度な力を加えることを防止することができる。このため、基板1とサポートプレート2とを、サポートプレート2と分離層4との界面において界面剥離させることができる(図1の(e)及び(f))。また、サポートプレート2及び基板1に一度に過度な力を加えることを防止することができるため、基板1及びサポートプレート2が破壊されることを防止することができる。

【0047】

図1の(g)に示すように、分離工程において、基板1とサポートプレート2とを分離すれば、その後、基板1の表面に残る接着層3及び分離層4の残渣を洗浄によって除去し、基板1に所望の処理を行えばよい。例えば、サポートプレート2を分離した後、基板1を洗浄し、ダイシングにより基板1から半導体チップを製造することができる。

【0048】

〔積層体10〕

図2の(a)を用いて、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る。図2の(a)に示すように、積層体10は、基板1と、例えば熱可塑性樹脂を含む接着層3と、光を照射することによって変質する分離層4が基板1に対向する側の面に設けられているサポートプレート2とがこの順に積層されて形成されている。

【0049】

〔基板1〕

10

20

30

40

50

基板 1 は、接着層 3 を介して分離層 4 を設けられたサポートプレート 2 に貼り付けられる。そして、基板 1 は、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。基板 1 としては、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基板を使用することができる。

【 0 0 5 0 】

〔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、分離層を変質させるための光を透過させるものであればよい。以上の観点から、サポートプレート 2 としては、ガラス、シリコン、アクリル系樹脂からなるもの等が挙げられる。

10

【 0 0 5 1 】

〔接着層 3〕

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。

【 0 0 5 2 】

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、エラストマー等の、当該分野において公知の種々の接着剤が、本発明に係る接着層 3 を構成する接着剤として使用可能である。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。

20

【 0 0 5 3 】

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が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

接着剤のガラス転移温度（ T_g ）は、上記樹脂の種類や分子量、及び接着剤への可塑剤等の配合物によって変化する。上記接着剤に含有される樹脂の種類や分子量は、基板及び支持体の種類に応じて適宜選択することができるが、接着剤に使用する樹脂の T_g は - 60 以上、200 以下の範囲内が好ましく、- 25 以上、150 以下の範囲内がより好ましい。接着剤に使用する樹脂の T_g が - 60 以上、200 以下の範囲内であることによって、冷却に過剰なエネルギーを要することなく、好適に接着層 3 の接着力を低下させることができる。また、接着層 3 の T_g は、適宜、可塑剤や低重合度の樹脂等を配合することによって調整してもよい。

30

【 0 0 5 5 】

ガラス転移温度（ T_g ）は、例えば、公知の示差走査熱量測定装置（DSC）を用いて測定することができる。

【 0 0 5 6 】

（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。

40

【 0 0 5 7 】

樹脂（A）としては、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。

【 0 0 5 8 】

50

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。

【００５９】

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、－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。

【００６０】

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。

【００６１】

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。

【００６２】

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。

【００６３】

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。

【００６４】

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。

【００６５】

樹脂（Ａ）のガラス転移温度（ T_g ）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。

【００６６】

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。

【0067】

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。

【0068】

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、支持体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。

【0069】

なお、樹脂として、樹脂(A)と樹脂(B)とを混合したものを用いてもよい。混合することにより、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。

【0070】

(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。

【0071】

(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。

【0072】

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。

【0073】

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。

【0074】

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

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

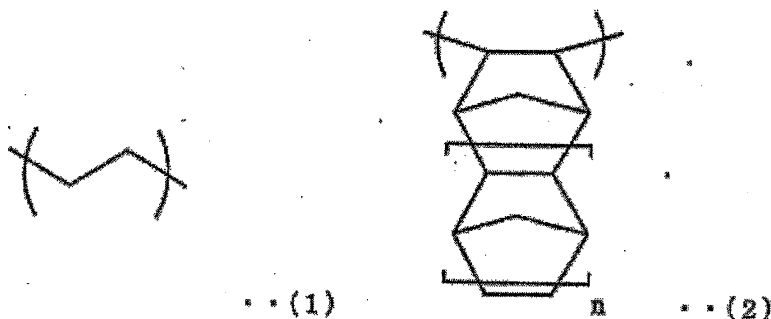
マレイミド系樹脂としては、例えば、単量体として、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - n - プロピルマレイミド、N - イソプロピルマレイミド、N - n - ブチルマレイミド、N - イソブチルマレイミド、N - sec - ブチルマレイミド、N - tert - ブチルマレイミド、N - n - ペンチルマレイミド、N - n - ヘキシルマレイミド、N - n - ヘプチルマレイミド、N - n - オクチルマレイミド、N - ラウリルマレイミド、N - ステアリルマレイミド等のアルキル基を有するマレイミド、N - シクロプロピルマレイミド、N - シクロブチルマレイミド、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。

【 0 0 7 6 】

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として用いることができる。

【 0 0 7 7 】

【化 1】



【 0 0 7 8 】

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。

【 0 0 7 9 】

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。

【 0 0 8 0 】

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、より容易且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、ウエハがレジストリソグラフィー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。

【0081】

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。

【0082】

また、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。

【0083】

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。

【0084】

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(SEP)、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(SBBS)、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(スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー)(SEPS)、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー(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)等が挙げられる。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。

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

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。

【0088】

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)」、JSR株式会社製「ダイナロン(商品名)」等が挙げられる。

【0089】

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、ウエハと支持体とを好適に貼り合わせることができる。

【0090】

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。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 Septon 4033 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 Septon 2063 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 60 重量%のものとを重量比 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、且つ、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。

【0091】

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、被支持基板の微小な凹凸の周辺に残渣が残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。

【0092】

（ポリサルホン系樹脂）

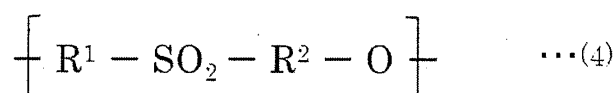
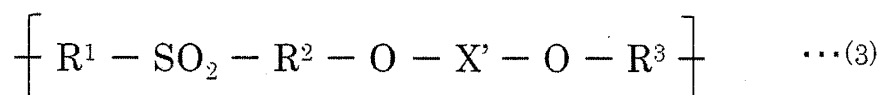
接着層 3 を形成するための接着剤は、ポリサルホン系樹脂を含んでいてもよい。接着層 3 をポリサルホン系樹脂によって形成することにより、高温において積層体を処理しても、その後の工程において接着層を溶解し、基板からサポートプレートを剥離することが可能な積層体を製造することができる。接着層 3 がポリサルホン樹脂を含んでいれば、例えば、アニーリング等により積層体を 300 以上という高温で処理する高温プロセスにおいても、積層体を好適に用いることができる。

【0093】

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。

【0094】

【化 2】



10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

(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、洗浄後の基板に接着層に起因する残渣が発生することを防止することができる。

10

【 0 0 9 6 】

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。

20

【 0 0 9 7 】

(希釈溶剤)

接着層3を形成するときに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、ジベンテン等のテルペン系溶剤； γ -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。

30

40

50

【0098】

(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。

【0099】

(離型剤)

また、接着剤は、離型剤を配合することによって、接着力を調整してもよい。これによって、分離工程において、基板1とサポートプレート2とを分離するときに要する力を低減させることができる。従って、基板1が分離工程において破損することを防止することができ、より好適に分離工程を行なうことができる。

10

【0100】

離型剤としては、例えば、シリコン(Silicone)を挙げることができる。より具体的には、シリコンには、シリコンオイルが挙げられ、具体的にはストレートシリコンオイル、変性シリコンオイル及び変性シリコンオイルの硬化物等が挙げられる。

【0101】

(ストレートシリコンオイル)

ストレートシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル及びメチルヒドロジェンシリコンオイル等を挙げることができる。

20

【0102】

(変性シリコンオイル)

変性シリコンオイルは、ジメチルシリコンの末端及び側鎖の少なくとも1部に官能基を導入することによって変性したシリコンである。つまり、変性シリコンオイルは、両末端型、片末端型、側鎖型及び側鎖両末端型の変性シリコンのいずれかに該当する。

【0103】

変性シリコンオイルに導入されている官能基としては、例えば、カルビノール基、エポキシ基、アミノ基、アクリル基、メタクリル基、カルボキシル基、フェノール基、メルカプト基、アルキル基、アラルキル基、ジオール、シラノール基、ポリエーテル、カルボン酸無水物、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、及びメチルスチリル基を導入することができる官能基を挙げることができる。

30

【0104】

変性シリコンオイルは、接着剤組成物に使用する熱可塑性樹脂の種類に応じて、適宜選択することができる。例えば、熱可塑性樹脂として、炭化水素樹脂及びエラストマーを用いる場合、カルビノール基、エポキシ基、アミノ基、アクリル基、メタクリル基、カルボキシル基、フェノール基、メルカプト基、シラノール基、ジオール及びポリエーテル等の極性が高い官能基を導入することによって変性されたシリコンオイルを離型剤として用いることがより好ましい。

40

【0105】

炭化水素樹脂及び水添スチレンエラストマーを始めとするエラストマーは、極性が低い化学的構造を備えている。このため、極性の高い官能基を導入した変性シリコンオイルを配合すれば、接着層3の表面に当該変性シリコンオイルをより好適にしみ出させることができる。

【0106】

つまり、極性の高い官能基を導入した変性シリコンオイルを配合すれば、炭化水素樹脂及び水添スチレンエラストマーを始めとするエラストマー等の高い耐熱性を備えた接着剤組成物の接着性を好適に調整することができる。

【0107】

50

ストレートシリコンオイル及び変性シリコンオイル等のシリコンオイルの25における動粘度は、 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが好ましく、 $40\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $60\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが最も好ましい。シリコンオイルの25における動粘度が $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であれば、シリコンオイルが蒸発することを防止することができる。このため、例えば、160以上という高温において処理される積層体においても、接着剤組成物を用いることができる。また、シリコンオイルは、熱可塑性樹脂に混合することができればよく、限定されないが、25における動粘度が $1,000,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のものを用いるとよい。

