(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/161221 A1

(51) 国際特許分類:
*C09J 4/02* (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
*B28D 7/04* (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063196

(22) 国際出願日: 2012 年 5 月 23 日(23.05.2012)

(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 2011-115916 2011 年 5 月 24 日(24.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [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; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 剛介 (NAKAJIMA, Gosuke) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村１１３５番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 金井 朋之(KANAI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村１１３５番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 栗村 啓之(KURIMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村１１３５番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 比舎 佑基(HISHA, Yuki) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村１１３５番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 依田 公彦(YODA, Kimihiko) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村１１３５番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 大島 和宏(OSHIMA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村１１３５番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 渡辺 淳(WATANABE, Jun) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目５番１号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋３丁目１３番１１号油脂工業会館 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/161221 A1

(54) **Title**: ADHESIVE AGENT COMPOSITION FOR TEMPORARY FIXING PURPOSES

(54) 発明の名称 : 仮固定用接着剤組成物

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide an adhesive agent composition for temporary fixing purposes, which can be detached easily when being brought into contact with hot water. Specifically, the present invention provides: an adhesive agent composition for temporary fixing purposes, which comprises (1) a monomer and/or an oligomer each having a (meth)acryloyl group, (2) a polymerization initiator, (3) a β-diketone chelate and/or a β-ketoester, (4) an elastomer component and (5) thermally expandable organic particles, and which can be used suitably for the adhesion of a silicon material, the adhesion of a resin, and the adhesion of a glass; and a method for temporarily fixing a member, which is characterized by adhering and temporarily fixing the member using, for example, the adhesive agent composition for temporary fixing purposes, curing the adhesive agent composition for temporary fixing purposes, processing the temporarily fixed member, and immersing the processed member in water, thereby removing a cured product of the adhesive agent composition for temporary fixing purposes.

(57) 要約: 本発明は、温水と接触した場合に、剥離しやすい仮固定用接着剤組成物の提供を目的とし、具体的には（１）（メタ）アクリロイル基を有するモノマー及び／又はオリゴマー、（２）重合開始剤、（３）β－ジケトンキレート及び／又はβ－ケトエステル、（４）エラストマー成分及び（５）有機系熱膨張性粒子を含有してなる仮固定用接着剤組成物を提供し、用途は、シリコン接着用、樹脂接着用及びガラス接着用に好適であり、例えば該仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を接着仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を加工し、加工された部材を水に浸漬することにより、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外すことを特徴とする部材の仮固定方法を提供する。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 仮固定用接着剤組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、いろいろな部材を加工するに際しての部材の仮固定方法であり、又それに好適な組成物と接着剤に関するものである。本発明は、例えば、シリコンインゴットからシリコンウエハを加工するに際して、当該部材を仮固定する方法と、当該用途に好適な仮固定用接着剤組成物に関する。

## 背景技術

[0002] シリコンウエハなどの半導体実装部品等の仮固定用接着剤としては、両面テープやホットメルト系接着剤、エポキシ系接着剤が使用されている。これらの接着剤にて接合又は積層した部材を、所定の形状に切削加工後、接着剤を除去し、加工部材を製造することが行われている。例えば、半導体実装部品に関しては、これらの部品を両面テープにて基材に固定した後、所望の部品に切削加工を行い、更に両面テープに紫外線を照射することにより部品からの剥離を行っている。ホットメルト系接着剤の場合には、部材を接合し、加熱により間隙に接着剤を浸透させた後、所望の部品に切削加工を行い、有機溶剤中で接着剤の剥離を行っている。エポキシ系接着剤の場合には、主剤と硬化剤を計量、混合して部材と接合後、所望の部品に切削加工を行い、有機溶剤中で接着剤の剥離を行っている。

[0003] しかし、両面テープは、厚み精度を出すのが困難であったり、接着強度が弱いために部品加工時に剥離できなかったりするといった問題があった。両面テープは、１００℃以上の熱をかけないと剥離できないといった問題があった。両面テープは、紫外線照射により剥離させる場合には、被着体の透過性が乏しいと剥離できないといった問題があった。

[0004] ホットメルト系接着剤は、接着時に１００℃以上の熱をかけなければ貼ることができず、使用できる部材に制約があった。ホットメルト系接着剤は、剥離時に有機溶剤を使用する必要があり、アルカリ溶剤やハロゲン系有機溶

剤の洗浄工程が煩雑であり、作業環境的にも問題となっていた。

[0005] エポキシ系接着剤は、主剤と硬化剤の計量と混合が不十分な場合、著しい接着性の低下を起こすことがあった。エポキシ系接着剤は、ホットメルト系接着剤と同様、剥離時に有機溶剤を使用する必要があった。エポキシ系接着剤は、アルカリ溶剤やハロゲン系有機溶剤の洗浄工程が煩雑であり、作業環境的にも問題となっていた。エポキシ系接着剤は、硬化速度が遅く、硬化までの間、十分な硬化時間を保持しておく必要があった。

[0006] これらの問題を解決するために、特許文献１～３では水溶性ビニルモノマー等の水溶性化合物を含有する仮固定用の光硬化型若しくは加熱硬化型接着剤が提案されていた。これらの接着剤組成物では、水中での剥離性は解決されるのに対し、部品固定時の接着強度が低く、切削加工時の部材の寸法精度に乏しい課題があった。光硬化型接着剤の場合、透過性のある被着体に用途が限定され、加熱硬化型接着剤の場合、耐熱性のある被着体に用途が限定されていた。

[0007] 一方、特許文献４では高接着強度でかつ水中での剥離性に優れ、フィルム状に剥離するため部材に糊残りがないといった、環境的にも作業性にも優れた二剤型接着剤が提案された。しかし、シリコンやサブストレートの表面が粗くなっていると剥離に時間がかかることがあり、さらなる剥離性向上が期待されていた。

[0008] また、特許文献５では熱硬化性接着剤成分に有機系熱膨張性粒子を加えることによって、初期せん断接着力が高い一方、加熱処理（熱水処理を含む。）により接着力が著しく低下して、容易に自己剥離可能な熱剥離型接着剤が提案された。しかしながら、有機系熱膨張性粒子の添加量が多いため、剥離後の接着剤はフィルム状にはならず、部材への糊残りが発生したり回収に手間がかかったりするという課題があった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特開平６－１１６５３４号公報

