

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157306 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 4/00 (2006.01) C09J 171/02 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058458
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)
- (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 2013-068822 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩井 悠(IWAI Yu); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 小山 一郎(KOYAMA Ichiro); 〒4210396 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 Shizuoka

(JP). 藤牧 一広(FUJIMAKI Kazuhiro); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

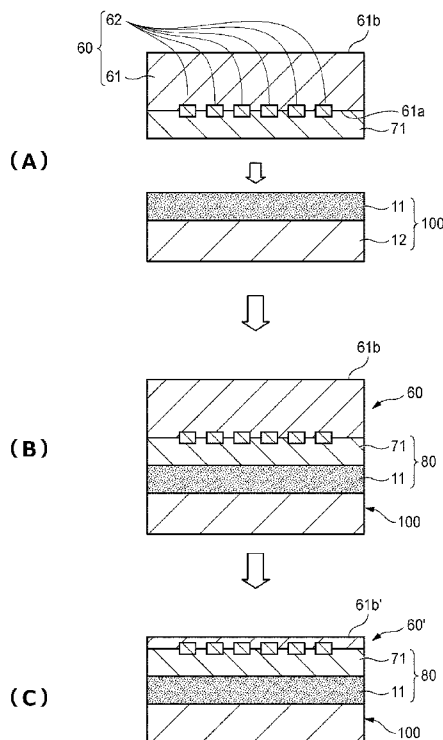
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: TEMPORARY ADHESIVE FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE, ADHESIVE SUPPORT INCLUDING SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体装置製造用仮接着剤、それを用いた接着性支持体、および、半導体装置の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A temporary adhesive for producing a semiconductor device is provided with which it is possible to diminish even at high temperatures the problem wherein, when a member to be treated (e.g., a semiconductor wafer) is mechanically or chemically treated while being temporarily supported by a temporary adhesive, the temporary adhesive evolves a gas and it is also possible to easily remove the temporary support of the treated member without damaging the treated member, even after high-temperature processing. The temporary adhesive for producing a semiconductor device comprises (A) a radical-polymerizable monomer having a functionality of 2 or less, (B) a radical-polymerizable monomer having a functionality of 3 or greater, (C) a polymer, and (D) a free-radical polymerization initiator.

(57) 要約: 被処理部材(半導体ウエハなど)に機械的または化学的な処理を施す際に、高温下における仮支持においても仮接着剤がガスを発生する問題を低減でき、さらには、高温プロセスを経た後においても処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を容易に解除できる、半導体装置製造用仮接着剤の提供。(A) 2官能以下のラジカル重合性モノマー、(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマー、(C) 高分子化合物、および(D) 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。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

半導体装置製造用仮接着剤、それを用いた接着性支持体、および、半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置製造用仮接着剤、それを用いた接着性支持体に関する。また、半導体装置製造用仮接着剤を用いた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およ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および高集積化が求められているが、シリコン基板の面方向における集積回路の高集積化は限界に近づいている。

[0003] ＩＣチップ内の集積回路から、ＩＣチップの外部端子への電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。

[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 $700\sim 900\mu\text{m}$ 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、これを基材とする半導体デバイス製造用部材も非常に薄いため、このような部材に対して更なる処理を施したり、あるいは、このような部材を単に移動したりする場合等において、部材を安定的に、かつ、損傷を与えることなく支持することは困難である。

[0006] 上記のような問題を解決すべく、表面にデバイスが設けられた薄型化前の半導体ウエハと加工用支持基板とをシリコーン粘着剤により仮接着し、半導体ウエハの裏面を研削して薄型化した後に、半導体ウエハを穿孔してシリコン貫通電極を設け、その後、半導体ウエハから加工用支持基板を脱離させる技術が知られている（特許文献１参照）。この技術によれば、半導体ウエハの裏面研削時の耐研削抵抗、異方性ドライエッチング工程などにおける耐熱性、メッキやエッチング時の耐薬品性、最終的な加工用支持基板とのスムーズな剥離と低披着体汚染性を同時に達成することが可能であるとされている。

[0007] また、ウエハの支持方法としては、ウエハを支持層システムにより支持する方法であって、ウエハと支持層システムとの間に、プラズマ堆積法により得られるプラズマポリマー層を分離層として介装させて、支持層システムと分離層との間の接着結合を、ウエハと分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）。

[0008] また、ポリエーテルスルホンと粘性付与剤を使用して、仮接着を行い、加熱により仮接着を解除する技術が知られている（特許文献3参照）。

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

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

[0009] 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）。

さらに、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）。

[0010] 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）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2011-119427号公報

特許文献2：特表2009-528688号公報

特許文献3：特開2011-225814号公報

特許文献4：特開2011-052142号公報

特許文献5：特表2010-506406号公報

特許文献6：特開2007-045939号公報

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

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。

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充分なものとし、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ことで、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；および（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充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。

[0014] また、特許文献3、4および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] また、特許文献6、7および8記載のように、照射線を照射して仮接着を解除する方法では、照射線を透過する支持基板を使用する必要がある。

[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、披処理部材（半導体ウエハなど）に機械的または化学的な処理を施す際に、高い接着力により披処理部材を仮支持でき、さらには真空、高温でのプロセスを経た後においても、処理済部材に損傷を与えることなく、処理済部材に対する仮支持を容易に（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、および、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] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、（Ａ）２官能以下のラジカル重合性モノマー、（Ｂ）３官能以上のラジカル重合性モノマー、（Ｃ）高分子化合物および（Ｄ）ラジカル重合開始剤を含有する接着剤組成物を、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、高い接着力により披処理部材を仮支持できるとともに、処理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。

いかなる理論にも拘泥されるものではないが、本発明の仮接着剤では、ラジカル重合性モノマーの重合性基が高い接着性を達成している。ここで、本発明では、２官能以下のラジカル重合性モノマーと３官能以上のラジカル重合性モノマーをブレンドすることにより、２官能以下のラジカル重合性モノマーが希釈剤として働き、３官能以上のモノマーの運動性を高めている。このような構成とすることにより、光を照射された領域に存在する重合性モノマーの重合が進行し、重合性基が消失しやすくなる。よって、接着性層に、光を部分的に照射することによって、接着性層中に接着性の高い部位と接着性の低い部位を効果的に形成できる。部分的に接着性の高い部位と接着性の低い部位からなる接着性層は、せん断接着力は強く、剥離接着力は弱くなることを見出した。以上の見解に基づき、接着性が高く剥離容易な接着性層を形成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0018] 具体的には、下記手段＜１＞により、好ましくは＜２＞～＜１７＞により

上記課題は解決された。

<1> (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマー、(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマー、(C) 高分子化合物、および(D) 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。

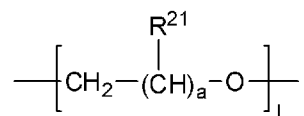
<2> (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーが2官能のラジカル重合性モノマーである、<1>に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

<3> (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が、1つの分子内に含まれている任意の2つのラジカル重合性基の間の原子数がいずれも9原子以上である、<1>または<2>に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

<4> (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるポリオキシアルキレン部分構造を有する、<1>または<2>に記載の半導体装置製造用仮接着剤。

一般式(1)

[化1]

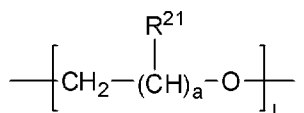


(一般式(1)中、 R^{21} は、水素原子またはアルキル基を表す。 a は、1～5の整数を表す。 1 は、2～150の整数を表す。)

<5> (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるポリオキシアルキレン部分構造を有する、<1>～<3>にいずれかに記載の半導体装置製造用仮接着剤。

一般式(1)

[化2]



(一般式(1)中、 R^{21} は、水素原子またはアルキル基を表す。 a は、1～5の整数を表す。 l は、2～150の整数を表す。)

<6> (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーと (B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの比率(質量比)が、80/20～20/80である、<1>～<5>のいずれかに記載の半導体装置製造用仮接着剤。

<7> (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび/または (B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーが(メタ)アクリレートモノマーである、<1>～<6>のいずれかに記載の半導体装置製造用仮接着剤。

<8> 基板と、前記基板上に、<1>～<7>のいずれか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。

<9> 被処理部材の第1の面と基板とを、<1>～<7>のいずれか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の面とは反対側の第2の面に対して、機械的または化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、および、

前記接着性層と前記処理済部材を分離する工程

を有する、前記処理済部材を有する半導体装置の製造方法。

<10> 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または熱を照射する工程をさらに有する、<9>に記載の半導体装置の製造方法。

<11> 前記活性光線もしくは放射線が350～450nmの波長の活性光線であることを特徴とする<10>に記載の半導体装置の製造方法。

<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の面とは反対側の第2の面に対して、機械的また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さらに有する、<9>～<11>のいずれか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を分離する工程が、前記接着性層に剥離液を接触させる工程を含む、< 9 > ~ < 1 2 > のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

< 1 4 > 前記被処理部材の第 1 の面上であって、前記被処理部材と前記接着性層の間に保護層を有している、< 9 > ~ < 1 3 > のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

< 1 5 > 金属基板と、(A) 2 官能以下のラジカル重合性モノマー、(B) 3 官能以上のラジカル重合性モノマー、(C) 高分子化合物および (D) ラジカル重合開始剤を含有し、実質的に溶剤を含まない接着性層を有する接着性支持体。

< 1 6 > 金属基板と、(A) 2 官能以下のラジカル重合性モノマー、(B) 3 官能以上のラジカル重合性モノマー、(C) 高分子化合物および (D) ラジカル重合開始剤を含有する接着性層を有し、前記接着性層は、ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に多い領域と、ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に少ない領域を有する接着性支持体。

< 1 7 > 金属基板と、(A) 2 官能以下のラジカル重合性モノマー、(B) 3 官能以上のラジカル重合性モノマー、(C) 高分子化合物および (D) ラジカル重合開始剤を含有する接着性層を有し、前記接着性層は、ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に多い領域と、ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に少ない領域を有し、前記ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に多い領域は、ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に少ない領域の 3 倍以上のラジカル重合性モノマーを含む接着性支持体。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、被処理部材に機械的また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、それを用いた接着性支持体、および、半導体装置の製造方法を提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図 1 A、図 1 B および図 1 C 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、接着性支持体により仮接着されたデバイスウエハを示す概略面図、および、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]図 2 は、本発明の実施形態における接着性支持体の概略上面図である。

[図3]図 3 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図4]図 4 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図5]図 5 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図6]図 6 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図7]図 7 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図8]図 8 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図9]図 9 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図10]図 1 0 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図11]図 1 1 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図12]図 1 2 は、本発明の実施形態における接着性支持体の 1 態様における概略上面図である。

[図13]図 1 3 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。

発明を実施するための形態

[0021] 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、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書中における「活性光線」または「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、活性光線また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、電子線およ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。

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）2官能以下のラジカル重合性モノマー、（B）3官能以上のラジカル重合性モノマー、（C）高分子化合物および（D）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または

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] <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、（Ａ）２官能以下のラジカル重合性モノマーおよび（Ｂ）３官能以上のラジカル重合性モノマーを有する。ラジカル重合性モノマーとしては、任意のものを使用でき、以下で説明するラジカル重合性モノマーの中から、（Ａ）２官能以下のラジカル重合性モノマー、および（Ｂ）３官能以上のラジカル重合性モノマーを任意に選択することができる。

接着性と剥離性の観点から、（Ａ）２官能以下のラジカル重合性モノマーは２官能のラジカル重合性モノマーが好ましい。（Ｂ）３官能以上のラジカル重合性モノマーは、４官能以上であることが好ましい。（Ｂ）３官能以上のラジカル重合性モノマーの官能基数の上限は特に定めるものではないが、例えば、８官能以下、さらには６官能以下とすることができる。本発明では、（Ａ）２官能のラジカル重合性モノマーと、（Ｂ）４官能以上のラジカル重合性モノマーの組み合わせが特に好ましい。

本発明で用いるラジカル重合性モノマーは、（Ａ）２官能以下のラジカル重合性モノマーおよび（Ｂ）３官能以上のラジカル重合性モノマーについて、それぞれ、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0025] ラジカル重合性モノマーはラジカル重合性基を有する。本発明におけるラジカル重合性モノマーの官能基数は、１分子中におけるラジカル重合性基数を意味する。ラジカル重合性基とは、典型的には、活性光線若しくは放射線の照射、または、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、バインダーとは異なる化合物である。重合性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量2000以下の低分子化合物であることが好ましく、1500以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量900以下の低分子化合物であることがさらに好ましい。なお、分子量は、通常、100以上である。

[0026] 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、エチレン性不飽和結合基が挙げられる。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、(メタ)アクリロイル基およびアリル基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がさらに好ましい。すなわち、本発明で用いるラジカル重合性モノマーは、(メタ)アクリレートモノマーであることが好ましく、アクリレートモノマーであることがさらに好ましい。

[0027] ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、また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。

[0028] より具体的には、モノマーおよ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、およ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、さらに、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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