【0108】

また、熱可塑性樹脂の総量に対するシリコンオイルの配合量は、熱可塑性樹脂の種類、熱可塑性樹脂の種類及び離型剤の種類に応じて適宜調整すればよい。このため、限定されるものではないが、例えば、離型剤が、熱可塑性樹脂の総量に対して、0.01重量%以上、10重量%以下の範囲内で配合されていることが好ましく、0.1重量%以上、5重量%以下の範囲内で配合されていることがより好ましく、1重量%以上、3重量%以下の範囲内で配合されていることが最も好ましい。シリコンオイルが、熱可塑性樹脂の総量に対して、0.01重量%以上、10重量%以下の範囲内で配合されていれば、基板1とサポートプレート2とを好適に貼り付けることができる。また、サポートプレート2に分離層を形成しなくても、基板1からサポートプレート2を容易に剥離することが可能な積層体を形成することができる接着剤組成物を得ることができる。

【0109】

なお、上記のストレートシリコンオイル及び変性シリコンオイルとしては、例えば、信越化学工業株式会社製の商品を用いることができる。

【0110】

(変性シリコンオイルの硬化物)

離型剤には、変性シリコンオイルの硬化物を用いてもよい。変性シリコンオイルの硬化物を接着剤組成物に添加することによっても、接着剤組成物の接着性を好適に調整することができる。

【0111】

変性シリコンオイルの硬化物には、変性シリコンオイルに導入された官能基を、別の変性シリコンオイルの官能基と反応させて得られたものを挙げるができる。例えば、アミン変性シリコンオイル又はメルカプト変性シリコンオイル等をエポキシ変性シリコンオイルに反応させて得られたものを挙げるができる。

【0112】

また、変性シリコンオイルの硬化物には、例えば、触媒硬化型又は光硬化型のシリコンオイルを反応させ得られた硬化物を挙げるができる。触媒硬化型のシリコンオイルには、例えば、信越化学工業株式会社製のKF-705F-PS、KS-705F-PS-1及びKS-770-PL-3等をあげることができる。また、光硬化型のシリコンオイルには、例えば、信越化学工業株式会社製のKS-720及びKS744-PL3を挙げることができる。

【0113】

また、変性シリコンオイルの硬化物には、例えば、カルビノール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル等の活性水素を有する官能基を導入した変性シリコンオイルにイソシアネートを反応させて硬化物を得た後、これを離型剤として用いてもよい。

【0114】

〔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。

【0115】

分離層4に照射する光を発射するレーザは、分離層4を構成している材料に応じて適宜

10

20

30

40

50

選択することが可能であり、分離層 4 を構成する材料を変質させ得る波長の光を照射するレーザーを選択すればよい。

【0116】

分離層 4 は、サポートプレート 2 における、接着層 3 を介して基板 1 が貼り合わされる側の表面に設けられる。

【0117】

分離層 4 の厚さは、例えば、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることがより好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 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 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 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 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に収まっていることが特に好ましい。

【0118】

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。

【0119】

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、且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。

【0120】

（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。

【0121】

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。

【0122】

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、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。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。

【0123】

(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。

【0124】

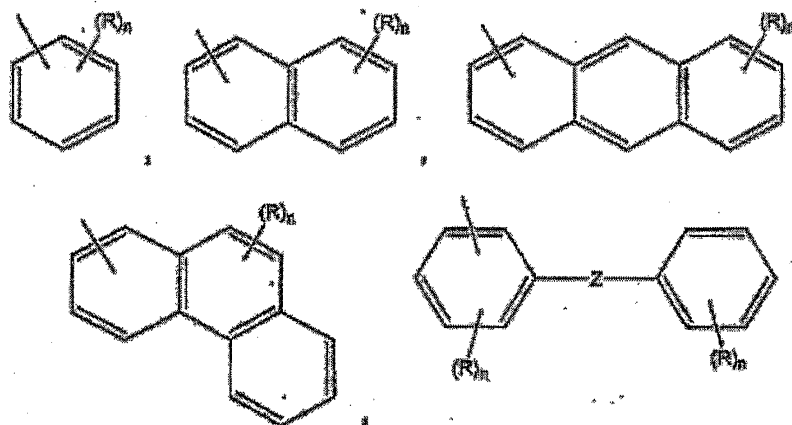
光吸収性を有している上記構造は、光を吸収して、繰り返し単位として該構造を含んでいる重合体を変質させる化学構造である。該構造は、例えば、置換若しくは非置換のベンゼン環、縮合環又は複素環からなる共役電子系を含んでいる原子団である。より詳細には、該構造は、カルド構造、又は上記重合体の側鎖に存在するベンゾフェノン構造、ジフェニルスルフォキシド構造、ジフェニルスルホン構造(ビスフェニルスルホン構造)、ジフェニル構造若しくはジフェニルアミン構造であり得る。

【0125】

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。

【0126】

【化3】



【0127】

(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。

【0128】

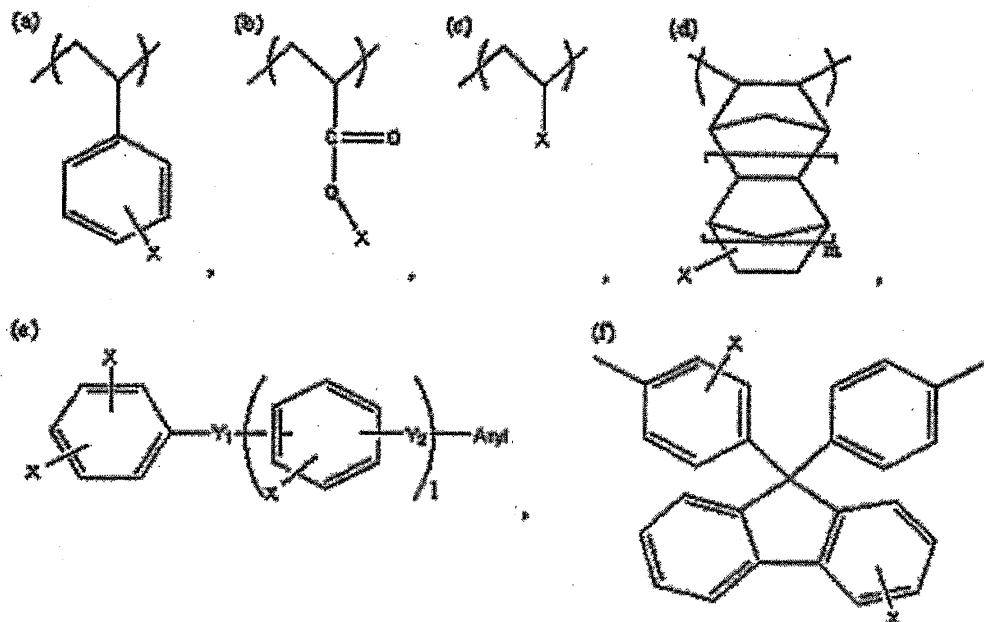
10

20

30

40

【化 4】



10

【 0 1 2 9 】

(式中、1 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 ” に示した式のいずれかであり、(f) において上記の “ 化 3 ” に示した式のいずれかであるか、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。1 は好ましくは 10 以下の整数である。)

20

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。

30

【 0 1 3 0 】

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 $-SO_2-$ 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。

40

【 0 1 3 1 】

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

50

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。

【 0 1 3 2 】

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。

【 0 1 3 3 】

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 . 0 0 1 % 以上、1 0 % 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、確実にかつ迅速に変質し得る。すなわち、積層体 1 0 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。

【 0 1 3 4 】

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、1 0 0 nm 以上、2 , 0 0 0 nm 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、1 0 0 nm 以上、5 0 0 nm 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 3 0 0 nm 以上、3 7 0 nm 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。

【 0 1 3 5 】

上記構造が吸収可能な光は、例えば、高圧水銀ランプ (波長 : 2 5 4 nm 以上、4 3 6 nm 以下) 、K r F エキシマレーザ (波長 : 2 4 8 nm) 、A r F エキシマレーザ (波長 : 1 9 3 nm) 、F 2 エキシマレーザ (波長 : 1 5 7 nm) 、X e C l レーザ (波長 : 3 0 8 nm) 、X e F レーザ (波長 : 3 5 1 nm) 若しくは固体 UV レーザ (波長 : 3 5 5 nm) から発せられる光、又は g 線 (波長 : 4 3 6 nm) 、h 線 (波長 : 4 0 5 nm) 若しくは i 線 (波長 : 3 6 5 nm) 等である。

【 0 1 3 6 】

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。

【 0 1 3 7 】

(無機物)

分離層 4 は、無機物からなってもよい。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。

【0138】

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、 SiO_2 、 SiN 、 Si_3N_4 、 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。

10

【0139】

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。

【0140】

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。

20

【0141】

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、0.05 μm 以上、10 μm 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。

【0142】

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。

30

【0143】

（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、支持体を持ち上げる等）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。

40

【0144】

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、過酸化物エーテル、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

50

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、イソシアン酸エステル、チオシアン酸エステル、脂肪族イソチオシアン酸エステル、芳香族イソチオシアン酸エステル、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、 $\text{Si} - \text{A}^1$ 結合（ A^1 は、 H 、 C 、 O 又はハロゲン）、 $\text{P} - \text{A}^2$ 結合（ A^2 は、 H 、 C 又は O ）、又は $\text{Ti} - \text{O}$ 結合であり得る。

【0145】

上記炭素 - ハロゲン結合を含む構造としては、例えば、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{I}$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、フッ化アリール、及び塩化アリール等が挙げられる。

