

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-70191

(P2014-70191A)

(43) 公開日 平成26年4月21日 (2014. 4. 21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 4/00 (2006.01)</b>	C09J 4/00	4J040
<b>H01L 21/304 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622J	5F057

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2012-218584 (P2012-218584)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成24年9月28日 (2012. 9. 28)		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
		(74) 代理人	100164758
			弁理士 長谷川 博道
		(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	藤牧 一広
			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

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) 【要約】

【課題】 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容易に解除できる、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する。

【解決手段】 (A) アルカリ溶液に実質的に不溶であり、側鎖にラジカル重合性基を有する高分子化合物、(B) ラジカル重合性モノマー、及び、(C) 光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、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。

【選択図】 図1

FIG. 1A

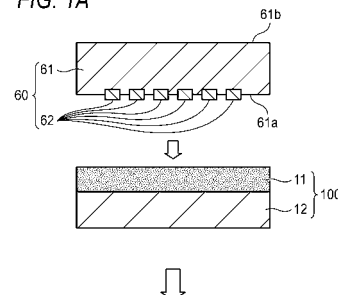
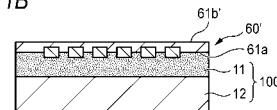


FIG. 1B



## 【特許請求の範囲】

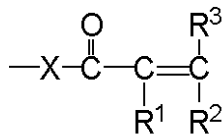
## 【請求項 1】

(A) 側鎖にラジカル重合性基を有する高分子化合物、(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。

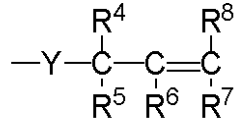
## 【請求項 2】

前記高分子化合物(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 1 に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

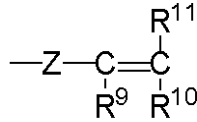
## 【化 1】



一般式 (1)



一般式 (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  $-\text{N}(\text{R}^{12})-$  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。R<sup>1</sup> ~ R<sup>12</sup> 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 3】

前記高分子化合物(A)が、前記ラジカル重合性基として、上記一般式(1)で表される基を有する、請求項 2 に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

## 【請求項 4】

前記熱ラジカル重合開始剤(C)の熱分解温度が 130 ~ 250 である、請求項 1 ~ 3 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 5】

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 1 ~ 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 6】

更に、(D) 光ラジカル重合開始剤を含む、請求項 1 ~ 5 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 6 に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

## 【請求項 8】

前記高分子化合物(A)が、酸基を有さない、請求項 1 ~ 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】

基板と、前記基板上に、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 10】

被処理部材の第 1 の面と基板とを、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 11】

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、前記活性光線若しく

10

20

30

40

50

は放射線又は熱を照射する工程を更に有する、請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

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 10 又は 11 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

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 10 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

10

【請求項 14】

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、請求項 10 ～ 13 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】

20

【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。

30

【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気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。

40

【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 700 ～ 900  $\mu\text{m}$  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 200  $\mu\text{m}$  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 200  $\mu\text{m}$  以下の半導体シリコンウエハは非常に薄く、ひいては、

50

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。

【 0 0 0 6 】

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。

10

【 0 0 0 7 】

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）。

20

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）。

【 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）。

30

【 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）。

類似の技術として、重量平均分子量が 3 万 ~ 2 0 0 万であって、不飽和炭化水素基を有するアクリル重合体、不飽和炭化水素基を有するエポキシ系熱硬化性樹脂、及び、熱硬化剤を含む粘接着剤組成物も知られている（特許文献 9 参照）。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 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

50

【特許文献 7】米国特許公開 2011/0318938 号明細書

【特許文献 8】特開平 8 - 53655 号公報

【特許文献 9】特開 2009 - 173796 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

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。

10

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。

【0013】

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

【0014】

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。

【0015】

30

また、特許文献 6、7、8 及び 9 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ことが要求される。

【0016】

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。

【課題を解決するための手段】

【0017】

40

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）側鎖にラジカル重合性基を有する高分子化合物、（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、剥離溶剤を接触させることにより、上記の従来技術において行うような、加熱や、活性光線若しくは放射線の照射を行うことなく、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。

【0018】

〔1〕

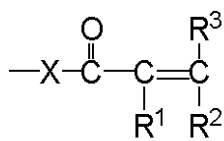
50

(A) 側鎖にラジカル重合性基を有する高分子化合物、(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。

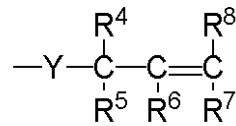
[ 2 ]

前記高分子化合物(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、上記[ 1 ]に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

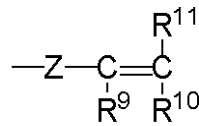
【化 1】



一般式(1)



一般式(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 $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ 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。)

[ 3 ]

前記高分子化合物(A)が、前記ラジカル重合性基として、上記一般式(1)で表される基を有する、上記[ 2 ]に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

[ 4 ]

前記熱ラジカル重合開始剤(C)の熱分解温度が130 ~ 250 である、上記[ 1 ] ~ [ 3 ]のいずれか1項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

[ 5 ]

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[ 1 ] ~ [ 4 ]のいずれか1項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

[ 6 ]

更に、(D) 光ラジカル重合開始剤を含む、上記[ 1 ] ~ [ 5 ]のいずれか1項に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

[ 7 ]

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[ 6 ]に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

[ 8 ]

前記高分子化合物(A)が、酸基を有さない、上記[ 1 ] ~ [ 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 ]

基板と、前記基板上に、上記[ 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により形成された接着性層とを有する接着性支持体。

[ 10 ]

被処理部材の第1の面と基板とを、上記[ 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。

[ 11 ]

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、前記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[ 10 ]に記載の半導体装置の製造方法。

10

20

30

40

50

〔 1 2 〕

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 5 0 ～ 3 0 0 の温度で加熱する工程を更に有する、上記〔 1 0 〕又は〔 1 1 〕に記載の半導体装置の製造方法。

〔 1 3 〕

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とを接触させる工程を含む、上記〔 1 0 〕～〔 1 2 〕のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

〔 1 4 〕

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〔 1 0 〕～〔 1 3 〕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】

【 0 0 1 9 〕

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、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。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 〕

【図 1】図 1 A 及び図 1 B 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 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。

【図 4】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。

【図 5】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、マスクの概略上面図を示す。

【図 6】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。

【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。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 〕

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。

10

20

30

40

50

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。

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、重合反応に関与する基を言う。

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。

#### 【0022】

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)側鎖にラジカル重合性基を有する高分子化合物、(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。

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。

#### 【0023】

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。

#### 【0024】

(A)側鎖にラジカル重合性基を有する高分子化合物

#### 【0025】

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)としては、(メタ)アクリル系重合体、スチレン系重合体、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、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、などを用いることができ、ポリマーの側鎖にラジカル重合性基を有している。

#### 【0026】

高分子化合物(A)は、一般的に、重合する部分構造を有するモノマーをラジカル重合などにより重合することで合成され、重合する部分構造を有するモノマーに由来する繰り返し単位を有する。重合する部分構造としては例えばエチレン性重合性部分構造を挙げることができる。

#### 【0027】

側鎖にラジカル重合性基を有する高分子化合物の製造方法の観点から、(メタ)アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂が好ましく使用できる。

#### 【0028】

高分子化合物(A)が有する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。

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

10

20

30

40

50



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。

#### 【0029】

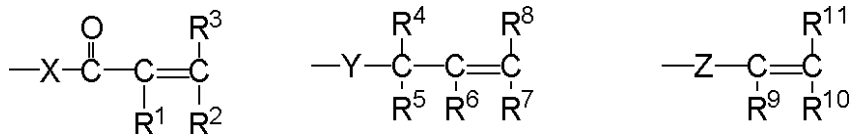
高分子化合物(A)は、例えば、その重合性基にフリーラジカル(重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル)が付加し、高分子化合物間で直接にまたは重合性モノマーの重合連鎖を介して付加重合して、高分子化合物の分子間に架橋が形成されて硬化する。または、高分子化合物中の原子(例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子)がフリーラジカルにより引き抜かれてラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、高分子化合物の分子間に架橋が形成されて硬化する。

