



(10) 申请公布号 CN 118804961 A

(43) 申请公布日 2024.10.18

(21) 申请号 202380024627.8

(22) 申请日 2023.01.31

(30) 优先权数据

2022-048913 2022.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003109 2023.01.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/181648 JA 2023.09.28

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本

(72) 发明人 高桥佑辅 谷川星野贵子

山本翔太 栗村启之

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 金世煜

(51) Int.Cl.

G09J 4/02 (2006.01)

G08F 290/12 (2006.01)

G09J 11/06 (2006.01)

G08F 220/10 (2006.01)

G08F 220/12 (2006.01)

G08F 220/20 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

临时固定用组合物、临时固定用粘接剂以及薄型晶片的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种即便在低功率的激光照射下剥离性也优良的临时固定用组合物。临时固定用组合物的特征在于,含有:(A)包含(甲基)丙烯酸酯的聚合性成分,(B)光自由基聚合引发剂,(C)具有聚合性官能团的紫外线吸收剂;并且,通过以下的步骤测定的脱气的量为0.75%以上。在预先测量了质量(A₀)的圆板玻璃上成型50mm×50mm×0.07mm的临时固定用组合物,在氮气环境下使用波长365nm的黑光灯按照照度100mW/cm²、照射时间50秒、累积光量5000mJ/cm²的条件使其固化,得到试验片。测量该试验片的质量(A₁)后,照射355nmUV激光(功率:6W,光斑直径:200μm,照射间距:200μm,扫描速度:8m/sec,频率:40Hz),并测定照射后的试验片的质量(A₂)。通过这些步骤得到的质量以及下式,计算出脱气产生量。脱气产生量(%) = ((A₁-A₂)/(A₁-A₀)) × 100。

1. 一种临时固定用组合物,其特征在于,含有以下的(A)~(C),
(A) 包含(甲基)丙烯酸酯的聚合性成分,
(B) 光自由基聚合引发剂,
(C) 具有聚合性官能团的紫外线吸收剂;

并且通过以下的步骤测定的脱气的量在0.75%以上,

在预先测量了质量(A₀)的圆板玻璃上成型50mm×50mm×0.07mm的临时固定用组合物,在氮气环境下使用波长365nm的黑光灯按照照度100mW/cm²、照射时间50秒、累积光量5000mJ/cm²的条件使其固化,得到试验片;测量该试验片的质量(A₁)后,照射355nmUV激光,并测定照射后的试验片的质量(A₂),所述UV激光为功率:6W,光斑直径:200μm,照射间距:200μm,扫描速度:8m/sec,频率:40Hz的UV激光;通过由这些步骤得到的质量以及下式,计算出脱气产生量,

$$\text{脱气产生量}(\%) = ((A_1 - A_2) / (A_1 - A_0)) \times 100。$$

2. 根据权利要求1所述的临时固定用组合物,其中,所述(A)成分为不具有二苯甲酮骨架、三唑骨架、羟苯基三嗪骨架以及苯酚骨架中的任一者,且具有(甲基)丙烯酰基的聚合性成分。

3. 根据权利要求1或2所述的临时固定用组合物,其中,所述(B)成分为选自双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基膦氧化物以及1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-吡啶-3-基]乙酮1-(0-乙酰基肟)中的1种以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的临时固定用组合物,其中,所述(C)成分具有选自二苯甲酮骨架、三唑骨架、羟苯基三嗪骨架以及苯酚骨架中的1种以上,并且具有聚合性官能团。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的临时固定用组合物,其中,相对于所述(A)成分的合计100质量份,含有0.01~5质量份的所述(B)成分,含有0.01~12质量份的所述(C)成分。

6. 一种临时固定用粘接剂,其包含权利要求1~5中任一项所述的临时固定用组合物。

7. 一种薄型晶片的制造方法,使用了权利要求6所述的临时固定用粘接剂。

临时固定用组合物、临时固定用粘接剂以及薄型晶片的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种临时固定用组合物、临时固定用粘接剂以及薄型晶片的制造方法。

背景技术

[0002] 在制造电子设备时,经常使用厚度数百 μm 左右的晶片型基板,其为通过使用以硅为代表的无机系材料作为基板,并对其表面实施绝缘膜形成、电路形成、利用研削的薄化等加工而获得。然而,基板大多材质较脆而容易破裂,因此特别是在利用研削进行薄化时,需要防止破损的措施。关于该措施,至今为止采用在研削对象面的相反侧的面(也称为背面)贴附可在加工工序结束后剥离的临时固定用保护胶带的方法。该胶带使用有机树脂膜作为基材,具有柔软性,但强度或耐热性不足,不适合在高温工序中使用。