【0146】

上記 $\text{Si} - \text{A}^1$ 結合を含む構造としては、 SiH 、 SiH_2 、 SiH_3 、 $\text{Si} - \text{CH}_3$ 、 $\text{Si} - \text{CH}_2-$ 、 $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$ 、 SiO - 脂肪族、 $\text{Si} - \text{OCH}_3$ 、 $\text{Si} - \text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{Si} - \text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ 、 $\text{Si} - \text{OH}$ 、 SiF 、 SiF_2 、及び SiF_3 等が挙げられる。 $\text{Si} - \text{A}^1$ 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。

【0147】

上記 $\text{P} - \text{A}^2$ 結合を含む構造としては、 PH 、 PH_2 、 $\text{P} - \text{CH}_3$ 、 $\text{P} - \text{CH}_2-$ 、 $\text{P} - \text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{A}^3_3 - \text{P} - \text{O}$ （ A^3 は脂肪族又は芳香族）、 $(\text{A}^4\text{O})_3 - \text{P} - \text{O}$ （ A^4 はアルキル）、 $\text{P} - \text{OCH}_3$ 、 $\text{P} - \text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{P} - \text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ 、 $\text{P} - \text{OH}$ 、及び $\text{O} = \text{P} - \text{OH}$ 等が挙げられる。

【0148】

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を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 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $20\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、 $2\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 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 $\text{Si} - \text{O}$ 結合、 $\text{Si} - \text{C}$ 結合及び $\text{Ti} - \text{O}$ 結合である場合には、 $9\ \mu\text{m}$ 以上、 $11\ \mu\text{m}$ 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。

【0149】

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。

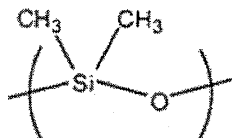
【0150】

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

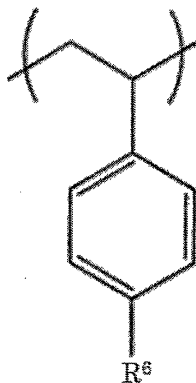
式(5)で表される繰り返し単位及び下記化学式(6)で表される繰り返し単位の共重合体である樹脂、あるいは下記化学式(5)で表される繰り返し単位及びアクリル系化合物由来の繰り返し単位の共重合体である樹脂を用いることができる。

【0151】

【化5】



... (5)



... (6)

10

【0152】

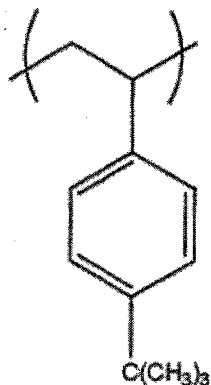
(化学式(6)中、 R^6 は、水素、炭素数10以下のアルキル基、又は炭素数10以下のアルコキシ基である。)

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。

20

【0153】

【化6】



... (7)

30

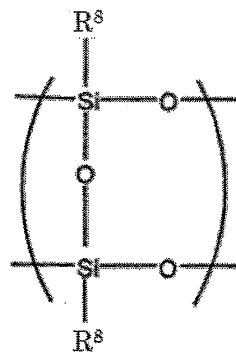
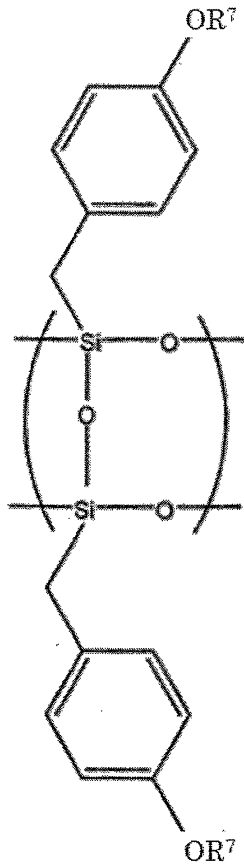
【0154】

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。

40

【0155】

【化 7】



【 0 1 5 6 】

(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。)

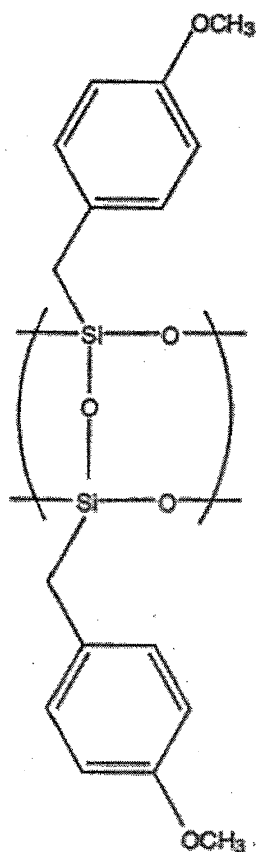
シルセスキオキサン骨格を有する化合物としては、このほかにも、特開2007-258663号公報(2007年10月4日公開)、特開2010-120901号公報(2010年6月3日公開)、特開2009-263316号公報(2009年11月12日公開)、及び特開2009-263596号公報(2009年11月12日公開)において開示されている各シルセスキオキサン樹脂を好適に利用することができる。

【 0 1 5 7 】

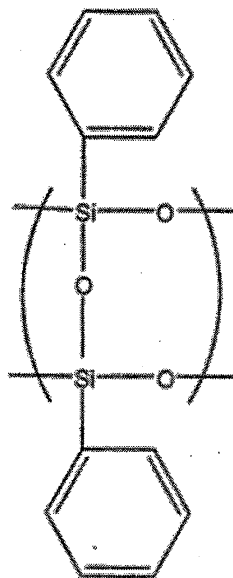
中でも、シルセスキオキサン骨格を有する化合物としては、下記化学式(10)で表される繰り返し単位及び下記化学式(11)で表される繰り返し単位の共重合体がより好ましく、下記化学式(10)で表される繰り返し単位及び下記化学式(11)で表される繰り返し単位を7:3で含む共重合体がさらに好ましい。

【 0 1 5 8 】

【化 8】



.. (10)



.. (11)

【0159】

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。

【0160】

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。

【0161】

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。

【0162】

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。

【0163】

10

20

30

40

50

(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。

【0164】

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。

【0165】

〔一変形例に係る積層体〕

本発明に係る支持体分離方法に用いられる積層体は、上記実施形態に用いられる積層体 10 に限定されない。

【0166】

図 2 の (b) に示すように、例えば、一実施形態に係る支持体分離方法では、基板 1 に対向する側の面における周縁部分全周に分離層が設けられている支持体を有する一変形例に係る積層体 11 を分離してもよい。

【0167】

なお、図 2 の (a) に示す積層体 10 と同一の部材には同一の番号を付し、積層体 10 との相違点のみを説明する。

【0168】

図 2 の (b) に示すように、積層体 11 は、積層体 10 とは異なり、サポートプレート 2 の周縁部分の内側が分離層 4 を介さず、接着層 3 に接触している。しかしながら、積層体 11 は、積層体 10 と同様に、サポートプレート 2 の周縁部分全周に分離層 4 が形成されている。

【0169】

上記の構成によれば、積層体 11 を用いる場合であっても、予備処理工程においてサポートプレート 2 の周縁部分全周に形成された分離層 4 を変質させることができ、接着力を低下させることができる。従って、積層体 11 においても、分離工程を行なうときに、サポートプレート 2 と接着層 3 の界面に力を集中させることができ、基板 1 及びサポートプレート 2 に過剰に力を加えることなく、基板 1 とサポートプレート 2 とを分離することができる。つまり、本発明に係る支持体分離方法を好適に実施することができる。

【0170】

なお、積層体 11 では、サポートプレート 2 における周縁部分端部から内側に向かって、3 mm 以下の範囲内に分離層 4 を設ければよく、2 mm 以下の範囲内に分離層 4 を設けることがより好ましく、1.5 mm 以下の範囲内に分離層 4 を設けることがさらに好ましい。

【0171】

〔別の変形例に係る積層体〕

一実施形態に係る支持体分離方法に用いられる積層体は、上記実施形態及び上記変形例に限定されない。例えば、一実施形態に係る支持体分離方法では、周縁部分の一部に分離層 4 が設けられたサポートプレート 2 を有する一変形例に係る積層体を分離してもよい。

【0172】

上記構成によっても、予備処理工程においてサポートプレート 2 の周縁部分の一部に形成された分離層 4 を変質させることができ、接着力を低下させることができる。従って、後の分離工程において、サポートプレート 2 と接着層 3 の界面に力を集中させることができる。

【 0 1 7 3 】

第 1 の実施形態に用いられる積層体及び各変形例に係る積層体は、いずれも、基板 1 と、接着層 3 と、基板 1 に対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に分離層 4 が設けられているサポートプレート 2 とがこの順に積層されてなる。つまり、積層体においてサポートプレート 2 の周縁部分の少なくとも一部に分離層 4 が設けられていれば、予備処理工程によって当該分離層 4 の接着力を低下させることができる。このため、例えば、接着層にブレード等を挿入して、基板と支持体とを分離する必要がなく、ブレード等を挿入することによる基板の破損を防止することができる。

【 0 1 7 4 】

また、一実施形態に係る支持体分離方法に用いられる積層体は、上記実施形態及び上記変形例に限定されない。一実施形態に係る支持体分離方法では、例えば、さらに別の変形例に係る積層体として、接着層に離型剤を含んだ積層体を用いてもよい。ここで、離型剤には、上述の（離型剤）の欄に記載されたものを挙げることができる。

10

【 0 1 7 5 】

例えば、図 2 の（a）に示す積層体 10 の接着層 3 の接着層 3 に離型剤を含ませることで、接着層 3 と基板 1 との界面、及び接着層 3 と分離層 4 との界面の両方における接着性をより好適に調整することができる。また、例えば、図 2 の（b）に示す積層体 11 における接着層 3 に離型剤を含ませることで、接着層 3 と基板 1 との界面、及び接着層 3 とサポートプレート 2 との界面の両方における接着性をより好適に調整することができる。従って、一実施形態に係る支持体分離方法により基板 1 からサポートプレート 2 を分離する

