



(21)申請案號：113102914

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/44 (2006.01)

C08F2/50 (2006.01)

C08F220/30 (2006.01)

C08F222/10 (2006.01)

C08F222/20 (2006.01)

C09J4/02 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

H01L21/683 (2006.01)

(30)優先權：2023/01/31 日本

2023-013518

(71)申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：山本翔太 YAMAMOTO, SHOTA (JP)；谷川 星野貴子 TANIGAWA(HOSHINO), TAKAKO (JP)；高橋佑輔 TAKAHASHI, YUSUKE (JP)；栗村啓之 KURIMURA, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

暫時固定用組合物

(57)摘要

本發明提供一種手段，其於電子裝置之製程中之暫時固定用途中，可基於長期可用性而調配足夠量之 UV 吸收劑，且可抑制伴隨光照射所產生之發熱。本發明係關於一種組合物，其特徵在於：其係包含(A)至少包含單官能(甲基)丙烯酸酯單體之第一(甲基)丙烯酸酯單體、(B)光自由基聚合起始劑、(C)UV 吸收劑之光硬化性組合物，且(A)成分包含(A-1)單官能(甲基)丙烯酸酯單體、及(A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯單體，關於漢森溶解度參數中之於 25°C 下之極性項 δ_P ，(A)成分之 δ_P 與(C)成分之 δ_P 之差之絕對值為 5 以下，關於漢森溶解度參數中之於 25°C 下之分散項 δ_D ，(A)成分之 δ_D 為 16 以上 20 以下，且上述漢森溶解度參數係藉由於 HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice)軟體中，利用 SMILES 記法對分子結構式進行轉換導入而計算。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

暫時固定用組合物

【中文】

本發明提供一種手段，其於電子裝置之製程中之暫時固定用途中，可基於長期可用性而調配足夠量之UV吸收劑，且可抑制伴隨光照射所產生之發熱。本發明係關於一種組合物，其特徵在於：其係包含(A)至少包含單官能(甲基)丙烯酸酯單體之第一(甲基)丙烯酸酯單體、(B)光自由基聚合起始劑、(C)UV吸收劑之光硬化性組合物，且(A)成分包含(A-1)單官能(甲基)丙烯酸酯單體、及(A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯單體，關於漢森溶解度參數中之於25°C下之極性項 δ_P ，(A)成分之 δ_P 與(C)成分之 δ_P 之差之絕對值為5以下，關於漢森溶解度參數中之於25°C下之分散項 δ_D ，(A)成分之 δ_D 為16以上20以下，且上述漢森溶解度參數係藉由於HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice)軟體中，利用SMILES記法對分子結構式進行轉換導入而計算。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

暫時固定用組合物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於暫時固定之組合物。

【先前技術】

【0002】 當製造電子裝置時，使用以矽為代表之無機系材料作為基板。藉由對其表面實施絕緣膜形成、電路形成、研削薄化等加工而獲得厚度為數百 μm 左右之晶圓型基板，此種晶圓型基板經常被使用。但是，由於基板多為材質較脆而容易破裂者，因此尤其是於進行研削薄化時，需要採取防止破損之措施。一直以來，該措施係採用將能夠於加工步驟結束後剝離之暫時固定用保護膠帶貼附於研磨對象面之相反一側之面(亦稱為背面)之方法。該膠帶係將有機樹脂膜用於基材，雖具有柔軟性，但另一方面強度或耐熱性並不充分，不適合用於高溫步驟。

【0003】 因此，提出了一種系統，其係藉由將電子裝置用基板經由接著劑接合於矽或玻璃等支持體上，從而賦予對於背面研磨或背面電極形成之步驟之條件而言充分之耐久性。此時，將基板接合於支持體時之接著劑層較為重要。其能夠將基板無間隙地接合於支持體上，需要足以承受其後之步驟之充分之耐久性，且需要能夠於最後將經薄化之晶圓自支持體簡便地剝離、即能夠實現暫時固定。

【0004】 此種晶圓之加工過程中，主要進行如下之步驟：旋轉塗佈步驟、真空接合與光硬化步驟、藉由研削、研磨所進行之薄化加工步驟、高溫處理步驟、雷射剝離步驟、暫時固定劑之去除步驟。

【0005】 旋轉塗佈步驟中，為了能夠於晶圓上均勻地形成暫時固定劑之膜，要求暫時固定劑具有合適之黏度且為牛頓流體(或具有剪切黏度之剪切速度非依存性)。

【0006】 真空接合/UV硬化步驟中，對於暫時固定劑而言，要求其於玻璃等支持體上可藉由短時間之紫外線(UV)等光照射而硬化，且釋氣之產生較少(低釋氣性)。

【0007】 藉由研削、研磨所進行之薄化加工步驟中，為了避免基板被局部性地施加研削機之負載而導致破損，要求暫時固定劑具有適度之硬度，使負載分散於面內方向上並且防止基板之局部下沉而確保平面性。除此以外，進而要求具有與支持體之接著性、用於保護邊緣之適度高之彈性模數、及耐化學品性。