[0003] 因此,提出通过将电子设备用基板经由粘接剂接合在硅或玻璃等支承构件,从而赋予应对背面研削或背面电极形成的工序的条件的充分耐久性的系统。此时重要的是将基板接合在支承构件时的粘接剂层。该粘接剂层需要可将基板无间隙地接合在支承构件并足以承受住后续工序的充分的耐久性,并最终可将薄化的晶片从支承构件简便地剥离,即,该粘接剂层需要能够临时固定。

[0004] 在这样的晶片的加工中,主要进行旋涂工序;真空接合和光固化工序;利用研削、研磨进行的薄化加工工序;高温处理工序;激光剥离工序;临时固定剂的除去工序。

[0005] 在旋涂工序中,为了能够在晶片上均匀地形成临时固定剂的膜,要求临时固定剂具有合适的粘度并且为牛顿流体(或具有剪切粘度的非剪切速度依赖性)。

[0006] 在真空接合/UV固化工序中,要求临时固定剂可在玻璃等支承构件上在短时间内通过紫外线(UV)等光照射而固化,并产生较少脱气(低脱气性)。

[0007] 在利用研削、研磨进行的薄化加工工序中,为了避免研削机的负载局部性地施加在基板所导致的破损,要求临时固定剂具有使负载在面内方向上分散并且防止基板局部性下沉而保持平面性的适度硬度。除此以外,还需要与支承构件的粘接力、用来保护边缘的弹性模量的适度高度、和耐化学性。

[0008] 在高温处理工序中,需要临时固定剂具有可耐受真空中持续长时间的高温处理(例如在 300°C 以上的温度一小时以上)的耐热性。

[0009] 在激光剥离工序中,需要临时固定剂可通过UV激光等激光而高速地剥离。

[0010] 在除去工序中,除要求可将基板从支承构件简便地剥离的易剥离性以外,还要求用来在剥离后使粘接剂的残渣不会残留在基板上的凝集特性、易清洗性。

[0011] 鉴于这样的背景,例如在专利文献1中公开了一种临时固定用组合物,其包含:(A-1)单官能(甲基)丙烯酸酯,其侧链为碳原子数18以上的烷基且均聚物的 T_g 为 $-100^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$; (A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯;(B)聚异丁烯单聚物和/或聚异丁烯共聚物;以及(C)光自由基聚合引发剂;据说该临时固定用组合物耐热性、低脱气性、剥离性优异。

- [0012] 现有技术文献
[0013] 专利文献
[0014] 专利文献1:国际公开第2021/235406号

发明内容

[0015] 对在晶片上固化后的临时固定剂(即,粘接剂层)进行剥离时,隔着玻璃等透明的支承构件扫描照射激光,使照射位置的粘接剂层分解,从而形成孔(被支承构件覆盖的状态下的凹部)。在孔内气化的气体因高温而膨胀,因此支承构件被向上挤压,变得容易剥离。

[0016] 然而,由于照射激光从而放射能量会被吸收,所以照射位置会发热而且温度会上升。因此,虽然激光照射的功率越高固化后的临时固定剂越容易分解,但是与临时固定剂邻接的基板的温度也会上升,因此基于保证基板的质量的观点,是不优选的。

[0017] 本发明鉴于上述问题点而完成,在一个实施方式中,目的在于提供一种在低功率的激光照射下剥离性也优良的临时固定用组合物。另外,本发明在另一个实施方式中,目的在于提供一种包含这样的临时固定用组合物的临时固定用粘接剂、以及使用该临时固定用粘接剂的薄型晶片的制造方法。

[0018] 本发明人经过深入研究结果发现,通过与现有技术不同的思想创作,能够解决上述技术问题。具体地,虽然如上文所述,作为临时固定用组合物需要有低脱气性,但是基于提高剥离性的观点,反而增加脱气的产生量更优选。这是因为,通过使脱气存在于支承构件与薄型晶片之间,剥离所需要的力会变少。本发明基于上述见解而完成,如以下所例示。

[0019] [1]

[0020] 一种临时固定用组合物,其特征在于,含有以下的(A)~(C),

[0021] (A) 包含(甲基)丙烯酸酯的聚合性成分

[0022] (B) 光自由基聚合引发剂

[0023] (C) 具有聚合性官能团的紫外线吸收剂;