20

【 0 1 7 6 】

< 第 2 の実施形態 >

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。図 3 の（a）に示すように、例えば、第 2 の実施形態として、上記予備処理工程では、溶解液 S によって分離層 4 を溶解することで接着力を低下させてもよい。

【 0 1 7 7 】

本実施形態に係る支持体分離方法では、予備処理工程において、例えば、スピンチャック等の載置台に積層体 10 を固定し、回転させて、積層体 10 の外周部分に溶解液を供給するとよい。これによって、積層体 10 におけるサポートプレート 2 の周縁部分全周に設けられた分離層 4 の接着力を好適に低下させることができる。

30

【 0 1 7 8 】

上記の構成によっても、第 1 の実施形態に係る支持体分離方法と同じく、サポートプレート 2 の周縁部分に設けられた分離層 4 の接着力を好適に低下させることができる。従って、分離工程において積層体 10 に加えられる力を分離層 4 に集中させることができ、基板 1 とサポートプレート 2 とを好適に分離することができる。

【 0 1 7 9 】

溶解液には、分離層 4 を好適に溶解し、かつ接着層 3 を溶解しにくい溶解液を用いることがより好ましい。これによって、特に分離層 4 を溶解することができ、後の分離工程において、溶解され、周縁部分の接着力が低下した分離層 4 に力を集中させることができる。

40

【 0 1 8 0 】

なお、溶解液によってサポートプレート 2 の周縁部分全周の少なくとも一部に設けられた分離層 4 を除去した後、水又は炭素数 1 ～ 6 のアルコールによって、積層体 10 を洗浄してもよい。これにより、積層体 10 の上に残留した溶解液（例えば、アミン類を含むもの）が基板 1 を腐食することを防止することができる。

【 0 1 8 1 】

（溶解液）

溶解液は、サポートプレート 2 の周縁部分に設けられた分離層 4 を溶解するための液で

50

ある。溶解液は、分離層 4 の種類及び接着層 3 の種類によって適宜選択すればよい。

【0182】

溶解液は、アルカリ性を示す溶液であることがより好ましい。アルカリ性を示す溶液は、アミン系化合物であることがさらに好ましい。アミン系化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、又は複素環式アミンからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を用いることができる。

【0183】

第一級脂肪族アミンとしては、例えばモノメタノールアミン、モノエタノールアミン (MEA)、モノイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、2 - (2 - アミノエトキシ) エタノール (DGA)、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール等が挙げられる。第二級脂肪族アミンとしては、例えば 2 - (メチルアミノ) エタノール (MMA)、ジエタノールアミン、イミノビスプロピルアミン、2 - エチルアミノエタノール等が挙げられる。第三級脂肪族アミンとしては、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジエチルアミノエタノール等が挙げられる。

【0184】

また、脂環式アミンとしては、例えばシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が挙げられる。芳香族アミンとしては、例えばベンジルアミン、ジベンジルアミン、N - メチルベンジルアミン等が挙げられる。複素環式アミンとしては、例えば N - ヒドロキシエチルピペリジン、1, 8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] - 7 - ウンデセン等が挙げられる。これら有機アミン類の化合物の中では、特にモノエタノールアミン、2 - (2 - アミノエトキシ) エタノール及び 2 - エチルアミノエタノール、2 - (メチルアミノ) エタノール (MMA) 等のアルカノールアミンが好適である。

【0185】

また、溶解液として用いることができる溶剤としては、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等の極性溶媒、 γ - 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、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の有機溶剤が挙げられ、さらに、前記多価アルコール類若しく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、ジオキサン等の環式エーテル類、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、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、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の有機溶剤が挙げられ、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、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤が挙げられる。

【0186】

また、上述した溶解液として用いることができる溶剤としては、これらの中でも極性溶媒、多価アルコール類、エステル結合を有する化合物、又は多価アルコール類の誘導体から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピ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イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロ

10

20

30

40

50

ピ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（PGME）、ブチレンジグリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）又はプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートから選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

【０１８７】

さらに、予備処理工程において用いる溶解液には、上述のアルカリ性を示す溶液と、溶解液として用いることができる溶剤とを混合して用いてもよい。例えば、アミン系化合物と混合する溶剤として、分離層４を好適に溶解し、かつ接着層３を溶解し難い溶剤を選択するとよい。

【０１８８】

前記アルカリ性を示す溶液と前記溶解液として用いることができる溶剤との混合割合は、重量比で９：１～１：９であることが好ましく、８：２～２：８であることがより好ましい。

【０１８９】

また、予備処理工程では、溶解液を貯留した溶解槽に積層体１０を浸漬することによって、積層体１０の外周部分に溶解液を供給してもよい。なお、溶解液への浸漬によって予備処理工程を行なう場合、積層体１０の浸漬時間については溶解液の濃度・組成・供給方法等により適宜調整すればよい。

【０１９０】

< 第３の実施形態 >

本発明に係る支持体分離方法は、上記第１及び第２の実施形態に限定されない。図３の（ｂ）に示すように、第３の実施形態に係る支持体分離方法が包含している分離工程では、例えば、ベローズパッド３１等の保持手段によって、積層体１０におけるサポートプレート２の上面の周縁部分を保持し、分離プレート５１を上昇させることによって、積層体１０に力を加えてもよい。これによっても、クランプ３０を備えた分離プレート５０を用いる場合と同様に、基板１とサポートプレート２とを好適に分離することができる。

【０１９１】

ベローズパッド３１は、減圧手段等によって、積層体１０のサポートプレート２を吸引することができ、これによって、サポートプレート２を保持することができる。

【０１９２】

ここで、減圧手段としては、限定されないが、載置台のポラス部と同様にプレスライダを用いるとよい。これによって、ベローズパッド３１によってサポートプレート２をより強固に保持することができる。

【０１９３】

また、ベローズパッド３１は、分離プレート５１における積層体１０に対向する面の周縁部分において等間隔に、３個以上、２０個以下の数で設けられていることが好ましい。これによって、第１の実施形態と同様に、分離工程において、積層体１０を脱離することなく、積層体１０に力を加えることができる。

【０１９４】

< 第４の実施形態 >

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、一実施形態（第４の実施形態）に係る支持体分離方法は、シリコンからなる基板と、光を吸収することによって変質する分離層とを有する積層体を分離する支持体分離方法であり、予備処理工程では、シリコンからなる基板を介して、 $9\mu\text{m}$ 以上、 $11\mu\text{m}$ 以下の波長の光を照射することによって分離層を変質させることで接着力を低下させる。

【０１９５】

図４の（ａ）～（ｅ）に示すように、本実施形態に係る支持体分離方法では、基板１上に接着層３を形成する接着層形成工程（図４の（ａ）及び（ｂ））、サポートプレート２上に分離層４ａを形成する分離層形成工程（図４の（ｃ）及び（ｄ））、及び、基板１とサポートプレート２とを、接着層３と分離層４ａとを介して積層する積層工程（図４の（

10

20

30

40

50

e))を行なうことにより製造される積層体 1 2 からサポートプレート 2 を分離する。

【0196】

また、本実施形態に係る支持体分離方法は、積層体 1 2 の基板 1 側から分離層 4 a の周縁部分端部に向かって光 L を照射することにより、分離層 4 a の周縁部分全周を変質させる予備処理工程と(図 4 の (f))、積層体 1 2 における基板 1 側を固定し、サポートプレート 2 側に力を加えることによって、基板 1 とサポートプレート 2 とを分離する分離工程(図 4 の (g) ~ (i))とを包含している。

【0197】

(積層体 1 2)

図 4 の (e) に示す、積層体 1 2 の基板 1 は、一例として、グラインダ等の研削手段によって、所定の厚さになるように薄化处理が行なわれる。また、積層体 1 2 は、例えば、TSV (Through Silicon Via) プロセスにおいて、フォトリソグラフィ工程等を経て、貫通電極等を形成され得る。積層体 1 2 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って形成された、高い耐薬品性を有する分離層 4 a を備えているため、TSV プロセスにおいて用いられる様々な薬品により、分離層 4 a が破損することを好適に防止することができる。また、積層体 1 2 に対して高温処理を行なっても、分離層 4 a が変質することにより、接着層 3 とサポートプレート 2 との間においてボイドが発生することを防止することができる。

【0198】

図 4 の (a) ~ (e) を用いて、本実施形態に係る支持体分離方法に用いられる積層体 1 2 について、より詳細に説明する。図 4 の (e) に示すように、積層体 1 2 は、シリコンからなる基板 1、接着層 3、反応性ポリシルセスキオキサンを加熱することで重合させることにより形成される分離層 4 a 及びサポートプレート 2 をこの順になるように積層されてなる。なお、積層体 1 2 では、サポートプレート 2 は、第 1 の実施形態と同じものを用いることができるため、その説明を省略する。

【0199】

積層体 1 2 は、図 4 の (a) に示す、シリコンウエハを基板 1 として用いる。これにより、積層体 1 2 の基板 1 側から分離層 4 a に赤外線を照射することにより、分離層 4 a を変質させることが可能になる。

【0200】

また、積層体 1 2 では、接着層 3 は、積層体 1 0 における接着層 3 と同じ接着剤により形成するとよい。

【0201】

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 に貼付することで形成してもよい接着層形成工程、(図 4 の (b))。

【0202】

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。

【0203】

(分離層 4 a)

分離層 4 a は、図 4 の (c) に示すサポートプレート 2 上に、反応性ポリシルセスキオキサンを溶剤に溶解した溶液を塗布し、その後、当該溶液を塗布したサポートプレート 2 を加熱することによって、反応性ポリシルセスキオキサンを重合させることで形成される(分離層形成工程、図 4 の (d))。