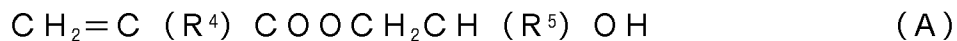
[0035] その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

[0036] 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。

[0037] 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号公報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。

[0038] 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モノマーも好適であり、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、 R^4 および R^5 は、Hまたは 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58-49860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。

[0039] 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。

[0040] 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およ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号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号等に記載される、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。

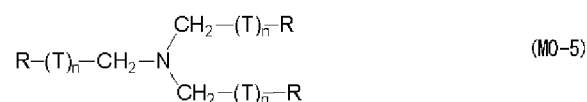
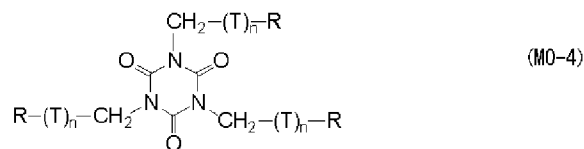
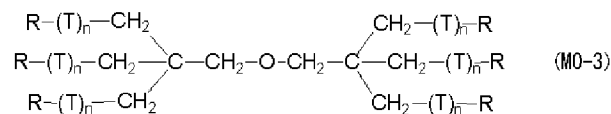
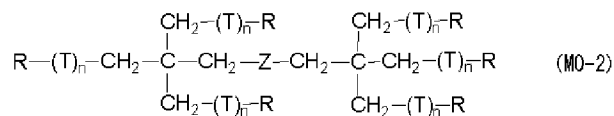
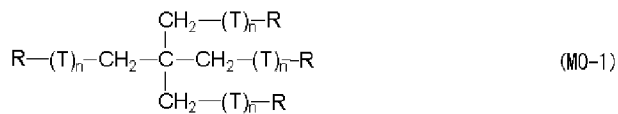
さらに、ラジカル重合性モノマーのその他の例としては、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、特公平1-40336号公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300

～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。

[0041] 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。

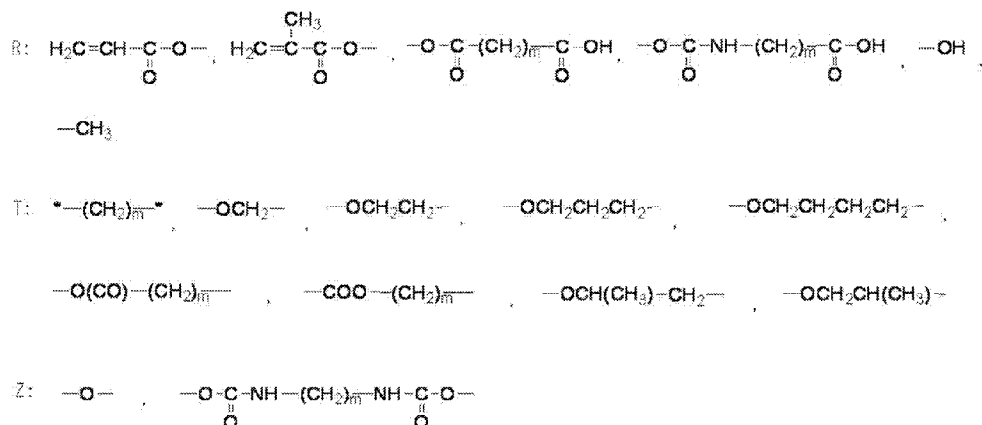
[0042] 上記のほか、下記一般式（MO-1）～（MO-5）で表される、ラジカル重合性モノマーも好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

[0043] [化3]



[0044]

[化4]



[0045] 前記一般式において、 n は0～14の整数であり、 m は1～8の整数である。一分子内に複数存在するR、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Rの内の少なくとも1つは、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、または、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 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0248～0251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。

[0046] また、特開平10-62986号公報において一般式(1)および(2)としてその具体例と共に記載の、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。

[0047] 中でも、ラジカル重合性モノマーとしては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としては KAYARAD D-330; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としては KAYARAD D-320; 日本化薬株式会社製)ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD D-

310；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製）、およびこれらの（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。

[0048] 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。

[0049] 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および／また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酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0050] 本発明では、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、0.1～40mg-KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg-KOH/gである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るも

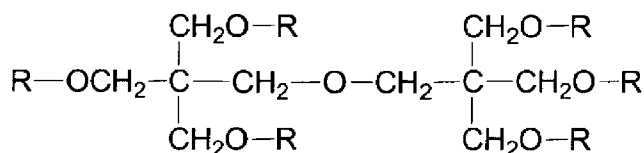
のとなる傾向にある。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

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むことが好ましい。

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ε-カプロラクトンをエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記一般式(B)で表されるカプロラクトン構造を有する多官能性単量体が好ましい。

[0051] 一般式(B)

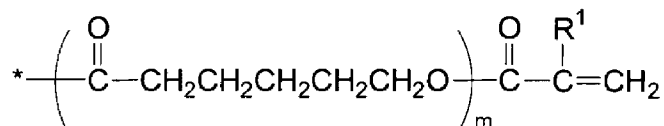
[化5]



[0052] (式中、6個のRは全てが下記一般式(C)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記一般式(C)で表される基であり、残余が下記一般式(D)で表される基である。)

[0053] 一般式(C)

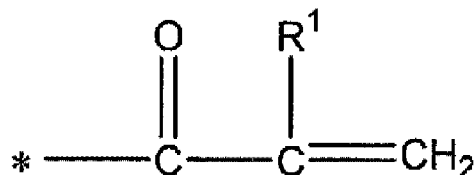
[化6]



[0054] (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 m は1または2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0055] 一般式 (D)

[化7]



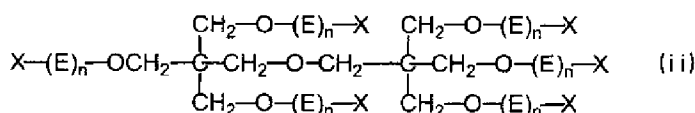
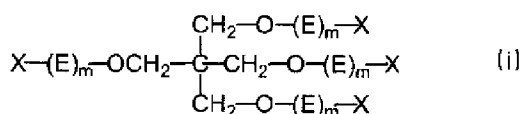
[0056] (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。)

このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20(上記一般式(B)~(D)において $m=1$ 、一般式(C)で表される基の数=2、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-30(同式、 $m=1$ 、一般式(C)で表される基の数=3、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-60(同式、 $m=1$ 、一般式(C)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-120(同式において $m=2$ 、一般式(C)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

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。

[0057] また、多官能モノマーとしては、下記一般式(i)または(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。

[0058] [化8]



[0059] 前記一般式 (i) および (i i) 中、E は、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y \text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_y \text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 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、(メタ) アクリロイル基、水素原子、またはカルボキシ基を表す。

前記一般式 (i) 中、(メタ) アクリロイル基の合計は 3 個または 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 つはカルボキシ基である。

前記一般式 (i i) 中、(メタ) アクリロイル基の合計は 5 個または 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 つはカルボキシ基である。

[0060] 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 (i i) 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。

[0061] また、一般式 (i) または一般式 (i i) 中の $-(\text{CH}_2)_y \text{CH}_2\text{O}-$ または $-(\text{CH}_2)_y \text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい。

[0062] 特に、一般式 (i i) 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。

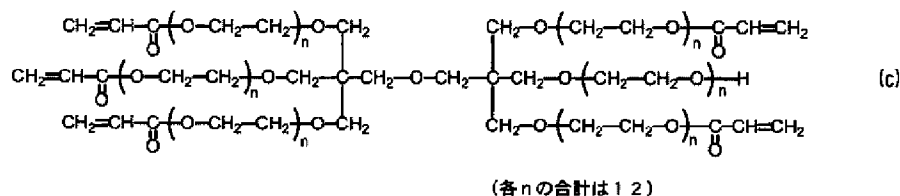
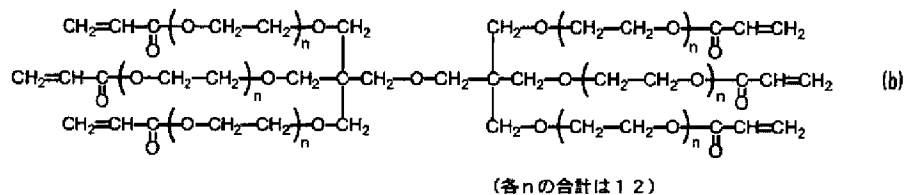
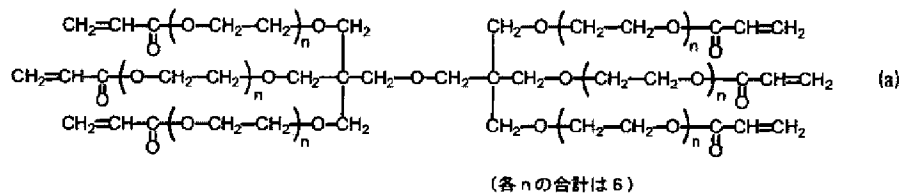
[0063] 前記一般式 (i) または (i i) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工

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）または（i i）で表される化合物を合成することができる。

[0064] 前記一般式（i）、（i i）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および／またはジペンタエリスリトール誘導体により好ましい。

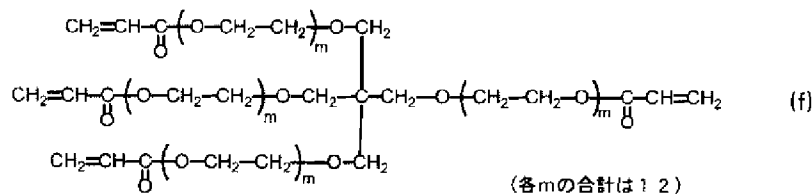
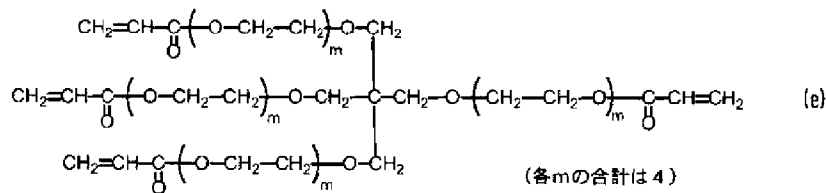
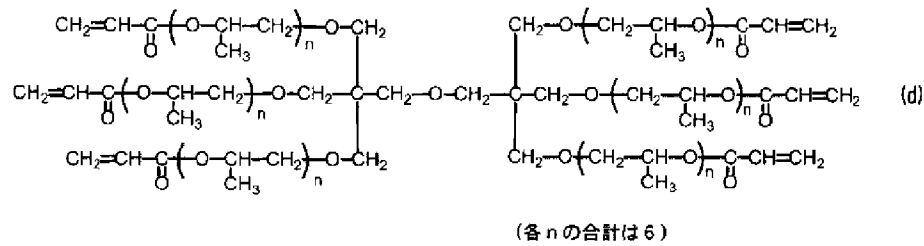
具体的には、下記式（a）～（f）で表される化合物（以下、「例示化合物（a）～（f）」ともいう。）が挙げられ、中でも、例示化合物（a）、（b）、（e）、（f）が好ましい。

[0065] [化9]



[0066]

[化10]



[0067] 一般式 (i)、(ii) で表されるラジカル重合性モノマーの市販品としては、例えばサトマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

[0068] また、ラジカル重合性モノマーとしては、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号公報、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58-49860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。さらに、重合性モノマーとして、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報

、特開平 1-105238 号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることもできる。

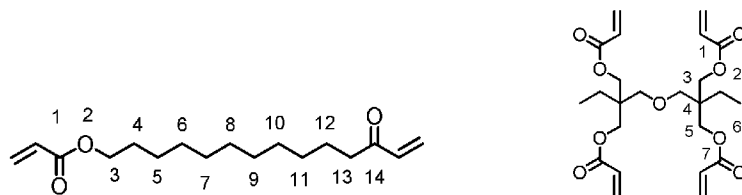
ラジカル重合性モノマーの市販品としては、ウレタンオリゴマー UAS-10、UAB-140（山陽国策パルプ社製）、UA-7200」（新中村化学社製）、DPHA-40H（日本化薬社製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社製）などが挙げられる。

[0069] 上記ラジカル重合性モノマーの中でも、（A）2 官能以下のラジカル重合性モノマーおよび（B）3 官能以上のラジカル重合性モノマーの少なくとも 1 種が、1 つの分子内に含まれている任意の 2 つのラジカル重合性基の間の原子数がいずれも 9 原子以上であることが、接着性と易剥離性の観点から好ましい。すなわち、1 つの分子中に 3 つ以上の重合性基を有する場合、どの 2 つの重合性基間の原子数も 9 原子以上離れていることを意味する。

1 つの分子内に含まれている任意の 2 つのラジカル重合性基の間を連結する 9 原子以上からなる連結基としては、-CO-、-O-、-NH-、2～4 価の脂肪族基、2～6 価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる 2 価以上の連結基（通常、官能基の数に対応する価数となる）が例示され、-CO-、-O-、および 2 価の脂肪族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる 2 価の連結基がより好ましい。ここで、脂肪族基および芳香族基は置換基を有していても良い。

