

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5909460号
(P5909460)

(45) 発行日 平成28年4月26日 (2016. 4. 26)

(24) 登録日 平成28年4月1日 (2016. 4. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 4/00 (2006. 01)
C O 9 J 125/04 (2006. 01)
C O 9 J 101/00 (2006. 01)
H O 1 L 21/02 (2006. 01)C O 9 J 4/00
C O 9 J 125/04
C O 9 J 101/00
H O 1 L 21/02

C

請求項の数 20 (全 78 頁)

(21) 出願番号 特願2013-97784 (P2013-97784)
 (22) 出願日 平成25年5月7日 (2013. 5. 7)
 (65) 公開番号 特開2014-80570 (P2014-80570A)
 (43) 公開日 平成26年5月8日 (2014. 5. 8)
 審査請求日 平成26年10月23日 (2014. 10. 23)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-218585 (P2012-218585)
 (32) 優先日 平成24年9月28日 (2012. 9. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (72) 発明者 岩井 悠
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 小山 一郎
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士フイルム株式会社内

審査官 澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置製造用仮接着剤、並びに、それを用いた接着性支持体、及び、半導体装置の製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 熱分解開始温度が250 以上の高分子化合物、及び、(B) ラジカル重合性モノマーを含有する、半導体装置製造用仮接着剤であって、

前記高分子化合物(A) が、スチレン系単量体に由来する繰返し単位を有する高分子化合物(但し、架橋ポリスチレン粒子及び架橋ポリメタクリル酸メチルポリスチレン共重合体粒子からなる群のうちの1種又は2種以上を除く)である、半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 2】

(A') スチレン系単量体に由来する繰返し単位を有する高分子化合物(但し、架橋ポリスチレン粒子及び架橋ポリメタクリル酸メチルポリスチレン共重合体粒子からなる群のうちの1種又は2種以上を除く)、(B) ラジカル重合性モノマー、及び、(C) 熱ラジカル重合開始剤を含有する、半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 3】

(A'') セルロース若しくはセルロース類誘導体、及び、(B) ラジカル重合性モノマーを含有する、半導体装置製造用仮接着剤(但し、下記(1)又は(2)の少なくとも1種の(メタ)アクリルモノマーと、光重合開始剤と、を含有する接着剤組成物、及び、下記重合性モノマーAM-30Gと、下記重合性モノマーM-5700と、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンと、セルロースアセートブチレートと、を含有する接着剤組成物を除く)。

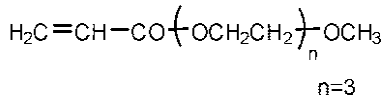
10

20

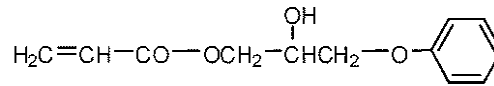
(1) (メタ) アクリロイル基を 2 個有する 2 官能の (メタ) アクリルモノマーであって、2 個の (メタ) アクリロイル基間にポリアルキレンオキサイド鎖を有し、かつ、2 個の (メタ) アクリロイル基を繋ぐ最短原子数が 13 以上である。

(2) (メタ) アクリロイル基を n 個 (n は 3 以上の整数) 有する n 官能の (メタ) アクリルモノマーであって、任意の 2 個の (メタ) アクリロイル基間にポリアルキレンオキサイド鎖を有し、かつ、任意の 2 個の (メタ) アクリロイル基を繋ぐ最短原子数が 23 以上である。

【化 101】



AM-30G



M-5700

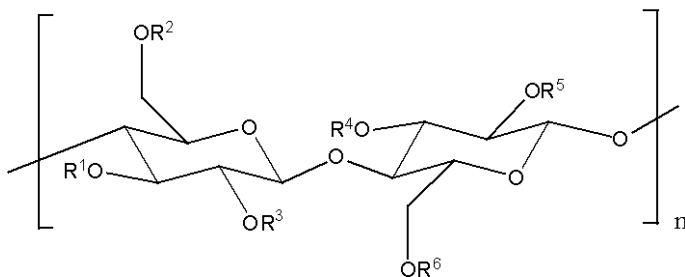
10

【請求項 4】

セルロース若しくはセルロース類誘導体が、下記一般式 (1) で表される、請求項 3 に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【化 102】

一般式 (1)



20

(一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は一価の有機基を表す。 n は 2 以上の整数を表す。)

【請求項 5】

前記高分子化合物 (A) , (A') が、スチレン系単量体に由来する繰返し単位と (メタ) アクリル系単量体に由来する繰返し単位とを有する高分子化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 6】

更に、(C) 熱ラジカル重合開始剤を含む、請求項 1、3 及び 4 のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 7】

前記熱ラジカル重合開始剤 (C) の熱分解温度が 95 ~ 270 である、請求項 2 又は 6 に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 8】

前記熱ラジカル重合開始剤 (C) が非イオン性の熱ラジカル重合開始剤である、請求項 2、6 及び 7 のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 9】

更に、(D) 光ラジカル重合開始剤を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 10】

前記光ラジカル重合開始剤 (D) が非イオン性の光ラジカル重合開始剤である、請求項 9 に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 11】

前記高分子化合物 (A) , (A') , (A'') が、ラジカル重合性基を有する、請求項

30

40

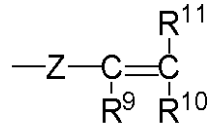
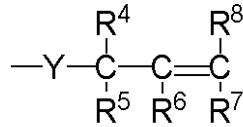
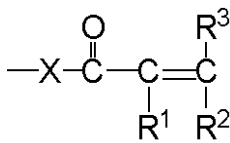
50

1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【請求項 12】

前記高分子化合物 (A), (A'), (A'') が、前記ラジカル重合性基として、下記一般式 (1) で表される基、下記一般式 (2) で表される基、及び下記一般式 (3) で表される基からなる群より選ばれる 1 種以上の基を有する、請求項 11 に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【化 103】



一般式 (1)

一般式 (2)

一般式 (3)

(式中、X 及び Y はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又は -N(R^{1 2})- を表す。Z は酸素原子、硫黄原子、-N(R^{1 2})- 又はフェニレン基を表す。R¹ ~ R^{1 2} はそれぞれ独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表す。)

【請求項 13】

基板と、前記基板上に、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤により形成された接着性層とを有する接着性支持体。

【請求項 14】

被処理部材の第 1 の面と基板とを、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤により形成された接着性層を介して接着させる工程、

前記被処理部材の前記第 1 の面とは異なる第 2 の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、及び、

前記接着性層から前記処理済部材の第 1 の面を脱離する工程を有する、前記処理済部材を有する半導体装置の製造方法。

【請求項 15】

前記被処理部材の第 1 の面と基板とを前記接着性層を介して接着させる工程の前に、前記接着性層の、前記被処理部材の第 1 の面に接着される面に対して、活性光線若しくは放射線又は熱を照射する工程を更に有する、請求項 14 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 16】

前記活性光線若しくは放射線又は熱の照射により、前記接着性層を、低接着性領域及び高接着性領域が形成された接着性層に変換する、請求項 15 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】

被処理部材の第 1 の面と基板とを前記接着性層を介して接着させる工程の後、かつ、前記被処理部材の前記第 1 の面とは異なる第 2 の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程の前に、前記接着性層を 50 ~ 300 の温度で加熱する工程を更に有する、請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 18】

前記接着性層から前記処理済部材の第 1 の面を脱離する工程が、前記接着性層に剥離液を接触させる工程を含む、請求項 14 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 19】

前記剥離液が有機溶剤である、請求項 18 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 20】

前記被処理部材が、被処理基材と、前記被処理基材の第 1 の面の上に設けられた保護層とを有してなり、

前記保護層の、前記被処理基材とは反対側の面を、前記被処理部材の前記第 1 の面とし

10

20

30

40

50

、
前記被処理基材の前記第 1 の面とは異なる第 2 の面を、前記被処理部材の前記第 2 の面とする、請求項 1 4 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置製造用仮接着剤、並びに、それを用いた接着性支持体、及び、半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ＩＣやＬＳＩなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、通常、半導体シリコンウエハ上に多数のＩＣチップが形成され、ダイシングにより個片化される。

電子機器の更なる小型化及び高性能化のニーズに伴い、電子機器に搭載されるＩＣチップについても更なる小型化及び高集積化が求められているが、シリコン基板の面方向における集積回路の高集積化は限界に近づいている。

【0003】

ＩＣチップ内の集積回路から、ＩＣチップの外部端子への電氣的な接続方法としては、従来より、ワイヤーボンディング法が広く知られているが、ＩＣチップの小型化を図るべく、近年、シリコン基板に貫通孔を設け、外部端子としての金属プラグを貫通孔内を貫通するように集積回路に接続する方法（いわゆる、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を形成する方法）が知られている。しかしながら、シリコン貫通電極を形成する方法のみでは、上記した近年のＩＣチップに対する更なる高集積化のニーズに充分応えられるものではない。

【0004】

以上を鑑み、ＩＣチップ内の集積回路を多層化することにより、シリコン基板の単位面積当たりの集積度を向上させる技術が知られている。しかしながら、集積回路の多層化は、ＩＣチップの厚みを増大させるため、ＩＣチップを構成する部材の薄型化が必要である。このような部材の薄型化としては、例えば、シリコン基板の薄型化が検討されており、ＩＣチップの小型化につながるのみならず、シリコン貫通電極の製造におけるシリコン基板の貫通孔製造工程を省力化できることから、有望視されている。

【0005】

半導体デバイスの製造プロセスに用いられる、半導体シリコンウエハとしては、約 7 0 0 ~ 9 0 0 μm の厚さを有するものが広く知られているが、近年、ＩＣチップの小型化等を目的に、半導体シリコンウエハの厚さを 2 0 0 μm 以下となるまで薄くすることが試みられている。

しかしながら、厚さ 2 0 0 μm 以下の半導体シリコンウエハは非常に薄く、ひいては、これを基材とする半導体デバイス製造用部材も非常に薄いため、このような部材に対して更なる処理を施したり、あるいは、このような部材を単に移動したりする場合等において、部材を安定的に、かつ、損傷を与えることなく支持することは困難である。

【0006】

上記のような問題を解決すべく、表面にデバイスが設けられた薄型化前の半導体ウエハと加工用支持基板とをシリコーン粘着剤により仮接着し、半導体ウエハの裏面を研削して薄型化した後に、半導体ウエハを穿孔してシリコン貫通電極を設け、その後、半導体ウエハから加工用支持基板を脱離させる技術が知られている（特許文献 1 参照）。この技術によれば、半導体ウエハの裏面研削時の耐研削抵抗、異方性ドライエッチング工程などにおける耐熱性、メッキやエッチング時の耐薬品性、最終的な加工用支持基板とのスムーズな剥離と低被着体汚染性を同時に達成することが可能であるとされている。

【0007】

また、ウエハの支持方法としては、ウエハを支持層システムにより支持する方法であって、ウエハと支持層システムとの間に、プラズマ堆積法により得られるプラズマポリマー層を分離層として介装させて、支持層システムと分離層との間の接着結合を、ウエハと分

10

20

30

40

50

離層との間の接合結合より大きくなるようにし、ウエハを支持層システムから脱離する際に、ウエハが分離層から容易に脱離するように構成した技術も知られている（特許文献 2 参照）。

【 0 0 0 8 】

また、ポリエーテルスルホンと粘性付与剤を使用して、仮接着を行い、加熱により仮接着を解除する技術が知られている（特許文献 3 参照）。

また、カルボン酸類とアミン類からなる混合物により、仮接着を行い、加熱により仮接着を解除する技術も知られている（特許文献 4 参照）。

また、セルロースポリマー類等からなる接合層を加温した状態で、デバイスウエハと支持基板を圧着することで接着させて、加温して横方向にスライドすることによりデバイスウエハを支持基板から脱離する技術が知られている（特許文献 5 参照）。

10

【 0 0 0 9 】

また、シンジオタクチック 1, 2 - ポリブタジエンと光重合開始剤からなり、放射線の照射により接着力が変化する粘着フィルムが知られている（特許文献 6 参照）。

更に、ポリカーボネート類からなる接着剤により、支持基板と半導体ウエハとを仮接着し、半導体ウエハに対して処理を行った後、照射線を照射し、次いで、加熱することにより、処理済の半導体ウエハを支持基板から脱離する技術が知られている（特許文献 7 参照）。

【 0 0 1 0 】

また、側鎖にエネルギー線重合性不飽和基を有するエネルギー線硬化型共重合体と、エポキシ樹脂と、熱活性型潜在性エポキシ樹脂硬化剤とからなる粘接着剤組成物から形成されている粘接着層からなり、放射線の照射により接着力が変化する粘接着テープが知られている（特許文献 8 参照）。

20

【 0 0 1 1 】

また、スチレン系単量体からなる重合体を有する接着剤組成物が知られている（特許文献 9 ~ 15 参照）。

【 0 0 1 2 】

また、セルロースを添加剤として有する電子部品用の接着剤が知られている（特許文献 16 参照）。

【 先行技術文献 】

30

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 1 - 1 1 9 4 2 7 号公報

【 特許文献 2 】 特表 2 0 0 9 - 5 2 8 6 8 8 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 1 - 2 2 5 8 1 4 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 1 - 0 5 2 1 4 2 号公報

【 特許文献 5 】 特表 2 0 1 0 - 5 0 6 4 0 6 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 7 - 0 4 5 9 3 9 号公報

【 特許文献 7 】 米国特許公開 2 0 1 1 / 0 3 1 8 9 3 8 号明細書

【 特許文献 8 】 特開平 8 - 5 3 6 5 5 号公報

40

【 特許文献 9 】 特開 2 0 0 9 - 1 8 5 1 9 7 号公報

【 特許文献 1 0 】 特開 2 0 0 4 - 1 6 2 0 4 2 号公報

【 特許文献 1 1 】 特開 2 0 0 6 - 3 2 8 1 6 0 号公報

【 特許文献 1 2 】 特開 2 0 0 8 - 6 3 4 6 3 号公報

【 特許文献 1 3 】 特開 2 0 0 8 - 6 3 4 6 4 号公報

【 特許文献 1 4 】 特開 2 0 0 8 - 1 2 7 5 0 6 号公報

【 特許文献 1 5 】 特開 2 0 0 8 - 1 3 3 4 0 5 号公報

【 特許文献 1 6 】 特開平 8 - 1 3 0 3 6 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

50

【 0 0 1 4 】

ところで、デバイスが設けられた半導体ウエハの表面（すなわち、デバイスウエハのデバイス面）と支持基板（キャリア基板）とを、特許文献 1 等で知られている粘着剤からなる層を介して仮接着する場合には、半導体ウエハを安定的に支持するべく、粘着剤層には一定の強さの粘着度が要求される。

そのため、半導体ウエハのデバイス面の全面と支持基板とを粘着剤層を介して仮接着する場合においては、半導体ウエハと支持基板との仮接着を十分なものとし、半導体ウエハを安定的に、かつ、損傷を与えることなく支持しようとする程、反面、半導体ウエハと支持基板との仮接着が強すぎるにより、支持基板から半導体ウエハを脱離する際に、デバイスが破損したり、半導体ウエハからデバイスが脱離してしまうという不具合が生じやすい。

10

【 0 0 1 5 】

また、特許文献 2 のように、ウエハと支持層システムとの接着が強くなりすぎることを抑制すべく、ウエハと支持層システムとの間に、分離層としてのプラズマポリマー層を、プラズマ堆積法により形成する方法は、（ 1 ）通常、プラズマ堆積法を実施するための設備コストは大きい；（ 2 ）プラズマ堆積法による層形成は、プラズマ装置内の真空化やモノマーの堆積に時間を要する；及び（ 3 ）プラズマポリマー層からなる分離層を設けても、加工に供されるウエハを支持する場合においては、ウエハと分離層との接着結合を十分なものとしながら、反面、ウエハの支持を解除する場合においては、ウエハが容易に分離層から脱離するような接着結合にコントロールすることは容易ではない；等の問題がある。

20

【 0 0 1 6 】

また、特許文献 3、4 及び 5 記載のように、加熱により仮接着を解除する方法では、半導体ウエハを脱離する際にデバイスが破損する不具合が生じやすい。

【 0 0 1 7 】

また、特許文献 6、7 及び 8 記載のように、照射線を照射して仮接着を解除する方法では、照射線を透過する支持基板を使用する必要がある。

【 0 0 1 8 】

特許文献 9 ～ 1 5 記載のスチレン系単量体を重合してなる重合体を使用した接着剤は、接着性が不十分であった。

30

【 0 0 1 9 】

特許文献 1 6 記載のセルロースを添加剤として有する接着剤は、接着性が不十分であった。

【 0 0 2 0 】

本発明は、上記背景を鑑みてなされたものであり、その目的は、被処理部材（半導体ウエハなど）に機械的又は化学的な処理を施す際に、高温下（例えば 1 0 0 ）においても高い接着力により被処理部材を仮支持でき、高温下における仮支持においても接着剤がガスを発生する問題を低減でき、更には、処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を容易に（高い剥離性で以って）解除できる、半導体装置製造用仮接着剤、並びに、それをを用いた接着性支持体、及び、半導体装置の製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、その理由は定かではないが、（ A ）熱分解開始温度が 2 5 0 以上の高分子化合物、（ A ' ）スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物、又は、（ A " ）セルロース若しくはセルロース類誘導体と、（ B ）ラジカル重合性モノマーと、を含有する、接着性組成物を、半導体ウエハと支持基板との仮接着工程における仮接着剤として使用したところ、高温下（例えば 1 0 0 ）においても高い接着力により被処理部材を仮支持できるとともに、被処理部材の処理後においては、接着性層に対して、上記の従来技術において行うような、加熱や、活性光線若しくは

50

放射線の照射を行うこともなく、剥離溶剤を接触させることにより、または何の処理をすることもなく、処理済部材に対する仮支持を容易に解除できることを見出した。また、本発明者らは、上記の仮接着剤の使用によって、高温下の仮支持において接着剤からガスが発生しにくく、これにより、半導体装置の製造方法の各プロセスにおいて使用される装置（例えば、露光装置や真空チャンバーなど）が汚染されるという問題を低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の通りである。

< 1 >

(A) 熱分解開始温度が 250 以上の高分子化合物、及び、(B) ラジカル重合性モノマーを含有する、半導体装置製造用仮接着剤であって、

前記高分子化合物(A)が、スチレン系単量体に由来する繰り返し単位を有する高分子化合物(但し、架橋ポリスチレン粒子及び架橋ポリメタクリル酸メチルポリスチレン共重合体粒子からなる群のうちの1種又は2種以上を除く)である、半導体装置製造用仮接着剤。

10

< 2 >

(A') スチレン系単量体に由来する繰り返し単位を有する高分子化合物(但し、架橋ポリスチレン粒子及び架橋ポリメタクリル酸メチルポリスチレン共重合体粒子からなる群のうちの1種又は2種以上を除く)、(B) ラジカル重合性モノマー、及び、(C) 熱ラジカル重合開始剤を含有する、半導体装置製造用仮接着剤。

< 3 >

(A'') セルロース若しくはセルロース類誘導体、及び、(B) ラジカル重合性モノマーを含有する、半導体装置製造用仮接着剤(但し、下記(1)又は(2)の少なくとも1種の(メタ)アクリルモノマーと、光重合開始剤と、を含有する接着剤組成物、及び、下記重合性モノマーAM-30Gと、下記重合性モノマーM-5700と、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンと、セルロースアセテートブチレートと、を含有する接着剤組成物を除く)。

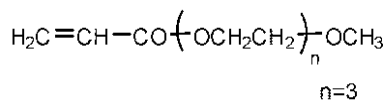
20

(1) (メタ)アクリロイル基を2個有する2官能の(メタ)アクリルモノマーであって、2個の(メタ)アクリロイル基間にポリアルキレンオキサイド鎖を有し、かつ、2個の(メタ)アクリロイル基を繋ぐ最短原子数が13以上である。

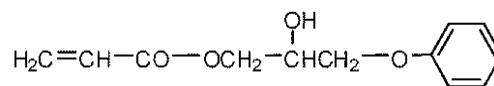
(2) (メタ)アクリロイル基をn個(nは3以上の整数)有するn官能の(メタ)アクリルモノマーであって、任意の2個の(メタ)アクリロイル基間にポリアルキレンオキサイド鎖を有し、かつ、任意の2個の(メタ)アクリロイル基を繋ぐ最短原子数が23以上である。

30

【化104】



AM-30G



M-5700

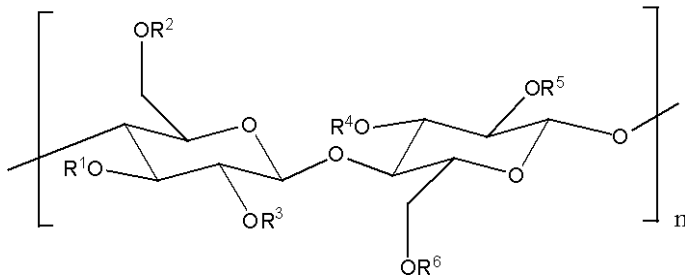
< 4 >

セルロース若しくはセルロース類誘導体が、下記一般式(1)で表される、< 3 >に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

40

【化 1 0 5】

一般式 (1)



10

(一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は一価の有機基を表す。 n は 2 以上の整数を表す。)

< 5 >

前記高分子化合物 (A)、(A') が、スチレン系単量体に由来する繰返し単位と (メタ) アクリル系単量体に由来する繰返し単位とを有する高分子化合物である、< 1 > 又は < 2 > に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

< 6 >

更に、(C) 熱ラジカル重合開始剤を含む、< 1 >、< 3 > 及び < 4 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

20

< 7 >

前記熱ラジカル重合開始剤 (C) の熱分解温度が $95 \sim 270$ である、< 2 > 又は < 6 > に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

< 8 >

前記熱ラジカル重合開始剤 (C) が非イオン性の熱ラジカル重合開始剤である、< 2 >、< 6 > 及び < 7 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

< 9 >

更に、(D) 光ラジカル重合開始剤を含む、< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

< 1 0 >

前記光ラジカル重合開始剤 (D) が非イオン性の光ラジカル重合開始剤である、< 9 > に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

30

< 1 1 >

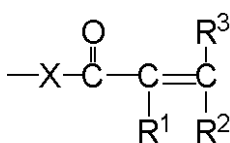
前記高分子化合物 (A)、(A')、(A'') が、ラジカル重合性基を有する、< 1 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