【0204】

反応性ポリシルセスキオキサンを溶液をサポートプレート 2 上に塗布するための方法としては、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、スリット塗布などを挙げることができる。また、溶液における反応性ポリシルセスキオキサンの濃度は、溶液の塗布方法によって適宜調整すればよいが、1 重量 % 以上、50 重量 % 以下の範囲内であればよい。なお、反応性ポリシルセスキオキサンの溶液は、上述の（希釈溶剤）の欄に記載された希釈溶剤を用いて調製するとよい。ここで、希釈溶剤としては、多価アルコール類の誘導体であることが好ましい。多価アルコール類の誘導体としては、例えば、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）等が挙げられ、PGMEA 又は PGME であることが好ましく、PGMEA であることがより好ましい。

10

【0205】

サポートプレート 2 上に塗布された反応性ポリシルセスキオキサンを加熱することによって、当該サポートプレート 2 上において反応性ポリシルセスキオキサンを重合させる。これによって、分離層 4 a を形成するポリシルセスキオキサン分子を相互に架橋させ、分離層 4 a の耐薬品性及び耐熱性を高めることができる。

【0206】

反応性ポリシルセスキオキサンを加熱するための温度は、100 以上、500 以下であることが好ましく、200 以上、400 以下であることがより好ましい。100 以上、500 以下の温度で反応性ポリシルセスキオキサンを加熱すれば、反応性ポリシルセスキオキサンを好適に重合させることができ、分離層 4 a の耐熱性及び耐薬品性を高めることができる。

20

【0207】

また、反応性ポリシルセスキオキサンを加熱する時間は、5 分間以上、120 分間以下であることが好ましく、30 分間以上、120 分間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を加熱する時間が 5 分間以上、120 分間以下であれば、反応性ポリシルセスキオキサンを好適に反応させつつ、分離層 4 a から溶剤を熱により蒸発させ、十分に除去することができる。また、反応性ポリシルセスキオキサンが重合するときに生じる副生成物である水分を好適に除去することができる。従って、積層体 10 を形成した後に、分離層 4 a に残存する溶剤又は水分等によってサポートプレート 2 と分離層 4 a との間にボイドが発生することを防止することができる。

30

【0208】

分離層 4 a の厚さは、例えば、0.05 ~ 50 μm であることがより好ましく、0.3 ~ 2 μm であることがさらに好ましい。分離層 4 a の厚さが 0.05 ~ 50 μm の範囲内に収まっていれば、熱工程で、また剥離の際に不具合無く処理することができる。また、分離層 4 a の厚さは、生産性の観点から 2 μm 以下の範囲内に収まっていることが特に好ましい。

【0209】

（反応性ポリシルセスキオキサン）

分離層 4 a 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 a は高い耐薬品性と高い耐熱性とを備えている。

40

【0210】

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。

【0211】

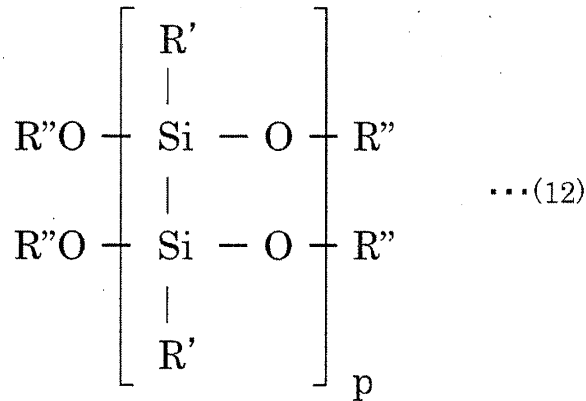
また、反応性ポリシルセスキオキサンは、下記式（12）に示す構造を有していること

50

がより好ましい。

【0212】

【化9】



10

【0213】

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。

20

【0214】

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4aを形成することができる。

【0215】

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、これらの有機基は置換基を有していてもよい。

30

【0216】

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。

【0217】

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。

40

【0218】

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。

【0219】

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、分岐状、又は環状のアルキルアルコキシ

50

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。

【0220】

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。

【0221】

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 (M_w) 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 (M_w) 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、支持体上に好適に塗布することができる。

【0222】

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。

【0223】

〔予備処理工程〕

図4の(f)に示すように、予備処理工程では、積層体12における基板1の周縁部分から分離層4aに向かって光Lを照射する。つまり、積層体12のシリコンからなる基板1における素子を実装されていない部位を介して分離層4aに向かって光を照射する。このため、基板1上に実装された素子（不図示）が、赤外線を照射されることによりダメージを受けることを防止することができる。また、これにより、図4の(g)の領域aに示すように、積層体12における分離層4aの接着力を低下させることができる。

【0224】

積層体12を載置する載置台は、第1の実施形態と同じものを用いることができるため、その説明を省略する。また、本実施形態に係る予備処理工程では、積層体12における基板1側の面に、ダイシングフレームを備えたダイシングテープを貼り付けず、積層体12におけるサポートプレート2側が底面側になるようにして、積層体12をステージ又はスピンチャック等の載置台に載置するとよい。本実施形態に係る支持体分離方法では、積層体12における基板1側から分離層4a側に向かって光を照射するからである。

【0225】

（光の照射）

分離層4aに照射する光を発射するレーザは、典型的には、赤外線（0.78 μm 以上、1000 μm 以下）、好ましくは遠赤外線（3 μm 以上、1000 μm 以下）、さらに好ましくは波長 9 μm 以上、11 μm 以下の光が挙げられる。具体的には、CO₂ レーザである。CO₂ レーザを用いることによって、シリコンからなる基板1を透過することができ、反応性ポリシルセスキオキサンの重合体である分離層4aに吸収させることができる。このため、積層体12の基板1側の面から、光Lを照射することによって、分離層4を変質させることができ、分離層4aを外力に対して脆くすることができる。

【0226】

予備処理工程におけるレーザ光照射条件は、レーザ光の平均出力値が1.0 W以上、50.0 W以下であることが好ましく、3.0 W以上、40.0 W以下であることがより好ましい。レーザ光の繰り返し周波数は、20 kHz 以上、60 kHz 以下であることが好ましく、30 kHz 以上、50 kHz 以下であることがより好ましい。レーザ光の走査速度は、100 mm/s 以上、10,000 mm/s 以下であることが好ましく、100 mm/s 以上、1000 mm/s 以下であることがより好ましい。これにより、分離層4a

を変質させるための適切な条件にレーザ照射条件を設定することができる。また、連続光のビームスポット径及び連続光の照射ピッチは、隣接するビームスポットが重ならず、かつ分離層4aを変質させることが可能なピッチであればよい。

【0227】

また、本実施形態に係る支持体分離方法が包含している予備分離工程では、サポートプレート2における周縁部分端部から内側に向かって、7mm以下の範囲内に存在する分離層4aの接着力を低下させることが好ましく、5mm以下の範囲内に存在する分離層4の接着力を低下させることがより好ましい。これによって、基板1とサポートプレート2とを分離するときに、接着力が低下した分離層4aに力を集中させることができる。

【0228】

〔分離工程〕

分離工程は、第1の実施形態と同様の支持体分離装置を用いて行なうことができる。図4の(g)に示すように、分離工程では、積層体12の基板1側が下になるように、積層体12を固定する。ここで、予備処理工程を行なった後の積層体12の基板1側の面を、ダイシングテープに貼り付け、分離工程を行なうとよい。これにより、薄化处理を施された基板1が破損することを防止しつつ、分離工程後に行われる基板1のダイシング工程など首尾よく行なうことができる。

【0229】

分離工程では、図4の(h)に示すように、積層体12におけるサポートプレート2の周縁部分端部を複数のクランプ30を備えた分離プレート50により把持し、サポートプレート2を持ち上げることにより、基板1とサポートプレート2とを分離する。積層体12は、図4の(g)に示すように、領域aにおいて分離層4aの接着力が低下されている。このため、図4の(h)に示すように、サポートプレート2の周縁部分端部の面取り部位を把持し、サポートプレート2に力を加えることで、領域aに力を集中させることができる。従って、外力を加えることにより、基板1とサポートプレート2とを分離することができる(図4(i))。

【0230】

本実施形態に係る支持体分離方法によれば、耐熱性が高く、耐薬品性が高い分離層4aを備えた積層体12を用いて基板1に様々な処理を行なった後に、積層体12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。

【0231】

<第5の実施形態>

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、一実施形態(第5の実施形態)に係る支持体分離方法は、シリコンからなる支持体と、光を吸収することによって変質する分離層とを有する積層体を分離する支持体分離方法であり、予備処理工程において、シリコンからなる支持体を介して、9μm以上、11μm以下の範囲内の波長の光を照射することによって分離層を変質させることで接着力を低下させる。

【0232】

図5の(a)~(e)に示すように、本実施形態に係る支持体分離方法では、基板1上に接着層3を形成する接着層形成工程(図5の(a)及び(b))、シリコンからなるサポートプレート2a上に分離層4aを形成する分離層形成工程(図5の(c)及び(d))、及び、基板1とサポートプレート2aとを、接着層3と分離層4aとを介して積層する積層工程(図5の(e))を行なうことにより製造される積層体13からサポートプレート2aを分離する。

【0233】

また、本実施形態に係る支持体分離方法は、積層体13のサポートプレート2a側から分離層4aの周縁部分全周に向かって光Lを照射することにより、分離層4aにおける周縁部分を変質させる予備処理工程と(図5の(f))、積層体13における基板1側を固定し、サポートプレート2a側に力を加えることによって、基板1とサポートプレート2aとを分離する分離工程(図5の(g)~(i))とを包含している。

【 0 2 3 4 】

なお、図 5 の (a) 及び (b) における接着層形成工程は、第 4 の実施形態と同じであるため、その説明を省略する。また、分離層形成工程では、図 5 の (c) に示すシリコンサポートプレート (支持体) 2 a 上に、反応性ポリシルセスキオキサンを加熱することで重合させることにより分離層 4 a を形成する (図 5 の (d))。積層体 1 3 における分離層 4 a は、シリコンサポートプレート 2 a 上に形成する以外は、第 4 の実施形態と同じ方法により製造することができる。

