

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/162058 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 4/02 (2006.01) C08F 220/26 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001583

(22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-013524 2023年1月31日(31.01.2023) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲高 ▼橋 佑輔(TAKAHASHI, Yusuke); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 谷川 星野 貴子(TANIGAWA HOSHINO, Takako); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 山本 翔太(YAMAMOTO, Shota); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 栗村 啓之(KURIMURA, Hiroyuki); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR TEMPORARY FIXING, ADHESIVE FOR TEMPORARY FIXING, AND THIN WAFER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 仮固定用組成物、仮固定用接着剤、及び薄型ウエハの製造方法

(57) Abstract: A composition for temporary fixing, said composition comprising: (A) a polymerizable component including a (meth)acrylate that contains an aromatic ring which is bonded to a heteroatom; (B) a photoradical polymerization initiator; and (C) an ultraviolet absorber having a polymerizable functional group, wherein in 1 g of the composition for temporary fixing, the equivalent amount of the aromatic ring which is bonded to the heteroatom is 0.50-3 mmol.

(57) 要約: 仮固定用組成物であって、(A) ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する(メタ)アクリレートを含む、重合性成分; (B) 光ラジカル重合開始剤; 及び(C) 重合性官能基を有する紫外線吸収剤を含有し、前記仮固定用組成物1g中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が0.50mmol以上3mmol以下である、仮固定用組成物。



WO 2024/162058 A1

明 細 書

発明の名称：

仮固定用組成物、仮固定用接着剤、及び薄型ウエハの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、仮固定用組成物、仮固定用接着剤、及び薄型ウエハの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子デバイスの製造にあたっては、シリコンに代表される無機系の材料を基板として用い、その表面への絶縁膜形成、回路形成、研削による薄化等の加工を施すことで得られた、厚さ数百 μm 程度のウエハ型の基板がよく用いられる。しかし基板には脆くて割れやすい材質のものが多いため、特に研削による薄化に際しては破損防止措置が必要である。この措置には、従来、研削対象面の反対側の面（裏面ともいう）に、加工工程終了後に剥離することが可能な、仮固定用保護テープを貼るという方法が採られている。このテープは、有機樹脂フィルムを基材に用いており、柔軟性がある反面、強度や耐熱性が不十分であり、高温となる工程での使用には適さない。

[0003] そこで、電子デバイス用基板をシリコンやガラス等の支持部材に接着剤を介して接合することによって、裏面研削や裏面電極形成の工程の条件に対する十分な耐久性を付与するシステムが提案されている。この際に重要なのが、基板を支持部材に接合する際の接着剤層である。これは基板を支持部材に隙間なく接合でき、後の工程に耐えるだけの十分な耐久性が必要であり、最後に薄化したウエハを支持部材から簡便に剥離できる、即ち仮固定ができることが必要である。

[0004] このようなウエハの加工では主に、スピコート工程、真空接合と光硬化工程、研削・研磨による薄化加工工程、高温処理工程、レーザー剥離工程、仮固定剤の除去工程が行われる。

[0005] スピコート工程では、仮固定剤の膜をウエハ上に均一に形成できるよう

にするために、仮固定剤が適した粘度を有すること及びニュートン流体であること（又はせん断粘度のせん断速度非依存性を持つこと）が求められる。

[0006] 真空接合／UV硬化工程では、ガラス等の支持部材上で短時間に紫外線（UV）等光照射による硬化ができること、及びアウトガス発生が少ないこと（低アウトガス性）が仮固定剤に求められる。

[0007] 研削・研磨による薄化加工工程では、研削機の荷重が基板に局所的に掛かることによる破損を避けるため、荷重を面内方向に分散させつつ基板の局所的な沈下を防いで平面性を保てる適度な硬度が仮固定剤に求められる。さらに加えて、支持部材との接着性、エッジを保護するための弾性率の適度な高さ、及び耐薬品性も求められることになる。

[0008] 高温処理工程では、真空中での長時間に亘る高温処理（例えば300℃以上で一時間以上）に耐えうる耐熱性が仮固定剤に求められる。

[0009] レーザー剥離工程では、UVレーザー等のレーザーにより、高速に剥離できることが仮固定剤に求められる。

[0010] 除去工程では、基板を支持部材から簡便に剥離できる易剥離性のほか、剥離後に基板上に接着剤の残渣が残らないための凝集特性、易洗浄性が求められる。

[0011] こうした背景に鑑み、例えば特許文献1では、（A-1）側鎖が炭素数18以上のアルキル基で、ホモポリマーのT_gが-100℃～60℃である単官能（メタ）アクリレート、（A-2）多官能（メタ）アクリレート、（B）ポリイソブテン単独重合体及び／又はポリイソブテン共重合体、及び（C）光ラジカル重合開始剤を含む仮固定用組成物を開示しており、耐熱性、低アウトガス性、剥離性に優れることが謳われている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：国際公開第2021／235406号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] ウエハ上で硬化した仮固定剤（すなわち、接着剤層）を剥離するにあたっては、ガラスなどの透明な支持部材を介してレーザーを掃引照射し、照射箇所の接着剤層を分解させることで、穴（支持部材で蓋されている状態の凹部）を形成する。穴内で気化したガスが高温で膨らむことで、支持部材が押し上げられ、剥離しやすくなる。
- [0014] ところで、レーザーを照射することで放射エネルギーが吸収されるため、照射箇所が発熱し温度が上昇する。そのため、レーザー照射の出力が高ければ高いほど、硬化した仮固定剤を分解させやすいが、仮固定剤に隣接する基板の温度も上昇するため、基板の品質確保の観点から好ましくない。
- [0015] 本発明は上記問題点に鑑み完成されたものであり、一実施形態において、低出力でのレーザー照射でも剥離性が優れる仮固定用組成物を提供することを目的とする。また、本発明は別の実施形態において、そのような仮固定用組成物を含む仮固定用接着剤、及び当該仮固定用接着剤を用いた薄型ウエハの製造方法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

- [0016] 本発明者が鋭意検討の結果、仮固定用組成物において、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量を制御することで、上記課題を解決できることを見出した。その理由の詳細は後述するが、ヘテロ原子に結合した芳香環が特定波長のレーザーを吸収しやすく、低いエネルギーでも接着剤層を分解させることができるかと推測される。本発明は上記知見に基づき完成されたものであり、以下に例示される。