#### 【0030】

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。

#### 【0031】

#### 【化2】



一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)

#### 【0032】

(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<sup>1 2</sup>)-を表す。Zは酸素原子、硫黄原子、-N(R<sup>1 2</sup>)-又はフェニレン基を表す。R<sup>1</sup>~R<sup>1 2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。)

#### 【0033】

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>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<sup>1</sup>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<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>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、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、 $-N(R^{12})-$ を表し、 $R^{12}$ としては、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基などが挙げられる。

#### 【0034】

前記一般式(2)において、 $R^4 \sim R^8$ 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 $-N(R^{12})-$ 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。

10

#### 【0035】

前記一般式(3)において、 $R^9 \sim R^{11}$ 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、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。 $R^{12}$ としては、一般式(1)において挙げたものが挙げられる。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。

20

#### 【0036】

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。

30

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。

#### 【0037】

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

40

50

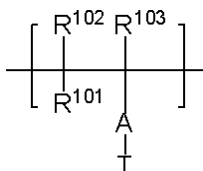
物を用いたアミド化反応、(g)ポリマー側鎖のエポキシ基と、ラジカル重合反応性基を有する各種求核性化合物との開環反応、(h)ポリマー側鎖のハロアルキル基とラジカル重合反応性基を有するアルコール類とのエーテル化反応、により導入することができる。

【0038】

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。

【0039】

【化3】



一般式(4)

10

【0040】

一般式(4)において、 $R^{101} \sim R^{103}$ 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て説明したものと同様である。

20

【0041】

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。

【0042】

$L^1$ :  $-CO-NH-$  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 -

30

40

【0043】

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。

50

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。

10

#### 【0044】

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。

#### 【0045】

該高分子化合物 (A) は接着強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、ラジカル重合性基を有する繰り返し単位に加えて他の繰り返し単位を有することが好ましい。(メタ)アクリル系重合体のようにラジカル重合で合成可能な高分子化合物の場合は、他の繰り返し単位を加えるために、ラジカル重合性モノマーを共重合させることが好ましい。共重合させることができるモノマーとしては、例えば、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、スチレン類、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。

20

#### 【0046】

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)、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

30

40

50

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)、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】

また、高分子化合物(A)は、半導体装置製造時に接触する可能性があるアルカリ溶液への耐性の観点から、実質的にアルカリ溶液に不溶であることが好ましい。

本発明でいう実質的にアルカリ溶液に不溶とは、該高分子化合物(A)のみを酢酸ブチル等の溶剤に溶解し、固形分濃度3.5質量%とした組成物をシリコンウエハ上に塗布して得られる塗膜(膜厚100nm)を形成した際、QCM(水晶発振子マイクロバランス)センサー等を用いて測定した室温(25℃)における2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に対して、該膜を1000秒間浸漬させた際の平均の溶解速度(膜厚の減少速度)が、1nm/s以下、好ましくは0.1nm/s以下であることを示す。

【0048】

上記のように、高分子化合物(A)は、実質的にアルカリ不溶であることが好ましいため、高分子化合物(A)は酸基を有しても有さなくても良いが、有さないことが好ましい。

【0049】

酸基としては、例えばカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えばヘキサフロロイソプロパノール基、 $-C(CF_3)_2OH$ )などを挙げることができる。

【0050】

高分子化合物(A)が酸基を有する場合、高分子化合物(A)は酸基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、その場合、高分子化合物(A)における酸基を有する繰り返し単位の含有量は25モル%以下が好ましく、15モル%以下がより好ましく、10モル%以下がより好ましい。高分子化合物(A)における酸基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。ここで、電子求引性基とは、電子を引きつける傾向を有する置換基であり、例えば分子中において該基と接近した位置にある原子から電子を引きつける傾向をもつ置換基である。

【0051】

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(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~10が好ましい。

GPC法は、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSK gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ2000(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)を、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いる方法に基づく。

【0052】

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。

【0053】

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。

【0054】

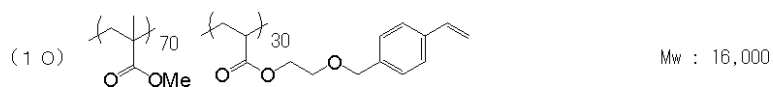
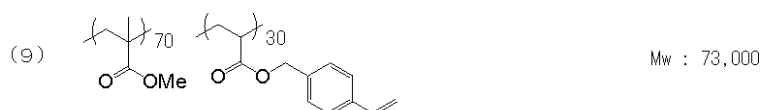
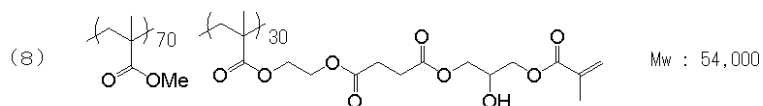
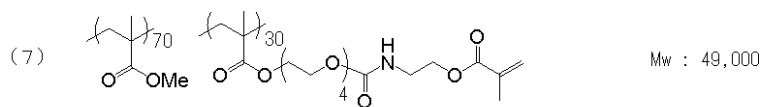
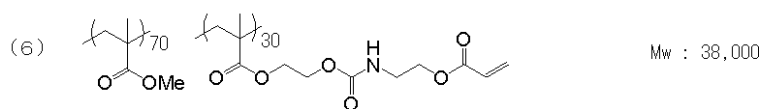
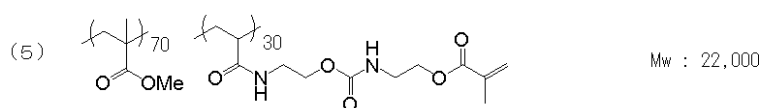
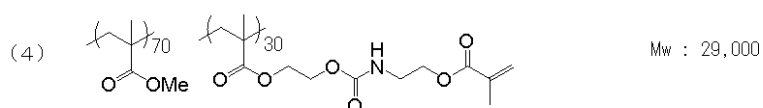
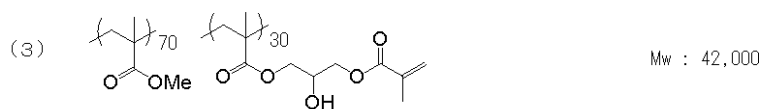
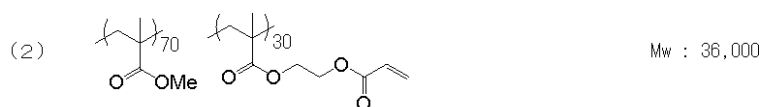
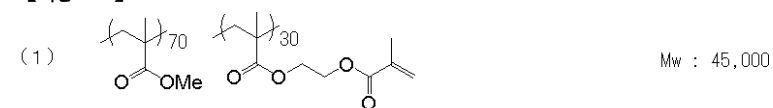
10

20

30

40

## 【化 4】



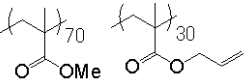
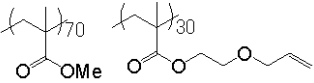
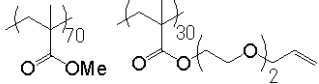
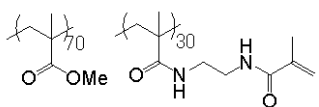
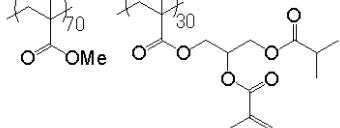
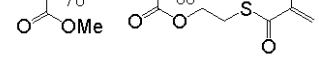
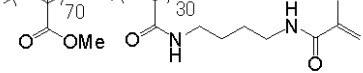
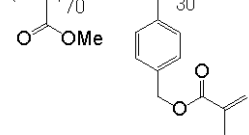
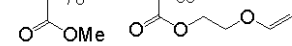
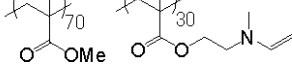
【 0 0 5 5 】