特許文献2：特開平１１－７１５５３号公報

特許文献3：特開２００１－２２６６４１号公報

特許文献4：特開２０１０－２４８３９５号公報

特許文献5：特開２００３－１７１６４８号公報

特許文献6：特開平７－１５３７２４号公報

特許文献7：特開平１１－６０４００号公報

## 発明の概要

[0010] 切削加工後の部材の寸法精度及び接着仮固定までの硬化速度を向上させるために、高接着強度であり、水中での剥離性に優れ、剥離しても部材に糊残りがないといった、環境的にも作業性にも優れた二剤型接着剤が望まれていた。

[0011] 即ち、本発明は、（１）（メタ）アクリロイル基を有するモノマー及び／又はオリゴマー、（２）重合開始剤、（３）βージケトンキレート及び／又はβーケトエステル、（４）エラストマー成分及び（５）有機系熱膨張性粒子を含有してなる仮固定用接着剤組成物である。

また、成分（１）が、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを含有してもよく、成分（３）が、バナジウムアセチルアセトネート、ナフテン酸銅及びオクチル酸コバルトからなる群のうちの１種又は２種以上からなっていてもよい。

さらに、成分（１）が、アルキル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル（メタ）アクリレート及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを含有してもよく、成分（１）が、アルキル（メタ）アクリレート、ビスフェノール骨格を有する（メタ）アクリル酸モノマー、芳香族基を有する（メタ）アクリレート及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを含有してもよい。

また、本発明の仮固定用接着剤組成物は、更に、パラフィン類を含有してもよく、更に、酸化防止剤を含有してもよく、更に、リン酸塩を含有していてもよい。

また、本発明の仮固定用接着剤組成物は、第一剤が成分（２）を含有してなり、第二剤が成分（３）を含有してなる該二剤型の仮固定用接着剤組成物としてもよい。

本発明の仮固定用接着剤組成物は、成分（５）の使用量が、成分（１）１００質量部に対して、１～１５０質量部であることが好ましい。

本発明の仮固定用接着剤組成物は、成分（５）の使用量が、成分（１）１００質量部に対して、１～２５質量部であることが好ましい。

本発明の仮固定用接着剤組成物は、その用途がシリコン接着用、樹脂接着用及びガラス接着用からなる群のうちの１種又は２種以上である該仮固定用接着剤組成物であってもよい。

また、本発明は、前記各仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を接着仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を加工し、加工された部材を水に浸漬することにより、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外すことを特徴とする部材の仮固定方法であり、水が温水であることが好ましい。

本発明の第２の部材の仮固定方法は、前記各仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を接着仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を加工し、加工された部材を加熱処理することにより、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外すことを特徴とするものである。

また、本発明は、前記各仮固定用接着剤組成物を用いて、シリコンインゴットを基材に接着仮固定した後、シリコンインゴットを切断してシリコンウエハを作製し、シリコンウエハを水に浸漬することにより、シリコンウエハを基材から取り外すことを特徴とするシリコンウエハの製造方法であり、水が温水であることが好ましい。

本発明の第２のシリコンウエハの製造方法は、前記各仮固定用接着剤組成物を用いて、シリコンインゴットを基材に接着仮固定した後、シリコンインゴットを切断してシリコンウエハを作製し、基材を加熱処理することにより、シリコンウエハを基材から取り外すことを特徴とするシリコンウエハの製

造方法である。

また、本発明は、前記各仮固定用接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接合体であり、前記被着体は例えばシリコン、樹脂及びガラスからなる群のうちの１種又は２種以上である。

[0012] 本発明は、例えば、以下の効果を有する。

本発明の仮固定用接着剤組成物は、二剤を混合することにより短時間で硬化する。このために、従来から広く用いられているエポキシ系接着剤に比べて、作業性及び作業時間短縮の面で著しく優れている。その硬化体は、加工時に用いる切削水などに影響されずに、高い接着強度を発現できるので、部材の加工時にずれを生じ難く、寸法精度面で優れた部材が容易に得られる。当該硬化体は水に接触することにより接着強度が低下し、部材間の接着力又は部材と治具との接着力が低下するので、容易に部材の回収ができる。

本発明の仮固定用接着剤組成物は、従来の接着剤の場合に比べ、高価で、発火性の強い、或いは人体に有毒なガスを発生させる有機溶剤を用いる必要がないという格段の効果が得られる。

また、本発明の仮固定用接着剤組成物は、硬化体が９０℃以下の温水と接触して膨潤し、フィルム状に部材から回収できるので、作業性に優れるという効果が得られる。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、（１）（メタ）アクリロイル基を有するモノマー及び／又はオリゴマー、（２）重合開始剤、（３）βージケトンキレート及び／又はβーケトエステル、（４）エラストマー成分及び（５）有機系熱膨張性粒子を含有してなる仮固定用接着剤組成物である。

以下に、本発明を詳細に説明する。

[0014] 本発明で使用する（１）（メタ）アクリロイル基を有するモノマー及び／又はオリゴマーとしては、以下のものが挙げられる。

[0015] （１－１）アルキル（メタ）アクリレート

アルキル（メタ）アクリレートとしては、一般式（Ａ）で示される（メタ

）アクリル系モノマー等が挙げられる。

[0016] 一般式（Ａ）

Ｚ－Ｏ－$R_1$

（式中、Ｚは（メタ）アクリロイル基を示し、$R_1$は炭素数１～２０のアルキル基を表す。）

[0017] $R_1$は、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、５～１６のアルキル基がより好ましく、６～１３個のアルキル基が最も好ましい。

[0018] このような（メタ）アクリル系モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート及びトリデシル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの１種又は２種以上が使用できる。これらの中では、安価で接着性が良好な点で、メチル（メタ）アクリレート及び／又は２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートが好ましい。剥離性が良好な点では、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート及び／又はラウリル（メタ）アクリレートが好ましく、ラウリル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0019] （１－２）ビスフェノール骨格を有する（メタ）アクリル酸モノマー

ビスフェノール骨格を有する（メタ）アクリル酸モノマーとしては、一般式（Ｂ）で示される（メタ）アクリル系モノマー等が挙げられる。

[0020] 一般式（Ｂ）

Ｚ－Ｏ－（$R_2O$）$_p$－$C_6H_4$－Ｃ（$R_3$）（$R_3$’）－$C_6H_4$－Ｏ－（$R_2O$）$_{p'}$－Ｚ

（式中、Ｚは（メタ）アクリロイル基を示し、$R_2$は－$C_2H_4$－、－$C_3H_6$－、－$CH_2CH(CH_3)$－、－$C_4H_8$－又は－$C_6H_{12}$－を示し、$R_3$、$R_3$’は水素又は炭素数１～４のアルキル基を示し、ｐ、ｐ’は０～８の整数を示す。）