[0024] 并且通过以下的步骤测定的脱气的量在0.75%以上。

[0025] 在预先测量了质量(A_0)的圆板玻璃上成型50mm×50mm×0.07mm的临时固定用组合物,在氮气环境下使用波长365nm的黑光灯按照照度100mW/cm²、照射时间50秒、累积光量5000mJ/cm²的条件使其固化,得到试验片。测量该试验片的质量(A_1)后,照射355nmUV激光(功率:6W,光斑直径:200μm,照射间距:200μm,扫描速度:8m/sec,频率:40Hz),并测定照射后的试验片的质量(A_2)。通过由这些步骤得到的质量以及下式,计算出脱气产生量。

[0026] 脱气产生量(%) = $((A_1 - A_2) / (A_1 - A_0)) \times 100$

[0027] [2]

[0028] 如[1]所述的临时固定用组合物,其中,上述(A)成分为不具有二苯甲酮骨架、三唑骨架、羟苯基三嗪骨架以及苯酚骨架中的任一者,且具有(甲基)丙烯酰基的聚合性成分。

[0029] [3]

[0030] 如[1]或[2]所述的临时固定用组合物,其中,上述(B)成分为选自双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基膦氧化物以及1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-吡啶-3-基]乙酮1-(0-乙酰基肟)中的1种以上。

[0031] [4]

[0032] 如[1]~[3]中任一项所述的临时固定用组合物,其中,上述(C)成分具有选自二苯甲酮骨架、三唑骨架、羟苯基三嗪骨架以及苯酚骨架中的1种以上,并且具有聚合性官能团。

[0033] [5]

[0034] 如[1]~[4]中任一项所述的临时固定用组合物,其中,相对于上述(A)成分的合计100质量份,含有0.01~5质量份的上述(B)成分,含有0.01~12质量份的上述(C)成分。

[0035] [6]

[0036] 一种临时固定用粘接剂,含有[1]~[5]中任一项所述的临时固定用组合物。

[0037] [7]

[0038] 一种薄型晶片的制造方法,使用了如[6]所述的临时固定用粘接剂。

[0039] 根据本发明的一个实施方式,能够提供一种即便在低功率的激光照射下其剥离性也优良的临时固定用组合物。另外,本发明在另一个实施方式中,能够提供一种包含这样的临时固定用组合物的临时固定用粘接剂、以及使用该临时固定用粘接剂的薄型晶片的制造方法。

具体实施方式

[0040] 接下来,对本发明的实施方式进行详细说明。本发明不限在以下的实施方式,应当理解的是,在不脱离本发明的主旨的范围,基于本领域技术人员的通常的知识,能够进行适当的设计的变更、改良等。

[0041] 在本说明书中,除非另有说明,否则数值范围包括其上限值和下限值。本说明书中(甲基)丙烯酸酯是指1分子中具有1个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物。单官能(甲基)丙烯酸酯是指1分子中具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物。多官能(甲基)丙烯酸酯是指1分子中具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物。 n 官能(甲基)丙烯酸酯是指1分子中具有 n 个(甲基)丙烯酰基的化合物。作为多官能(甲基)丙烯酸酯中的聚合性官能团,可以仅仅含有丙烯酰基,也可以仅仅含有甲基丙烯酰基,还可以具有丙烯酰基和甲基丙烯酰基双方。

[0042] (1. (A)成分)

[0043] 作为本实施方式的临时固定用组合物所包含的(A)成分的聚合性成分起着形成(甲基)丙烯酸聚合骨架的作用。另外,本实施方式的临时固定用组合物中可以含有非聚合性成分,相对于该非聚合性成分和(A)成分的合计为100质量份,非聚合性成分的量优选小于15质量份。需要说明的是,在本说明书中,“非聚合性成分”的定义是除了(B)成分以外的成分,即在该技术领域中没有被用作光自由基聚合引发剂的成分。

[0044] 作为本实施方式的临时固定用组合物所包含的(A)成分的聚合性成分含有(甲基)丙烯酰基,起着形成(甲基)丙烯酸聚合骨架的作用。作为聚合性成分,优选聚合性有机化合物成分。(A)成分优选含有具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物。(A)成分可以是单官能(甲基)丙烯酸酯、2官能(甲基)丙烯酸酯或3官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯,或者可以是它们的混合物。另外优选地,(A)成分可以含有:多官能(甲基)丙烯酸酯与单官能(甲基)丙烯酸酯的组合(更优选为2官能(甲基)丙烯酸酯与单官能(甲基)丙烯酸酯的组合),多官能(甲基)丙烯酸酯与聚合性聚合物的组合(更优选为2官能(甲基)丙烯酸酯与聚合性聚合物的组合),或者多官能(甲基)丙烯酸酯与单官能(甲基)丙烯酸酯与聚合性聚合物的组合(更优选为2官能(甲基)丙烯酸酯与单官能(甲基)丙烯酸酯与聚合性聚合物的组合)。(A)成

