

明 細 書

発明の名称：

ウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物、接着フィルム及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物、接着フィルム及び積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 携帯電話、デジタルAV機器及びICカード等の高機能化に伴い、搭載される半導体シリコンチップ（以下、チップ）を小型化及び薄型化することによって、パッケージ内にシリコンを高集積化する要求が高まっている。例えば、CSP（chip size package）又はMCP（multi-chip package）に代表されるような複数のチップをワンパッケージ化する集積回路において、薄型化が求められている。パッケージ内のチップの高集積化を実現するためには、チップの厚さを25～150 μ mの範囲にまで薄くする必要がある。

[0003] しかしながら、チップのベースになる半導体ウエハ（以下、ウエハ）は、研削することにより肉薄になるため、その強度は弱くなり、ウエハにクラック又は反りが生じ易くなる。また、薄板化することによって強度が弱くなったウエハを自動搬送することは困難であるため、人手によって搬送しなければならず、その取り扱いが煩雑であった。

[0004] そのため、研削するウエハにサポートプレートと呼ばれる、ガラス、硬質プラスチック等からなるプレートを貼り合わせることによって、ウエハの強度を保持し、クラックの発生及びウエハの反りを防止するウエハハンドリングシステムが開発されている。ウエハハンドリングシステムによりウエハの強度を維持することができるため、薄板化した半導体ウエハの搬送を自動化することができる。

[0005] ウエハハンドリングシステムにおいて、ウエハとサポートプレートとは粘

着テープ、熱可塑性樹脂、接着剤等を用いて貼り合わせられる。そして、サポートプレートが貼り付けられたウエハを薄板化した後、ウエハをダイシングする前にサポートプレートを基板から剥離する。このウエハとサポートプレートとの貼り合わせに接着剤を用いた場合、接着剤を溶解してウエハをサポートプレートから剥離する。

[0006] ここで、近年、上記接着剤として、炭化水素系の接着剤が開発されている（特許文献 1， 2）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国公表特許公報「特表 2 0 0 9－5 2 9 0 6 5（2 0 0 9 年 8 月 1 3 日公開）」

特許文献2：日本国公表特許公報「特表 2 0 1 0－5 0 6 4 0 6（2 0 1 0 年 2 月 2 5 日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来技術に係る接着剤では、ウエハと当該ウエハの支持体とを接着させたものを薄化工程等の所定の工程に供した後に当該ウエハと当該支持体を分離する場合、又は、別の方法で分離したとしても残存する接着剤を除去する場合、接着剤を溶解させるための溶剤に溶解し難いという問題があった。

[0009] そこで本発明は、ウエハと当該ウエハの支持体とを接着させた後に、当該ウエハと当該支持体を分離する際又は分離後に、より速やかに溶剤に溶解して除去できる接着剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するために、本発明に係るウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物は、主鎖の構成単位としてスチレン単位を含み当該スチレン単位の含有量が 1 4 重量%以上、5 0 重量%以下であり、重量平均分子量が 1 0， 0 0 0 以上、2 0 0， 0 0 0 以下であるエラストマ

ーを含んでいることを特徴としている。

[0011] 本発明の他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ウエハと当該ウエハの支持体とを接着させた後に、当該ウエハと当該支持体を分離する際又は分離後に、より速やかに溶剤に溶解して除去できるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明に係るウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物（以下、単に「本発明に係る接着剤組成物」という。）は、主鎖の構成単位としてスチレン単位を含みスチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下の範囲であり、重量平均分子量が10,000以上、200,000以下の範囲であるエラストマーを含んでいる。

[0014] [エラストマー]

本発明に係る接着剤組成物に含まれるエラストマーは、主鎖の構成単位としてスチレン単位を含み、当該スチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下の範囲であり、重量平均分子量が10,000以上、200,000以下の範囲であればよい。

[0015] 本明細書において「構成単位」とは重合体を構成する構造において、一分子の単量体に起因する構造をいう。

[0016] 本明細書において「スチレン単位」とは、スチレン又はスチレン誘導体を重合した際に重合体に含まれる当該スチレン由来の構成単位であり、当該「スチレン単位」は置換基を有していてもよい。有していてもよい置換基としては、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、カルボキシ基等が挙げられる。

[0017] スチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下の範囲であり、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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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以下の範囲であれば、種々のエラストマーを用いることができる。例えば、ポリスチレン-ポリ（エチレン／プロピレン）ブロックコポリマー（SEPP）、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー（SIS）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー（SBS）、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー（SBSB）、エチレン-プロピレンターポリマー（EPT）、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（セプトンV9461（クラレ社製）、セプトンV9475（クラレ社製））、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、セプトンV9827（クラレ社製））等であって、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である

ものを用いることができる。

[0021] 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。

[0022] 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。特に、当該スチレンのブロック部位が反応性のポリスチレン系ハードブロックであることにより、耐熱性、耐薬品性が優れる。

[0023] より具体的には、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。

[0024] 本発明に係る接着剤組成物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、クラレ社製「セプトン（商品名）」、クラレ社製「ハイブラー（商品名）」、旭化成社製「タフテック（商品名）」、J S R 社製「ダイナロン（商品名）」等が挙げられる。

[0025] 本発明に係る接着剤組成物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、10重量部以上、80重量部以下が好ましく、20重量部以上、60重量部以下がより好ましい。

[0026] 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、本発明に係る接着剤組成物は複数の種類のエラストマーを含んでもよい。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み当該スチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下の範囲であり、重量平均分子量が10,000以上、200,000以下の範囲であれば、本発明の範疇である。また、本発明に係る接着剤組成物において、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%であるクラレ社製のセプトン（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組成物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、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、本発明に係る接着剤組成物に含まれる複数の種類のエラストマーは、全て上記の範囲でスチレン単位を含み、且つ、上記の範囲の重量平均分子量であることが最も好ましい。

[0027] （溶剤）

本発明に係る接着剤組成物に含まれる溶剤は、エラストマーを溶解する機能を有するものであればよく、例えば、非極性の炭化水素系溶剤、極性及び無極性の石油系溶剤等を用いることができる。

[0028] 好ましくは、溶剤は、縮合多環式炭化水素を含み得る。溶剤が縮合多環式炭化水素を含むことによって、接着剤組成物を液状形態で（特に低温にて）保存した際に生じ得る白濁化を避けることができ、製品安定性を向上させることができる。

[0029] 炭化水素系溶剤としては、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素が挙げられる。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3から15の分岐状の炭化水素；p-メンタン、o-メンタン、m-メンタン、ジフェニルメンタン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、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、 α -ピネン、 β -ピネン、ツジャン、 α -ツジヨン、 β -ツジヨン、カラン、ロンギホレン等が挙げられる。