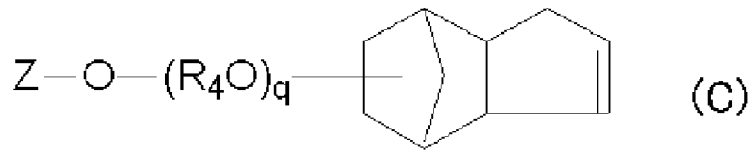
[0021] このような（メタ）アクリル系モノマーとしては、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アク

リロキシエトキシフェニル）プロパン、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、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシテトラエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシプロポキシフェニル）プロパン等が挙げられ、これらの１種又は２種以上が使用できる。これらの中では、効果が大きい点で、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパンが好ましい。

[0022] （１－３）ジシクロペンテニルオキシアルキル（メタ）アクリレート

ジシクロペンテニルオキシアルキレン（メタ）アクリレートとしては、一般式（Ｃ）で示される（メタ）アクリル系モノマー等が挙げられる。

[0023] [化1]




[0024] （式中、Ｚは（メタ）アクリロイル基を示し、$R_4$は１～１２個の炭素を有するアルキレン基を表し、ｑは１～２０の整数を示す。）

[0025] このような（メタ）アクリル系モノマーとしては、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート及びジシクロペンテニルオキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの１種又は２種以上が使用できる。これらの中では、表面硬化性が良く、容易に入手できる点で、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。$R_4$は、樹脂強度が大きい点で、１～４個の炭素原子を有するアルキレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。ｑは、硬化物の樹脂強度が大きい点で、１～３が好ましく、１がより好ましい。

[0026] （１－４）芳香族基を有する（メタ）アクリレート

芳香族基を有する（メタ）アクリレートとしては、一般式（Ｄ）で示される（メタ）アクリル系モノマー等が挙げられる。

[0027] 一般式（Ｄ）

$Z-O-(R_5O)_r-R_6$

（式中、Ｚは（メタ）アクリロイル基を示し、$R_5$は$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-C_4H_8-$又は$-C_6H_{12}-$を示し、$R_6$はフェニル基又は炭素数１～３のアルキル基を有するフェニル基を示し、ｒは１～１０の整数を示す。）

[0028] このような（メタ）アクリル系モノマーとしては、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート及びフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの１種又は２種以上が使用できる。これらの中では、効果が大きい点で、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0029] （１－５）ヒドロキシルアルキル（メタ）アクリル系モノマー

ヒドロキシルアルキル（メタ）アクリル系モノマーとしては、一般式（Ｅ）で示される（メタ）アクリル系モノマー等が挙げられる。

[0030] 一般式（Ｅ）

$Z-O-(R_7O)_s-H$

（式中、Ｚは（メタ）アクリロイル基を示し、$R_7$は$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-C_4H_8-$又は$-C_6H_{12}-$を示し、ｓは１～１０の整数を示す。）

[0031] このような（メタ）アクリル系モノマーとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及びヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等といったヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの１種又は２種以上が使用できる。

これらの中では、安価で接着性が良好な点で、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び／又は２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0032] （１－６）多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル

多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルとしては、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、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、皮膚刺激性が低い点で、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0033] （１－７）（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマー

（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーとしては、１，２－ポリブタジエン末端ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、日本曹達社製、「ＴＥ－２０００」、「ＴＥＡ－１０００」）、その水素添加物（例えば、日本曹達社製、「ＴＥＡＩ－１０００」）、１，４－ポリブタジエン末端ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、大阪有機化学社製、「ＢＡＣ－４５」）、ポリイソプレン末端（メタ）アクリレート、ポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、日本合成社製、「ＵＶ－３０００Ｂ」）、ポリエーテル系ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡ型エポキシ（メタ）アクリレート（例えば、大阪有機化学社製、「ビスコート＃５４０」、昭和高分子社製、「ビスコートＶＲ－７７」）等が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーは、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するウレタンプレポリマーを含む。

[0034] （メタ）アクリル系モノマーの中では、効果が大きい点で、（１－５）ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを含有することが好ましい。（メタ）アクリル系モノマー中の、（１－５）ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーの含有割合は、（メタ）アクリル系モノマー１００質量部中、５～７０質量部が好ましく、１０～６０質量部がより好まし

い。

[0035] （メタ）アクリル系モノマーの中では、効果が大きい点で、以下（Ｘ）又は（Ｙ）の組み合わせが好ましく、（Ｙ）の組み合わせがより好ましい。

[0036] （Ｘ）（１－１）アルキル（メタ）アクリレート、（１－３）ジシクロペンテニルオキシアルキル（メタ）アクリレート及び（１－５）ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの組み合わせ。成分（１－１）、成分（１－３）及び成分（１－５）の含有割合は、成分（１－１）、成分（１－３）及び成分（１－５）の合計１００質量部中、質量比で、成分（１－１）：成分（１－３）：成分（１－５）＝４０～９０：５～３５：５～３５が好ましく、５０～８０：１０～２５：１０～２５がより好ましい。

[0037] （Ｙ）（１－１）アルキル（メタ）アクリレート、（１－２）ビスフェノール骨格を有する（メタ）アクリル酸モノマー、（１－４）芳香族基を有する（メタ）アクリレート及び（１－５）ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの組み合わせ。成分（１－１）、成分（１－２）、成分（１－４）及び成分（１－５）の含有割合は、成分（１－１）、成分（１－２）、成分（１－４）及び成分（１－５）の合計１００質量部中、質量比で、成分（１－１）：成分（１－２）：成分（１－４）：成分（１－５）＝５～４０：１～３０：１０～６０：１０～８０が好ましく、１０～３０：３～２０：２０～５０：２０～６０がより好ましい。

[0038] 本発明で使用する（２）重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド及びターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物が好ましく、これらの１種又は２種以上が使用できる。これらの中では、後述する成分（３）や成分（４）との反応性の点で、クメンハイドロパーオキサイドが好ましい。

[0039] 本発明で使用する成分（２）の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、０．５～１０質量部が好ましく、１～７質量部が好ましい。０．５質量

