



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I872445 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：112103342

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 31 日

(51) Int. Cl. : C09J7/30 (2018.01)

C09J7/25 (2018.01)

C09J133/08 (2006.01)

H01L21/52 (2006.01)

(30) 優先權：2022/03/24 日本

2022-048913

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

(74) 代理人：廖鈺達

(56) 參考文獻：

TW 202200724A

CN 1732193A

審查人員：杜玟玟

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 26 頁

(54) 名稱

暫時固定用組合物、暫時固定用黏合劑以及薄型晶圓的製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種即便在低功率的雷射照射下剝離性也優良的暫時固定用組合物。暫時固定用組合物的特徵在於，含有：(A) 包含(甲基)丙烯酸酯的聚合性成分，(B) 光自由基聚合引發劑，(C) 具有聚合性官能基的紫外線吸收劑，並且，釋放氣體的量為 0.75% 以上。



I872445

【發明摘要】

【中文發明名稱】 暫時固定用組合物、暫時固定用黏合劑以及薄型晶圓的製造方法

【中文】

本發明提供一種即便在低功率的雷射照射下剝離性也優良的暫時固定用組合物。暫時固定用組合物的特徵在於，含有：（A）包含（甲基）丙烯酸酯的聚合性成分，（B）光自由基聚合引發劑，（C）具有聚合性官能基的紫外線吸收劑，並且，釋放氣體的量為0.75%以上。

【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、暫時固定用黏合劑以及薄型晶圓的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明，涉及一種暫時固定用組合物、暫時固定用黏合劑以及薄型晶圓的製造方法。

【先前技術】

【0002】 在電子設備的製造中，經常使用以有機矽為代表的無機系的材料用作基板，對其表面施加形成絕緣膜、形成電路、通過磨削進行薄化等的加工而得到的厚度為數百 μm 左右的晶圓型的基板是經常使用的。但是由於基板大多是脆性且容易破裂的材質，特別是通過磨削進行薄化時，必須採取破損防止措施。該措施，以往採用在磨削對象面的相反一側的表面（也稱作背面）上，黏貼在加工步驟結束後能夠剝離的、暫時固定用保護膠帶的方法。該膠帶，使用有機樹脂薄膜作為基材，其具有柔軟性，但另一方面，強度和耐熱性不充分，不適合在高溫的步驟中使用。

【0003】 因此，提出了一種系統，其將電子設備用基板通過黏合劑等接合於有機矽、玻璃等的支撐部件，從而得到對背面磨削、背面電極形成的步驟的條件的充分的耐久性。此時重要的是，將基板接合於支撐部件時的黏合劑層。需要能夠無縫隙地將基板接合於支撐部件，以具有可耐受之後的步驟的充分的耐久性，還需要在最後能夠將薄化後的晶圓簡單方便地從支撐部件上剝離，即能夠進行暫時固定。

【0004】 在這樣的晶圓的加工中，主要進行：旋轉塗布步驟、真空接合和光固化步驟、通過磨削・研磨進行的薄化加工步驟、高溫處理步驟、雷射剝離步驟、暫時固定劑的除去步驟。

【0005】 在旋轉塗布步驟中，爲了能夠在晶圓上均勻地形成暫時固定劑的膜，需要暫時固定劑具有合適的黏度以及是牛頓流體（或者，具有剪切黏度不依賴剪切速度的性質）。

【0006】 在真空接合/UV固化步驟中，對於暫時固定劑，需要其在玻璃等支撐部件上能夠通過短時間地進行紫外線（UV）等光照射而固化，以及釋放氣體的產生較少（低釋放氣體性）。

【0007】 在通過磨削・研磨進行薄化加工步驟中，爲了避免磨削機的載荷局部地施加於基板導致的破損，對於暫時固定劑，需要其沿面內方向分散載荷並且防止基板的局部下沉以確保平面性並且有適當的硬度。進而，還需要與支撐部件的黏合力，爲了保護邊緣的適當高度的彈性率，以及耐藥劑性。

【0008】 在高溫處理步驟中，需要暫時固定劑具有能夠耐受在真空中長時間地進行高溫處理（例如在300°C以上進行一小時以上）的耐熱性。

【0009】 在雷射剝離步驟中，需要暫時固定劑能夠通過UV雷射等雷射高速地剝離。

【0010】 在除去步驟中，除了能夠簡單地將基板自支撐部件剝離的易剝離性之外，還需要凝集特性、易洗淨性以便在剝離後基板上不殘留黏合劑的殘渣。

【0011】 鑒於這樣的背景，例如在專利文獻1中，公開了一種暫時固定用組合物，其包含：（A-1）側鏈爲碳數18以上的烷基、均聚物的

T_g為-100°C~60°C的單官能(甲基)丙烯酸酯、(A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯、(B)聚異丁烯單聚合體和/或聚異丁烯共聚合體以及(C)光自由基聚合引發劑，並且聲稱其耐熱性、低釋放氣體性、剝離性優良。

