(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月28日(28.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/241697 A1

(51) 国際特許分類:
*H01L 21/02* (2006.01)　*C09J 7/35* (2018.01)
*B32B 7/12* (2006.01)　*C09J 177/00* (2006.01)
*B32B 27/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/012179

(22) 国際出願日：　2024年3月27日(27.03.2024)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-084936　2023年5月23日(23.05.2023)　JP

(71) 出願人：三井化学ＩＣＴマテリア株式会社(**MITSUI CHEMICALS ICT MATERIA, INC.**) [JP/JP]；〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：原田 龍(**HARADA Ryu**)；〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 谷本 周穂(**TANIMOTO Shuho**)；〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小山 太一(**KOYAMA Taichi**)；〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 安井 浩登(**YASUI Hiroto**)；〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 畦崎 崇(**UNEZAKI Takashi**)；〒4570801 愛知県名古屋市南区丹後通２－１ 三井化学ＩＣＴマテリア株式会社内 Aichi (JP). 木下 仁(**KINOSHITA Jin**)；〒4570801 愛知県名古屋市南区丹後通２－１ 三井化学ＩＣＴマテリア株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人：弁理士法人浅村特許事務所(**ASAMURA IP P.C.**)；〒1000004 東京都千代田区大手町１－５－１ 大手町ファーストスクエア ウエストタワー１７Ｆ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** LAMINATE

(54) 発明の名称： 積層体

(57) **Abstract:** Provided is a laminate for use in a wafer support system, the laminate being resistant to heat and having unevenness followability with respect to a wafer surface. A laminate comprising at least an adhesive-composition-containing layer, wherein the adhesive composition includes a polyamide and a curable resin that has radical reactive groups, and the 300°C elastic modulus of the adhesive-composition-containing layer after curing is 1 MPa or greater.

(57) 要約：ウエハ・サポート・システムに用いるための、耐熱性及びウエハ表面への凹凸追従性を有する積層体を提供する。 接着剤組成物を含む層を少なくとも備える積層体であって、 前記接着剤組成物が、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂とを含み、 硬化後の接着剤組成物を含む層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である、 前記積層体。

WO 2024/241697 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 積層体

## 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミドを含む接着剤組成物を含む層を備える積層体に関し、より具体的には、半導体ウエハの裏面を研削および製膜・エッチングなどのウエハ処理を行うために、半導体ウエハを支持基板（キャリア）に仮固定する際に用いられる仮固定材に関するものである。さらに、本発明は、ウエハの製造方法及び電子部品製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 粘着テープは、電子部品や半導体部品等の製造工程において、部材や部品の仮固定、搬送時固定、補強、保護、マスキング等の目的で広く用いられている。このような粘着テープに用いられる粘着性組成物には、加工工程中にウエハや半導体チップ等の被着体を強固に固定できるだけの高い粘着性を有しつつ、工程終了後には被着体を損傷することなく剥離できることが求められる。また、近年半導体をより高密度に集積することが望まれており、半導体のウエハをバックグラインド工程において極めて薄い厚みにまで研削することが要求されている。さらに、ＳｉＣなどの化合物半導体と呼ばれる次世代の材料が台頭してきているが、これらはシリコンウエハに比べて硬くて脆い性質を持ち、加工難度が極めて高いとされている。このような材料を薄く研削することは一層困難であり、粘接着材と支持基板を利用してウエハを支持する方法が有効である。さらに、半導体の製造プロセスの処理過程においてウエハ、粘接着剤、および支持基板は、しばしば高温にさらされることから、これらの支持基板とウエハを固定する粘接着剤についても高い耐熱性が要求されている。

[0003] 特許文献１には、光硬化性のアクリル酸エステル重合物を用いてウエハと支持基盤を仮固定する仮固定材が開示されている。特許文献２には、光硬化性のポリイミドとマレイミド基を含む粘接着組成物を用いて、ウエハと支持

基盤を仮固定するための仮固定材が開示されている。特許文献３には、シロキサン骨格を含有するポリイミドを含む粘接着剤組成物を用いて、ウエハと支持基盤を仮固定するための仮固定材が開示されている。

しかしながら、特許文献１の仮固定材は粘接着剤組成物内にアクリル酸エステル重合物をベースポリマーとして使用しているために、耐熱性に課題があった。特許文献２の仮固定材は粘接着剤組成物内にイミド骨格を含むポリマーを使用しており、実質的にポリイミドをベースポリマーとして使用している。ポリイミドはその重合プロセスにおいてカルボン酸官能基が残留しやすいため、被着体に対する粘接着力が高くなることによって、剥離時にウエハを損傷させてしまったり、剥離自体が不可能となってしまう懸念がある。特許文献３の仮固定材はテープの形態ではなく、液状接着剤であるため、塗布、乾燥といった工程を必要として、処理工程が煩雑になってしまう懸念がある。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第５６３９２８０号公報

特許文献2：特許第７２６１８６０号公報

特許文献3：特許第６４３５８６２号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] すなわち、仮固定材には、容易にウエハと支持体を貼合でき（ウエハ表面への凹凸追従性）、半導体製造工程にかかる外力や高熱に耐え（耐熱性）、また、工程終了後には被着体を損傷、汚染することなく容易に剥離できる性能を合わせ持つことが要求される。

また、仮固定材に含まれる接着剤組成物は、熱硬化や光硬化で架橋するが耐熱性に限界があり（～２５０℃程度）、さらなる高耐熱対応仮固定材が求められている（～３００℃）。一方、熱硬化や光硬化とは別に、最初から架

橋剤を大量に導入しておけば耐熱性が向上するが、凹凸追従性を損ないやすい。すなわち、十分な耐熱性と凹凸追従性は両立しにくい。

上記技術背景に鑑み、本発明の目的は、ウエハ・サポート・システムに用いるための積層体（仮固定材）であって、耐熱性及びウエハ表面への凹凸追従性を有する積層体（仮固定材）を提供することにある。また、当該積層体を用いたウエハ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

[0006] 本発明者らは、鋭意検討の結果、ポリアミドを含む接着剤組成物を含む層を備える積層体を仮固定材として用いることにより、高温環境に暴露された後でも容易にウエハから剥離可能なことを見出し、本発明を完成するに至った。

また、いずれの特許文献においても、ポリアミドを含有する接着剤組成物およびこれを用いた仮固定材については開示されていない。

[0007] すなわち本発明は、

［１］

接着剤組成物を含む層を少なくとも備える積層体であって、

前記接着剤組成物が、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂とを含み、

硬化後の接着剤組成物を含む層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である、前記積層体、に関する。