< 1 2 >

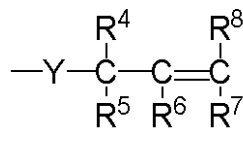
前記高分子化合物 (A)、(A')、(A'') が、前記ラジカル重合性基として、下記一般式 (1) で表される基、下記一般式 (2) で表される基、及び下記一般式 (3) で表される基からなる群より選ばれる 1 種以上の基を有する、< 1 1 > に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

40

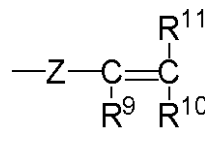
【化 1 0 6】



一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)

(式中、X 及び Y はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又は $-N(R^{12})-$ を表す。Z は酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{12})-$ 又はフェニレン基を表す。 $R^1 \sim R^{12}$ はそ

50

れぞれ独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表す。)

< 1 3 >

基板と、前記基板上に、< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤により形成された接着性層とを有する接着性支持体。

< 1 4 >

被処理部材の第 1 の面と基板とを、< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤により形成された接着性層を介して接着させる工程、

前記被処理部材の前記第 1 の面とは異なる第 2 の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、及び、

前記接着性層から前記処理済部材の第 1 の面を脱離する工程を有する、前記処理済部材を有する半導体装置の製造方法。

10

< 1 5 >

前記被処理部材の第 1 の面と基板とを前記接着性層を介して接着させる工程の前に、前記接着性層の、前記被処理部材の第 1 の面に接着される面に対して、活性光線若しくは放射線又は熱を照射する工程を更に有する、< 1 4 > に記載の半導体装置の製造方法。

< 1 6 >

前記活性光線若しくは放射線又は熱の照射により、前記接着性層を、低接着性領域及び高接着性領域が形成された接着性層に変換する、< 1 5 > に記載の半導体装置の製造方法

。

< 1 7 >

被処理部材の第 1 の面と基板とを前記接着性層を介して接着させる工程の後、かつ、前記被処理部材の前記第 1 の面とは異なる第 2 の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程の前に、前記接着性層を 50 ~ 300 の温度で加熱する工程を更に有する、< 1 4 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

20

< 1 8 >

前記接着性層から前記処理済部材の第 1 の面を脱離する工程が、前記接着性層に剥離液を接触させる工程を含む、< 1 4 > ~ < 1 7 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

< 1 9 >

前記剥離液が有機溶剤である、< 1 8 > に記載の半導体装置の製造方法。

30

< 2 0 >

前記被処理部材が、被処理基材と、前記被処理基材の第 1 の面の上に設けられた保護層とを有してなり、

前記保護層の、前記被処理基材とは反対側の面を、前記被処理部材の前記第 1 の面とし

、
前記被処理基材の前記第 1 の面とは異なる第 2 の面を、前記被処理部材の前記第 2 の面とする、< 1 4 > ~ < 1 9 > のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

尚、本発明は、上記 < 1 > ~ < 2 0 > に係る発明であるが、以下、その他についても参考のため記載した。

【 0 0 2 2 】

40

〔 1 〕

(A) 熱分解開始温度が 250 以上の高分子化合物、及び、(B) ラジカル重合性モノマーを含有する、半導体装置製造用仮接着剤。

〔 2 〕

前記高分子化合物 (A) が、セルロース若しくはセルロース誘導体、又は、スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物である、上記〔 1 〕に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 3 〕

前記高分子化合物 (A) が、セルロース若しくはセルロース誘導体である、上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

50

〔 4 〕

前記高分子化合物（ A ）が、スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物である、上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 5 〕

（ A ' ）スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物、（ B ）ラジカル重合性モノマー、及び、（ C ）熱ラジカル重合開始剤を含有する、半導体装置製造用仮接着剤。

〔 6 〕

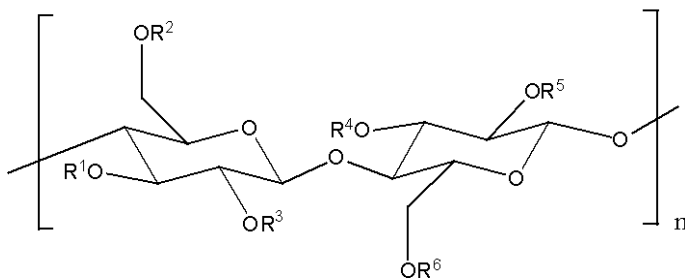
（ A '' ）セルロース若しくはセルロース類誘導体、及び、（ B ）ラジカル重合性モノマーを含有する、半導体装置製造用仮接着剤。

〔 7 〕

セルロース若しくはセルロース類誘導体が、下記一般式（ 1 ）で表される、上記〔 2 〕、〔 3 〕又は〔 6 〕のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

【化 1】

一般式（ 1 ）



（一般式（ 1 ）中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は一価の有機基を表す。 n は 2 以上の整数を表す。）

〔 8 〕

前記高分子化合物（ A ）、（ A ' ）が、スチレン系単量体と（メタ）アクリル系単量体とを共重合してなる高分子化合物である、上記〔 4 〕又は〔 5 〕に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 9 〕

更に、（ C ）熱ラジカル重合開始剤を含む、上記〔 1 〕～〔 4 〕、〔 6 〕及び〔 7 〕のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 10 〕

前記熱ラジカル重合開始剤（ C ）の熱分解温度が 95 ～ 270 である、上記〔 5 〕又は〔 9 〕に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 11 〕

前記熱ラジカル重合開始剤（ C ）が非イオン性の熱ラジカル重合開始剤である、上記〔 5 〕、〔 9 〕及び〔 10 〕のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 12 〕

更に、（ D ）光ラジカル重合開始剤を含む、上記〔 1 〕～〔 11 〕のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 13 〕

前記光ラジカル重合開始剤（ D ）が非イオン性の光ラジカル重合開始剤である、上記〔 12 〕に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 14 〕

前記高分子化合物（ A ）、（ A ' ）、（ A '' ）が、ラジカル重合性基を有する、上記〔 1 〕～〔 13 〕のいずれか 1 項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

〔 15 〕

前記高分子化合物（ A ）、（ A ' ）、（ A '' ）が、前記ラジカル重合性基として、下記一般式（ 1 ）で表される基、下記一般式（ 2 ）で表される基、及び下記一般式（ 3 ）で表

10

20

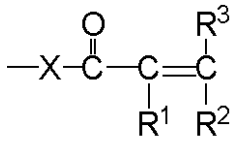
30

40

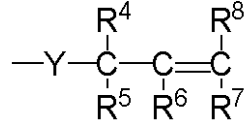
50

される基からなる群より選ばれる１種以上の基を有する、上記〔１４〕に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

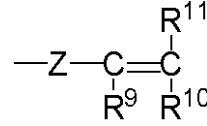
【化２】



一般式（１）



一般式（２）



一般式（３）

（式中、X及びYはそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又は $-\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ を表す。Zは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ 又はフェニレン基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は１価の置換基を表す。）

〔１６〕

基板と、前記基板上に、上記〔１〕～〔１５〕のいずれか１項に記載の半導体装置製造用仮接着剤により形成された接着性層とを有する接着性支持体。

〔１７〕

被処理部材の第１の面と基板とを、上記〔１〕～〔１５〕のいずれか１項に記載の半導体装置製造用仮接着剤により形成された接着性層を介して接着させる工程、

前記被処理部材の前記第１の面とは異なる第２の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、及び、

前記接着性層から前記処理済部材の第１の面を脱離する工程を有する、前記処理済部材を有する半導体装置の製造方法。

〔１８〕

前記被処理部材の第１の面と基板とを前記接着性層を介して接着させる工程の前に、前記接着性層の、前記被処理部材の第１の面に接着される面に対して、活性光線若しくは放射線又は熱を照射する工程を更に有する、上記〔１７〕に記載の半導体装置の製造方法。

〔１９〕

被処理部材の第１の面と基板とを前記接着性層を介して接着させる工程の後、かつ、前記被処理部材の前記第１の面とは異なる第２の面に対して、機械的又は化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程の前に、前記接着性層を $50 \sim 300$ の温度で加熱する工程を更に有する、上記〔１７〕又は〔１８〕に記載の半導体装置の製造方法。

〔２０〕

前記接着性層から前記処理済部材の第１の面を脱離する工程が、前記接着性層に剥離液を接触させる工程を含む、上記〔１７〕～〔１９〕のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

〔２１〕

前記被処理部材が、被処理基材と、前記被処理基材の第１の面の上に設けられた保護層とを有してなり、

前記保護層の、前記被処理基材とは反対側の面を、前記被処理部材の前記第１の面とし、

前記被処理基材の前記第１の面とは異なる第２の面を、前記被処理部材の前記第２の面とする、上記〔１７〕～〔２０〕のいずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の効果】

【００２３】

本発明によれば、被処理部材に機械的又は化学的な処理を施す際に、高温下（例えば 100 ）においても高い接着力により被処理部材を仮支持でき、高温下における仮支持においても接着剤がガスを発生する問題を低減でき、更には、処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を解除できる、半導体装置製造用仮接着剤、並びに、それを用いた接着性支持体、及び、半導体装置の製造方法を提供できる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】図1A及び図1Bは、それぞれ、接着性支持体とデバイスウエハとの仮接着を説明する概略断面図、及び、接着性支持体により仮接着されたデバイスウエハが薄型化された状態を示す概略断面図である。

【図2】従来の接着性支持体とデバイスウエハとの仮接着状態の解除を説明する概略断面図である。

【図3】図3A、図3B、図3C及び図3Dは、それぞれ、接着性支持体と保護層付デバイスウエハとの仮接着を説明する概略断面図、接着性支持体により仮接着された保護層付デバイスウエハが薄型化された状態を示す概略断面図、接着性支持体から剥離された保護層付薄型デバイスウエハを示す概略断面図、及び、薄型デバイスウエハを示す概略断面図である。

10

【図4】図4A及び図4Bは、それぞれ、接着性支持体により仮接着されたデバイスウエハが薄型化された状態を説明する概略断面図、及び、接着性支持体により仮接着された保護層付デバイスウエハが薄型化された状態を説明する概略断面図である。

【図5】図5Aは、接着性支持体に対する露光を説明する概略断面図を示し、図5Bは、マスクの概略上面図を示す。

【図6】図6Aは、パターン露光された接着性支持体の概略断面図を示し、図6Bは、パターン露光された接着性支持体の概略上面図を示す。

【図7】接着性支持体に対する活性光線若しくは放射線又は熱の照射を説明する概略断面図を示す。

20

【図8】図8は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図9】図9は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図10】図10は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図11】図11は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図12】図12は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図13】図13は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図14】図14は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図15】図15は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図16】図16は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

30

【図17】図17は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【図18】図18は、本発明の別の実施形態に係る接着性支持体の概略上面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」は、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を含むものを意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味している。

40

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、紫外線、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光等による露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画をも意味している。

なお、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタアクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタアクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”は、アクリロイルおよびメタアクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、質量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書中に

50

において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に關与する基を言う。

なお、以下に説明する実施の形態において、既に参照した図面において説明した部材等については、図中に同一符号あるいは相当符号を付すことにより説明を簡略化あるいは省略化する。

【0026】

本発明の半導体装置製造用仮接着剤（以下、単に、「仮接着剤」とも言う）は、（Ａ）熱分解開始温度が２５０以上の高分子化合物、及び、（Ｂ）ラジカル重合性モノマーを含有している。

また、本発明の別の仮接着剤は、（Ａ'）スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物、（Ｂ）ラジカル重合性モノマー、及び、（Ｃ）熱ラジカル重合開始剤を含有している。

更に、本発明の別の仮接着剤は、（Ａ''）セルロース若しくはセルロース類誘導体、及び、（Ｂ）ラジカル重合性モノマーを含有している。

本発明の半導体装置製造用仮接着剤によれば、被処理部材に機械的又は化学的な処理を施す際に、高い接着力により被処理部材を仮支持できるとともに、処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を解除できる半導体装置製造用仮接着剤が得られる。

本発明の半導体装置製造用仮接着剤は、シリコン貫通電極形成用であることが好ましい。シリコン貫通電極の形成については後に詳述する。

【0027】

以下、本発明の半導体装置製造用仮接着剤が含有し得る各成分について詳細に説明する。

【0028】

（Ａ）熱分解開始温度が２５０以上の高分子化合物

本発明の半導体装置製造用仮接着剤に用いられる高分子化合物（Ａ）は、熱分解開始温度が２５０以上の高分子化合物である。なお、本発明でいう熱分解開始温度は、ポリマーを２０／分の昇温速度で加熱することにより測定する。ポリマーの熱分解開始温度の測定では、適当な支持体上にポリマーフィルムを形成して、サンプルを作製する。サンプルを窒素中で１０／分の昇温速度で加熱して、質量を連続的に測定し、質量が全体の５％減少した温度を熱分解開始温度として定義する。熱分解開始温度を測定する装置としては、例えばティー・エイ・インストルメント社Ｑ５００型やＱ５０型が利用できる。

【0029】

熱分解開始温度が２５０以上の高分子化合物としては、ポリスチレン樹脂（スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物を含む）、ポリイミド樹脂、テフロン（登録商標）、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シクロオレフィンポリマー（ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィンの重合体、環状共役ジエンの重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、およびこれら重合体の水素化物などを含む）、セルロース、セルロース誘導体、ラジカル重合性基を有する高分子化合物、などが挙げられる。本発明において、高分子化合物は必要に応じて２種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0030】

本発明で利用できる熱分解開始温度が２５０以上の高分子化合物としては、セルロース若しくはセルロース誘導体、又は、ポリスチレン樹脂（スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物を含む）を好ましく使用できる。

【0031】

高分子化合物（Ａ）の熱分解開始温度は、２５０以上であることがより好ましく、３００以上であることが更に好ましい。高分子化合物（Ａ）の熱分解開始温度は、通常、４００以下である。

一方、高分子化合物（Ａ）の熱分解開始温度が２５０ 未満であると、高温下（例えば１００ ）において、高い接着力により被処理部材を仮支持し難く、また、接着剤からガスが発生しやすい。

【００３２】

本発明で利用できるセルロース若しくはセルロース誘導体について詳細に説明する。

【００３３】

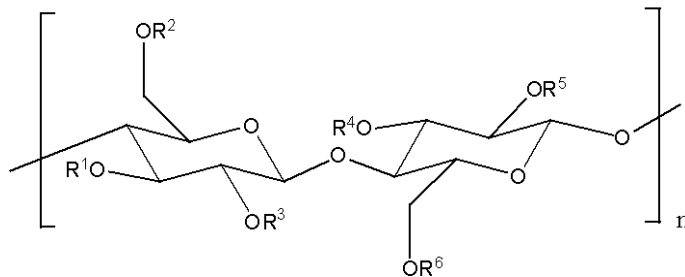
（Ａ－１）セルロース若しくはセルロース誘導体

本発明で利用できるセルロース若しくはセルロース誘導体は、従来公知のセルロースやセルロース誘導体なら自由に使用することができる。より具体的には下記一般式（１）で表されるセルロース若しくはセルロース誘導体であることが好ましい。

【００３４】

【化３】

一般式（１）



【００３５】

（一般式（１）中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子または一価の有機基を表す。 n は２以上の整数を表す。）

【００３６】

一般式（１）中、 $R^1 \sim R^6$ で表される一価の有機基としては、アルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基が好ましい。

【００３７】

アルキル基は、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基であり、炭素数１～２０のアルキル基であることが好ましく、炭素数１～１０のアルキル基であることがより好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、２-エチルヘキシル基、２-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

アルキルカルボニル基は、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基であることが好ましく、炭素数２～１０のアルキルカルボニル基であることがより好ましい。アルキルカルボニル基の具体例としては、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、*t*-ブチルカルボニル基、*n*-オクチルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、イソペンチルカルボニル基、２-エチルヘキシルカルボニル基、２-メチルヘキシルカルボニル基等が挙げられる。

アリールカルボニル基は、炭素数７～２０のアリールカルボニル基であることが好ましい。アリールカルボニル基の具体例としては、ベンゾイル基、*p*-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニル基などが挙げられる。

アルキルオキシカルボニル基は、炭素数２～２０のアルキルオキシカルボニル基であることが好ましい。アルキルオキシカルボニル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-オクタデシルオキシカルボニル基などが挙げられる。

アリールオキシカルボニル基は、炭素数７～２０のアリールオキシカルボニル基であることが好ましい。アリールオキシカルボニル基の具体例としては、フェノキシカルボニル基、*o*-クロロフェノキシカルボニル基、*m*-ニトロフェノキシカルボニル基、*p*-*t*-

10

20

30

40

50

ブチルフェノキシカルボニル基が挙げられる。

アミノカルボニル基は、炭素数 2 ~ 15 のアミノカルボニル基（より好ましくは炭素数 2 ~ 15 のアルキルアミノカルボニル基）であることがより好ましい。アミノカルボニル基の具体例としては、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、アニリノカルボニル基、N-メチル-アニリノカルボニル基、ジフェニルアミノカルボニル基が挙げられる。

【0038】

式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ で表される一価の有機基としては、水素原子またはアルキルカルボニル基であることが好ましく、アセチル基であることが最も好ましい。

【0039】

$R^1 \sim R^6$ としては、熱分解性の観点から、少なくとも 1 つがアセチル基であることが好ましく、2 つ以上がアセチル基であることが好ましく、3 つ以上がアセチル基であることが最も好ましい。

【0040】

n は、2 ~ 4000 であることが好ましく、4 ~ 2000 であることがより好ましい。

【0041】

セルロースまたはセルロース誘導体の市販品として、L-20、L-30、L-50、L-70、LT-35、LT-55、LT-105（（株）ダイセル）、EASTMAN CAB、EASTMAN CAP、EASTMAN CA（EASTMAN CHEMICAL）が特に好ましく使用できる。

【0042】

続いて、本発明で利用できるポリスチレン樹脂（スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物）について詳細に説明する。

【0043】

（A-2）スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物

本発明の半導体装置製造用仮接着剤に用いられる高分子化合物は、スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物（A-2）であることも好ましい。

本発明のスチレン系単量体としてはスチレン構造を有する化合物を意味し、スチレン、アルキルスチレン等のスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、等を用いることができる。

【0044】

スチレン系単量体に由来する繰り返し単位の含有量は、高分子化合物（A）の全繰り返し単位に対して、1 ~ 100 mol % であることが好ましく、40 ~ 95 mol % であることがより好ましく、60 ~ 90 mol % であることが更に好ましい。

【0045】

また、高分子化合物（A）は後述する（B）ラジカル重合性モノマーとの相溶性の観点で、スチレン系単量体に加えて他の単量体と共重合することが好ましい。他の単量体としては、（メタ）アクリル系単量体を好適に挙げることができ、例えば、メタクリル酸、アクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N,N-2置換アクリルアミド類、N,N-2置換メタクリルアミド類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるモノマーが挙げられる。

【0046】

10

20

30

40

50

具体的には、例えば、アルキルアクリレート（該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のアクリル酸エステル類、（具体的には、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 - t - オクチル、クロルエチルアクリレート、2, 2 - ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5 - ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリトリールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど）、アリールアクリレート（例えば、フェニルアクリレートなど）、アルキルメタクリレート（該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のメタクリル酸エステル類（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、5 - ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2 - ジメチル - 3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトリールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0047】

他の単量体に由来する繰り返し単位の含有量は、高分子化合物（A）の全繰り返し単位に対して、1～97mol%であることが好ましく、5～60mol%であることがより好ましく、10～40mol%であることが更に好ましい。

【0048】

また、高分子化合物（A）は、ラジカル重合性基（好ましくは側鎖にラジカル重合性基）を有することが好ましい。ラジカル重合性基とは、ラジカル作用により重合することが可能な基である。

【0049】

高分子化合物がラジカル重合性基を有することにより、接着性支持体を被処理部材に接着させた後に加熱処理を行うことで、熱ラジカル重合開始剤から発生するラジカルによって重合反応が更に進行し、より高い接着力により被処理部材を仮支持することができる。

一方、例えば、後に詳述するように、被処理部材に接着性支持体を接着させる前に、接着性支持体における接着性層に対してパターン露光を行うことにより、露光部においては重合反応が行われ、接着性層に高接着性領域と低接着性領域とを設けることができる。

また、例えば、被処理部材に接着性支持体を接着させる前に、接着性支持体の接着性層に対して活性光線若しくは放射線又は熱を照射することにより、高分子化合物のラジカル重合性基による重合反応が行われ、基板側の内表面から外表面にかけて接着性が低下された接着性層を形成できる。すなわち、接着性支持体における基板と接着性層との接着性は高いものにしつつ、被処理部材に対する接着性層の接着性を低下させることができる。

ラジカル重合性基は、例えば、付加重合反応し得る官能基であることが好ましく、付加重合反応し得る官能基としては、エチレン性不飽和基が挙げられる。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、ビニルオキシ基、アルキニル基が好ましい。中でも、接着性の点から、（メタ）アクリロイル基を有することが特に好ましい。

【0050】

高分子化合物（A）は、例えば、その重合性基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、高分子化合物間で直接にまたは重合性モノマーの重合連鎖を介して付加重合して、高分子化合物の分子間に架橋が形成されて硬化する。または、高分子化合物中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原

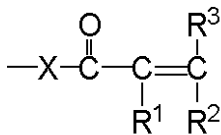
子上の水素原子)がフリーラジカルにより引き抜かれてラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、高分子化合物の分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0051】

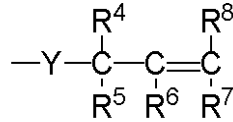
具体的には、高分子化合物(A)は、ラジカル重合性基として、下記一般式(1)で表される基、下記一般式(2)で表される基、及び下記一般式(3)で表される基からなる群より選ばれる1種以上の基を有することが好ましく、下記一般式(1)で表される基を有することがより好ましい。

【0052】

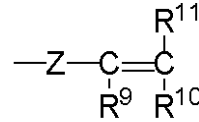
【化4】



一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)

【0053】

(式中、X及びYはそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又は $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ を表す。Zは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ 又はフェニレン基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。)

【0054】

前記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立して水素原子又は1価の置換基を表し、例えば R^1 としては、水素原子、1価の有機基、例えば、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチルエステル基が好ましい。また、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。ここで、導入しうる置換基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。Xは、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ を表し、 R^{12} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

【0055】

前記一般式(2)において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立して水素原子又は1価の置換基を表し、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。導入しうる置換基としては、一般式(1)において挙げたものが例示される。Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ を表す。 R^{12} としては、一般式(1)において挙げたものが挙げられる。

【0056】

前記一般式(3)において、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子又は1価の置換基を表し、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボ

10

20

30

40

50

キシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。ここで、置換基としては、一般式(1)において挙げたものが同様に例示される。Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{12})$ -またはフェニレン基を表す。R¹²としては、一般式(1)において挙げたものが挙げられる。これらの中で、一般式(1)で表わされるメタクリロイル基を有するラジカル重合性基が好ましい。