【0012】 現有技術文獻

【0013】 專利文獻

【0014】 專利文獻1：國際公開第2021/235406號

【發明內容】

【0015】 發明要解決的技術問題

【0016】 對在晶圓上固化後的暫時固定劑(即，黏合劑層)進行剝離時，隔著玻璃等透明的支撐部件掃描照射雷射，使照射位置的黏合劑層分解，從而形成孔(被支撐部件覆蓋的狀態下的凹部)。在孔內氣化的氣體因高溫而膨脹，因此支撐部件被向上抵押，變得容易剝離。

【0017】 然而，由於照射雷射因此放射能量會被吸收，所以照射位置會發熱而且溫度會上升。因此，雖然雷射照射的功率越高，則越容易分解固化後的暫時固定劑，但是與暫時固定劑鄰接的基板的溫度也會上升，因此基於保證基板的品質的觀點，是不優選的。

【0018】 本發明鑒於上述問題點而完成，在一實施方式中，目的在於提供一種在低功率的雷射照射下剝離性也優良的暫時固定用組合物。另外，本發明在另一實施方式中，目的在於提供一種包含這樣的暫時固定用組合物的暫時固定用黏合劑、以及使用該暫時固定用黏合劑的薄型晶圓的製造方法。

【0019】 解決技術問題的方法

【0020】 本發明人經過深入研究結果發現，通過與現有技術不同的思想創作，能夠解決上述技術問題。具體地，雖然如上文所述，作為暫時固定用組合物需要有低釋放氣體性，但是基於提高剝離性的觀點，反而增加釋放氣體的產生量更優選。這是由於，通過釋放氣體存在於支撐部件與薄型晶圓之間，剝離所需要的力會變少。本發明基於上述知識而完成，如以下所例示。

【0021】 [1]

【0022】 一種暫時固定用組合物，其特徵在於，含有以下的 (A) ~ (C) ，

【0023】 (A) 包含 (甲基) 丙烯酸酯的聚合性成分，

【0024】 (B) 光自由基聚合引發劑，

【0025】 (C) 具有聚合性官能基的紫外線吸收劑，並且

【0026】 通過以下的順序測定的釋放氣體的量在0.75%以上：

【0027】 在預先測定了質量 (A_0) 的圓板玻璃之上成型 50mm×50mm×0.07mm 的暫時固定用組合物，在氮氣氣氛下使用波長 365nm 的黑光燈，按照照度 100mW/cm²、照射時間 50 秒、累積光量 5000mJ/cm² 的條件使其固化，得到試驗片。在對該試驗片的質量 (A_1) 進行測定後，照射 355nm UV 雷射 (功率：6W，光斑直徑：200μm，照射間距：200μm，掃描速度：8m/sec，頻率：40Hz)，並測定照射後的試驗片的質量 (A_2)。通過由這些步驟得到的質量以及下式，計算出釋放氣體產生量。

【0028】 釋放氣體產生量 (%) = (($A_1 - A_2$) / ($A_1 - A_0$)) × 100。

【0029】 [2]

【0030】 如〔1〕所述的暫時固定用組合物，其中，所述（A）成分，是不具有二苯甲酮骨架、三唑骨架、羥苯基三嗪骨架以及苯酚骨架中的任一者，而具有（甲基）丙烯醯基的聚合性成分。

【0031】 〔3〕

【0032】 如〔1〕或〔2〕所述的暫時固定用組合物，其中，所述（B）成分，是從雙（2，4，6-三甲基苯甲醯）苯基膦氧化物以及1-〔9-乙基-6-（2-甲基苯甲醯）-9H-噁唑-3-基〕乙酮1-（O-乙醯基肟）中選擇的1種以上。

【0033】 〔4〕

【0034】 如〔1〕～〔3〕中任一項所述的暫時固定用組合物，其中，所述（C）成分，具有從二苯甲酮骨架、三唑骨架、羥苯基三嗪骨架以及苯酚骨架所構成的群組中選擇的1種以上，並且具有聚合性官能基。

【0035】 〔5〕

【0036】 如〔1〕～〔4〕中任一項所述的暫時固定用組合物，其中，與所述（A）成分的合計100質量份相比，含有0.01～5質量份的所述（B）成分，含有0.01～12質量份的所述（C）成分。