（A）2 官能以下のラジカル重合性モノマーおよび／または（B）3 官能以上のラジカル重合性モノマーの 1 つの分子内に含まれている任意の 2 つのラジカル重合性基の間の原子数は、連結基の原子数が多すぎると剥離性が低下するため、2 価の連結基としては、9～100 原子が好ましく、10～80 原子がより好ましく、12～50 原子であることが特に好ましい。1 つの分子内に含まれている任意の 2 つのラジカル重合性基の間の原子数は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基間の原子数であり、具体的には以下の例のように数えられる。

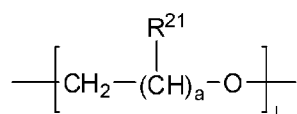
[化11]



[0070] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび (B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種は下記一般式(1)で表されるポリオキシアルキレン部分構造を有することが好ましい。

一般式(1)

[化12]



(一般式(1)中、 R^{21} は、水素原子またはアルキル基を表す。 a は、1～5の整数を表す。 l は、2～150の整数を表す。)

[0071] R^{21} で表されるアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖、分岐または環状アルキル基が例示され、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

R^{21} としては、水素原子が特に好ましい。

a は、1または2が好ましく、1が特に好ましい。

l は、2～50の整数が好ましく、2～25の整数がより好ましく、2～10の整数が特に好ましい。

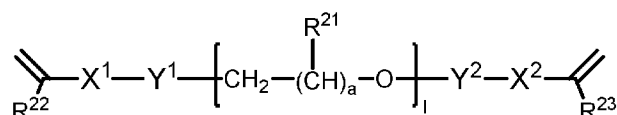
[0072] 1つの分子内に含まれている任意の2つのラジカル重合性基の間の原子数がいずれも9原子以上からなる2個以上の連結基で連結されているモノマーは、(A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーであることが好ましく、2官能のラジカル重合性モノマーであることがさらに好ましい。さらに、2官能以下のラジカル重合性モノマーが一般式(1)で表されるポリオキシアル

キレン部分構造を有していることが好ましく、2官能のラジカル重合性モノマーが一般式(1)で表されるポリオキシアルキレン部分構造を有していることがさらに好ましい。

[0073] さらに、(A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーとしては、下記一般式(2)で表される2官能モノマーであることが特に好ましい。

一般式(2)

[化13]



(一般式(2)中、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ、水素原子またはアルキル基を表す。 a は、1～5の整数を表す。 l は、2～150の整数を表す。

X^1 、 X^2 、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ、単結合、または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、2価の脂肪族基、2価の芳香族基およ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。)

[0074] R^{21} 、 R^{22} および R^{23} で表されるアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖、分岐または環状アルキル基が例示され、それぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

R^{21} としては、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

R^{22} および R^{23} としては、それぞれ、水素原子またはメチル基が特に好ましい。

a および l は、それぞれ、一般式(1)における a および l と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0075] X^1 および X^2 の具体例としては、それぞれ、以下のL1～L18が挙げられる。下記例において左側が Y^1 または Y^2 に結合し、右側がエチレン性不飽和結

合に結合する。

- [0076] L 1 : $-\text{CO}-\text{NH}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 2 : $-\text{CO}-\text{NH}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 3 : $-\text{CO}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 4 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 5 : -2 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 6 : $-\text{CO}-\text{NH}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 7 : $-\text{CO}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 8 : -2 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 9 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 10 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 11 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 12 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 13 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 14 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 15 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 16 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-$
- L 17 : $-\text{CO}-\text{O}-2$ 価の芳香族基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-2$ 価の脂肪族基 $-\text{O}-\text{CO}-$

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

[0077] 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。これらの基は置換基を有さない方が好ましい。

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

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

[0078] 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。

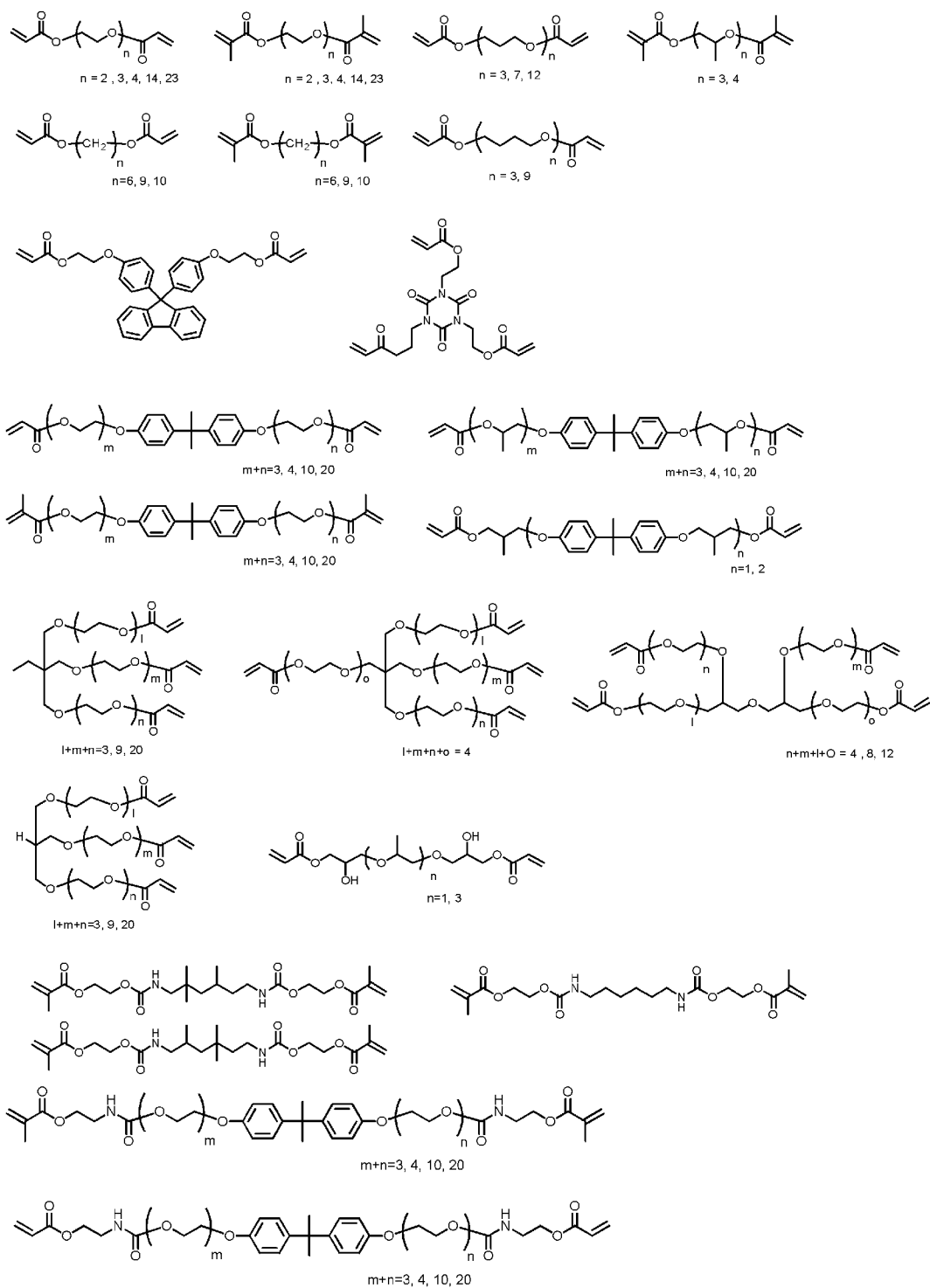
[0079] Y^1 および Y^2 としては、それぞれ、単結合、または、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、2 価の脂肪族基、2 価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2 価の連結基を表す。 Y^1 、 Y^2 のいずれかが、2 価の芳香族基、またはポリオキシアルキレン構造を有することが好ましく、2 価の芳香

族基およびポリオキシアルキレン構造を有することが特に好ましい。2価の芳香族基は1つまたは2以上のベンゼン環から構成されていることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0080] さらに本発明では、(A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび／または (B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーが、炭素原子、酸素原子、水素原子および窒素原子から選択される原子のみから構成されていることが好ましく、炭素原子、酸素原子および水素原子のみから構成されていることがより好ましい。

[0081] 分子内の最も近いラジカル重合性基が、少なくとも9原子からなる2価の連結基で連結されているラジカル重合性モノマーとしては、具体的に以下の構造で表されるラジカル重合性モノマーが挙げられるがこれらに限定されない。

[化14]



[0082] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーと(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの比率(質量比)は、95/5~20/80であることが好ましく、85/15~20/80であることがより好ましく、80/20

～20／80であることがさらに好ましく、80／20～40／60であることがよりさらに好ましく、80／20～50／50が特に好ましい。

[0083] 重合性モノマーの含有量は、(A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーと(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの合計量で、良好な接着強度と剥離性の観点から、前記接着性層の全固形分に対して、20～95質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましく、50～75質量%がさらに好ましい。

(A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーと(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーは各々必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。

[0084] (C) 高分子化合物

本発明の半導体装置製造用仮接着剤は、高分子化合物を含有することで塗布性が優れる。なお、ここでいう塗布性とは、塗布後の膜厚の均一性や塗布後の膜形成性のことをいう。

本発明においては、高分子化合物は任意のものを使用できる。

例えば、炭化水素樹脂、ポリスチレン樹脂（例えば、アクリルニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリルニトリル／スチレン共重合体（AS樹脂）、メチルメタクリレート／スチレン共重合体（MS樹脂）を含む）、ノボラック樹脂、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、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン ν 、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、テフロン（登録商標）、（メタ）アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリブチレンテラフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミドイミド樹脂などの合成樹脂や、天然ゴムなどの天然樹脂が挙げられる。中でも、炭化水素樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、MS樹脂

脂、ポリウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ポリイミド樹脂が好ましく、炭化水素樹脂、MS樹脂がさらに好ましく、アクリル樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、MS樹脂がよりさらに好ましい。

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

[0085] 本発明においては、炭化水素樹脂として任意のものを使用できる。

本発明における炭化水素樹脂は基本的には炭素原子と水素原子のみからなる樹脂を意味するが、基本となる骨格が炭化水素樹脂であれば、側鎖としてその他の原子を含んでいても良い。すなわち、炭素原子と水素原子のみからなる炭化水素樹脂に、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂のように、主鎖に炭化水素基以外の官能基が直接結合する場合も本発明における炭化水素樹脂に包含されるものであり、この場合、主鎖に炭化水素基が直接結合されてなる繰り返し単位の含有量が、樹脂の全繰り返し単位に対して30モル%以上であることが好ましい。

[0086] 上記条件に合致する炭化水素樹脂としては例えば、ポリスチレン樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、水添テルペンフェノール樹脂、ロジン、ロジンエステル、水添ロジン、水添ロジンエステル、重合ロジン、重合ロジンエステル、変性ロジン、ロジン変性フェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、水添石油樹脂、変性石油樹脂、脂環族石油樹脂、クマロン石油樹脂、インデン石油樹脂、ポリスチレンーポリオレフィン共重合体、オレフィンポリマー（例えば、メチルペンテン共重合体）、および、シクロオレフィンポリマー（例えば、ノルボルネン共重合体、ジシクロペンタジエン共重合体、テトラシクロドデセン共重合体）などが挙げられる。

[0087] 炭化水素樹脂は、中でも、ポリスチレン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、石油樹脂、水素化ロジン、重合ロジン、オレフィンポリマー、または、シクロオレフィンポリマーであることが好ましく、ポリスチレン樹脂、テルペン樹

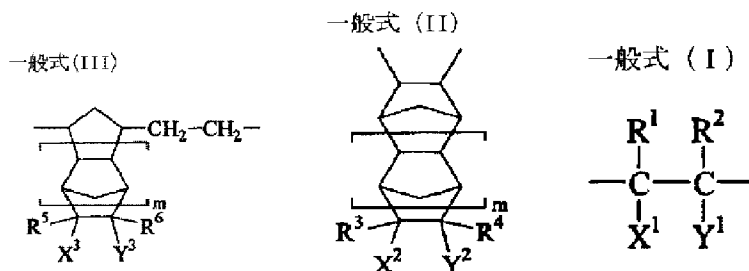
脂、ロジン、オレフィンポリマー、または、シクロオレフィンポリマーであることがより好ましく、ポリスチレン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、オレフィンポリマー、ポリスチレン樹脂、または、シクロオレフィンポリマーであることがさらに好ましく、ポリスチレン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、シクロオレフィンポリマー、または、オレフィンポリマーであることがよりさらにポリスチレン樹脂またはシクロオレフィンモノマーポリマーであることが特に好ましい。