分不含有二苯甲酮骨架、三唑骨架、羟苯基三嗪骨架以及苯酚骨架中的任一者(即,不含有下文所述的(C)成分)。(A)成分优选分子内不含有氮原子。

[0045] 作为(A)成分可含有的多官能(甲基)丙烯酸酯,基于提供刚性的结构的观点,可以举出芳香族2官能(甲基)丙烯酸酯、或脂环式2官能(甲基)丙烯酸酯,或者它们的混合物。(A)成分可以含有非环式多官能(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯可以是单体也可以是聚合物,也可以是它们的混合物。即,上述的聚合性聚合物可以是多官能(甲基)丙烯酸酯的聚合物。多官能(甲基)丙烯酸酯单体的分子量优选为900以下,更优选为700以下,进一步优选为500以下,更进一步优选为400以下。

[0046] 作为芳香族2官能(甲基)丙烯酸酯的示例,可举出:9,9-双[4-(2-羟基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基)苯基]芴二(甲基)丙烯酸酯、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸苄酯、1,3-双(2-(甲基)丙烯酰氧基 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基)苯、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、或它们的结构异构体。优选为可以包含具有稠环骨架,例如芴、茛、茛并苯、蒽、萹、三亚苯的骨架的二(甲基)丙烯酸酯。

[0047] 作为脂环式2官能(甲基)丙烯酸酯的示例,可举出 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基化氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、1,3-二(甲基)丙烯酰氧基金刚烷、三环 $C_{10} \sim C_{20}$ 烷烃二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二环 $C_5 \sim C_{20}$ 二(甲基)丙烯酸酯,或者它们的结构异构体等。

[0048] 作为非环式2官能(甲基)丙烯酸酯的示例,可举出:1,3-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇改性三羟甲基丙烷二(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、己内酯改性羟基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0049] 另外,(A)成分可以含有3官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯。作为3官能(甲基)丙烯酸酯,可举出:异三聚氰酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯等。

[0050] 作为4官能以上的(甲基)丙烯酸酯,可举出:双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基丙烷四(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。

[0051] 另外,作为(A)成分可以含有的单官能(甲基)丙烯酸酯,优选为分子量为550以下的单官能(甲基)丙烯酸酯,更优选具有烷基的单官能烷基(甲基)丙烯酸酯。

[0052] 作为该烷基,优选为选自直链状烷基、支链状烷基、和脂环式烷基中的一种以上,更优选为选自直链状烷基、和支链状烷基中的一种以上。就提升与其它成分的相容性的观点而言,(A)成分优选为具有长链且支链状或环状的烷基,例如优选为具有碳原子数18~40,更优选为碳原子数18~32的例如异硬脂基、异二十四烷基(2-癸基-1-十四烷基等)、异三十烷基(2-十四烷基-1-十八烷基等)等支链状烷基、或环烷基。通过使用这样的长链·高分子量且脂肪族烃的特性较强的成分(进一步优选为提高体系整体的脂肪族烃性质),可提升临时固定用组合物所需要的低挥发性、耐化学性和耐热性。

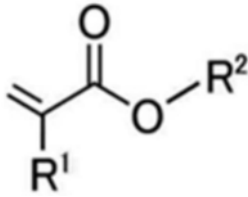
[0053] 作为(A)成分,优选为选自(甲基)丙烯酸硬酯酯、(甲基)丙烯酸异硬酯酯、(甲基)丙烯酸山萹酯、(甲基)丙烯酸2-癸基-1-十四烷基酯、(甲基)丙烯酸2-十二烷基-1-十六烷基酯、(甲基)丙烯酸2-十四烷基-1-十八烷基酯中的1种以上。作为(A)成分,优选下式1的

(甲基)丙烯酸酯。

[0054] [化学式1]

式 1

[0055]



[0056] 式中, R^1 是氢原子或甲基, 更优选氢原子。 R^2 为烷基, 其碳原子数优选为 18 ~ 32。这些(甲基)丙烯酸酯能够使用一种以上。

[0057] 作为 R^2 为碳原子数 18 ~ 32 的烷基的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯, 优选为(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸山萘酯、(甲基)丙烯酸 2-癸基-1-十四烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-十四烷基-1-十八烷基酯等具有直链状或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸酯。