部以上だと硬化速度が速くなり、１０質量部以下だと貯蔵安定性に優れる。

[0040] 本発明で使用する（３）βージケトンキレート及び／又はβーケトエステルとしては、βージケトンキレート及び／又はβーケトエステルが挙げられる。βージケトンキレートとしては、バナジルアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート及び銅アセチルアセトネート等が挙げられる。βーケトエステルとしては、ナフテン酸バナジル、ステアリン酸バナジル、ナフテン酸銅若しくはオクチル酸コバルト等が挙げられ、これらの１種又は２種以上が使用できる。これらの中では、成分（２）との反応性の点で、還元性を有する金属塩が好ましく、バナジウムアセチルアセトネート、ナフテン酸銅及びオクチル酸コバルトからなる群のうちの１種又は２種以上がより好ましく、バナジルアセチルアセトネートが最も好ましい。

[0041] 成分（３）の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、０．０５～５質量部が好ましく、０．１～２質量部がより好ましい。０．０５質量部以上だと硬化速度が速くなり、接着性が高くなり、５質量部以下だと未反応の成分が残らず、接着性が向上する。

[0042] 本発明では剥離強度と衝撃強度を向上させるために、（４）エラストマー成分を使用する。

[0043] 本発明で使用する（４）エラストマー成分としては、アクリロニトリルーブタジエンーメタクリル酸共重合体、アクリロニトリルーブタジエンーメタクリレート共重合体、メチルメタクリレートーブタジエンースチレン共重合体、アクリロニトリルースチレンーブタジエン共重合体、並びにアクリロニトリルーブタジエンゴム、線状ポリウレタン、スチレンーブタジエンゴム、クロロプレンゴム及びブタジエンゴム等の各種合成ゴム、天然ゴム、スチレンーポリブタジエンースチレン系合成ゴムといったスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエチレンーＥＰＤＭ合成ゴムといったオレフィン系熱可塑性エラストマー、並びにカプロラクトン型、アジペート型及びＰＴＭＧ型といったウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリブチレンテレフタレートーポリテトラメチレングリコールマルチブロックポリマーといったポリエステル系

熱可塑性エラストマー、ナイロンーポリオールブロック共重合体といったポリアミド系熱可塑性エラストマー、１，２ーポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、並びに塩ビ系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。これらのエラストマー成分は相溶性が良ければ、１種又は２種以上を使用することができる。

[0044] これらの中では、（メタ）アクリル系モノマーに対する溶解性や接着性の点で、メチルメタクリレートーブタジエンースチレン共重合体及び／又はアクリロニトリルーブタジエンゴムが好ましく、その併用がより好ましい。アクリロニトリルーブタジエンゴムの場合、アクリロニトリル含量（ニトリル含量）は３６～４５質量％が好ましい。

[0045] 成分（４）の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、５～３５質量部が好ましく、１０～３０質量部がより好ましい。５質量部以上だと粘度及び接着性が向上し、３５質量部以下だと、粘度が高すぎず、作業上、不具合が生じない。

[0046] 本発明では剥離性を向上させるために、（５）有機系熱膨張性粒子を使用することが好ましい。

[0047] 有機系熱膨張性粒子としては、ポリマーからなる殻の中に有機溶剤が封入された熱膨張性のマイクロカプセルを使用することができる。すなわち加熱によって殻の内側にある有機溶剤が気化するとともに、殻のポリマーが軟化することで、体積が、例えば５～２５０倍に膨張する粒子である。有機溶剤としては、ブタンやイソブタン、ペンタン、石油エーテル、ヘキサン、オクタン、イソオクタン等が挙げられる。殻としては、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等からなる熱可塑性樹脂等が挙げられる。有機系熱膨張性粒子としては、有機溶剤を、殻で包み込んだ熱膨張性マイクロカプセルを使用できる。有機系熱膨張性粒子中の有機溶剤の含有率は、剥離性向上の点で、５～５０質量％が好ましく、８～３５質量％がより好ましい。

[0048] 成分（５）の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、０．１～１５

０質量部が好ましく、１～２５質量部がより好ましく、５～２０質量部が更に好ましく、８～１５質量部が最も好ましい。１質量部以上だと熱膨張性粒子の熱膨張が十分になり、剥離性向上の効果が大きくなり、２５質量部以下だと熱膨張性粒子の熱膨張により接着剤硬化物がちぎれなくなり、部材への糊残りが生じない。

[0049] 本発明の仮固定用接着剤組成物は、空気に接している部分の硬化を迅速にするために各種パラフィン類を使用することができる。パラフィン類としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、セレシン及びカンデリラろう等が挙げられる。これらの１種又は２種以上を使用することができる。

[0050] パラフィン類の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、０．１～５質量部が好ましく、０．３～２．５質量部がより好ましい。０．１質量部以上だと空気に接している部分の硬化が良くなり、５質量部以下だと接着強度が低下しない。

[0051] 本発明の仮固定用接着剤組成物は、貯蔵安定性を改良する目的で、重合禁止剤を含む各種の酸化防止剤等を使用することができる。酸化防止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、２，６－シタイシャリーブチルーｐークレゾール、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ターシャリーブチルフェノール）、トリフェニルホスフェート、フェノチアジン及びＮ－イソプロピルーＮ’－フェニルーｐ－フェニレンジアミン等が挙げられる。これらの１種又は２種以上を使用することができる。

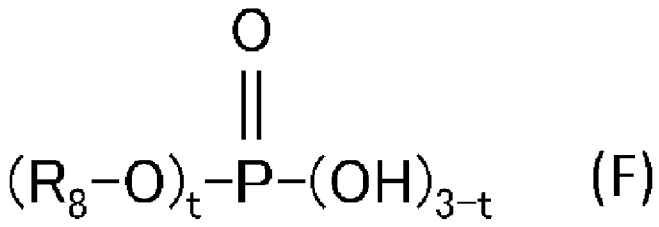
[0052] 酸化防止剤の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、０．００１～３質量部が好ましく、０．０１～１質量部がより好ましい。０．００１質量部以上だと効果が発現し、３質量部以下だと接着強度が低下しない。