【0008】 高溫處理步驟中，對於暫時固定劑而言，要求具有能夠承受真空中持續長時間之高溫處理(例如，於300°C以上之溫度下進行1小時以上)之耐熱性。

【0009】 雷射剝離步驟中，對於暫時固定劑而言，要求其可藉由UV雷射等雷射而高速地剝離。

【0010】 去除步驟中，不僅要求可使基板自支持體簡便地剝離之易剝離性，還要求剝離後不會於基板上殘留接著劑之殘渣之凝聚特性、易洗淨性。

【0011】 鑒於此種背景，例如專利文獻1中揭示了一種暫時固定組合物，其包含：(A-1)側鏈為碳數18以上之烷基且均聚物之T_g為-100°C～60°C之單官能(甲基)丙烯酸酯、(A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯、(B)聚異丁烯均聚物及/或聚異丁烯共聚物、以及(C)光自由基聚合起始劑；且強調了

該暫時固定用組合物之耐熱性、低釋氣性、剝離性優異。

【0012】 又，專利文獻2中揭示了一種積層體之製造方法，其用於製造厚度變薄之基材，且該積層體包含含有碳黑等光吸收劑與熱分解性樹脂之光熱轉換層。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0013】 專利文獻1：國際公開第2021/235406號

專利文獻2：日本專利特開2009-155652號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0014】 專利文獻1中揭示了可添加UV吸收劑。但是，根據欲抑制伴隨光照射所產生之發熱等用途之不同，亦存在欲調配相對較多量之UV吸收劑之情況，而UV吸收劑一般為難溶性之固體。專利文獻1中並未記載即便UV吸收劑之含量變多，亦不會影響與其他原料之相容性。

【0015】 又，關於專利文獻2之方法，由於光熱轉換層內之碳黑發熱而使得熱分解性樹脂分解，造成剝離力下降，發熱量必然較大，存在對怕熱之製品產生不良影響之問題。

【0016】 本發明係鑒於上述問題而完成者，其目的在於提供一種暫時固定用組合物，其於暫時固定用途中，可基於長期可用性而調配足夠量之UV吸收劑。

[解決問題之技術手段]

【0017】 為了解決上述課題，本發明可提供以下態樣。

【0018】 態樣1.

一種組合物，其特徵在於：其係光硬化性組合物，

包含

(A)第一(甲基)丙烯酸酯單體、

(B)光自由基聚合起始劑、及

(C)UV吸收劑，且

(A)成分

包含

(A-1)單官能(甲基)丙烯酸酯單體、及

(A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯單體，

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之極性項 δ_P ，(A)成分之 δ_P 與(C)成分之 δ_P 之差之絕對值為5以下，

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之分散項 δ_D ，(A)成分之 δ_D 為16以上20以下，且

上述漢森溶解度參數係藉由於HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice，實踐中之漢森溶解度參數)軟體中，利用SMILES記法對分子結構式進行轉換導入而計算。

【0019】 態樣2.

如態樣1所記載之組合物，其中(A-1)成分與(A-2)成分之質量比為(A-1)：(A-2)=1：5~2：1之範圍。

【0020】 態樣3.

如態樣1或2所記載之組合物，其中上述單官能(甲基)丙烯酸酯單體具有芳香環。

【0021】 態樣4.

如態樣1至3中任一項所記載之組合物，其特徵在於：

進而包含

(D)(甲基)丙烯酸酯聚合物，且

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之極性項 δ_P ，(D)成分之 δ_P 與(C)成分之 δ_P 之差之絕對值為5以下，

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之分散項 δ_D ，(D)成分之 δ_D 為16以上20以下。

【0022】 態樣5.

如態樣1至4中任一項所記載之組合物，其特徵在於：

關於(E)成分，

上述(E)成分被規定為(E)第二(甲基)丙烯酸酯單體，

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之極性項 δ_P ，(E)成分之 δ_P 與(C)成分之 δ_P 之差之絕對值超過5，或者

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之分散項 δ_D ，(E)成分之 δ_D 未達16或超過20；

該組合物不含(E)成分，或當將(A)成分與(E)成分之合計設為100質量%時，其中(E)成分為50質量%以下。

【0023】 態樣6.

如態樣1至5中任一項所記載之組合物，其中(C)成分每一分子中具有一個以上之聚合性官能基。

【0024】 態樣7.

如態樣1至6中任一項所記載之組合物，其中(C)成分之量相對於除(C)

成分及(B)成分以外之整個組合物100質量份為1質量份以上20質量份以下。

【0025】 態樣8.

如態樣7所記載之組合物，其中(C)成分之量相對於除(C)成分及(B)成分以外之整個組合物100質量份為1質量份以上20質量份以下。

【0026】 態樣9.

如態樣1至8中任一項所記載之組合物，其中將於70°C下調配於遮光容器中之組合物靜置至變為23°C後，於15°C之恆溫槽內保管3天時，未發生析出。

【0027】 態樣10.