[0030] また、石油系溶剤としては、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

レンなどが挙げられる。

[0031] また、縮合多環式炭化水素とは、2つ以上の単環がそれぞれの環の辺を互いに1つだけ供給してできる縮合環の炭化水素であり、2つの単環が縮合されてなる炭化水素を用いることが好ましい。

[0032] そのような炭化水素としては、5員環及び6員環の組み合わせ、又は2つの6員環の組み合わせが挙げられる。5員環及び6員環を組み合わせた炭化水素としては、例えば、インデン、ペンタレン、インダン、テトラヒドロインデン等が挙げられ、2つの6員環を組み合わせた炭化水素としては、例えば、ナフタレン、テトラヒドロナフタリン（テトラリン）及びデカヒドロナフタリン（デカリン）等が挙げられる。

[0033] また、溶剤が上記縮合多環式炭化水素を含む場合、溶剤に含まれる成分は上記縮合多環式炭化水素のみであってもよいし、例えば、飽和脂肪族炭化水素等の他の成分を含有していてもよい。この場合、縮合多環式炭化水素の含有量が炭化水素系溶剤全体の40重量部以上であることが好ましく、60重量部以上であることがより好ましい。縮合多環式炭化水素の含有量が炭化水素系溶剤全体の40重量部以上である場合には、上記樹脂に対する高い溶解性が発揮できる。縮合多環式炭化水素と飽和脂肪族炭化水素との混合比が上記範囲内であれば、縮合多環式炭化水素の臭気を緩和させることができる。

[0034] 上記飽和脂肪族炭化水素としては、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3から15の分岐状の炭化水素、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、ロンギホレン等が挙げられる。

[0035] なお、本発明の接着剤組成物における溶剤の含有量としては、当該接着剤組成物を用いて成膜する接着層の厚さに応じて適宜調整すればよいが、例えば、接着剤組成物の全量を100重量部としたとき、20重量部以上、90重量部以下の範囲であることが好ましい。溶剤の含有量が上記範囲内であれ

ば、粘度調整が容易となる。

[0036] (熱重合禁止剤)

本発明において、接着剤組成物は熱重合禁止剤を含有していてもよい。熱重合禁止剤は、熱によるラジカル重合反応を防止する機能を有する。具体的には、熱重合禁止剤はラジカルに対して高い反応性を示すため、モノマーよりも優先的に反応してモノマーの重合を禁止する。そのような熱重合禁止剤を含む接着剤組成物は、高温環境下（特に、250℃～350℃）において重合反応が抑制される。

[0037] 例えば半導体製造工程において、サポートプレート（支持体）が接着されたウエハを250℃で1時間加熱する高温プロセスがある。このとき、高温により接着剤組成物の重合が起こると高温プロセス後にウエハからサポートプレートを剥離する剥離液への溶解性が低下し、ウエハからサポートプレートを良好に剥離することができない。しかし、熱重合禁止剤を含有している本発明の接着剤組成物では熱による酸化及びそれに伴う重合反応が抑制されるため、高温プロセスを経たとしてもサポートプレートを容易に剥離することができ、残渣の発生を抑えることができる。

[0038] 熱重合禁止剤としては、熱によるラジカル重合反応を防止するのに有効であれば特に限定されるものではないが、フェノールを有する熱重合禁止剤が好ましい。これにより、大気下での高温処理後にも良好な溶解性が確保できる。そのような熱重合禁止剤としては、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤を用いることが可能であり、例えば、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、*tert*-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、*n*-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス (2-メチルフェノール)、4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス (2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4' - [1 - [4 - (1 - (4-ヒドロキシフェニル) - 1-メチルエチル) フェニル] エチリデン] ビスフェノール、4, 4' , 4'' -エチリデント

リス（２－メチルフェノール）、４，４’，４”－エチリデントリスフェノール、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン、２，６－ジ－*tert*－ブチル－４－メチルフェノール、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、３，９－ビス〔２－（３－（３－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－プロピオニルオキシ）－１，１－ジメチルエチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５，５）ウンデカン、トリエチレングリコール－ビス－３－（３－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート、*n*－オクチル－３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、ペンタエリスリルテトラキス〔３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（商品名ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、チバ・ジャパン社製）、トリス（３，５－ジ－*tert*－ブチルヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、チオジエチレンビス〔３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕が挙げられる。熱重合禁止剤は１種のみを用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 熱重合禁止剤の含有量は、エラストマーの種類、並びに接着剤組成物の用途及び使用環境に応じて適宜決定すればよいが、例えば、エラストマーの量を１００重量部としたとき、０．１重量部以上、１０重量部以下であることが好ましい。熱重合禁止剤の含有量が上記範囲内であれば、熱による重合を抑える効果が良好に発揮され、高温プロセス後において、接着剤組成物の剥離液に対する溶解性の低下をさらに抑えることができる。

[0040] また、本発明に係る接着剤組成物は、熱重合禁止剤を溶解し、エラストマーを溶解するための溶剤とは異なる組成からなる添加溶剤を含有する構成であってもよい。添加溶剤としては、特に限定されないが、接着剤組成物に含

まれる成分を溶解する有機溶剤を用いることができる。

[0041] 有機溶剤としては、例えば、接着剤組成物の各成分を溶解し、均一な溶液にすることができればよく、任意の1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0042] 有機溶剤の具体例としては、例えば、極性基として酸素原子、カルボニル基又はアセトキシ基等を有するテルペン溶剤が挙げられ、例えば、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、カンファーが挙げられる。また、 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、上記多価アルコール類又は上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、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。

[0043] 添加溶剤の含有量は、熱重合禁止剤の種類等に応じて適宜決定すればよいが、例えば、熱重合禁止剤を1重量部としたとき、1重量部以上、50重量部以下であることが好ましく、1～30重量部がさらに好ましく、1～15重量部が最も好ましい。熱重合禁止剤の含有量が上記範囲内であれば、熱重合禁止剤を十分に溶解することができる。

[0044] (その他の成分)

接着剤組成物には、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、混和性のある他の物質をさらに含んでいてもよい。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。

[0045] (接着剤組成物の調製方法)

本発明に係る接着剤組成物の調製方法は特に限定されず、公知の方法を用いればよいが、例えば、エラストマーを溶剤に溶解させ、既存の攪拌装置を用いて、各組成を攪拌することにより、本発明に係る接着剤組成物を得ることができる。

[0046] また、本発明に係る接着剤組成物に熱重合禁止剤を添加する場合には、熱重合禁止剤を、予め熱重合禁止剤を溶解させるための添加溶剤に溶解させたものを添加することが好ましい。

[0047] [本発明に係る接着剤組成物の用途]

本発明に係る接着剤組成物はウエハと当該ウエハの支持体とを接着するために用いられる。

[0048] 支持体は、例えば、ウエハを薄化する工程で支持する役割を果たす部材であり、本発明に係る接着剤組成物によってウエハに接着される。一実施形態において、支持体は、例えば、その膜厚が500～1000 μm であるガラス又はシリコンで形成されている。