[0058] 在优选的实施方式中, 本实施方式的临时固定用组合物所包含的非聚合性成分的量优选为 0 质量% 以上且小于 10 质量%, 或者可以是 0 质量% 以上且小于 5 质量%。更优选地, 本实施方式的临时固定用组合物可以除 (B) 成分外不含有非聚合性成分。

[0059] (2. (B) 成分)

[0060] 作为本实施方式的临时固定用组合物所包含的 (B) 成分的光自由基聚合引发剂是受到光照射而引发 (A) 成分的聚合的物质。光自由基聚合引发剂例如是指由于紫外线或可见光(例如波长 350 ~ 700nm, 优选为 365 ~ 500nm, 更优选为 385 ~ 450nm) 的照射而分子被切断, 分裂成 2 个以上的自由基的化合物。作为光自由基聚合引发剂的例子, 可举出: 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苯基)-丁烷-1-酮、1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮 2-0-苯甲酰基肟、和 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮 1-(0-乙酰基肟)。(B) 成分可以包含它们中的一种以上, 或也可以包含两种以上的组合。

[0061] 在本发明的优选的实施方式中, 临时固定用组合物所包含的 (B) 成分可以含有酰基氧化膦系化合物。作为优选的酰基氧化膦系化合物, 可举出: 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、和 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。作为光自由基聚合引发剂, 优选因高感度且具有光褪色性而深部固化性优异, 除此以外, 优选用来产生自由基的吸收波长区域扩大至相对较长的波长区域。上述优选的化合物的吸收波长区域为波长至多约 440nm 的范围, 与下述 UV 激光剥离工序中所使用的 UV 吸收剂的吸收波长区域的差较大。即, 利用 UV 吸收剂所获得的 UV 固化抑制的程度较小, 可以用波长更长的光来引发自由基聚合。因此, 即使在 UV 吸收剂的共存下, 也可获得以相对较快的速度且高效地引发自由基聚合从而固化的效果。

[0062] 在优选的实施方式中, 可根据吸光度来选定光自由基聚合引发剂。具体而言, 光自由基聚合引发剂可以从满足以下任意一种以上的条件的化合物的 1 种以上进行选择: 以 0.1 质量% 的浓度溶解在于 300 ~ 500nm 的波长区域内不具有极大吸收的溶剂(例如乙腈或甲苯

等)中时,365nm的波长下吸光度为0.5以上、在385nm的波长下吸光度为0.5以上、和在405nm的波长下吸光度为0.5以上。作为满足这样的条件的化合物,例如可举出:在以0.1质量%的浓度溶解在作为溶剂的乙腈中时,在365nm的波长下吸光度为0.5以上的1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮1-(0-乙酰基脞)、在365nm与385nm的波长下吸光度为0.5以上的1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮2-0-苯甲酰基脞、在365nm、385nm和405nm的波长下吸光度为0.5以上的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

[0063] 另外,就兼顾光自由基聚合引发剂所带来的固化性和UV激光剥离的观点而言,在400~500nm的范围具有吸收波长区域的双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛也可用作光自由基聚合引发剂。

[0064] 作为(B)光自由基聚合引发剂,就反应速度、固化后的耐热性、低脱气性、在与用于下述UV激光剥离的UV激光的波长和用于该UV激光剥离的UV吸收剂的吸收波长区域均不同的区域内具有吸收特性的方面而言,优选为选自酰基氧化膦系化合物、二茂钛系化合物、或 α -氨基烷基苯酮系化合物中的1种以上。另外,作为具有下述结构的临时固定用组合物中的用于临时固定用途而并非用于应对UV激光剥离工序的层的树脂组合物用光自由基聚合引发剂,除上述以外,还可选择脞酯系化合物,上述临时固定用途是指从加工对象基材与支承构件的接合起至加热工序为止防止破损。

[0065] 作为酰基氧化膦系化合物,可举出:双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等。其中,特别优选为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦。

[0066] 作为二茂钛系化合物,可举出:双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛。

[0067] 作为 α -氨基烷基苯酮系化合物,可举出:2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等。

[0068] 作为脞酯系化合物,可举出:1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮2-0-苯甲酰基脞、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮1-(0-乙酰基脞)等。其中,优选为1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮1-(0-乙酰基脞)。

[0069] 在本发明的优选的实施方式中,临时固定用组合物中的(B)成分是选自双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物以及1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮1-(0-乙酰基脞)中的1种以上。