一種組合物，其特徵在於

包含：

(A)至少包含單官能(甲基)丙烯酸酯單體之第一(甲基)丙烯酸酯單體、

(B)聚合起始劑、及

(C)UV吸收劑之組合物，且

(A)成分

包含

(A-1)單官能(甲基)丙烯酸酯單體。

[發明之效果]

【0028】 根據本發明，能夠獲得於暫時固定用途中可基於長期可用性而調配足夠量之UV吸收劑之效果。

【實施方式】

【0029】 本說明書中，只要無特別說明，則數值範圍包含其上限值

及下限值。本說明書中，單官能(甲基)丙烯酸酯意指1分子中具有1個(甲基)丙烯醯基之化合物。多官能(甲基)丙烯酸酯意指1分子中具有2個以上之(甲基)丙烯醯基之化合物。 n 官能(甲基)丙烯酸酯意指1分子中具有 n 個(甲基)丙烯醯基之化合物。作為多官能(甲基)丙烯酸酯中之聚合性官能基，可僅具有丙烯醯基，亦可僅具有甲基丙烯醯基，還可具有丙烯醯基與甲基丙烯醯基兩者。又，「 $C_1 \sim C_{20}$ 」或「 $C_{10} \sim C_{20}$ 」等表述意指碳數1~20之烴基或碳數10~20之烴基。

【0030】本發明之一實施方式中，可提供一種光硬化性組合物，其包含(A)至少包含單官能(甲基)丙烯酸酯單體之第一(甲基)丙烯酸酯單體、(B)聚合起始劑(較佳為光自由基聚合起始劑)、及(C)UV吸收劑，且其漢森溶解度參數(Hansen Solubility Parameters)較佳為滿足規定條件。以下，本說明書中有時亦將該光硬化性組合物簡稱為「組合物」或「暫時固定劑」。又，另一實施方式中，亦可提供一種使該組合物硬化而成之硬化體，該硬化可利用與(B)成分及/或(C)成分對應之波長之光(例如，紫外光)來進行。

【0031】硬化性之本組合物(即硬化前之液體、黏稠狀、或清漆狀等狀態)之漢森溶解度參數係於HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice)軟體中，將測定溫度設為 25°C ，利用SMILES記法對作為對象之分子結構式進行轉換導入而計算(以下，只要沒有特別規定，則同樣如此)。HSPiP軟體能夠自下述公式網站獲取。

<https://www.hansen-solubility.com/downloads.php>

【0032】眾所周知，漢森溶解度參數具有下述三種成分。

δ_D ：分散項(凡得瓦爾力)

δ_P ：極性項

δ_H ：氫鍵項

本發明中，藉由重點控制其中之極性項 δ_P 與分散項 δ_D ，從而能夠使(C)成分充分地相容。

【0033】 即，本組合物中，關於25°C下之(以下之記載中亦如此)漢森溶解度參數，需要(A)成分之 δ_P 與(C)成分之 δ_P 之差之絕對值為5以下，且(A)成分之 δ_D 為16以上20以下。藉此，能夠獲得可抑制(C)成分意外析出之效果。再者，本組合物中，容許包含複數種某成分。當然，於該情形時，該複數種成分需要分別滿足與漢森溶解度參數相關之上述條件。

【0034】 雖然並不希望被特定理論所束縛，但推測若(C)成分之分子容易凝聚，則容易引起析出。因此，本發明人想到了藉由使用 δ_P 與(C)成分相近之(A)成分，從而阻礙該(C)成分之分子之凝聚。進而，不僅如此，藉由使(A)成分之 δ_D 最佳化，亦可抑制(A)成分彼此之意外之相互作用，從而完成本發明。

【0035】 (A)成分之 δ_P 較佳為1.5~11.5、2.0~11.0、2.5~10.5、3.0~10.0。

【0036】 (A)成分之 δ_H 較佳為2.5~7.5、3.0~7.0、3.5~6.5、4.0~6.0。

【0037】 本組合物所包含之作為(A)成分之(甲基)丙烯酸酯單體可根據併用之(C)成分，在考慮漢森溶解度參數之基礎上適當地選擇。(A)成分至少包含(A-1)單官能(甲基)丙烯酸酯單體與(A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯單體。(A-1)成分與(A-2)成分之質量比例如可為(A-1)：(A-2)=1：5~2：1之範圍，更佳為1：3~1.3：1之範圍。

【0038】 作為(A-1)成分，可包含任意之單官能(甲基)丙烯酸酯單體，較佳可使用芳香族之單官能(甲基)丙烯酸酯單體。作為芳香族單官能(甲基)丙烯酸酯，例如可包含C₁~C₂₀烷基酚(甲基)丙烯酸酯、C₁~C₂₀烷基酚EO改性(甲基)丙烯酸酯。