【 0 2 3 5 】

〔 積層体 1 3 〕

図 5 の (e) に示すように、積層体 1 3 は、基板 1、接着層 3、反応性ポリシルセスキオキサンを加熱することで重合させることにより形成される分離層 4 a 及びサポートプレート 2 a をこの順になるように積層されてなる。ここで、基板 1 には、シリコンからなる基板を用いる。積層体 1 3 は、シリコンからなる基板 1 をシリコンからなるサポートプレート 2 a によって支持しているため、基板 1 とサポートプレート 2 a との熱膨張係数を略等しくすることができる。このため、積層体 1 3 は、例えば、T S V プロセスや高温プロセスなどにおいて加熱したときに、基板 1 とサポートプレート 2 a との熱膨張率の差に起因する歪みを低減することができる。従って、基板 1 に高い精度で様々な処理を行なうことができる。

【 0 2 3 6 】

〔 予備処理工程 〕

図 5 の (f) に示すように、予備処理工程では、シリコンからなるサポートプレート 2 a の周縁部分全周から、積層体 1 3 の分離層 4 a に光 L を照射する。このため、サポートプレート 2 a を透過して分離層 4 a に照射される光によって、積層体 1 3 における基板 1 の周縁部分全周より内側に実装された素子がダメージを受けることを防止することができる。また、これにより、図 5 の (g) の領域 a に示すように、積層体 1 3 における分離層 4 a の接着力を低下させることができる。

【 0 2 3 7 】

積層体 1 3 を載置する載置台は、第 1 の実施形態と同じものを用いることができるため、その説明を省略する。また、本実施形態に係る予備処理工程では、積層体 1 3 における基板 1 側の面にダイシングフレームを備えたダイシングテープを貼り付け、積層体 1 3 における基板 1 側が底面側になるようにして、積層体 1 3 をステージ又はスピンドル等の載置台に載置するとよい。これにより、薄化处理を施された基板 1 が破損することを防止しつつ、予備処理工程後に行われる工程を首尾よく行なうことができる。

【 0 2 3 8 】

本実施形態に係る支持体分離方法が包含している予備処理工程では、第 4 の実施形態の場合と同様に、反応性ポリシルセスキオキサンを加熱することにより重合させることで形成される分離層 4 a を備えた積層体 1 3 を用いる。従って、積層体 1 3 におけるシリコンからなるサポートプレート 2 a を介して、分離層 4 a に向かって光を照射すること以外は、第 4 の実施形態における分離層 4 a への光の照射条件と、同様の光の照射条件により、予備処理工程を行なうことができる。

【 0 2 3 9 】

〔 分離工程 〕

分離工程は、第 1 の実施形態と同様の支持体分離装置を用いて行なうことができる。分離工程では、積層体 1 3 の基板 1 側が下になるように、積層体 1 3 を固定する (図 5 の (g))。

【 0 2 4 0 】

その後、図 5 の (h) に示すように、積層体 1 3 におけるサポートプレート 2 a の周縁部分端部を複数のクランプ 3 0 を備えた分離プレート 5 0 により把持し、サポートプレート 2 を持ち上げることにより、基板 1 とサポートプレート 2 a とを分離する。積層体 1 3 は、図 5 の (g) に示すように、領域 a において分離層 4 a の接着力が低下されている。

このため、図5の(h)に示すように、サポートプレート2aの周縁部分端部の面取り部位を把持し、サポートプレート2に力を加えることで、領域aに力を集中させることができる。従って、外力を加えることにより、基板1とサポートプレート2aとを分離することができる(図5(i))。

【0241】

本実施形態に係る支持体分離方法によれば、耐熱性が高く、耐薬品性が高い分離層4aを備え、基板1とサポートプレート2aとの熱膨張率の差に起因して基板1が歪むことを抑制することができる積層体13を用いて基板1に様々な処理を行なった後に、積層体13からサポートプレート2aを好適に分離することができる。

【0242】

<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1～5に限定されない。

【0243】

一実施形態に係る支持体分離方法では、予備処理工程において、分離層4の接着力を低下させる範囲は、サポートプレート2の周縁部分に設けられた分離層4の少なくとも一部のみの接着力を低下させればよい。積層体及び各変形例に係る積層体のいずれにおいても、サポートプレート2の周縁部分の少なくとも一部に分離層4が設けられている。分離層4の少なくとも一部を予備処理工程において変質させ、接着力を低下させれば、後の分離工程において、分離層4の接着力が低下した部分に力を集中させることができる。従って、基板1とサポートプレート2とを好適に分離することができる。

【0244】

また、さらに別の実施形態に係る支持体分離方法では、予備処理工程の後、サポートプレート2の一部を固定し、基板1に力を加えることで基板1からサポートプレート2を分離してもよい。これにより、基板1とサポートプレート2とを好適に分離することができる。

【0245】

また、さらに、別の実施形態に係る支持体分離方法では、第4の実施形態及び第5の実施形態において用いられる積層体が備えている分離層は、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される分離層に限定されない。例えば、分離層は、シリコンからなる基板、又は、シリコンからなる支持体を透過する光を吸収することにより、変質

【0246】

また、さらに別の実施形態に係る支持体分離方法において用いられる積層体は、基板と、基板を支持するサポートプレートとが、接着層を介して積層されてなる積層体であり、基板におけるサポートプレートに対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に分離層が設けられている。一例として、基板におけるサポートプレートに対向する側の面には、全面に分離層が設けられていてもよい。

【0247】

上記の構成であれば、予備処理工程において、基板におけるサポートプレートに対向する側の面における周縁部分の少なくとも一部に設けられた分離層の接着力を低下させることができる。これにより、分離工程において、予備処理工程を行なった積層体からサポートプレートを好適に分離することができる。

【0248】

本発明に係る支持体分離方法では、積層体を形成するために用いる基板、サポートプレート及び分離層の種類に応じて、予備処理工程の実施形態を適宜選択することができる。

【0249】

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。

【実施例】

【 0 2 5 0 】

< 支持体の分離性の評価 >

実施例 1 ~ 3 の積層体を用いて、予備処理工程及び分離工程を行ない、支持体の分離性の評価を行なった。実施例 1 ~ 3 の積層体については、以下の表 1 に示す通りである。

【 0 2 5 1 】

【表 1】

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 |
|--------|-----|-----------|-----------|-----------|
| 積層体 | 支持体 | ガラス支持体 | ガラス支持体 | シリコン支持体 |
| | 分離層 | フルオロカーボン膜 | フルオロカーボン膜 | フルオロカーボン膜 |
| | 接着層 | A 4 0 1 7 | A 4 0 1 7 | A 4 0 1 7 |
| | 基板 | 半導体ウエハ基板 | 半導体ウエハ基板 | 半導体ウエハ基板 |
| 予備処理工程 | | 第 1 の実施形態 | 第 2 の実施形態 | 第 2 の実施形態 |

10

【 0 2 5 2 】

(積層体の作製)

半導体ウエハ基板 (1 2 インチ、シリコン) に T Z N R (登録商標) - A 4 0 1 7 (東京応化工業株式会社製) をスピン塗布し、90、160、220 の温度で各 4 分間ベークし、接着層を形成した (膜厚 5 0 μ m)。その後、接着層を形成した半導体ウエハ基板を 1, 5 0 0 r p m で回転させつつ、E B R ノズルによって、T Z N R (登録商標) - H C シンナー (東京応化工業株式会社製) を 1 0 c c / m i n の供給量で 5 ~ 1 5 分間、供給することによって、半導体ウエハ基板に形成された接着層の周縁部分を、半導体ウエハ基板の端部を基準にして内側に向かって 1 . 3 m m まで接着層を除去した。

20

【 0 2 5 3 】

次いで、支持体として、ベアガラス支持体 (1 2 インチ、厚さ 7 0 0 μ m) を用い、フルオロカーボンを用いたプラズマ C V D 法により支持体の上に分離層を形成した。分離層形成の条件としては、流量 4 0 0 s c c m、圧力 7 0 0 m T o r r、高周波電力 3 0 0 0 W 及び成膜温度 2 4 0 の条件下において、反応ガスとして C₄F₈ を使用した。C V D 法を行なうことによって、分離層であるフルオロカーボン膜 (厚さ 0 . 5 μ m) を支持体上に形成した。

【 0 2 5 4 】

次いで、支持体として、シリコン支持体 (1 2 インチ、厚さ 7 0 0 μ m) を用い、ベアガラス支持体を用いた場合と同じ条件で、プラズマ C V D 法により、フルオロカーボン膜 (厚さ 0 . 5 μ m) をシリコン支持体上に形成した。

30

【 0 2 5 5 】

次に、半導体ウエハ基板、接着層、分離層及びガラス支持体がこの順になるように重ね合わせ、真空下、215 で、180 秒間予熱し、その後、2000 k g f の貼付圧力で 3 6 0 秒間押圧することでガラス支持体と半導体ウエハ基板とを貼り付けた。これによって、実施例 1 及び実施例 2 の積層体を作製した。また、半導体ウエハ基板、接着層、分離層及びシリコン支持体がこの順になるように重ね合わせ、実施例 1 の貼付条件と同じ条件によって、シリコン支持体と半導体ウエハ基板とを貼り付けた。これによって、実施例 3 の積層体を作製した。

40

【 0 2 5 6 】

次に、実施例 1 ~ 3 の積層体の半導体ウエハ基板の裏面を D I S C O 社製バックグラインド装置にて薄化 (5 0 μ m) 処理を行なった。

【 0 2 5 7 】

(予備処理工程 (第 1 の実施形態))