10

【0057】

高分子化合物(A)においてラジカル重合性基(例えば、上記のようなエチレン性不飽和基)を有する構造単位を導入する場合、その含有量は、高分子化合物(A)1g当たり、ヨウ素滴定(ラジカル重合性基の含有量の測定)により、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

高分子化合物(A)は、典型的には、ラジカル重合性基を有する繰り返し単位を有しており、その場合における、ラジカル重合性基を有する繰り返し単位の含有量は、高分子化合物(A)の全繰り返し単位に対して、1~70mol%であることが好ましく、2~60mol%であることがより好ましく、5~50mol%であることが更に好ましい。

20

【0058】

ラジカル重合性基は、(a)ポリマー側鎖のヒドロキシ基と、ラジカル重合反応性基を有するイソシアネート類を用いたウレタン化反応、(b)ポリマー側鎖のヒドロキシ基と、ラジカル重合反応性基を有するカルボン酸、カルボン酸ハライド、スルホン酸ハライド、またはカルボン酸無水物を用いたエステル化反応、(c)ポリマー側鎖のカルボキシ基またはその塩と、ラジカル重合反応性基を有するイソシアネート類を用いた反応、(d)ポリマー側鎖のハロゲン化カルボニル基、カルボキシ基またはその塩と、ラジカル重合反応性基を有するアルコール類を用いたエステル化反応、(e)ポリマー側鎖のハロゲン化カルボニル基、カルボキシ基またはその塩と、ラジカル重合反応性基を有するアミン類を用いたアミド化反応、(f)ポリマー側鎖のアミノ基と、ラジカル重合反応性基を有するカルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、スルホン酸ハロゲン化物、またはカルボン酸無水物を用いたアミド化反応、(g)ポリマー側鎖のエポキシ基と、ラジカル重合反応性基を有する各種求核性化合物との開環反応、(h)ポリマー側鎖のハロアルキル基とラジカル重合反応性基を有するアルコール類とのエーテル化反応、により導入することができる。

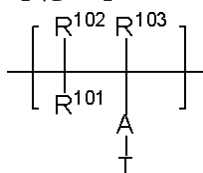
30

【0059】

高分子化合物(A)は、前述した一般式(1)~(3)で表される基を少なくとも一つ有する繰り返し単位を有することが好ましい。そのような繰り返し単位としては、具体的には、下記一般式(4)で表される繰り返し単位がより好ましい。

【0060】

【化5】



一般式(4)

40

【0061】

一般式(4)において、R¹⁰¹~R¹⁰³は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す。Tは、上記一般式(1)~(3)のいずれかで表されるラジカル重合性基を表し、好ましい態様も上述のラジカル重合性基におい

50

て説明したものと同様である。

【 0 0 6 2 】

一般式 (4) 中、A は、単結合、又は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、2 価の脂肪族基、2 価の芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる 2 価の連結基を表す。組み合わせからなる A の具体例 $L^1 \sim L^{18}$ を以下に挙げる。なお、下記例において左側が主鎖に結合し、右側が上記一般式 (1) ~ (3) のいずれかで表されるラジカル重合性基に結合する。

【 0 0 6 3 】

L^1 : $-CO-NH-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-NH-$ 2 価の脂肪族基 -

L^2 : $-CO-NH-$ 2 価の脂肪族基 -

L^3 : $-CO-$ 2 価の脂肪族基 -

L^4 : $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 -

L^5 : 2 価の脂肪族基 -

L^6 : $-CO-NH-$ 2 価の芳香族基 -

L^7 : $-CO-$ 2 価の芳香族基 -

L^8 : 2 価の芳香族基 -

L^9 : $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 -

L^{10} : $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-$ 2 価の脂肪族基 -

L^{11} : $-CO-O-$ 2 価の芳香族基 $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 -

L^{12} : $-CO-O-$ 2 価の芳香族基 $-O-CO-$ 2 価の脂肪族基 -

L^{13} : $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 $-CO-O-$ 2 価の芳香族基 -

L^{14} : $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-$ 2 価の芳香族基 -

L^{15} : $-CO-O-$ 2 価の芳香族基 $-CO-O-$ 2 価の芳香族基 -

L^{16} : $-CO-O-$ 2 価の芳香族基 $-O-CO-$ 2 価の芳香族基 -

L^{17} : $-CO-O-$ 2 価の芳香族基 $-O-CO-NH-$ 2 価の脂肪族基 -

L^{18} : $-CO-O-$ 2 価の脂肪族基 $-O-CO-NH-$ 2 価の脂肪族基 -

【 0 0 6 4 】

ここで 2 価の脂肪族基とは、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基またはポリアルキレンオキシ基を意味する。なかでもアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、および置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基および置換アルキレン基がさらに好ましい。

2 価の脂肪族基は、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、さらに分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。2 価の脂肪族基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 15 であることがより好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましく、1 ~ 10 であることがさらにまた好ましく、1 ~ 8 であることがよりさらに好ましく、1 ~ 4 であることが特に好ましい。

2 価の脂肪族基の置換基の例としては、ハロゲン原子 (F 、 Cl 、 Br 、 I) 、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基およびジアリールアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

2 価の芳香族基の例としては、フェニレン基、置換フェニレン基、ナフタレン基および置換ナフタレン基が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

2 価の芳香族基の置換基の例としては、上記 2 価の脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

高分子化合物 (A) の質量平均分子量 (Mw) は、GPC 法によるポリスチレン換算値として、2,500 以上が好ましく、2,500 ~ 1,000,000 がより好ましく、5,000 ~ 1,000,000 が更に好ましい。高分子化合物 (A) の分散度 (質量平

10

20

30

40

50

均分子量 / 数平均分子量) は、1 . 1 ~ 1 0 が好ましい。

G P C 法は、H L C - 8 0 2 0 G P C (東ソー (株) 製) を用い、カラムとして T S K g e l S u p e r H Z M - H、T S K g e l S u p e r H Z 4 0 0 0、T S K g e l S u p e r H Z 2 0 0 0 (東ソー (株) 製、4 . 6 m m I D x 1 5 c m) を、溶離液として T H F (テトラヒドロフラン) を用いる方法に基づく。

【 0 0 6 7 】

高分子化合物 (A) は、必要に応じて 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

高分子化合物 (A) の含有量は、良好な接着強度の観点から、半導体装置製造用仮接着剤の全固形分に対して、5 ~ 9 5 質量 % が好ましく、1 0 ~ 9 0 質量 % がより好ましく、2 0 ~ 8 0 質量 % が更に好ましい。

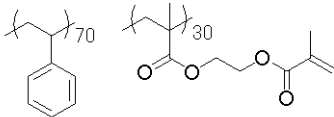
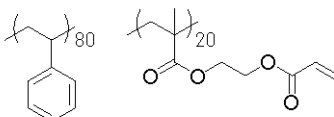
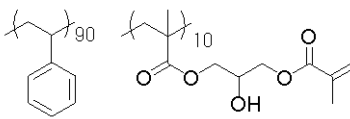
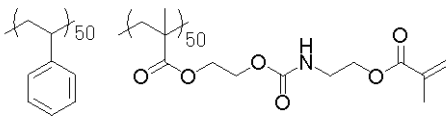
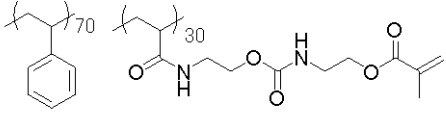
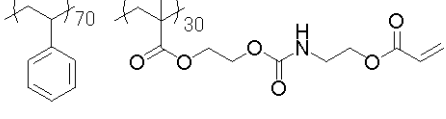
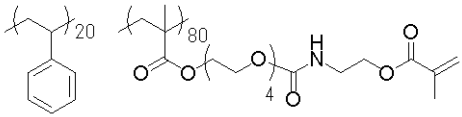
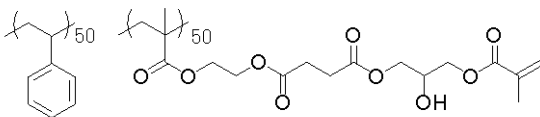
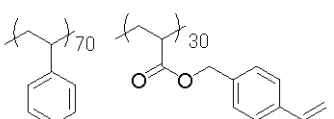
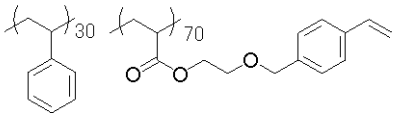
10

【 0 0 6 8 】

以下に、高分子化合物 (A) の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、ポリマー構造の組成比はモル百分率を表す。

【 0 0 6 9 】

【化 6】

| | | |
|------|---|-------------------------|
| (1) |  | M _w : 45,000 |
| (2) |  | M _w : 36,000 |
| (3) |  | M _w : 42,000 |
| (4) |  | M _w : 29,000 |
| (5) |  | M _w : 22,000 |
| (6) |  | M _w : 38,000 |
| (7) |  | M _w : 49,000 |
| (8) |  | M _w : 54,000 |
| (9) |  | M _w : 73,000 |
| (10) |  | M _w : 16,000 |

【 0 0 7 0 】

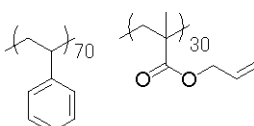
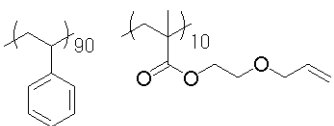
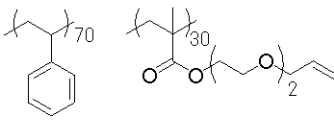
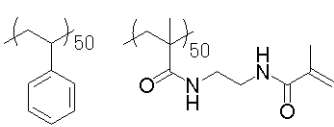
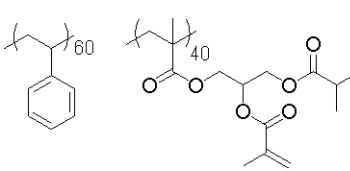
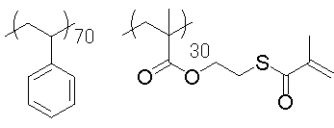
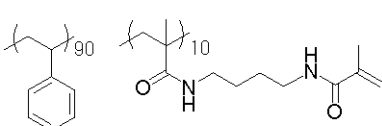
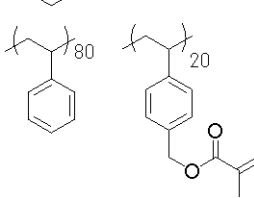
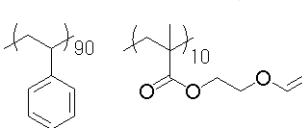
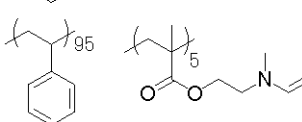
10

20

30

40

【化 7】

| | | |
|-------|---|--------------------------|
| (1 1) |  | M _w : 98,000 |
| (1 2) |  | M _w : 120,000 |
| (1 3) |  | M _w : 150,000 |
| (1 4) |  | M _w : 29,000 |
| (1 5) |  | M _w : 36,000 |
| (1 6) |  | M _w : 18,000 |
| (1 7) |  | M _w : 76,000 |
| (1 8) |  | M _w : 16,000 |
| (1 9) |  | M _w : 460,000 |
| (2 0) |  | M _w : 10,000 |

【 0 0 7 1 】

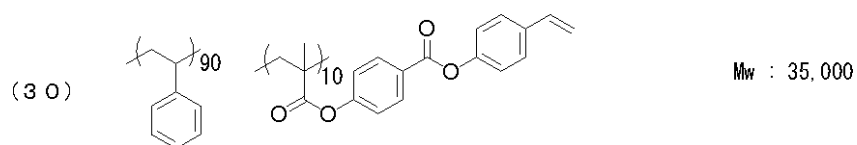
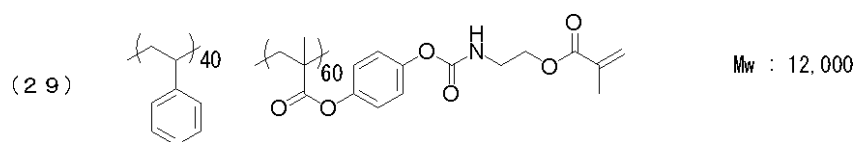
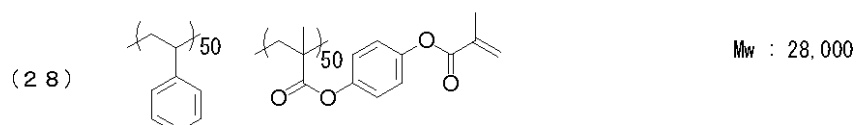
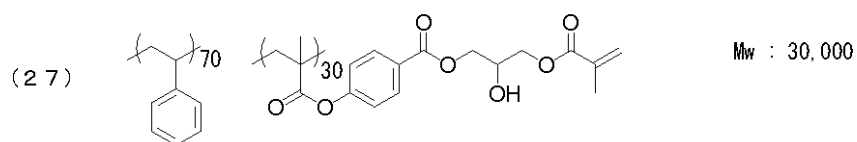
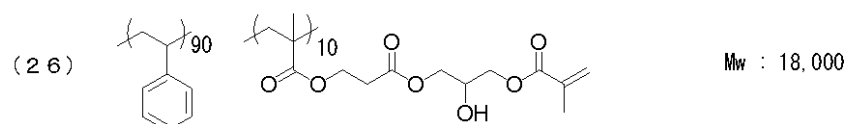
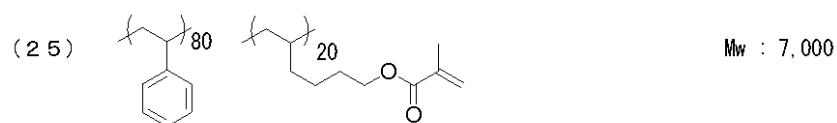
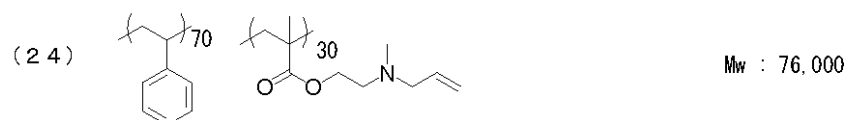
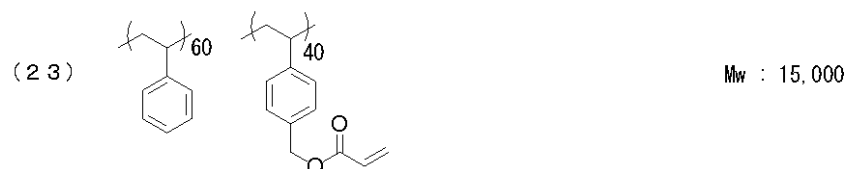
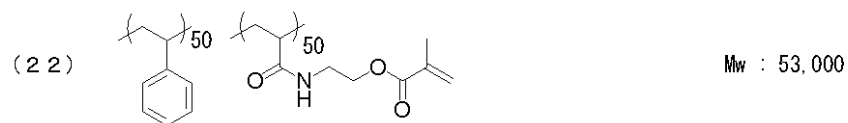
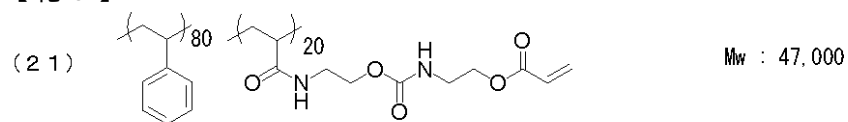
10

20

30

40

【化 8】



【 0 0 7 2 】

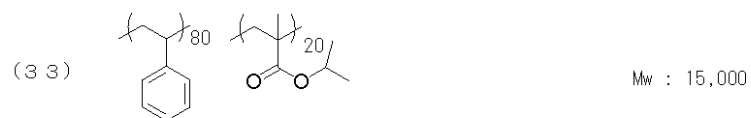
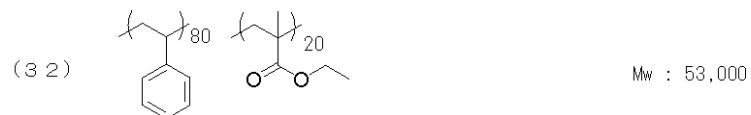
10

20

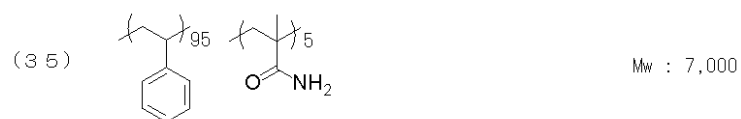
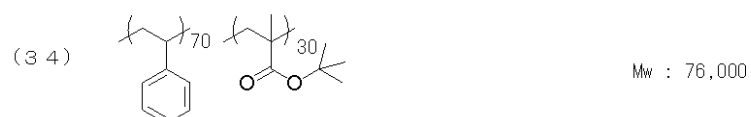
30

40

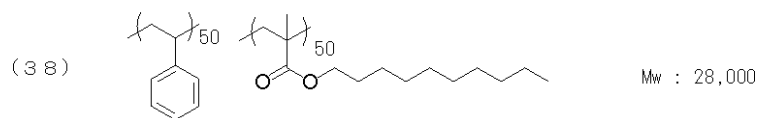
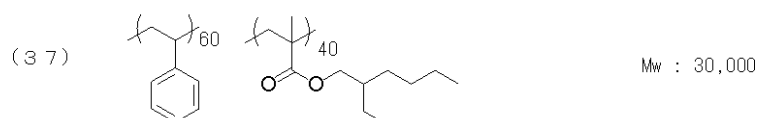
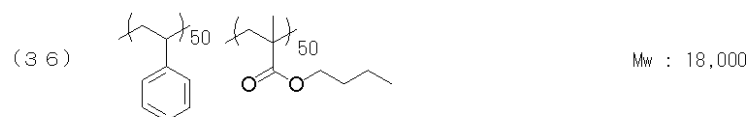
【化 9】



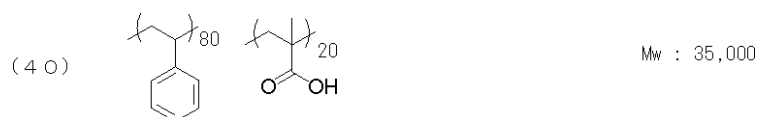
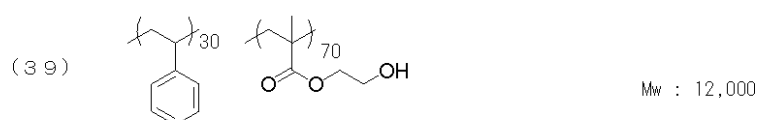
10



20

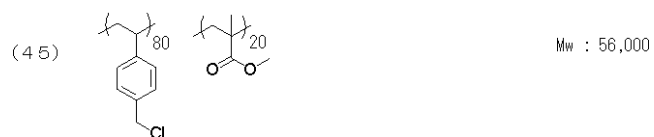
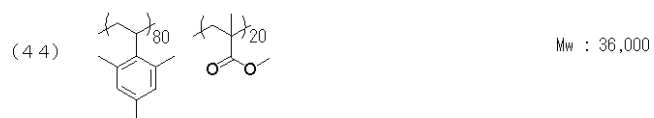


30



【 0 0 7 3 】

【化 1 0】



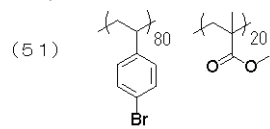
【 0 0 7 4 】

10

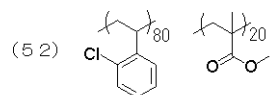
20

30

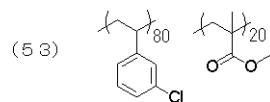
【化 1 1】



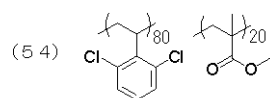
Mw : 35,000



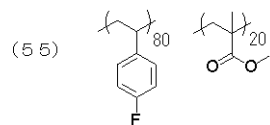
Mw : 56,000



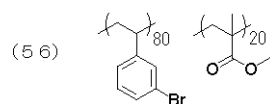
Mw : 36,000



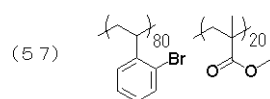
Mw : 28,000



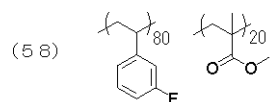
Mw : 36,000



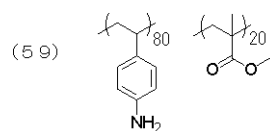
Mw : 42,000



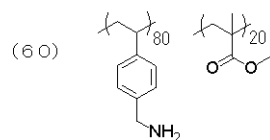
Mw : 16,000



Mw : 29,000



Mw : 32,000



Mw : 46,000

【 0 0 7 5 】

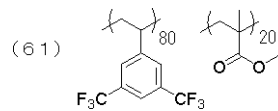
10

20

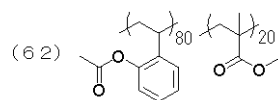
30

40

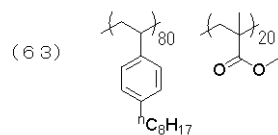
【化 1 2】



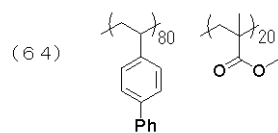
Mw : 32,000



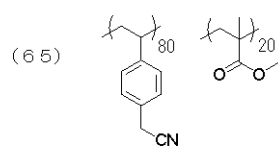
Mw : 26,000



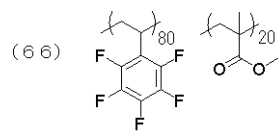
Mw : 16,000



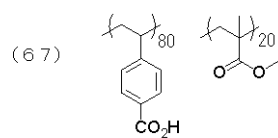
Mw : 18,000



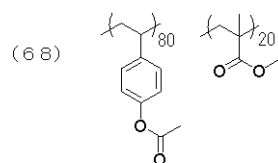
Mw : 56,000



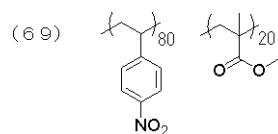
Mw : 22,000



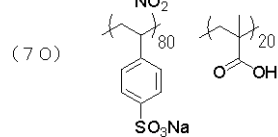
Mw : 36,000



Mw : 19,000



Mw : 12,000



Mw : 26,000

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

【化 1 3】



【 0 0 7 7 】

(A ') スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物

本発明の半導体装置製造用仮接着剤に用いられる高分子化合物 (A ') は、スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物であれば特に限定されないが、上記「スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物 (A - 2) 」において説明したものを好適に挙げることができる。