【0039】 作為(A-2)成分，可包含任意之二官能以上之(甲基)丙烯酸酯單體。作為二官能(甲基)丙烯酸酯單體，例如可包含芳香族二官能(甲基)丙烯酸酯、及/或脂肪族二官能(甲基)丙烯酸酯。

【0040】 可將芳香族二官能(甲基)丙烯酸酯添加於本組合物中以構成剛直之骨架。若芳香族二官能(甲基)丙烯酸酯具有縮合環骨架，則可進一步提高剛直性。作為芳香族二官能(甲基)丙烯酸酯之例，可例舉：9,9-雙[4-(2-羥基C₁~C₂₀烷氧基)苯基]第二(甲基)丙烯酸酯、C₁~C₂₀烷氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸苄酯、1,3-雙(2-(甲基)丙烯醯氧基C₁~C₂₀烷基)苯、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基二乙氧基苯基)丙烷、或其等之結構異構物等。較佳為可包含具有縮合環骨架、例如萸、茛、苯并二茛、蔥、萸、9,10-苯并菲之骨架之二(甲基)丙烯酸酯。

【0041】 作為脂肪族二官能(甲基)丙烯酸酯之例，首先可例舉C₁~C₂₀烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯。作為C₁~C₂₀烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯之例，可包含：1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇改性三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸改性季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基四乙氧基苯基)丙烷、異三聚氰酸環氧乙

烷改性二(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性羥基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

【0042】 作為脂肪族二官能(甲基)丙烯酸酯之例，亦可進而例舉：
C₁~C₂₀烷氧基化氫化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯(包含環氧烷改性氫化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯)、1,3-二(甲基)丙烯醯氧基金剛烷、三環C₁₀~C₂₀烷烴二甲醇二(甲基)丙烯酸酯(例如，三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等)、二環C₅~C₂₀二(甲基)丙烯酸酯、或其等之結構異構物等。

【0043】 作為三官能(甲基)丙烯酸酯，可例舉：異三聚氰酸環氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、異氰尿酸三[(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯等。

【0044】 作為四官能以上之(甲基)丙烯酸酯，可例舉：二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

【0045】 作為更佳之實施方式，可提供一種包含作為(A-1)成分之芳香族單官能(甲基)丙烯酸酯與作為(A-2)成分之芳香族二官能(甲基)丙烯酸酯之組合之組合物。本組合物中，若在考慮到(C)成分而調節了漢森溶解度參數之基礎上包含該組合，則能夠獲得更加容易抑制(C)成分之析出之效果。

【0046】 將從本組合物整體中去除(C)成分與(B)成分後剩餘之總量設為100質量份，(A)成分之含量較佳為45~75質量份、45.0~75.0質量份、47.5~72.5質量份、50~70質量份、50.0~70.0質量份。

【0047】 將從本組合物整體中去除(C)成分與(B)成分後剩餘之總量

設為100質量份，(A-1)成分之含量較佳為2.5～35質量份、2.5～35.0質量份、5～30質量份、5.0～30.0質量份、7.5～27.5質量份。

【0048】 將從本組合物整體中去除(C)成分與(B)成分後剩餘之總量設為100質量份，(A-2)成分之含量較佳為10～60質量份、10.0～60.0質量份、15～55質量份、15.0～55.0質量份、17.5～52.5質量份。

【0049】 本組合物所包含之作為(B)成分之聚合起始劑、較佳為光自由基聚合起始劑意指受到光照射時可使(A)成分(及視需要包含之其他單體)開始進行自由基聚合之物質，例如意指藉由照射紫外線或可見光線(例如，波長350～700 nm，較佳為365～500 nm，更佳為385～450 nm)而使分子斷開，分裂成2個以上之自由基之化合物。作為光自由基聚合起始劑之例，可例舉：雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基苯基)-丁烷-1-酮、1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮-2-O-苯甲醯肟、及1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙醯肟)。(B)成分可包含該等中之一種以上或兩種以上之組合。

【0050】 較佳為(B)成分可包含醯基氧化膦系化合物。作為較佳之醯基氧化膦系化合物，可例舉：雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦。作為光自由基聚合起始劑，較佳為高感度，且因具有光褪色性而深部硬化性優異，除此以外，用於產生自由基之吸收波長區域擴展至波長相對較長之區域。上述較佳之化合物中，吸收波長區域為波長約440 nm以內之範圍，與後述之UV雷射剝離步驟中所

使用之UV吸收劑之吸收波長區域之差較大。即，UV吸收劑所產生之UV硬化阻礙之程度較小，可於波長更長之光下開始進行自由基聚合。因此，能夠獲得即便與UV吸收劑共存，仍可以相對較高之速度高效率地開始進行自由基聚合，使其硬化之效果。