10

20

30

## 【化 5】

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

10

20

30

## 【 0 0 5 6 】

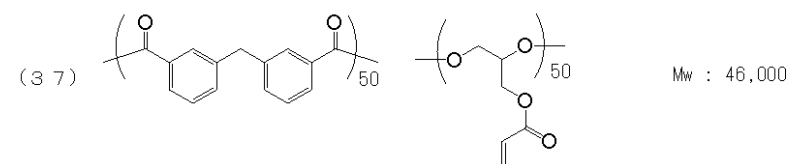
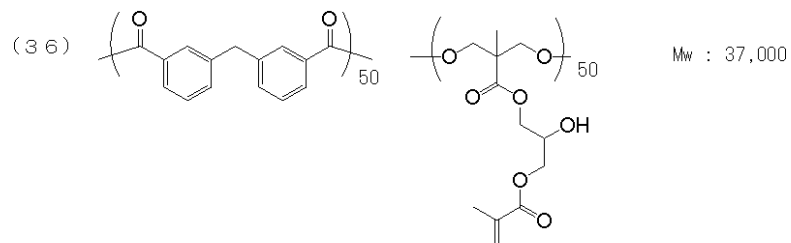
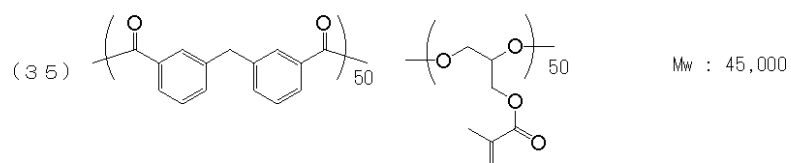
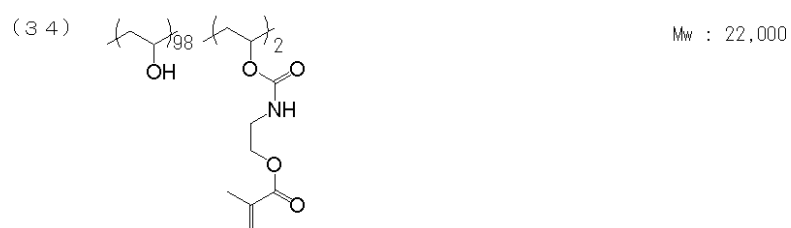
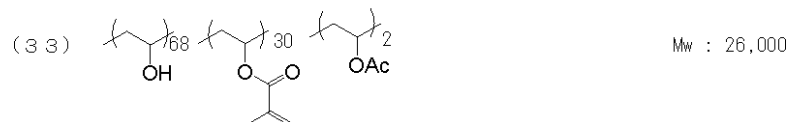
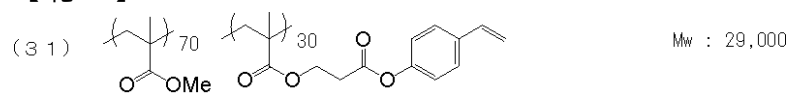
10



【 0 0 5 7 】



## 【化 7】



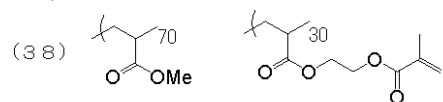
## 【 0 0 5 8 】

10

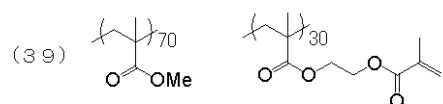
20

30

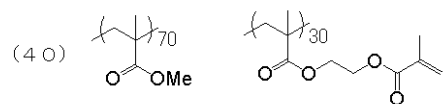
## 【化 8】



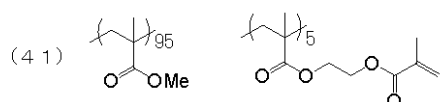
Mw : 5,000



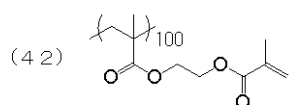
Mw : 450,000



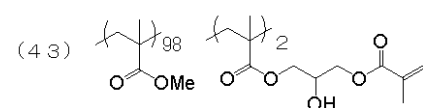
Mw : 1,000,000



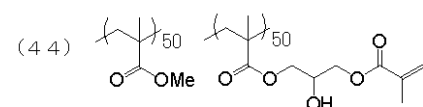
Mw : 45,000



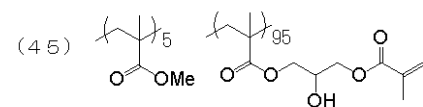
Mw : 32,000



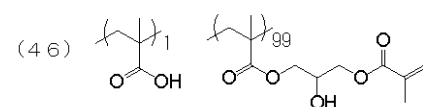
Mw : 42,000



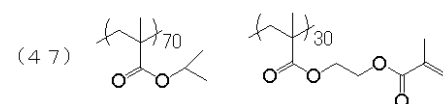
Mw : 83,000



Mw : 10,000



Mw : 560,000



Mw : 48,000

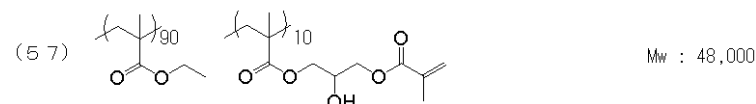
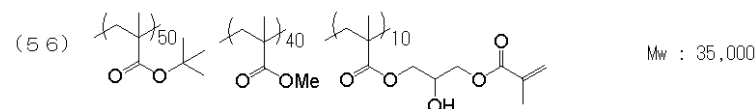
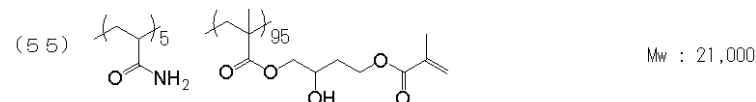
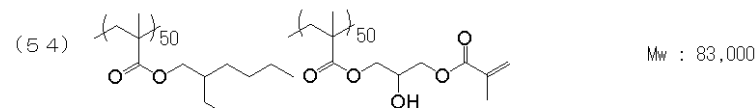
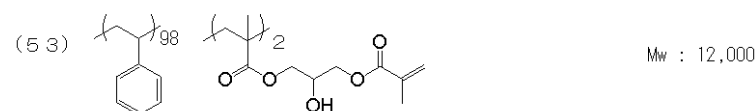
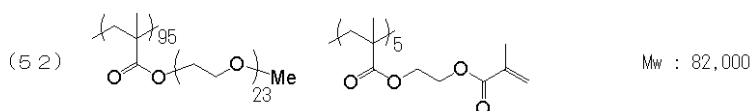
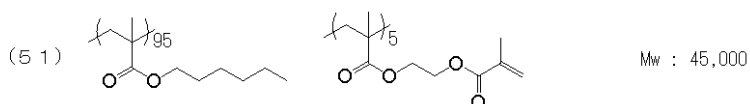
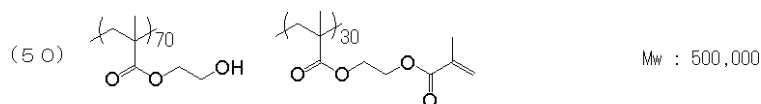
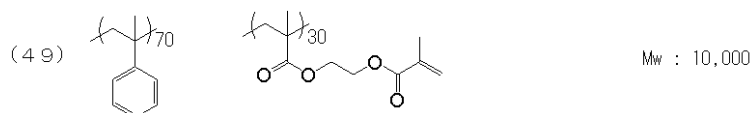
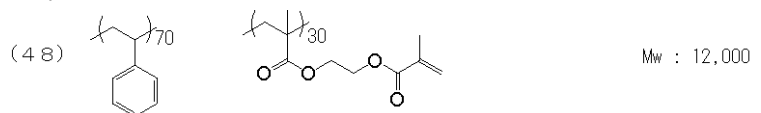
## 【 0 0 5 9 】