[0049] なお、一実施形態において、支持体には、支持体を厚さ方向に貫通する穴

が設けられている。この穴を介して接着剤組成物を溶解する溶剤を支持体とウエハとの間に流し込むことによって、支持体と基板とを容易に分離することができる。

[0050] また、他の実施形態において、支持体とウエハとの間には、接着層の他に反応層が介在していてもよい。反応層は、支持体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ようになっており、反応層に光等を照射して反応層を変質させることによって、支持体とウエハとを容易に分離することができる。この場合、支持体は厚さ方向に貫通する穴が設けられていない支持体を用いることが好ましい。

[0051] 反応層に照射する光としては、反応層が吸収可能な波長に応じて、例えば、YAGレーザ、リビレーザ、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、または、非レーザ光を適宜用いればよい。反応層に吸収されるべき光の波長としては、これに限定されるものではないが、例えば、600nm以下の波長の光であり得る。

[0052] 反応層は、例えば光等によって分解される光吸収剤を含んでいてもよい。光吸収剤としては、例えば、グラファイト粉、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、亜鉛、テルルなどの微粒子金属粉末、黒色酸化チタンなどの金属酸化物粉末、カーボンブラック、又は芳香族ジアミノ系金属錯体、脂肪族ジアミン系金属錯体、芳香族ジチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、スクアリリウム系化合物、シアニン系色素、メチン系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素などの染料もしくは顔料を用いることができる。このような反応層は、例えば、バインダー樹脂と混合して、支持体上に塗布することによって形成することができる。また、光吸収基を有する樹脂を用いることもできる。

[0053] また、反応層として、プラズマCVD法により形成した無機膜又は有機膜を用いてもよい。無機膜としては、例えば、金属膜を用いることができる。

また、有機膜としては、フルオロカーボン膜を用いることができる。このような反応膜は、例えば、支持体上にプラズマCVD法により形成することができる。

[0054] また、本発明に係る接着剤組成物は、支持体と接着した後に薄化工程に供されるウエハと当該支持体との接着に好適に用いられる。上述のように、この支持体はウエハを薄化する際に当該ウエハの強度を保持する。本発明に係る接着剤組成物はこのようなウエハと支持体との接着に好適に用いられる。

[0055] また、本発明に係る接着剤組成物は、優れた耐熱性を有しているので、支持体と接着した後に150℃以上の環境下に曝されるウエハと当該支持体との接着に好適に用いられる。具体的には180℃以上、さらには220℃以上の環境下にも好適に用いることができる。

[0056] 例えば、ウエハに貫通電極等を形成する場合、当該ウエハと当該支持体とを接着した物は、150℃以上の環境下に曝される。このような環境下に曝された接着剤層であっても、本発明に係る接着剤組成物によって形成されている接着剤層であれば、溶剤に容易に溶解するので、ウエハと支持体との分離が容易である。なお、本発明に係る接着剤組成物では上述した範囲のスチレン含有量及び重量平均分子量のエラストマーを含んでいるので、接着剤層を加熱しても膜応力が発生することを抑制することができ、その結果、反りの発現を抑制することができる。

[0057] なお、本発明に係る接着剤組成物を用いてウエハと支持体とを接着する積層体の製造方法、当該積層体のウエハを薄化するウエハの薄化方法、当該積層体を150℃以上の温度で加熱する方法も本発明の範疇である。

[0058] [接着剤組成物により形成された接着剤層の除去]

本発明に係る接着剤組成物によって接着されたウエハと支持体とを、上記の反応層を変質すること等によって分離した後に、接着剤層を除去する場合、上述の溶剤を用いれば容易に溶解して除去できる。また、上記の反応層等を用いずに、ウエハと支持体とを接着した状態で接着剤層に直接溶剤を供給することによって、容易に接着剤層が溶解して当該接着剤層が除去され、ウ

エハと支持体とを分離することができる。この場合、接着剤層への溶剤の供給効率を上げるため、支持体には貫通した穴が設けられていることがより好ましい。

[0059] 〔接着フィルム〕

本発明に係る接着剤組成物は、用途に応じて様々な利用形態を採用することができる。例えば、液状のまま、半導体ウエハなどの被加工体の上に塗布して接着剤層を形成する方法を用いてもよいし、本発明に係る接着フィルム、すなわち、予め可撓性フィルムなどのフィルム上に上記何れかの接着剤組成物を含む接着剤層を形成した後、乾燥させておき、このフィルム（接着フィルム）を、被加工体に貼り付けて使用する方法（接着フィルム法）を用いてもよい。

[0060] このように、本発明に係る接着フィルムは、フィルム上に、上記何れかの接着剤組成物を含有する接着剤層を備える。

[0061] 接着フィルムは、接着剤層にさらに保護フィルムを被覆して用いてもよい。この場合には、接着剤層上の保護フィルムを剥離し、被加工体の上に露出した接着剤層を重ねた後、接着剤層から上記フィルムを剥離することによって被加工体上に接着剤層を容易に設けることができる。

[0062] したがって、この接着フィルムを用いれば、被加工体の上に直接、接着剤組成物を塗布して接着剤層を形成する場合と比較して、膜厚均一性及び表面平滑性の良好な接着剤層を形成することができる。

[0063] 接着フィルムの製造に使用する上記フィルムとしては、フィルム上に製膜された接着剤層を当該フィルムから剥離することができ、接着剤層を保護基板やウエハなどの被処理面上に転写できる離型フィルムであれば限定されるものではない。例えば、膜厚15～125 μ mのポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、及びポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムからなる可撓性フィルムが挙げられる。上記フィルムには、必要に応じて、転写が容易となるように離型処理が施されていることが好ましい。

[0064] 上記フィルム上に接着剤層を形成する方法としては、所望する接着剤層の膜厚や均一性に応じて適宜、公知の方法を用いて、フィルム上に接着剤層の乾燥膜厚が10～1000 μm となるように、本発明に係る接着剤組成物を塗布する方法が挙げられる。

[0065] また、保護フィルムを用いる場合、保護フィルムとしては、接着剤層から剥離することができる限り限定されるものではないが、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びポリエチレンフィルムが好ましい。また、各保護フィルムは、シリコンをコーティング又は焼き付けしてあることが好ましい。接着剤層からの剥離が容易となるからである。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、15～125 μm が好ましい。保護フィルムを備えた接着フィルムの柔軟性を確保できるからである。

[0066] 接着フィルムの使用方法是、特に限定されるものではないが、例えば、保護フィルムを用いた場合には、これを剥離した上で、被加工体の上に露出した接着剤層を重ねて、フィルム上（接着剤層の形成された面の裏面）から加熱ローラを移動させることにより、接着剤層を被加工体の表面に熱圧着させる方法が挙げられる。このとき、接着フィルムから剥離した保護フィルムは、順次巻き取りローラなどのローラでロール状に巻き取れば、保存し再利用することが可能である。