高分子化合物 (A ') の全繰り返し単位に対するスチレン系単量体由来する繰り返し単位の含有量の好ましい範囲は、上記した高分子化合物 (A) の全繰り返し単位に対するスチレン系単量体由来する繰り返し単位の含有量の好ましい範囲と同様である。

また、高分子化合物 (A ') は、スチレン系単量体と他の単量体とを共重合してなる高分子化合物であることも好ましく、他の単量体の具体例及び好ましい例は、上記「スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物 (A - 2) 」において説明したものと同様であり

10

20

30

40

50

、また、高分子化合物（A'）の全繰返し単位に対する「他の単量体に由来する繰返し単位」の含有量の好ましい範囲は、上記した高分子化合物（A）の全繰返し単位に対する「他の単量体に由来する繰返し単位」の含有量の好ましい範囲と同様である。

また、高分子化合物（A'）は、ラジカル重合性基を有することも好ましく、このようなラジカル重合性基等に関する説明は、上記「スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物（A-2）」において説明したものと同様である。

高分子化合物（A'）は、必要に応じて2種以上を組み合わせ使用してもよい。

高分子化合物（A'）の含有量は、良好な接着強度の観点から、半導体装置製造用仮接着剤の全固形分に対して、5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、20～80質量%が更に好ましい。

10

【0078】

（A''）セルロース若しくはセルロース類誘導体

本発明の半導体装置製造用仮接着剤に用いられる高分子化合物（A''）は、セルロース若しくはセルロース類誘導体であれば特に限定されないが、上記「セルロース若しくはセルロース誘導体（A-1）」において説明したものを好適に挙げることができる。

また、高分子化合物（A''）は、ラジカル重合性基を有することも好ましく、このようなラジカル重合性基等に関する説明は、上記「スチレン系単量体を重合してなる高分子化合物（A-2）」において説明したものと同様である。

高分子化合物（A''）は、必要に応じて2種以上を組み合わせ使用してもよい。

高分子化合物（A''）の含有量は、良好な接着強度の観点から、半導体装置製造用仮接着剤の全固形分に対して、5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、20～80質量%が更に好ましい。

20

【0079】

（B）ラジカル重合性モノマー

本発明の半導体装置製造用仮接着剤は、ラジカル重合性モノマーを含有する。

ラジカル重合性モノマーは、典型的には、ラジカル重合性基を有している。ここでラジカル重合性基とは、ラジカル作用により重合することが可能な基である。

なお、ラジカル重合性モノマーは、上記した高分子化合物（A）、（A'）、（A''）とは異なる化合物である。重合性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量2000以下の低分子化合物であることが好ましく、1500以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量900以下の低分子化合物であることが更に好ましい。なお、分子量は、通常、100以上である。

30

ラジカル重合性モノマーを使用することで、接着性支持体を被処理部材に接着させた後に加熱処理を行うことで、例えば熱ラジカル重合開始剤などから発生するラジカルによって重合反応が更に進行し、高い接着力により被処理部材を仮支持することができる。一方、例えば、後に詳述するように、被処理部材に接着性支持体を接着させる前に、接着性支持体における接着性層に対してパターン露光を行うことにより、露光部においては重合性モノマーの重合反応が行われ、接着性層に高接着性領域と低接着性領域とを設けることができる。

また、例えば、被処理部材に接着性支持体を接着させる前に、接着性支持体の接着性層に対して活性光線若しくは放射線又は熱を照射することにより、ラジカル重合性モノマーによる重合反応が行われ、基板側の内表面から外表面にかけて接着性が低下された接着性層を形成できる。すなわち、接着性支持体における基板と接着性層との接着性は高いものにしつつ、被処理部材に対する接着性層の接着性を低下させることができる。

40

【0080】

ラジカル重合性モノマーとしては、具体的には、ラジカル重合性基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれ、ラジカル重合性基を2～6個有する化合物がさらに好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物

50

並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。本発明におけるラジカル重合性モノマーは一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

ラジカル重合性基は、エチレン性不飽和基が好ましい。エチレン性不飽和基としては、スチリル基、(メタ)アクリロイル基、アリル基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基がさらに好ましい。

【0081】

より具体的には、モノマー及びそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0082】

多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド(EO)変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0083】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0084】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオール

ジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【 0 0 8 5 】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【 0 0 8 6 】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【 0 0 8 7 】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【 0 0 8 8 】

その他のエステル例として、例えば、特公昭 4 6 - 2 7 9 2 6、特公昭 5 1 - 4 7 3 3 4、特開昭 5 7 - 1 9 6 2 3 1 記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭 5 9 - 5 2 4 0、特開昭 5 9 - 5 2 4 1、特開平 2 - 2 2 6 1 4 9 記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平 1 - 1 6 5 6 1 3 記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

市販品としては、A - D C P、D C P および A - D P H (いずれも、新中村化学製) を用いることができる。

【 0 0 8 9 】

また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス - アクリルアミド、メチレンビス - メタクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - アクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【 0 0 9 0 】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭 5 4 - 2 1 7 2 6 記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげる事ができる。

【 0 0 9 1 】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭 4 8 - 4 1 7 0 8 号公報に記載されている 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式 (A) で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



(ただし、 R_4 および R_5 は、H または CH_3 を示す。)

また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号公報、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号公報、特公平 2 - 1 6 7 6 5 号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 5 8 - 4 9 8 6 0 号公報、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 7 号公報、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 8 号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【 0 0 9 2 】

また、ラジカル重合性モノマーとしては、特開 2 0 0 9 - 2 8 8 7 0 5 号公報の段落番号 0 0 9 5 ~ 段落番号 0 1 0 8 に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

【 0 0 9 3 】

また、前記ラジカル重合性モノマーとしては、少なくとも 1 個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で 1 0 0 以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロ

10

20

30

40

50

ピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(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、ペンタエリスリトールトリ(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、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、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタン(メタ)アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。

10

多官能カルボン酸にグリシジル(メタ)アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能(メタ)アクリレートなども挙げることができる。

また、その他の好ましいラジカル重合性モノマーとして、特開2010-160418、特開2010-129825、特許4364216等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を2官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

20

更に、ラジカル重合性モノマーのその他の例としては、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のベルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0094】

30

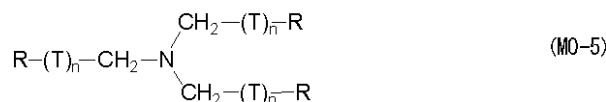
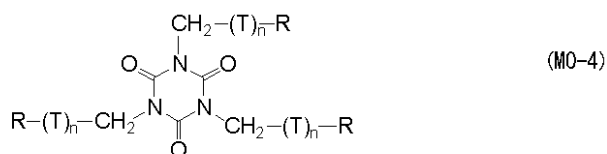
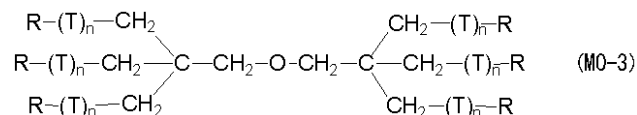
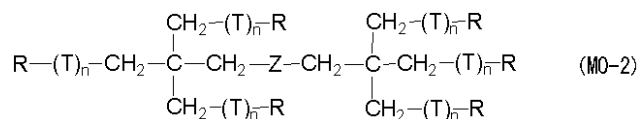
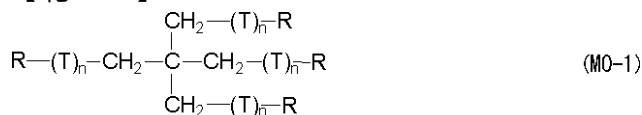
また、常圧下で100以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号[0254]~[0257]に記載の化合物も好適である。

【0095】

上記のほか、下記一般式(MO-1)~(MO-5)で表される、ラジカル重合性モノマーも好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

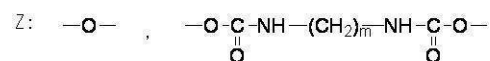
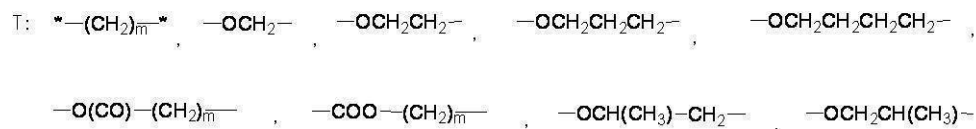
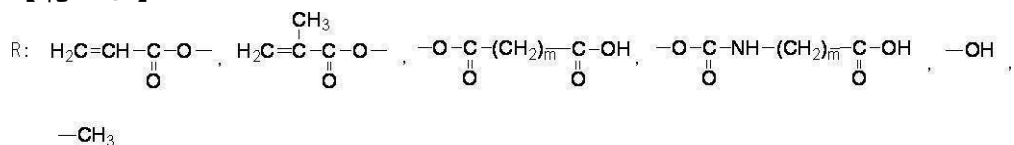
【0096】

【化 1 4】



【 0 0 9 7 】

【化 1 5】



【 0 0 9 8 】

前記一般式において、 n は 0 ~ 14 であり、 m は 1 ~ 8 である。一分子内に複数存在する R 、 T 、 Z は、各々同一であっても、異なってもよい。

上記一般式 (MO-1) ~ (MO-5) で表されるラジカル重合性モノマーの各々において、複数の R の内の少なくとも 1 つは、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、又は、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基を表す。

上記一般式 (MO-1) ~ (MO-5) で表される、ラジカル重合性モノマーの具体例としては、特開 2007-269779 号公報の段落番号 0248 ~ 段落番号 0251 に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

【 0 0 9 9 】

また、特開平 10-62986 号公報において一般式 (1) 及び (2) としてその具体

10

20

30

40

50

例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、ラジカル重合性モノマーとして用いることができる。

【0100】

中でも、ラジカル重合性モノマーとしては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としては KAYARAD D-330; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としては KAYARAD D-320; 日本化薬株式会社製)ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD D-310; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD DPHA; 日本化薬株式会社製)、及びこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

10

【0101】

ラジカル重合性モノマーとしては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していても良い。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

20

【0102】

本発明において、酸価を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び/又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

【0103】

これらのモノマーは1種を単独で用いても良いが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、2種以上を混合して用いても良い。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用しても良い。

30

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1~40mg-KOH/gであり、特に好ましくは5~30mg-KOH/gである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが必須である。

また、ラジカル重合性モノマーとして、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することが好ましい。

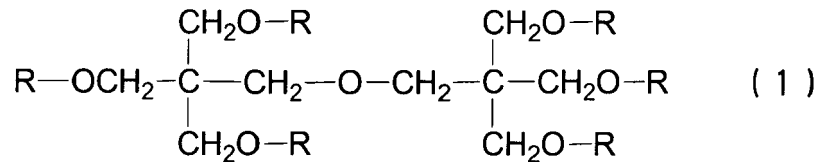
40

カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸および-カプロラクトンをエステル化することにより得られる、-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式(1)で表されるカプロラクトン構造を有する多官能性単量体が好ましい。

【0104】

50

【化 1 6】



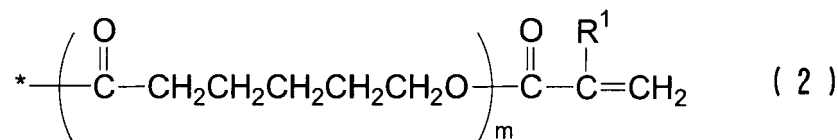
【0 1 0 5】

(式中、6個のRは全てが下記式(2)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記式(2)で表される基であり、残余が下記式(3)で表される基である。)

10

【0 1 0 6】

【化 1 7】



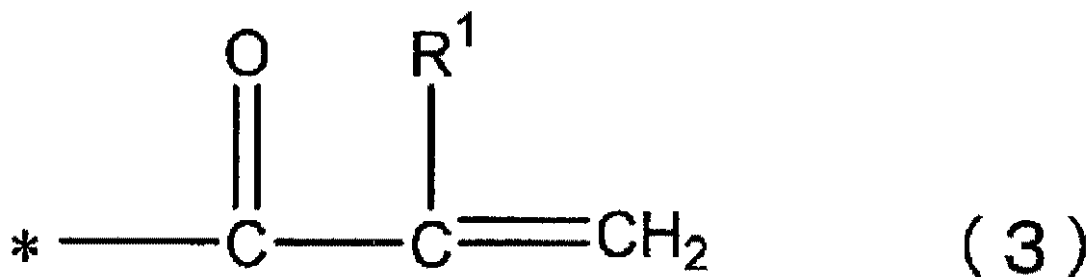
【0 1 0 7】

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 m は1または2の数値を示し、「*」は結合手であることを示す。)

20

【0 1 0 8】

【化 1 8】



30

【0 1 0 9】

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。)

このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCHAシリーズとして市販されており、DPCHA-20(上記式(1)～(3)において $m=1$ 、式(2)で表される基の数=2、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCHA-30(同式、 $m=1$ 、式(2)で表される基の数=3、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCHA-60(同式、 $m=1$ 、式(2)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCHA-120(同式において $m=2$ 、式(2)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

40

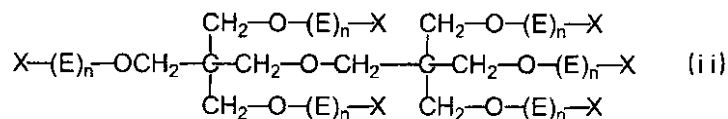
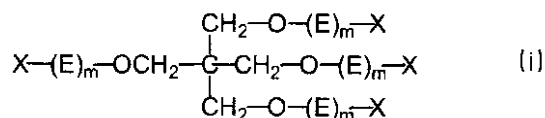
本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0 1 1 0】

また、多官能モノマーとしては、下記一般式(i)又は(ii)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

【0 1 1 1】

【化 19】



10

【0112】

前記一般式 (i) 及び (ii) 中、E は、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を表し、y は、各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、X は、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、又はカルボキシル基を表す。

前記一般式 (i) 中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は 3 個又は 4 個であり、m は各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、各 m の合計は 0 ~ 40 の整数である。但し、各 m の合計が 0 の場合、X のうちいずれか 1 つはカルボキシル基である。

前記一般式 (ii) 中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は 5 個又は 6 個であり、n は各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、各 n の合計は 0 ~ 60 の整数である。但し、各 n の合計が 0 の場合、X のうちいずれか 1 つはカルボキシル基である。

20

【0113】

前記一般式 (i) 中、m は、0 ~ 6 の整数が好ましく、0 ~ 4 の整数がより好ましい。

また、各 m の合計は、2 ~ 40 の整数が好ましく、2 ~ 16 の整数がより好ましく、4 ~ 8 の整数が特に好ましい。

前記一般式 (ii) 中、n は、0 ~ 6 の整数が好ましく、0 ~ 4 の整数がより好ましい。

また、各 n の合計は、3 ~ 60 の整数が好ましく、3 ~ 24 の整数がより好ましく、6 ~ 12 の整数が特に好ましい。

また、一般式 (i) 又は一般式 (ii) 中の $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい。

30

【0114】

前記一般式 (i) 又は (ii) で表される化合物は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上併用してもよい。特に、一般式 (ii) において、6 個の X 全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

【0115】

また、一般式 (i) 又は (ii) で表される化合物のラジカル重合性モノマー中における全含有量としては、20 質量% 以上が好ましく、50 質量% 以上がより好ましい。

【0116】

前記一般式 (i) 又は (ii) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば (メタ) アクリロイルクロライドを反応させて (メタ) アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (i) 又は (ii) で表される化合物を合成することができる。

40

【0117】

前記一般式 (i)、(ii) で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び / 又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

具体的には、下記式 (a) ~ (f) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (a) ~ (f)」ともいう。) が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、(b)、(e)、(f) が

50

【化 2 0】

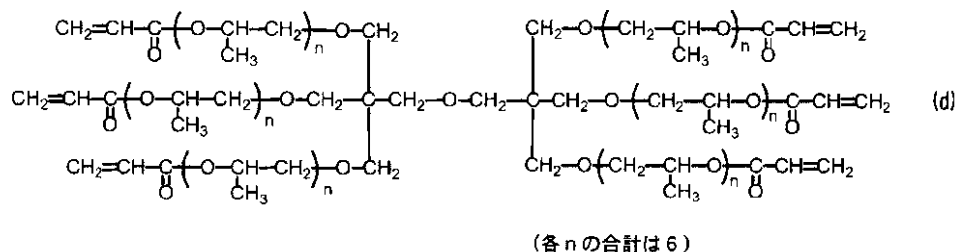


(各nの合計は12)

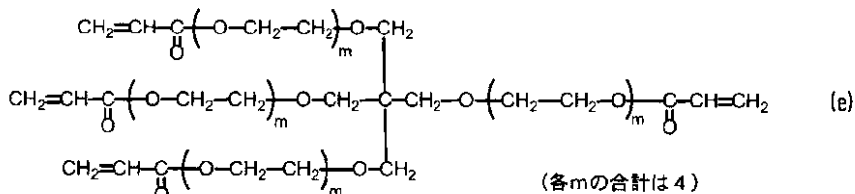
(各nの合計は12)

【 0 1 1 9 】

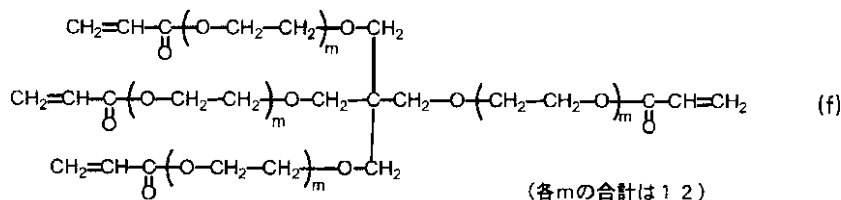
【化 2 1】



10



20



【 0 1 2 0 】

一般式 (i)、(ii) で表されるラジカル重合性モノマーの市販品としては、例えばサトマー社製のエチレンオキシ鎖を 4 個有する 4 官能アクリレートである SR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を 6 個有する 6 官能アクリレートである DP

30

【 0 1 2 1 】

また、ラジカル重合性モノマーとしては、特公昭 48-41708 号、特開昭 51-37193 号、特公平 2-32293 号、特公平 2-16765 号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 58-49860 号、特公昭 56-17654 号、特公昭 62-39417 号、特公昭 62-39418 号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、重合性化合物として、特開昭 63-277653 号、特開昭 63-260909 号、特開平 1-105238 号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることもできる。

40

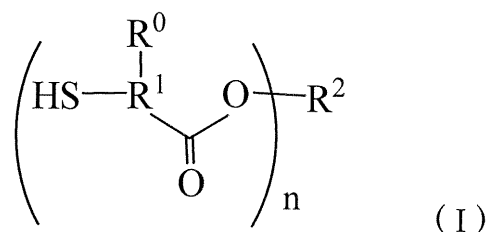
ラジカル重合性モノマーの市販品としては、ウレタンオリゴマー UAS-10、UAB-140 (山陽国策パルプ社製)、UA-7200 (新中村化学社製、DPHA-40H (日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600 (共栄社製) などが挙げられる。

【 0 1 2 2 】

ラジカル重合性モノマーとしては、同一分子内に 2 個以上のメルカプト (SH) 基を有する多官能チオール化合物も好適である。特に、下記一般式 (I) で表すものが好ましい。

【 0 1 2 3 】

【化 2 2】



【 0 1 2 4】

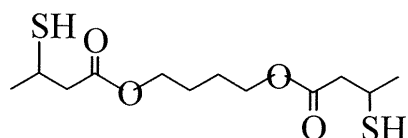
(式中、 R^1 はアルキル基、 R^2 は炭素以外の原子を含んでもよい n 価の脂肪族基、 R^0 は H ではないアルキル基、 n は 2 ~ 4 を表す。)

【 0 1 2 5】

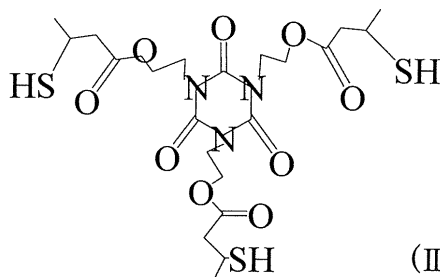
上記一般式 (I) で表される多官能チオール化合物を具体的に例示するならば、下記の構造式を有する 1, 4 - ビス (3 - メルカプトブチルオキシ) ブタン〔式 (II)〕、1, 3, 5 - トリス (3 - メルカプトブチルオキシエチル) - 1, 3, 5 - トリアジアン - 2, 4, 6 (1H, 3H 5H) - トリオン〔式 (III)〕、及びペンタエリスリトール テトラキス (3 - メルカプトブチレート)〔式 (IV)〕等が挙げられる。これらの多官能チオールは 1 種または複数組み合わせ使用することが可能である。

【 0 1 2 6】

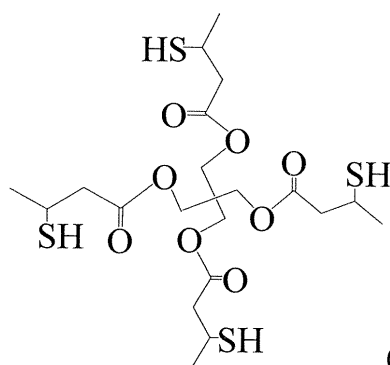
【化 2 3】



(II)



(III)



(IV)

【 0 1 2 7】

仮接着剤中の多官能チオールの配合量については、溶剤を除いた全固形分に対して 0 . 3 ~ 8 . 9 質量%、より好ましくは 0 . 8 ~ 6 . 4 質量%の範囲で添加するのが望ましい

。多官能チオール添加によって、仮接着剤の安定性、臭気、感度、密着性等を良化させることができる。

【0128】

ラジカル重合性モノマーについて、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、仮接着剤の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度（活性光線又は放射線の照射に対する、接着性の減少の効率）の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、接着性層の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。さらに、3官能以上のものでエチレンオキサイド鎖長の異なるラジカル重合性モノマーを併用することも好ましい。また、仮接着剤に含有される他の成分（例えば、高分子化合物（A）、重合開始剤等）との相溶性、分散性に対しても、ラジカル重合性モノマーの選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、キャリア基板との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

10

【0129】

ラジカル重合性モノマー（B）の含有量は、良好な接着強度と剥離性の観点から、前記仮接着剤の全固形分に対して、5～75質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましく、10～60質量%が更に好ましい。

20

また、ラジカル重合性モノマー（B）及び高分子化合物（A）の含有量の比率（質量比）は、90/10～10/90であることが好ましく、20/80～80/20であることがより好ましい。