[0017] [1]

- 仮固定用組成物であって、以下の（A）～（C）を含有し、
- （A）ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する（メタ）アクリレートを含む、重合性成分
 - （B）光ラジカル重合開始剤
 - （C）重合性官能基を有する紫外線吸収剤

前記仮固定用組成物 1 g 中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が 0.50 mmol 以上 3 mmol 以下である、仮固定用組成物。

[2]

前記 (A) 成分が、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシ $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ)フェニル]フルオレンジ(メタ)アクリレート、 $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシ $C_1\sim C_{20}$ アルキル)ベンゼン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、又はそれらの構造異性体からなる群から選択される1種以上を含む、[1]に記載の仮固定用組成物。

[3]

前記 (A) 成分が、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、又はそれらの構造異性体からなる群から選択される1種以上を含む、[1]に記載の仮固定用組成物。

[4]

前記 (B) 成分が、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、及び1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン1-(O-アセチルオキシム)から選択される1種以上である、[1]～[3]のいずれか1項に記載の仮固定用組成物。

[5]

前記 (C) 成分が、ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格からなる群から選択される1種以上を有し、かつ重合性官能基を有する、[1]～[4]のいずれか1項に記載の仮固定用組成物。

[6]

前記 (A) 成分の合計 100 質量部に対して、前記 (B) 成分を 0.01～5 質量部含有し、前記 (C) 成分を 0.005～15 質量部含有する、[

1] ～ [5] のいずれか 1 項に記載の仮固定用組成物。

[7]

[1] ～ [6] のいずれか 1 項に記載の仮固定用組成物を含む仮固定用接着剤。

[8]

[7] に記載の仮固定用接着剤を用いた薄型ウエハの製造方法であって、
前記仮固定用接着剤を介して、薄型ウエハの基材と、光学的に透明な支持部材を貼り合わせる工程と、

前記支持部材側から、前記仮固定用接着剤を光硬化させて接着剤層を形成し、前記基材と前記支持部材を接着する工程と、

前記基材を加工して薄型ウエハを形成する工程と、

前記支持部材側から、波長が 350 nm ～ 385 nm である光を照射して、前記接着剤層を分解させて、前記薄型ウエハを前記支持部材から剥離する工程
を含む方法。

[9]

組成物であって、以下の (A) ～ (C) を含有し、

(A) ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する (メタ) アクリレートを含む、重合性成分

(B) 重合開始剤

(C) 重合性官能基を有する紫外線吸収剤

前記組成物 1 g 中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が 0.50 mmol 以上 3 mmol 以下である、組成物。

発明の効果

[0018] 本発明の一実施形態によれば、低出力でのレーザー照射でも剥離性が優れる仮固定用組成物を提供することができる。また、本発明は別の実施形態において、そのような仮固定用組成物を含む仮固定用接着剤、及び当該仮固定用接着剤を用いた薄型ウエハの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 次に、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

[0020] 本明細書においては別段の断わりがない限り、数値範囲はその上限値及び下限値を含むものとする。本明細書において（メタ）アクリレートとは、1分子中に1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物をいう。単官能（メタ）アクリレートとは、1分子中に1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物をいう。多官能（メタ）アクリレートとは、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物をいう。n官能（メタ）アクリレートとは、1分子中にn個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物をいう。多官能（メタ）アクリレートにおける重合性官能基としては、アクリロイル基のみを有してもよく、メタクリロイル基のみを有してもよく、アクリロイル基とメタクリロイル基の両方を有してもよい。また、「 $C_1 \sim C_{20}$ 」や「 $C_{10} \sim C_{20}$ 」等の表記は、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数10～20の炭化水素基を意味する。

[0021] 本発明は一実施形態において、以下の（A）～（C）を含有する仮固定用組成物を提供する。

（A）ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する（メタ）アクリレートを含む、重合性成分

（B）光ラジカル重合開始剤

（C）重合性官能基を有する紫外線吸収剤

ここで、前記仮固定用組成物1g中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が0.5mmol以上3.0mmol以下である。

[0022] （1. （A）成分）

本実施形態の仮固定用組成物が含む（A）成分である重合性成分は、（メタ）アクリル重合骨格を形成する役割を担う。また、本実施形態の仮固定用

組成物には、非重合性成分を含んでいてもよいが、その非重合性成分と（Ａ）成分との合計１００質量部に対して、非重合性成分の量は１５質量部未満であることが好ましい。なお、本明細書において、「非重合性成分」とは、（Ｂ）成分以外のもの、すなわち光ラジカル重合開始剤として当該技術分野で用いられないものであると定義する。

[0023] 本実施形態の仮固定用組成物が含む（Ａ）成分である重合性成分は、（メタ）アクリロイル基を含有し、（メタ）アクリル重合骨格を形成する役割を担う。重合性成分としては、重合性有機化合物成分が好ましい。（Ａ）成分は好ましくは（メタ）アクリロイル基を２つ以上有する化合物を含んでよい。（Ａ）成分は、単官能（メタ）アクリレート、２官能（メタ）アクリレート、若しくは３官能以上の多官能（メタ）アクリレート、又はそれらの混合物であってよい。また好ましくは（Ａ）成分は、多官能（メタ）アクリレートと単官能（メタ）アクリレートの組み合わせ（より好ましくは２官能（メタ）アクリレートと単官能（メタ）アクリレートの組み合わせ）を含んでもよい。

[0024] （Ａ）成分が含むうる多官能（メタ）アクリレートとしては、剛直な構造を提供できる観点から、芳香族２官能（メタ）アクリレート、若しくは脂環式２官能（メタ）アクリレート、又はそれらの混合物が挙げられる。（Ａ）成分は、非環式多官能（メタ）アクリレートを含んでいてもよい。多官能（メタ）アクリレートは、モノマーであってもポリマーであってもよく、その混合物であってもよい。即ち、上述した重合性ポリマーは、多官能（メタ）アクリレートのポリマーであってよい。