[0053] 本発明の仮固定用接着剤組成物は、接着性を改良する目的で、リン酸塩を使用することができる。

[0054] リン酸塩としては、一般式（Ｆ）で示される化合物等が挙げられる。

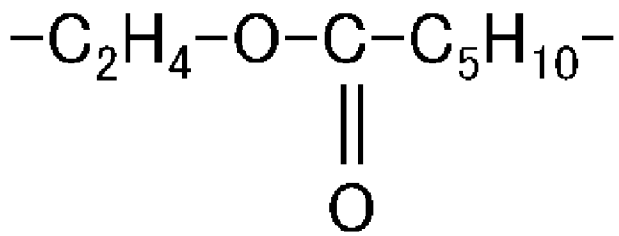
[0055]

[化2]



[0056] （式中、$R_8$は$CH_2=CR_9CO(OR_{10})_u$－基（但し、$R_9$は水素又はメチル基、$R_{10}$は$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-C_4H_8-$、$-C_6H_{12}-$又は

[0057] [化3]



[0058] を示し、ｕは１～１０の整数を示す。）を示し、ｔは１又は２の整数を示す。）

[0059] リン酸塩としては、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート及びビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフェート等が挙げられ、これらの１種又は２種以上が使用できる。これらの中では、効果が大きい点で、アシッドホスホオキシエチルメタクリレートが好ましい。

[0060] リン酸塩の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、０．１～５質量部が好ましく、０．２～１．０質量部がより好ましい。０．１質量部以上だと接着強度が低下せず、５質量部以下だと接着強度が低下しない。

[0061] 尚、これらの他にも所望によりカップリング剤、可塑剤、充填剤、着色剤及び防腐剤等の既に知られている物質を使用することもできる。

[0062] この他に粘度や流動性を調整する目的で、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリウレタン、スチレンーアクリロニトリル共重合体及びポリメチルメタクリレート等の熱可塑性高分子、並びに、微粉末シリカ等も使用しても良い。

[0063] 本発明の実施態様としては、二剤型の接着剤組成物として使用することが挙げられる。二剤型については、本発明の接着剤組成物の必須成分全てを貯蔵中は混合せず、接着剤組成物を第一剤及び第二剤に分け、第一剤に少なくとも成分（２）を、第二剤に少なくとも成分（３）を別々に貯蔵する。この場合、第一剤は成分（２）を少なくとも含有し、かつ、成分（３）を含有していないこと、第二剤は成分（３）を含有し、かつ、成分（２）を含有していないことが、好ましい。リン酸塩は第二剤に貯蔵することが好ましい。二剤型の接着剤組成物として使用する場合、両剤を同時に又は別々に被着体に塗布して接触、硬化することにより、二剤型の仮固定用接着剤組成物として使用できる。

[0064] 別の実施態様としては、第一剤及び第二剤のいずれか一方又は両方に（メタ）アクリロイル基を有するモノマー及び／又はオリゴマー及びその他の任意の成分を予め含有せしめ、使用時に両者を混合することにより、一剤型の仮固定用接着剤組成物として使用できる。

[0065] これらの実施態様の中では、貯蔵安定性に優れる点で、二剤型の仮固定用接着剤組成物として使用することが好ましい。

[0066] 本発明の仮固定用接着剤組成物の使用方法としては、固定する一方の部材又は支持基板の接着面に接着剤を適量塗布し、続いてもう一方の部材を重ね合わせるという方法や、予め仮固定する部材を多数積層しておき、接着剤を隙間に浸透させて塗布させる方法等により接着剤を塗布し、仮固定用接着剤組成物を硬化させ、部材同士を仮固定する方法等が挙げられる。

[0067] 本発明の仮固定用接着剤組成物は、二剤の正確な計量を必要とせず、不完全な計量や混合、時には二剤の接触だけでも、常温で硬化する。本発明の仮固定用接着剤組成物の硬化には、紫外線を必要としない。本発明の仮固定用

接着剤組成物は、作業性に優れる。

[0068] 本発明の仮固定用接着剤組成物は各種被着体を仮固定し、部材を所望の形状に切断、研削、研磨等の加工を施した後、該部材を水に浸漬することにより、組成物を部材から剥離することができる。

[0069] 仮固定方法としては、本発明の仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を接着仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を作製し、該仮固定された部材を加工し、加工された部材を水に浸漬し、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外す仮固定方法等が挙げられる。

[0070] 本発明の仮固定方法では、水として、適度に加熱した温水、例えば、９０℃以下の温水を用いることが、水中での剥離性が短時間に達成でき、生産性が向上する点で、好ましい。仮固定用接着剤組成物の硬化体と水との接触の方法については、水中に接合体ごと浸漬する方法が、簡便である点で、好ましい。温水の温度は、３０～１００℃が好ましく、５０～９５℃がより好ましい。

[0071] 前記の方法で部材を固定した後、本発明においては、仮固定された部材を所望の形状に切断、研削、研磨、孔開け等の加工を施した後、該部材を水、好ましくは温水に浸漬することにより、接着剤の硬化体を部材から剥離することができる。

[0072] また本発明においては、仮固定された部材を所望の形状に切断、研削、研磨、孔開け等の加工を施した後、該部材を加熱処理することによって接着剤の硬化体から部材を剥離することもできる。加熱処理の温度は、６０～２００℃が好ましく、７０～１５０℃がより好ましい。

[0073] 本発明の仮固定用接着剤組成物は、シリコン、樹脂、カーボン、金属、サファイア及びガラスからなる群のうちの１種又は２種以上の接着に使用できる。好ましくは、シリコン、樹脂及びガラスからなる群のうちの１種又は２種以上に使用した場合、より好ましくは、シリコンの接着に使用した場合、より大きな効果を奏する。

そこで、別の観点から、本発明は、仮固定用接着剤組成物を用いて、シリ

コン、樹脂、カーボン、金属、サファイア及びガラスからなる群、好ましくは、シリコン、樹脂及びガラスからなる群のうちの１種又は２種以上の被着体を接着して形成される接合体に関する。

[0074] 被着体としてシリコンを使用した場合、特に、シリコンインゴットを切断してシリコンウエハを製造する場合に、本発明の仮固定用接着剤組成物は、大きな効果を有する。

[0075] シリコンウエハを製造する方法としては、本発明の仮固定用接着剤組成物を用いて、シリコンインゴットを基材に接着仮固定した後、シリコンインゴットを切断してシリコンウエハを作製し、シリコンウエハを水に浸漬し、好ましくは上述したような温水に浸漬し、あるいは加熱処理して、シリコンウエハを基材から取り外す方法等が挙げられる。