【0037】 〔6〕

【0038】 一種暫時固定用黏合劑，含有從〔1〕～〔5〕中任一項所述的暫時固定用組合物。

【0039】 〔7〕

【0040】 一種薄型晶圓的製造方法，使用了如〔6〕所述的暫時固定用黏合劑。

【0041】 發明的效果

【0042】 根據本發明的一實施方式，能夠提供一種即便在低功率的雷射照射下其剝離性也優良的暫時固定用組合物。另外，本發明在另一實施方式中，能夠提供一種含有這樣的暫時固定用組合物的暫時固定用黏合劑、以及使用該暫時固定用黏合劑的薄型晶圓的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0043】 無

【實施方式】

【0044】 具體實施方式

【0045】 接著，對本發明的實施方式進行詳細說明。本發明不限於以下的實施方式，應當理解的是，在不脫離本發明的趣旨的範圍內，基於本領域技術人員的通常的知識，能夠加以適當的設計的變更、改良等。

【0046】 在本說明書中，只要沒有特別否定，則數值範圍包括其上限值以及下限值。本說明書中（甲基）丙烯酸酯是指，1分子中具有1個以上的（甲基）丙烯醯基的化合物。單官能（甲基）丙烯酸酯是指，1分子中具有1個（甲基）丙烯醯基的化合物。多官能（甲基）丙烯酸酯是指，1分子中具有2個以上的（甲基）丙烯醯基的化合物。 n 官能（甲基）丙烯酸酯是指，1分子中具有 n 個（甲基）丙烯醯基的化合物。作為多官能（甲基）丙烯酸酯中的聚合性官能基，可以僅僅含有丙烯醯基，也可以僅僅含有甲基丙烯醯基，還可以具有丙烯醯基和甲基丙烯醯基雙方。

【0047】 （1.（A）成分）

【0048】 作為本實施方式的暫時固定用組合物所包含的（A）成分的聚合性成分，起著形成（甲基）丙烯酸聚合骨架的作用。另外，本實

施方式的暫時固定用組合物中，可以含有非聚合性成分，與該非聚合性成分和（A）成分的合計為100質量份相比，非聚合性成分的量優選小於15質量份。需要說明的是，在本說明書中，“非聚合性成分”的定義是，除了（B）成分以外的成分，即在該技術領域中沒有被用作光自由基聚合引發劑的成分。

【0049】 作為本實施方式的暫時固定用組合物所包含的（A）成分的聚合性成分，含有（甲基）丙烯酸酯基，起著形成（甲基）丙烯酸聚合骨架的作用。作為聚合性成分，優選聚合性有機化合物成分。（A）成分優選含有具有2個以上的（甲基）丙烯酸酯基的化合物。（A）成分，可以是單官能（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，或者可以是它們的混合物。另外優選地，（A）成分，可以含有：多官能（甲基）丙烯酸酯與單官能（甲基）丙烯酸酯的組合（更優選為2官能（甲基）丙烯酸酯與單官能（甲基）丙烯酸酯的組合），多官能（甲基）丙烯酸酯與聚合性聚合物的組合（更優選為2官能（甲基）丙烯酸酯與聚合性聚合物的組合），或者，多官能（甲基）丙烯酸酯與單官能（甲基）丙烯酸酯與聚合性聚合物的組合（更優選為2官能（甲基）丙烯酸酯與單官能（甲基）丙烯酸酯與聚合性聚合物的組合）。（A）成分，不含有二苯甲酮骨架、三唑骨架、羥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，優選分子內不含有氮原子。

【0050】 作為（A）成分可含有的多官能（甲基）丙烯酸酯，基於提供剛性的結構的觀點，可以列舉芳香族2官能（甲基）丙烯酸酯、或脂環式2官能（甲基）丙烯酸酯，或者它們的混合物。（A）成分，可以含有無環式多官能（甲基）丙烯酸酯。多官能（甲基）丙烯酸酯，可以是

單體也可以是聚合物，也可以是它們的混合物。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）丙烯酸酯單體的分子量優選為900以下，更優選為700以下，還更優選為500以下，進一步優選為400以下。

【0051】 作為芳香族2官能（甲基）丙烯酸酯的示例，能夠列舉：9，9-雙〔4-（2-羥基C₁~C₂₀烷氧基）苯基〕芴二（甲基）丙烯酸酯、C₁~C₂₀烷氧基化雙酚A二（甲基）丙烯酸酯、芞基二（甲基）丙烯酸酯、1，3-雙（2-（甲基）丙烯醯氧基C₁~C₂₀烷基）苯、2，2-雙（4-（甲基）丙烯氧基二乙氧基苯基）丙烷、或者它們的結構異構體等。優選地，縮聚環骨架，例如可以含有具有芴、茛(indene)、茛(indesen)、蔥、萸、三亞苯的骨架的二（甲基）丙烯酸酯。