多官能（メタ）アクリレートモノマーの分子量は９００以下が好ましく、７００以下がより好ましく、５００以下がさらにより好ましく、４００以下がさらにより好ましい。

[0025] 多官能（メタ）アクリレートポリマーの重量平均分子量は５０００～２００００であることが好ましい。多官能（メタ）アクリレートポリマーの重量平均分子量が５０００以上であることにより、他の重合性成分と配合した

際に、適度な粘度を得られる。多官能（メタ）アクリレートポリマーの重量平均分子量が10000以上であることにより、適切な増粘効果が得られる。この観点から、多官能（メタ）アクリレートポリマーの重量平均分子量が6000以上であることがより好ましく、7000以上であることがさらに好ましい。多官能（メタ）アクリレートポリマーの重量平均分子量が20000以下であることにより、せん断速度依存性が低い良好なスピコート性が得られる。この観点から、多官能（メタ）アクリレートポリマーの重量平均分子量が19000以下であることがより好ましく、18000以下であることがさらに好ましく、15000以下であることがさらに好ましく、10000以下であることが特に好ましい。

[0026] 多官能（メタ）アクリレートポリマーの官能基当量は、500～2000が好ましく、700～10000がより好ましく、1000～7000が最も好ましい。

[0027] 芳香族2官能（メタ）アクリレートの例としては、9，9-ビス[4-（2-ヒドロキシ $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ）フェニル]フルオレンジ（メタ）アクリレート、 $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ベンジルジ（メタ）アクリレート、1，3-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシ $C_1\sim C_{20}$ アルキル）ベンゼン、2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、又はそれらの構造異性体といったものが挙げられる。好ましくは、縮合環骨格、例えばフルオレン、インデン、インデセン、アントラセン、アズレン、トリフェニレンの骨格を有するジ（メタ）アクリレートが含まれていてよい。

[0028] 脂環式2官能（メタ）アクリレートの例としては、 $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ化水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1，3-ジ（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、トリシクロ $C_{10}\sim C_{20}$ アルカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジシクロ $C_5\sim C_{20}$ ジ（メタ）アクリレート、又はそれらの構造異性体等が挙げられる。

[0029] 非環式2官能（メタ）アクリレートの例としては、1，3-ブタンジオー

ルジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートといったものが挙げられる。

[0030] また、（A）成分は3官能以上の多官能（メタ）アクリレートを含んでもよい。3官能（メタ）アクリレートとしては、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート等が挙げられる。

[0031] 4官能以上の（メタ）アクリレートとしては、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

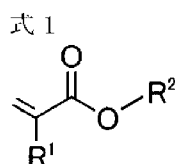
[0032] また、（A）成分が含んでもよい単官能（メタ）アクリレートとしては、分子量が550以下の単官能（メタ）アクリレートが好ましく、アルキル基を有する単官能アルキル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0033] 当該アルキル基としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、及び脂環式アルキル基から選択される一種以上が好ましく、直鎖状アルキル基、及び分岐鎖状アルキル基から選択される一種以上がより好ましい。他成分との相溶性向上の観点からは、（A）成分は長鎖かつ分岐鎖状又は環状のアル

キル基を有することが好ましく、例えば炭素数 18～40、より好ましくは炭素数 18～32 の、例えばイソステアリル基、イソテトラコサニル基（2-デシル-1-テトラデカニル基等）、イソトリアコンタニル基（2-テトラデシル-1-オクタデカニル基等）等の分岐鎖状アルキル基、又はシクロアルキル基を有することが好ましい。このような長鎖・高分子量かつ脂肪族炭化水素の性格の強い成分を用いること（更に好ましくは系全体の脂肪族炭化水素的性質を高めること）で、仮固定用組成物に求められる低揮発性、耐薬品性及び耐熱性を向上できる。

[0034] (A) 成分としては、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、2-デシル-1-テトラデカニル（メタ）アクリレート、2-ドデシル-1-ヘキサデカニル（メタ）アクリレート、2-テトラデシル-1-オクタデカニル（メタ）アクリレートからなる群から選択される 1 種以上が好ましい。（A）成分としては、下記式 1 の（メタ）アクリレートが好ましい。

[0035] [化1]



式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、水素原子がより好ましい。R²はアルキル基であり、その炭素数は 18～32 が好ましい。これらの（メタ）アクリレートは一種以上を使用できる。

[0036] R²が炭素数 18～32 のアルキル基である単官能アルキル（メタ）アクリレートとしては、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、エイコデシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、2-デシル-1-テトラデカニル（メタ）アクリレート、2-テトラデシル-1-オクタデカニル（メタ）アクリレート等といった、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましい。

[0037] 本実施形態の仮固定用組成物において、(A)成分には、ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する(メタ)アクリレートが含まれる。

[0038] ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する(メタ)アクリレートは、単官能(メタ)アクリレート、2官能(メタ)アクリレート、若しくは3官能以上の多官能(メタ)アクリレート、又はそれらの混合物であってもよい。また、好ましくは(A)成分は、多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートの組み合わせ、多官能(メタ)アクリレートと重合性ポリマーの組み合わせ、又は多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートと重合性ポリマーの組み合わせを含んでよい。

[0039] ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する(メタ)アクリレートにおいて、1分子当たりの芳香環の数は特に限定されず、1つ、2つ、3つ、4つ、若しくはそれ以上、又はこれらの数の芳香環を有する(メタ)アクリレートの混合物であってもよい。また、ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する(メタ)アクリレートにおいて、ヘテロ原子に結合していない芳香環が存在していてもよい。

[0040] ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する(メタ)アクリレートは、後述のように、本発明の仮固定用組成物1g中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量の一部又は全部を構成する。

[0041] ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する(メタ)アクリレートとして、2官能(メタ)アクリレートの例には、2官能(メタ)アクリレートの例としては、(A)成分において、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシ $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ)フェニル]フルオレンジ(メタ)アクリレート、 $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、1, 3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシ $C_1\sim C_{20}$ アルキル)ベンゼン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン(エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートを包含)、又はそれらの構造異性体からなる群から選択される1種以上が挙げられる。好ましくは、縮合環骨格、例えばフルオレン、インデン、インデセン、アントラセン、アズレン、トリフェニレ