【0130】

（C）熱ラジカル重合開始剤

本発明の半導体装置製造用仮接着剤は、更に、熱ラジカル重合開始剤を含有してもよい。

熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性基を有する高分子化合物、及び、重合性モノマーの重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することにより、被処理部材と接着性支持体との仮接着を行った後に、又は仮接着を行うと同時に、接着性支持体における接着性層に対して加熱処理を行うことで、熱ラジカル重合開始剤から発生するラジカルによってラジカル重合性モノマー（B）の重合反応が更に進行し、高い接着力により被処理部材を仮支持することができる。接着性支持体を被処理部材に接着させた後に、又は仮接着を行うと同時に、加熱処理を行うことで、これは、接着性支持体と被処理部材との界面におけるアンカー効果が促進されることによるものと推定される。

30

また、仮接着剤を用いて形成された接着性層に対して熱を照射した後に、被処理部材と接着性支持体との仮接着を行う場合においては、熱によりラジカル重合性モノマー（B）の重合反応が進行することにより、後に詳述するように、接着性層の接着性（すなわち、粘着性及びタック性）を前もって低下させることができる。

40

好ましい熱ラジカル重合開始剤としては、熱分解温度（10時間半減期温度）が、95～270であることが好ましく、130～250であることがより好ましく、150～220であるものが更に好ましい。

熱ラジカル重合開始剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物等が挙げられる。また、後述する光ラジカル重合開始剤に相当するものも挙げられる。中でも、芳香族ケトン類、有機化酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物などの非イオン性のラジカル重合開

50

始剤が好ましく、さらに熱分解温度が130 ~ 250 の観点から、有機過酸化物又はアゾ系化合物がより好ましく、有機過酸化物が特に好ましい。

有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート等が例示される。

【0131】

具体的には、特開2008-63554号公報の段落0074~0118に記載されている化合物が挙げられる。

10

【0132】

本発明に用いられる熱ラジカル重合開始剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。

本発明の半導体装置製造用仮接着剤における熱ラジカル重合開始剤の含有量(2種以上の場合)は、被処理部材と接着性支持体との仮接着を行う前に熱照射を行う場合における接着性層の接着性の低減、及び、被処理部材と接着性支持体との仮接着後に熱照射を行う場合における接着性層の接着性の向上の観点から、仮接着剤の全固形分に対し、0.01~50質量%が好ましく、0.1~20質量%がより好ましく、0.5~10質量%であることが最も好ましい。

本発明では、熱ラジカル重合開始剤を実質的に配合しないことも好ましい態様として例示される。例えば、熱ラジカル重合開始剤の含有量を、仮接着剤の全固形分に対して0.1質量%以下とすることができる。

20

【0133】

(D) 光ラジカル重合開始剤

本発明の半導体装置製造用仮接着剤は、更に、光ラジカル重合開始剤、すなわち活性光線又は放射線の照射によりラジカルを発生する化合物を含有してもよい。これにより、例えば、後に詳述するように、被処理部材に接着性支持体を接着させる前に、接着性支持体における接着性層に対してパターン露光を行うことにより、露光部においては重合反応が行われ、接着性層に高接着性領域と低接着性領域とを設けることができる。

活性光線又は放射線の照射によりラジカルを発生する化合物としては、例えば、以下に述べる重合開始剤として知られているものを用いることができる。

30

光ラジカル重合開始剤としては、重合性モノマー(B)の重合性基を有する反応性化合物における重合反応(架橋反応)を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

また、前記光ラジカル重合開始剤は、約300nm~800nm(好ましくは330nm~500nm)の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。

【0134】

40

光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を制限なく使用できるが、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体(例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど)、アシルホスフィンオキシド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。光ラジカル重合開始剤としては、非イオン性の光ラジカル開始剤が好ましく、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体(例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど)、アシルホスフィンオキシド等のアシ

50

ルホスフィン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、などが挙げられる。

【0135】

前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. Schaefer などによる *J. Org. Chem.*; 29, 1527 (1964) 記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

10

【0136】

前記米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物（例えば、2-トリクロロメチル-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリプロモメチル-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリプロモメチル-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール；2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロルスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-n-ブトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリプロモメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

20

【0137】

また、上記以外の重合開始剤として、アクリジン誘導体（例えば、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタンなど）、N-フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物（例えば、四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンなど）、クマリン類（例えば、3-(2-ベンゾフラノイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-メトキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-(3-ピリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン、7-ベンゾトリアゾール-2-イルクマリン、また、特開平5-19475号公報、特開平7-271028号公報、特開2002-363206号公報、特開2002-363207号公報、特開2002-363208号公報、特開2002-363209号公報などに記載のクマリン化合物など）、アシルホスフィンオキサイド類（例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、*Lucirin TPO* など）、メタロセン類（例えば、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフロロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、5-シクロペンタジエニル-6-クメニル-アイアン(1+)-ヘキサフロロホスフェート(1-)など）、特開昭53-133428号公報、特公昭57-1819号公報、同57-6096号公報、及び米国特許第36154

30

40

50

55号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

【0138】

前記ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-ブromoベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン、2-エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノントラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン類(例えば、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビスジシクロヘキシルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジヒドロキシエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロル-チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルホルノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノールオリゴマー、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類(例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール)、アクリドン、クロロアクリドン、N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン、N-ブチル-クロロアクリドンなどが挙げられる。

【0139】

光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127(商品名:いずれもBASF社製)を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、及び、IRGACURE-379(商品名:いずれもBASF社製)を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、365nmまたは405nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO(商品名:いずれもBASF社製)を用いることができる。

【0140】

光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム系化合物が挙げられる。オキシム系開始剤の具体例としては、特開2001-233842号記載の化合物、特開2000-80068号記載の化合物、特開2006-342166号記載の化合物を用いることができる。

【0141】

光ラジカル重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェ

ニルプロパン - 1 - オンなどが挙げられる。

【0142】

オキシムエステル化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653 - 1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156 - 162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202 - 232、特開2000 - 66385号公報記載の化合物、特開2000 - 80068号公報、特表2004 - 534797号公報、特開2006 - 342166号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではIRGACURE - OXE01 (BASF社製)、IRGACURE - OXE02 (BASF社製) も好適に用いられる。

10

【0143】

また上記記載以外のおキシムエステル化合物として、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009 - 519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010 - 15025号公報および米国特許公開2009 - 292039号記載の化合物、国際公開特許2009 - 131189号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009 - 221114号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

【0144】

20

好ましくはさらに、特開2007 - 231000号公報、及び、特開2007 - 322744号公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開2010 - 32985号公報、特開2010 - 185072号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開2009 - 242469号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成でき好適に使用することができる。

【0145】

最も好ましくは、特開2007 - 269779号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開2009 - 191061号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

30

【0146】

光ラジカル重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 - ヒドロキシケトン化合物、 - アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン - ベンゼン - 鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3 - アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

40

【0147】

さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 - アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 - アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が最も好ましく、オキシム化合物を用いるのが最も好ましい。

【0148】

本発明に用いられる光ラジカル重合開始剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。

50

光ラジカル重合開始剤の含有量（２種以上の場合は総含有量）は、仮接着剤の全固形分に対し０．１質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．１質量％以上３０質量％以下、更に好ましくは０．１質量％以上２０質量％以下である。

本発明では、光ラジカル重合開始剤を実質的に配合しないことも好ましい態様として例示される。例えば、光ラジカル重合開始剤の含有量を、仮接着剤の全固形分に対して０．１質量％以下とすることができる。

【０１４９】

<その他の成分>

本発明の仮接着剤は、本発明の効果を損なわない範囲において、目的に応じて、上記成分（Ａ）～（Ｄ）とは異なる、種々の化合物を更に含有することができる。

【０１５０】

（Ｅ）その他の高分子化合物

本発明の半導体装置製造用仮接着剤には、剥離性と接着性の両方をバランスよく向上させるために、高分子化合物（Ａ）に加えて別の高分子化合物（Ｅ）を添加してもよい。このような高分子化合物としては、（メタ）アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂（好ましくは、ポリビニルブチラール樹脂）、ポリビニルホルマール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、及び、ノボラック樹脂などが用いられる。

【０１５１】

本発明において、「（メタ）アクリル系重合体」とは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル（アルキルエステル、アリールエステル、アリルエステルなど）、（メタ）アクリルアミド及び（メタ）アクリルアミド誘導体などの（メタ）アクリル酸誘導体を重合成分として有する共重合体のことをいう。

「ポリウレタン樹脂」とは、イソシアネート基を２つ以上有する化合物とヒドロキシ基を２つ以上有する化合物の縮合反応により生成されるポリマーのことをいう。

【０１５２】

「ポリビニルブチラール樹脂」とは、ポリ酢酸ビニルを一部又は全て鹸化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドを酸性条件下で反応（アセタール化反応）させて合成されるポリマーのことをいい、さらに、残存したヒドロキシ基と酸基等有する化合物を反応させる方法等により酸基等を導入したポリマーも含まれる。

【０１５３】

「ノボラック樹脂」とは、フェノール類（フェノールやクレゾールなど）とアルデヒド類（ホルムアルデヒドなど）の縮合反応によって生成されるポリマーのことをいう。さらに、残存したヒドロキシ基に対して別の化合物を反応させる方法等により置換基を導入したポリマーも含まれる。

前記ノボラック樹脂の好適な一例としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂が挙げられる。重量平均分子量が５００～２０，０００、数平均分子量が２００～１０，０００のノボラック樹脂が好ましい。また、ノボラック樹脂中のヒドロキシ基に対して別の化合物とを反応させて置換基を導入した化合物も好ましく使用できる。

【０１５４】

前記高分子化合物（Ｅ）は、重量平均分子量５０００以上が好ましく、１万～３０万がより好ましく、また、数平均分子量１０００以上が好ましく、２０００～２５万がより好ましい。多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は、１．１～１０が好ましい。

前記高分子化合物は単独で用いても２種以上を混合して用いてもよい。

【０１５５】

前記（Ｅ）高分子化合物の含有量は、良好な接着強度の観点から、仮接着剤の全固形分に対して、５～９５質量％が好ましく、１０～９０質量％がより好ましく、２０～８０質

10

20

30

40

50

量%が更に好ましい。

【0156】

(F) 増感色素

本発明の接着剤組成物は、増感色素(F)を含んでも良い。

本発明に用いられる増感色素は、露光時の光を吸収して励起状態となり、前記重合開始剤に電子移動、エネルギー移動又は発熱などでエネルギーを供与し、重合開始機能を向上させるものであれば特に限定せず用いることができる。特に、300～450nm又は750～1400nmの波長域に極大吸収を有する増感色素が好ましく用いられる。

【0157】

前記300～450nmの波長域に極大吸収を有する増感色素としては、メロシアニン類、ベンゾピラン類、クマリン類、芳香族ケトン類、アントラセン類、スチリル類、オキサゾール類等の色素を挙げることができる。

10

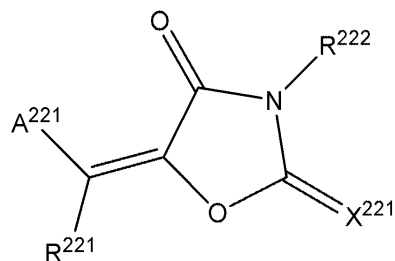
【0158】

前記300～450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(IX)で表される色素である。

【0159】

【化24】

一般式(IX)



20

【0160】

一般式(IX)中、 A^{221} は置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を表し、 X^{221} は酸素原子、硫黄原子又は $=N(R^{223})$ を表す。 R^{221} 、 R^{222} 及び R^{223} は、それぞれ独立して、1価の非金属原子団を表し、 A^{221} と R^{221} 又は R^{222} と R^{223} は、それぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。

30

【0161】

一般式(IX)について更に詳しく説明する。 R^{221} 、 R^{222} 又は R^{223} で表される1価の非金属原子団は、好ましくは、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、又は、ハロゲン原子を表す。

【0162】

A^{221} で表される置換基を有してもよいアリール基及びヘテロアリール基は、各々 R^{221} 、 R^{222} 及び R^{223} で記載した置換もしくは非置換のアリール基及び置換もしくは非置換のヘテロアリール基と同様である。

40

【0163】

このような増感色素の具体例としては、特開2007-58170号の段落番号〔0047〕～〔0053〕、特開2007-93866号の段落番号〔0036〕～〔0037〕、特開2007-72816号の段落番号〔0042〕～〔0047〕に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0164】

また、特開2006-189604号、特開2007-171406号、特開2007-206216号、特開2007-206217号、特開2007-225701号、特

50

開 2 0 0 7 - 2 2 5 7 0 2 号、特開 2 0 0 7 - 3 1 6 5 8 2 号、特開 2 0 0 7 - 3 2 8 2 4 3 号に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

【 0 1 6 5 】

続いて、前記 7 5 0 ~ 1 4 0 0 n m の波長域に極大吸収を有する増感色素（以降、赤外線吸収剤と称することもある）について記載する。赤外線吸収剤は染料又は顔料が好ましく用いられる。

【 0 1 6 6 】

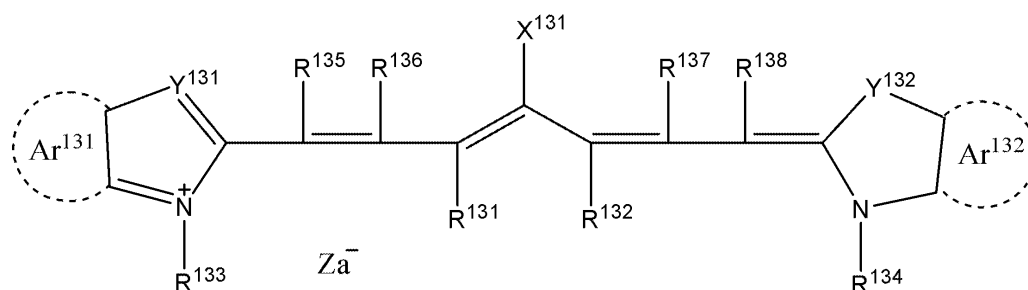
前記染料としては、市販の染料および例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和 4 5 年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、10

フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式（a）で示されるシアニン色素が挙げられる。

【 0 1 6 7 】

【 化 2 5 】

一般式（a）

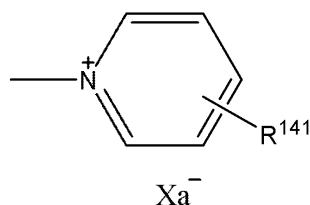


【 0 1 6 8 】

一般式（a）中、 X^{131} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(Ph)_2$ 、 $-X^{132}$ 、 $-L^{131}$ または以下に示す基を表す。なお、Ph はフェニル基を表す。30

【 0 1 6 9 】

【 化 2 6 】



【 0 1 7 0 】

ここで、 X^{132} は酸素原子、窒素原子または硫黄原子を示し、 L^{131} は炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子（N、S、O、ハロゲン原子、Se）を有するアリール基、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。 X_a^- は後述する Z_a^- と同義である。 R^{141} は、水素原子またはアルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。40

【 0 1 7 1 】

R^{131} および R^{132} は、それぞれ、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。仮接着剤の保存安定性から、 R^{131} および R^{132} は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましい。また R^{131} および R^{132} は互いに連結し環を形成してもよく、環を形成する際は 5 員環または 6 員環を形成していることが特に好ましい。50

【 0 1 7 2 】

Ar^{131} 、 Ar^{132} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアリール基を示す。好ましいアリール基としては、ベンゼン環基およびナフタレン環基が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素数12以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数12以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^{131} 、 Y^{132} は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素数12以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^{133} 、 R^{134} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^{135} 、 R^{136} 、 R^{137} および R^{138} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素数12以下の炭化水素基を示す。原料の入手容易性から、好ましくは水素原子である。また、 Z_a^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式(a)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Z_a^- は必要ない。好ましい Z_a^- は、仮接着剤の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンおよびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンおよびアリールスルホン酸イオンである。

10

【 0 1 7 3 】

前記一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号の段落番号〔0017〕～〔0019〕に記載の化合物、特開2002-023360号の段落番号〔0016〕～〔0021〕、特開2002-040638号の段落番号〔0012〕～〔0037〕に記載の化合物、好ましくは特開2002-278057号の段落番号〔0034〕～〔0041〕、特開2008-195018号の段落番号〔0080〕～〔0086〕に記載の化合物、特に好ましくは特開2007-90850号の段落番号〔0035〕～〔0043〕に記載の化合物が挙げられる。

20

【 0 1 7 4 】

また特開平5-5005号の段落番号〔0008〕～〔0009〕、特開2001-222101号の段落番号〔0022〕～〔0025〕に記載の化合物も好ましく使用することが出来る。

【 0 1 7 5 】

前記赤外線吸収染料は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、顔料等の赤外線吸収染料以外の赤外線吸収剤を併用してもよい。顔料としては、特開2008-195018号公報の段落番号〔0072〕～〔0076〕に記載の化合物が好ましい。

30

【 0 1 7 6 】

増感色素(F)の含有量は、仮接着剤の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.05～30質量部、更に好ましくは0.1～20質量部、特に好ましくは0.2～10質量部である。

【 0 1 7 7 】

(G)連鎖移動剤

本発明の半導体装置製造用仮接着剤は、連鎖移動剤を含有することが好ましい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版(高分子学会編、2005年)683-684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。前記感光性樹脂組成物には、特に、チオール化合物(例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類等)を好ましく用いることができる。

40

【 0 1 7 8 】

50

連鎖移動剤の好ましい含有量は、仮接着剤の全固形分 100 質量部に対し、好ましくは 0.01 ~ 20 質量部、更に好ましくは 1 ~ 10 質量部、特に好ましくは 1 ~ 5 質量部である。

【0179】

(H) 重合禁止剤

本発明の仮接着剤には、仮接着剤の製造中または保存中においてラジカル重合性モノマー (B) の不要な熱重合を防止するために、少量の重合禁止剤を添加するのが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

重合禁止剤の添加量は、仮接着剤の全固形分に対して、約 0.01 ~ 約 5 質量%であるのが好ましい。

【0180】

(I) 高級脂肪酸誘導体等

本発明の仮接着剤には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で接着性層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、仮接着剤の全固形分に対して、約 0.1 ~ 約 10 質量%であるのが好ましい。

【0181】

(J) その他の添加剤

また、本発明の仮接着剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種添加物、例えば、硬化剤、硬化触媒、シランカップリング剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は仮接着剤の固形分の 3 質量%以下とすることが好ましい。

【0182】

(K) 溶剤

本発明の半導体装置製造用仮接着剤は、溶剤 (通常、有機溶剤) に溶解させて塗布することができる。溶剤は、各成分の溶解性や仮接着剤の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はない。

【0183】

有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル (例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル (例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等))、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類 (例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等 (例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等))、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類 (例：2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等 (例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル))、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル (例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシブタン酸メチル、2-オキシブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、

エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

【0184】

これらの溶剤は、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合する形態も好ましい。この場合、特に好ましくは、上記の3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

【0185】

仮接着剤の塗布液中における溶剤の含有量は、塗布性の観点から、仮接着剤の全固形分濃度が5 ~ 80質量%になる量とすることが好ましく、5 ~ 70質量%が更に好ましく、10 ~ 60質量%が特に好ましい。

【0186】

(L) 界面活性剤

本発明の仮接着剤には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【0187】

特に、本発明の仮接着剤は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する仮接着剤を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

【0188】

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量% ~ 40質量%が好適であり、より好ましくは5質量% ~ 30質量%であり、特に好ましくは7質量% ~ 25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、仮接着剤中における溶解性も良好である。

【0189】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。

【0190】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

10

【0191】

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ- No. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

【0192】

アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）等が挙げられる。

【0193】

シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

20

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の添加量は、仮接着剤の全固形分に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%～1.0質量%である。

30

【0194】

次いで、以上に説明した本発明の半導体装置製造用仮接着剤を用いた、接着性支持体、及び、半導体装置の製造方法について説明する。

【0195】

図1A及び図1Bは、それぞれ、接着性支持体とデバイスウエハとの仮接着を説明する概略断面図、及び、接着性支持体により仮接着されたデバイスウエハが薄型化された状態を示す概略断面図である。

【0196】

本発明の実施形態において、図1Aに示すように、先ず、キャリア基板12の上に接着性層11が設けられてなる接着性支持体100が準備される。

40

キャリア基板12の素材は特に限定されないが、例えば、シリコン基板、ガラス基板、金属基板などが挙げられるが、半導体装置の基板として代表的に用いられるシリコン基板を汚染しにくい点や、半導体装置の製造工程において汎用されている静電チャックを使用できる点などを鑑みると、シリコン基板であることが好ましい。

キャリア基板12の厚みは、例えば、300μm～5mmの範囲内とされるが、特に限定されるものではない。

【0197】

接着性層11は、本発明の半導体装置製造用仮接着剤を、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、フローコート法、ドクターコート法、浸漬法などを用い

50

て、キャリア基板 12 上に、塗布し、次いで、乾燥（ベーク）することにより形成することができる。または、キャリア基板 12 の上には、後に詳述する保護層付デバイスウエハ 160 における保護層と同様の保護層（図示せず）が設けられてもよく、この場合、本発明の半導体装置製造用仮接着剤を、上記方法などを用いて、キャリア基板 12 の上に形成された保護層上に、塗布し、次いで、乾燥することにより、接着層 11 を形成できる。乾燥は、例えば、60～150（好ましくは 80～200）で、10 秒～10 分（好ましくは 1～2 分）行うことができる。

接着性層 11 の厚みは、例えば、1～500 μm の範囲内とされるが、特に限定されるものではない。

【0198】

次に、以上のようにして得られた基板と接着性層を有する接着性支持体（より好ましくは、基板と、接着性層と、保護層とを有する接着性支持体）と、デバイスウエハ（被処理部材）との仮接着、デバイスウエハの薄型化、及び、接着性支持体からのデバイスウエハの脱離について詳細に説明する。

【0199】

図 1A に示すように、デバイスウエハ 60（被処理部材）は、シリコン基板 61 の表面 61a に複数のデバイスチップ 62 が設けられてなる。

ここで、シリコン基板 61 の厚さは、例えば、200～1200 μm の範囲内となっている。

そして、接着性支持体 100 の接着性層 11 に対して、シリコン基板 61 の表面 61a を押し当てる。これにより、シリコン基板 61 の表面 61a と、接着性層 11 とが接着し、接着性支持体 100 とデバイスウエハ 60 とが仮接着する。

またこの後、必要に応じて、接着性支持体 100 とデバイスウエハ 60 との接着体を加熱し（熱を照射し）、接着性層 11 の接着性をより強靱なものとしても良い。これにより、デバイスウエハ 60 の後述する機械的又は化学的な処理を施している時などに生じやすい接着性層 11 の凝集破壊を抑制できるため、接着性支持体 100 の接着性を高めることになる。