【0052】 作為脂環式2官能（甲基）丙烯酸酯的示例，可列舉C₁~C₂₀烷氧基化氫化雙酚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、二環C₅~C₂₀二（甲基）丙烯酸酯，或者它們的結構異構體等。

【0053】 作為無環式2官能（甲基）丙烯酸酯的示例，可列舉：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、己內酯改性羥基新戊酸新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯等。

【0054】 另外，（A）成分可以含有3官能以上的多官能（甲基）丙烯酸酯。作為3官能（甲基）丙烯酸酯，能列舉：異氰尿酸環氧乙烷改性

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，三〔（甲基）丙烯醯氧基乙基〕異氰脲酸酯等。

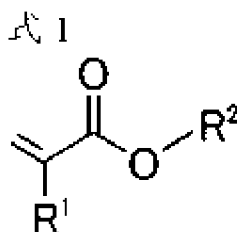
【0055】 作為4官能以上的（甲基）丙烯酸酯，能夠列舉：二三羥甲基丙烷四（甲基）丙烯酸酯、二羥甲基丙烷四（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯等。

【0056】 另外，作為（A）成分可以含有的單官能（甲基）丙烯酸酯，優選為分子量為550以下的單官能（甲基）丙烯酸酯，更優選具有烷基的單官能烷基（甲基）丙烯酸酯。

【0057】 作為該烷基，優選為從直鏈狀烷基、支鏈狀烷基以及脂環式烷基中選擇的一種以上，更優選為從直鏈狀烷基以及支鏈狀烷基中選擇的一種以上。基於提高與其他成分的相溶性的觀點，（A）成分優選具有長鏈和支鏈狀或者環狀的烷基，優選具有例如碳數18~40、更優選碳數18~32的、例如異硬脂基（異十八烷基）、異二十四烷基（2-癸基-1-十四烷基等）、異三十二烷基（2-十四烷基-1-十八烷基等）等的支鏈狀烷基，或者環烷基。通過使用這樣的長鏈・高分子量並且脂肪族烴的特性較強的成分（更優選提高整個系的脂肪族烴的性質），能夠提高暫時固定用組合物所需要的低揮發性、耐藥劑性以及耐熱性。

【0058】 作為（A）成分，優選從硬脂基（甲基）丙烯酸酯、異硬脂基（甲基）丙烯酸酯、二十二烷基（甲基）丙烯酸酯、2-癸基-1-十四烷基（甲基）丙烯酸酯、2-十二烷基-1-十六烷基（甲基）丙烯酸酯、2-十四烷基-1-十八烷基（甲基）丙烯酸酯所構成的群組中選出的一種以上。作為（A）成分，優選下式1的（甲基）丙烯酸酯。

【0059】



【0060】 式中， R^1 是氫原子或甲基，更優選氫原子。 R^2 是烷基，其碳數優選為18～32。這些（甲基）丙烯酸酯能夠使用一種以上。

【0061】 作為 R^2 為碳數18～32的烷基的單官能烷基（甲基）丙烯酸酯，優選：硬脂基（甲基）丙烯酸酯、異硬脂基（甲基）丙烯酸酯、十九烷基（甲基）丙烯酸酯，二十烷基（甲基）丙烯酸酯，二十二烷基（甲基）丙烯酸酯，2-癸基-1-十四烷基（甲基）丙烯酸酯，2-十四烷基-1-十八烷基（甲基）丙烯酸酯等之類的具有直鏈狀或支鏈狀的烷基的（甲基）丙烯酸酯。

【0062】 在優選的實施方式中，本實施方式的暫時固定用組合物所包含的非聚合性成分的量優選為0質量%以上且小於10質量%，或者可以是0質量%以上且小於5質量%。更優選地，本實施方式的暫時固定用組合物可以是除了（B）成分之外，不含有非聚合性成分。

【0063】 （2.（B）成分）

【0064】 作為本實施方式的暫時固定用組合物所包含的（B）成分的光自由基聚合引發劑，是受到光照射而引發（A）成分的聚合的物質。光自由基聚合引發劑，例如是指，由於紫外線或可見光線（例如波長350～700nm，優選為365～500nm，更優選為385～450nm）的照射因而分子被切斷，分裂成2個以上的自由基的化合物。作為光自由基聚合引發劑的示例，可列舉：雙（2，4，6-三甲基苯甲醯）苯基膦氧化物、2，4，6-三甲基苯甲醯二苯基膦氧化物、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-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基-4-基苯基)-丁烷-1-酮、1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮2-O-苯甲醯肟以及1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯)-9H-嘓啶-3-基]乙酮1-(O-乙醯基肟)。(B)成分,可以含有它們的1種以上或兩種以上的組合。