10

20

30

## 【化 9】



10

20

30

## 【 0 0 6 0 】

## ( 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 ) 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 2 0 0 0 以下の低分子化合物であることが好ましく、1 5 0 0 以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量 9 0 0 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、1 0 0 以上である。

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、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、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

40

50

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。

#### 【0061】

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る。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、アリル基が好ましい。

#### 【0062】

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。

#### 【0063】

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。

#### 【0064】

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 - メタクリルオキシ - 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 - (メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

10

## 【0065】

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。

## 【0066】

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。

## 【0067】

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。

20

## 【0068】

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。

## 【0069】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46 - 27926、特公昭51 - 47334、特開昭57 - 196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59 - 5240、特開昭59 - 5241、特開平2 - 226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1 - 165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

30

## 【0070】

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。

## 【0071】

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54 - 21726記載のシクロヘキシレン構造を有すものをあげる事ができる。

40

## 【0072】

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48 - 41708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、 $\text{R}_4$  および  $\text{R}_5$  は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

また、特開昭51 - 37193号公報、特公平2 - 32293号公報、特公平2 - 16765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58 - 4986

50

0号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418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。

【0073】

また、ラジカル重合性モノマーとしては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～段落番号0108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。

【0074】

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100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(アクリロイルオキシエチル)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。

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。

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号記載のペ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。

【0075】

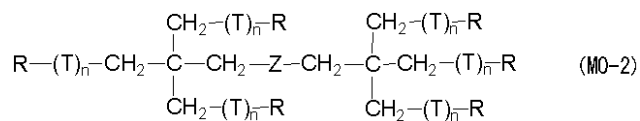
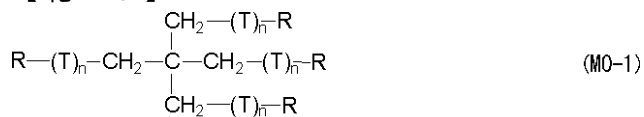
また、常圧下で100以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号[0254]～[0257]に記載の化合物も好適である。

【0076】

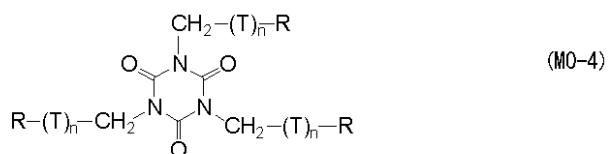
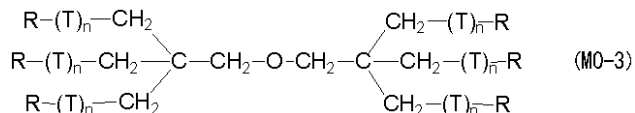
上記のほか、下記一般式(MO-1)～(MO-5)で表される、ラジカル重合性モノマーも好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

【0077】

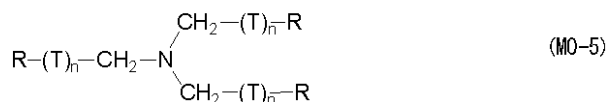
## 【化 1 0】



10

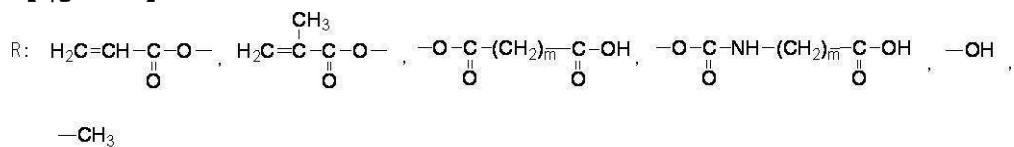


20

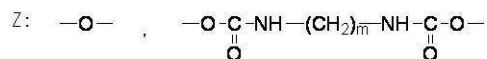
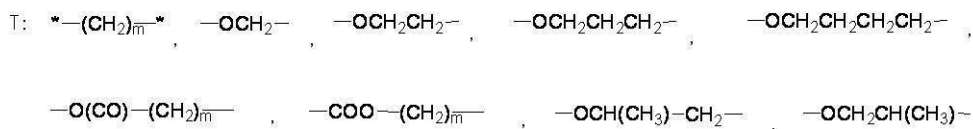


## 【 0 0 7 8】

## 【化 1 1】



30



40

## 【 0 0 7 9】

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  $\text{R}$ 、 $\text{T}$ 、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  $\text{R}$  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 8 0】

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

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。

#### 【0081】

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 K A Y A R A D D - 3 3 0 ; 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 K A Y A R A D D - 3 2 0 ; 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 K A Y A R A D D - 3 1 0 ; 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 K A Y A R A D D P H A ; 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

#### 【0082】

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

#### 【0083】

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 - 5 1 0、M - 5 2 0 などが挙げられる。

#### 【0084】

30

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。

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 ~ 40 mg - KOH / g であり、特に好ましくは5 ~ 30 mg - 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

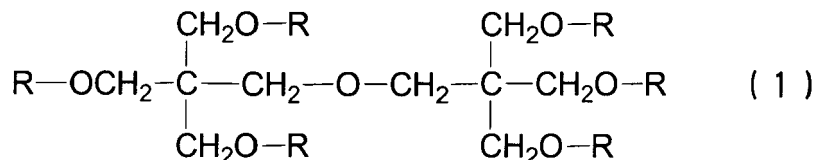
カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸および - カプロラクTONをエステル化することにより得られる、 - カプロラクTON変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式(1)で表されるカプロラクTON構造を有する多官能性単量体が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

#### 【0085】

50



【化 1 2】



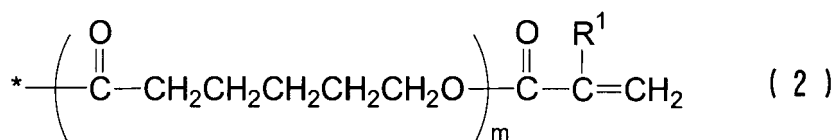
【0086】

(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

【0087】

【化 1 3】



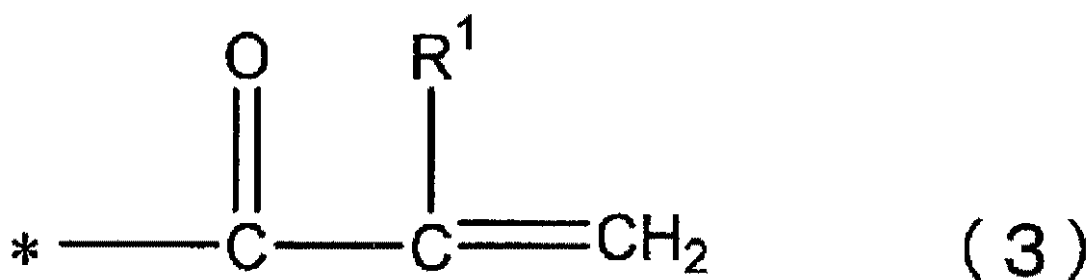
【0088】

(式中、R<sup>1</sup>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

【0089】

【化 1 4】



30

【0090】

(式中、R<sup>1</sup>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<sup>1</sup>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<sup>1</sup>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<sup>1</sup>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<sup>1</sup>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