[0076] シリコンインゴットは、固体シリコンを加熱炉内で融解、凝固させる方法等により得られる。シリコンインゴットは、ワイヤーソー等により切断する。ワイヤーソーとしては、ピアノ線等が挙げられる（特許文献６、７参照）。シリコンウエハは、太陽電池や半導体等に使用する。

## 実施例

[0077] 以下の実験例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実験例に限定されるものではない。又、各使用材料の使用量の単位は質量部で示す。又、各使用材料については、次のような略号を使用した。

[0078] 実験例１～１１

表１～２の組成で各使用材料を混合して、第一剤と第二剤とからなる仮固定用接着剤組成物を調製した。結果を表１～２に示す。実験例１～１０は実施例であり、実験例１１は比較例である。

[0079] （使用材料）

メチルメタクリレート：市販品

２－ヒドロキシエチルメタクリレート：市販品

ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート：市販品

クメンハイドロパーオキサイド：市販品

メチルメタクリレートーブタジエンースチレン共重合体（ＭＭＡ－ＢＤ－ＳＴ共重合体）：市販品

アクリロニトリルーブタジエンゴム（ＡＮ－ＢＤゴム）：市販品、高ニトリルＮＢＲ、ニトリル含量４１質量％

有機系熱膨張性粒子Ｆ－３６Ｄ：商品名「マツモトマイクロスフェアーＦ－３６Ｄ」（松本油脂製薬社製、有機溶剤はブタンからなり、殻はアクリロニトリル系共重合体からなる有機系熱膨張性粒子、有機系熱膨張性粒子中のブタンの含有率は２５質量％）

有機系熱膨張性粒子Ｆ－３６ＬＶＤ：商品名「マツモトマイクロスフェアーＦ－３６ＬＶＤ」（松本油脂製薬社製、有機溶剤はブタンからなり、殻はアクリロニトリル系共重合体からなる有機系熱膨張性粒子、有機系熱膨張性粒子中のブタンの含有率は１３質量％）

パラフィン類：市販品、パラフィンワックス

重合禁止剤：ハイドロキノンモノメチルエーテル、市販品

バナジルアセチルアセトネート：市販品

オクチル酸コバルト：市販品

リン酸塩：市販品、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート

２－ヒドロキシプロピルメタクリレート：市販品

フェノキシエチルメタクリレート：市販品

フェノキシジエチレングリコールメタクリレート：市販品

２，２－ビス［４－（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル］プロパン：市販品、一般式（Ｂ）でｐ＝５、ｐ’＝５のもの

２、２－ビス（４－メタクリロキシエトキシフェニル）プロパン：市販品

２－エチルヘキシルメタクリレート：市販品

ラウリルメタクリレート：市販品

ＳＰＣＣ：市販品、ＳＰＣＣ－Ｄブラスト処理鋼板

シリコンウエハ（Ｓｉウエハ）：市販品

シリコンインゴット（Ｓｉインゴット）：市販品

[0080] 物性については、次のようにして測定した。

[0081] [固着時間]ＪＩＳ Ｋ－６８５６に従い、試験片（１００ｍｍ×２５ｍｍ×１．６ｍｍｔ、ＳＰＣＣ－Ｄブラスト処理）の片側に第一剤と第二剤を等量混合したものを塗布し、その後直ちにもう片側の試験片を重ね合わせて貼り合せたものを試料とした。試料の固着時間（単位：分）は、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下で、プッシュプルゲージで引張、貼り合わせ直後から、０．４ＭＰａ以上の強度が測定されるまでの時間を測定した。

[0082] [Ｓｉウエハ／ガラス引張せん断強度]ＪＩＳ Ｋ－６８５６に従い、試験片（２５ｍｍ×２５ｍｍ×０．７ｍｍｔ、Ｓｉウエハ）の片側に第一剤と第二剤を等量混合したものを塗布し、その後、直ちにもう片側の試験片（耐熱パイレックス（登録商標）ガラス（２５ｍｍ×２５ｍｍ×２．０ｍｍｔ）を重ね合わせて貼り合わせた後、室温で２４時間養生したものを試料とした。試料の引張せん断強度（単位：ＭＰａ）は、温度２３℃、湿度５０％ＲＨ環境下において、引張速度１０ｍｍ／分で測定した。

[0083] [８０℃温水剥離試験]上記耐熱パイレックス（登録商標）ガラス上に第一剤と第二剤を等量混合したものを塗布し、その後、直ちに上記Ｓｉウエハを貼り合わせた後、室温で２４時間養生したものを試料とした。得られた試料を、温水（８０℃）に浸漬し、耐熱パイレックス（登録商標）ガラスとＳｉウエハが剥離する時間（８０℃温水剥離時間）を測定した。剥離状態も観察した。「Ｓｉウエハ界面破壊」とは、接着試験体が、接着剤組成物の硬化体とＳｉウエハとの界面で剥離していることをいう。Ｓｉウエハ界面破壊であると、Ｓｉウエハに接着剤が残らないため、接着剤を除去する工程を省くことができ、作業時間の短縮につながる。

[0084] [Ｓｉインゴット加工試験]１２５ｍｍ×１２５ｍｍ×４００ｍｍのＳｉインゴットと青板ガラス（１２５ｍｍ×４００ｍｍ×２０ｍｍｔ）を接着剤にて接着硬化させた。この接着試験体のＳｉインゴットをワイヤーソー装置を使用して２００μｍ厚に切断した。切断中のＳｉインゴットの脱落の有無を観察した（Ｓｉインゴット加工試験（（脱落状態））。脱落状態は、Ｓｉイ

ンゴットを２００μｍ厚に切断した切断ブロックの枚数に対して、切断ブロックから脱落したＳｉインゴットの枚数で示した。Ｓｉインゴットのみを切断した接着試験体を８０℃の温水に浸漬し、Ｓｉインゴットと青板ガラスが剥離する時間（Ｓｉインゴット加工試験（８０℃温水剥離時間））を測定した（Ｓｉインゴット加工試験（８０℃温水剥離時間））。

[0085] [表1]