実施例 1 の積層体について、ガラス支持体を介して分離層に光を照射することによって予備処理工程を行なった。

【 0 2 5 8 】

予備処理工程としてのレーザ光照射の条件は、波長 5 3 2 n m、繰り返し周波数 4 0 k H z の条件であった。また、レーザ光は、支持体の周縁端部全周において、支持体の周縁

50

部分端部から内側に向かって、2 mmの範囲に照射した。

【0259】

(予備処理工程(第2の実施形態))

実施例2及び実施例3の積層体を、36時間、室温にて、溶解液であるジメチルスルホキシド(DMSO)に浸漬することによって予備処理工程を行なった。

【0260】

(分離工程)

実施例1の予備処理工程を行なった積層体の半導体ウエハ基板側を載置台に載置し、プレスライダによって吸着することによって固定した。次いで、支持体の周縁部分端部の面取り部位を分離プレートのクランプによって把持し、分離プレートを0.1 mm/sの速度で上昇し、積層体に力を加えることによって半導体ウエハ基板と支持体とを分離した。同じ条件により、実施例2及び実施例3の積層体についても分離工程を行なった。

10

【0261】

(評価)

まず、実施例1～3の積層体について分離工程を行なった後の積層体の分離状態を評価した。実施例1～3の積層体のいずれにおいても、分離層と支持体との界面において支持体はウエハ基板から分離していた。

【0262】

次に、分離状態の評価後、実施例1～3の積層体の半導体ウエハ基板及び支持体を洗浄し、目視にてウエハ基板及び支持体についての破損の有無を評価した。実施例1～3の積層体のウエハ基板及び支持体には、力を加えることによる破損は認められなかった。

20

【0263】

その後、実施例1の積層体から分離したガラス支持体について、顕微鏡を用いて、ガラス分離界面についてレーザスポットの有無について評価した。結果として、ガラス分離界面におけるレーザ照射を行なった範囲の内側に位置する部位において、レーザスポットは確認されず、一実施形態に係る支持体分離方法では、レーザ光によるウエハ基板内周部分へのダメージリスクを減少させることができることが確認された。

【0264】

<支持体の分離性の評価>

実施例4として、支持体としてシリコン支持体(12インチ、厚さ700 μm)を用い、反応性ポリシルセスキオキサンを用いて分離層を形成した積層体を作製し、実施例5として、支持体にガラス支持体を用い、反応性ポリシルセスキオキサンを用いて分離層を形成した積層体を作製した。実施例4の積層体、実施例5の積層体、及び、実施例6として実施例1と同じ条件で作製した積層体を用い、各積層体における半導体ウエハ基板を薄化したのちの密着性、耐薬品性、耐熱性、及び分離性を評価した。

30

【0265】

(積層体の作製)

まず、実施例4の分離層を形成するための溶液の調製を行なった。実施例4には、反応性ポリシルセスキオキサンとしてSR-21(小西化学工業株式会社製)を用い、SR-21が20重量%になるように、溶剤であるPGMEAに溶解した。

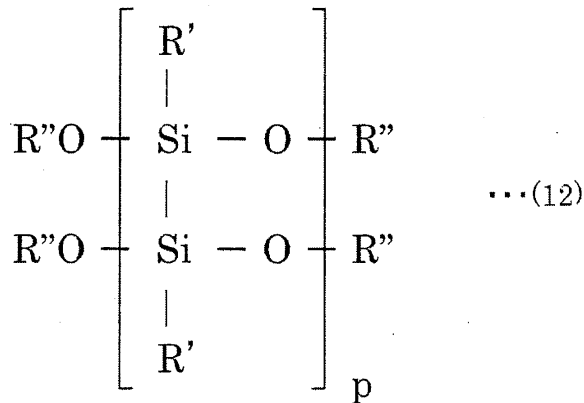
40

【0266】

なお、SR-21は、以下の式(12)における官能基R'-がフェニル基であり、末端基R''O-がHO-である反応性のポリシルセスキオキサンである。

【0267】

【化 10】



10

【0268】

続いて、SR-21の溶液を12インチのシリコン支持体に、1,500rpmの条件でスピンコート法によって塗布し、当該シリコン支持体を90、160及び220の条件で各2分間加熱することによって、膜厚が1μmである実施例1の分離層を形成した。

【0269】

続いて、実施例1～3と同じ手順にて、半導体ウエハ基板（12インチ、シリコン）にTZNR（登録商標）-A4017（東京応化工業株式会社製）をスピン塗布し、接着層

20

【0270】

続いて、半導体ウエハ基板、接着層、分離層及びシリコン支持体をこの順になるように重ね合わせ、真空条件下、215の温度条件で2分間、4,000kgの力で押圧力を加えることによって実施例4の積層体を作製した。

【0271】

なお、実施例5の積層体は、サポートプレートとしてガラス支持体（12インチ）を用いた以外は、実施例4の手順と同じ手順に従って作製した。

【0272】

〔密着性の評価〕

30

実施例4～6の積層体を用いて、各積層体における半導体ウエハ基板を、DISCO社製バックグラインド装置にて厚さ50μmになるまで薄化した。その後、目視にて、密着性の評価を行なった。密着性の評価は目視にて行ない、各積層体の外周端部において、半導体ウエハ基板とサポートプレートとが剥離していないものを「○」として評価し、剥離しているものを「×」として評価した。評価結果は、以下の表2に示す通りである。

【0273】

〔耐薬品性の評価〕

密着性の評価を行なった実施例4～6の積層体を、60のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に10分間浸漬することによって耐薬品性の評価を行なった。

【0274】

40

耐薬品性の評価は、各積層体をNMPに浸漬した後に、分離層が膨潤するか否かを目視により判断し、各積層体の外周端部において、分離層が膨潤していないものを「○」とし、膨潤しているが、積層体の外周端部において半導体ウエハ基板とサポートプレートとが剥離していないものを「○」とし、分離層が膨潤することにより、半導体ウエハ基板とサポートプレートとが剥離しているものを「×」とした。評価結果は、以下の表2に示す通りである。

【0275】

〔耐熱性の評価〕

次に、耐薬品性を評価した実施例4～6の積層体を用いて耐熱性の評価を行なった。耐熱性は、真空条件下、220にて10分間加熱する条件（条件1）、及び、条件1にて

50

耐熱性を評価した積層体を、大気圧下、260、60分間の条件で加熱する条件（条件2）により評価を行なった。

【0276】

耐熱性の評価は、積層体を目視にて確認し、各積層体の外周端部において、半導体ウエハ基板とサポートプレートとが剥離していないものを「○」として評価し、半導体ウエハ基板と支持体とが剥離しているものを「×」として評価した。評価結果は、以下の表2に示す通りである。

【0277】

〔支持体の分離性評価（第4の実施形態、第5の実施形態）〕

密着性、耐薬品性及び耐熱性の評価を行なった実施例4及び実施例5の積層体を用いて、予備処理工程及び分離工程を行ない、支持体の分離性の評価を行なった。

【0278】

分離性の評価は、目視にて行ない、支持体を分離した後の半導体ウエハ基板が破損していないものを「○」として評価し、半導体ウエハ基板が破損しているものを「×」として評価した。

【0279】

（予備処理工程）

実施例4の積層体について、半導体ウエハ基板側から分離層に向かって光を照射することによって予備処理工程を行なった。

【0280】

予備処理工程では、半導体ウエハ基板の周縁部分端部から内側に向かって、5mmの範囲にレーザ光を照射した（第1の実施形態）。レーザ光は、CO₂レーザマーカ M L - Z 9 5 2 0 - T（キーエンス社製）を用い、波長9.3μm、出力20W（100%）、走査速度500mm/sの条件で照射した。

【0281】

実施例5の積層体について、半導体ウエハ基板側から分離層に向かって光を照射することによって予備処理工程を行なった。なお、予備処理工程におけるレーザ光の照射条件は、実施例4と同じ条件である。

【0282】

（分離工程）

予備処理工程を行なった実施例4及び実施例5の積層体について、実施例1～3の積層体と同じ条件で、各積層体の半導体ウエハ基板側を載置台に固定し、支持体側に力を加えることにより分離性の評価を行なった。

【0283】

【表2】

| | | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|------|-----|----------|----------|-----------|
| 積層体 | 支持体 | シリコン支持体 | ガラス支持体 | ガラス支持体 |
| | 分離層 | SR-21 | SR-21 | フルオロカーボン膜 |
| | 接着層 | A4017 | A4017 | A4017 |
| | 基板 | 半導体ウエハ基板 | 半導体ウエハ基板 | 半導体ウエハ基板 |
| 実施形態 | | 第4の実施形態 | 第5の実施形態 | 第1の実施形態 |
| 密着性 | | ○ | ○ | ○ |
| 耐薬品性 | | ◎ | ◎ | ○ |
| 耐熱性 | 条件1 | ○ | ○ | ○ |
| | 条件2 | ○ | ○ | ○ |
| 分離性 | | ○ | ○ | *○ |

*実施例6と同じ条件で作製した実施例1の評価結果に基づく。

【0284】

（評価）

表2に示す通り、密着性の評価において、実施例4～6の積層体は、積層体の外周端部における剥離は確認されなかった（○）。また、実施例5及び実施例6の積載体について

、半導体ウエハ基板と支持体との間にボイドが発生していないことを、目視にて積層体のガラス支持体側から確認した。

【0285】

表2に示す通り、耐薬品性の評価において、実施例6の積層体は、積層体の外周端部において、若干の分離層の膨潤が認められるものの、半導体ウエハ基板とガラス支持体との剥離は確認されなかった()。これに対して、分離層としてSR-21を用いた実施例4及び実施例5の積層体はNMPに浸漬しても、分離層の膨潤が認められなかった。このことから、実施例4及び実施例5の積層体における、反応性ポリシルセスキオキサンを用いて形成された積層体は、実施例6の積層体よりも高い耐薬品性を備えていると判断される。