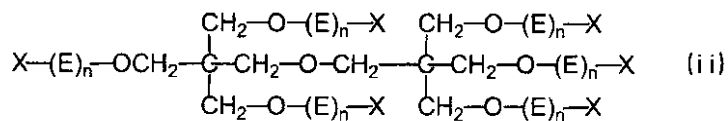
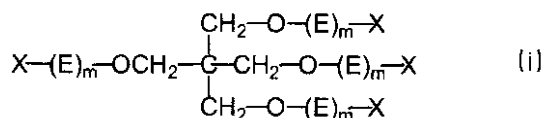
本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0091】

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。

【0092】

## 【化 1 5】



10

## 【0093】

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

## 【0094】

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

## 【0095】

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。

## 【0096】

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。

## 【0097】

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

## 【0098】

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。

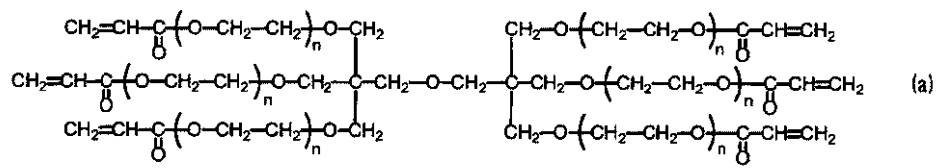
具体的には、下記式 (a) ~ (f) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (a) ~ (f)」ともいう。) が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、(b)、(e)、(f) が

50

好ましい。

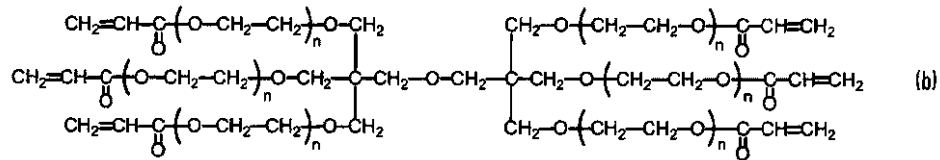
【 0 0 9 9 】

【 化 1 6 】



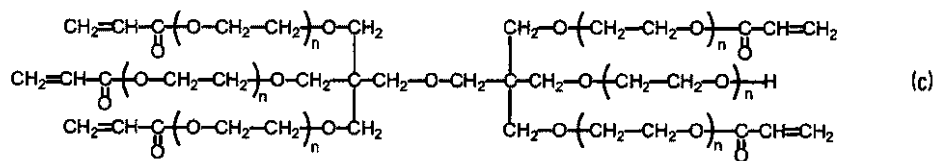
(各 n の合計は 6 )

10



(各 n の合計は 1 2 )

20



(各 n の合計は 1 2 )

【 0 1 0 0 】

## 10



## 20

30

## 40

40

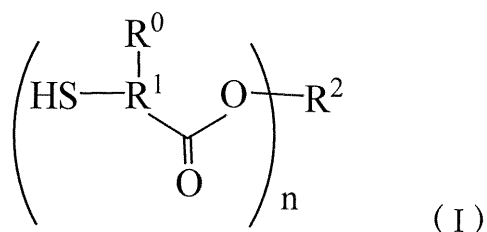
40

## 40

40

## 40

## 【化 18】



## 【0105】

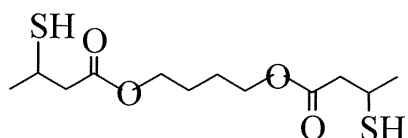
(式中、 $\text{R}^1$  はアルキル基、 $\text{R}^2$  は炭素以外の原子を含んでもよい  $n$  価の脂肪族基、 $\text{R}^0$  は H ではないアルキル基、 $n$  は 2 ~ 4 を表す。)

## 【0106】

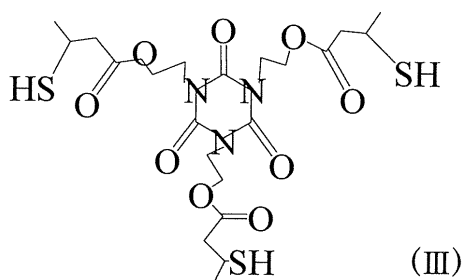
上記一般式 (I) で表される多官能チオール化合物を具体的に例示するならば、下記の構造式を有する 1, 4 - ビス (3 - メルカプトブチルオキシ) ブタン [式 (II)]、1, 3, 5 - トリス (3 - メルカプトブチルオキシエチル) - 1, 3, 5 - トリアジアン - 2, 4, 6 (1H, 3H5H) - トリオン [式 (III)]、及びペンタエリスリトール テトラキス (3 - メルカプトブチレート) [式 (IV)] 等が挙げられる。これらの多官能チオールは 1 種または複数組み合わせる使用することが可能である。

## 【0107】

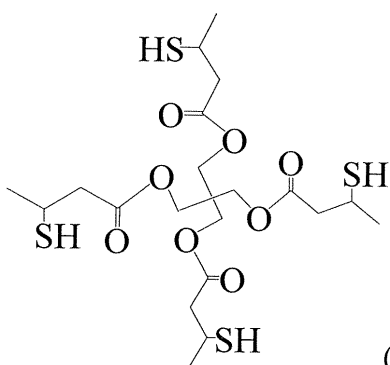
## 【化 19】



(II)



(III)



(IV)

## 【0108】

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出来る。

【0109】

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

【0110】

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。

【0111】

（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する。

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、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高分子化合物（A）及び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。これは、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、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

ここで、本発明におけるラジカル重合性モノマーと熱ラジカル重合開始剤とを併用する系は、例えば、酸重合性モノマーと熱酸発生剤とを併用する系と比較して、熱によるラジカル重合性モノマーの硬化速度が速く、実用上好ましい加熱条件（例えば、加熱時間：180秒，加熱温度：60秒）においても高い接着力を発現することができる。

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、熱により高分子化合物（A）及び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、熱分解温度が130℃～250℃であるものが好ましく、150℃～220℃であるものがより好ましい。

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、ヘキサアリールビ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、

50

ヘキサアリールビ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始剤が好ましく、さらに熱分解温度が130 ~ 250 である観点から、芳香族ケトン類（より具体的にはチオキサントン類）、ケトオキシムエステル化合物、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。

【0112】

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。

【0113】

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種以上の場合は総含有量）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。

【0114】

(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することが好ましい。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。

光ラジカル重合開始剤としては、高分子化合物(A)の重合性基、又は、重合性モノマー(B)の重合性基における重合反応(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。

【0115】

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サイ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重合開始剤が好ましく、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サイ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、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。

【0116】

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、

10

20

30

40

50

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。

#### 【0117】

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。

#### 【0118】

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-プロボキシクマリン)、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-ジプロボキシクマリン、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 3615455 号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

#### 【0119】

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-プロモベンゾフェノン、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、ベンゾフェノンテ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 - モルホリノフェニル) - 1 - ブタノン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノ - 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。

10

#### 【0120】

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。

20

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。

30

#### 【0121】

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。

#### 【0122】

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。

40

#### 【0123】

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 an

50

d 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2004-53479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。

#### 【0124】

また上記記載以外のオ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。

10

#### 【0125】

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。

20

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。

#### 【0126】

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。

#### 【0127】

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、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\alpha$ -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。

30

#### 【0128】

さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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。

40

#### 【0129】

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。

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。

#### 【0130】

<その他の成分>

50

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。

【0131】

(E)ラジカル重合性基を有さない高分子化合物

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、ポリアミド樹脂、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。

10

【0132】

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ル基を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。

【0133】

「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。

20

【0134】

「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。

30

【0135】

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、1.1~1.0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。