[0067] 〔積層体〕

本発明に係る積層体は、ウエハと、上述した本発明に係る接着剤組成物からなる接着層と、支持体とをこの順に接着してなる。本発明に係る接着剤組成物からなる接着層を介してウエハと支持体とが積層しているので、接着層を溶解させやすく、ウエハと支持体とを剥離させやすい。なお、支持体、本発明に係る接着剤組成物に関する説明は、上述の説明に準ずる。

[0068] また、本発明に係る積層体は、上記接着層と上記支持体との間に、光を吸収することにより変質する分離層をさらに備えることがより好ましい。光を照射することにより分離層を変質させることで、ウエハと支持体とがより剥

離し易くなる。

[0069] 〔分離層〕

分離層は、支持体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。本明細書において、分離層が「変質する」とは、分離層を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。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など）ことによって、分離層が破壊されて、支持体とウエハとを容易に分離することができる。

[0070] また、分離層の変質は、吸収した光のエネルギーによる（発熱性又は非発熱性の）分解、架橋、立体配置の変化又は官能基の解離（そして、これらにともなう分離層の硬化、脱ガス、収縮又は膨張）等であり得る。分離層の変質は、分離層を構成する材料による光の吸収の結果として生じる。よって、分離層の変質の種類は、分離層を構成する材料の種類に応じて変化し得る。

[0071] 分離層は、支持体における、接着層を介してウエハが貼り合わされる側の表面に設けられている。すなわち、分離層は、支持体と接着層との間に設けられている。

[0072] 分離層の厚さは、例えば、 $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。分離層の厚さが $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内に収まっていれば、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、分離層に所望の変質を生じさせることができる。また、分離層の厚さは、生産性の観点から $1 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に収まっていることが特に好ましい。

[0073] なお、積層体において、分離層と支持体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、分離層への光の入射を妨げることなく、積層体に好ましい性質などを付与する層を、適宜追加することができる。分離層を構成し

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。

[0074] また、分離層は、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、分離層を形成してもよい。また、分離層における接着層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。

[0075] 分離層は、以下に示すような分離層を構成する材料を予めフィルム状に形成したものを支持体に貼り合わせて用いてもよいし、支持体上に分離層を構成する材料を塗布してフィルム状に固化したものを用いてもよい。支持体上に分離層を構成する材料を塗布する方法は、分離層を構成する材料の種類に応じて、化学気相成長（CVD）法による堆積等の従来公知の方法から適宜選択することができる。

[0076] 分離層は、レーザから照射される光を吸収することによって変質するものであってもよい。すなわち、分離層を変質させるために分離層に照射される光は、レーザから照射されたものであってもよい。分離層に照射する光を発射するレーザの例としては、YAGレーザ、リビレーザ、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。分離層に照射する光を発射するレーザは、分離層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。

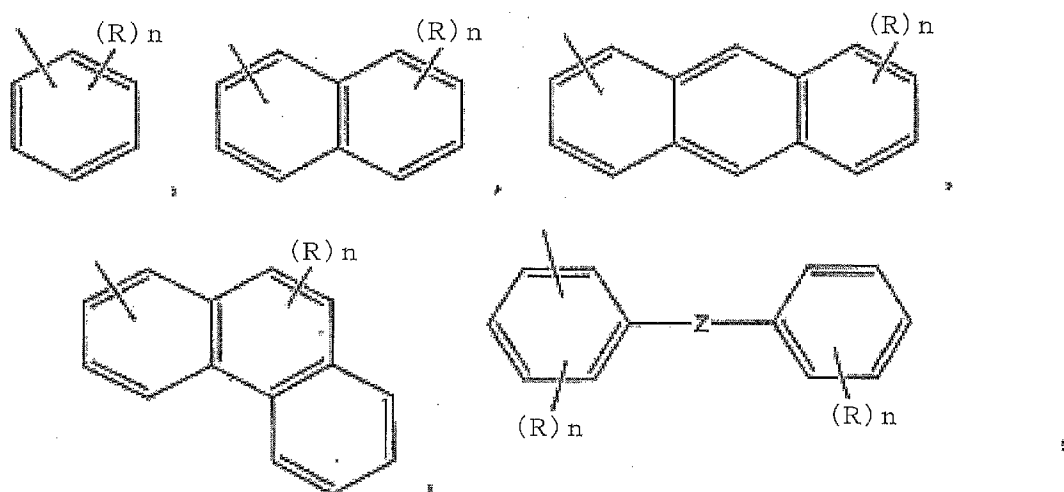
[0077] （光吸収性を有している構造をその繰返し単位に含んでいる重合体）
分離層は、光吸収性を有している構造をその繰返し単位に含んでいる重合

体を含有していてもよい。当該重合体は、光の照射を受けて変質する。当該重合体の変質は、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、支持体を持ち上げるなど）ことによって、分離層が破壊されて、支持体とウエハとを容易に分離することができる。

[0078] 光吸収性を有している上記構造は、光を吸収して、繰返し単位として当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。当該構造は、例えば、置換も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 π 電子系を含んでいる原子団である。より詳細には、当該構造は、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）、ジフェニル構造もしくはジフェニルアミン構造であり得る。

[0079] 上記構造が上記重合体の側鎖に存在する場合、当該構造は以下の式によって表され得る。

[0080] [化1]

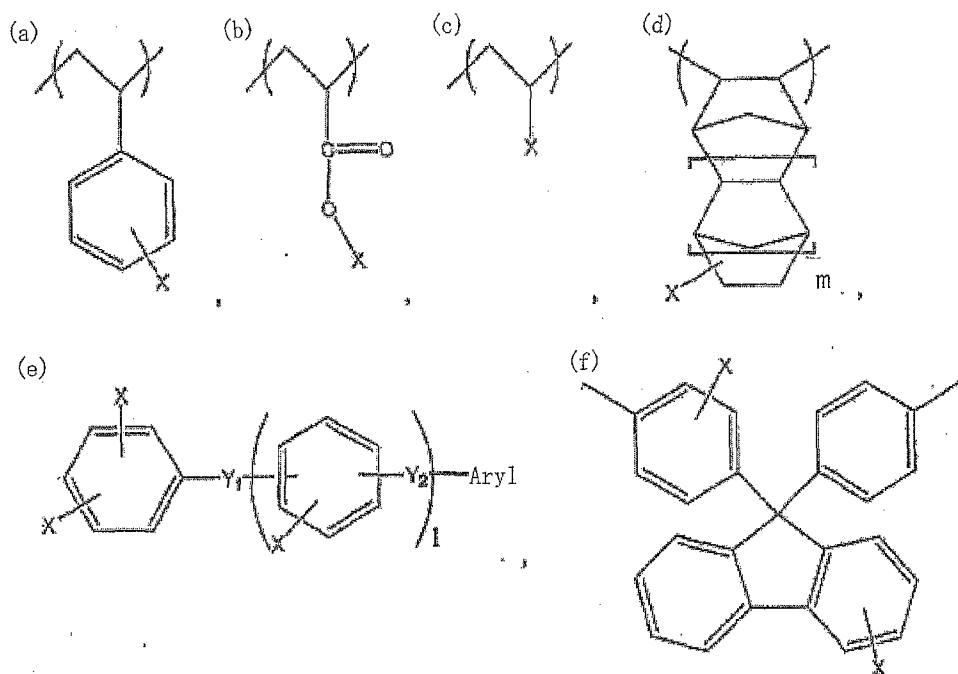


[0081] 式中、Rはそれぞれ独立して、アルキル基、アリール基、ハロゲン、水酸基、ケトン基、スルホキシド基、スルホン基又は $N(R_1)(R_2)$ であり（ここで、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である）、Zは、存在しないか、又は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$