[0088] ポリスチレン樹脂としては、具体的にはポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、メタクリル酸メチル・スチレン樹脂が挙げられる。好ましくは、メタクリル酸メチル・スチレン樹脂である。半導体基板の高温処理工程に対する耐熱性が求められることから250℃加熱時のアウトガスの発生量が3質量%以下が好ましい。より好ましくは2質量%以下の樹脂が好ましい。メタクリル酸メチル・スチレン樹脂の市販品として、エスチレンMS-200NT、MS-300、MS-500、MS-600（新日鉄住金化学（株））や、セビアンMAS10、MAS30（ダイセルポリマー（株））が特に好ましく使用できる。

[0089] シクロオレフィンポリマーとしては、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィンの重合体、環状共役ジエンの重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、およびこれら重合体の水素化物などが挙げられる。シクロオレフィンポリマーの好ましい例としては、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位を少なくとも1種以上含む付加（共）重合体、および、一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位の少なくとも1種以上をさらに含んでなる付加（共）重合体が挙げられる。また、シクロオレフィンポリマーの他の好ましい例としては、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される環状繰り返し単位を少なくとも1種含む開環（共）重合体が挙げられる。

[0090]

[化15]



[0091] 式中、 m は0～4の整数を表す。 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表し、 $X^1 \sim X^3$ 、および、 $Y^1 \sim Y^3$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1～10の炭化水素基、 $-(CH_2)_n COOR^{11}$ 、 $-(CH_2)_n OCOR^{12}$ 、 $-(CH_2)_n NCO$ 、 $-(CH_2)_n NO_2$ 、 $-(CH_2)_n CN$ 、 $-(CH_2)_n CONR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_n NR^{15}R^{16}$ 、 $-(CH_2)_n OZ$ 、 $-(CH_2)_n W$ 、または、 X^1 と Y^1 、 X^2 と Y^2 、若しくは X^3 と Y^3 から構成された $(-CO)_2O$ 、 $(-CO)_2NR^{17}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ、水素原子、または、炭化水素基（好ましくは炭素数1～20の炭化水素基）、 Z は、炭化水素基、または、ハロゲンで置換された炭化水素基を表し、 W は、 $SiR^{18}pD3-p$ （ R^{18} は炭素数1～10の炭化水素基を表し、 D はハロゲン原子を表し、 $-OCOR^{18}$ または $-OR^{18}$ を表し、 p は0～3の整数を示す）を表す。 n は0～10の整数を表す。

[0092] ノルボルネン系重合体は、特開平10-7732号公報、特表2002-504184号公報、US2004/229157A1号公報あるいはWO2004/070463A1号公報等の開示されている。ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン系多環状不飽和化合物同士を付加重合することによって得ることができる。また、必要に応じ、ノルボルネン系多環状不飽和化合物と、エチレン、プロピレン、ブテン；ブタジエン、イソプレンのような共役ジエン；エチリデンノルボルネンのような非共役ジエンとを付加重合することもできる。このノルボルネン系重合体は、三井化学（株）よりアペルの商品名で発売されており、ガラス転移温度（ T_g ）の異なる例えばAPL8

008T (T_g 70℃)、APL6013T (T_g 125℃) あるいはAPL6015T (T_g 145℃) などのグレードがある。ポリプラスチック(株)よりTOPAS8007、同5013、同6013、同6015などのペレットが発売されている。

さらに、Ferrania社よりAppear3000が発売されている。

[0093] ノルボルネン系重合体の水素化物は、特開平1-240517号公報、特開平7-196736号公報、特開昭60-26024号公報、特開昭62-19801号公報、特開2003-1159767号公報あるいは特開2004-309979号公報等の開示されているように、多環状不飽和化合物を付加重合あるいはメタセシス開環重合した後、水素添加することにより製造できる。

前記一般式(III)中、R⁵およびR⁶は、水素原子またはメチル基であることが好ましく、X³およびY³は水素原子であることが好ましく、その他の基は適宜選択される。このノルボルネン系重合体は、JSR(株)からアートン(Arton)GあるいはアートンFという商品名で発売されており、また日本ゼオン(株)からゼオノア(Zeonor)ZF14、ZF16、ゼオネックス(Zeonex)250、同280、同480Rという商品名で市販されており、これらを使用することができる。

[0094] 高分子化合物のゲルパーエミッションクロマトグラフィー(GPC)法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、10,000~1,000,000であることが好ましく、50,000~500,000であることが好ましく、100,000~300,000であることがより好ましい。

[0095] 高分子化合物の含有量は、本発明の仮接着剤の全固形分に対して、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることがさらに好ましい。

また、高分子化合物の含有量は、本発明の仮接着剤の全固形分に対して、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好

ましく、50質量%以下であることがさらに好ましく、40質量%以下であることが特に好ましい。

高分子化合物は1種類のみ用いても良いし、2種類以上用いても良い。2種類以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0096] また、ラジカル重合性モノマーおよび高分子化合物の含有量の比率（質量比）（ラジカル重合性モノマー／高分子化合物）は、90／10～10／90であることが好ましく、80／20～20／80であることがより好ましく、70／30～30／70であることがさらに好ましい。

[0097] <（D）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、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（光照射）、又は熱によりラジカルを発生する化合物を含有する。

本発明の半導体装置製造用仮接着剤がラジカル重合開始剤を有することにより、接着性層へ光を照射又は加熱することで、ラジカルによる硬化反応が起こり、光照射部又は加熱部における接着性を低下できる。

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（以下、単に、光ラジカル重合開始剤とも言う）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。

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

また、前記重合開始剤は、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。

[0098] 前記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。

[0099] 前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29, 1527 (1964) 記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

[0100] 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-トリブロモメチル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブロモメチル-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

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。

[0101] また、上記以外の重合開始剤として、アクリジン誘導体(例えば、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタンなど)、N-フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物(例えば、四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンなど)、クマリン類(例えば、3-(2-ベンゾフラノイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-メトキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-(3-ピリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジプロポキシクマリン、7-ベンゾトリアゾール-2-イルクマリン、また、特開平5-19475号公報、特開平7-271028号公報、特開2002-363206号公報、特開2002-363207号公報、特開2002-363208号公報、特開2002-363209号公報などに記載のクマリン化合物など)、アシルホスフィンオキサイド類(例えば、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、Lucirin TPOなど)、メタロセン類(例えば、ビス(η 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、 η -5-シクロペンタジエニル- η -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。

[0102] 前記ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-ブromoベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン、2-エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノン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-tert-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-クロルーチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノー1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチルー[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-ブチルークロロアクリドンなどが挙げられる。

市販品では、カヤキュアーDETX（日本化薬製）も好適に用いられる。

[0103] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

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

[0104] 光重合開始剤として、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。

[0105] 本発明で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

エニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

- [0106] オキシムエステル化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

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

- [0107] 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。

- [0108] 好ましくはさらに、特開2007-231000号公報、及び、特開2007-322744号公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開2010-32985号公報、特開2010-185072号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開2009-2

4 2 4 6 9 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。

[0109] 最も好ましくは、特開 2 0 0 7 - 2 6 9 7 7 9 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 2 0 0 9 - 1 9 1 0 6 1 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。

[0110] 化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計 (V a r i a n 社製 C a r r y - 5 s p c t r o p h o t o m e t e r) にて、酢酸エチル溶媒を用い、0. 0 1 g / L の濃度で測定することが好ましい。

[0111] 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、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -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。

[0112] さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -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、 α -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。

[0113] 熱によりラジカル発生する化合物（以下、単に、熱ラジカル重合開始剤とも言う）としては、公知の熱ラジカル発生剤を用いることができる。

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。熱ラジカル発

生剤を添加することによって、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、熱により架橋性基を有する反応性化合物における架橋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。

一方、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熱を照射した場合には、熱により架橋性基を有する反応性化合物における架橋反応が進行することにより、接着性層がより強靱になり、被処理部材の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。すなわち、接着性層における接着性を向上できる。

好ましい熱ラジカル重合開始剤としては、上述した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が挙げられるが、熱分解点が 130°C ～ 250°C 、好ましくは 150°C ～ 220°C の範囲の化合物を好ましく使用することができる。

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。中でも、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。

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。

[0114] 本発明の仮接着剤が、ラジカル重合開始剤（C）として、熱ラジカル重合開始剤を含有する場合（より好ましくは、光ラジカル重合開始剤と熱ラジカル重合開始剤とを含有する場合）、特に、高温時（例えば、 100°C ）における接着性をより向上できる。

[0115] 本発明の仮接着剤は、光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

また、本発明の仮接着剤は、ラジカル重合開始剤を1種で含有しても、2種以上含有しても良い。

[0116] 本発明の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。

[0117] <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。仮接着剤には、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。

[0118] 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、さらに好ましくは1~10質量部、特に好ましくは1~5質量部である。

連鎖移動剤は1種類のみ用いても良いし、2種類以上用いても良い。2種類以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0119] <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）およ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-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-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-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-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。

重合禁止剤は1種類のみ用いても良いし、2種類以上用いても良い。2種類以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0120] <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。

[0121] <溶剤>

本発明の仮接着剤を塗布によって層状にする場合、溶剤を配合することが好ましい。

溶剤は、接着性層を形成できれば、公知のものを制限なく使用できる。

[0122] 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および2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

[0123] 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、およ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。

[0124] 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%がさらに好ましく、10～60質量%が特に好ましい。

溶剤を2種類以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0125] <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、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0126] 特に、本発明の仮接着剤は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

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

[0127] 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。

[0128] 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（OMNIVA社製）等が挙げられる。

[0129] 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およびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

[0130] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローN0.75、N0.90、N0.95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0131] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）等が挙げられる。

[0132] シリコー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「トーレシリコーンDC3PA」、「トーレシリコーンSH7PA」、「トーレシリコーンDC11PA」、「トーレシリコーンSH21PA」、「トーレシリコーンSH28PA」、「トーレシリコーンSH29PA」、「トーレシリコーンSH30PA」、「トーレシリコーンSH8400」、モ

メンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

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

[0133] <その他の添加剤>

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

[0134] 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、および、半導体装置の製造方法について説明する。

本発明の半導体の製造装置の製造方法は、被処理部材の第1の面と基板とを、本発明の半導体装置製造用仮接着剤から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の面とは反対側の第2の面に対して、機械的または化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、および、前記接着性層と前記処理済部材を分離する工程を有することを特徴とする。

さらに、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または熱を照射する工程をさらに有することが好ましい。前記活性光線もしくは放射線は350～450nmの波長の活性光線であることが好ましい。

また、本発明の半導体装置の製造方法は、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の面とは反対側の第２の面に対して、機械的また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さらに有することが好ましい。

また、前記接着性層から前記処理済部材を分離する工程が、前記接着性層に剥離液を接触させる工程を含むことが好ましい。さらに、前記被処理部材の第１の面上であって、前記被処理部材と前記接着性層の間に保護層を有していることが好ましい。すなわち、保護層を剥離液によって溶解することによって、接着性層から前記処理済部材を分離することができる。

以下、これらの詳細について説明する。

[0135] 図１Ａおよび図１Ｂは、それぞれ、接着性支持体とデバイスウエハとの仮接着を説明する概略断面図、および、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。

[0136] 本発明の実施形態において、図１Ａに示すように、先ず、キャリア基板１２の上に接着性層１１が設けられてなる接着性支持体１００が準備される。

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

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

[0137] 接着性支持体１００の態様としては、キャリア基板としての金属基板と、本発明の仮接着剤を有する、即ち（Ａ）ラジカル重合性モノマー、（Ｂ）高分子化合物、（Ｃ）芳香族ケトン化合物および（Ｄ）アミン化合物を含有し、実質的に溶剤を含まない接着性層を有する態様であることが好ましい。

また、接着性支持体１００としては、金属基板と、（Ａ）ラジカル重合性

モノマー、(B) 高分子化合物、(C) 芳香族ケトン化合物および(D) アミン化合物を含有する接着性層を有し、前記接着性層は、(A) ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に多い領域と、(A) ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に少ない領域を有する態様であることが好ましい。また、接着性支持体100としては、金属基板と、(A) ラジカル重合性モノマー、(B) 高分子化合物、(C) 芳香族ケトン化合物および(D) アミン化合物を含有する接着性層を有し、前記接着性層は、(A) ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に多い領域と、(A) ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に少ない領域を有し、前記(A) ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に多い領域は、(A) ラジカル重合性モノマーの含有量が相対的に少ない領域の3倍以上の(A) ラジカル重合性モノマーを含む態様であることがより好ましい。

[0138] 接着性層11は、本発明の半導体装置製造用仮接着剤を、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、フローコート法、ドクターコート法、浸漬法などを用いて、キャリア基板12上に、後述する保護層を設ける場合は保護層の表面に、適用（好ましくは塗布）し、次いで、乾燥（ベーク）することにより形成することができる。乾燥は、例えば、60～150℃で、10秒～2分行うことができる。