【0136】

前記高分子化合物(E)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質量%が更に好ましい。

40

【0137】

(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。

50

## 【 0 1 3 8 】

前記 300 ~ 450 nm 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。

## 【 0 1 3 9 】

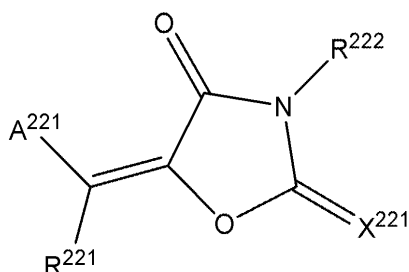
前記 300 ~ 450 nm の波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式 ( I X ) で表される色素である。

## 【 0 1 4 0 】

## 【 化 2 0 】

一般式 ( I X )

10



## 【 0 1 4 1 】

一般式 ( I X ) 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。

20

## 【 0 1 4 2 】

一般式 ( I X ) 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、ヒドロキシシル基、又は、ハロゲン原子を表す。

30

## 【 0 1 4 3 】

$A^{221}$  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。

## 【 0 1 4 4 】

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。

## 【 0 1 4 5 】

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、特開 2007 - 225702 号、特開 2007 - 316582 号、特開 2007 - 328243 号に記載の増感色素も好ましく用いることができる。

40

## 【 0 1 4 6 】

続いて、前記 750 ~ 1400 nm 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 4 7 】

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、

50

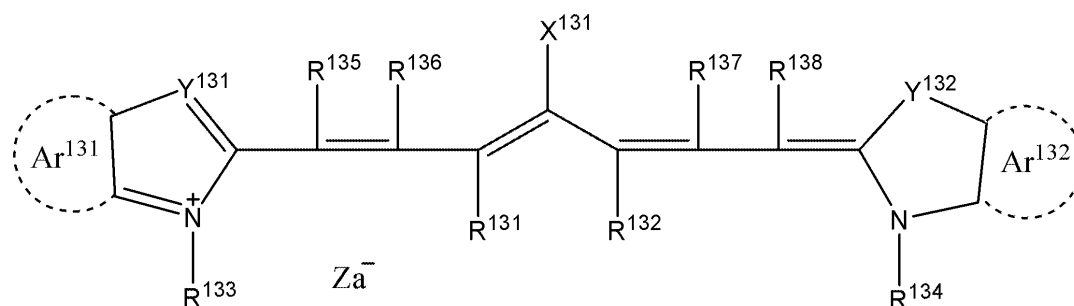
昭和４５年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

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。

【０１４８】

【化２１】

一般式（a）



10

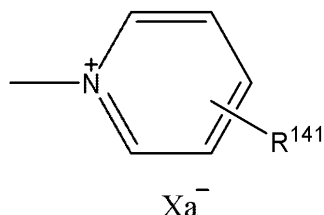
20

【０１４９】

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。

【０１５０】

【化２２】



30

【０１５１】

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）を有するアリアル基、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、アリアル基、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。

【０１５２】

$R^{131}$ 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。

40

【０１５３】

$Ar^{131}$ 、 $Ar^{132}$ 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アル基を示す。好ましいアリアル基としては、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

50

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スルホン酸イオンである。

10

**【0154】**

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。

**【0155】**

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。

20

**【0156】**

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。

**【0157】**

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。

30

**【0158】****(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

**【0159】**

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。

**【0160】****(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高分子化合物 (A) 及び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

50

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。

#### 【0161】

##### (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。

#### 【0162】

##### (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。

#### 【0163】

##### (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。

#### 【0164】

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)、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、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

10

20

30

40

50

、キシレン等が好適に挙げられる。

【0165】

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。

【0166】

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。

【0167】

(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。

【0168】

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 $\mu\text{m}$ 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。

【0169】

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。

【0170】

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。

【0171】

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社製のブルロニックL10、L31、L61

10

20

30

40

50



、L 6 2、1 0 R 5、1 7 R 2、2 5 R 2、テトロニック 3 0 4、7 0 1、7 0 4、9 0 1、9 0 4、1 5 0 R 1、ソルスパース 2 0 0 0 0（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

【0 1 7 2】

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：E F K A - 7 4 5、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマー K P 3 4 1（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. 7 5、No. 9 0、No. 9 5（共栄社化学（株）製）、W 0 0 1（裕商（株）製）等が挙げられる。

【0 1 7 3】

アニオン系界面活性剤として具体的には、W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7（裕商（株）社製）等が挙げられる。

10

【0 1 7 4】

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 D C 3 P A」、「トーレシリコン S H 7 P A」、「トーレシリコン D C 1 1 P A」、「トーレシリコン S H 2 1 P A」、「トーレシリコン S H 2 8 P A」、「トーレシリコン S H 2 9 P A」、「トーレシリコン S H 3 0 P A」、「トーレシリコン S H 8 4 0 0」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「T S F - 4 4 4 0」、「T S F - 4 3 0 0」、「T S F - 4 4 4 5」、「T S F - 4 4 6 0」、「T S F - 4 4 5 2」、信越シリコン株式会社製「K P 3 4 1」、「K F 6 0 0 1」、「K F 6 0 0 2」、ビックケミー社製「B Y K 3 0 7」、「B Y K 3 2 3」、「B Y K 3 3 0」等

20

が挙げられる。

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 . 0 0 1 質量% ~ 2 . 0 質量% が好ましく、より好ましくは 0 . 0 0 5 質量% ~ 1 . 0 質量% である。

【0 1 7 5】

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。

【0 1 7 6】

図 1 A 及び図 1 B 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。

30

【0 1 7 7】

本発明の実施形態において、図 1 A に示すように、先ず、キャリア基板 1 2 の上に接着性層 1 1 が設けられてなる接着性支持体 1 0 0 が準備される。

キャリア基板 1 2 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 1 2 の厚みは、例えば、3 0 0  $\mu$  m ~ 5 m m の範囲内とされるが、特に限定されるものではない。

40

【0 1 7 8】

接着性層 1 1 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、浸漬法などを用いて、キャリア基板 1 2 上に塗布し、次いで、乾燥することにより形成することができる。

接着性層 1 1 の厚みは、例えば、1 ~ 5 0 0  $\mu$  m の範囲内とされるが、特に限定されるものではない。

【0 1 7 9】

次に、以上のようにして得られた接着性支持体と、デバイスウエハとの仮接着、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。

50

## 【0180】

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 $\mu$ m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）、接着性層をより強靱なものとしても良い。これにより、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とともにデバイスウエハ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～5分であることがより好ましく、40秒～3分であることが更に好ましい。

## 【0181】

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 $\mu$ m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。

## 【0182】

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。

## 【0183】

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。

## 【0184】

<剥離液>

以下、剥離液について詳細に説明する。

## 【0185】

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。さらに剥離性の観点から、2種以上の有機溶剤及び水、2種以上のアルカリ、酸及び界面活性剤を混合する形態も好ましい。

## 【0186】

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、

10

20

30

40

50

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、トリーソプロピルアミン、*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、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。

10

#### 【0187】

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。

#### 【0188】

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。

20

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。

#### 【0189】

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。

30

40

#### 【0190】

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。

#### 【0191】

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シサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシサイド付加物、アルキルナフトールエチレンオキシサイド付加物、フェノールエチレンオキシサイド付加物、ナフトールエチレンオキシサイド付加物、脂肪酸エチレンオキシサイド付加物、多価アルコ

50

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。

10

#### 【0192】

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ンオキシドなどのアミンオキシド系、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ンオキシド、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2008-203359号の段落番号〔0256〕の式(2)で示される化合物、特開2008-276166号の段落番号〔0028〕の式(I)、式(II)、式(VI)で示される化合物、特開2009-47927号の段落番号〔0022〕～〔0029〕で示される化合物を用いることができる。

20

#### 【0193】

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。

#### 【0194】

次いで、従来の実施形態について説明する。

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12の上に、従来の仮接着剤により形成された接着性層11'が設けられてなる接着性支持体100'を使用し、それ以外は、図1A及び図1Bを参照して説明した手順と同様に、接着性支持体100'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100'から薄型デバイスウエハ60'を剥離する。