ンの骨格を有するジ（メタ）アクリレートが含まれていてよい。

[0042] ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する（メタ）アクリレートとして、単官能（メタ）アクリレートの例には、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（ノニルフェノールEO変性（メタ）アクリレートを包含）、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、又はそれらの構造異性体からなる群から選択される1種以上が挙げられる。好ましくは、縮合環骨格、例えばフルオレン、インデン、インデセン、アントラセン、アズレン、トリフェニレンの骨格を有する（メタ）アクリレートが含まれていてよい。

[0043] 好ましい実施形態では、（A）成分における、ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する（メタ）アクリレートの合計は、（A）成分全体の質量に対して、5～100質量%の範囲であってよい。具体的には、（A）成分における、ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する（メタ）アクリレートの合計は、（A）成分全体の質量に対して、好ましくは、5質量%以上であり、10質量%以上であり、15質量%以上であり、20質量%以上であり、25質量%以上であり、30質量%以上であり、40質量%以上であり、50質量%以上であり、60質量%以上であってもよい。また、（A）成分におけるヘテロ原子に結合した芳香環を含有する（メタ）アクリレートの合計は、好ましくは、100質量%以下であり、90質量%以下であり、85質量%以下であり、80質量%以下であり、75質量%以下であり、70質量%以下であってもよい。

[0044] （A）成分の含有量は、仮固定用組成物の総量に対して、好ましくは、60～100質量%であり、70～98質量%であり、80～96質量%であり、85～94質量%である。

[0045] 好ましい実施形態においては、本実施形態の仮固定用組成物が含む非重合性成分の量が0質量%以上10質量%未満、若しくは0質量%以上5質量%未満であってもよい。非重合性成分の量は10質量%以下、若しくは5質量%以下であってもよい。より好ましくは、本実施形態の仮固定用組成物は（

B) 成分を除き、非重合性成分を含まなくてもよい。

[0046] (2. (B) 成分)

本実施形態の仮固定用組成物が含む (B) 成分である重合開始剤、好ましくは光ラジカル重合開始剤とは、光照射を受けて (A) 成分の重合を開始できる物質である。光ラジカル重合開始剤は例えば、紫外線或いは可視光線 (例えば波長 350 ~ 700 nm、好ましくは 365 ~ 500 nm、より好ましくは 385 ~ 450 nm) の照射により分子が切断され、2 つ以上のラジカルに分裂する化合物をいう。光ラジカル重合開始剤の例としては、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス (η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3- (1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) -ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2- (4-メチルベンジル) -1- (4-モルフォリン-4-イルフェニル) -ブタン-1-オン、1- [4- (フェニルチオ) フェニル] -1, 2-オクタジオン 2-オ-ベンゾイルオキシム、及び 1- [9-エチル-6- (2-メチルベンゾイル) -9H-カルバゾール-3-イル] エタノン 1- (O-アセチルオキシム) が挙げられる。(B) 成分は、これらのうち一種以上又は二種以上の組み合わせを含んでもよい。

[0047] 本発明の好ましい実施形態では、仮固定用組成物が含む (B) 成分はアシルフォスフィンオキシド系化合物を含んでもよい。好ましいアシルフォスフィンオキシド系化合物としては、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルフォスフィンオキシド、及び 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが挙げられる。光ラジカル重合開始剤としては、高感度であること、光褪色性を有することから深部硬化性に優れることに加え、ラジカルを発生させるための吸収波長領域が比較的長波長領域にまで広がっていることが好ましい。上述した好ましい化合物では、

吸収波長領域は波長約440nmまでの範囲であり、後述するUVレーザー剥離工程で用いるUV吸収剤の吸収波長領域との差が大きい。つまり、UV吸収剤によるUV硬化阻害の度合いが小さく、より長波長の光でラジカル重合を開始できる。そのため、UV吸収剤の共存下であっても比較的高速度で効率良くラジカル重合を開始し、硬化できるという効果が得られる。

[0048] 好ましい実施形態においては、光ラジカル重合開始剤を吸光度から選定できる。具体的には、300～500nmの波長領域に極大吸収をもたない溶媒（例えば、アセトニトリルやトルエンなど）に0.1質量%の濃度で溶解させた際に、365nmの波長において吸光度が0.5以上であること、385nmの波長において吸光度が0.5以上であること、及び405nmの波長において吸光度が0.5以上であることのいずれかひとつ以上の条件を満たすような化合物の1種以上から、光ラジカル重合開始剤を選択できる。そのような条件を満たす化合物としては例えば、溶媒としてのアセトニトリルに対して0.1質量%の濃度で溶解させた際において、365nmの波長において吸光度が0.5以上である1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン 1-(O-アセチルオキシム)、365nmと385nmの波長において吸光度が0.5以上である1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン 2-O-ベンゾイルオキシム、365nmと385nmと405nmの波長において吸光度が0.5以上であるビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド及び2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドが挙げられる。

[0049] また、光ラジカル重合開始剤による硬化性とUVレーザー剥離を両立する観点からは、400～500nmの範囲に吸収波長領域を有するビス(η 5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムも、光ラジカル重合開始剤として使用できる。

[0050] (B) 光ラジカル重合開始剤としては、反応速度、硬化後の耐熱性、低ア

ウトガス性、後述するUVレーザー剥離に用いるUVレーザーの波長とも該UVレーザー剥離に用いるUV吸収剤の吸収波長領域とも異なる領域での吸収特性を有する点で、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、又は α -アミノアルキルフェノン系化合物から選択される1種以上が好ましい。また、後述する構造を有する仮固定用組成物の内の、UVレーザー剥離工程に対応するための層ではない、加工対象基材の支持部材との接合から加熱工程までの破損防止の仮固定用途のための樹脂組成物用光ラジカル重合開始剤としては、上記以外に、オキシムエステル系化合物を選択することもできる。

[0051] アシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの中では、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイドが特に好ましい。

[0052] チタノセン系化合物としては、ビス(η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムが挙げられる。

[0053] α -アミノアルキルフェノン系化合物としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリノ-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン等が挙げられる。