[0070] 基于浓度速度以及固化后的耐热性、低脱气性的观点,相对于(A)成分的合计100质量份,(B)光自由基聚合引发剂的使用量优选为0.01~5质量份,更优选为0.01~3质量份,进一步优选为0.1~2质量份,更进一步优选为0.1~1质量份。如果(B)成分为0.01质量份以上,则可获得充分的固化性,如果为5质量份以下,则可获得低脱气性和耐热性不易受损的效果。

[0071] (3. (C)成分)

[0072] 作为本实施方式的临时固定用组合物所含有的(C)成分的具有聚合性官能团的紫外线吸收剂(UV吸收剂)是指这样的化合物:通过紫外线或者可见光的激光的照射从而分子被切断并分解·气化,由于该分解·气化在支承构件与临时固定剂的界面处产生,因此可

使得直到UV激光剥离工序前为止所维持的临时固定剂·支承构件之间的粘合力丧失。(C)成分是具有选自二苯甲酮骨架、三唑骨架、羟苯基三嗪骨架以及苯酚骨架(优选为受阻酚骨架)中的1种以上的化合物。具有这些骨架的目的是得到UV吸收波长区域与UV激光波长重合的程度,得到在同波长下的UV吸收特性、低脱气性、耐热性。(C)成分所具有的聚合性官能团优选是(甲基)丙烯酰基。

[0073] 作为(C)成分的示例,基于与树脂成分的相容性、UV吸收特性、低脱气性、耐热性的观点,特别优选为选自2-[2-羟基-5-[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]苯基]-2H-苯并三唑、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊苯基)乙基]-4,6-二叔戊苯基(甲基)丙烯酸酯、2-(2-(甲基)丙烯酰氧基,5-甲基)苯基-2H-苯并三唑、1,1-双-[2-(甲基)丙烯酰氧基,3-(2H-苯并三唑-2-基),5-叔辛基]甲烷、2,2'-二羟基-4,4'-二(甲基)丙烯酰氧基二苯甲酮中的1种以上。

[0074] 相对于(A)成分的合计100质量份,(C)成分的量优选为0.01~12质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.5~7质量份。如果为0.01质量份以上,则可得到充分的UV激光剥离速度,如果为12质量份以下,则可得到低脱气性和耐热性不易受到损害这一效果。

[0075] (4.临时固定用组合物)

[0076] 本发明的临时固定用组合物通过以下的步骤测定的脱气的量为0.75%以上。

[0077] 在预先测量了质量(A₀)的圆板玻璃上成型50mm×50mm×0.07mm的临时固定用组合物,在氮气环境下使用波长365nm的黑光灯按照照度100mW/cm²、照射时间50秒、累积光量5000mJ/cm²的条件使其固化,得到试验片。测量该试验片的质量(A₁)后,照射355nmUV激光(功率:6W,光斑直径:200μm,照射间距:200μm,扫描速度:8m/sec,频率:40Hz),并测定照射后的试验片的质量(A₂)。通过由这些步骤得到的质量以及下式,计算出脱气产生量。

[0078] 脱气产生量(%) = $((A_1 - A_2) / (A_1 - A_0)) \times 100$

[0079] 脱气的量越多,则脱气越大量地存在于支承构件与薄型晶片之间,因此将两者剥离所需要的剥离力减小,剥离性提高。基于该观点,通过上述步骤测定的脱气的量优选为1.00%以上,更优选为1.25%以上,进一步优选为1.50%以上。

[0080] 通过上述步骤测定的脱气的量的上限没有特别限定,基于制造的容易性和剥离性的提高的平衡,典型地为10.0%以下,更典型地为5.00%以下。

[0081] 只要能够使得脱气的量为0.75%以上,则临时固定用组合物的组成没有特别限定,例如,通过增加包含具有吸收激光的性能的官能团的化合物的添加量,或者采用一分子中所包含的具有吸收激光的性能的官能团数较多的化合物,能够增加脱气的量。

[0082] (5.临时固定用粘接剂)

[0083] 本发明的临时固定用组合物能够用作临时固定用粘接剂,特别是用作用于制造薄型晶片等的电子设备的临时固定用粘接剂。临时固定用粘接剂优选仅由本发明的临时固定用组合物组成。

[0084] (6.薄型晶片的制造方法)

[0085] 本发明在另一个实施方式中,还提供一种使用了本发明的临时固定用粘接剂的薄型晶片的制造方法。该方法包括:将临时固定用粘接剂涂布在支承构件;在涂布有上述临时固定用粘接剂的上述支承构件的表面上,将加工对象基材粘合在上述支承构件;对上述加工对象基材进行薄化加工;通过照射UV激光将上述支承构件以及上述加工对象基材剥离。