30

#### 【0195】

しかしながら、従来の仮接着剤によれば、高い接着力により被処理部材を仮支持し、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120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。

40

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、処理済部材に対する仮支持を容易に解除することはできるが、そもそもデバイスウエハとキャリア基板との仮接着が弱すぎ、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。

#### 【0196】

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

50

れば、高い接着力によりデバイスウエハ 60 を仮支持できるとともに、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。

【0197】

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。

【0198】

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。

【0199】

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 ~ 1000  $\mu\text{m}$  の範囲内となっている。

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、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。

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。

【0200】

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。

【0201】

次いで、上記同様、図 3 B 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  $\mu\text{m}$  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。

【0202】

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 3 C に示すように、保護層付薄型デバイスウエハ 160' を得る。

【0203】

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 3 D に示すように、シリコン基

10

20

30

40

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 0 4 】

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 T T V ( T o t a l T h i c k n e s s V a r i a t i o n ) 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、T T V 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 T T V をより低下することができる。

#### 【 0 2 0 5 】

また、本発明の仮接着剤は、熱ラジカル重合開始剤 ( C ) を含有しているので、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、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。

#### 【 0 2 0 6 】

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 0 7 】

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、マスクの概略上面図を示す。

#### 【 0 2 0 8 】

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 0 9 】

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 1 0 】

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 1 1 】

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 1 2 】

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 1 3 】

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 が薄膜化处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  $\mu\text{m}$  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 1 4 】

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 1 5 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0216】

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。

【0217】

まず、接着性層11の外表面に向けて活性光線若しくは放射線又は熱50'を照射することにより、接着性支持体100は、図7に示すように、基板側の内表面31bから外表面31aに向けて接着性が低下された接着性層31を有する接着性支持体120に変換される。

すなわち、接着性層31は、外表面31a側には低接着性領域31Aを、内表面31b側には高接着性領域31Bをそれぞれ有することになる。

このような接着性層31は、活性光線若しくは放射線又は熱50の照射量を、外表面31aには、活性光線若しくは放射線又は熱50が十分に照射されるものの、内表面31bまでには、活性光線若しくは放射線又は熱50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21, 31の形成に多くの時間を費やすものでもない。

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11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31aにおける接着性が内表面31bにおける接着性よりも積極的に低くされた接着性層31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31は、その形成が容易である。

【0218】

更に、外表面31aにおける接着性及び内表面31bにおける接着性のそれぞれは、接着性層11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。

その結果、基板12及びシリコン基板61のそれぞれに対する接着性層31の接着性を、デバイスウエハ60のシリコン基板61を確実に仮支持できるとともに、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'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。

【0219】

よって、接着性支持体120を使用する形態も、デバイスウエハ60のシリコン基板61に上記の処理を施す際に、シリコン基板61をより確実に仮支持できるとともに、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'に対する仮支持をより容易に解除できる形態として好ましい。

【0220】

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。

【0221】

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、まず、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。

【0222】

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良い。



## 【0223】

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。

## 【0224】

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。

10

## 【0225】

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。

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。

## 【0226】

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。

20

## 【0227】

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】

30

## 【0228】

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。

## 【0229】

< 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）をスピンコーター（Mikasa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。

40

## 【0230】

【表 1】

表1

	高分子化合物		重合性モノマー		光ラジカル重合開始剤		熱ラジカル重合開始剤		溶剤	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
液状接着剤組成物(1)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(2)	高分子化合物(2)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(3)	高分子化合物(3)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(4)	高分子化合物(4)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(5)	高分子化合物(9)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(6)	高分子化合物(11)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(7)	高分子化合物(12)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(8)	高分子化合物(14)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(9)	高分子化合物(35)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(10)	高分子化合物(36)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(11)	高分子化合物(38)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(12)	高分子化合物(39)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(13)	高分子化合物(40)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(14)	高分子化合物(42)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(15)	高分子化合物(43)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(16)	高分子化合物(44)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(17)	高分子化合物(45)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(18)	高分子化合物(1)	10	重合性モノマー(1)	30	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(19)	高分子化合物(1)	30	重合性モノマー(1)	10	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(20)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(2)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(21)	高分子化合物(3)	20	重合性モノマー(2)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(22)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(3)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(23)	高分子化合物(3)	20	重合性モノマー(3)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(24)	高分子化合物(36)	20	重合性モノマー(3)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(25)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(2)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(26)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(3)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(27)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(2)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
液状接着剤組成物(28)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	-	-	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	58
液状接着剤組成物(29)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	-	-	熱ラジカル重合開始剤(2)	2	溶剤(1)	58
液状接着剤組成物(30)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	-	-	熱ラジカル重合開始剤(3)	2	溶剤(1)	58
比較例用	比較例用									
液状接着剤組成物(1)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
比較例用	比較例用									
液状接着剤組成物(2)	高分子化合物(2)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	56
比較例用	比較例用									
液状接着剤組成物(3)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	光ラジカル重合開始剤(1)	2	-	-	溶剤(1)	58
比較例用	比較例用									
液状接着剤組成物(4)	高分子化合物(1)	20	重合性モノマー(1)	20	-	-	-	-	溶剤(1)	60
比較例用	比較例用									
液状接着剤組成物(5)	高分子化合物(1)	20	-	-	-	-	熱ラジカル重合開始剤(1)	2	溶剤(1)	78
比較例用	比較例用									
液状接着剤組成物(6)	高分子化合物(1)	20	比較用重合性モノマー(1)	20	-	-	比較用熱発生剤(1)	2	溶剤(1)	58

10

20

30

## 【0231】

上記表1における各成分は、以下の通りである。

## 【0232】

〔(A) 高分子化合物〕

前掲したものを使用した。

## 【0233】

〔(B) 重合性モノマー〕

重合性モノマー(1) : U A - 1 1 0 0 H (新中村化学製、4官能ウレタンアクリレート)

40

重合性モノマー(2) : A - T M P 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 - D P H (新中村化学製、6官能アクリレート)

## 【0234】

〔(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 )

熱ラジカル重合開始剤(2) : K A Y A C U R E D E T X - S (日本化薬社製、2,4-ジメチルチオキサントン、分解温度(示差熱走査熱量分析(DSC)測定値) = 162 )

50

熱ラジカル重合開始剤 (3) : IRGACURE 754 (BASF 製、オキシフェニル酢酸、2 - [ 2 - オキソ - 2 - フェニルアセトキシエトキシ ] エチルエステルとオキシフェニル酢酸、2 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) エチルエステルの混合物、分解温度 ( 示差熱走査熱量分析 ( DSC ) 測定値 ) = 260 )

【0235】

〔 ( D ) 光ラジカル重合開始剤 〕

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)

【0236】

〔 ( K ) 塗布溶剤 〕

溶剤 (1) : 1 - メトキシ - 2 - プロパノールアセテート

【0237】

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) : ポリアクリル酸メチル (Mw 15,000、アルドリッチ製)

比較用重合性モノマー (1) : 2,2 - ビス (4 - グリシジルオキシフェニル) プロパン (東京化成 (株) 製)

比較用熱酸発生剤 (1) : イソプロピル p - トルエンスルホネート (東京化成 (株) 製)

【0238】

< 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 秒ベークし、厚さ 20  $\mu$ 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。

【0239】

〔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)

【0240】

< 接着性試験片の作成 >

下記表 2 及び表 3 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。

【0241】

〔露光〕

ウエハ 1 の接着性層の側から、接着性層の周囲 5 mm を保護 (遮光) するマスクを介して、周囲 5 mm を除いた接着性層の中央部に対して、UV 露光装置 (浜松ホトニクス製 LC8) を用いて、254 nm の波長の光を、100 mJ / cm<sup>2</sup> 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組成物 (28)、(29)、(30)、比較例用液状接着組成物 (4)、(5)、(6) 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。