【0051】 較佳之實施方式中，可根據吸光度來選擇光自由基聚合起始劑。具體而言，可自滿足如下條件中之任一個以上條件之化合物的一種以上選擇光自由基聚合起始劑，即：當使光自由基聚合起始劑以0.1質量%之濃度溶解於在300~500 nm之波長區域內不具有極大吸收之溶劑(例如，乙腈或甲苯等)中時，於365 nm之波長下之吸光度為0.5以上，於385 nm之波長下之吸光度為0.5以上，及於405 nm之波長下之吸光度為0.5以上。作為滿足此種條件之化合物，例如可例舉當以0.1質量%之濃度溶解於作為溶劑之乙腈中時，於365 nm之波長下之吸光度為0.5以上之1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙醯肟)；於365 nm與385 nm之波長下之吸光度為0.5以上之1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮-2-O-苯甲醯肟；於365 nm、385 nm及405 nm之波長下之吸光度為0.5以上之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦及2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦。

【0052】 又，基於兼顧光自由基聚合起始劑所產生之硬化性與UV雷射剝離性之觀點而言，亦可使用於400~500 nm之範圍內具有吸收波長區域之雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦作為光自由基聚合起始劑。

【0053】 作為(B)光自由基聚合起始劑，基於反應速度、具有硬化後之耐熱性、低釋氣性、及於與用於後述之UV雷射剝離之UV雷射之波長

及用於該UV雷射剝離之UV吸收劑之吸收波長區域均不同之區域內之吸收特性之觀點而言，較佳為選自醯基氧化膦系化合物、二茂鈦系化合物、或 α -胺烷基苯酮系化合物中之一種以上。又，具有後述之結構之暫時固定用組合物中，作為並非對應於UV雷射剝離工序之層而是防止自加工對象基材與支持基材之接合至加熱步驟為止發生破損的暫時固定用途之樹脂組合物用光自由基聚合起始劑，除上述以外，亦可選擇脲酯系化合物。

【0054】作為醯基氧化膦系化合物，可例舉：雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦等。該等之中，特佳為雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦。

【0055】作為二茂鈦系化合物，可例舉雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦。

【0056】作為 α -胺烷基苯酮系化合物，可例舉：2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基苯基)-丁烷-1-酮等。

【0057】作為脲酯系化合物，可例舉：1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮-2-O-苯甲醯脲、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙醯脲)等。該等之中，較佳為1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙醯脲)。

【0058】基於反應速度及硬化後之耐熱性、低釋氣性之觀點而言，(B)光自由基聚合起始劑之使用量相對於(A)成分100質量份，較佳為0.01~5質量份，更佳為0.1~1質量份。若(B)成分為0.01質量份以上，則能夠獲得充分之硬化性，若為5質量份以下，則能夠獲得不易損害低釋氣性及耐熱性之效果。

【0059】 作為(C)成分之UV吸收劑意指如下之化合物，其藉由照射紫外線或可見光線之雷射而使分子斷開，發生分解、氣化，且由於該分解、氣化係於支持基材(或支持體)與暫時固定劑之界面處發生，而使剝離步驟之前所維持之暫時固定劑與支持基材(或支持體)之間之接著性喪失。

【0060】 作為UV吸收劑，基於與UV吸收波長區域之UV雷射波長重疊之程度、於該波長下之UV吸收特性、低釋氣性、耐熱性之觀點而言，較佳為選自苯并三唑系化合物、及羥基苯基三吡啶系化合物中之一種以上。(C)成分可在考慮與(A)成分之 δ_p 之關係的基礎上選擇。

【0061】 (C)成分之 δ_p 較佳為3~10、3.0~10.0、3.5~9.5、4~9、4.0~9.0。

【0062】 作為(C)成分之UV吸收劑之量相對於除(C)成分與(B)成分以外之整個組合物之合計100質量份，較佳為1~20質量份，更佳為5~20質量份。即，本發明中，能夠包含較先前技術更多量之UV吸收劑。若(C)成分之量為1質量份以上，則能夠獲得充分之UV雷射剝離速度，若為20質量份以下，則能夠獲得不易損害低釋氣性及耐熱性之效果。

【0063】 較佳為UV吸收劑亦可為每一分子中具有一個或複數個聚合性官能基((甲基)丙烯酸酯基、乙烯醚基、酯基等)者。再者，於UV吸收劑具有(甲基)丙烯酸酯基之情形時，將該UV吸收劑視為不屬於(A)成分者。若使用具有此種聚合性官能基之(C)成分，則存在能夠獲得更加合適之交聯結構之效果。

【0064】 作為苯并三唑系化合物，基於與樹脂成分之相容性、UV吸收特性、低釋氣性、耐熱性之觀點而言，特佳為選自由2-[2-羥基-5-[2-(甲基)丙烯酸酯氧基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-二羥基-4,4'-二-2-(甲

基)丙烯醯氧基乙氧基二苯甲酮、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2,2'-亞甲基雙[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、及2-[2-羥基-3-(3,4,5,6-四氫鄰苯二甲醯亞胺-甲基)-5-甲基苯基]苯并三唑所組成之群中之一種以上。