[0086] 薄型晶片的基材与光学透明的支承构件进行贴合的方法没有特别限定,典型地在光学透明的支承构件上涂布临时固定用粘接剂后,在涂布有该临时固定用粘接剂的表面上贴合基材。

[0087] 作为临时固定用粘接剂的涂布方法,能够使用旋涂、丝网印刷、各种涂布等涂布机等公知的涂布方法。本实施方式的临时固定用组合物的粘度,在23℃(大气压)下,基于涂布性和操作性的点,优选为500mPa·s以上,更优选为1000mPa·s以上。本实施方式的临时固定用组合物的粘度,在23℃(大气压)下,基于涂布性和操作性的点,优选为15000mPa·s以下,更优选为10000mPa·s以下,进一步优选为5000mPa·s以下。如果在500mPa·s以上,则涂布性、特别是旋涂的涂布性优良。如果在15000mPa·s以下,则操作性优良。粘度的测定能通过公知的粘度计进行。

[0088] 旋涂是指通过例如在支承构件上滴加液状组合物,使支承构件以规定的转速旋转,将组合物涂布在支承构件表面的方法。通过旋涂,可高效率地生产高质量的涂膜。

[0089] 在将加工对象基材与支承构件进行粘合时,优选在可见光或紫外线(波长或中心波长为365~405nm)以能量为1~20000mJ/cm²的方式进行照射。如果能量为1mJ/cm²以上,则得到充分的粘接性,如果为20000mJ/cm²以下,则生产性优异,不易产生来自光自由基聚合引发剂的分解产物,使得脱气的产生得到抑制。就生产性、粘接性、低脱气性、易剥离性的方面而言,优选为1000~10000mJ/cm²。

[0090] 加工对象基材和支承构件没有特别限制,但优选至少一个基材为透光的透明基材。作为透明基材,可举出:水晶、玻璃、石英、氟化钙、氟化镁等无机基材;塑料等有机基材等。其中,就具有泛用性且可得到明显效果的方面而言,优选为无机基材。无机基材中,优选为选自玻璃和石英中的1种以上。

[0091] 将加工对象基材与支承构件粘合后,对基材进行加工形成薄型晶片。作为加工的内容,典型地,有通过研削·研磨进行的薄化加工以及高温处理等。

[0092] 在形成薄型晶片后,通过从该粘合体的光学透明的基材侧以全面地扫面的方式照射UV激光,从而能够进行剥离。如上文所述,通过使用本发明的临时固定用组合物,可抑制支承体与薄型晶片的再次固接,因此即使在UV激光的照射与剥离之间存在某种程度的时间空余,也能够防止操作性降低。

[0093] 实施例

[0094] 以下,基于实施例和比较例对本发明进一步详细地进行说明,但本发明不限于此。

[0095] 除非另有说明,否则是在23℃、湿度50%进行实验。制备下述表中所示的组成(单位为质量份)的固化性树脂组合物(以下也有时称为液状组合物)并进行评价。作为各成分,选择以下的化合物。

[0096] (组成)

[0097] 作为(A)成分,使用如下成分。

[0098] APB-001(多官能丙烯酸酯聚合物,根上工业公司制“APB-001”,重均分子量7200)

[0099] A-BPEF-2:9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]苄二丙烯酸酯(新中村化学工业公司制造“NK Ester A-BPEF-2”)

[0100] HBPE-4:EO改性氢化双酚A二丙烯酸酯(第一工业制药公司制“HBPE-4”, $m+n=4$)

[0101] A—DOD—N:1,10—癸二醇二丙烯酸酯(新中村化学工业公司制“A—DOD—N”)

[0102] M—113:壬基酚EO改性丙烯酸酯(东亚合成公司制“Aronix M—113”, $n=4$)

[0103] ISTA:丙烯酸异硬脂酯(大阪有机化学工业公司制“ISTA”)

[0104] 作为(B)成分,使用了双(2,4,6—三甲基苯甲酰)苯基膦氧化物(BASF公司制“Irgacure 819”)。

[0105] (C)成分使用如下成分。

[0106] RUVA—93:2—[2—羟基—5—[2—(甲基丙烯酰氧基)乙基]苯基]—2H—苯并三唑(大冢化学公司制“RUVA—93”)

[0107] P—66:2,2′—二羟基—4,4′—二丙烯酰氧基二苯甲酮(大和化成公司制“DAINSORB P—66”)

[0108] (液状样品制作)

[0109] 如表1所示,对于各比较例以及实施例,将材料在60℃进行加温混合得到均匀的液状组合物。

[0110] (脱气的量的测定)