接着性層11の厚みは、例えば、1～500μmの範囲内とされるが、1～100μmが好ましく、1～10μmがより好ましいが、特に限定されるものではない。

[0139] 次に、以上のようにして得られた、基板と接着性層を有する接着性支持体（より好ましくは、基板と、接着性層と、保護層を有する接着性支持体）と、デバイスウエハ（被処理部材）との仮接着、デバイスウエハの薄型化、および、接着性支持体とデバイスウエハの分離について詳細に説明する。

[0140] 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、200～1200μm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）、接着性層の接着性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 の後述する機械的また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。

この場合の加熱温度は、50℃～300℃であることが好ましく、80℃～250℃であることがより好ましく、80℃～220℃であることがさらに好ましい。

この場合の加熱時間は、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分であることがさらに好ましい。

[0141] 次いで、シリコン基板 61 の裏面 61b に対して、機械的または化学的な処理、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 1～200μm とし）、薄型デバイスウエハ 60' を得る。

また、機械的また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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] <剥離液>

以下、剥離液について詳細に説明する。

[0145] 剥離液としては、水および、溶剤（有機溶剤）を使用することができる。また、剥離液としては、アセトンおよび p-メンタン等の有機溶剤が好ましい。

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

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

[0146] アルカリとしては、例えば、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸カリウム、第二リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよ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、トリイソプロピルアミン、*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、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。

[0147] 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。

[0148] 界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性イオン系の界面活性剤を使用することができる。この場合、界面活性剤の含有量は、アルカリ水溶液の全量に対して1～20質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

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

[0149] 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、スチレンー無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィンー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。

[0150] 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。

[0151] ノニオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールエチレンオキサイド付加物、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフトールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサンー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ー（プロピレンオキサイドー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、アルキル置換または無置換のフェノールエチレンオキサイド付加物またはアルキル置換また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。

[0152] 両性イオン系界面活性剤としては、特に限定されないが、アルキルジメチルアミノオキシドなどのアミノオキシド系、アルキルベタインなどのベタイン系、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウムなどのアミノ酸系が挙げられる。特に、置換基を有してもよいアルキルジメチルアミノオキシド、置換基を有してもよいアルキルカルボキシベタイン、置換基を有してもよいアルキルスルホベタインが好ましく用いられる。具体的には、特開 2008-203359 号公報の段落番号〔0256〕の式(2)で示される化合物、特開 2008-276166 号公報の段落番号〔0028〕の式(1)、式(11)、式(V1)で示される化合物、特開 2009-47927 号公報の段落番号〔0022〕～〔0029〕で示される化合物を用いることができる。

[0153] さらに必要に応じ、消泡剤および硬水軟化剤のような添加剤を含有することもできる。

[0154] 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 1 A および図 1 B を参照して説明した手順と同様に、接着性支持体 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。

[0155] 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 3 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、バンプ 63 が設けられたデバイスチップ 62 から、バンプ 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。

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。

[0156] しかしながら、本発明の仮接着剤により形成された接着性層は、十分な接着性を発現するとともに、デバイスウエハ 60 と接着性支持体 100 との仮接着は、特に、接着性層 11 に剥離液を接触させることにより容易に解除できる。すなわち、本発明の仮接着剤によれば、高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。

[0157] 図 3 A、図 3 B、図 3 C および図 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、および、薄型デバイスウエハを示す概略断面図である。

[0158] 図 4 A および図 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、および、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。

[0159] 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 μ mの範囲内であり、1～100 μ mが好ましく、5～40 μ mがより好ましい。

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。市販品としては、Z E O N E X 4 8 0 R（日本ゼオン（株）製）などを好ましく用いることができる。

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。

保護層は、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12上に適用（好ましくは塗布）し、次いで、乾燥することにより形成することができる。乾燥は例えば、80～200℃で、1～10分加熱することができる。

できる。

[0160] 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。

[0161] 次に、上記同様、図 3B に示すように、シリコン基板 61 の厚さを薄くし（例えば厚さ 1 ～ 200 μm 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。

[0162] 次に、上記同様、接着性支持体 100 の接着性層 11 から保護層付薄型デバイスウエハ 160' の表面 160a を脱離して、図 3C に示すように、保護層付薄型デバイスウエハ 160' を得る。

[0163] 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' およびデバイスチップ 62 から除去することにより、図 3D に示すように、シリコン基板 61' にデバイスチップ 62 が設けられてなる薄型デバイスウエハを得る。

保護層 80 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 80 を溶剤により溶解除去する方法；（２）保護層 80 に剥離用テープなどを貼り付け、保護層 80 をシリコン基板 61' およびデバイスチップ 62 から機械的に剥離する方法；（３）保護層 80 に対して、紫外線および赤外線などの光による露光またはレーザー照射を実施することによって、保護層 80 を分解したり、保護層 80 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）および（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 80 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。

[0164] 被処理部材としてデバイスウエハ60に代えて保護層付デバイスウエハ160を用いる形態は、接着性支持体100により仮接着されたデバイスウエハ60を薄型化することにより得られる薄型デバイスウエハのTTV (Total Thickness Variation) をより低下したい場合（すなわち、薄型デバイスウエハの平坦性をより向上させたい場合）に有効である。

すなわち、接着性支持体100により仮接着されたデバイスウエハ60を薄型化する場合においては、図4Aに示すように、複数のデバイスチップ62が為すデバイスウエハ60の凹凸形状が、薄型デバイスウエハ60'の裏面61b'に転写される傾向となり、TTVが大きくなる要素になり得る。

一方、接着性支持体100により仮接着された保護層付デバイスウエハ160を薄型化する場合においては、先ず、図4Bに示すように、複数のデバイスチップ62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160の、接着性支持体110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160を接着性支持体110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62に由来する形状が、保護層付薄型デバイスウエハ160'の裏面61b''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TTVをより低下することができる。

[0165] また、本発明の仮接着剤が、熱ラジカル重合開始剤を含有していた場合、接着性層11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11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をさらに含有する場合には、接着性層11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。

[0166] そこで、本発明においては、デバイスウエハ60と接着性支持体100とを接着させる前に、接着性支持体100の接着性層11の、デバイスウエハ60に接着される面に対して、活性光線若しくは放射線または熱を照射しても良い。

例えば、活性光線若しくは放射線または熱の照射により、接着性層を、低接着性領域およ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。

[0167] 図5Aは、接着性支持体に対する露光を説明する概略断面図を示し、図5Bは、マスクの概略上面図を示す。

[0168] 先ず、接着性支持体100の接着性層11にマスク40を介して活性光線または放射線50を照射（すなわち、露光）する。

[0169] 図5Aおよび図5Bに示すように、マスク40は、中央域に設けられた光透過領域41と、周辺域に設けられた遮光領域42とから構成されている。

よって、上記露光は、接着性層11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。

[0170] 図6Aは、パターン露光された接着性支持体の概略断面図を示し、図6Bは、パターン露光された接着性支持体の概略上面図を示す。

[0171] 上記したように、接着性層11が、活性光線また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100は、図6Aおよび図6Bに示すように、中央域および周辺域に、それぞれ、低接着性領域21Aおよび高接着性領域21Bが形成された接着性層21を有する接着性支持体110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。

[0172] この接着性支持体 110 は、マスク 40 を用いたパターン露光により、低接着性領域 21A および高接着性領域 21B が設けられるものであるが、マスク 40 における光透過領域および遮光領域のそれぞれの面積およ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 110 の接着性層 21 に形成される高接着性領域 21B および低接着性領域 21A のそれぞれの面積およ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 60 のシリコン基板 61 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 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。

[0173] また、接着性支持体 110 における高接着性領域 21B、および、低接着性領域 21A 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 21B と低接着性領域 21A とで機械的な物性に大きな差異はなく、接着性支持体 110 の接着性層 21 にデバイスウエハ 60 のシリコン基板 61 の表面 61a が接着され、次いで、シリコン基板 61 の裏面 61b が薄膜化処理やシリコン貫通電極を形成する処理を受けても、接着性層 21 の高接着性領域 21B に対応する裏面 61b の領域と、低接着性領域 21A に対応する裏面 61b 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 21B、および、低接着性領域 21A 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 1～200 μm の薄型デバイスウエハ 60' を得る場合において特に有効である。

[0174] よって、接着性支持体 110 を使用する形態は、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、処理精度に与える影響を抑制しつつ、シリコン基板 61 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 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。

[0175] また、接着性層 11 を、活性光線若しくは放射線または熱を照射することにより、接着性層の基板側の内表面から外表面に向けて接着性が低下された接着性層に変換した上で、被処理部材の接着性支持体による仮接着を行っても良い。以下、この実施形態について説明する。

[0176] 図 7 は、接着性支持体に対する活性光線若しくは放射線または熱の照射を説明する概略断面図である。

[0177] 先ず、接着性層 11 の外表面に向けて活性光線若しくは放射線または熱 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または熱 50 の照射量を、外表面 31a には、活性光線若しくは放射線または熱 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または熱 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。

[0178] さらに、外表面 31a における接着性および内表面 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、および、活性光線若しくは放射線また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 およびシリコン基板 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 を確実かつ容易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。

[0179] 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 をより確実かつ容易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。

[0180] 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。

[0181] 前述した実施形態において、本発明の半導体装置製造用仮接着剤より形成される接着性層は、デバイスウエハの仮接着の前に、キャリア基板の上に設けられることにより接着性支持体を構成したが、先ず、デバイスウエハ等の被処理部材の上に設けられ、次いで、接着性層が設けられた被処理部材と、基板とが仮接着されても良い。

[0182] 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。

[0183] 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。

[0184] 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、活性光線または放射線を照射する前に、前述した従来公知の方法で仮接着剤を段階的に適用する方法や、活性光線または放射線を照射した後に、前述

した従来公知の方法で仮接着剤を適用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また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または熱の照射により、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。本発明では、活性光線もしくは放射線が 350～450 nm の波長の活性光線することが好ましい。

[0185] 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、機械的また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、および、GaN 基板などが挙げられる。

[0186] さらに、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または化学的な処理として、シリコン基板の薄膜化処理、および、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。

[0187] 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および遮光領域、接着性層における高接着性領域および低接着性領域、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

[0188] 以下、本発明を実施例によりさら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。

[0189] <接着性支持体の形成>

4インチSiウエハに下記各仮接着剤をスピコート（Mikasa製 Opticoat MS-A100、1200rpm、30秒）により塗布したのち、100℃で30秒ベークし、厚さ3μm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。

[0190] [表1]

[illegible]

[0191] <仮接着剤>

・表記載の2官能以下のラジカル重合性モノマー (A)

上記表のX1欄に記載の質量部

・表記載の3官能以上のラジカル重合性モノマー (B)

上記表のX2欄に記載の質量部

・表記載の高分子化合物 (C)

上記表のX3欄に記載の質量部

・表記載の光ラジカル重合開始剤 (Da)

上記表のX4欄に記載の質量部

・表記載の熱ラジカル重合開始剤 (Db)

上記表のX5欄に記載の質量部

・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール、東京化成製)

0.008質量部

・界面活性剤 (PF6320、OMNOVA社製)

0.032質量部

・溶剤 (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)

69.96質量部

[0192] <2官能以下のラジカル重合性モノマー (A)>

(A-1) ブレンマーPME400 (日油 (株) 製)

(A-2) NKエステルHD-N (新中村化学工業 (株) 製)

(A-3) ライトアクリレート4EG-A (共栄社化学 (株) 製)

(A-4) FA-P240A (日立化成 (株) 製)

(A-5) NKエステル ABE-300 (新中村化学工業 (株) 製)

(A-6) NKエステル A-BPE-4 (新中村化学工業 (株) 製)

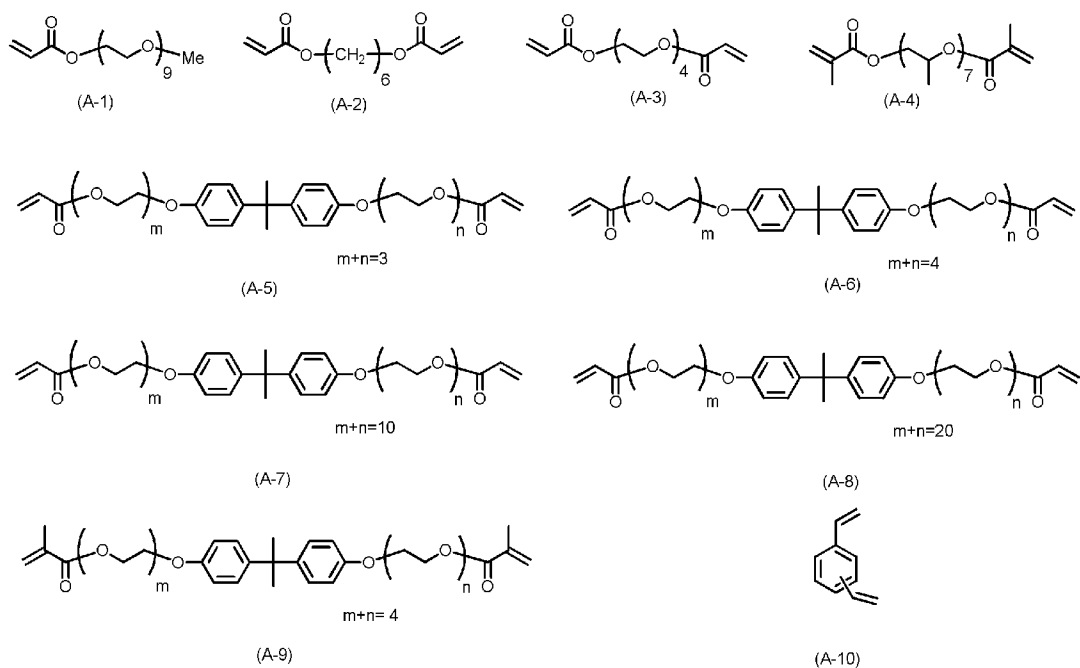
(A-7) NKエステル A-BPE-10 (新中村化学工業 (株) 製)