[0008] 以下、［２］から［７］は、いずれも本発明の好ましい一態様又は一実施形態である。

［２］

前記ポリアミドが、ポリエステルアミド、脂肪族ポリアミド及びポリエーテルエステルアミドから成る群から選択される少なくとも１つである、［１］に記載の積層体。

［３］

前記積層体が多層フィルムであり、ウエハ・サポート・システムにおける

仮固定材として用いる、［１］又は［２］に記載の積層体。

［４］

前記多層フィルムが、基材と、デバイス側接着層とを含み、

前記デバイス側接着層が、前記接着剤組成物を含む、

［３］に記載の積層体。

［５］

ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂がマレイミド化合物である、［１］から［４］のいずれかに記載の積層体。

［６］

（ａ）ウエハと接着層と基材とを含む積層体を形成する工程、

（ｂ）加熱により前記接着層を硬化する工程、

（ｃ）工程（ｂ）の後に、前記ウエハに熱処理、機械加工処理、化学的処理、物理的処理、レーザー加工処理、及び／又は製膜処理を施す工程、

（ｄ）工程（ｃ）の後に、前記積層体から前記基材を除去する工程、及び

（ｅ）工程（ｄ）の後に、ウエハと接着層とを含む積層体から前記接着層を除去する工程、

を含む、ウエハの製造方法であって、

前記接着層が、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂とを含む接着剤組成物を含み、

工程（ｂ）における硬化後の接着層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である、ウエハの製造方法。

［７］

［６］に記載のウエハの製造方法を含む、電子部品製造方法。

## 発明の効果

[0009] 本発明の積層体は、十分な耐熱性と凹凸追従性を両立し、熱硬化で架橋してさらに耐熱性を向上させることができ、ウエハ・サポート・システムに用いることができる。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、

接着剤組成物を含む層を少なくとも備える積層体であって、

前記接着剤組成物が、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂とを含み、

硬化後の接着剤組成物を含む層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である、前記積層体、である。

[0011] 積層体

本発明の積層体は、接着剤組成物を含む層を少なくとも備える積層体であり、ウエハと支持体（基材）とを仮固定するために用いられる。特に、ウエハと接する積層体である。ウエハ処理後にウエハから容易に剥離されるものであるところ、硬化後の接着剤組成物を含む層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である。当該弾性率は、好ましくは１．１ＭＰａ以上であり、より好ましくは１．２ＭＰａ以上である。当該弾性率がこのような範囲にあることにより、本発明の積層体は十分な耐熱性と凹凸追従性を両立し、しかも、糊残りを防ぐことができる。当該弾性率が１ＭＰａ未満の場合には、粘着亢進が進みやすい。

硬化後の接着剤組成物を含む層は、３００℃重量減少が、好ましくは２．０％以下であり、より好ましくは０．８％以下、さらにより好ましくは０．４％以下である。また、３５０℃重量減少が、好ましくは３％以下であり、より好ましくは２％以下、さらにより好ましくは１．５％以下である。３００℃重量減少及び３５０℃重量減少がこのような範囲にあることにより、積層体の形態を維持することができる。３００℃重量減少及び３５０℃重量減少がこのような範囲外にある（３００℃重量減少及び３５０℃重量減少が大きい）場合には、積層体の形態を維持することができない。

[0012] 本発明の積層体は、多層フィルムであることができ、しかも、ウエハ・サポート・システムにおける仮固定材として用いることができる。当該多層フィルムは、基材と、デバイス側接着層（ウエハと接する側の層）とを含むことができ、しかも、デバイス側接着層が、前記接着剤組成物を含むことがで

きる。

また当該多層フィルムは、デバイス側接着層とキャリア側接着層（基材と接する側の層）とを含むことができ、しかも、キャリア側接着層が、前記接着剤組成物を含むことができる。

[0013] 接着剤組成物

本発明で使用される接着剤組成物は、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂とを含む。接着剤組成物は、接着剤組成物を含む層中に、好ましくは５０～１００質量%、より好ましくは８０～１００質量%含まれる。本発明の積層体及び本発明で使用される接着剤組成物は、好ましくは、アクリル系ポリマーを含まない。

[0014] ポリアミド

本発明で使用されるポリアミドとしては、例えば、ポリエステルアミド、脂肪族ポリアミドまたはポリエーテルエステルアミドなどを挙げることができる。

[0015] ポリエステルアミド

ポリエステルアミドは、ポリエステルブロックとポリアミドブロックとがアミド結合又はエステル結合により結合したブロック共重合体であり、ポリエステルブロックはモノマーとして脂肪族ジカルボン酸とジオール化合物を含み、脂肪族ジカルボン酸は炭素数が４～６０のものが好ましく、さらに炭素数４～３６のものが好ましい。具体的には、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサンジオン酸、ダイマー酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。他に芳香族ジカルボン酸単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸は、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびビフェニル－４，４’－ジカルボン酸を挙げることができる。ジオール化合物としては、具体的にはエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，５－ペンタンジオール、１，

６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２，４－ヘプタンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、ダイマー酸から誘導したダイマージオール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ポリアミドブロックはモノマーとして脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジアミンのいずれかまたは両方を含み、脂肪族ジカルボン酸は炭素数が４～６０のものが好ましく、さらに炭素数４～３６のものが好ましい。具体的には、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサンジオン酸、ダイマー酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。他に芳香族ジカルボン酸単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸は、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびビフェニル－４，４’－ジカルボン酸を挙げることができる。

脂肪族ジアミンは炭素数が４～６０のものが好ましく、さらに炭素数４～３６のものが好ましい。具体的にはヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メチルペンタメチレンジアミン、２，２，４－又は２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、ダイマー酸から誘導されるダイマージアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。他に芳香族ジアミン単位を含んでいてもよい。芳香族ジアミンは、例えば、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンを

挙げることができる。

ポリエステルアミドとしては、例えば、ポリエステルブロックとポリアミドブロックとがアミド結合又はエステル結合により結合したブロック共重合体などを挙げることができ、具体的には、ＴＰＡＥ－６１７（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、軟化点　１５３℃）、ＴＰＡＥ－６１７Ｃ（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、軟化点　１６１℃）などを挙げることができる。

[0016] 脂肪族ポリアミド

脂肪族ポリアミドは、モノマーとして脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジアミンのいずれかまたは両方を含むポリアミドであり、脂肪族ジカルボン酸は炭素数が４～６０のものが好ましく、さらに炭素数４～３６のものが好ましい。具体的には、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサンジオン酸、ダイマー酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ダイマー酸はヒマシ油、トール油、大豆油、菜種油等の植物性脂肪油に由来するオレイン酸、リノール酸、エルカ酸等の不飽和脂肪酸の二量体またはその水素添加物である。他に芳香族ジカルボン酸単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸は、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびビフェニル－４，４’－ジカルボン酸を挙げることができる。

脂肪族ジアミンは炭素数が４～６０のものが好ましく、さらに炭素数４～３６のものが好ましい。具体的にはヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メチルペンタメチレンジアミン、２，２，４－又は２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、ダイマー酸から誘導されるダイマージアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。他に芳香族ジアミン単位を含んでいてもよい。芳香族ジアミンは、例えば、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（４－アミノ

フェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンを挙げることができる。

脂肪族ポリアミドとしては、例えば、ダイマー酸骨格を５０重量％以上含むポリアミドなどを挙げることができ、具体的には、ＰＡ－１００（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、融点　８４℃）、トーマイド１３１０(Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製軟化点　１２０±５℃)などを挙げることができる。

[0017] ポリエーテルエステルアミド

ポリエーテルエステルアミドは、ポリエーテルエステルブロックとポリアミドブロックとがアミド結合又はエステル結合により結合したブロック共重合体であり、ポリエーテルエステルブロックはモノマーとして脂肪族ジカルボン酸とジオール化合物を含み、さらにジオール同士が縮合したエーテル結合を複数有する。脂肪族ジカルボン酸は炭素数が４～６０のものが好ましく、さらに炭素数４～３６のものが好ましい。具体的には、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサンジオン酸、ダイマー酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。他に芳香族ジカルボン酸単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸は、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびビフェニル－４，４’－ジカルボン酸を挙げることができる。

ジオール化合物としては、具体的にはエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２，４－ヘプタンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－ブチル－２－

エチル－１，３－プロパンジオール、ダイマー酸から誘導したダイマージオール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ポリアミドブロックはモノマーとして脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジアミンのいずれかまたは両方を含み、脂肪族ジカルボン酸は炭素数が４～６０のものが好ましく、さらに炭素数４～３６のものが好ましい。具体的にはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサンジオン酸、ダイマー酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。他に芳香族ジカルボン酸単位を含んでいてもよい。芳香族ジカルボン酸は、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびビフェニル－４，４’－ジカルボン酸を挙げることができる。

脂肪族ジアミンは炭素数が４～６０のものが好ましく、さらに炭素数４～３６のものが好ましい。具体的にはヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メチルペンタメチレンジアミン、２，２，４－又は２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、ダイマー酸から誘導されるダイマージアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。他に芳香族ジアミン単位を含んでいてもよい。芳香族ジアミンは、例えば、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンを挙げることができる。

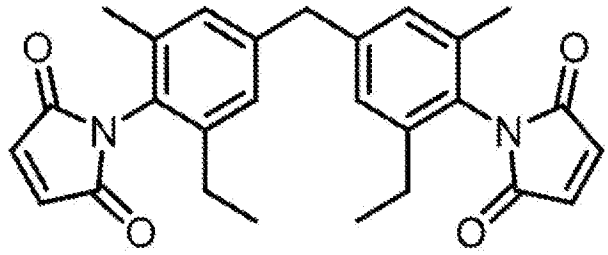
ポリエーテルエステルアミドとしては、例えば、ポリエーテルエステルブロックとポリアミド樹脂とのブロック共重合体などを挙げることができ、具体的には、ＰＡ－２０１（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、融点　１２２℃）、ＴＰＡＥ－３２Ｃ（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、融点　１２４℃）などを挙げることができる。

[0018] ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂

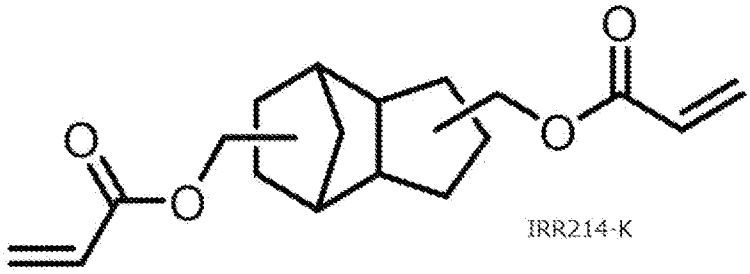
本発明で使用されるラジカル反応性基を有する硬化性樹脂（ラジカル硬化性樹脂）は、ウエハ処理前に硬化させることによって、ウエハ製造工程中の熱処理においてボイドが生じにくくなり、熱処理時の高温による接着昂進を抑えて糊残りなく剥離を容易にできる事から硬化型粘接着材成分などを挙げることができる。前記硬化型粘接着材成分としては、光照射により架橋、硬化する光硬化型粘接着材成分や加熱により架橋、硬化する熱硬化型粘接着材成分が挙げられる。

特に、本発明で使用されるラジカル反応性基を有する硬化性樹脂としては、例えば、オレフィン系硬化剤や、アクリル、エポキシ、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、シリコーンアクリレート、又はポリエステルアクリレート等のモノマーやオリゴマーやポリマーを硬化成分として含み、熱重合開始剤を含有する熱硬化型粘接着材成分などを挙げることができる。好ましくは、ビスマレイミド架橋剤（例えば、下記の化学式を有するＢＭＩ－５１００）、脂環式架橋剤（例えば、下記の化学式を有するＩＲＲ－２１４Ｋ）、エポキシアクリレート架橋剤（例えば、下記の化学式を有するＥＢＥＣＲＹＬ３７００）などを挙げることができる。より好ましくは、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂はマレイミド化合物である。

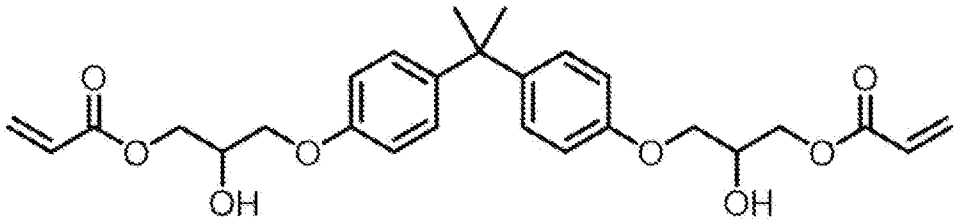
[化1]



BMI-5100



IRR214-K



EBECRYL3700

ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂は、接着剤組成物中に、ポリアミド１００質量部に対して、好ましくは１０～１００質量部、より好ましくは２０～７５質量部含まれる。

[0019] 有機過酸化物

一態様において、本発明で使用される接着剤組成物は、熱重合開始剤として有機過酸化物を含むことができる。有機過酸化物は、熱により分解し、重合硬化を開始する活性ラジカルを発生するものが挙げられる。具体的には、例えば、ヘキサン酸ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチル、ビス（４－メチルベンゾイル）パーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルペルオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（４，４－ビス－（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキシル）プロパン、モノカルボン酸ｔ－ヘキシルペルオキ