表１

| | 成分 | 名称 | 実験例1 |
|---|---|---|---|
| 第一剤 | (1) | メチルメタクリレート | 60.0 |
| | | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 20.0 |
| | | ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート | 20.0 |
| | (2) | クメンハイドロパーオキサイド | 6.0 |
| | (4) | MMA-BD-ST共重合体 | 10.0 |
| | | AN-BDゴム | 10.0 |
| | (5) | 有機系熱膨張性粒子F-36D | 10.0 |
| | | パラフィン類 | 0.6 |
| | | 重合禁止剤 | 0.3 |
| 第二剤 | (1) | メチルメタクリレート | 60.0 |
| | | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 20.0 |
| | | ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート | 20.0 |
| | (3) | バナジルアセチルアセトネート | 0.6 |
| | (4) | MMA-BD-ST共重合体 | 10.0 |
| | | AN-BDゴム | 10.0 |
| | (5) | 有機系熱膨張性粒子F-36D | 10.0 |
| | | リン酸塩 | 0.5 |
| | | パラフィン類 | 0.6 |
| 測定結果 | 固着時間 | | 10分 |
| | Siウエハ／ガラス引張せん断接着強さ | | 28MPa |
| | 80℃温水剥離時間 | | 200分 |
| | 剥離状態 | | Siウエハ界面破壊 |
| | Siインゴット加工試験(80℃温水剥離時間) | | 25分 |
| | Siインゴット加工試験(脱落状態)<br>脱落枚数／切断枚数 | | 0/1148 |

単位は質量部。

[0086]

［表2］

表2

| | 成分 | 名称 | 実験例2 | 実験例3 | 実験例4 | 実験例5 | 実験例6 | 実験例7 | 実験例8 | 実験例9 | 実験例10 | 実験例11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 第一剤 | (1) | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 25.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | | 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 0.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| | | フェノキシエチルメタクリレート | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 0.0 | 30.0 |
| | | フェノキシジエチレングリコールメタクリレート | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 30.0 | 0.0 |
| | | 2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 0.0 | 10.0 | 10.0 |
| | | 2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 10.0 | 0.0 | 0.0 |
| | | 2-エチルヘキシルメタクリレート | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 0.0 | 0.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | | ラウリルメタクリレート | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 15.0 | 15.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | (2) | クメンハイドロパーオキサイド | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | (4) | MMA-BD-ST共重合体 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | | AN-BDゴム | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | (5) | 有機系熱膨張性粒子F-36D | 10.0 | 20.0 | 0.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 0.0 |
| | | 有機系熱膨張性粒子F-36LVD | 0.0 | 0.0 | 20.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | | パラフィン類 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | | 重合禁止剤 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 第二剤 | (1) | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 25.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | | 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 0.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| | | フェノキシエチルメタクリレート | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 0.0 | 30.0 |
| | | フェノキシジエチレングリコールメタクリレート | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 30.0 | 0.0 |
| | | 2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 0.0 | 10.0 | 10.0 |
| | | 2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 10.0 | 0.0 | 0.0 |
| | | 2-エチルヘキシルメタクリレート | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 0.0 | 0.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | | ラウリルメタクリレート | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 15.0 | 15.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | (3) | パナジルアセチルアセトネート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | | オクチル酸コバルト | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | (4) | MMA-BD-ST共重合体 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | | AN-BDゴム | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | (5) | 有機系熱膨張性粒子F-36D | 10.0 | 20.0 | 0.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 0.0 |
| | | 有機系熱膨張性粒子F-36LVD | 0.0 | 0.0 | 20.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | | リン酸塩 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| | | パラフィン類 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 測定結果 | | 固着時間 | 7分 | 7分 | 7分 | 7分 | 7分 | 7分 | 7分 | 7分 | 7分 | 7分 |
| | | Siウエハノガラス引張せん断接着強さ | 15MPa | 15MPa | 20MPa | 12MPa | 12MPa | 14MPa | 13MPa | 17MPa | 13MPa | 20MPa |
| | | 80℃温水剥離時間 | 180分 | 110分 | 220分 | 70分 | 40分 | 190分 | 180分 | 200分 | 190分 | NG |
| | | 剥離状態 | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK | |
| | | Siインゴット加工試験(80℃温水剥離時間) | 15分 | 7分 | 20分 | 5分 | 8分 | 16分 | 15分 | 20分 | 17分 | 30分 |
| | | Siインゴット加工試験(脱落状態)<br>脱落枚数/切断枚数 | 0/1148 | 0/1148 | 0/1148 | 0/1148 | 0/1148 | 0/1148 | 0/1148 | 0/1148 | 0/1148 | 0/1148 |

単位は質量部。 OK:SiウエハI界面破壊、NG:剥離せず

[0087] 本発明の仮固定用接着剤組成物を使用することにより、短時間で硬化し、高い接着強度を発現できる。当該硬化体は水に接触することにより接着強度が低下し、部材間の接着力又は部材と治具との接着力が低下するので、容易に部材の回収ができる。本発明の仮固定用接着剤組成物は、水に浸漬することにより、早く剥離できる。本発明の仮固定用接着剤組成物を使用して、シリコンインゴットを切断した場合、シリコンインゴットが脱落せず、良好な加工性を示した。

# 請求の範囲

[請求項1] （１）（メタ）アクリロイル基を有するモノマー及び／又はオリゴマー、（２）重合開始剤、（３）βージケトンキレート及び／又はβーケトエステル、（４）エラストマー成分及び（５）有機系熱膨張性粒子を含有してなる仮固定用接着剤組成物。

[請求項2] 成分（１）が、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを含有してなる請求項１記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項3] 成分（３）が、バナジウムアセチルアセトネート、ナフテン酸銅及びオクチル酸コバルトからなる群のうちの１種又は２種以上からなる請求項１又は２記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項4] 成分（１）が、アルキル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル（メタ）アクリレート及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを含有してなる請求項１～３のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項5] 成分（１）が、アルキル（メタ）アクリレート、ビスフェノール骨格を有する（メタ）アクリル酸モノマー、芳香族基を有する（メタ）アクリレート及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを含有してなる請求項１～３のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項6] 更に、パラフィン類を含有してなる請求項１～５のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項7] 更に、酸化防止剤を含有してなる請求項１～６のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項8] 更に、リン酸塩を含有してなる請求項１～７のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項9] 第一剤が成分（２）を含有してなり、第二剤が成分（３）を含有してなる請求項１～８のいずれか１項記載の二剤型の仮固定用接着剤組成物。