もしくは—NH—であり、 n は0又は1～5の整数である。

[0082] また、上記重合体は、例えば、以下の式のうち、(a)～(d)のいずれかによって表される繰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。

[0083] [化2]



[0084] 式中、 l は1以上の整数であり、 m は0又は1～2の整数であり、 X は、(a)～(e)において上記の“化1”に示した式のいずれかであり、(f)において上記の“化1”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—SO₂—である。 l は好ましくは10以下の整数である。

[0085] 上記の“化1”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、フェナンスレン、置換フェナンスレン、ピレン及び置換

ピレンが挙げられる。例示した置換基が置換を有している場合、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。

[0086] 上記の“化1”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)スルホンなどが挙げられる。

[0087] 上記の“化1”に示される置換基のうち、フェニル基を2つ有している5番目の置換基であって、Zが $-SO-$ である場合の例としては、ビス(2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシドなどが挙げられる。

[0088] 上記の“化1”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などが挙げられる。

[0089] 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返し単位の、上記重合体に占める割合は、分離層の光の透過率が0.001～10%になる範囲にある。当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、分離層が十分に光を吸収して、確実かつ迅速に変質し得る。すなわち、積層体からの支持体の除去が容易であり、当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。

[0090] 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、100～2000nmであることがより好ましい。この範囲のうち、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、100～500nmである。例えば、上記構造は、好ましくは約300～370nmの波長を有している紫外光を吸収することによって、当該構造を含んでいる重合体を変質させ得る。

[0091] 上記構造が吸収可能な光は、例えば、高圧水銀ランプ（波長：254nm

～436 nm)、KrFエキシマレーザ（波長：248 nm）、ArFエキシマレーザ（波長：193 nm）、F₂エキシマレーザ（波長：157 nm）、XeClレーザ（308 nm）、XeFレーザ（波長：351 nm）もしくは固体UVレーザ（波長：355 nm）から発せられる光、又はg線（波長：436 nm）、h線（波長：405 nm）もしくはi線（波長：365 nm）などである。

[0092] 上述した分離層は、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、分離層はさらに、上記重合体以外の成分を含み得る。当該成分としては、フィラー、可塑剤、及び支持体の剥離性を向上し得る成分などが挙げられる。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。

[0093] （無機物）

分離層は、無機物からなってもよい。分離層は、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、支持体を持ち上げるなど）ことによって、分離層が破壊されて、支持体とウエハとを容易に分離することができる。

[0094] 上記無機物は、光を吸収することによって変質する構成であればよく、例えば、金属、金属化合物及びカーボンからなる群より選択される1種類以上の無機物を好適に用いることができる。金属化合物とは、金属原子を含む化合物を指し、例えば、金属酸化物、金属窒化物であり得る。このような無機物の例示としては、これに限定されるものではないが、金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、チタン、クロム、SiO₂、SiN、Si₃N₄、TiN、及びカーボンからなる群より選ばれる1種類以上の無機物が挙げられる。なお、カーボンとは炭素の同素体も含まれ得る概念であり、例えば、ダイヤモンド、フラーレン、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンナノチューブ等であり得る。

- [0095] 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。
- [0096] 無機物からなる分離層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、リビレーザ、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。
- [0097] 無機物からなる分離層は、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、支持体上に形成され得る。無機物からなる分離層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、0.05～10μmの膜厚とすることがより好ましい。また、分離層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、支持体及びウエハに貼り付けてもよい。
- [0098] なお、分離層として金属膜を使用する場合には、分離層の膜質、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、それらの対策をとることが好ましい。
- [0099] （赤外線吸収性の構造を有する化合物）
分離層は、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。当該化合物は、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など）ことによって、分離層が破壊されて、支持体とウエハとを容易に分離することができる。
- [0100] 赤外線吸収性を有している構造又は赤外線吸収性を有している構造を含む

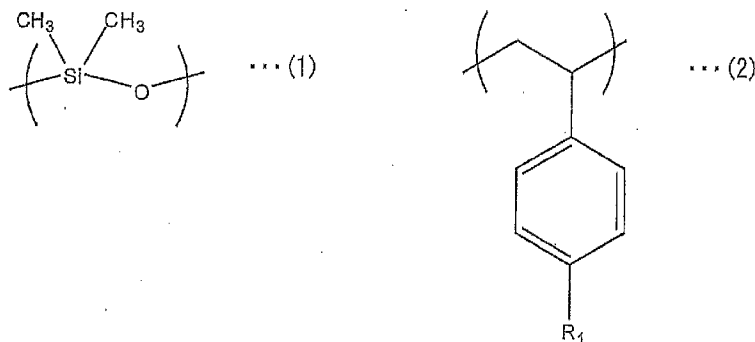
化合物としては、例えば、アルカン、アルケン（ビニル、トランス、シス、ビニリデン、三置換、四置換、共役、クムレン、環式）、アルキン（一置換、二置換）、単環式芳香族（ベンゼン、一置換、二置換、三置換）、アルコール及びフェノール類（自由OH、分子内水素結合、分子間水素結合、飽和第二級、飽和第三級、不飽和第二級、不飽和第三級）、アセタール、ケタール、脂肪族エーテル、芳香族エーテル、ビニルエーテル、オキシラン環エーテル、過酸化エーテル、ケトン、ジアルキルカルボニル、芳香族カルボニル、1,3-ジケトン、 α -ヒドロキシアリールケトン、ジアルキルアルデヒド、芳香族アルデヒド、カルボン酸（二量体、カルボン酸アニオン）、ギ酸エステル、酢酸エステル、共役エステル、非共役エステル、芳香族エステル、ラクトン（ β -、 γ -、 δ -）、脂肪族酸塩化物、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、イソシアネートエステル、チオシアネートエステル、脂肪族イソチオシアネートエステル、芳香族イソチオシアネートエステル、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などの硫黄化合物、チオカルボニル基、スルホキシド、スルホン、塩化スルホン、第一級スルホンアミド、第二級スルホンアミド、硫酸エステル、炭素-ハロゲン結合、Si-A¹結合（A¹は、H、C、O又はハロゲン）、P-A²結合（A²は、H、C又はO）、又はTi-O結合であり得る。