(A-8) NKエステル A-BPE-20 (新中村化学工業 (株) 製)

(A-9) NKエステル BPE-200 (新中村化学工業(株)製)

(A-10) ジビニルベンゼン (和光純薬工業(株)製)

[化16]



[0193] <3官能以上のラジカル重合性モノマー (B)>

(B-1) ライトアクリレート TMP-A (共栄社化学(株)製)

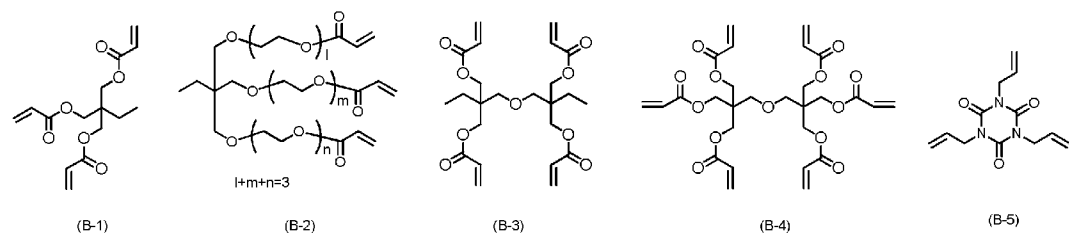
(B-2) NKエステル A-TMP-3EO (新中村化学工業(株)製)

(B-3) NKエステル AD-TMP (新中村化学工業(株)製)

(B-4) NKエステル A-DPH (新中村化学工業(株)製)

(B-5) イソシアヌル酸トリアリル (東京化成工業(株)製)

[化17]



[0194] <高分子化合物 (C)>

高分子化合物（C1）：メチルメタクリレート・スチレン共重合樹脂、エスチレンMS600（新日鉄住金化学（株）製）

高分子化合物（C2）：ポリメタクリル酸メチル（Aldrich製、Mw：12.0万）

[0195] ＜ラジカル重合開始剤（D）＞

光ラジカル重合開始剤（Da1）：IRGACURE OXE 02（BASF製）

光ラジカル重合開始剤（Da2）：カヤキュアーDET X（日本化薬製）

熱ラジカル重合開始剤（Db1）：パーブチルZ（日油（株）製、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、分解温度（10時間半減期温度＝104℃））

[0196] ＜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、1200rpm、30秒）により塗布したのち、100℃で300秒ベークし、厚さ20μm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。

[0197] ＜保護層用化合物＞

保護層用化合物（1）：ultrasonE6020P（BASF製）

[0198] ＜接着性試験片の作成＞

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

[0199] ＜＜露光＞＞

ウエハ1の接着性層の側から、UV露光装置（浜松ホトニクス製 LC8

、200W高安定水銀キセノンランプL10852)を用いて、光透過領域と遮光領域とが網点模様を為すとともに、網点模様における網点域が遮光領域とされたフォトマスクを介して、接着性層を網点画像用に2000mJ/cm²で露光した。フォトマスクは、一辺が3mmの正方形の遮光領域が全体の5%を占めるフォトマスクを使用した。尚、接着性層の表面上の網点域(高接着性領域)が為す模様は、図2に準ずる模様である。

[0200] <<圧着>>

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

[0201] <接着性試験片の接着力測定>

下記表に記載の条件で作成された試験片のせん断接着力を、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。結果を下記表に示す。

[0202] <剥離性>

下記表に記載の条件で作成された試験片を、250mm/minの条件で接着性層の垂直方向に引っ張り、剥離性を確認した。また、作成された試験片を250℃で30分加熱した後に、同様に、250mm/minの条件で接着性層の垂直方向に引っ張り、熱プロセス後の剥離性を確認した。最大の剥離力が5N未満で剥離できれば「A」、最大の剥離力が5N以上10N未満で剥離できれば「B」、最大の剥離力が10N以上15N未満で剥離できれば「C」、最大の剥離力が15N以上もしくはウエハが破損してしまった場合は「D」とした。なお、Siウエハの破損の有無は目視で確認した。

[表2]

実施例	接着剤	被処理部材 の保護層	接着力 (N)	剥離性	250℃加熱プロセス 後 剥離性
実施例1	(1)	(1)	40	C	C
実施例2	(2)	(1)	40	B	C
実施例3	(3)	(1)	40	B	B
実施例4	(4)	(1)	40	B	B
実施例5	(5)	(1)	45	A	B
実施例6	(6)	(1)	45	A	B
実施例7	(7)	(1)	45	A	B
実施例8	(8)	(1)	45	B	B
実施例9	(9)	(1)	45	A	B
実施例10	(10)	(1)	45	B	B
実施例11	(11)	(1)	45	A	A
実施例12	(12)	(1)	45	A	A
実施例13	(13)	(1)	45	A	A
実施例14	(14)	(1)	45	A	B
実施例15	(15)	(1)	50	A	A
実施例16	(16)	(1)	40	B	B
実施例17	(17)	(1)	45	A	A
実施例18	(18)	(1)	45	A	A
実施例19	(19)	(1)	40	B	B
実施例20	(20)	(1)	40	B	B
実施例21	(21)	(1)	45	A	B
実施例22	(22)	(1)	40	B	B
実施例23	(23)	(1)	35	B	C
実施例24	(24)	(1)	35	B	C
実施例25	(25)	(1)	30	C	C
実施例26	(1)	なし	43	C	C
実施例27	(2)	なし	43	B	C
実施例28	(3)	なし	43	B	B
実施例29	(4)	なし	43	B	B
実施例30	(5)	なし	48	A	B
実施例31	(6)	なし	48	A	B
実施例32	(7)	なし	48	A	B
実施例33	(8)	なし	48	B	B
比較例1	比較例用 接着剤(1)	(1)	25	D	D
比較例2	比較例用 接着剤(2)	(1)	25	D	D
比較例3	比較例用 接着剤(3)	(1)	塗布性が悪く評価できない。		
比較例4	比較例用 接着剤(4)	(1)	20	D	D
比較例5	比較例用 接着剤(5)	(1)	25	D	D

[0203] 以上のように、本発明の（Ａ）２官能以下のラジカル重合性モノマー、（Ｂ）３官能以上のラジカル重合性モノマー、（Ｃ）高分子化合物および（Ｄ）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は、接着性および剥離性に関して良好な結果が得られるのみならず、高温プロセスを経た後の剥離性に関しても良好な結果を示すことが分かった。

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

さらに、露光工程を経て形成した接着性層の、光が照射された領域には接着性が全くなかった。この技術により、披処理部材に対して、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、披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。

符号の説明

- [0204] １１， ２１～３０， １１’ 接着性層
１１Ａ、２１Ａ～３０Ａ 高接着性領域
１１Ｂ、２１Ｂ～３０Ｂ 低接着性領域
１２ キャリア基板
６０ デバイスウエハ
６０’ 薄型デバイスウエハ
６１， シリコン基板
６１ａ シリコン基板の表面
６１ｂ シリコン基板の裏面
６１ｂ’ 薄型デバイスウエハの裏面
６２ デバイスチップ
６３ バンプ
７０ テープ

7 1 保護層

8 0 仮接合層

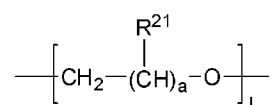
1 0 0, 1 0 0' 接着性支持体

請求の範囲

- [請求項1] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマー、(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマー、(C) 高分子化合物、および(D) 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] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーが2官能のラジカル重合性モノマーである、請求項1に記載の半導体装置製造用仮接着剤。
- [請求項3] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が、1つの分子内に含まれている任意の2つのラジカル重合性基の間の原子数がいずれも9原子以上である、請求項1または2に記載の半導体装置製造用仮接着剤。
- [請求項4] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるポリオキシアルキレン部分構造を有する、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。

一般式(1)

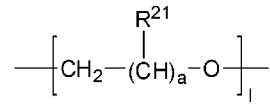
[化1]



(一般式(1)中、 R^{21} は、水素原子またはアルキル基を表す。 a は、1～5の整数を表す。 l は、2～150の整数を表す。)

- [請求項5] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるポリオキシアルキレン部分構造を有する、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。
- 一般式(1)

[化2]



(一般式(1)中、 R^{21} は、水素原子またはアルキル基を表す。 a は、1～5の整数を表す。 l は、2～150の整数を表す。)

[請求項6] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーと(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの比率(質量比)が、80/20～20/80である、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] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび/または(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーが(メタ)アクリレートモノマーである、請求項1～6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8] 基板と、前記基板上に、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9] 被処理部材の第1の面と基板とを、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の面とは反対側の第2の面に対して、機械的または化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、および、

前記接着性層と前記処理済部材を分離する工程

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10] 前記被処理部材の第1の面と基板とを前記接着性層を介して接着させる工程の前に、前記接着性層の、前記被処理部材の第1の面に接着される面に対して、活性光線若しくは放射線または熱を照射する工程をさらに有する、請求項9に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] 前記活性光線もしくは放射線が350～450nmの波長の活性光

線であることを特徴とする請求項 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の面とは反対側の第2の面に対して、機械的また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さらに有する、請求項9～11のいずれか1項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を分離する工程が、前記接着性層に剥離液を接触させる工程を含む、請求項9～12のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

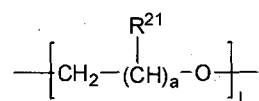
[請求項14] 前記被処理部材の第1の面上であって、前記被処理部材と前記接着性層の間に保護層を有している、請求項9～13のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

補正された請求の範囲
[2014年7月18日(18.07.2014)国際事務局受理]

- [請求項1] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマー、(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマー、(C) 高分子化合物、および(D) 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] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーが2官能のラジカル重合性モノマーである、請求項1に記載の半導体装置製造用仮接着剤。
- [請求項3] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が、1つの分子内に含まれている任意の2つのラジカル重合性基の間の原子数がいずれも9原子以上である、請求項1または2に記載の半導体装置製造用仮接着剤。
- [請求項4] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるポリオキシアルキレン部分構造を有する、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。

一般式(1)

[化1]

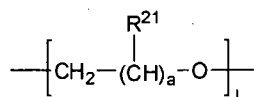


(一般式(1)中、R²¹は、水素原子またはアルキル基を表す。aは、1～5の整数を表す。lは、2～150の整数を表す。)

- [請求項5] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるポリオキシアルキレン部分構造を有する、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。

一般式(1)

[化2]