【0065】 在本發明的優選的實施方式中,暫時固定用組合物所包含的(B)成分,可以含有醯基磷氧化物系化合物。作為優選的醯基磷氧化物系化合物,可列舉:雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)苯基磷氧化物以及2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基磷氧化物。作為光自由基聚合引發劑,除了具有高敏感度、具有光褪色性因此深部固化性優良之外,優選地用於使得自由基產生的吸收波長區域擴寬到比較長波長的區域。在上述優選的化合物中,吸收波長區域是到波長約440nm為止的範圍,與在下文所述的UV雷射剝離步驟中使用的UV吸收劑的吸收波長區域的差別較大。也就是說,UV吸收劑導致的UV固化阻礙的程度小,能夠以更長的波長的光引發自由基聚合。因此,即使與UV吸收劑共同存在,也能夠以比較高的速度高效率地引發自由基聚合,得到能夠進行固化的效果。

【0066】 在優選的實施方式中,能夠基於吸光度選擇光自由基聚合引發劑。具體地,能夠從當以0.1質量%的濃度溶解於在300~500nm的波長區域不具有極大的吸收的溶劑(例如,乙腈、甲苯等)時,滿足在365nm的波長下的吸光度為0.5以上、在385nm的波長下的吸光度為0.5以上以及在405nm的波長下的吸光度為0.5以上中的任意一個以上的條件的1種以上化合物之中,選擇光自由基聚合引發劑。作為滿足這樣的條件的化合物,例如可列舉:以0.1質量%的濃度溶解於作為溶劑的乙腈時,

在365nm的波長下的吸光度為0.5以上的1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯)-9H-嘓啶-3-基]乙酮 1-(O-乙醯基肟)，在365nm和385nm的波長下的吸光度為0.5以上的1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮 2-O-苯甲醯肟，在365nm和385nm和405nm的波長下的吸光度為0.5以上的雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)苯基磷氧化物以及2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基磷氧化物。

【0067】 另外，基於兼具光自由基聚合引發劑的固化性和UV雷射剝離的觀點，在400~500nm的範圍中具有吸收波長區域的雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-1-苯基)鈦，也能夠作為光自由基聚合引發劑使用。

【0068】 作為(B)光自由基聚合引發劑，基於反應速度、固化後的耐熱性、低釋放氣體性、以及與如下文所述的UV雷射剝離所使用的UV雷射的波長和在該UV雷射剝離所使用的UV吸收劑的吸收波長的區域均不同的區域中具有吸收特性的觀點，優選從醯基磷氧化物系化合物、茂鈦系化合物或 α -氨基烷基苯酮系化合物中選擇的1種以上。另外，作為具有下文所述的結構的暫時固定用組合物之內的、並非用於與UV雷射剝離步驟對應的層，而是用於暫時固定用途的樹脂組合物用光自由基聚合引發劑，除了上述之外，還能夠選擇肟酯系化合物，其中該暫時用途是指從加工對象基材與支撐部件的接合開始到加熱步驟為止防止破損。

【0069】 作為醯基磷氧化物系化合物，可列舉雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)苯基磷氧化物、2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基磷氧化物等。其中，特別優選雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)苯基磷氧化物。

【0070】 作為茂鈦系化合物，可列舉雙(η⁵-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦。

【0071】 作為α-氨基烷基苯酮系化合物，可列舉：2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基-4-基苯基)-丁烷-1-酮等。

【0072】 作為脲酯系化合物，可列舉：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)-9H-嘓啞-3-基]乙酮1-(O-乙醯基脲)等。其中，優選1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯)-9H-嘓啞-3-基]乙酮1-(O-乙醯基脲)。

【0073】 在本發明的優選的實施方式中，暫時固定用組合物中的(B)成分，是從雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)苯基膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基膦氧化物以及1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯)-9H-嘓啞-3-基]乙酮1-(O-乙醯基脲)中選擇的1種以上。

【0074】 (B)光自由基聚合引發劑的使用量，基於濃度速度以及固化後的耐熱性、低釋放氣體性的觀點，與(A)成分的合計100質量份相比，優選為0.01~5質量份，更優選為0.01~3質量份，還更優選為0.1~2質量份，進一步優選為0.1~1質量份。當(B)成分為0.01質量份以上時，可得到充分的固化性，當在5質量份以下時，可得到低釋放氣體性以及耐熱性難以受損的效果。

【0075】 (3.(C)成分)