加熱温度は 50～300 であることが好ましく、100～250 であることがより好ましく、150～220 であることが更に好ましい。

加熱時間は、20 秒～10 分であることが好ましく、30 秒～7 分であることがより好ましく、40 秒～5 分であることが更に好ましい。

【0200】

次いで、シリコン基板 61 の裏面 61b に対して、機械的又は化学的な処理、具体的には、グライディングや化学機械研磨（CMP）等の薄膜化処理を施すことにより、図 1B に示すように、シリコン基板 61 の厚さを薄くし（例えば、厚さ 1～200 μm とし）、薄型デバイスウエハ 60' を得る。

また、機械的又は化学的な処理として、薄膜化処理の後に、薄型デバイスウエハ 60' の裏面 61b' からシリコン基板を貫通する貫通孔（図示せず）を形成し、この貫通孔内にシリコン貫通電極（図示せず）を形成する処理を、必要に応じて行ってもよい。

【0201】

次いで、接着性支持体 100 の接着性層 11 から薄型デバイスウエハ 60' の表面 61a を脱離する。

脱離の方法は特に限定されるものではないが、接着性層 110 に剥離液に接触させ、その後、必要に応じて、接着性支持体 100 に対して薄型デバイスウエハ 60' を摺動させるか、あるいは、接着性支持体 100 から薄型デバイスウエハ 60' を剥離することにより行うことが好ましい。本発明の仮接着剤は、剥離液に対する親和性が高いため、上記方法により、接着性層 110 と薄型デバイスウエハ 60' の表面 61a との仮接着を容易に解除することができる。

【0202】

接着性支持体 100 から薄型デバイスウエハ 60' を脱離した後、必要に応じて、薄型

10

20

30

40

50

デバイスウエハ 60' に対して、種々の公知の処理を施し、薄型デバイスウエハ 60' を有する半導体装置を製造する。

【0203】

<剥離液>

以下、剥離液について詳細に説明する。

【0204】

剥離液としては、水及び、前述した溶剤 (K) (有機溶剤) を使用することができる。また、剥離液としては、アセトン及び p - メンタン等の有機溶剤も好ましい。

更に、剥離性の観点から、剥離液は、アルカリ、酸、及び界面活性剤を含んでいても良い。これらの成分を配合する場合、配合量は、それぞれ、剥離液の 0.1 ~ 5.0 質量% であることが好ましい。

10

更に、剥離性の観点から、2 種以上の有機溶剤を混合する形態や、水、アルカリ、酸及び界面活性剤を混合するとともに、アルカリ、酸及び界面活性剤の少なくとも一つが 2 種以上である形態も好ましい。

【0205】

アルカリとしては、例えば、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸カリウム、第二リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムなどの無機アルカリ剤や、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n - ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリ剤を使用することができる。これらのアルカリ剤は、単独若しくは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0206】

酸としては、ハロゲン化水素、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などの無機酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、酢酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸などの有機酸を使用することができる。

30

【0207】

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性イオン系の界面活性剤を使用することができる。この場合、界面活性剤の含有量は、アルカリ水溶液の全量に対して 1 ~ 20 質量% であることが好ましく、1 ~ 10 質量% であることがより好ましい。

界面活性剤の含有量を上記した範囲内とすることにより、接着性支持体 100 と薄型デバイスウエハ 60' との剥離性をより向上できる傾向となる。

【0208】

40

アニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル (ジ) スルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンアルキルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N - アルキル - N - オレイルタウリンナトリウム類、N - アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エス

50

テル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン - 無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン - 無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。この中で、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテル（ジ）スルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

【 0 2 0 9 】

カチオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、アルキルイミダゾリニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

10

【 0 2 1 0 】

ノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールエチレンオキサイド付加物、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフトールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン - エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン - （プロピレンオキサイド - エチレンオキサイド）ブロックコポリマー、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。この中で、芳香環とエチレンオキサイド鎖を有するものが好ましく、アルキル置換又は無置換のフェノールエチレンオキサイド付加物又はアルキル置換又は無置換のナフトールエチレンオキサイド付加物がより好ましい。

20

【 0 2 1 1 】

両性イオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、アルキルベタインなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。具体的には、特開 2 0 0 8 - 2 0 3 3 5 9 号の段落番号〔 0 2 5 6 〕の式（ 2 ）で示される化合物、特開 2 0 0 8 - 2 7 6 1 6 6 号の段落番号〔 0 0 2 8 〕の式（ I ）、式（ I I ）、式（ V I ）で示される化合物、特開 2 0 0 9 - 4 7 9 2 7 号の段落番号〔 0 0 2 2 〕～〔 0 0 2 9 〕で示される化合物を用いることができる。

30

【 0 2 1 2 】

更に必要に応じ、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含有することもできる。

【 0 2 1 3 】

次いで、従来の実施形態について説明する。

40

図 2 は、従来の接着性支持体とデバイスウエハとの仮接着状態の解除を説明する概略断面図である。

従来の実施形態においては、図 2 に示すように、接着性支持体として、キャリア基板 1 2 の上に、従来の仮接着剤により形成された接着性層 1 1 ' が設けられてなる接着性支持体 1 0 0 ' を使用し、それ以外は、図 1 A 及び図 1 B を参照して説明した手順と同様に、接着性支持体 1 0 0 ' とデバイスウエハとを仮接着し、デバイスウエハにおけるシリコン基板の薄膜化処理を行い、次いで、上記した手順と同様に、接着性支持体 1 0 0 ' から薄型デバイスウエハ 6 0 ' を剥離する。

【 0 2 1 4 】

50

しかしながら、従来の仮接着剤によれば、高温下（例えば 100℃）においても高い接着力により被処理部材を仮支持し、高温下における仮支持においても接着剤がガスを発生する問題を低減し、更には、処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を容易に解除することが困難である。例えば、デバイスウエハとキャリア基板との仮接着を十分にしようとするべく、従来の仮接着剤の内、接着性の高いものを採用すると、デバイスウエハとキャリア基板との仮接着が強すぎる傾向となる。よって、この強すぎる仮接着を解除するべく、例えば、図 2 に示すように、薄型デバイスウエハ 60' の裏面 61b' にテープ（例えば、ダイシングテープ）70 を貼り付け、接着性支持体 100' から薄型デバイスウエハ 60' を剥離する場合においては、パンプ 63 が設けられたデバイスチップ 62 から、パンプ 63 が脱離するなどして、デバイスチップ 62 を破損する不具合が生じやすい。

10

一方、従来の仮接着剤の内、接着性が低いものを採用すると、デバイスウエハとキャリア基板との仮接着が特に高温下において弱すぎ、デバイスウエハをキャリア基板で確実に支持できないという不具合が生じやすい。また、高温下における仮支持においては、接着剤がガスを発生する問題も生じやすい。

【0215】

しかしながら、本発明の仮接着剤により形成された接着性層は、十分な接着性を発現するとともに、デバイスウエハ 60 と接着性支持体 100 との仮接着は、特に、接着性層 11 に剥離液を接触させることにより容易に解除できる。すなわち、本発明の仮接着剤によれば、高温下（例えば 100℃）においても高い接着力によりデバイスウエハ 60 を仮支持でき、高温下における仮支持においても接着剤がガスを発生する問題を低減でき、更には、薄型デバイスウエハ 60' に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ 60' に対する仮支持を容易に解除できる。

20

【0216】

図 3 A、図 3 B、図 3 C 及び図 3 D は、それぞれ、接着性支持体と保護層付デバイスウエハとの仮接着を説明する概略断面図、接着性支持体により仮接着された保護層付デバイスウエハが薄型化された状態を示す概略断面図、接着性支持体から剥離された保護層付薄型デバイスウエハを示す概略断面図、及び、薄型デバイスウエハを示す概略断面図である。

。

【0217】

図 4 A 及び図 4 B は、それぞれ、接着性支持体により仮接着されたデバイスウエハが薄型化された状態を説明する概略断面図、及び、接着性支持体により仮接着された保護層付デバイスウエハが薄型化された状態を説明する概略断面図である。

30

【0218】

本発明の上記した第 1 の実施形態においては、図 3 A に示すように、デバイスウエハ 60 に代えて、保護層付デバイスウエハ 160（被処理部材）を使用しても良い。

ここで、保護層付デバイスウエハ 160 は、表面 61a に複数のデバイスチップ 62 が設けられたシリコン基板 61（被処理基材）と、シリコン基板 61 の表面 61a に設けられ、デバイスチップ 62 を保護する保護層 80 とを有している。

保護層 80 の厚さは、例えば、1～1000µm の範囲内であり、1～100µm が好ましく、5～40µm がより好ましい。

40

保護層 80 は、公知のものを制限なく使用することができるが、デバイスチップ 62 を確実に保護できるものが好ましい。

保護層 80 を構成する材料としては、被処理基材を保護する目的であれば、制限なく公知の化合物を使用することができる。具体的には、炭化水素樹脂、ポリスチレン樹脂（例えば、アクリルニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリルニトリル/スチレン共重合体（AS樹脂）、メチルメタクリレート/スチレン共重合体（MS樹脂）を含む）、ノボラック樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、水添テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル、水添ロジン、水添ロジンエステル、重合ロジン、重合ロジンエステル、変性ロジン、ロジン変性フェ

50

ノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、水添石油樹脂、変性石油樹脂、脂環族石油樹脂、クマロン石油樹脂、インデン石油樹脂、オレフィンコポリマー（例えば、メチルペンテン共重合体）、シクロオレフィンコポリマー（例えば、ノルボルネン共重合体、ジシクロペンタジエン共重合体、テトラシクロドデセン共重合体）、セルロース樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、テフロン（登録商標）、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテラフタレート、ポリエチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミドなどの合成樹脂や、ロジン、天然ゴムなどの天然樹脂を好ましく使用することができる。中でも、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂、四フッ化エチレン/パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（PFA樹脂）、パーフルオロエチレン/プロペン共重合体（FEP樹脂）、エチレン-テトラフルオロエチレン（TFE）共重合体、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）樹脂、エチレン-クロロトリフルオロエチレン（CTFE）樹脂、TFE-パーフルオロジメチルジオキソール共重合樹脂、ポリフッ化ビニル（PVF）樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂が好ましく、PFA樹脂、TFE-パーフルオロジメチルジオキソール共重合樹脂、PVF樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂がより好ましく、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂が特に好ましい。

10

20

本発明において、バインダーは必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。

市販品では、Durimide 10（富士フイルム製、ポリイミド樹脂）、Ultra sone 6020（BASF社製、ポリエーテルスルホン樹脂）、MRS0810H（佐藤ライト工業製、ポリベンズイミダゾール樹脂）、セルロースアセテート（アルドリッチ製、分子量7万）、PCZ-300（三菱ガス化学（株）製、ポリカーボネート樹脂）、APEC9379（BAYER（株）製、ポリカーボネート樹脂）等を好ましく使用することができる。

30

また、保護層80は、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、前記仮接着剤に含有され得る化合物を含有できる。

【0219】

そして、接着性支持体100の接着性層11に対して、保護層付デバイスウエハ160の表面160a（保護層80の、シリコン基板61とは反対側の面）を押し当てる。これにより、保護層付デバイスウエハ160の表面160aと、接着性層21とが接着し、接着性支持体100と保護層付デバイスウエハ160とが仮接着する。

【0220】

40

次いで、上記同様、図3Bに示すように、シリコン基板61の厚さを薄くし（例えば厚さ1～200μmのシリコン基板61'を形成し）、保護層付薄型デバイスウエハ160'を得る。

【0221】

次に、上記同様、接着性支持体100の接着性層11から保護層付薄型デバイスウエハ160'の表面160aを脱離して、図3Cに示すように、保護層付薄型デバイスウエハ160'を得る。

【0222】

そして、保護層付薄型デバイスウエハ160'における保護層80を、シリコン基板61'及びデバイスチップ62から除去することにより、図3Dに示すように、シリコン基

50

板 6 1 ' にデバイスチップ 6 2 が設けられてなる薄型デバイスウエハを得る。

保護層 8 0 の除去としては、公知のものをいずれも採用できるが、例えば、(1) 保護層 8 0 を溶剤により溶解除去する方法；(2) 保護層 8 0 に剥離用テープなどを貼り付け、保護層 8 0 をシリコン基板 6 1 ' 及びデバイスチップ 6 2 から機械的に剥離する方法；(3) 保護層 8 0 に対して、紫外線及び赤外線などの光による露光又はレーザー照射を実施することによって、保護層 8 0 を分解したり、保護層 8 0 の剥離性を向上させたりする方法などが挙げられる。

上記(1) 及び(3) は、これらの方法における作用が、保護膜の表面全域に対して為されるため、保護層 8 0 の除去が容易であるという利点がある。

上記(2) は、室温下において特段の装置を要することなく、実施が可能という利点がある。

【 0 2 2 3 】

被処理部材としてデバイスウエハ 6 0 に代えて保護層付デバイスウエハ 1 6 0 を用いる形態は、接着性支持体 1 0 0 により仮接着されたデバイスウエハ 6 0 を薄型化することにより得られる薄型デバイスウエハの TTV (Total Thickness Variation) をより低下したい場合(すなわち、薄型デバイスウエハの平坦性をより向上させたい場合) に有効である。

すなわち、接着性支持体 1 0 0 により仮接着されたデバイスウエハ 6 0 を薄型化する場合においては、図 4 A に示すように、複数のデバイスチップ 6 2 が為すデバイスウエハ 6 0 の凹凸形状が、薄型デバイスウエハ 6 0 ' の裏面 6 1 b ' に転写される傾向となり、TTV が大きくなる要素になり得る。

一方、接着性支持体 1 0 0 により仮接着された保護層付デバイスウエハ 1 6 0 を薄型化する場合においては、先ず、図 4 B に示すように、複数のデバイスチップ 6 2 を保護層によって保護しているため、保護層付デバイスウエハ 1 6 0 の、接着性支持体 1 1 0 との接触面において、凹凸形状をほとんど無くすることが可能である。よって、このような保護層付デバイスウエハ 1 6 0 を接着性支持体 1 1 0 によって支持した状態で薄型化しても、複数のデバイスチップ 6 2 に由来する形状が、保護層付薄型デバイスウエハ 1 6 0 ' の裏面 6 1 b ' に転写される虞れは低減され、その結果、最終的に得られる薄型デバイスウエハの TTV をより低下することができる。

【 0 2 2 4 】

また、本発明の仮接着剤は、特に熱ラジカル重合開始剤(C)を含有している場合、接着性層 1 1 を、熱の照射により接着性が減少する接着性層とすることができる。この場合、具体的には、接着性層 1 1 を、熱の照射を受ける前には、接着性を有する層であるが、熱の照射を受けた領域においては、接着性が低下ないしは消失する層とすることができる。

また、本発明の仮接着剤が、特に光ラジカル重合開始剤(D)を更に含有する場合には、接着性層 1 1 を、活性光線若しくは放射線の照射により接着性が減少する接着性層とすることができる。この場合、具体的には、接着性層を、活性光線若しくは放射線の照射を受ける前には、接着性を有する層であるが、活性光線若しくは放射線の照射を受けた領域においては、接着性が低下ないしは消失する層とすることができる。本発明では、活性光線もしくは放射線が 3 5 0 ~ 4 5 0 n m の波長の活性光線することが好ましい。

【 0 2 2 5 】

そこで、本発明においては、デバイスウエハ 6 0 と接着性支持体 1 0 0 とを接着させる前に、接着性支持体 1 0 0 の接着性層 1 1 の、デバイスウエハ 6 0 に接着される面に対して、活性光線若しくは放射線又は熱を照射しても良い。

例えば、活性光線若しくは放射線又は熱の照射により、接着性層を、低接着性領域及び高接着性領域が形成された接着性層に変換した上で、被処理部材の接着性支持体による仮接着を行っても良い。以下、この実施形態について説明する。

【 0 2 2 6 】

図 5 A は、接着性支持体に対する露光を説明する概略断面図を示し、図 5 B は、マスク

10

20

30

40

50

の概略上面図を示す。

【 0 2 2 7 】

先ず、接着性支持体 1 0 0 の接着性層 1 1 にマスク 4 0 を介して活性光線又は放射線 5 0 を照射（すなわち、露光）する。

【 0 2 2 8 】

図 5 A 及び図 5 B に示すように、マスク 4 0 は、中央域に設けられた光透過領域 4 1 と、周辺域に設けられた遮光領域 4 2 とから構成されている。

よって、上記露光は、接着性層 1 1 の中央域には露光されるが、中央域を取り囲む周辺域には露光されない、パターン露光である。

【 0 2 2 9 】

図 6 A は、パターン露光された接着性支持体の概略断面図を示し、図 6 B は、パターン露光された接着性支持体の概略上面図を示す。

【 0 2 3 0 】

上記したように、接着性層 1 1 が、活性光線又は放射線の照射により接着性が減少する接着性層である場合、上記のパターン露光を行うことにより、接着性支持体 1 0 0 は、図 6 A 及び図 6 B に示すように、中央域及び周辺域に、それぞれ、低接着性領域 2 1 A 及び高接着性領域 2 1 B が形成された接着性層 2 1 を有する接着性支持体 1 1 0 に変換される。

ここで、本明細書中における「低接着性領域」とは、「高接着性領域」と比較して低い接着性を有する領域を意味し、接着性を有さない領域（すなわち、「非接着性領域」）を包含する。同様に、「高接着性領域」とは、「低接着性領域」と比較して高い接着性を有する領域を意味する。

【 0 2 3 1 】

この接着性支持体 1 1 0 は、マスク 4 0 を用いたパターン露光により、低接着性領域 2 1 A 及び高接着性領域 2 1 B が設けられるものであるが、マスク 4 0 における光透過領域及び遮光領域のそれぞれの面積及び形状はミクロンないしはナノオーダーで制御可能である。よって、パターン露光により接着性支持体 1 1 0 の接着性層 2 1 に形成される高接着性領域 2 1 B 及び低接着性領域 2 1 A のそれぞれの面積及び形状等を細かく制御できるため、接着性層の全体としての接着性を、デバイスウエハ 6 0 のシリコン基板 6 1 をより確実にかつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ 6 0 ' に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ 6 0 ' のシリコン基板に対する仮支持をより容易に解除できる程度の接着性に、高精度で、かつ、容易に制御できる。

【 0 2 3 2 】

また、接着性支持体 1 1 0 における高接着性領域 2 1 B、及び、低接着性領域 2 1 A は、パターン露光により、その表面物性が異なるものとはされるが、構造体としては一体となっている。よって、高接着性領域 2 1 B と低接着性領域 2 1 A とで機械的な物性に大きな差異はなく、接着性支持体 1 1 0 の接着性層 2 1 にデバイスウエハ 6 0 のシリコン基板 6 1 の表面 6 1 a が接着され、次いで、シリコン基板 6 1 の裏面 6 1 b が薄膜化処理やシリコン貫通電極を形成する処理を受けても、接着性層 2 1 の高接着性領域 2 1 B に対応する裏面 6 1 b の領域と、低接着性領域 2 1 A に対応する裏面 6 1 b の領域との間で、上記処理に係る圧力（例えば、研削圧力や研磨圧力など）に差は生じにくく、高接着性領域 2 1 B、及び、低接着性領域 2 1 A が、上記処理における処理精度に与える影響は少ない。これは、上記問題を生じやすい、例えば厚さ 1 ~ 2 0 0 μm の薄型デバイスウエハ 6 0 ' を得る場合において特に有効である。

【 0 2 3 3 】

よって、接着性支持体 1 1 0 を使用する形態は、デバイスウエハ 6 0 のシリコン基板 6 1 に上記の処理を施す際に、処理精度に与える影響を抑制しつつ、シリコン基板 6 1 をより確実にかつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ 6 0 ' に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ 6 0 ' に対する仮支持をより容易に解除できる形態として好ましい。

【 0 2 3 4 】

また、接着性層 1 1 を、活性光線若しくは放射線又は熱を照射することにより、接着性層の基板側の内表面から外表面に向けて接着性が低下された接着性層に変換した上で、被処理部材の接着性支持体による仮接着を行っても良い。以下、この実施形態について説明する。

【 0 2 3 5 】

図 7 は、接着性支持体に対する活性光線若しくは放射線又は熱の照射を説明する概略断面図である。

【 0 2 3 6 】

先ず、接着性層 1 1 の外表面に向けて活性光線若しくは放射線又は熱 5 0 ' を照射することにより、接着性支持体 1 0 0 は、図 7 に示すように、基板側の内表面 3 1 b から外表面 3 1 a に向けて接着性が低下された接着性層 3 1 を有する接着性支持体 1 2 0 に変換される。

10

すなわち、接着性層 3 1 は、外表面 3 1 a 側には低接着性領域 3 1 A を、内表面 3 1 b 側には高接着性領域 3 1 B をそれぞれ有することになる。

このような接着性層 3 1 は、活性光線若しくは放射線又は熱 5 0 の照射量を、外表面 3 1 a には、活性光線若しくは放射線又は熱 5 0 が十分に照射されるものの、内表面 3 1 b までには、活性光線若しくは放射線又は熱 5 0 が到達しないような照射量とすることにより、容易に形成できる。

ここで、このような照射量の変更は、露光機や加熱装置の設定を変更することにより容易に行うことができるため、設備コストを抑制できるとともに、接着性層 2 1 , 3 1 の形成に多くの時間を費やすものでもない。

20

また、上記の本発明の実施形態においては、上記の接着性層 1 1 と上記の照射方法とを組み合わせることにより、構造体としては一体であるが、外表面 3 1 a における接着性が内表面 3 1 b における接着性よりも積極的に低くされた接着性層 3 1 が形成されるため、分離層等の別層を設ける必要もない。

以上のように、上記の接着性層 3 1 は、その形成が容易である。

【 0 2 3 7 】

更に、外表面 3 1 a における接着性及び内表面 3 1 b における接着性のそれぞれは、接着性層 1 1 を構成する素材の選択、及び、活性光線若しくは放射線又は熱の照射量の調整等により、精度良く制御できるものである。

30

その結果、基板 1 2 及びシリコン基板 6 1 のそれぞれに対する接着性層 3 1 の接着性を、デバイスウエハ 6 0 のシリコン基板 6 1 を確実にかつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ 6 0 ' に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ 6 0 ' のシリコン基板に対する仮支持を容易に解除できる程度の接着性に、高精度で、かつ、容易に制御できる。