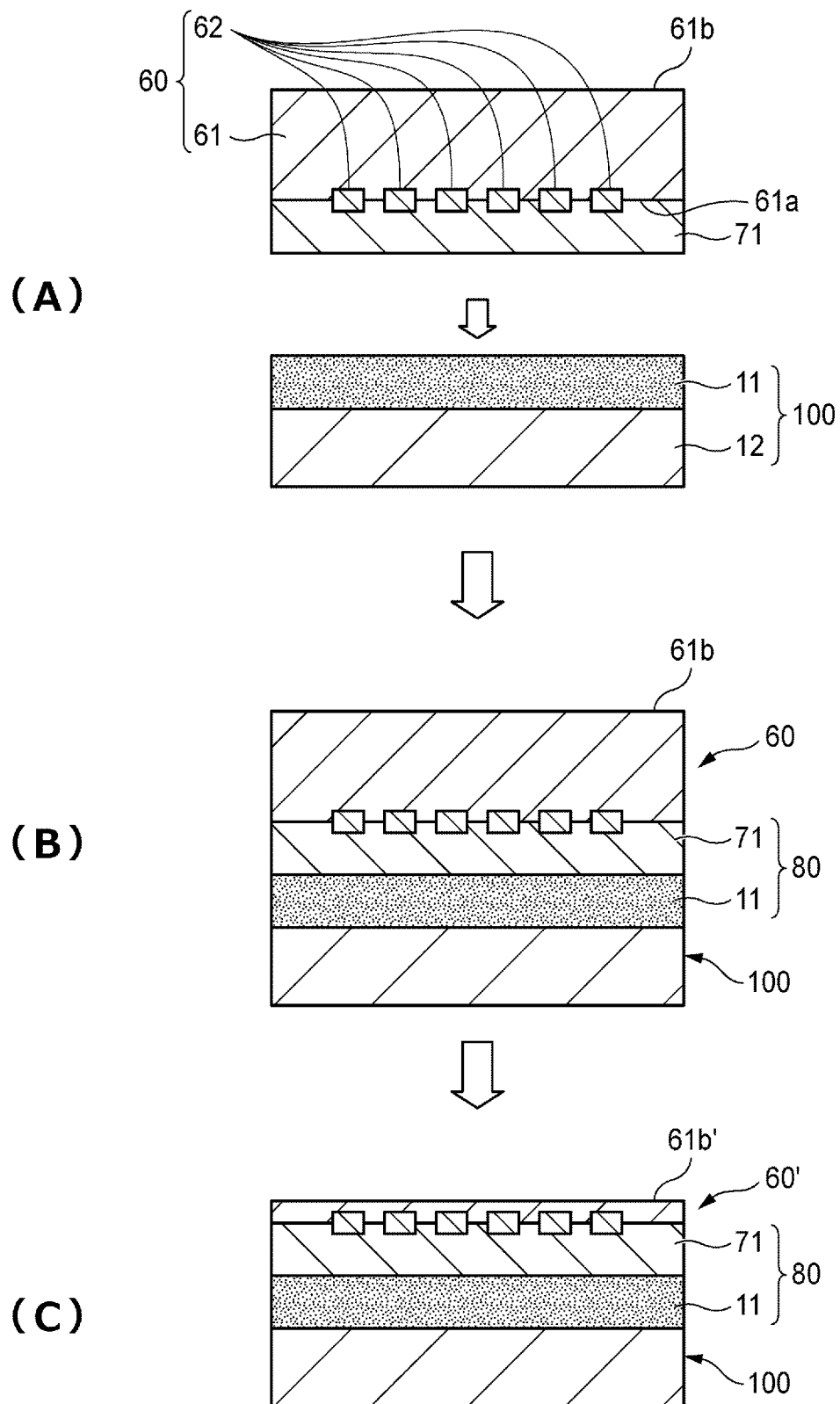
(一般式(1)中、 R^{21} は、水素原子またはアルキル基を表す。 a は、1～5の整数を表す。 l は、2～150の整数を表す。)

- [請求項6] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーと(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーの比率(質量比)が、80/20～20/80である、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] (A) 2官能以下のラジカル重合性モノマーおよび/または(B) 3官能以上のラジカル重合性モノマーが(メタ)アクリレートモノマーである、請求項1～6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8] (補正後) 界面活性剤をさらに有する、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] (補正後) 前記界面活性剤がフッ素系界面活性剤である、請求項8に記載の半導体装置製造用仮接着剤。
- [請求項10] (補正後) 前記界面活性剤の含有量が、前記半導体装置製造用仮接着剤の全固形分に対して、0.001質量%～2.0質量%である、請求項8または9に記載の半導体装置製造用仮接着剤。
- [請求項11] (補正後) 基板と、前記基板上に、請求項1～10のいずれか1項に記載の半導体装置製造用仮接着剤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12] (補正後) 被処理部材の第1の面と基板とを、請求項1～10のいずれか1項に記載の半導体装置製造用仮接着剤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の面とは反対側の第2の面に対して、機械的または化学的な処理を施し、処理済部材を得る工程、および、

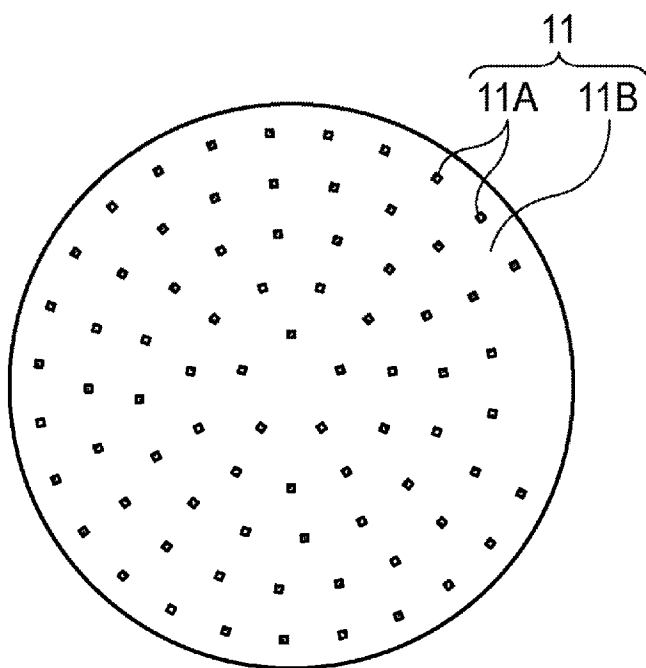
前記接着性層と前記処理済部材を分離する工程
を有する、前記処理済部材を有する半導体装置の製造方法。

- [請求項13] (補正後) 前記被処理部材の第1の面と基板とを前記接着性層を介して接着させる工程の前に、前記接着性層の、前記被処理部材の第1の面に接着される面に対して、活性光線若しくは放射線または熱を照射する工程をさらに有する、請求項12に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項14] (補正後) 前記活性光線もしくは放射線が350～450nmの波長の活性光線であることを特徴とする請求項13に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項15] (追加) 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の面とは反対側の第2の面に対して、機械的また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さらに有する、請求項12～14のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項16] (追加) 前記接着性層から前記処理済部材を分離する工程が、前記接着性層に剥離液を接触させる工程を含む、請求項12～15のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項17] (追加) 前記被処理部材の第1の面上であって、前記被処理部材と前記接着性層の間に保護層を有している、請求項12～16のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

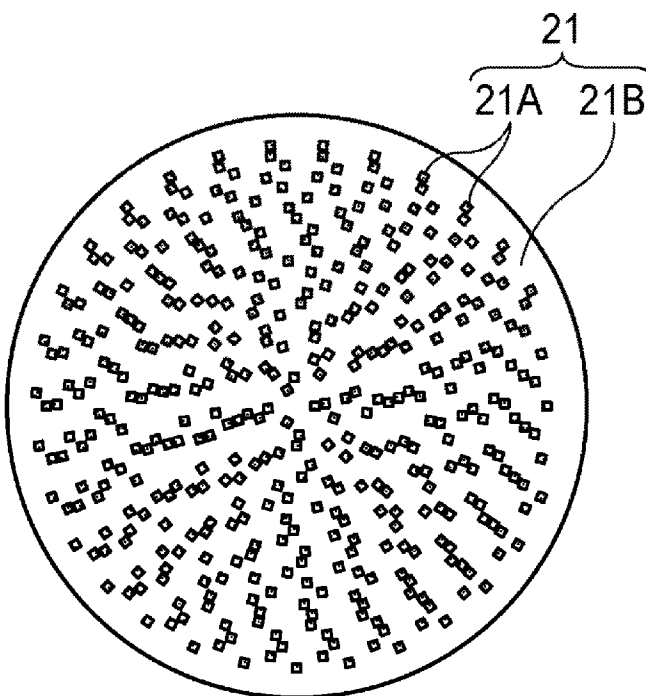
[図1]



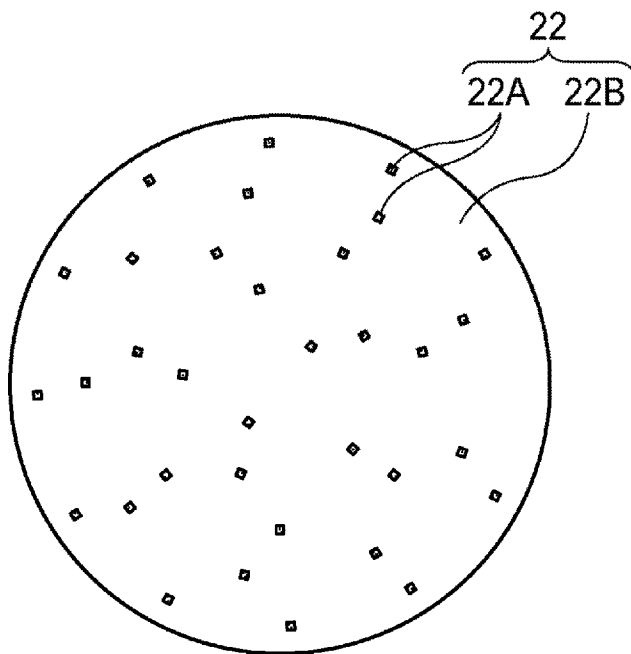
[図2]



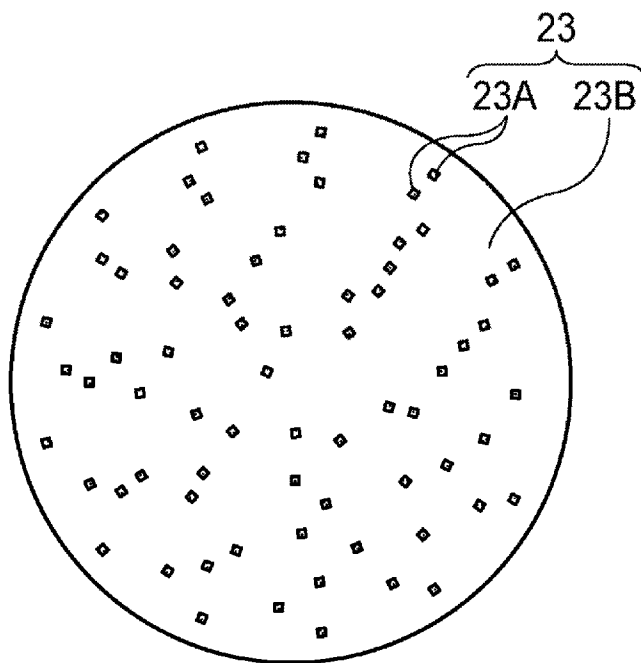
[図3]



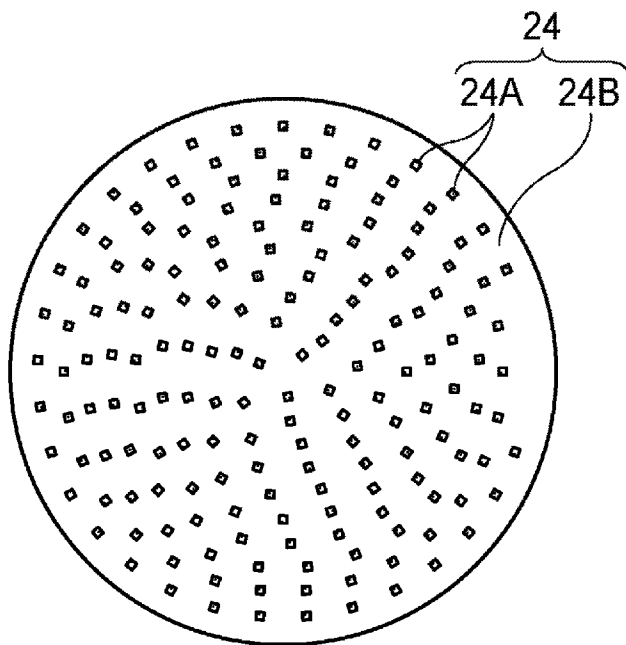
[図4]



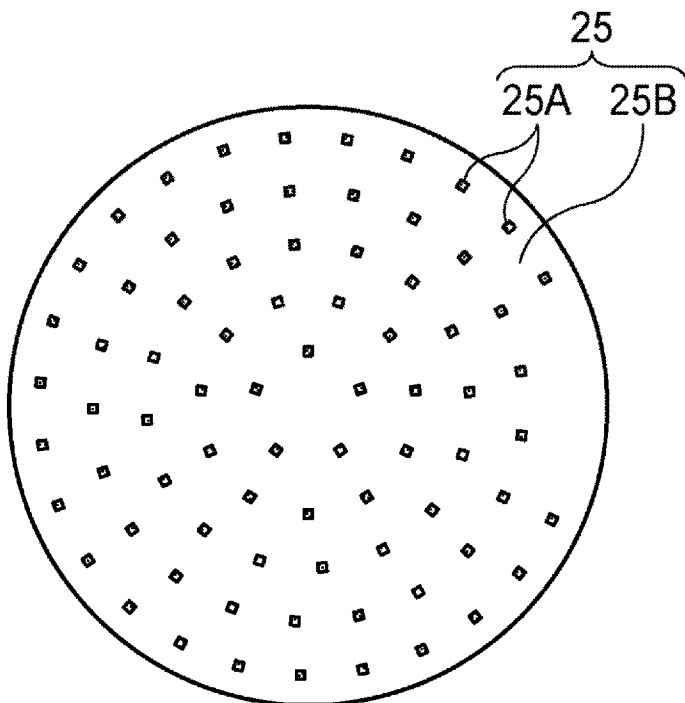
[図5]