【0076】 作為本實施方式的暫時固定用組合物所含有的(C)成分之具有聚合性官能基的紫外線吸收劑(UV吸收劑)是指這樣的化合物：

通過紫外線或者可見光線的雷射的照射從而分子被切斷並分解・氣化，由於該分解・氣化在支撐部件與暫時固定劑的界面處產生，因此可使得直到UV雷射剝離步驟之前為止所維持的暫時固定劑・支撐部件之間的黏合力喪失。(C)成分，是具有從二苯甲酮骨架、三唑骨架、羥苯基三嗪骨架以及苯酚骨架(優選為受阻酚骨架)所構成的群中選擇的1種以上的化合物。具有這些骨架的目的是，得到UV吸收波長區域與UV雷射波長重合的程度，得到在同波長下的UV吸收特性、低釋放氣體性、耐熱性。(C)成分所具有的聚合性官能基，優選是(甲基)丙烯醯基。

【0077】 作為(C)成分的示例，由2-[2-羥基-5-[2-((甲基)丙烯醯氧基)乙基]苯基]-2H-苯並三唑、2-[1-(2-羥基-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)丙烯醯氧基,5-甲基)苯基-2H-苯並三唑、1,1-雙-[2-(甲基)丙烯醯氧基,3-(2H-苯並三唑-2-基),5-叔辛基]甲烷、2,2'-二羥基-4,4'-二(甲基)丙烯醯氧基二苯甲酮所構成的群組中的1種以上，基於與樹脂成分的相溶性、UV吸收特性、低釋放氣體性、耐熱性的觀點，是特別優選的。

【0078】 (C)成分的量，與(A)成分的合計100質量份相比，優選為0.01~12質量份，更優選為0.1~10質量份，還更優選為0.5~7質量份。當在0.01質量份以上時，可得到充分的UV雷射剝離速度，當在12質量份以下時，可得到低釋放氣體性以及耐熱性難以受損的效果。

【0079】 (4・暫時固定用組合物)

【0080】 本發明的暫時固定用組合物，通過以下的步驟測定的釋放氣體的量為0.75%以上。

【0081】 在預先測定了質量（ A_0 ）的圓板玻璃之上成型50mm×50mm×0.07mm的暫時固定用組合物，在氮氣氣氛下使用波長365nm的黑光燈按照照度100mW/cm²、照射時間50秒、累積光量5000mJ/cm²的條件使其固化，得到試驗片。對該試驗片的質量（ A_1 ）進行測定之後，照射355nmUV雷射（功率：6W，光斑直徑：200μm，照射間距：200μm，掃描速度：8m/sec，頻率：40Hz），並測定照射後的試驗片的質量（ A_2 ）。通過由這些步驟得到的質量以及下式，計算出釋放氣體產生量。

【0082】 釋放氣體產生量（%）= $\left(\frac{A_1 - A_2}{A_1 - A_0} \right) \times 100$

【0083】 釋放氣體的量越多，則釋放氣體越大量地存在於支撐部件與薄型晶圓之間，因此將兩者剝離所需要的剝離力減小，剝離性提高。基於該觀點，通過上述步驟測定的釋放氣體的量，優選為1.00%以上，更優選為1.25%以上，還更優選為1.50%以上。

【0084】 通過上述步驟測定的釋放氣體的量的上限沒有特別限定，基於製造的容易性和剝離性的提高的平衡，典型地為10.0%以下，更典型地為5.00%以下。

【0085】 只要能夠使得釋放氣體的量為0.75%以上，則暫時固定用組合物的組成沒有特別限定，例如，通過增加包含具有吸收雷射的性能的官能基的化合物的添加量，或者採用一分子中所包含的具有吸收雷射的性能的官能基數較多的化合物，能夠增加釋放氣體的量。

【0086】 （5·暫時固定用黏合劑）

【0087】 本發明的暫時固定用組合物，能夠用作暫時固定用黏合劑，特別是用作用於製造薄型晶圓等的電子設備的暫時固定用黏合劑。暫時固定用黏合劑，優選地僅僅由本發明的暫時固定用組合物組成。

【0088】 (6·薄型晶圓的製造方法)

【0089】 本發明在另一實施方式中，還提供一種使用了本發明的暫時固定用黏合劑的薄型晶圓的製造方法。該方法，包括：將暫時固定用黏合劑塗布在支撐基材；在塗布有所述暫時固定用黏合劑的所述支撐基材的表面上，將加工對象基材黏合於所述支撐基材；對所述加工對象基材進行薄化加工；通過照射UV雷射將所述支撐基材以及所述加工對象基材剝離。

【0090】 薄型晶圓的基材，與光學透明的支撐部件進行貼合的方法沒有特別限定，典型地在光學透明的支撐部件上塗布暫時固定用黏合劑之後，在塗布有該暫時固定用黏合劑的表面上，貼合基材。