シイソプロピル、ｔ－ブチルペルオキシアセテート、２，２－ビス－（ｔ－ブチルペルオキシ）ブタン、４，４－ビス－（ｔ－ブチルペルオキシ）ペンタン酸ｎ－ブチル、過酸化ビス－ｔ－ヘキシル、過酸化ジクミル、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、ビス（２－ｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、過酸化ｔ－ブチルクミル、過酸化ジ－ｔ－ブチル２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0020] これらの熱重合開始剤のうち市販されているものとしては特に限定されないが、例えば、パーブチルＯ、ナイパーＢＭＴ、ナイパーＢＷ、パーヘキサＨＣ、パーヘキサＣ、パーテトラＡ、パーヘキシルＩ、パーブチルＡ、パーヘキサ２２、パーヘキサＶ、パーヘキシルＤ、パークミルＤ、パーヘキサ２５Ｂ、パーブチルＰ、パーブチルＣ、パーヘキシン２５Ｂ、パークミルＰ（以上いずれも日油社製）、パーカドックス１２ＸＬ２５（化薬ヌーリオン社製）等が好適である。これら熱重合開始剤は、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0021] 前記有機過酸化物の配合量は、前記ポリアミド１００質量部に対して、０．１～３．０質量部であることは好ましい。前記配合量はより好ましくは、０．１～１．０質量部である。有機過酸化物の配合量が当該範囲にあることで熱重合開始剤として十分に機能し得る。

[0022] 本発明の接着剤組成物は、所望により、メラミン化合物、エポキシ化合物等の各種熱架橋剤や、離型剤、可塑剤、樹脂、界面活性剤、ワックス、微粒子充填剤等の公知の添加剤を含有してもよい。

[0023] 離型剤としては、一般的に離型効果を発揮するものであれば、特に限定されるものではない。例えば、炭化水素系化合物、シリコーン系化合物、フッ素系化合物、また、プラスチック材料の離型剤として知られているポリエチレン系ワックス、カルナバワックス、モンタン酸、ステアリン酸等が挙げられる。その中でも、シリコーン系、フッ素系化合物が好ましく、硬化型接着

剤と架橋可能な官能基を有するシリコーン系、フッ素系化合物がより好ましい。

特にシリコーン化合物は、耐熱性に優れることから、２００℃以上の加熱を伴う処理を経ても粘接着材の焦げ付き等を防止し、剥離時には被着体界面にブリードアウトして、剥離を容易にする。シリコーン化合物が上記硬化型接着剤と架橋可能な官能基を有することにより、光照射又は加熱することによって上記硬化型接着剤と化学反応して上記硬化型接着剤中に取り込まれることから、被着体にシリコーン化合物が付着して汚染することがない。また、シリコーン化合物を配合することにより半導体チップ上への糊残りを防止する効果も発揮される。

また、その他の離型剤としては可塑剤等が挙げられる。可塑剤は一般的に粘接着材の被着体に対する粘接着力を低下させるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、フタル酸エステル、アジピン酸エステル等の可塑剤が挙げられる。

[0024] 離型剤の添加量は特に限定されるものではないが、離型効果が得られるよう添加量が適宜に決定される。一方、本発明で使用される接着剤組成物の粘接着機能を著しく損なわないように添加量が過剰にならないように制御される。例えば、接着剤組成物全体１００質量部に対しては、通常０．１～５質量部、好ましくは０．１～３質量部、更に好ましくは０．１～１質量部程度の添加量を目安に、剥離力に応じた調整をすることが望ましい。

[0025] また、可塑剤を添加する場合であれば、通常、５～５０質量部、好ましくは、１０～５０質量部、さらに好ましくは２０～４０質量部程度の添加量を目安に剥離力に応じた調整をすることが望ましい。

本態様においては、これら離型剤を単独、もしくは複数の組み合わせにおいて使用することができる。

[0026] 本発明で使用される接着剤組成物を含む層の厚みは特に限定されないが、好ましい下限は５μｍ、好ましい上限は２５０μｍであり、厚みのより好ましい下限は１０μｍ、より好ましい上限は２００μｍである。厚みがこの範

囲内にあると、ウエハの凹凸を吸収して、支持体に十分な強度で仮固定でき、粘接着材を剥離する際にも剥離力を好適な範囲に調整しやすくなる。

[0027] 本発明の一態様において、本発明の積層体を含むテープを提供する。当該テープとしては例えば、本発明で使用される接着剤組成物を含む層をデバイス側接着層（ウエハ側接着層）とし、基材フィルムを有するテープが挙げられる。また、さらに前記基材フィルムの前記ウエハ側接着層と反対側の面にキャリア側接着層（支持体側接着層）を有する、いわゆる両面粘接着テープであってもよい。この態様においては、支持体側の接着力を適宜調整することができるため、ウエハの処理後に支持体（基材）を容易に除去することができる。基材フィルムは、積層体全体の機械的強度やハンドリング性等の観点から設計することができるので、テープの性能を最適化する観点から特に有利である。なお、基材フィルムの素材には特に限定はないが、プラスチックフィルムを用いることが好ましく、例えば、アクリル、オレフィン、ポリカーボネート、塩化ビニル、ＡＢＳ、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ナイロン、ウレタン、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、ポリイミド等のフィルム、シート、網目状の構造を有するシート、孔が開けられたシート等が挙げられる。取り扱い等の観点から、ＰＥＴ、ＰＥＮ、又はポリイミドフィルムが好ましい。

[0028] ウエハ

本発明の積層体を用いて支持体に仮固定され処理されるウエハには特に制限はなく、一般に半導体製造プロセス等で用いられるウエハであればいずれも使用可能である。中でも、薄さや破損し易さ等の理由からその処理にあたって取り扱いに注意を要し、そのため仮固定が求められる様なウエハが好ましく用いられる。ここでウエハの薄さや破損し易さは、例えば、処理の途中で一時的に厚みが薄くなり、ハンドリングに支障が生じるようなケースが想定され、このようなウエハの支持体への仮固定に、本発明の積層体は用いられる。一時的に薄くなるケースとしては、薄いものを起点にして加工してい

くケース、ある程度厚いものをプロセスの途中で薄くするケース、薄くしたものにさらに加工するケース等がある。一時的に薄くなったウエハの厚みは通常１～２００μｍである。

例えば、機能層の加工が完了した半導体ウエハを機能層が支持体側になるように支持体に仮固定し、機能層の反対側面（裏面）を薄研削し、裏面側にイオン注入、アニール、電極形成を行い、支持体から分離するケースでは、工程中の半導体ウエハがウエハに該当する。

本発明の積層体を用いて仮固定されるウエハは上記の通り、プロセス中に状態に変化が生じるものも含む。

[0029] 上述の様に本発明の積層体を用いて仮固定されるウエハには特に制限はないが、そのより具体的な例として、例えば、半導体ウエハでは、シリコンウエハやＳｉＣ、ＡｌＳｂ、ＡｌＡｓ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＢＮ、ＢＰ、ＢＡｓ、ＧａＳｂ、ＧａＡｓ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＩｎＳｂ、ＩｎＡｓ、ＩｎＮ、又はＩｎＰ等の化合物半導体ウエハ、水晶ウエハ、サファイヤ、ガラス、モールドウエハ等が挙げられる。