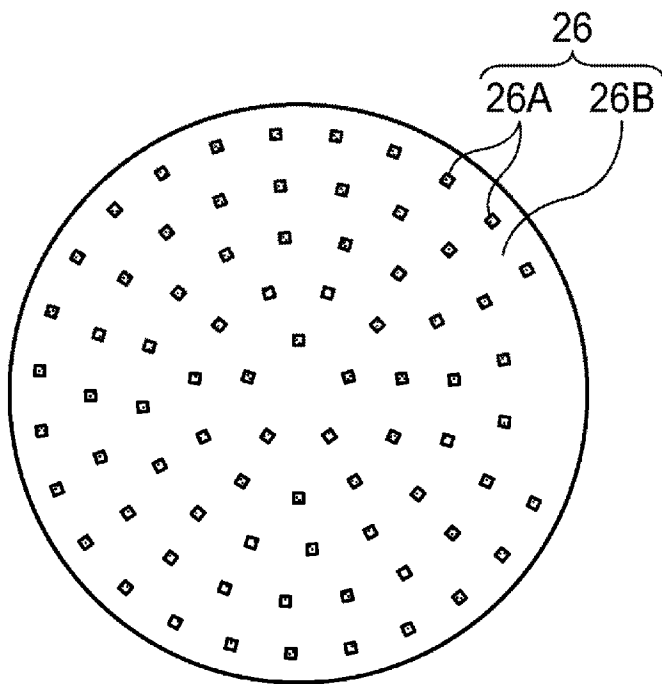
[図6]



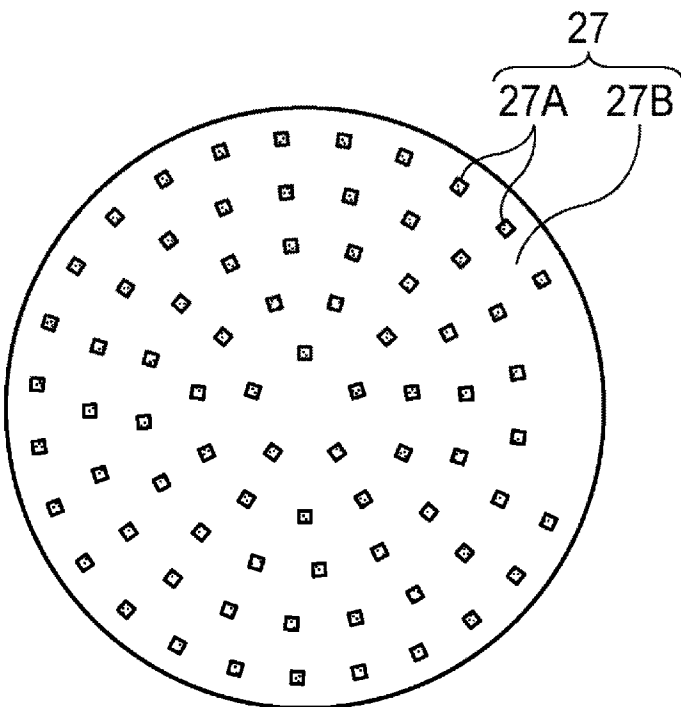
[図7]



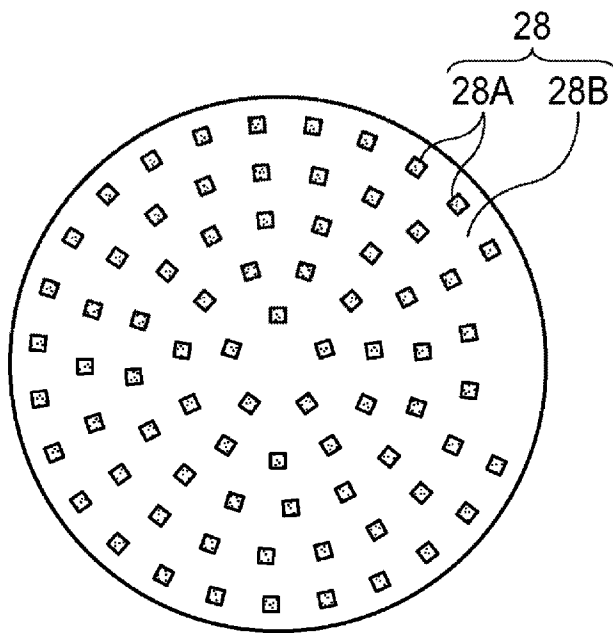
[図8]



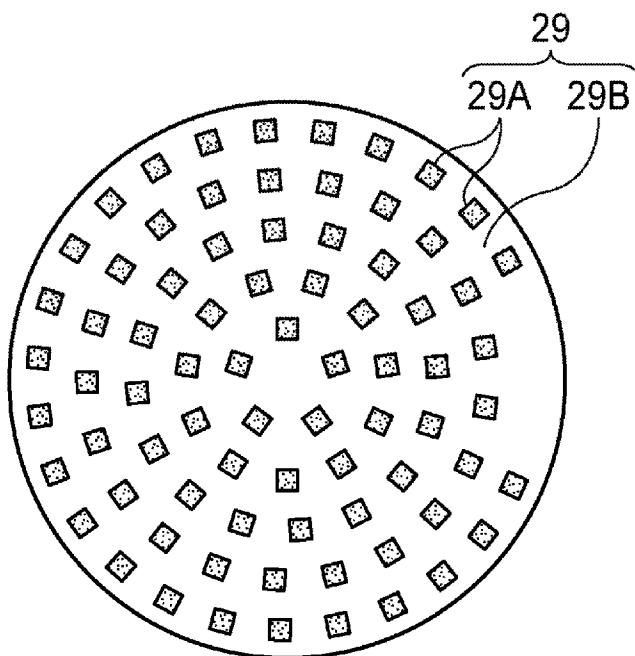
[図9]



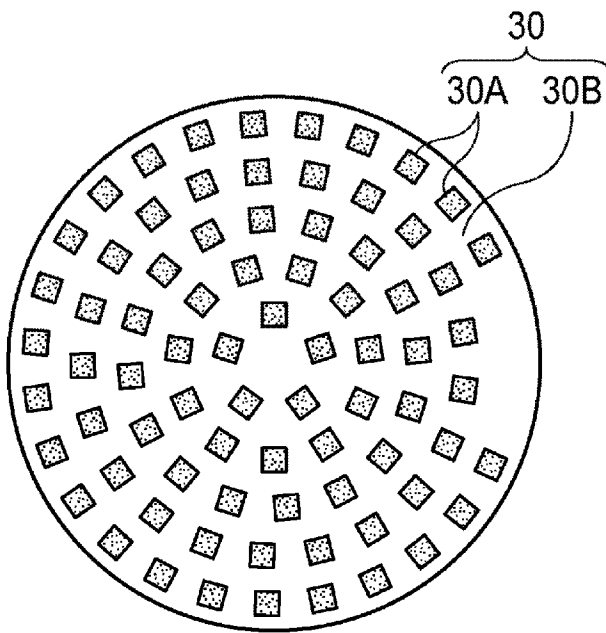
[図10]



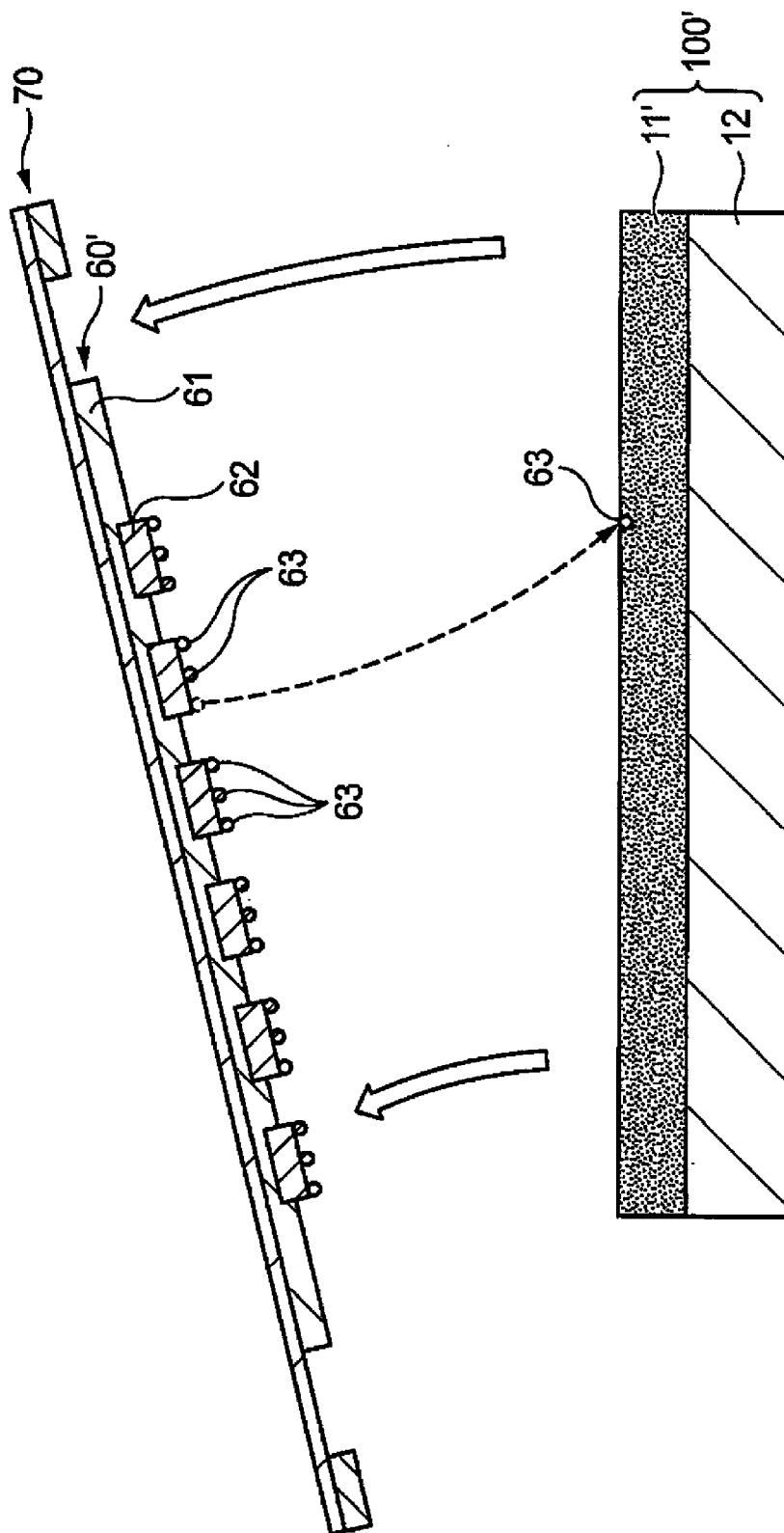
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J4/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J171/02(2006.01)i, H01L21/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J4/00, C09J4/02, C09J11/06, C09J171/02, H01L21/02, H01L21/304

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2004-119780 A (Nitto Denko Corp.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims 1 to 3, 7; paragraphs [0014], [0029], [0063], example 2 (Family: none)	1-12 14
X Y	JP 2012-241069 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims 1, 3, 4; paragraphs [0033], [0036] to [0042], examples 1 to 4 (Family: none)	1, 7-11, 13 14
X Y	JP 2005-023188 A (Nitto Denko Corp.), 27 January 2005 (27.01.2005), claims 1, 3 to 5; paragraphs [0039], [0057] to [0066], examples 1, 2 (Family: none)	1-9 14

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2014 (05.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-253612 A (Nitto Denko Corp.), 09 September 2004 (09.09.2004), claim 1; paragraphs [0007], [0016], [0017] (Family: none)	14
A	JP 2012-057141 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims 1, 5; paragraphs [0012], [0046] to [0076], examples & CN 102408838 A & KR 10-2012-0042625 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J4/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J171/02(2006.01)i,
H01L21/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J4/00, C09J4/02, C09J11/06, C09J171/02, H01L21/02, H01L21/304

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y	JP 2004-119780 A（日東電工株式会社）2004.04.15, 請求項1-3、 7、【0014】、【0029】、【0063】実施例2（ファミリーなし）	1-12 14
X Y	JP 2012-241069 A（積水化学工業株式会社）2012.12.10, 請求項1、 3、4、【0033】、【0036】－【0042】実施例1-4（ファミリーなし）	1, 7-11, 13 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安積 高靖

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

3 8 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-023188 A (日東電工株式会社) 2005.01.27, 請求項 1、3 － 5、【0039】、【0057】－【0066】実施例 1、2 (ファミリーなし)	1-9 14
Y	JP 2004-253612 A (日東電工株式会社) 2004.09.09, 請求項 1、【0007】、【0016】、【0017】 (ファミリーなし)	14
A	JP 2012-057141 A (東京応化工業株式会社) 2012.03.22, 請求項 1、 5、【0012】、【0046】－【0076】実施例 & CN 102408838 A & KR 10-2012-0042625 A	1-14