[0054] オキシムエステル系化合物としては、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン2-オ-ベンゾイルオキシム、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1-(O-アセチルオキシム)等が挙げられる。これらの中では、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1-(O-アセチルオキシム)が好ましい。

[0055] 本発明の好ましい実施形態では、仮固定用組成物における(B)成分が、

ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド及び１－〔９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕エタノン１－（Ｏ－アセチルオキシム）から選択される１種以上である。

[0056] （Ｂ）光ラジカル重合開始剤の使用量は、反応速度及び硬化後の耐熱性、低アウトガス性の点で、（Ａ）成分の合計１００質量部に対して、０．０１～５質量部が好ましく、０．０１～３質量部がより好ましく、０．１～２質量部がさらにより好ましく、０．１～１質量部がさらにより好ましい。（Ｂ）成分が０．０１質量部以上であると十分な硬化性が得られ、５質量部以下だと低アウトガス性及び耐熱性が損なわれにくい効果が得られる。

[0057] （３．（Ｃ）成分）

本実施形態の仮固定用組成物が含む（Ｃ）成分である重合性官能基を有する紫外線吸収剤（ＵＶ吸収剤）は、紫外線又は可視光線のレーザーの照射により分子が切断されて分解・気化し、該分解・気化が支持部材と仮固定用組成物の硬化物（以下、仮固定剤ともいう）の界面で発生することにより、ＵＶレーザー剥離工程直前まで維持されていた仮固定用組成物の硬化物・支持部材間の接着性を喪失させる化合物を指す。（Ｃ）成分は、ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格（好ましくはヒンダードフェノール骨格）からなる群から選択される１種以上を有する化合物である。これらの骨格を有するのは、ＵＶ吸収波長領域のＵＶレーザー光波長との重なり度合い、同波長でのＵＶ吸収特性、低アウトガス性、耐熱性を得るためである。（Ｃ）成分が有する重合性官能基は、（メタ）アクリロイル基であることが好ましい。本発明の効果を良好に得るために、（Ｃ）成分は、波長が３５０ｎｍ～３８５ｎｍである光に対して吸収ピークを有することが好ましい。

[0058] （Ｃ）成分の例としては、２－〔２－ヒドロキシ－５－〔２－（（メタ）アクリロイルオキシ）エチル〕フェニル〕－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２

ー [1ー (2ーヒドロキシー3, 5ージ-tert-ペンチルフェニル) エチル]ー4, 6ージ-tert-ペンチルフェニル (メタ) アクリレート、2ー (2ー (メタ) アクリロイルオキシ, 5ーメチル) フェニルー2 Hーベンゾトリアゾール、1, 1ービスー [2ー (メタ) アクリロイルオキシ, 3ー (2 Hーベンゾトリアゾールー2ーイル), 5ーターシャリーオクチル] メタン、2, 2'ージヒドロキシー4, 4'ージ (メタ) アクリロイルオキシベンゾフェノンからなる群の1種以上が、樹脂成分との相溶性、UV吸収特性、低アウトガス性、耐熱性の点から特に好ましい。

[0059] (C) 成分の量は、(A) 成分の合計100質量部に対して0.005～15質量部が好ましく、0.01～12質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましく、0.5～7質量部がさらにより好ましい。0.01質量部以上だと十分なUVレーザー剥離速度が得られ、15質量部以下だと低アウトガス性及び耐熱性が損なわれにくい効果が得られる。

[0060] (4. 仮固定用組成物)

本発明の仮固定用組成物は、1 g中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が0.50 mmol以上3 mmol以下である。

[0061] 芳香環の吸収ピークは200 nm程度に吸収をもつことが一般的であるが、芳香環に隣接する元素がP、S、Oなどのヘテロ元素の場合、共役長が伸び、355 nmにも吸収端が伸びる。これによりレーザー光のエネルギーを吸収しやすく、分解しやすいと推定される。ただし、本発明はいかなる理論にも拘束されない。

[0062] 以上の観点から、レーザー光のエネルギーの吸収を高めるため、仮固定用組成物1 g中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が0.50 mmol以上であるとする。仮固定用組成物1 g中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量は、0.55 mmol以上であることが好ましく、0.6 mmol以上であることがより好ましく、0.60 mmol以上であることがより好ましく、0.65 mmol以上であることがさらにより好ましく、0.7 mmol以上であることがさらにより好ましく、0.70 mmol

l 以上であることがさらにより好ましい。

[0063] ただし、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が高すぎると、加熱処理した際に支持部材とウエハの線膨張係数差による歪みに追従できずに破損してしまう可能性がある。この観点から、仮固定用組成物 1 g 中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が 3 mmol 以下であるとする。仮固定用組成物 1 g 中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量は、3.0 mmol 以下であることが好ましく、2.8 mmol 以下であることが好ましく、2.5 mmol 以下であることがより好ましく、2 mmol 以下であることがさらに好ましく、2.0 mmol 以下であることがさらに好ましく、1.9 mmol 以下であることがさらにより好ましく、1.8 mmol 以下であることがさらにより好ましく、1.7 mmol 以下であることがさらにより好ましく、1.6 mmol 以下であることがさらにより好ましい。

[0064] なお、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量は、必ずしも (A) 成分に由来する必要はなく、(B) 成分又は (C) 成分にも由来することがあり得る。

[0065] 仮固定用組成物 1 g 中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が 0.50 mmol 以上 3 mmol 以下であれば、低いレーザー出力であっても接着剤層を分解させることができるため、発熱を抑えた状態で剥離が可能となる。また、接着剤層の分解が促進されるたえ、剥離後に残余の接着剤層を洗浄する場合、洗浄もしやすいという利点が期待できる。

[0066] (5. 仮固定用接着剤)

本発明の仮固定用組成物は、仮固定用接着剤、特に薄型ウエハなどの、電子デバイス製造用仮固定用接着剤として使用できる。仮固定用接着剤は、好ましくは本発明の仮固定用組成物のみからなる。

[0067] (6. 薄型ウエハの製造方法)

本発明は別の実施形態において、本発明の仮固定用接着剤を用いた薄型ウエハの製造方法も提供される。当該方法は、前記仮固定用接着剤を介して、薄型ウエハの基材と、光学的に透明な支持部材を貼り合わせる工程と、前記支持部材側から、前記仮固定用接着剤を光硬化させて接着剤層を形成し、前