10

【0286】

表2に示す通り、耐熱性の評価において、実施例4～6の積層体では、積層体の外周部分端部において半導体ウエハ基板とサポートプレートとの間にボイドの発生は認められなかった()。また、密着性評価の場合と同様に、実施例5及び実施例6の積層体について、半導体ウエハ基板と支持体との間にボイドが発生していないことを、目視にて積層体のガラス支持体側から確認した。

【0287】

分離性の評価では、実施例4及び実施例5の積層体は、フルオロカーボン膜を分離層として用いる実施例1～3の積層体と同様に、分離層と支持体との界面に、おいて支持体は半導体ウエハ基板から分離していた。

20

【0288】

また、表2に示す通り、分離性の評価において、実施例4及び実施例5の積層体は、支持体を分離した後の半導体ウエハ基板に破損は認められなかった()。その後、実施例4及び5の積層体から分離したガラス支持体について、顕微鏡を用いて、支持体分離界面についてレーザスポットの有無について評価した。結果として、支持体分離界面におけるレーザ照射を行なった範囲の内側に位置する部位において、レーザスポットは確認されなかった。

【0289】

以上の結果から、反応性ポリシルセスキオキサンを用いて分離層を形成した積層体では、積層体の半導体ウエハ基板側から分離層の周縁部分に向かってCO₂レーザを照射することで予備処理工程を行ない、その後、分離工程を行なうことにより、ウエハ基板とガラス支持体とを好適に分離することができることを確認できた。また、シリコン支持体と、反応性ポリシルセスキオキサンを用いて形成された分離層とを備えた積層体は、シリコン支持体側から分離層の周縁部分に向かってCO₂レーザ光を照射する予備処理工程を行ない、その後、分離工程を行なうことによって、半導体ウエハ基板と、シリコン支持体とを好適に分離することができることを確認できた。

30

【0290】

<分離条件の評価>

実施例7及び実施例8として、実施例5と同じ条件で作製した積層体を用い、CO₂レーザの走査速度を変化させて予備処理工程を行なうことで、ウエハ基板とガラス支持体との分離性について評価を行なった。

40

【0291】

予備処理工程において、半導体ウエハ基板側から分離層の周縁部分端部から内側に向かって5mmの範囲内に、2,000mm/sの走査速度でCO₂レーザを照射した積層体を実施例7とし、6,000mm/sの走査速度でCO₂レーザを照射した積層体を実施例8とした。なお、CO₂レーザの走査速度以外のレーザ照射条件は、実施例5の条件と同じである。分離性の評価は、分離工程を行なうことにより、半導体ウエハ基板とガラス支持体とを分離できたものを「○」として評価し、分離できなかったものを「×」として評価した。評価結果を以下の表3に示す。

【0292】

50

【表 3】

| | レーザ走査速度 (mm/S) | 分離性 |
|-------|-------------------|-----|
| 実施例 5 | 5 0 0 | ○ |
| 実施例 7 | 2 0 0 0 | ○ |
| 実施例 8 | 6 0 0 0 | ○ |

【 0 2 9 3 】

表 3 に示す通り、C O ₂ レーザの走査速度が 5 0 0 mm / s の条件において、半導体ウエハ基板とガラス支持体とを好適に分離することができることを確認できた()。また、実施例 7 及び実施例 8 の積層体でも、分離工程において半導体ウエハ基板とガラス支持体とを分離することができた()。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 2 9 4 】

本発明に係る支持体分離方法は、例えば、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】

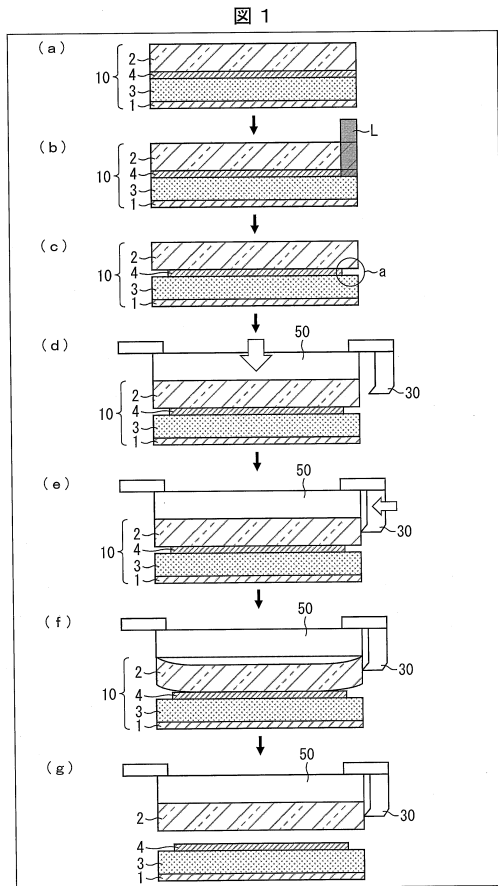
【 0 2 9 5 】

- 1 基板
- 2 サポートプレート(支持体)
- 2 a サポートプレート(支持体)
- 3 接着層
- 4 分離層
- 4 a 分離層
- 1 0 積層体
- 1 1 積層体
- 1 2 積層体
- 1 3 積層体
- 3 0 クランプ(ツメ部)
- L 光
- S 溶解液

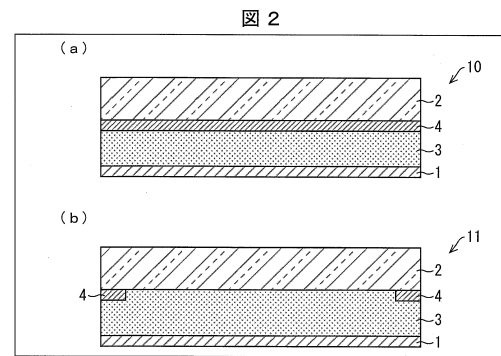
20

30

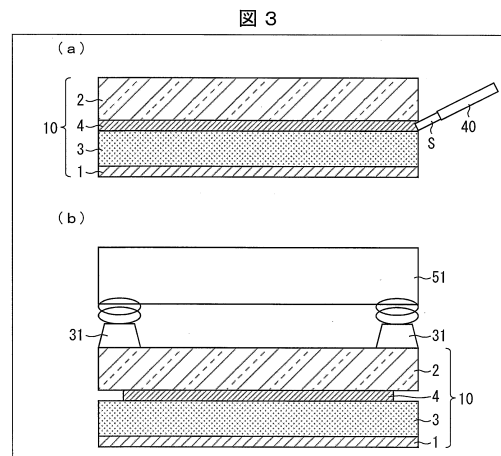
【図 1】



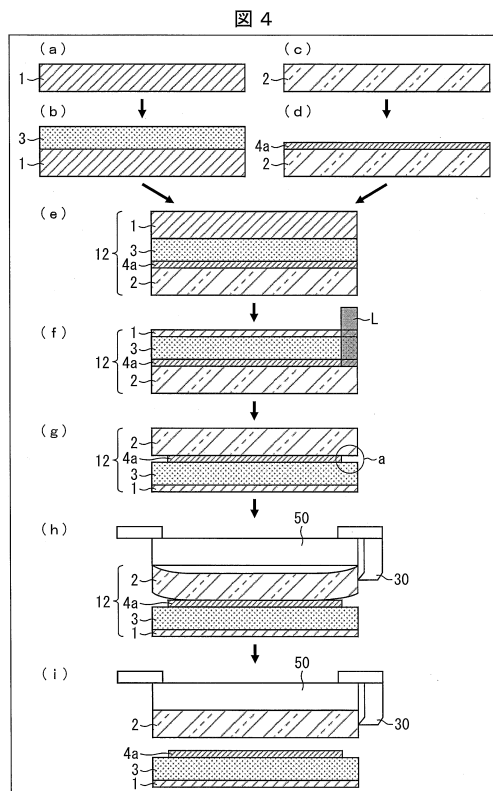
【図 2】



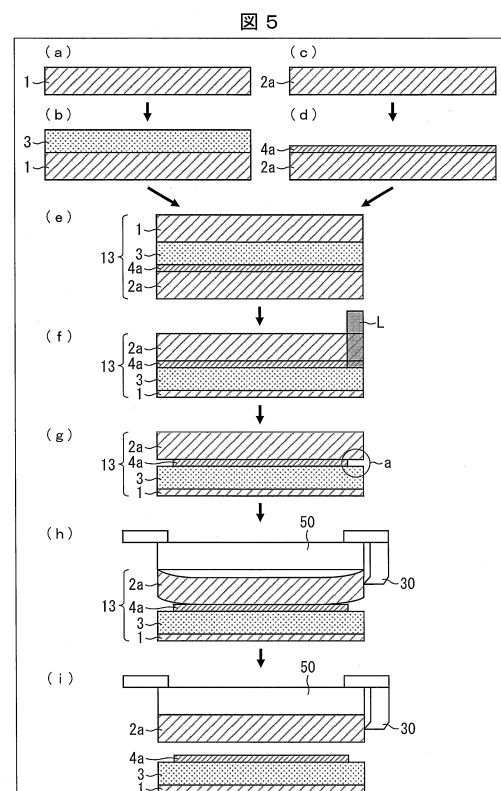
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 中村 彰彦
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
- (72)発明者 高瀬 真治
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
- (72)発明者 吉岡 孝広
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 宮久保 博幸

- (56)参考文献 特開2012-124467(JP,A)
国際公開第2013/063603(WO,A1)
特開2014-053465(JP,A)
特開2010-283097(JP,A)
特開2012-079871(JP,A)
特開2012-004522(JP,A)
特表2015-517201(JP,A)
国際公開第2014/024829(WO,A1)
特開2014-049698(JP,A)
特開2012-106486(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01L | 21/683 |
| C09J | 7/00 |
| C09J | 201/00 |
| H01L | 21/02 |