シリコンウエハや化合物半導体ウエハは、ドーピングされていてもよい。

[0030] ウエハ上又はウエハ内には電気／電子機能層が形成されていてもよい。好適な機能層の例としては、電子回路、コンデンサ、トランジスタ、抵抗、電極、光学素子、ＭＥＭＳ等を挙げることができるが、これら以外のマイクロデバイスであってもよい。

これらの機能層の表面は、以下の素材の１つ以上から形成された、典型的には電極である構造体を有していてもよい。機能層の素材としては、シリコン、ポリシリコン、二酸化シリコン、（オキシ）窒化ケイ素、金属（例えば、銅、アルミニウム、金、タングステン、タンタルム）、低ｋ誘電体、高分子誘電体、及び各種窒化金属類及び金属シリサイド類が挙げられる。ウエハの機能層が形成された側の面（機能層面）は、ハンダの盛上がり、金属ポスト、及びピラーのような持ち上がった構造体を有することもある。

また、ウエハ表面は、機能層の形成のため又は機能層の保護のために、酸

化膜や窒化膜で覆われていてもよい。また、ウエハ表面はウエハ保護用のパッシベーション膜で覆われていてもよい。

[0031] ウエハの製造方法

本発明は一態様において、下記のウエハの製造方法に関する：

（ａ）ウエハと接着層と基材とを含む積層体を形成する工程、

（ｂ）加熱により前記接着層を硬化する工程、

（ｃ）工程（ｂ）の後に、前記ウエハに熱処理、機械加工処理、化学的処理、物理的処理、レーザー加工処理、及び／又は製膜処理を施す工程、

（ｄ）工程（ｃ）の後に、前記積層体から前記基材を除去する工程、及び

（ｅ）工程（ｄ）の後に、ウエハと接着層とを含む積層体から前記接着層を除去する工程、

を含む、ウエハの製造方法であって、

前記接着層が、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂とを含む接着剤組成物を含み、

工程（ｂ）における硬化後の接着層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である、ウエハの製造方法。

[0032] 工程（ａ）

工程（ａ）は、ウエハと接着層と基材とを含む積層体を形成する工程である。すなわち、接着層を介してウエハと基材とを仮固定するために、積層する工程である。

[0033] 接着層

接着層としては上述の接着剤組成物を含む層と同じものを用いることができる。また、光照射により架橋、硬化する光硬化型粘接着材成分を有する接着層を用いてもよい。

[0034] 上記光硬化型粘接着材成分としては、例えば、エポキシ、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、シリコーンアクリレート、又はポリエステルアクリレート等のモノマーやオリゴマーやポリマーを硬化成分として含み、光重合開始剤を含有する光硬化型粘接着材成分が挙げられる。

[0035] 上記光重合開始剤は、例えば、２５０～８００ｎｍの波長の光を照射することにより活性化されるものが挙げられる。このような光重合開始剤としては、例えば、メトキシアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物や、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物や、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジエチルケタール等のケタール誘導体化合物や、フォスフィンオキシド誘導体化合物や、ビス（η５－シクロペンタジエニル）チタノセン誘導体化合物、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、クロロチオキサントン、トデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、α－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシメチルフェニルプロパン等の光ラジカル重合開始剤が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0036] ウエハ

ウエハとしては上述のものを用いることができる。

[0037] 基材

基材（支持体）としては、上述の基材と同じものを用いることができ、充分な強度と剛性を有し、耐熱性、耐薬品性に優れるものが好ましい。その様な基材を用いることで、後の工程においてウエハを薄研削した場合であっても、ウエハを安定的にハンドリングすることが可能となり、湾曲等を生ずることなく、ウエハを多数の及び／又は多岐にわたるプロセスに供することが可能となる。例えば、ＴＳＶ接続等の半導体チップが積層された構造を有する電子デバイスを製造するために必要となる各種プロセスに、電子回路が形成されたウエハを供することができる。

[0038] 基材に好ましく用いられる素材としては、シリコン、サファイヤ、水晶、金属（例えば、アルミニウム、銅、鋼）、ならびに種々のガラス及びセラミックスを挙げることができる。基材は単一の素材で構成されていてもよいが、複数の素材で構成されていてもよく、基材上に堆積された他の素材を含んでいてもよい。例えば、シリコンウエハ上に窒化ケイ素等の蒸着層を有して

いてもよい。シリコーン層を設ける等、表面処理されていてもよい。

[0039] 積層体が供されるプロセスの温度によっては、基材をプラスチックで構成してもよい。例えば、ポリイミド、アクリル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、塩化ビニル、ＡＢＳ、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ナイロン、ウレタン等のプラスチックからなるシートを支持体として好ましく用いることができる。ある程度の耐熱性を有することから、ポリイミドを用いることができる。

[0040] ウエハの研削後等の厚さの均一性を得るために、基材の厚さは均一であることが望ましい。例えば、シリコンウエハを５０μｍ以下に薄肉化し、その均一性を±１０％以下にするためには、基材の厚さのばらつきは±２μｍ以下に抑えるべきである。

基材の厚さには特に制限はないが、ウエハの湾曲を効果的に防止する観点からは３００μｍ以上であることが好ましく、５００μｍ以上であることが特に好ましい。取り扱い時の総重量を抑制する、又は機械剥離に必要な応力を低減させる等の観点からは、１５００μｍ以下であることが好ましく、１０００μｍ以下であることが特に好ましい。

[0041] 積層体

工程（ａ）において、ウエハと接着層と基材とを含む積層体を得ることができる。当該積層体を後述する工程（ｂ）において接着層を硬化させることで、充分な強度と剛性を有し、湾曲や破損を防止しつつウエハを種々の半導体製造プロセスに供することができる。

[0042] 積層体を形成する方法としては、基材、接着層、及びウエハを順に積層することができる、積層する順序は特に限定されず、これらの層を一度に積層してもよく、順次積層してもよい。

[0043] 接着層が液状の硬化型粘接着材等で供給される場合には、その液状の硬化型粘接着材等をウエハ、支持体のいずれか一方、又はその両方上にスピンコート等で塗布し、ウエハ／接着層又は接着層／基材の積層体を形成してから、減圧下で、両者の接着層を貼り合わせることで、ウエハと接着層と基材と

を含む積層体を作成することができる。

[0044] 接着層が固体状のフィルムで供給される場合には、その固体状のフィルムをウエハ、基材のいずれか一方に貼付け、その後、減圧下でもう一方を貼り合せることで、ウエハと接着層と基材とを含む積層体を作成することができる。

[0045] 工程（ｂ）

工程（ｂ）は、加熱により前記接着層を硬化する工程であり、工程（ａ）において得た積層体中の接着層を硬化させる工程である。

[0046] 加熱により架橋、硬化した接着層（例えば、硬化型粘接着材成分）は、耐薬品性が飛躍的に向上して、ウエハの処理工程において例えばウエハの裏面に薬液処理を施す処理をしても、接着層が薬液に溶け出すことを抑制できる。また、架橋、硬化した硬化型粘接着材成分は、弾性率が上昇することから、高温によっても接着昂進しにくくなり、剥離が比較的容易である。