[0111] 在直径100mm、厚度0.7mm的圆板玻璃上使用铁氟龙(注册商标)胶带制备50mm×50mm×0.07mm的模板框,并让临时固定用组合物流入其中。在氮气环境使用波长365nm的黑光灯,在照度100mW/cm²、照射时间50秒、累积光量5000mJ/cm²的条件下进行固化。对固化后的试验片的涂布有临时固定用组合物的表面,全面照射355nmUV激光(功率:6W,光斑直径:200μm,照射间距:200μm,扫描速度:8m/sec,频率:40Hz)。将所使用的圆板玻璃的质量记做A₀,将激光照射前的试验片的质量记做A₁,将激光照射后的试验片的质量记做A₂,根据下式计算出脱气产生量。

[0112] 脱气产生量(%) = $((A_1 - A_2) / (A_1 - A_0)) \times 100$

[0113] (接合样品制作)

[0114] 在所制作的液状组合物上,粘贴4英寸的硅晶片(直径10cm×厚度0.47mm)和4英寸的玻璃支承构件(直径10cm×厚度0.7mm)。在贴合时,将组合物的厚度调节为50μm。在贴合后,使用波长365nm的黑光灯,按照照度100mW/cm²、照射时间50秒、累积光量5000mJ/cm²的条件使其固化,并放置到加热为180℃的热板的上,进行30分钟的加热处理,制作激光剥离性评价用试验片。液状组合物在贴合面的整个面上进行涂布。

[0115] (激光剥离性的评价)

[0116] 以从得到的4英寸试验体的玻璃支承构件一侧对该试验体整个面进行扫描的方式,在将该试验体固定在其中心的直径110mm的正圆的面积中,照射波长355nm的UV激光。将刀刃抵接在激光照射后的试验片的圆周部,除去从圆周部突出的部分。对于该试验片,在将硅晶片朝下,放置在多孔卡盘类型的吸附台上并进行固定的状态下,从上方在试验片的玻璃面上贴附3个直径30mm的吸盘,在该吸盘上设置载荷测定模块,通过朝上方垂直地拉起的方法测定玻璃剥离所需要的载荷。作为对剥离性进行评价的参数,对达到载荷10N前就能够实现玻璃剥离所需的激光功率(W)进行测定,并在表1中示出。该数值越小,则意味着越容易剥离。

[0117] 另外,使用浸渍有丙酮的抹布将通过上述方法剥离后的玻璃支承构件的曾经接合的表面擦拭干净。进而,用浸渍有异丙醇的抹布擦拭干净。使用金属显微镜放大10倍观察该

玻璃,确认在玻璃面内是否有激光痕、裂纹或残胶(临时固定剂的残留)等。在没有激光痕、裂纹、残胶等的情况下评价为“O”,在并非如此的情况下评价为“×”。结果在表1中示出。

[0118] 另外,对于通过上述方法剥离了玻璃后的硅晶片和液状组合物的接合体,在临时固定剂面的整个面上粘贴剥离用胶带(电化公司制造Elegrip P胶带)。之后立即将剥离胶带以180°的角度剥离,除去液状组合物。对于除去液状组合物的硅晶片,使用金属显微镜放大10倍进行观察,确认在硅晶片面内是否有残胶。将没有残胶的情况评价为“O”,将并非如此的情况评价为“×”。结果在表1中示出。

[0119] [表1]

[0120]

		实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	实施例3	实施例4
(A)	APB-001	15	20	15	15	15	15
	A-BPEF-2	10	5	10	10	10	10
	HBPE-4	25	25	25	25	25	25
	A-DOD-N	10	10	10	10	10	10
	M-113	10	10	10	10	10	10
	ISTA	30	30	30	30	30	30
(B)	Irgacure 819	1	0.5	1	1	1	1
(C)	RUVA-93	3.5	3	3.5		1	3.5
	P-86	8	4		8	8	1
评价结果	脱气量 (%)	2.78	1.02	0.45	0.71	0.81	0.91
	激光剥离所需的功率(W)	5.5	7.0	8.5	8.5	7	7.5
	激光剥离后的玻璃面	○	○	×	×	○	○
	激光剥离后的晶片面	○	○	○	○	○	○

[0121] 根据表1的结果可知,本发明的临时固定用组合物的剥离所需要的激光功率低,剥离性高。由此,能够在抑制发热的状态下剥离。

[0122] 另一方面,可知脱气的量较少的比较例1以及2,剥离所需要的激光功率高,剥离性差。