【0065】 作為羥基苯基三吡系化合物，基於與(A)成分之相容性、UV吸收特性、低釋氣性、耐熱性之觀點而言，特佳為選自由2-[4-[(2-羥基-3-(2'-乙基)己基)氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(2-羥基-4-丁氧基苯基)-6-(2,4-雙-丁氧基苯基)-1,3,5-三吡、及2,4,6-三(2-羥基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三吡所組成之群中之一種以上。

【0066】 本組合物亦可進而包含(甲基)丙烯酸酯聚合物作為(D)成分。較佳為(D)成分之 δ_p 與(C)成分之 δ_p 之差之絕對值為5以下，及/或(D)成分之 δ_D 為16以上20以下。作為此種(甲基)丙烯酸酯聚合物，可例舉側鏈具有(甲基)丙烯醯基之(甲基)丙烯酸聚合物或(甲基)丙烯酸共聚物。此種聚合物例如能夠以根上工業公司製造之製品名為「Artresin」之系列、或Kaneka公司製造之製品名為「KANEKA XMAP」之系列之形式獲取。若使用(D)成分，則能夠獲得容易調節使本組合物硬化時所形成之交聯結構之剛直性、柔軟性之效果。

【0067】 (D)成分之重量平均分子量較佳為5000~200000。藉由(D)成分之重量平均分子量為5000以上，從而當將(D)成分與其他聚合性成分進行調配時，能夠獲得適度之黏度。藉由(D)成分之重量平均分子量為10000以上，從而能夠獲得合適之增黏效果。基於該觀點而言，(D)成分

之重量平均分子量更佳為6000以上，進而更佳為7000以上。藉由(D)成分之重量平均分子量為200000以下，從而能夠獲得剪切速度依存性較低之良好之旋轉塗佈性。基於該觀點而言，(D)成分之重量平均分子量更佳為190000以下，進而更佳為180000以下，進而更佳為150000以下，特佳為100000以下。

【0068】 (D)成分之官能基當量較佳為500~20000，更佳為700~10000，最佳為1000~7000。

【0069】 於本組合物包含(D)成分之情形時，(A)成分與(D)成分之質量比中，(A)成分之含量可為50質量%以上95質量%以下，較佳為50質量%以上90質量%以下，更佳為50質量%以上85質量%以下。

【0070】 本組合物亦可進而包含第二(甲基)丙烯酸酯單體作為不同於(A)成分之(E)成分。(E)成分之 δ_p 與(C)成分之 δ_p 之差之絕對值超過5，或者(E)成分之 δ_D 未達16或超過20。一實施方式中，較佳為不含(E)成分，或者當將(A)成分與(E)成分之合計設為100質量%時，其中(E)成分為50質量%以下，更佳可為40質量%以下。作為(E)成分之例，可例舉：單官能(甲基)丙烯酸烷基酯、例如(甲基)丙烯酸異硬脂酯。

【0071】 本組合物中，無需如上述專利文獻2所述般分開設置接著劑層與光熱轉換層，僅形成一層便可發揮功能。因此，本組合物較佳為不含碳黑等填料。

【0072】 本說明書中之硬化體之UV透過率係利用反射率測定光譜法所獲得之值。具體而言，透過率係於下述條件下，使用被PET(Polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)樹脂之片材夾住而製得之厚度約50 μm 之硬化體之膜，並使用反射率分光測定裝置(日本分

光股份有限公司製造之V-650)而獲得。

【0073】 單元長度：10 mm

測光模式：T(Transmittance，透射率)

測定範圍：450~200 nm

資料掃描間隔：1 nm

UV/vis帶寬：2.0 nm

響應：中等(medium)

掃描速度：40 nm/min

光源切換：340 nm

光源：D2/WI

過濾器切換：步進

修正：基準線

【0074】 本說明書中之重量平均分子量係利用凝膠滲透層析(GPC)測定之標準聚苯乙烯換算之值。具體而言，重量平均分子量係於下述條件下，使用四氫呋喃作為溶劑，並使用GPC系統(東曹股份有限公司製造之SC-8010)，根據市售之標準聚苯乙烯來製作校準曲線而求出。

【0075】 流速：1.0 ml/min

設定溫度：40°C

管柱構成：東曹股份有限公司製造之「TSK guardcolumn MP(XL)」6.0 mmID×4.0 cm 1根、及東曹股份有限公司製造之「TSK-GELMULTIPOREHXL-M」7.8 mmID×30.0 cm(理論板數16,000塊)2根、共計3根(整體為理論板數32,000塊)

樣品注入量：100 µl(試樣液濃度1 mg/ml)

送液壓力：39 kg/cm²

檢測器：RI檢測器(示差折射率檢測器)

【0076】本組合物可用作暫時固定用樹脂組合物、暫時固定用接著劑、黏著片材、或電子裝置製造用暫時固定用接著劑。本說明書中，亦有時將暫時固定用組合物、暫時固定用樹脂組合物、暫時固定用接著劑統稱為暫時固定劑。