[0047] また、例えば、接着層が上記加熱により架橋、硬化する熱硬化型粘接着材成分として、側鎖にビニル基等の不飽和二重結合を有するポリマーと５０～２００℃程度の加熱で活性化する熱重合開始剤を含有する接着層を用いた場合、５０～２００℃程度の温度で５～４０分加熱することにより、上記熱硬化型粘接着材成分を架橋、硬化させることができる。

[0048] 本発明の一態様において、工程（ｂ）は、１４０～２００℃で、５～６０分加熱することにより前記接着層を硬化してもよい。１４０℃以上で１５分以上加熱することにより接着層を十分に硬化することができる。また、ウエハ処理工程において積層体が耐えうる程度に接着層を硬化させることができればよいところ、加熱条件を１８０℃又は４０分以下にすることはコストの観点から好ましい。

[0049] 更に、接着層は、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂とを含む接着剤組成物を含むため、加熱温度（硬化温度）を１６０℃超３００℃程度以下という従来の加熱温度よりも高い温度で実施することができ、さらなる高耐熱対応とすることができる。

[0050] 工程（ｃ）

工程（ｃ）は、工程（ｂ）の後に、前記ウエハに熱処理、機械加工処理、化学的処理、物理的処理、レーザー加工処理、及び／又は製膜処理を施す工程である。

工程（ａ）及び（ｂ）を経て形成された積層体は、熱処理（発熱を伴う処理を含む。以下同じ。）、機械加工処理、化学的処理、物理的処理、レーザー加工処理、製膜処理から選ばれる少なくとも１つのウエハの処理に供することができる。また、工程（ａ）及び工程（ｂ）を経て形成された積層体は、ＴＳＶ加工や、ＴＳＶ加工した半導体チップが積層された構造形成のために必要な加工にも供することができる。

[0051] 上記熱処理は、例えば、樹脂組成物の熱硬化、樹脂組成物の加熱乾燥、樹脂組成物のベーク、リフロー、樹脂封止等が挙げられるが、これらには限定されない。

[0052] 上記機械加工処理は、典型的にはウエハの研磨、研削、穴あけ、切削処理であるが、これには限定されず、個片化等も含む。

面上に電極が形成されているウエハを研削又は研磨する場合には、電極の非形成面（裏面）が研削又は研磨される。かかる裏面の研削・研磨後のウエハの厚さは、得られる電子デバイスが使用される電子機器によっても異なるが、通常１μｍ以上２００μｍ以下に設定され、５μｍ以上１００μｍ以下が好適に採用され、５μｍ以上５０μｍ以下がより好適に採用される。これにより、得られる電子デバイスの薄型化が行われ、かかる電子デバイスを使用する電子機器の小型化が実現される。

[0053] この実施形態においては、ウエハを研削・研磨する際に、接着層を介して剛直な支持体と積層することで、より優れた加工精度でウエハを研削等し得るとともに、この研削等の後に、ウエハにダメージを与えることなく、ウエハをさらなる加工工程に供したり、ウエハと接着層とを容易に分離したりすることができる。

[0054] 上記化学的処理は、例えば、ＣＭＰ等の研磨処理、酸、アルカリ又は有機

溶剤を用いる処理であり、例えば、電解めっき、無電解めっき等のめっき処理や、フッ酸、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（ＴＭＡＨ）等によるウェットエッチング処理や、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、モノエタノールアミン、ＤＭＳＯ等によるレジスト剥離プロセスや、濃硫酸、アンモニア水、過酸化水素水等による洗浄プロセス等が挙げられるが、これらには限定されない。

[0055] 上記物理的処理は、例えば、プラズマ処理、イオン注入、レーザーアニール等があげられるが、これらに限定されない。

[0056] 上記レーザー加工処理は、例えば、アニール、ビア加工、直接描画による回路形成処理、支持体との分離前処理等が挙げられるが、これらには限定されない。

[0057] 上記製膜処理は、例えば、スピンコート、インクジェット、スクリーン印刷等の塗布処理や、スパッタリング、蒸着、エッチング、化学気相成長法（ＣＶＤ）、物理気相成長法（ＰＶＤ）、レジスト塗布・パターンニング、樹脂組成物フィルムの加熱ラミネート、バックメタル等が挙げられるが、これらには限定されない。

[0058] このように本実施形態においては、ウエハの処理工程でウエハを、熱処理、機械加工処理、化学的処理、物理的処理、レーザー加工処理、製膜処理するにもかかわらず、ウエハ処理時には充分な接着力を維持し、かつ、ウエハ処理工程終了後、積層体からウエハを剥離する工程においてウエハを損傷したり糊残りしたりすることなく接着層から剥離できる。

[0059] また、工程（ｃ）の処理後に、チップボンディング、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、表面活性化直接接合等を行うことができる。さらに、ウエハの処理面（好ましくは研削面）にダイシングテープを貼付してもよい。予めダイシングテープを貼付しておくことにより、基材及び接着層を剥離した後、速やかにダイシングを行うことができる。

[0060] 工程（ｄ）

工程（ｄ）は、工程（ｃ）の後に、前記積層体から前記基材を除去する工

程である。工程（ｄ）において、基材を積層体から除去する方法は特に制限はないが、装置が単純化できるためコスト面で優れていること等から、レーザー剥離又は機械剥離により行われることが好ましい。なお、予め剥離前の処理を行ってもよく、溶剤による接着層の膨潤、溶解、等の手法を剥離前の処理として適宜採用してもよい。

[0061] 本発明のウエハの製造方法において、工程（ｂ）における硬化後の接着層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である。当該弾性率は、好ましくは１．１ＭＰａ以上であり、より好ましくは１．２ＭＰａ以上である。当該弾性率がこのような範囲にあることにより、本発明の積層体は十分な耐熱性と凹凸追従性を両立し、しかも、糊残りを防ぐことができる。当該弾性率が１ＭＰａ未満の場合には、粘着亢進が進みやすい。

硬化後の接着層は、３００℃重量減少が、好ましくは１．１％以下であり、より好ましくは１．０％以下である。３００℃重量減少がこのような範囲にあることにより、積層体の形態を維持することができる。３００℃重量減少がこのような範囲外にある（３００℃重量減少が大きい）場合には、積層体の形態を維持することができない。