記基材と前記支持部材を接着する工程と、前記基材を加工して薄型ウエハを形成する工程と、前記支持部材側から、波長が $350\text{ nm} \sim 385\text{ nm}$ である光を照射して、前記接着剤層を分解させて、前記薄型ウエハを前記支持部材から剥離する工程を含む。

[0068] 薄型ウエハの基材と、光学的に透明な支持部材を貼り合わせる方法は特に限定されないが、典型的には光学的に透明な支持部材に仮固定用接着剤を塗布してから、当該仮固定用接着剤が塗布された面に、基材を貼り合わせるにより行う。

[0069] 仮固定用接着剤の塗布方法としては、スピコート、スクリーン印刷、各種コーター等の公知の塗布方法を用いることができる。本実施形態の仮固定用組成物の粘度は、 23°C （大気圧下）において、塗布性や作業性の点で、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましく、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上がより好ましい。本実施形態の仮固定用組成物の粘度は、 23°C （大気圧下）において、塗布性や作業性の点で、 $15000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましく、 $5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がさらにより好ましい。 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上だと塗布性、特にスピコートによる塗布性に優れる。 $15000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下だと作業性に優れる。粘度の測定は、公知の粘度計により行うことができる。

[0070] スピコートとは、例えば、支持部材に液状組成物を滴下し、支持部材を所定の回転数で回転させることにより、組成物を支持部材表面に塗布する方法である。スピコートにより、高品質な塗膜を効率良く生産できる。

[0071] 加工対象基材と支持部材を接着する際は、光を照射して硬化させる。光の波長は（B）光ラジカル重合開始剤の種類に応じて適宜選択でき、例えば $350\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ が典型的である。特に、可視光線若しくは紫外線（波長又は中心波長 $365 \sim 405\text{ nm}$ ）においてエネルギー量が $1 \sim 20000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ になるように照射することが好ましい。エネルギー量が $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上だと十分な接着性が得られ、 $20000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下だと生産性が優れ、光ラジカル重合開始剤からの分解生成物が発生しにくく、アウト

ガスの発生が抑制される。生産性、接着性、低アウトガス性、易剥離性の点で、 $1000 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましい。なお、ここでの光の波長は、後述の接着剤層を分解させる際のレーザー光波長と異なる範囲を選択することが好ましい。

[0072] 加工対象基材と支持部材は、特に制限はないものの、少なくとも一方の基材は光を透過する透明基材が好ましい。透明基材としては、水晶、ガラス、石英、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム等の無機基材、プラスチック等の有機基材等が挙げられる。これらの中では、汎用性があり、大きい効果が得られる点で、無機基材が好ましい。無機基材の中では、ガラス、及び石英から選択される1種以上が好ましい。

[0073] 加工対象基材と支持部材を接着した後、基材を加工して薄型ウエハを形成する。加工の内容としては、典型的には、研削・研磨による薄化加工、及び高温処理などがある。

[0074] 薄型ウエハを形成した後、支持部材側から、波長が $350 \text{ nm} \sim 385 \text{ nm}$ である光を照射して、接着剤層を分解させる。例えば、波長が $350 \text{ nm} \sim 385 \text{ nm}$ であるUVレーザーを全面に走査するように照射することにより接着剤層を分解させることが可能である。前述のように、ヘテロ原子に結合した芳香環は、波長 355 nm 近辺のレーザー光のエネルギーを吸収しやすいため、レーザー光の波長を $350 \text{ nm} \sim 385 \text{ nm}$ の範囲内とすることで、エネルギー吸収の向上効果がより顕著になる。

実施例

[0075] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0076] 特記しない限り、 23°C 、湿度 50% で実験した。下記表に示す組成（単位は質量部）の仮固定用組成物を調製し、評価した。各成分としては、以下の化合物を選択した。

[0077] （組成）

（A）成分として、以下を用いた。

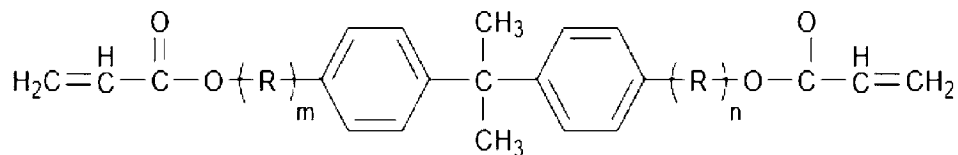
A P B - 0 0 1 (多官能アクリレートポリマー、根上工業社製「A P B - 0 0 1」、重量平均分子量 7 2, 0 0 0、官能基当量 1 4 0 0)

A - B P E F - 2 : 9, 9 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] フルオレンジアクリレート (新中村化学工業社製「NK エステル A - B P E F - 2」)

A B E - 3 0 0 : エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート (新中村化学工業社製「NK エステル A B E - 3 0 0」、下記構造式において $R = -C H_2 C H_2 O -$ 、 $m + n \div 3$)

A - B P E - 2 : エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート (新中村化学工業社製「NK エステル A - B P E - 2」、下記構造式において $R = -C H_2 C H_2 O -$ 、 $m = n = 1$)

[化2]



H B P E - 4 : E O 変性水添ビスフェノール A ジアクリレート (第一工業製薬社製「H B P E - 4」、 $m + n \div 4$)

A - D O D - N : 1, 1 0 - デカンジオールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製「A - D O D - N」)

H X - 2 2 0 : カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート (日本化薬社製「カヤラッド H X - 2 2 0」、 $m + n \div 2$)

H X - 6 2 0 : カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート (日本化薬社製「カヤラッド H X - 6 2 0」、 $m + n \div 4$)

A - T M P T : トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学工業株式会社製「A - T M P T」)

R C 1 1 0 C (両末端アクリレートポリマー、株式会社カネカ製「X M A

P R C 1 1 0 C」、重量平均分子量 12,000、官能基当量 6,000)

M-113: ノニルフェノール EO 変性アクリレート (東亜合成社製「アロニックス M-113」、 $n \div 4$)