【0242】

〔圧着〕

ウエハ 2 を、ウエハ 1 の接着性層に重ね、25 で 20 N / cm<sup>2</sup> で 30 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 Si ウエハである場合は、この保

10

20

30

40

50

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。

【 0 2 4 3 】

[ ベーク ]

加圧接着後、180 で60秒間加熱した。

【 0 2 4 4 】

< 接着性試験片の接着力測定 >

表 2 及び表 3 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：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 2 及び表 3 に示す。

10

【 0 2 4 5 】

< 剥離性 >

表 2 及び表 3 に記載の条件で作成された試験片を、表 2 及び表 3 に記載の剥離液に25で180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、Siウエハが破損せずに非常に軽い力で剥離できれば『A』、Siウエハが破損せずに軽い力で剥離できれば『B』、剥離のためにやや力があるが実害のないレベルで剥離できれば『C』、剥離できなければ『D』とした。なお、Siウエハの破損の有無は目視で確認した。

【 0 2 4 6 】

【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	
			接着性 N/25mm <sup>2</sup>	剥離溶液 の種類	結果
実施例1	(1)	なし	40	2-ヘプタノン	B
実施例2	(2)	なし	40	2-ヘプタノン	B
実施例3	(3)	なし	40	2-ヘプタノン	B
実施例4	(4)	なし	40	2-ヘプタノン	B
実施例5	(5)	なし	30	2-ヘプタノン	B
実施例6	(6)	なし	25	2-ヘプタノン	B
実施例7	(7)	なし	25	2-ヘプタノン	B
実施例8	(8)	なし	35	2-ヘプタノン	B
実施例9	(9)	なし	35	2-ヘプタノン	B
実施例10	(10)	なし	35	2-ヘプタノン	B
実施例11	(11)	なし	35	2-ヘプタノン	B
実施例12	(12)	なし	45	2-ヘプタノン	B
実施例13	(13)	なし	45	2-ヘプタノン	B
実施例14	(14)	なし	50	2-ヘプタノン	B
実施例15	(15)	なし	35	2-ヘプタノン	B
実施例16	(16)	なし	40	2-ヘプタノン	B
実施例17	(17)	なし	45	2-ヘプタノン	B
実施例18	(18)	なし	38	2-ヘプタノン	B
実施例19	(19)	なし	42	2-ヘプタノン	B
実施例20	(20)	なし	42	2-ヘプタノン	B
実施例21	(21)	なし	42	2-ヘプタノン	B
実施例22	(22)	なし	45	2-ヘプタノン	B
実施例23	(23)	なし	45	2-ヘプタノン	B
実施例24	(24)	なし	40	2-ヘプタノン	B
実施例25	(25)	なし	35	2-ヘプタノン	B
実施例26	(26)	なし	30	2-ヘプタノン	B
実施例27	(27)	なし	28	2-ヘプタノン	C

【表 3】

表 3

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	
			接着性 N/25mm <sup>2</sup>	剥離溶液 の種類	結果
実施例28	(28)	なし	40	2-ヘプタノン	C
実施例29	(29)	なし	40	2-ヘプタノン	C
実施例30	(30)	なし	40	2-ヘプタノン	C
実施例31	(1)	(1)	40	p-メンタン	A
実施例32	(3)	(1)	40	p-メンタン	A
実施例33	(4)	(1)	40	p-メンタン	A
実施例34	(1)	(2)	40	p-メンタン	A
実施例35	(3)	(2)	40	p-メンタン	A
実施例36	(4)	(2)	40	p-メンタン	A
実施例37	(1)	(3)	40	p-メンタン	A
実施例38	(3)	(3)	40	p-メンタン	A
実施例39	(4)	(3)	40	p-メンタン	A
実施例40	(1)	(4)	40	p-メンタン	A
実施例41	(3)	(4)	40	p-メンタン	A
実施例42	(4)	(4)	40	p-メンタン	A
実施例43	(28)	(1)	40	p-メンタン	B
実施例44	(29)	(1)	40	p-メンタン	B
実施例45	(30)	(1)	40	p-メンタン	B
比較例1	比較用液状 接着剤組成物(1)	なし	10	2-ヘプタノン	B
比較例2	比較用液状 接着剤組成物(2)	なし	10	2-ヘプタノン	B
比較例3	比較用液状 接着剤組成物(3)	なし	2	2-ヘプタノン	B
比較例4	比較用液状 接着剤組成物(4)	なし	10	2-ヘプタノン	B
比較例5	比較用液状 接着剤組成物(5)	なし	2	2-ヘプタノン	B
比較例6	比較用液状 接着剤組成物(6)	なし	2	2-ヘプタノン	B

【 0 2 4 8 】

以上のように、本発明の仮接着剤に相当しない仮接着剤を用いた比較例1～6においては、剥離性に関しては良好な結果が得られたが、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 ~ 4 5 は、剥離性に関しては良好な結果が得られるのみならず、優れた接着性を示した。

よって、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容易に解除できるものである。

また、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。

10

【符号の説明】

【 0 2 4 9 】

1 1 , 1 1 ' , 2 1 , 3 1 接着性層

1 2 キャリア基板

2 1 A , 3 1 A 低接着性領域

2 1 B , 3 1 B 高接着性領域

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 バンプ

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

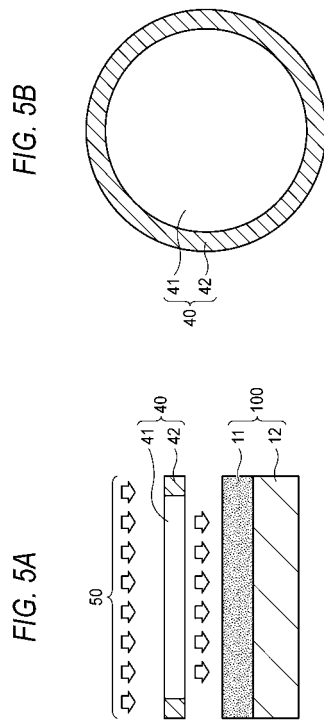
20

30

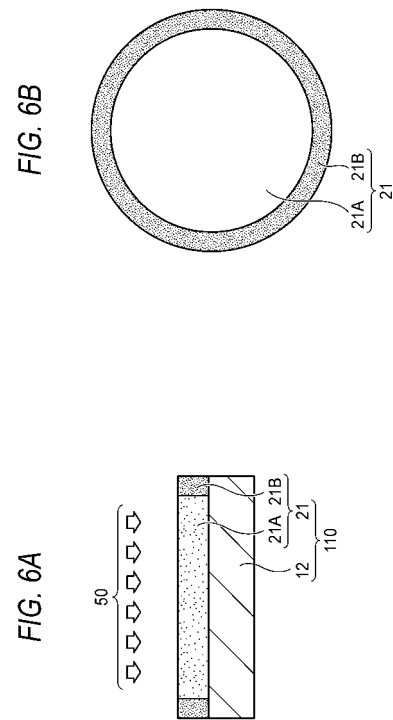




【 図 5 】

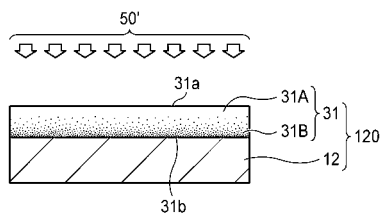


【 図 6 】



【 図 7 】

FIG. 7



---

フロントページの続き

(72)発明者 小山 一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 4J040 FA131 FA291 GA01 HB41 KA12 KA13 NA20 PA42

5F057 AA05 BA11 CA14 DA11 EC03 FA15 FA22 FA30