[0062] 工程（ｅ）

工程（ｅ）は、工程（ｄ）の後に、ウエハと接着層とを含む積層体から前記接着層を除去する工程である。工程（ｄ）を経て積層体から基材を除去しているため、ウエハに過大な応力を加えることなく接着層をウエハから分離できるので、ウエハ上に形成された機能層等にダメージを与えるリスクを局限できる。接着層を除去する方法は特に制限はないが、接着層の剥離容易性を考慮すると、例えば剥離用テープを接着層に貼付し、剥離用テープとともに接着層をウエハから剥離することができ、特別な装置等を要しないことからコストの面でも優れる。

[0063] 電子部品製造方法

本発明の電子部品製造方法は、上述のウエハの製造方法を含む。本発明の接着層及びウエハの処理方法によれば、ウエハを安定的に処理し、さらにそ

の後の工程に供して、電子部品などの最終製品を製造することができる。ウエハ上に機能層が形成されている場合には、半導体デバイス等の電子デバイスの製造に通常用いられる、ダイシング、ボンディング、パッケージング、封止等の工程を行い、電子部品などの最終製品を製造することができる。

## 実施例

[0064] 以下、本発明を具体的に説明する。なお、本発明はいかなる意味においても、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0065] 実施例／比較例で用いた材料、素材、試験手順等の詳細は、以下のとおりである。

[0066] ・サンプル作製手順

（塗料調整）

適切な溶媒にポリアミド類１００質量部、ラジカル硬化性樹脂を２５質量部、硬化開始剤として過酸化物（日油社製、パーブチルＰ）を０．８質量部加え、２５ｗｔ％の粘着剤塗料を調整した。

（単層粘着フィルム作製）

調整した粘着剤塗料を、離形ＰＥＴフィルム（三井化学東セロ社製、Ｔ－１５）の離形処理面に、簡易ロールコーターを用いて乾燥後の塗膜厚みが２５μｍになるように塗工し、通風オーブン内で１２０℃、２分加熱乾燥させて単層粘着フィルムを得た。

（粘着剤積層）

得られた単層粘着フィルムを、ロールラミネータを用いて１００℃に加熱しながら厚み１００μｍ程度になるように積層し、積層粘着フィルムを作製した。

（粘着剤硬化物）

積層粘着フィルムを窒素雰囲気下で１８０℃、３０分加熱して、粘着剤硬

化物を得た。

（片面粘着テープ作製）

調整した粘着剤塗料を、ポリイミドフィルム（東レデュポン社製、カプトン１００ＥＮ）の巻内側に、簡易ロールコーターを用いて乾燥後の塗膜厚みが２５μｍになるように塗工し、通風オーブン内で１２０℃、２分加熱乾燥させて片面粘着テープを得た。

（両面粘着テープ作製）

得られた片面粘着テープのポリイミド面に、単層粘着フィルムを、ロールラミネータを用いて１００℃に加熱しながら積層し、両面粘着テープを作製した。

[0067] ・実験／測定

（３００℃（３５０℃）重量減少測定）

示差熱熱重量同時測定装置（日立ハイテク社製、ＴＧ／ＤＴＡ７３００）を用いて、粘着剤硬化物１０ｍｇの３００℃（３５０℃）における重量減少量を測定した。測定は窒素ガスをフローさせながら昇温速度１０℃／ｍｉｎで実施した。

（３００℃貯蔵弾性率測定）

動的粘弾性測定装置（ティー・エイ・インスツツメント社製、ＲＳＡ－Ｇ２）を用いて、粘着剤硬化物の３００℃における引張貯蔵弾性率（Ｅ’）を測定した。測定は窒素ガスをフローさせながら昇温速度３℃／ｍｉｎ、周波数１Ｈｚで実施した。

（埋め込み性評価（パターンウエハへの追従性））

両面粘着テープを５０ｍｍ角にカットし、厚み１ｍｍのガラス板に、ハンドローラーを用いてホットプレートで１００℃に加熱しながら貼合した。

ポリイミドで１０μｍの高さのパターンが作られたＳｉウエハを用意し、３０ｍｍ角にカットしてパターンウエハチップを得た。ガラス板付き両面テープの粘着面にパターンウエハチップを配置し、真空ラミネータを用いて減圧下、１３０℃、０．８ＭＰａで２分加圧した。

加圧後のサンプルの外観を目視にて確認し、剥離や気泡、埋め込み不良部の有無を確認した。

ＯＫ：ガラス板やパターンウエハチップからの剥離や気泡、パターンの埋め込み不良は認められなかった。

ＮＧ：ガラス板やパターンウエハチップからの剥離や気泡、パターンの埋め込み不良が発生していた。

[0068] ・実験／測定

（実施例１）

ポリイミド類として脂肪族ポリアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＰＡ－１００）を、ラジカル硬化性樹脂としてビスマレイミド（大和化成工業社製、ＢＭＩ－５１００）を用いた。

（実施例２）

ポリイミド類として脂肪族ポリアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＰＡ－１００）を、ラジカル硬化性樹脂としてトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、ＩＲＲ　２１４－Ｋ）を用いた。

（実施例３）

ポリイミド類として脂肪族ポリアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＰＡ－１００）を、ラジカル硬化性樹脂としてエポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、ＥＢＥＣＲＹＬ　３７００）を用いた。

（実施例４）

ポリイミド類としてポリエーテルエステルアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＰＡ－２０１）を、ラジカル硬化性樹脂としてビスマレイミド（大和化成工業社製、ＢＭＩ－５１００）を用いた。

（実施例５）

ポリイミド類としてポリエーテルエステルアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＰＡ－２０１）を、ラジカル硬化性樹脂としてトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、ＩＲＲ　２１４－Ｋ）を用いた。

（実施例６）

ポリイミド類として脂肪族ポリアミドポリエーテルエステルアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＰＡ－２０１）を、ラジカル硬化性樹脂としてエポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、ＥＢＥＣＲＹＬ　３７００）を用いた。

（実施例７）

ポリイミド類としてポリエステルアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＴＰＡＥ－６１７Ｃ）を、ラジカル硬化性樹脂としてビスマレイミド（大和化成工業社製、ＢＭＩ－５１００）を用いた。

（比較例１）

ポリイミド類ではなく、アクリルゴム（ＮＶ－１１）を、ラジカル硬化性樹脂としてビスマレイミド（大和化成工業社製、ＢＭＩ－５１００）を用いた。

[0069] ・材料一覧

実施例及び比較例で用いた材料、基材の詳細は、以下のとおりである。

ポリアミド類

脂肪族ポリアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＰＡ－１００）

ポリエーテルエステルアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＰＡ－２０１）

ポリエステルアミド（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製、ＴＰＡＥ－６１７Ｃ）

アクリルゴム（ＮＶ－１１）

ラジカル硬化性樹脂

ビスマレイミド（大和化成工業社製、ＢＭＩ－５１００）

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、ＩＲＲ　２１４－Ｋ）

エポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、ＥＢＥＣＲＹＬ　３７００）

硬化開始剤

過酸化物（日油社製、パーブチルＰ）

フィルム

離形ＰＥＴフィルム（三井化学東セロ社製、Ｔ－１５、厚み３８μｍ）

ポリイミドフィルム（東レデュポン社製、カプトン１００ＥＮ、厚み２５μｍ）

[0070] ・物性測定機材

示差熱熱重量同時測定装置（日立ハイテク社製、ＴＧ／ＤＴＡ７３００）

動的粘弾性測定装置（ティー・エイ・インスツツメント社製、ＲＳＡ－Ｇ２）

[0071] 各実施例／比較例の配合処方及び物性試験の結果を表１に示す。

[0072]