I S T A: イソステアリルアクリレート (大阪有機化学工業社製「I S T A」)

[0078] (B) 成分として、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド(BASF社製「Irgacure 819」)を用いた。

[0079] (C) 成分として以下を用いた。

R U V A-93: 2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学社製「R U V A-93」)

P-66: 2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアクリロイルオキシベンゾフェノン(大和化成社製「DAINSORB P-66」)

[0080] (液状サンプル作製)

表1-1及び表1-2に示されるとおり、各比較例及び実施例について、材料を60℃で加温混合することで均一な液状組成物として仮固定用組成物を得た。また、表1-1及び表1-2には、各成分についてヘテロ原子に結合した芳香環の有無が示されており、各例における各成分の量から計算されるヘテロ原子に結合した芳香環の当量はかっこ内に示されている。なお、計算式は以下の通りとなる。

ヘテロ原子に結合した芳香環の当量(mmol) = (当該化合物の配合部数 / 当該化合物の分子量(g/mol)) × (当該化合物1分子中に含まれるヘテロ原子に結合した芳香環の数) × 1000

[0081] (接合サンプル作製)

作製した液状組成物にて、4インチのシリコンウエハ(直径10cm×厚さ0.47mm)と4インチのガラス支持部材(直径10cm×厚さ0.7

mm) を貼り合わせた。貼り合わせに際し、液状組成物の厚みは $50\text{ }\mu\text{m}$ となるように調整した。貼り合わせ後、波長 365 nm のブラックライトにより照度 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、照射時間 50 秒、積算光量 $5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件にて硬化させ、 180°C に熱したホットプレートの上に載せ、 30 分間加熱処理を行い、接着性評価用試験片を作製した。液状組成物は貼り合わせ面の全面に塗布した。

[0082] (レーザー剥離性の評価)

得られた 4 インチ試験片のガラス支持部材側から該試験片全面を走査するように、同試験片を中心に固定した直径 110 mm の真円の面積に、波長 355 nm の UV レーザーを照射した。

[0083] レーザー照射後の試験片の円周部にカミソリ刃を当て、円周部からのはみだし部を除去した。この試験片に対して、シリコンウエハを下にして、ポラスチャックタイプの吸着テーブルに載せて固定した状態で試験片のガラス支持部材に上から直径 30 mm の吸盤を 3 個貼り付け、その吸盤に荷重測定モジュールを取り付けて、上方へ垂直に引き上げる方法でガラス支持部材の剥離にかかる荷重を測定した。剥離性を評価するパラメータとして、荷重 10 N までにガラス剥離が可能となるために必要なレーザー出力 (W) を測定し、表 1-1 及び表 1-2 に示した。当該数値が小さければ小さいほど、剥離がしやすいことを意味する。

[0084]

[表1-1]

		ヘテロ原子に結合した芳香環の有無	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
(A)	APB-001	なし	15	-	-	-	15	-	-
	A-BPEF-2	あり	10(36.59mmol)	10(36.59mmol)	2.5 (8.15mmol)	-	10(36.59mmol)	10(36.59mmol)	15(54.89mmol)
	ABE-300	あり			25 (106.71mmol)	25(106.71mmol)			
	A-BPE-2	あり		15(70.67mmol)	2.5 (11.78mmol)	-		15(70.67mmol)	20(94.23mmol)
	HBPE-4	なし	25		-	15	25		
	A-DOD-N	なし	10		-	5	10		
	HX-220	なし	-	7.5	-	5	-	7.5	5
	HX-620	なし	-		-	5	-		
	A-TMPT	なし		7.5	5	-		7.5	5
	RC110C	なし		30	35	30		30	25
(B)	M-113	あり	10(18.50mmol)	10(18.50mmol)	10(18.50mmol)	-	10(18.50mmol)	10(18.50mmol)	10(18.50mmol)
	ISTA	なし	30	20	20	15	30	20	20
(C)	Irgacure 819	あり	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.5 (3.59mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)
	RUVA-93	あり	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)
	P-66	あり	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	5.5 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)
仮固定用組成物1g当たりのヘテロ原子に結合した芳香環当量(mmol)			0.85	1.6	1.79	1.43	0.87	1.6	1.88
評価結果			5.5	5	5.5	5.5	5.5	5	4.5
レーザー剥離性(μ)									

使用量の単位は質量部。

[0085] [表1-2]

		ヘテロ原子に結合した芳香環の有無	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2
(A)	APB-001	なし	-	-	-	-	15		
	A-BPEF-2	あり	20(73.18mmol)	25(91.48mmol)	30(109.78mmol)	10(38.59mmol)	5(18.30mmol)		50(183.0mmol)
	ABE-300	あり							
	A-BPE-2	あり	20(94.23mmol)	25(117.79mmol)	30(141.35mmol)	15(70.87mmol)			50(235.6mmol)
	HBPE-4	なし					25		
	A-DOD-N	なし					20		
	HX-220	なし	5	5	5	7.5		20	
	HX-620	なし							
	A-TMPT	なし	5	5	5	7.5		20	
	RC110C	なし	20	15	10	30		30	
(B)	M-113	あり	10(18.60mmol)	10(18.50mmol)	10(18.50mmol)	10(18.50mmol)	5(9.25mmol)		
	ISTA	なし	20	15	10	20	30		
	Irgacure 819	あり	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)	1.0 (2.39mmol)
(C)	RUVA-93	あり	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)	3.5 (21.65mmol)
	P-66	あり	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)	6 (27.12mmol)
	仮固定用組成物1g当たりのヘテロ原子に結合した芳香環当量 (mmol)		2.15	2.52	2.9	1.6	0.71	0.46	4.25
評価結果			4.5	4	4.5	5	5.5	6	×
		レーザー剥離性(W)							

使用量の単位は質量部。

×は仮固定剤が割れたことを示す。

[0086] 表 1－1 及び表 1－2 の結果から、本発明の仮固定用組成物は、剥離が必要となるレーザー出力が低く、剥離性が高いことが分かった。これにより、発熱を抑えた状態での剥離が可能となる。