【0077】當使用本組合物使加工對象基材與光學上透明之支持基材(或支持體)接著時，較佳為以能量變為1~20000 mJ/cm²之方式照射可見光線或紫外線(波長或中心波長365~405 nm)。若能量為1 mJ/cm²以上，則能夠獲得充分之接著性，若為20000 mJ/cm²以下，則生產性優異，不易由光自由基聚合起始劑產生分解產物，抑制釋氣之產生。基於生產性、接著性、低釋氣性、易剝離性之觀點而言，較佳為1000~10000 mJ/cm²。

【0078】藉由本組合物來接著之基材雖無特別限制，但較佳為至少一個基材為透光之透明基材。作為透明基材，可例舉：水晶、玻璃、石英、氟化鈣、氟化鎂等無機基材、塑膠等有機基材等。該等之中，基於具有泛用性，且能夠獲得較大之效果之觀點而言，較佳為無機基材。無機基材之中，較佳為選自玻璃、及石英中之一種以上。

【0079】本組合物可為光硬化型，由其所提供之硬化體具有優異之耐熱性及剝離性。於一實施方式中，本發明之組合物之硬化體即便被暴露於高溫下，釋氣量仍較少，適合於各式各樣之光學零件或光學裝置、電子零件之接合、密封、塗佈。本發明之組合物適合於需要具有耐溶劑性、耐熱性、接著性等之涉及多種方面之耐久性之用途，尤其適合於半導體製程用途。

【0080】本組合物之硬化體可用於室溫至高溫之廣泛之溫度範圍內之工序中。工序中之加熱溫度較佳為350℃以下，更佳為300℃以下，最佳為250℃以下。

【0081】一實施方式中，亦提供一種藉由將本組合物用作接著劑而接著有基材之接著體。該接著體可藉由施加外力而剝離。例如，可藉由將刀具、片材或線材插入至接合部分而使接著體剝離。或者，亦可藉由自該接著體之光學上透明之基材側，以整面地掃描之方式照射UV雷射或IR雷射而使接著體剝離。

【0082】在一實施方式中，於70℃下將本組合物(硬化前之狀態)調配於遮光容器中並靜置至變為23℃後，於15℃之恆溫槽內保管時未發生析出之天數較佳為3天以上，更佳可為4天以上，進而較佳可為7天以上，進一步較佳可為14天以上。即，本組合物具有極不易引起析出之性質。一實施方式中，亦可提供一種保管方法，其於70℃下將本組合物調配於遮光容器中並靜置至變為23℃後，於15℃之恆溫槽內保管時，實現3天以上(較佳為4天以上、7天以上、或14天以上)不發生析出。即，本發明亦可提供一種藉由調節各成分之漢森溶解度參數，從而延長組合物之能夠保管之天數之方法。

實施例

【0083】以下，基於實施例及比較例，對本發明進一步詳細地進行說明，但本發明並不受該等所限定。

【0084】只要無特別說明，則實驗係於溫度25℃、濕度50%下進行。漢森溶解度參數係利用上述方法而算出之值。製備下述表中所示之組成(單位為質量份)之暫時固定用組合物，並進行評價。作為各成分，選擇

以下之化合物。

【0085】 [表1]

原料名	原料類別	漢森溶解度參數			比較	比較	實施	實施	實施	實施	實施	實施
		δ_D	δ_P	δ_H	例1	例2	例1	例2	例3	例4	例5	例6
M-113	(A-1)成分	16.4	9.8	5.4	-	-	10	15	20	25	25	10
A-BPEF-2	(A-2)成分	18.9	3.6	4.6	10	10	10	10	10	10	10	10
HBPE-4	(A-2)成分	16.0	5.1	4.8	25	10	25	25	25	-	10	25
A-DOD-N	(A-2)成分	16.3	3.8	4.9	10	25	10	10	10	10	-	10
I819	(B)成分	19.7	8.6	6.1	1	1	1	1	1	1	1	1
RUVA-93	(C)成分	19.5	7.7	4.8	5	5	5	5	5	5	5	5
P-66	(C)成分	19.4	5.8	7.2	4	4	4	4	4	4	4	-
APB-001	(D)成分	16.8	2.9	4.4	15	15	15	15	15	15	15	15
ISTA	(E)成分	15.4	0.3	1.3	40	40	30	25	20	40	40	30
於15°C下保管時能夠在不發生析出之情況下保管之天數					0天	2天	4天	7天	14天	14天	6天	5天

使用量之單位為質量份。

【0086】 [組成]

使用下述成分作為(A-2)成分。

A-BPEF-2：9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]第二丙烯酸酯(新中村化學工業公司製造之「NK ESTER A-BPEF-2」)

HBPE-4：EO改性氫化雙酚A二丙烯酸酯(第一工業製藥公司製造之「HBPE-4」、 $m+n \doteq 4$)

A-DOD-N：1,10-癸二醇二丙烯酸酯(新中村化學工業公司製造之「NK ESTER A-DOD-N」)