[0101] 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、及び塩化アリールなどが挙げられる。

- [0102] 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 などが挙げられる。 $\text{Si}-\text{A}^1$ 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。
- [0103] 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 $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ などが挙げられる。
- [0104] 上記構造は、その種類の選択によって、所望の範囲の波長を有している赤外線吸収することができる。具体的には、上記構造が吸収可能な赤外線の波長は、例えば $1\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、 $2\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ の範囲内をより好適に吸収できる。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、 $9\ \mu\text{m}\sim 11\ \mu\text{m}$ 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。
- [0105] 分離層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でき、固化されて固層を形成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、分離層における化合物を効果的に変質させ、支持体とウエハとの分離を容易にするには、分離層における赤外線の吸収が大きいこと、すなわち、分離層に赤外線を照射した際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。

[0106] 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（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樹脂、あるいは下記化学式（１）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。

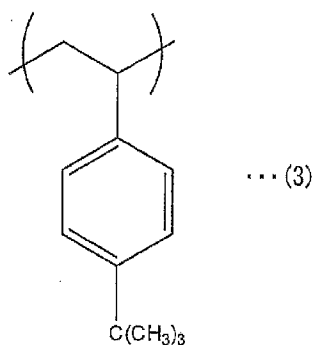
[0107] [化3]



[0108] （化学式（２）中、 R_1 は、水素、炭素数１０以下のアルキル基、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（１）で表される繰り返し単位及び下記化学式（３）で表される繰り返し単位の共重合体である *tert*-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（１）で表される繰り返し単位及び下記化学式（３）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。

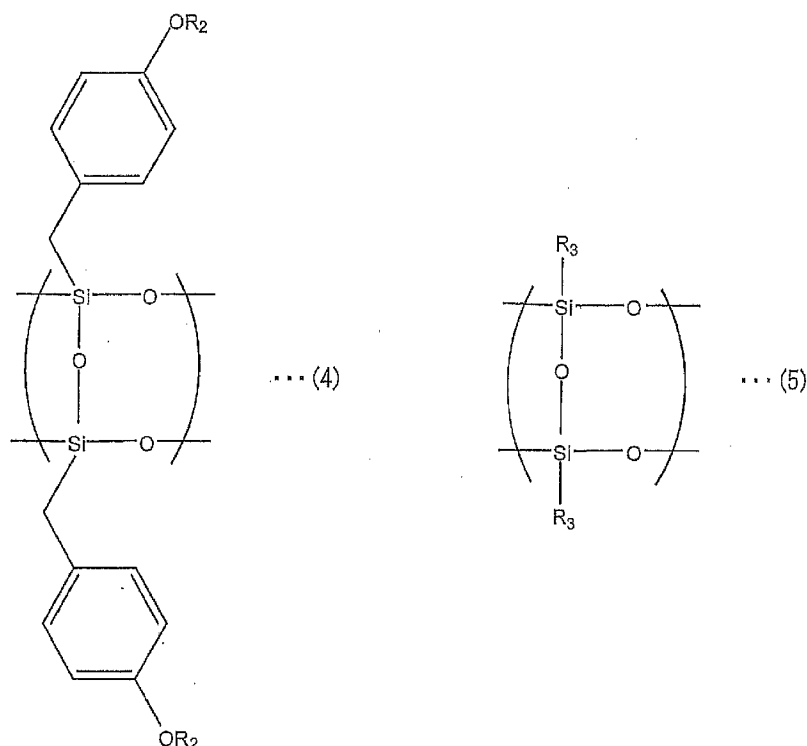
[0109] [化4]



[0110] 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（４）で表される繰り返し単位及び下記化学式（５）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。

[0111] [化5]



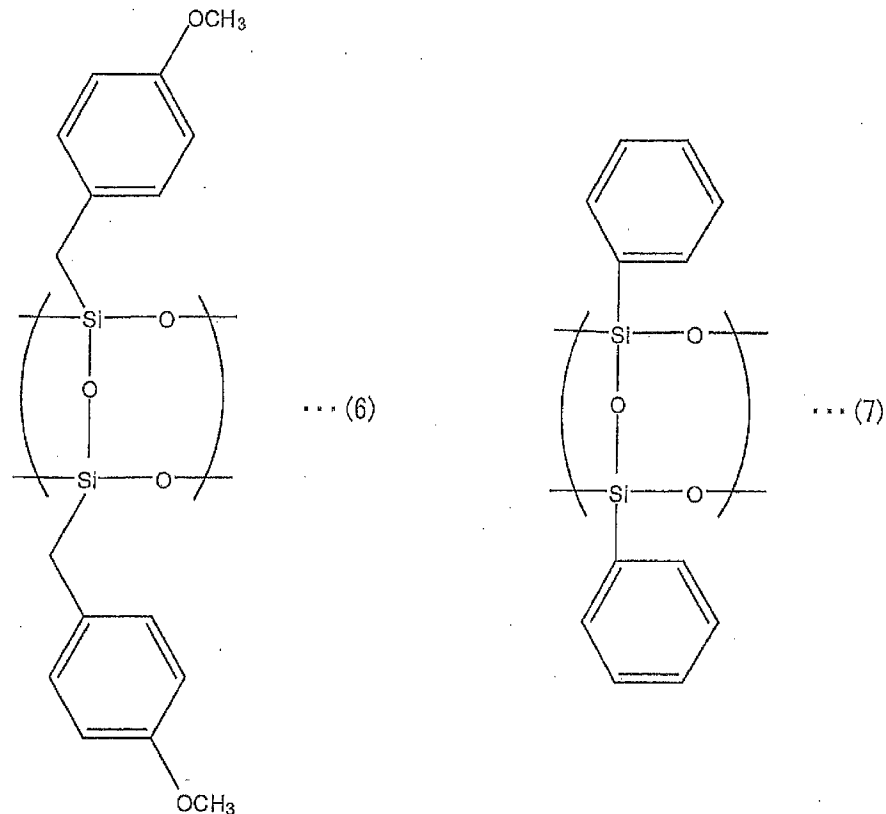
[0112] （化学式（４）中、 R_2 は、水素又は炭素数１以上、１０以下のアルキル基であり、化学式（５）中、 R_3 は、炭素数１以上、１０以下のアルキル基、又はフェニル基である）

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、特許文献３：特開２００７－２５８６６３号公報（２００７年１０月４日公開）、特許文献４：特開２０１０－１２０９０１号公報（２０１０年６月３日公開）、特許文献５：特開２００９－２６３３１６号公報（２００９年１１月１２日公開）及び特許文献６：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できる。

[0113] 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（６）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により好ましく、下記化学式（６）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 7 : 3 で含む共重合体がさらに好ましい。

[0114] [化6]