【 0 2 3 8 】

よって、接着性支持体 1 2 0 を使用する形態も、デバイスウエハ 6 0 のシリコン基板 6 1 に上記の処理を施す際に、シリコン基板 6 1 をより確実にかつ容易に仮支持できるとともに、薄型デバイスウエハ 6 0 ' に損傷を与えることなく、薄型デバイスウエハ 6 0 ' に対する仮支持をより容易に解除できる形態として好ましい。

40

【 0 2 3 9 】

本発明の半導体装置の製造方法は、前述した実施の形態に限定されるものではなく、適宜な変形、改良等が可能である。

【 0 2 4 0 】

接着性層が、低接着性領域及び高接着性領域が形成された接着性層である場合、低接着性領域及び高接着性領域の模様は特に限定されるものではなく、例えば、図 8 の概略上面図に示すように、網点域としての高接着性領域 1 1 B " と、網点域を取り囲む周辺域としての低接着性領域 1 1 A " とが形成されるとともに、高接着性領域 1 1 B " と低接着性領域 1 1 A " とが、接着性層の全面に渡って、ほぼ同等の間隔で配置された接着性層 1 1 "

50

であってもよい。

また、接着性層における網点模様の形態も、特に限定されるものではなく、例えば、図9の概略上面図に示すように、高接着性領域21B'と低接着性領域21A'とを有するとともに、高接着領域21B'が、中心から外方に向けて延びる放射線模様を為すように形成された網点模様を為している接着性層21'であってもよい。

また、図10、図11、及び図12の概略上面図に示すように、それぞれ、高接着性領域22B、23B、24Bと低接着性領域22A、23A、24Aを有するとともに、高接着性領域22B、23B、24Bの面積率が、接着性層21'における高接着性領域21B'（図9参照）の面積率より低く、かつ、高接着性領域22B、23B、24Bが中心から外方に向けて伸びる放射線模様を為すように形成された接着性層22、23、24

10

であってもよい。

更に、網点模様における高接着性領域の大きさは特に限定されず、図13、図14、図15、図16、図17、及び図18の概略断面図に示すように、それぞれ、高接着性領域25B、26B、27B、28B、29B、30Bと低接着性領域25A、26A、27A、28A、29A、30Aとを有するとともに、高接着領域25B、26B、27B、28B、29B、30Bの大きさを、接着性層11"における高接着性領域11B"（図8参照）から変更した接着性層25、26、27、28、29、30であってもよい。

【0241】

前述した実施形態において、本発明の半導体装置製造用仮接着剤より形成される接着性層は、デバイスウエハの仮接着の前に、キャリア基板の上に設けられることにより接着性支持体を構成したが、先ず、デバイスウエハ等の被処理部材の上に設けられ、次いで、接着性層が設けられた被処理部材と、基板とが仮接着されても良い。

20

【0242】

また、例えば、パターン露光に使用されるマスクは、バイナリマスクであっても、ハーフトーンマスクであっても、グレートーンマスクであっても良い。

【0243】

また、露光は、マスクを介したマスク露光としたが、電子線等をも用いた描画による選択的露光であっても良い。

【0244】

また、前述した実施形態において、接着性層は単層構造であるが、接着性層は多層構造であってもよい。多層構造の接着性層を形成する方法としては、活性光線又は放射線を照射する前に、前述した従来公知の方法で接着性組成物を段階的に塗布する方法や、活性光線又は放射線を照射した後に、前述した従来公知の方法で接着性組成物を塗布する方法などが挙げられる。接着性層が多層構造である形態において、例えば、接着性層11が、活性光線若しくは放射線又は熱の照射により接着性が減少する接着性層である場合には、活性光線若しくは放射線又は熱の照射により、各層間の接着性を減少させることにより、接着性層全体としての接着性を減少させることもできる。

30

【0245】

また、前述した実施形態においては、接着性支持体により支持される被処理部材として、シリコン基板を挙げたが、これに限定されるものではなく、半導体装置の製造方法において、機械的又は化学的な処理に供され得るいずれの被処理部材であっても良い。

40

例えば、被処理部材としては、化合物半導体基板を挙げることでもでき、化合物半導体基板の具体例としては、SiC基板、SiGe基板、ZnS基板、ZnSe基板、GaAs基板、InP基板、及び、GaN基板などが挙げられる。

【0246】

更に、前述した実施形態においては、接着性支持体により支持されたシリコン基板に対する機械的又は化学的な処理として、シリコン基板の薄膜化処理、及び、シリコン貫通電極の形成処理を挙げたが、これらに限定されるものではなく、半導体装置の製造方法において必要ないずれの処理も挙げられる。

【0247】

50

その他、前述した実施形態において例示した、マスクにおける光透過領域及び遮光領域、接着性層における高接着性領域及び低接着性領域、並びに、デバイスウエハにおけるデバイスチップの形状、寸法、数、配置箇所等は、本発明を達成できるものであれば任意であり、限定されない。

【実施例】

【0248】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

【0249】

[実施例1～55、比較例1～3]

<接着性支持体の形成>

4インチSiウエハに下記表1記載に示す組成の各液状接着剤組成物(仮接着剤)をスピncer(ミカサ製 Opticoat MS-A100, 1200rpm, 30秒)により塗布したのち、100℃で30秒バークし、厚さ10μmの接着性層が設けられたウエハ1(すなわち接着性支持体)を形成した。

【0250】

表1

[illegible]

〔(A) 高分子化合物〕

高分子化合物 (A - 1) : L 20 (酢化度 55 % の酢酸セルロース、(株) ダイセル 40)

高分子化合物 (A - 3) : L - 7 0 (酢化度 5 5 % の酢酸セルロース、(株) ダイセル)

高分子化合物（A - 5）： LT - 55（酢化度61%の酢酸セルロース、（株）ダイセル）

高分子化合物 (A - 6) : C A B - 1 7 1 - 1 5 (セルロースアセートブチラート、 50

EASTMAN CHEMICAL)

高分子化合物 (A - 7) : CAP - 482 - 20 (セルロースアセートプロピオナート、EASTMAN CHEMICAL)

高分子化合物 (A - 8) : CA - 398 - 10 (セルロースアセート、EASTMAN CHEMICAL)

【0252】

[熱分解開始温度の測定]

(高分子化合物 (1))

上記構造記載の高分子化合物 (1) 3.0 mg 量り取り、TGA (ティー・エイ・インスツルメント社 Q500 型) を使って、20 / 分の昇温速度で 500 まで昇温して熱分解開始温度 (5% の重量が減少した温度) を測定した。高分子化合物 (1) の熱分解開始温度は、270 であった。

10

【0253】

(高分子化合物 (31))

高分子化合物 (1) と同様の方法で、高分子化合物 (31) の熱分解開始温度を測定した。高分子化合物 (31) の熱分解開始温度は、357 であった。

【0254】

(ポリスチレン)

高分子化合物 (1) と同様の方法で、ポリスチレンの熱分解開始温度を測定した。ポリスチレンの熱分解開始温度は、382 であった。

20

【0255】

(表1記載のその他の高分子化合物)

液状接着剤組成物 (1) ~ (43) が含有する高分子化合物の内、上記した高分子化合物 (1)、高分子化合物 (31) 及びポリスチレン以外についても、高分子化合物 (1) と同様の方法で、熱分解開始温度を測定したところ、いずれも熱分解開始温度は、250 以上であった。

【0256】

[(B) 重合性モノマー]

重合性モノマー (1) : UA - 1100H (新中村化学製、4 官能ウレタンアクリレート)

30

重合性モノマー (2) : A - TMP T (新中村化学製、トリメチロールプロパントリアクリレート)

重合性モノマー (3) : A - DPH (新中村化学製、6 官能アクリレート)

重合性モノマー (4) : A - BPE - 4 (新中村化学製、2 官能アクリレート)

【0257】

[(C) 熱ラジカル重合開始剤]

熱ラジカル重合開始剤 (1) : パーブチル Z (日油 (株) 製、t - ブチルパーオキシベンゾエート、分解温度 (10 時間半減期温度 = 104))

【0258】

[(D) 光ラジカル重合開始剤]

40

光ラジカル重合開始剤 (1) : IRGACURE OXE 02 (BASF 製)

光ラジカル重合開始剤 (2) : IRGACURE 127 (BASF 製)

【0259】

[(K) 塗布溶剤]

溶剤 (1) : 1 - メトキシ - 2 - プロパノールアセート

【0260】

比較例用高分子化合物 (1) : エチレン / ブチルアクリレート共重合体 (アルドリッチ製、ブチルアクリレート 35 質量%)

比較例用高分子化合物 (2) : ポリメチルメタクリレート (関東化学製、Mw 1.5 万)

【0261】

50

[比較例用高分子化合物の熱分解開始温度の測定]

(比較例用高分子化合物 (2))

上記構造記載の比較例用高分子化合物 (2) 3 . 0 m g 量り取り、T G A (ティー・エイ・インスツルメント社 Q 5 0 0 型) を使って、2 0 / 分の昇温速度で 5 0 0 まで昇温して熱分解開始温度 (5 % の重量が減少した温度) を測定した。比較例用高分子化合物 (2) の熱分解開始温度は、2 4 8 であった。

【 0 2 6 2 】

(比較例用高分子化合物 (1))

比較例用高分子化合物 (2) と同様の方法で、熱分解開始温度を測定したところ、比較例用高分子化合物 (1) の熱分解開始温度は、2 5 0 未満であった。

10

【 0 2 6 3 】

< 被処理部材の作成 >

保護層を有さない被処理部材としては、4 インチ S i ウエハをそのまま使用した。

保護層を有する被処理部材としては、4 インチ S i ウエハに、下記保護層用化合物の 2 0 質量 % p - メンタン溶液をスピンコーター (M i k a s a 製 O p t i c o a t M S - A 1 0 0 , 1 2 0 0 r p m , 3 0 秒) により塗布したのち、1 0 0 で 3 0 0 秒ベークし、厚さ 2 0 μ m の保護層が設けられたウエハを形成した。

保護層を有する場合も有さない場合も、被処理部材としての上記ウエハを、纏めて、ウエハ 2 と称する。

【 0 2 6 4 】

20

[保護層用化合物]

保護層用化合物 (1) : クリアロン P - 1 3 5 (ヤスハラ化学 (株) 製)

保護層用化合物 (2) : アルコン P 1 4 0 (荒川化学 (株) 製)

保護層用化合物 (3) : T O P A S 5 0 1 3 (ポリプラスチック (株) 製)

保護層用化合物 (4) : ゼオネックス 4 8 0 R (日本ゼオン (株) 製)

【 0 2 6 5 】

< 接着性試験片の作成 >

下記表 2 に記載の通り、各液状接着剤組成物からなる仮接着剤を用いて、[露光]、[圧着]、[ベーク] の順に各工程を経て接着性試験片を作成した。

【 0 2 6 6 】

30

[露光]

ウエハ 1 の接着性層の側から、接着性層の周囲 5 m m を保護 (遮光) するマスクを介して、周囲 5 m m を除いた接着性層の中央部に対して、U V 露光装置 (浜松ホトニクス製 L C 8) を用いて、2 5 4 n m の波長の光を、1 0 0 m J / c m ² の露光量で露光した。

なお、光ラジカル重合開始剤を含まない液状接着剤組成物 (3 1)、(3 2)、比較例用液状接着剤組成物 (3) を使用した場合は、この露光工程は行わずに、次工程に移った。

【 0 2 6 7 】

[圧着]

ウエハ 2 を、ウエハ 1 の接着性層に重ね、2 5 で 2 0 N / c m ² で 3 0 秒間加圧接着した。ここで、ウエハ 2 が保護層が設けられた 4 インチ S i ウエハである場合は、この保護層と、ウエハ 1 の接着性層とを重ねて、上記のように加圧接着した。

40

【 0 2 6 8 】

[ベーク]

加圧接着後、1 8 0 で 6 0 秒間加熱した。

【 0 2 6 9 】

< 高温時における接着性試験片の接着力測定 >

表 2 記載の条件で作成された試験片のせん断接着力を、引っ張り試験機 ((株) イマダ製 デジタルフォースゲージ、型式 : Z P - 5 0 N) を用いて、1 0 0 に加熱しながら、2 5 0 m m / m i n の条件で接着性層の面に沿った方向に引っ張り測定した。結果を下記

50

表 2 に示す。

【 0 2 7 0 】

< 剥離性 >

表 2 に記載の条件で作成された試験片を、表 2 に記載の剥離液に 25 で 10 分間浸漬させた。剥離液から試験片を取り出し、純水で慎重に洗浄した後、25 で乾燥させた。作成された試験片を接着性層の垂直方向に引っ張り、S i ウエハが破損せずに非常に軽い力で剥離できれば『 A 』、S i ウエハが破損せずに軽い力で剥離できれば『 B 』、剥離できなければ『 C 』とした。なお、S i ウエハの破損の有無は目視で確認した。

【 0 2 7 1 】

< アウトガス >

液状接着剤組成物の乾固物に窒素雰囲気下で、300 、10 分間の加熱処理を行った後、25 まで、一旦冷却し、その後、TGA 測定により、20 / 分の昇温速度で加熱し、300 までに生じる重量減少が 2 % 未満であれば「 B 」、2 % 以上であれば「 C 」とした。結果を下記表 2 に示す。

【 0 2 7 2 】

【表 2】

表2

| 実施例 | 液状 接着剤組成物 | 被処理部材の保護 層(番号は、使用さ れた保護層用化合 物の番号を示す) | 接着力 測定結果 | 剥離性 | | アウト ガス |
|-------|--------------|---|----------------------------|---------|----|-----------|
| | | | 接着性 N/25mm ² | 剥離溶液種 | 結果 | |
| 実施例1 | (1) | なし | 45 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例2 | (2) | なし | 45 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例3 | (3) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例4 | (4) | なし | 35 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例5 | (5) | なし | 33 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例6 | (6) | なし | 38 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例7 | (7) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例8 | (8) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例9 | (9) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例10 | (10) | なし | 25 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例11 | (11) | なし | 30 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例12 | (12) | なし | 35 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例13 | (13) | なし | 35 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例14 | (14) | なし | 42 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例15 | (15) | なし | 43 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例16 | (16) | なし | 35 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例17 | (17) | なし | 42 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例18 | (18) | なし | 35 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例19 | (19) | なし | 45 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例20 | (20) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例21 | (21) | なし | 45 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例22 | (22) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例23 | (23) | なし | 45 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例24 | (24) | なし | 43 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例25 | (25) | なし | 48 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例26 | (26) | なし | 30 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例27 | (27) | なし | 30 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例28 | (28) | なし | 30 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例29 | (29) | なし | 30 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例30 | (30) | なし | 30 | 2-ヘプタノン | B | B |

【 0 2 7 3 】

【表 3】

表2(続き)

| 実施例 | 液状 接着剤組成物 | 被処理部材の保護 層(番号は、使用さ れた保護層用化合 物の番号を示す) | 接着力 測定結果 | 剥離性 | | アウト ガス |
|-------|---------------------|---|----------------------------|---------|----|-----------|
| | | | 接着性 N/25mm ² | 剥離溶液種 | 結果 | |
| 実施例31 | (31) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例32 | (32) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例33 | (33) | なし | 35 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例34 | (34) | なし | 35 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例35 | (35) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例36 | (36) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例37 | (37) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例38 | (38) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例39 | (39) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例40 | (40) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例41 | (41) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例42 | (42) | なし | 40 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例43 | (43) | なし | 45 | 2-ヘプタノン | B | B |
| 実施例44 | (1) | (1) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例45 | (3) | (1) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例46 | (39) | (1) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例47 | (1) | (2) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例48 | (3) | (2) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例49 | (39) | (2) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例50 | (1) | (3) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例51 | (3) | (3) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例52 | (39) | (3) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例53 | (1) | (4) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例54 | (3) | (4) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 実施例55 | (39) | (4) | 40 | p-メンタン | A | B |
| 比較例1 | 比較例用液状 接着剤組成物(1) | なし | 10 | 2-ヘプタノン | B | C |
| 比較例2 | 比較例用液状 接着剤組成物(2) | なし | 10 | 2-ヘプタノン | B | C |
| 比較例3 | 比較例用液状 接着剤組成物(3) | なし | 10 | 2-ヘプタノン | B | C |

【0274】

以上のように、高分子化合物(A)を含有しない仮接着剤を用いた比較例1及び2、並びに、ラジカル重合性モノマーを含有しない仮接着剤を用いた比較例3は、高温時における接着性が不十分であった。

一方、本発明の仮接着剤を用いた実施例1～55は、剥離性に関しては良好な結果が得られるのみならず、高温下(100)においても優れた接着性を示すとともに、アウトガスを低減できることが分かった。

このように、本発明の仮接着剤は、被処理部材(半導体ウエハなど)に機械的又は化学的な処理を施す際に、高温下(例えば100)においても高い接着力により被処理部材を仮支持でき、高温下における仮支持においても接着剤がガスを発生する問題を低減でき、更には、処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を容易に解除できるものである。

また、接着性層の耐熱温度が高く、アウトガスが低減されることから、各プロセスにおいて装置を汚染することなく使用できる。

更に、露光工程を経て形成した接着性層の、光が照射された領域には接着性が全くなかった。この技術により、被処理部材に対して、接着性層の周縁部のみで接着な接着性支持体を形成することができるため、特に、被処理部材がデバイスウエハである場合、デバイ

スウエハから接着性支持体を脱離する際に、デバイスの内部損傷をより低減することが可能である。

【 0 2 7 5 】

[実施例 5 6 ~ 1 0 0、比較例 4 ~ 7]

< 接着性支持体の形成 >

4 インチ S i ウエハに下記組成の各液状接着剤組成物（仮接着剤）をスピンコーター（M i k a s a 製 O p t i c o a t M S - A 1 0 0、1 2 0 0 r p m、3 0 秒）により塗布したのち、1 0 0 で 3 0 秒ベークし、厚さ 3 μ m の接着性層が設けられたウエハ 1（すなわち接着性支持体）を形成した。

【 0 2 7 6 】

〔 仮接着剤 〕

- | | |
|--------------------------------------|--------------------|
| ・ 表 3 記載の高分子化合物（ A ） | 表 3 の X 1 欄に記載の質量部 |
| ・ 表 3 記載のラジカル重合性モノマー（ B ） | 表 3 の X 2 欄に記載の質量部 |
| ・ 表 3 記載の熱ラジカル重合開始剤（ C ） | 表 3 の X 3 欄に記載の質量部 |
| ・ 表 3 記載の光ラジカル重合開始剤（ D ） | 表 3 の X 4 欄に記載の質量部 |
| ・ 重合禁止剤（ p - メトキシフェノール、東京化成製） | 0 . 0 0 8 質量部 |
| ・ 界面活性剤（ P F 6 3 2 0、O M N O V A 社製） | 0 . 0 3 2 質量部 |
| ・ 溶剤（乳酸エチル） | 6 9 . 9 6 質量部 |

【 0 2 7 7 】

【 表 4 】

表3

| | 高分子化合物(A) | | ラジカル重合性モノマー(B) | | 熱ラジカル開始剤(C) | | 光ラジカル重合開始剤(D) | |
|-------------------|---------------|------|----------------|------|-------------|-----|---------------|-----|
| | 種類 | X1 | 種類 | X2 | 種類 | X3 | 種類 | X4 |
| 液状接着剤組成物(101) | A-1 | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(102) | A-2 | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(103) | A-3 | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(104) | A-4 | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(105) | A-5 | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(106) | A-6 | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(107) | A-7 | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(108) | A-8 | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(109) | A-3 | 2.8 | B-2 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(110) | A-3 | 2.8 | B-3 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(111) | A-3 | 2.8 | B-4 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(112) | A-3 | 2.8 | B-5 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(113) | A-3 | 2.8 | B-6 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(114) | A-3 | 2.8 | B-5 | 24.8 | - | 0.0 | D-2 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(115) | A-3 | 2.6 | B-5 | 23.5 | C-1 | 1.5 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(116) | A-3 | 3.0 | B-5 | 27.0 | - | 0.0 | - | 0 |
| 液状接着剤組成物(117) | A-3 | 2.9 | B-5 | 25.7 | C-1 | 1.5 | - | 0 |
| 液状接着剤組成物(118) | 高分子化合物(1) | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(119) | 高分子化合物(31) | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(120) | 高分子化合物(1) | 2.8 | B-1 | 24.8 | C-1 | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 液状接着剤組成物(121) | 高分子化合物(31) | 2.8 | B-1 | 24.8 | C-1 | 0.0 | D-1 | 2.4 |
| 比較例用液状接着剤組成物(101) | A-3 | 27.6 | - | 0 | - | 0 | D-1 | 2.4 |
| 比較例用液状接着剤組成物(102) | - | 0 | B-1 | 27.6 | - | 0 | D-1 | 2.4 |
| 比較例用液状接着剤組成物(103) | 比較例用高分子化合物(1) | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0 | D-1 | 2.4 |
| 比較例用液状接着剤組成物(104) | 比較例用高分子化合物(2) | 2.8 | B-1 | 24.8 | - | 0 | D-1 | 2.4 |

【 0 2 7 8 】

〔 (A) 高分子化合物 〕

上記構造記載の高分子化合物、上記比較用高分子化合物（ 1 ）及び（ 2 ）、及び、以下の高分子化合物（ A - 1 ）～（ A - 8 ）

高分子化合物（ A - 1 ）： L 2 0（酢化度 5 5 % の酢酸セルロース、（株）ダイセル

10

20

30

40

50

)
 高分子化合物 (A - 2) : L - 50 (酢化度 55% の酢酸セルロース、(株)ダイセル)
)
 高分子化合物 (A - 3) : L - 70 (酢化度 55% の酢酸セルロース、(株)ダイセル)
)
 高分子化合物 (A - 4) : LT - 35 (酢化度 61% の酢酸セルロース、(株)ダイセル)
)
 高分子化合物 (A - 5) : LT - 55 (酢化度 61% の酢酸セルロース、(株)ダイセル)
)
 高分子化合物 (A - 6) : CAB - 171 - 15 (セルロースアセテートブチラート、EASTMAN CHEMICAL)
 高分子化合物 (A - 7) : CAP - 482 - 20 (セルロースアセテートプロピオナート、EASTMAN CHEMICAL)
 高分子化合物 (A - 8) : CA - 398 - 10 (セルロースアセテート、EASTMAN CHEMICAL)

【0279】

[熱分解開始温度の測定]

(高分子化合物 (A - 3))

上記構造記載の高分子化合物 (A - 3) 3.0mg 量り取り、TGA (ティー・エイ・インスツルメント社 Q500 型) を使って、20 / 分の昇温速度で 500 まで昇温して熱分解開始温度 (5% の重量が減少した温度) を測定した。高分子化合物 (A - 3) の熱分解開始温度は、334 であった。

【0280】

(高分子化合物 (A - 6))