【0091】 作為暫時固定用黏合劑的塗布方法，能夠使用旋轉塗布、絲網印刷、各種塗布等塗布機等公知的塗布方法。本實施方式的暫時固定用組合物的黏度，在23°C（大氣壓下）下，基於塗布性和操作性的點，優選為500mPa·s以上，更優選為1000mPa·s以上。本實施方式的暫時固定用組合物的黏度，在23°C（大氣壓下）下，基於塗布性和操作性的點，優選為15000mPa·s以下，更優選為10000mPa·s以下，還更優選為5000mPa·s以下。如果在500mPa·s以上，則塗布性、特別是旋轉塗布的塗布性優良。如果在15000mPa·s以下，則操作性優良。黏度的測定，能過通過公知的黏度計進行。

【0092】 旋轉塗布是指，例如，通過使液狀組合物滴落到支撐部件，並以規定的轉數旋轉支撐部件，從而將組合物塗布於支撐部件表面的方法。通過旋轉塗布，能夠以高效率生產高品質的塗膜。

【0093】 在將加工對象基材與支撐部件進行黏合時，在可見光線或紫外線（波長或中心波長為365～405nm）中優選以能量為1～

20000mJ/cm²的方式進行照射。如果能量在1mJ/cm²以上，則可得到充分的黏合性，如果在20000 mJ/cm²以下，則生產性優良，來自光自由基聚合引發劑的分解生成物難以產生，可抑制釋放氣體的產生。基於生產性、黏合性、低釋放氣體性、易剝離性的點，優選為1000~10000mJ/cm²。

【0094】 加工對象基材和支撐部件，沒有特別限制，優選至少一種基材是可透過光的透明基材。作為透明基材，可列舉水晶、玻璃、石英、氟化鈣、氟化鎂等無機基材，塑料等有機基材等。其中，基於具有通用性，得到較大的效果的點，優選無機基材。無機基材之中，優選從玻璃、以及石英中選擇的1種以上。

【0095】 將加工對象基材與支撐部件黏合之後，對基材進行加工形成薄型晶圓。作為加工的內容，典型地，有通過磨削・研磨進行的薄化加工，以及高溫處理等。

【0096】 在形成薄型晶圓之後，通過從該黏合體的光學透明的基材側以全面地掃面的方式照射UV雷射，能夠進行剝離。如上文所述，通過使用本發明的暫時固定用組合物，可抑制支撐體與薄型晶圓的再次固接，因此即使在UV雷射的照射與剝離之間存在某種程度的時間空餘，也能夠防止操作性降低。

【0097】 〔實施例〕

【0098】 以下，基於實施例以及比較例對本發明進一步進行詳細的說明，但本發明不限於此。

【0099】 只要沒有特別說明，則在23℃、濕度50%下進行實驗。調製如下表所示的組成（單位是質量份）的固化性樹脂組合物（以下，有時也稱作液狀樹脂組合物），並進行評價。作為各成分，選擇以下的化合物。

【0100】 (組成)

【0101】 作為 (A) 成分，使用以下成分。

【0102】 APB-001 (多官能丙烯酸酯聚合物，根上工業公司製造的“APB-001”，重量平均分子量72,000)

【0103】 A-BPEF-2:9,9-雙〔4-(2-羥基乙氧基)苯基〕
芴二丙烯酸酯 (新中村化學工業公司製造「NK Ester A-BPEF-2」)

【0104】 HBPE-4:EO改性水添雙酚A二丙烯酸酯 (第一工業製藥公司製造的“HBPE-4”， $m+n \doteq 4$)

【0105】 A-DOD-N:1,10-癸烷二醇二丙烯酸酯 (新中村化學工業株式會公司製造的“A-DOD-N”)

【0106】 M-113:壬基酚EO改性丙烯酸酯 (東亞合成公司製造的“Aronix M-113”， $n \doteq 4$)

【0107】 ISTA:異硬脂基丙烯酸酯 (大阪有機化學工業公司製造的“ISTA”)

【0108】 作為 (B) 成分，使用了雙 (2,4,6-三甲基苯甲醯) 苯基膦氧化物 (BASF公司製造的“Irgacure 819”)。

【0109】 作為 (C) 成分，使用以下成分。

【0110】 RUVA-93:2-〔2-羥基-5-〔2-(甲基丙烯醯氧基)乙基〕苯基〕-2H-苯並三唑 (大冢化學公司製造的“RUVA-93”)

【0111】 P-66:2,2'-二羥基-4,4'-二丙烯醯氧基二苯甲酮 (大和化成公司製造的“DAINSORB P-66”)

【0112】 (液狀樣品製作)

【0113】 如表1所示，對於各比較例以及實施例，將材料在60°C下進行加溫混合得到均勻的液狀組合物。

【0114】 (釋放氣體的量的測定)