[0115] 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。

[0116] また、 T i - 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など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)などのキレートチタン、(iii) $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O-[-Ti(O-i-C}_3\text{H}_7)_2\text{-O-}]_n\text{-i-C}_3\text{H}_7$ 、及び $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O-[-Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{-O-}]_n\text{-n-C}_4\text{H}_9$ などのチタンポリマー、(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などのアシレートチタン、(v) ジー n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト) チタンなどの水溶性チタン化合物などが挙げられる。

[0117] 中でも、Ti-O結合を含む化合物としては、ジー n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト) チタン ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2[\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_2$) が好ましい。

[0118] 上述した分離層は、赤外線吸収性の構造を有する化合物を含有しているが、分離層はさらに、上記化合物以外の成分を含み得る。当該成分としては、フィラー、可塑剤、及び支持体の剥離性を向上し得る成分などが挙げられる。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。

[0119] (フルオロカーボン)

分離層は、フルオロカーボンからなってもよい。分離層は、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、支持体を持ち上げるなど)ことによって、分離層が破壊されて、支持体とウエハとを容易に分離することができる。

[0120] また、一つの観点からいえば、分離層を構成するフルオロカーボンは、プラズマCVD法によって好適に成膜され得る。なお、フルオロカーボンは、 C_xF_y (パーフルオロカーボン) 及び $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ (x、y 及び z は整数) を含み、これらに限定されないが、例えば、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 、 C_4F_8 、 C_2F_6 、 C_5F_8 等であり得る。また、分離層を構成するために用いるフルオロカーボンに対して、必要に応じて窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス、アルカン、アルケンなどの炭化水素、及び、酸素、二酸化炭素、水素を添加してもよい。また、これらのガスを複数混合して用いてもよい(フルオロカーボン、水素、窒素の混合ガス等)。また、分離層は、単一種のフルオロカーボンから構成されていてもよいし、2種類以上のフルオロカー

ボンから構成されていてもよい。

[0121] フルオロカーボンとは、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、リビーレーザ、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を用いることができる。

[0123] (赤外線吸収物質)

分離層は、赤外線吸収物質を含有していてもよい。分離層は、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、支持体を持ち上げるなど）ことによって、分離層が破壊されて、支持体とウエハとを容易に分離することができる。

[0124] 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。

実施例

[0125] [接着剤組成物の調整]

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4 において使用したエラストマー（樹脂）、重合禁止剤、主溶剤、添加溶剤を以下の表 1 及び 2 に示す。なお、表 1 及び 2 中の「部」は全て重量部である。

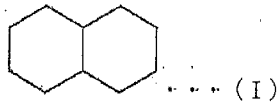
[0126] エラストマーとしては、クラレ社製のセプトン（商品名）の Septon 2004（SEP：ポリスチレン-ポリ（エチレン／プロピレン）ブロック）、HG252（SEEPS-OH：ポリスチレン-ポリ（エチレン-エチレン／プロピレン）ブロッカーポリスチレン 末端水酸基変性）、Septon 4033（SEPS：ポリスチレン-ポリ（エチレン／プロピレン）ブロッカーポリスチレン）、Septon 8007（SEBS：ポリスチレン-ポリ（エチレン／ブチレン）ブロッカーポリスチレン）、Septon 2104（SEPS：ポリスチレン-ポリ（エチレン／プロピレン）ブロッカーポリスチレン）、Septon 4055（SEEPS：ポリスチレン-ポリ（エチレン-エチレン／プロピレン）ブロッカーポリスチレン）、Septon 4077（SEEPS：ポリスチレン-ポリ（エチレン-エチレン／プロピレン）ブロッカーポリスチレン）、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（セプトン V9827、反応性のポリスチレン系ハードブロックを有する（クラレ社製））、旭化成社製のタフテック（商品名）の MP-10（SEBS、水添スチレン系熱可塑性エラストマー（末端アミン変性）、H1053（SEBS、水添スチレン系熱可塑性エラストマー）、H1043（SEBS、水添スチレン系熱可塑性エラストマー）を用いた。なお、本実施例における「水添」とは、スチレンとブタジエンのブロックコポリマーの二重結合を水素添加したポリマーである。

[0127] なお、各エラストマーのスチレン含有量及び分子量を表 1 及び 2 に示す。重量平均分子量は GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）にて測定した。スチレン含有量は各商品に添付の説明に記載されていた数値である。

[0128] また、熱重合禁止剤としては、BASF 社製の「IRGANOX（商品名）1010」を用いた。また、主溶剤としては、下記化学式（I）に示すデ

カヒドロナフタリンを用いた。また、添加溶剤として、酢酸ブチルを用いた。

[0129] [化7]



[0130] 実施例 1 の接着剤組成物の調整は次のとおり行なった。まず、表 1 に示すエラストマー 100 重量部を主溶剤 255 重量部に溶解させた。次に熱重合禁止剤入りの酢酸ブチル溶液をエラストマー 100 重量部に対して、熱重合禁止剤が 1 重量部、酢酸ブチルが 45 重量部となるように加えた。このようにして接着剤組成物を得た。また、実施例 2～9、比較例 1～4 についても、同様の手法により接着剤組成物を得た。

[0131] [接着剤層の形成]

12 インチシリコンウエハに各接着剤組成物をスピン塗布して、100℃、160℃、200℃で各 5 分焼成して接着剤層を形成した（膜厚 50 μm）。

[0132] ウエハの反りを確認した結果を表 1 及び 2 に示すとおり、全ての実施例及び比較例において、12 インチで 50 μm 以下であった。

[0133] 一方支持体には、後でレーザを照射して変質させることで支持体とウエハとを剥がすための反応層を設けた。反応層は流量 400 sccm、圧力 700 mTorr、高周波電力 2500W 及び成膜温度 240℃の条件下において、反応ガスとして C₄F₈を使用した CVD 法により、分離層であるフルオロカーボン膜（厚さ 1 μm）を支持体（12 インチガラス基板、厚さ 700 μm）上に形成した。

[0134] また、クラックの有無を目視で確認して成膜性を評価した。クラックが確認されなければ「○」、確認されれば「×」とした。結果を表 1 及び 2 に示す。

[0135] また、接着強度を評価した。接着強度は 23℃において、垂直方向に 2 kg/cm²以上の力で引っ張って、ウエハと支持体とが剥がれなければ「○」

、剥がれたら「×」とした。また、表1及び2において「－」と示した結果は成膜時にすでにクラックが発生したため接着強度の測定を行っていない。

[0136] [積層体の薄化・高温処理]

ウエハと支持体との積層体を用いて、ウエハの薄化、フォトリソグラフィ、220℃でのプラズマCVD、N₂環境下における220℃での加熱処理を行なった。これにより耐熱性及び耐薬品性を評価した。