高分子化合物 (A - 3) と同様の方法で、高分子化合物 (A - 6) の熱分解開始温度を測定した。高分子化合物 (A - 6) の熱分解開始温度は、321 であった。

【0281】

(高分子化合物 (A - 8))

高分子化合物 (A - 3) と同様の方法で、高分子化合物 (A - 8) の熱分解開始温度を測定した。高分子化合物 (A - 8) の熱分解開始温度は、329 であった。

【0282】

(表3記載のその他の高分子化合物)

液状接着剤組成物 (101) ~ (121) が含有する高分子化合物の内、上記した高分子化合物 (A - 3)、(A - 6) 及び (A - 8) 以外についても、高分子化合物 (A - 3) と同様の方法で、熱分解開始温度を測定したところ、いずれも熱分解開始温度は、250 以上であった。

【0283】

[ラジカル重合性モノマー (B)]

ラジカル重合性モノマー (B - 1) : NK エステル A - BPE - 4 (新中村化学工業 (株) 製)

ラジカル重合性モノマー (B - 2) : ジビニルベンゼン (和光純薬工業 (株) 製)

ラジカル重合性モノマー (B - 3) : NK エステル A - TMP - 3EO (新中村化学工業 (株) 製)

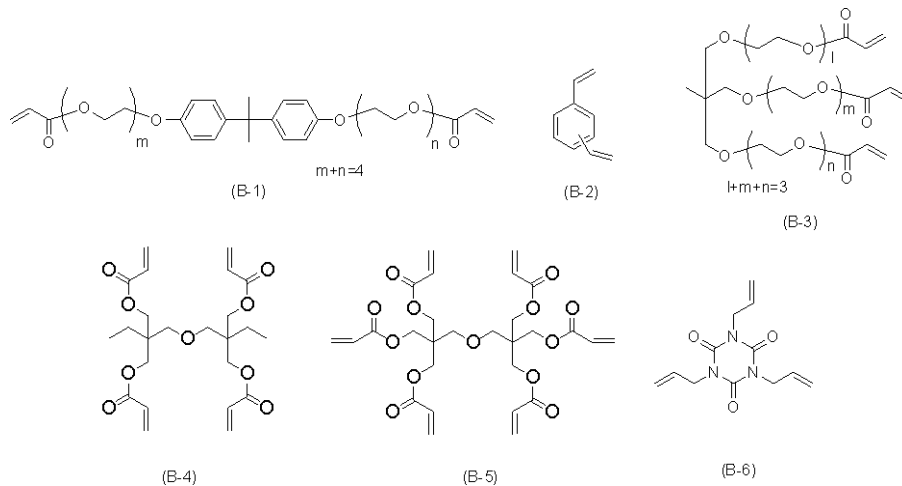
ラジカル重合性モノマー (B - 4) : NK エステル AD - TMP (新中村化学工業 (株) 製)

ラジカル重合性モノマー (B - 5) : NK エステル A - DPH (新中村化学工業 (株) 製)

ラジカル重合性モノマー (B - 6) : イソシアヌル酸トリアリル (東京化成工業 (株) 製)

【0284】

【化 27】



10

【0285】

〔熱ラジカル重合開始剤 (C)〕

熱ラジカル重合開始剤 (C-1) : パーブチル Z (日油 (株) 製、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、分解温度 (10 時間半減期温度 = 104))

【0286】

〔光ラジカル重合開始剤 (D)〕

光ラジカル重合開始剤 (D-1) : IRGACURE OXE 02 (BASF 製)

光ラジカル重合開始剤 (D-2) : カヤキュアー DETX (日本化薬製)

【0287】

< 被処理部材の作成 >

保護層を有さない被処理部材としては、4 インチ Si ウエハをそのまま使用した。

保護層を有する被処理部材としては、4 インチ Si ウエハに、下記保護層用化合物の 20 質量 % p-メンタン溶液をスピンコーター (Mikasa 製 Opticoat MS-A100、1200 rpm、30 秒) により塗布したのち、100 で 300 秒バークし、厚さ 20 μm の保護層が設けられたウエハを形成した。

保護層を有する場合も有さない場合も、被処理部材としての上記ウエハを、纏めて、ウエハ 2' と称する。

30

【0288】

〔保護層用化合物〕

保護層用化合物 (1) : クリアロン P-135 (ヤスハラ化学 (株) 製)

保護層用化合物 (2) : アルコン P140 (荒川化学 (株) 製)

保護層用化合物 (3) : TOPAS 5013 (ポリプラスチックス (株) 製)

保護層用化合物 (4) : ゼオネックス 480R (日本ゼオン (株) 製)

【0289】

< 接着性試験片の作成 >

下記表 4 に記載の通り、各仮接着剤を用いて、露光、圧着、バークの順に各工程を経て接着性試験片を作成した。

40

【0290】

〔露光〕

ウエハ 1' の接着性層の側から、UV 露光装置 (浜松ホトニクス製 LC8、200W 高安定水銀キセノンランプ L10852) を用いて、光透過領域と遮光領域とが網点模様を為すとともに、網点模様における網点域が遮光領域とされたフォトマスクを介して、接着性層を網点画像用に 2000 mJ/cm^2 で露光した。フォトマスクは、一辺が 3 mm の正方形の遮光領域が全体の 5% を占めるフォトマスクを使用した。尚、接着性層の表面上の網点域 (高接着性領域) が為す模様は、図 8 に準ずる模様である。

【0291】

50

〔圧着〕

ウエハ１'およびウエハ２'を分割し、20mm×30mmのサンプル片とした。ウエハ１'のサンプル片の接着性層が、ウエハ２'のサンプル片に対して20mm×20mmの正方形で接触するように重ね、25℃で20N/cm²で5分間加圧接着した。

ここで、ウエハ２'が保護層が設けられた4インチSiウエハである場合は、この保護層と、ウエハ１'の接着性層とを重ねて、上記のように加圧接着した。

【0292】

〔ベーク〕

加圧接着後、190℃で180秒間加熱した。

【0293】

10

<接着性試験片の接着力測定>

下記表に記載の条件で作成された試験片のせん断接着力を、100℃に加熱しながら、引っ張り試験機（（株）イマダ製デジタルフォースゲージ、型式：ZP-50N）を用いて、250mm/minの条件で接着性層の面に沿った方向に引っ張り測定した。結果を下記表4に示す。

【0294】

<剥離性>

下記表4に記載の条件で作成された試験片を、250mm/minの条件で接着性層の垂直方向に引っ張り、剥離性を確認した。

最大の剥離力が5N未満で剥離できれば「A」、最大の剥離力が5N以上10N未満で剥離できれば「B」、最大の剥離力が10N以上15N未満で剥離できれば「C」、最大の剥離力が15N以上もしくはウエハが破損してしまった場合は「D」とした。なお、Siウエハの破損の有無は目視で確認した。

20

【0295】

<アウトガス>

液状接着剤組成物の乾固物に窒素雰囲気下で、300℃、10分間の加熱処理を行った後、25℃まで、一旦冷却し、その後、TGA測定により、20℃/分の昇温速度で加熱し、300℃までに生じる重量減少が2%未満であれば「B」、2%以上であれば「C」とした。結果を下記表4に示す。

【0296】

30

【表 5】

表4

| 実施例 | 液状 接着剤組成物 | 被処理部材 の保護層 | 接着力 (N) | 剥離性 | アウト ガス |
|--------|-----------------------|---------------|-------------|-----|-----------|
| 実施例56 | (101) | なし | 35 | C | B |
| 実施例57 | (102) | なし | 40 | B | B |
| 実施例58 | (103) | なし | 45 | B | B |
| 実施例59 | (104) | なし | 45 | B | B |
| 実施例60 | (105) | なし | 45 | B | B |
| 実施例61 | (106) | なし | 40 | C | B |
| 実施例62 | (107) | なし | 35 | C | B |
| 実施例63 | (108) | なし | 45 | B | B |
| 実施例64 | (109) | なし | 35 | C | B |
| 実施例65 | (110) | なし | 37 | C | B |
| 実施例66 | (111) | なし | 40 | B | B |
| 実施例67 | (112) | なし | 50 | B | B |
| 実施例68 | (113) | なし | 35 | C | B |
| 実施例69 | (114) | なし | 50 | C | B |
| 実施例70 | (115) | なし | 55 | C | B |
| 実施例71 | (116) | なし | 45 | B | B |
| 実施例72 | (117) | なし | 55 | C | B |
| 実施例73 | (118) | なし | 35 | C | B |
| 実施例74 | (119) | なし | 30 | C | B |
| 実施例75 | (120) | なし | 40 | C | B |
| 実施例76 | (121) | なし | 35 | C | B |
| 実施例77 | (101) | (4) | 30 | B | B |
| 実施例78 | (102) | (4) | 35 | A | B |
| 実施例79 | (103) | (4) | 40 | A | B |
| 実施例80 | (104) | (4) | 40 | A | B |
| 実施例81 | (105) | (4) | 40 | A | B |
| 実施例82 | (106) | (4) | 35 | B | B |
| 実施例83 | (107) | (4) | 30 | B | B |
| 実施例84 | (108) | (4) | 40 | A | B |
| 実施例85 | (109) | (4) | 30 | B | B |
| 実施例86 | (110) | (4) | 32 | B | B |
| 実施例87 | (111) | (4) | 35 | A | B |
| 実施例88 | (112) | (4) | 45 | A | B |
| 実施例89 | (113) | (4) | 30 | B | B |
| 実施例90 | (114) | (4) | 45 | B | B |
| 実施例91 | (115) | (4) | 50 | B | B |
| 実施例92 | (116) | (4) | 40 | A | B |
| 実施例93 | (117) | (4) | 50 | B | B |
| 実施例94 | (112) | (1) | 40 | B | B |
| 実施例95 | (112) | (2) | 40 | B | B |
| 実施例96 | (112) | (3) | 40 | B | B |
| 実施例97 | (118) | (4) | 30 | B | B |
| 実施例98 | (119) | (4) | 25 | B | B |
| 実施例99 | (120) | (4) | 35 | B | B |
| 実施例100 | (121) | (4) | 30 | B | B |
| 比較例4 | 比較例用液状 接着剤組成物(101) | なし | 10 | D | B |
| 比較例5 | 比較例用液状 接着剤組成物(102) | なし | 塗布性悪く評価できない | | B |
| 比較例6 | 比較例用液状 接着剤組成物(103) | なし | 5 | D | C |
| 比較例7 | 比較例用液状 接着剤組成物(104) | なし | 5 | D | C |

【 0 2 9 7 】

以上のように、本発明の（Ａ）特定高分子化合物、及び、（Ｂ）ラジカル重合性モノマ

10

20

30

40

50

ーを含有する半導体装置製造用仮接着剤は、剥離性に関して良好な結果が得られるのみならず、高温下においても優れた接着性を示すとともに、アウトガスを低減できることがわかった。

このように、本発明の仮接着剤は、被処理部材（半導体ウエハなど）に機械的または化学的な処理を施す際に、高温プロセスを経た後においても処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を容易に解除できるものである。

さらに、露光工程を経て形成した接着性層の、光が照射された領域には接着性が全くなかった。この技術により、被処理部材に対して、接着性層の周縁部のみで接着な接着性支持体を形成することができるため、特に、被処理部材がデバイスウエハである場合、デバイスウエハから接着性支持体を脱離する際に、デバイスの内部損傷をより低減することが

10

【符号の説明】

【 0 2 9 8 】

1 1 , 1 1 ' , 1 1 " , 2 1 , 2 1 ' , 2 2 , 2 3 , 2 4 , 2 5 , 2 6 , 2 7 , 2 8 , 2 9 , 3 0 , 3 1 接着性層

1 2 キャリア基板

1 1 A " , 2 1 A , 2 1 A ' , 2 2 A , 2 3 A , 2 4 A , 2 5 A , 2 6 A , 2 7 A , 2 8 A , 2 9 A , 3 0 A , 3 1 A 低接着性領域

1 1 B " , 2 1 B , 2 1 B ' , 2 2 B , 2 3 B , 2 4 B , 2 5 B , 2 6 B , 2 7 B , 2 8 B , 2 9 B , 3 0 B , 3 1 B 高接着性領域

20

4 0 マスク

4 1 光透過領域

4 2 遮光領域

5 0 活性光線又は放射線

5 0 ' 活性光線若しくは放射線又は熱

6 0 デバイスウエハ

6 0 ' 薄型デバイスウエハ

6 1 , 6 1 ' シリコン基板

6 2 デバイスチップ

6 3 パンプ

30

7 0 テープ

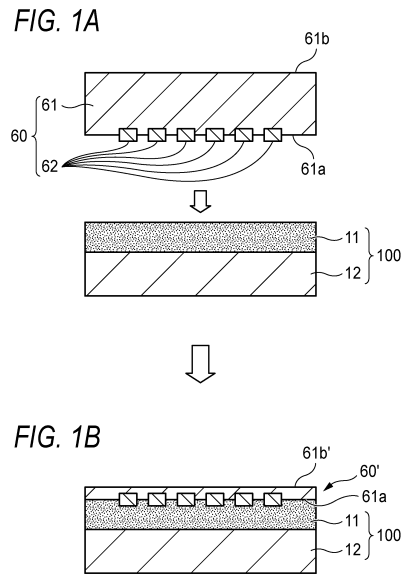
8 0 保護層

1 0 0 , 1 0 0 ' , 1 1 0 , 1 2 0 接着性支持体

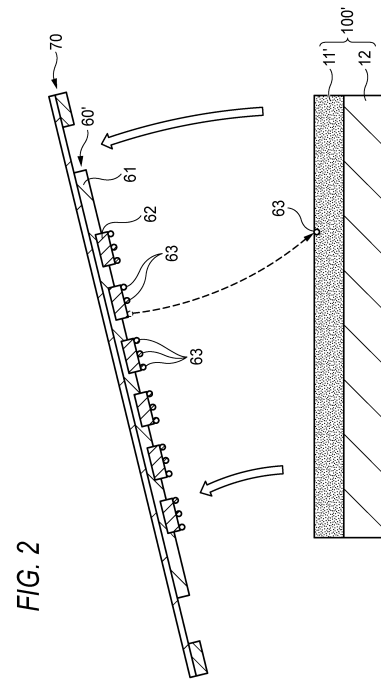
1 6 0 保護層付デバイスウエハ

1 6 0 ' 保護層付薄型デバイスウエハ

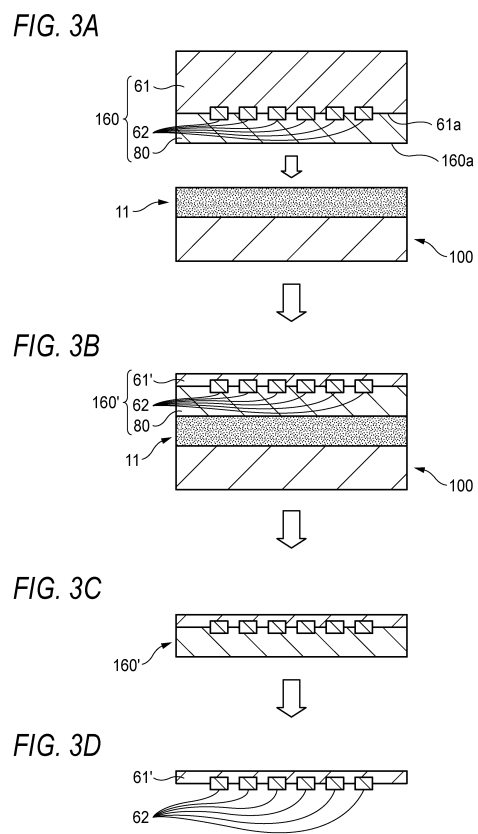
【 図 1 】



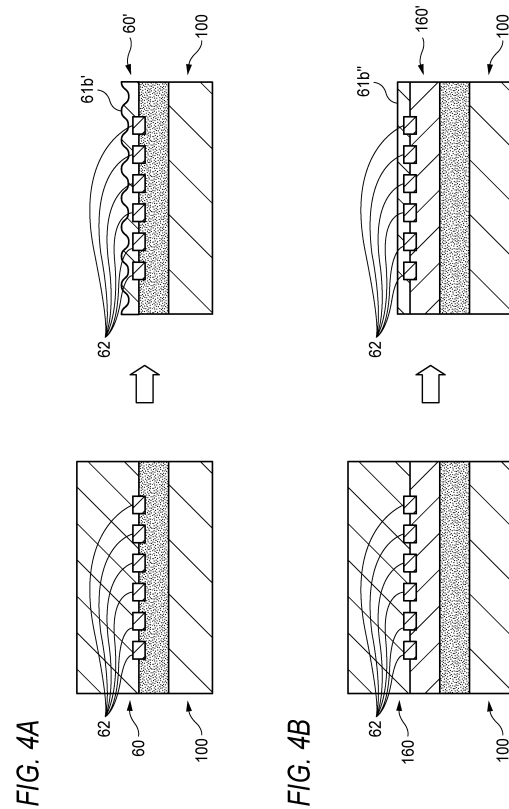
【 図 2 】



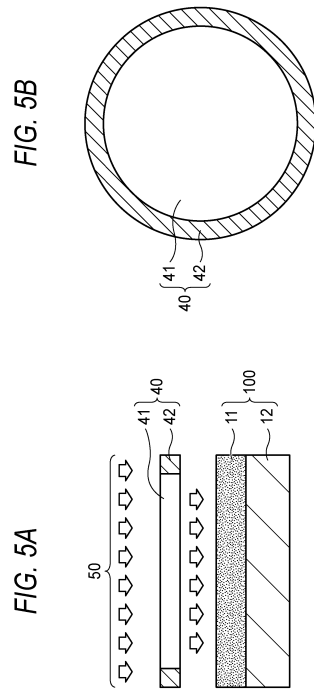
【 図 3 】



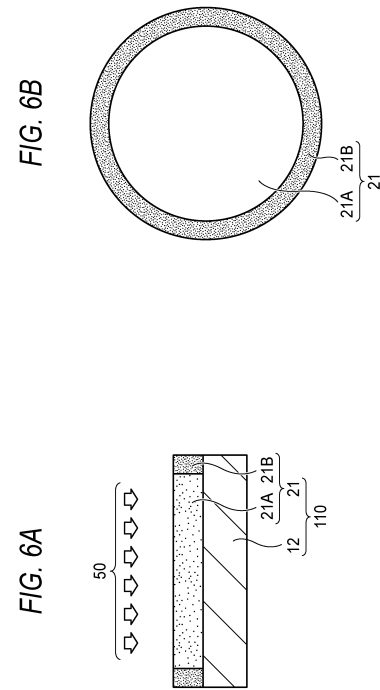
【 図 4 】



【図 5】

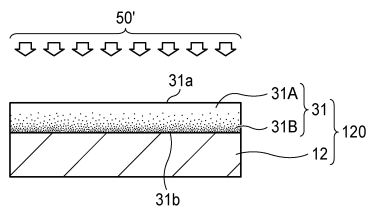


【図 6】



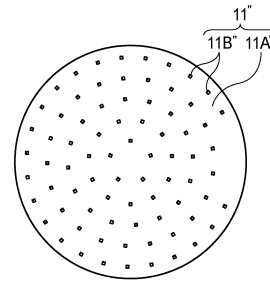
【図 7】

FIG. 7



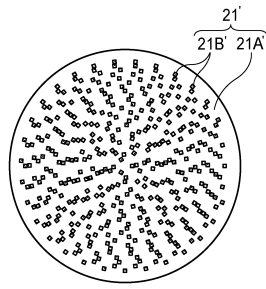
【図 8】

FIG. 8



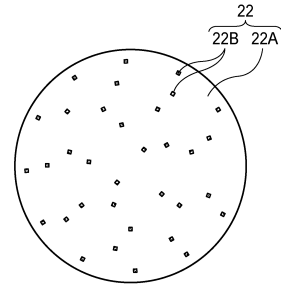
【図 9】

FIG. 9



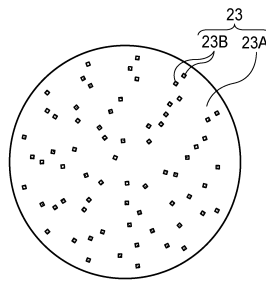
【図 10】

FIG. 10



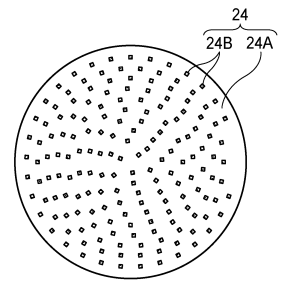
【図 11】

FIG. 11



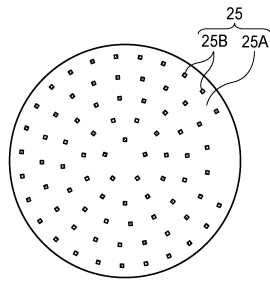
【図 12】

FIG. 12



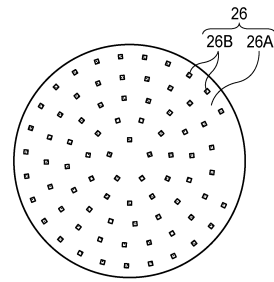
【図 13】

FIG. 13



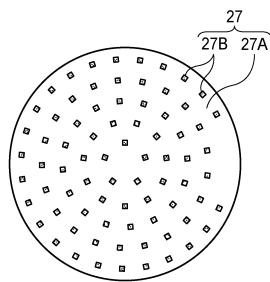
【図 14】

FIG. 14



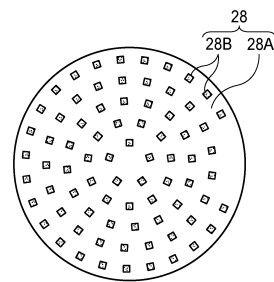
【図 15】

FIG. 15



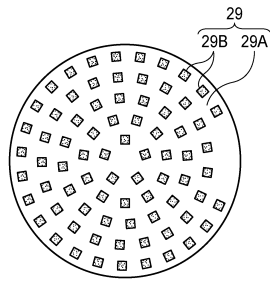
【図 16】

FIG. 16



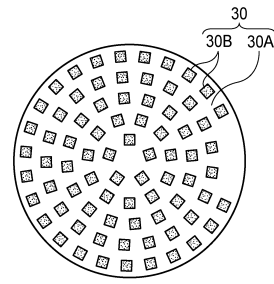
【図 17】

FIG. 17



【図 18】

FIG. 18



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 2 1 9 6 8 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 1 8 2 5 2 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 0 5 7 1 4 1 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 8 4 6 7 7 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 7 2 0 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
H 0 1 L 2 1 / 0 2 , 2 1 / 3 0 4