【0087】 使用下述成分作為(A-1)成分。

M-113：壬基苯酚EO改性丙烯酸酯(東亞合成公司製造之「ARONIX M-113」、 $n \doteq 4$)

【0088】 使用下述成分作為(B)成分。

I819：雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦(巴斯夫公司製造之

「Irgacure 819」)

【0089】 使用下述成分作為(C)成分。

RUVA-93：2-[2-羥基-5-[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑(大塚化學公司製造之「RUVA-93」)

P-66：2,2'-二羥基-4,4'-二-2-丙烯醯氧基乙氧基二苯甲酮(大和化成公司製造之「DAINSORB P-66」)

【0090】 使用下述成分作為(D)成分。

APB-001：側鏈含有丙烯醯基之聚丁基多官能丙烯酸酯聚合物(根上工業公司製造之「APB-001」、重量平均分子量72,000、官能基當量1400)

【0091】 使用下述成分作為(E)成分。

ISTA：丙烯酸異硬脂酯(大阪有機化學工業公司製造之「ISTA」)

【0092】 [液態樣品製作]

藉由於70°C下，於遮光容器中將表1中所記載之材料加溫混合，從而以均勻之液態樣品之形式製備暫時固定用組合物，並靜置至變為23°C。

【0093】 [析出試驗]

將所獲得之暫時固定用組合物分別放入至15°C之恆溫槽內進行保管。自恆溫槽內取出容器，取出後5分鐘內藉由目視確認有無析出，並進行評價。測量至發生析出為止之天數。將能夠在不發生析出之情況下保管3天以上之情況評價為「良好」，將在未達3天之時間內發生析出之情況評價為「不良」。

【0094】 根據上述結果，可知本發明之實施例之組合物均能夠在不發生析出之情況下保管4天以上。

【0095】 另一方面，不含(A-1)成分且不滿足漢森溶解度參數之條件之比較例1、2中，當天或2天內便發生析出，並不合適。

【0096】 由於本組合物即便調配足夠量之UV吸收劑，亦可實現長期保管後之可用性，因此發揮出亦可藉由該UV吸收劑來抑制伴隨雷射剝離時之光照射所產生之發熱之顯著效果。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種組合物，其特徵在於：其係光硬化性組合物，

包含

(A)至少包含單官能(甲基)丙烯酸酯單體之第一(甲基)丙烯酸酯單體、

(B)光自由基聚合起始劑、及

(C)UV吸收劑，且

(A)成分

包含

(A-1)單官能(甲基)丙烯酸酯單體、及

(A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯單體，

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之極性項 δ_P ，(A)成分之 δ_P 與(C)成分之 δ_P 之差之絕對值為5以下，

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之分散項 δ_D ，(A)成分之 δ_D 為16以上20以下，且

上述漢森溶解度參數係藉由於HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice)軟體中，利用SMILES記法對分子結構式進行轉換導入而計算。

【請求項2】

如請求項1之組合物，其中(A-1)成分與(A-2)成分之質量比為(A-1)：(A-2) = 1：5～2：1之範圍。

【請求項3】

如請求項1或2之組合物，其中上述單官能(甲基)丙烯酸酯單體具有芳香環。

【請求項4】

如請求項1或2之組合物，其

進而包含

(D)(甲基)丙烯酸酯聚合物，且

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之極性項 δ_p ，(D)成分之 δ_p 與(C)成分之 δ_p 之差之絕對值為5以下，

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之分散項 δ_D ，(D)成分之 δ_D 為16以上20以下。

【請求項5】

如請求項1或2之組合物，其中

關於(E)成分，

上述(E)成分被規定為(E)第二(甲基)丙烯酸酯單體，

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之極性項 δ_p ，(E)成分之 δ_p 與(C)成分之 δ_p 之差之絕對值超過5，或者

關於漢森溶解度參數中之於25°C下之分散項 δ_D ，(E)成分之 δ_D 未達16或超過20；

該組合物不含(E)成分，或當將(A)成分與(E)成分之合計設為100質量%時，其中(E)成分為50質量%以下。

【請求項6】

如請求項1或2之組合物，其中(C)成分每一分子中具有一個以上之聚合性官能基。

【請求項7】

如請求項1或2之組合物，其中(C)成分之量相對於除(C)成分及(B)成分以外之整個組合物100質量份為1質量份以上20質量份以下。

【請求項8】

如請求項7之組合物，其中(C)成分之量相對於除(C)成分及(B)成分以外之整個組合物100質量份為1質量份以上20質量份以下。

【請求項9】

如請求項1或2之組合物，其中將於70°C下調配於遮光容器中之組合物靜置至變為23°C後，於15°C之恆溫槽內保管3天時，未發生析出。

【請求項10】

一種組合物，其特徵在於

包含：

(A)至少包含單官能(甲基)丙烯酸酯單體之第一(甲基)丙烯酸酯單體、

(B)聚合起始劑、及

(C)UV吸收劑，且

(A)成分

包含：

(A-1)單官能(甲基)丙烯酸酯單體。