[0137] 耐熱性の評価は上記プラズマCVDを1時間行なった場合において、ウエハと支持体の間での発泡や剥がれがなければ「○」、あれば「×」とした。結果を表1及び2に示す（表1及び2において「220℃ Vacuum bake」と示す）。また、上述のN₂環境下における220℃での加熱処理でも耐熱性を評価した。この加熱処理を3時間行ない、ウエハと支持体の間での発泡や剥がれがなければ「○」、あれば「×」とした（表1及び2において「220℃ N₂ Cure」と示す）。

[0138] 耐薬品性の評価は、PGMEA、PGME、フッ酸（HF）、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）を用いて、浸漬試験（23℃で5分間）前後での接着剤層の膜の減りを重量変化にて評価して、重量変化がなければ「○」、重量変化があれば「×」とした。また、表1において「－」と示した結果は成膜時にすでにクラックが発生したため本耐性試験を行っていない。

[0139] [接着剤層の洗浄]

532nmレーザを照射してウエハと支持体とを分離した。支持体を取り除いたウエハを、23℃において、p-メンタンによってスプレー洗浄し、接着剤層を除去した。接着剤層の除去速度（浸漬試験において1秒あたりに溶解した接着剤層の厚さ（nm/sec））を算出した。結果を表1及び2に示す。なお、表1において「NG」と示した結果は接着剤層が除去されなかったことを示す。

[0140]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
樹脂(含有重量比)	Septon 2004	HG252	Septon 4033	MP-10	H1053	Septon 8007	Septon 8007 (50) H1053 (50)	Septon 4033 (50) MP-10 (50)
エラストマー中の Sty 含有量 [重量%]	18	28	30	30	29	30	30 29	30 30
重量平均分子量	95,000	67,000	95,000	83,000	80,000	90,000	90,000 80,000	95,000 83,000
添加剤(熱重合禁止剤) (エラストマー100 部に対して)	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部
主溶剤	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン
添加溶剤 (主溶剤+添加溶剤=100 部)	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部
成膜性(50um) (クラック有無)	○	○	○	○	○	○	○	○
成膜後(50um)12inch Si ウエハ反り量 [um]	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
耐熱性	220°C Vacuum bake 1hr	○	○	○	○	○	○	○
	220°C N ₂ Cure 3hr	○	○	○	○	○	○	○
耐薬品性	有機溶剤 (PGMEA) 23°C, 5min	○	○	○	○	○	○	○
	有機溶剤 (PGME) 23°C, 5min	○	○	○	○	○	○	○
	酸 (HF 1%) 23°C, 5min	○	○	○	○	○	○	○
	塩基 (TMAH 0.5%) 23°C, 5min	○	○	○	○	○	○	○
接着強度 [kg/cm ²]	23°C	○	○	○	○	○	○	○
p-メンタンに対する溶解速度 (nm/sec)	23°C	110	140	90	90	120	110	90

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂(含有重量比)		Septon2104	H1043	Septon4055	Septon4077
エラストマー中の Sty 含有量 [重量%]		65	67	30	30
重量平均分子量		80,000	77,000	330,000	430,000
添加剤(熱重合禁止剤) (エラストマー100 部に対して)		IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部	IRGANOX 1010 1部
主溶剤		デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン	デカヒドロナフタリン
添加溶剤 (主溶剤+添加溶剤=100 部)		酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部	酢酸ブチル 15 部
成膜性(50um) (クラック有無)		○	○	×	×
成膜後(50um)12inch Si ウエハ反り量 [um]		<50	<50	<50	<50
耐熱性	220°C Vacuum bake 1hr	○	○	○	○
	220°C N ₂ Cure 3hr	○	○	○	○
耐薬品性	有機溶剤 (PGMEA) 23°C, 5min	×	×	-	-
	有機溶剤 (PGME) 23°C, 5min	○	○	-	-
	酸 (HF 1%) 23°C, 5min	×	×	-	-
	塩基 (TMAH 0.5%) 23°C, 5min	○	○	-	-
接着強度 [kg/cm ²]	23°C	○	○	○	-
p-メンタンに対する溶解速度 (nm/sec)	23°C	NG	30	NG	NG

[0141]

[表2]

			実施例9
樹脂(樹脂成分)			Septon V9827
エラストマー中の Sty 系ハードブロック含有量 [重量 %]			30
重量平均分子量			90,000
添加剤(熱重合禁止剤) (エラストマー100 部に対して)			IRGANOX1010 1部
主溶剤			テカヒトロナフタリン
添加溶剤 (主溶剤+添加溶剤=100 部)			酢酸ブチル 15%
成膜性(50um) (クラック有無)			○
成膜後(50um)12inch Si ウエハ反り量 [um]			<50
耐熱性	220°C Vacuum bake	1hr	○
	220°C N ₂ Cure (3hr)	3hr	○
耐薬品性	有機溶剤 (PGMEA)	23°C, 5min	○
	有機溶剤 (PGME)	23°C, 5min	○
	酸 (HF 1%)	23°C, 5min	○
	塩基 (TMAH 0.5%)	23°C, 5min	○
接着強度 [kg/cm ²]		23°C	○
p-メンタンに対する溶解速度 (nm/sec)		23°C	110

[0142] 表 1 及び 2 に示すように実施例では比較例に比べて溶剤に対する溶解性が優れていた。

[0143] 発明の詳細な説明の項においてなされた具体的な実施形態または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する請求の範囲内において、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明に係る接着剤組成物、接着フィルム及び積層体は、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。

請求の範囲

- [請求項1] 主鎖の構成単位としてスチレン単位を含み当該スチレン単位の含有量が14重量%以上、50重量%以下であり、重量平均分子量が10,000以上、200,000以下であるエラストマーを含んでいることを特徴とするウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物。
- [請求項2] 上記エラストマーが水添物であることを特徴とする請求項1に記載のウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物。
- [請求項3] 上記エラストマーの両端がスチレンのブロック重合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物。
- [請求項4] 上記エラストマーが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を特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物。
- [請求項5] 上記ウエハは、上記支持体と接着した後に薄化工程に供されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物。
- [請求項6] 上記ウエハは、上記支持体と接着した後に150℃以上の環境下に曝されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物。
- [請求項7] フィルム上に、請求項1～6のいずれか1項に記載のウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物からなる接着層が形成されていることを特徴とする接着フィルム。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載のウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物を用いてウエハと支持体とを接着する積層体の製造方法。
- [請求項9] ウエハと、請求項1～6のいずれか1項に記載のウエハと当該ウエハの支持体とを接着するための接着剤組成物からなる接着層と、支持

体とをこの順に接着してなる積層体。

[請求項10] 上記接着層と上記支持体との間に、光を吸収することにより変質する分離層をさらに備える請求項9に記載の積層体。

[請求項11] 請求項9又は10に記載の積層体のウエハを薄化するウエハの薄化方法。

[請求項12] 請求項9又は10に記載の積層体を150℃以上の温度で加熱する積層体の加熱方法。