[表1]

表1

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 比較例1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PA-100 | 脂肪族ポリアミド | 100 | 100 | 100 | | | | | |
| PA-201 | ポリエーテルエステルアミド | | | | 100 | 100 | 100 | | |
| TPAE-617 | ポリエステルアミド | | | | | | | 100 | |
| アクリル | | | | | | | | | 100 |
| BMI-5100 | ビスマレイミド | 25 | | | 25 | | | 25 | 25 |
| IRR-214K | エポキシアクリレート | | 25 | | | 25 | | | |
| EBECRYL3700 | エポキシアクリレート | | | 25 | | | 25 | | |
| パープチルP | 過酸化物 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 硬化物で測定<br>300℃重量減少 | | 0.3% | 0.2% | 0.2% | 0.3% | 0.4% | 0.3% | 0.3% | 0.9% |
| 350℃重量減少 | | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 1.2% | 1.1% | 0.8% | 0.8% | 3.4% |
| テープで実験<br>パターンウエハへの追従性 | | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK | OK |
| 硬化物で測定<br>E'@300℃弾性率 | | 1.8MPa | 0.12MPa | 0.10MPa | 7.5MPa | 1.3MPa | 4.7MPa | 2.8MPa | 13.4MPa |

[0073] 表１の結果から、ポリアミドを含む接着剤組成物を使用した実施例では、接着剤組成物硬化物の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上で、３００℃重量減少が０．８％以下、３５０℃重量減少が３％以下となり、しかも、パターンウエハへの追従性が良好であった。それに対し、ポリアミドを含まずアクリル共重合物を含む接着剤組成物を使用した比較例では、３００℃重量減少が大きかった。

## 産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、ポリアミドを含む接着剤組成物を含む層を備える積層体を仮固定材として用いることにより、高温環境に暴露された後でも容易にウエハから剥離可能であると同時に、本発明の積層体は、十分な耐熱性と凹凸追従性を両立し、熱硬化で架橋してさらに耐熱性を向上させることができ、ウエハ・サポート・システムに用いることができる。本発明は、電子デバイスの生産性向上に大きく貢献し、半導体プロセス産業をはじめとする電子部品産業、電子部品を使用する電気電子産業、輸送機械産業、情報通信産業、精密機器産業等の産業の各分野において高い利用可能性を有する。

# 請求の範囲

[請求項1] 接着剤組成物を含む層を少なくとも備える積層体であって、

前記接着剤組成物が、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂とを含み、

硬化後の接着剤組成物を含む層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である、

前記積層体。

[請求項2] 前記ポリアミドが、ポリエステルアミド、脂肪族ポリアミド及びポリエーテルエステルアミドから成る群から選択される少なくとも１つである、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記積層体が多層フィルムであり、ウエハ・サポート・システムにおける仮固定材として用いる、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項4] 前記多層フィルムが、基材と、デバイス側接着層とを含み、

前記デバイス側接着層が、前記接着剤組成物を含む、

請求項３に記載の積層体。

[請求項5] ラジカル反応性基を有する硬化性樹脂がマレイミド化合物である、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項6] （ａ）ウエハと接着層と基材とを含む積層体を形成する工程、

（ｂ）加熱により前記接着層を硬化する工程、

（ｃ）工程（ｂ）の後に、前記ウエハに熱処理、機械加工処理、化学的処理、物理的処理、レーザー加工処理、及び／又は製膜処理を施す工程、

（ｄ）工程（ｃ）の後に、前記積層体から前記基材を除去する工程、及び

（ｅ）工程（ｄ）の後に、ウエハと接着層とを含む積層体から前記接着層を除去する工程、

を含む、ウエハの製造方法であって、

前記接着層が、ポリアミドと、ラジカル反応性基を有する硬化性樹

脂とを含む接着剤組成物を含み、

工程（ｂ）における硬化後の接着層の３００℃弾性率が１ＭＰａ以上である、ウエハの製造方法。

[請求項7] 請求項６に記載のウエハの製造方法を含む、電子部品製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2024/012179**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***H01L 21/02***(2006.01)i; ***B32B 7/12***(2006.01)i; ***B32B 27/34***(2006.01)i; ***C09J 7/35***(2018.01)i; ***C09J 177/00***(2006.01)i
FI: H01L21/02 B; B32B7/12; B32B27/34; C09J177/00; C09J7/35

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/02; B32B7/12; B32B27/34; C09J7/35; C09J177/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2011-042730 A (HITACHI CHEM. CO., LTD.) 03 March 2011 (2011-03-03) paragraphs [0039], [0052], [0093]-[0096], table 1 | 1-7 |
| A | JP 2005-019772 A (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.) 20 January 2005 (2005-01-20) tables 1, 2 | 1-7 |
| A | JP 2008-124296 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 29 May 2008 (2008-05-29) claim 4 | 1-7 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **27 May 2024** | **18 June 2024** |

| Name and mailing address of the ISA/JP | Authorized officer |
|---|---|
| **Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2024/012179**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2011-042730 A | 03 March 2011 | (Family: none) | |
| JP 2005-019772 A | 20 January 2005 | (Family: none) | |
| JP 2008-124296 A | 29 May 2008 | (Family: none) | |

# 国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/012179

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/02(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 177/00(2006.01)i
FI: H01L21/02 B; B32B7/12; B32B27/34; C09J177/00; C09J7/35

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L21/02; B32B7/12; B32B27/34; C09J7/35; C09J177/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２４年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２４年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２４年 |

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

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2011-042730 A (日立化成工業株式会社) 03.03.2011 (2011-03-03)<br>[0039],[0052],[0093]-[0096],表1 | 1-7 |
| A | JP 2005-019772 A (株式会社巴川製紙所) 20.01.2005 (2005-01-20)<br>表1,2 | 1-7 |
| A | JP 2008-124296 A (東洋紡績株式会社) 29.05.2008 (2008-05-29)<br>請求項4 | 1-7 |

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 27.05.2024 | 18.06.2024 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小池　秀介 5F 3662
電話番号 03-3581-1101 内線 3514

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/012179

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2011-042730 A | 03.03.2011 | （ファミリーなし） | |
| JP 2005-019772 A | 20.01.2005 | （ファミリーなし） | |
| JP 2008-124296 A | 29.05.2008 | （ファミリーなし） | |