[0087] 一方、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量本発明の範囲の下限を下回る比較例 1 については、剥離が必要となるレーザー出力が高く、剥離性が劣ることがわかる。比較例 2 では、試験片を加熱処理した際に仮固定剤が割れてしまい、評価できなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 仮固定用組成物であって、以下の（A）～（C）を含有し、
（A）ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する（メタ）アクリレートを含む、重合性成分
（B）光ラジカル重合開始剤
（C）重合性官能基を有する紫外線吸収剤
前記仮固定用組成物 1 g 中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が 0.50 mmol 以上 3 mmol 以下である、仮固定用組成物。
- [請求項2] 前記（A）成分が、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシ $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ)フェニル]フルオレンジ(メタ)アクリレート、 $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシ $C_1\sim C_{20}$ アルキル)ベンゼン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、又はそれらの構造異性体からなる群から選択される1種以上を含む、請求項1に記載の仮固定用組成物。
- [請求項3] 前記（A）成分が、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、又はそれらの構造異性体からなる群から選択される1種以上を含む、請求項1に記載の仮固定用組成物。
- [請求項4] 前記（B）成分が、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、及び1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン1-(O-アセチルオキシム)から選択される1種以上である、請求項1又は2に記載の仮固定用組成物。
- [請求項5] 前記（C）成分が、ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格からなる群から選択される1種以上を有し、かつ重合性官能基を有する、請求項1又

は2に記載の仮固定用組成物。

[請求項6] 前記(A)成分の合計100質量部に対して、前記(B)成分を0.01～5質量部含有し、前記(C)成分を0.005～15質量部含有する、請求項1又は2に記載の仮固定用組成物。

[請求項7] 請求項1又は2に記載の仮固定用組成物を含む仮固定用接着剤。

[請求項8] 請求項7に記載の仮固定用接着剤を用いた薄型ウエハの製造方法であって、

前記仮固定用接着剤を介して、薄型ウエハの基材と、光学的に透明な支持部材を貼り合わせる工程と、

前記支持部材側から、前記仮固定用接着剤を光硬化させて接着剤層を形成し、前記基材と前記支持部材を接着する工程と、

前記基材を加工して薄型ウエハを形成する工程と、

前記支持部材側から、波長が350nm～385nmである光を照射して、前記接着剤層を分解させて、前記薄型ウエハを前記支持部材から剥離する工程

を含む方法。

[請求項9] 組成物であって、以下の(A)～(C)を含有し、

(A) ヘテロ原子に結合した芳香環を含有する(メタ)アクリレートを含む、重合性成分

(B) 重合開始剤

(C) 重合性官能基を有する紫外線吸収剤

前記組成物1g中に含まれる、ヘテロ原子に結合した芳香環の当量が0.50mmol以上3mmol以下である、組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J 4/02</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/10</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/26</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/02</i> (2006.01)i FI: C09J4/02; C08F220/26; H01L21/02 B; H01L21/02 C; C08F220/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J1/00-201/10; C08F220/10; C08F220/26; H01L21/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/230874 A1 (DENKA CO., LTD.) 03 November 2022 (2022-11-03) claims 1-2, paragraphs [0064], [0083]-[0093], [0151], [0166], table 1a, examples	1-9
A	JP 2023-8789 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 19 January 2023 (2023-01-19) claim 1, paragraph [0258], table 1, example 1	1-9
A	KR 10-2015-0024708 A (SNU R&DB FOUNDATION) 09 March 2015 (2015-03-09) claims 1-2, 15, paragraphs [0001], [0117]-[0122], [0136], example 1	1-9
A	JP 6-177094 A (MITSUI TOATSU CHEM., INC.) 24 June 1994 (1994-06-24) claim 1, paragraph [0033], example 1	1-9
P, X	WO 2023/181635 A1 (DENKA CO., LTD.) 28 September 2023 (2023-09-28) claims 1-10, paragraphs [0078]-[0086], table 1, examples a1-a7	1-9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 March 2024		Date of mailing of the international search report 19 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/001583

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2022/230874	A1	03 November 2022	CN	117242146	A
				KR	10-2023-0156137	A
				TW	202248231	A

JP	2023-8789	A	19 January 2023	CN	115141552	A
				KR	10-2022-0136129	A
				TW	202302788	A

KR	10-2015-0024708	A	09 March 2015	(Family: none)		

JP	6-177094	A	24 June 1994	(Family: none)		

WO	2023/181635	A1	28 September 2023	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09J 4/02(2006.01)i; C08F 220/10(2006.01)i; C08F 220/26(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i

FI: C09J4/02; C08F220/26; H01L21/02 B; H01L21/02 C; C08F220/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C09J1/00-201/10; C08F220/10; C08F220/26; H01L21/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年

日本国公開実用新案公報1971-2024年

日本国実用新案登録公報1996-2024年

日本国登録実用新案公報1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2022/230874 A1（デンカ株式会社）03.11.2022（2022-11-03） 請求項1-2、[0064][0083]-[0093][0151][0166]、表1a、実施例	1-9
A	JP 2023-8789 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）19.01.2023（2023-01-19） 請求項1、[0258]、表1、実施例1	1-9
A	KR 10-2015-0024708 A（SNU R&DB FOUNDATION）09.03.2015（2015-03-09） 請求項1-2、15、[0001][0117]-[0122][0136]、実施例1	1-9
A	JP 6-177094 A（三井東圧化学株式会社）24.06.1994（1994-06-24） 請求項1、[0033]、実施例1	1-9
P, X	WO 2023/181635 A1（デンカ株式会社）28.09.2023（2023-09-28） 請求項1-10、[0078]-[0086]、表1、実施例a1-a7、	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日07.03.2024

国際調査報告の発送日19.03.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

澤村 茂実 4Z 9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/001583

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/230874	A1	03.11.2022	CN	117242146	A	
				KR	10-2023-0156137	A	
				TW	202248231	A	

JP	2023-8789	A	19.01.2023	CN	115141552	A	
				KR	10-2022-0136129	A	
				TW	202302788	A	

KR	10-2015-0024708	A	09.03.2015	(ファミリーなし)			

JP	6-177094	A	24.06.1994	(ファミリーなし)			

WO	2023/181635	A1	28.09.2023	(ファミリーなし)			