[請求項10] 成分（５）の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、０．１

～１５０質量部である請求項１～９のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項11] 成分（５）の使用量は、成分（１）１００質量部に対して、１～２５質量部である請求項１～１０のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項12] 用途がシリコン接着用、樹脂接着用及びガラス接着用からなる群のうちの１種又は２種以上である請求項１～１１のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を接着仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を加工し、加工された部材を水に浸漬することにより、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外すことを特徴とする部材の仮固定方法。

[請求項14] 水が温水であることを特徴とする請求項１３記載の部材の仮固定方法。

[請求項15] 請求項１～１２のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を接着仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を加工し、加工された部材を加熱処理することにより、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外すことを特徴とする部材の仮固定方法。

[請求項16] 請求項１～１２のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物を用いて、シリコンインゴットを基材に接着仮固定した後、シリコンインゴットを切断してシリコンウエハを作製し、シリコンウエハを水に浸漬することにより、シリコンウエハを基材から取り外すことを特徴とするシリコンウエハの製造方法。

[請求項17] 水が温水であることを特徴とする請求項１３記載の部材の仮固定方法。

[請求項18] 請求項１～１２のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物を用い

て、シリコンインゴットを基材に接着仮固定した後、シリコンインゴットを切断してシリコンウエハを作製し、基材を加熱処理することにより、シリコンウエハを基材から取り外すことを特徴とするシリコンウエハの製造方法。

[請求項19] 請求項１～１２のいずれか１項記載の仮固定用接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接合体。

[請求項20] 被着体がシリコン、樹脂及びガラスからなる群のうちの１種又は２種以上である請求項１９記載の接合体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/063196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C09J4/02*(2006.01)i, *B28D7/04*(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i, *H01L21/304*(2006.01)i

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-C09J201/10, H01L21/00-H01L21/98, B28D7/00-B28D7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2011-89055 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 May 2011 (06.05.2011), claims (Family: none) | 1-20 |
| Y | JP 2010-248395 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 November 2010 (04.11.2010), claims (Family: none) | 1-20 |
| Y | JP 2010-248353 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 November 2010 (04.11.2010), claims (Family: none) | 1-20 |

☒ 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
"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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 13 August, 2012 (13.08.12) | 28 August, 2012 (28.08.12) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2012/063196

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2003-171648 A (KakenTech Co., Ltd.), 20 June 2003 (20.06.2003), claims (Family: none) | 1-20 |
| Y | JP 2008-156428 A (KakenTech Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims (Family: none) | 1-20 |
| Y | JP 2007-326917 A (Sharp Corp.), 20 December 2007 (20.12.2007), claims (Family: none) | 1-20 |
| Y | JP 2010-245347 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims (Family: none) | 1-20 |
| Y | WO 2008/053713 A1 (Nitto Denko Corp.), 08 May 2008 (08.05.2008), claims & JP 2008-115273 A & TW 200840851 A & EP 2078740 A1 & KR 2009077037 A & CN 101522846 A & US 2010/0028588 A1 | 1-20 |
| Y | JP 2010-254789 A (Kimoto Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims (Family: none) | 1-20 |

With respect to "(3) a β-diketone chelate and/or a β-ketoester" recited in claim 1, compounds that are not usually included within the scope of a β-diketone chelate and/or a β-ketoester (i.e., copper naphthenate and cobalt octylate) are defined in claim 3. Therefore, it cannot be considered that the component is clear in a technical viewpoint.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６３１９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J4/02(2006.01)i, B28D7/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C09J1/00～C09J201/10, H01L21/00～H01L21/98, B28D7/00～B28D7/04

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 | １９７１－２０１２年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１２年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１２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）

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 |
|---|---|---|
| Ｙ | ＪＰ　２０１１－８９０５５　Ａ<br>（電気化学工業株式会社）<br>２０１１．０５．０６，<br>[特許請求の範囲]<br>（ファミリーなし） | １～２０ |

☑　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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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<br>１３．０８．２０１２ | 国際調査報告の発送日<br>２８．０８．２０１２ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　９２８５<br>安　藤　達　也<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０ |

Ｃ（続き）．　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 |
|---|---|---|
| Ｙ | ＪＰ　２０１０－２４８３９５　Ａ<br>（電気化学工業株式会社）<br>２０１０．１１．０４，<br>[特許請求の範囲]<br>（ファミリーなし） | １～２０ |
| Ｙ | ＪＰ　２０１０－２４８３５３　Ａ<br>（電気化学工業株式会社）<br>２０１０．１１．０４，<br>[特許請求の範囲]<br>（ファミリーなし） | １～２０ |
| Ｙ | ＪＰ　２００３－１７１６４８　Ａ<br>（化研テック株式会社）<br>２００３．０６．２０，<br>[特許請求の範囲]<br>（ファミリーなし） | １～２０ |
| Ｙ | ＪＰ　２００８－１５６４２８　Ａ<br>（化研テック株式会社）<br>２００８．０７．１０，<br>[特許請求の範囲]<br>（ファミリーなし） | １～２０ |
| Ｙ | ＪＰ　２００７－３２６９１７　Ａ<br>（シャープ株式会社）<br>２００７．１２．２０，<br>[特許請求の範囲]<br>（ファミリーなし） | １～２０ |
| Ｙ | ＪＰ　２０１０－２４５３４７　Ａ<br>（パナソニック電工株式会社）<br>２０１０．１０．２８，<br>[特許請求の範囲]<br>（ファミリーなし） | １～２０ |

Ｃ（続き）．　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 |
|---|---|---|
| Ｙ | ＷＯ　２００８／０５３７１３　Ａ１<br>（日東電工株式会社）<br>２００８．０５．０８，<br>[特許請求の範囲]<br>＆ＪＰ　２００８－１１５２７３　Ａ<br>＆ＴＷ　２００８４０８５１　Ａ<br>＆ＥＰ　２０７８７４０　Ａ１<br>＆ＫＲ　２００９０７７０３７　Ａ<br>＆ＣＮ　１０１５２２８４６　Ａ<br>＆ＵＳ　２０１０／００２８５８８　Ａ１ | １～２０ |
| Ｙ | ＪＰ　２０１０－２５４７８９　Ａ<br>（株式会社きもと）<br>２０１０．１１．１１，<br>[特許請求の範囲]<br>（ファミリーなし） | １～２０ |

請求項１における「（３）βージケトンキレート及び／又はβーケトエステル」について、請求項３には、通常「βージケトンキレート及び／又はβーケトエステル」に含まれない化合物（ナフテン酸銅及びオクチル酸コバルト）が規定されていることから、技術的に明確なものとはいえない。