【0115】 在直徑100mm、厚度0.7mm的圓板玻璃上使用鐵氟龍(註冊商標)膠帶配置50mm×50mm×0.07mm的模板框，並讓暫時固定用組合物流入其中。在氬氣氣氛使用波長365nm的黑光燈，在照度100 mW/cm²、照射時間50秒、累積光量5000mJ/cm²的條件下進行固化。對固化後的試驗片的塗布有暫時固定用組合物的表面，全面照射355nmUV雷射(功率：6W，光斑直徑：200μm，照射間距：200μm，掃描速度：8m/sec，頻率：40Hz)。將所使用的圓板玻璃的質量記做A₀，將雷射照射前的試驗片的質量記做A₁，將雷射照射後的試驗片的質量記做A₂，根據下式計算出釋放氣體產生量。

【0116】 釋放氣體產生量(%) = $((A_1 - A_2) / (A_1 - A_0)) \times 100$

【0117】 (接合樣品製作)

【0118】 在所製作的液狀組合物上，黏貼4英寸的矽晶圓(直徑10cm×厚度0.47mm)和4英寸的玻璃支撐部件(直徑10cm×厚度0.7mm)。在貼合時，將組合物的厚度調節為50μm。在貼合後，使用波長365nm的黑光燈，按照照度100 mW/cm²、照射時間50秒、累積光量5000mJ/cm²的條件使其固化，並放置到加熱為180°C的熱板之上，進行30分鐘的加熱處理，製作雷射剝離性評價用試驗片。組合物在貼合面的整個面上進行塗布。

【0119】 (雷射剝離性的評價)

【0120】 以從得到的4英寸試驗體的玻璃支撐部件一側對該試驗體整個面進行掃描的方式，在將該試驗體固定於其中心的直徑110mm的正圓的面積中，照射波長355nm的UV雷射。將刀刃抵接於雷射照射後的試驗片的圓周部，除去從圓周部突出的部分。對於該試驗片，在將矽晶圓

朝下，放置多孔卡盤類型的吸附臺上並進行固定的狀態下，從上方在試驗片的玻璃面上貼附3個直徑30mm的吸盤，在該吸盤上設置載荷測定模塊，通過朝上方垂直地拉起的方法測定玻璃剝離所需要的載荷。作為對剝離性進行評價的參數，對達到載荷10N之前就能夠實現玻璃剝離所需要雷射功率（W）進行測定，並在表1中示出。該數值越小，則意味著越容易剝離。

【0121】 另外，使用浸漬有丙酮的抹布將通過上述方法剝離後的玻璃支撐部件的曾經接合的表面擦拭乾淨。進一步，用浸漬有異丙醇的抹布擦拭乾淨。使用金屬顯微鏡放大10倍觀察該玻璃，確認在玻璃面內是否有雷射痕、裂紋或糊殘留（暫時固定劑的殘留）等。在沒有雷射痕、裂紋、糊殘留等的情況下，評價為「○」，在並非如此的情況下評價為「×」。結果在表1中示出。

【0122】 另外，對於通過上述方法剝離了玻璃後的矽晶圓和暫時固定劑的接合體，在暫時固定劑面的整個面上黏貼剝離用膠帶（電化公司製造Elegrip P膠帶）。之後立即將剝離膠帶以180°的角度剝離，除去暫時固定劑。對於除去暫時固定劑的矽晶圓，使用金屬顯微鏡放大10倍進行觀察，確認在矽晶圓面內是否有糊殘留。將沒有糊殘留的情況評價為「○」，將並非如此的情況評價為「×」。結果在表1中示出。

【0123】 [表1]

		實施例1	實施例2	比較例1	比較例2	實施例3	實施例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-66	6	4		6	6	1
評價結果	釋放氣體量(%)	2.76	1.02	0.45	0.71	0.81	0.91
	雷射剝離所需要的功率(W)	5.5	7.0	8.5	8.5	7	7.5
	雷射剝離後的玻璃面	○	○	×	×	○	○
	雷射剝離後的品圓面	○	○	○	○	○	○

【0124】 根據表1的結果可知，本發明的暫時固定用組合物，剝離所需要的雷射功率低，剝離性高。由此，能夠在抑制發熱的狀態下剝離。

【0125】 另一方面可知，釋放氣體的量較少的比較例1以及2，剝離所需要的雷射功率高，剝離性差。

【0126】 以上所述僅為本發明較佳可行實施例而已，舉凡應用本發明說明書及申請專利範圍所為之等效變化，理應包含在本發明之專利範圍內。

【符號說明】

【0127】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種暫時固定用組合物，其特徵在於，含有以下的（A）～（C）：

（A）包含（甲基）丙烯酸酯的聚合性成分，

（B）光自由基聚合引發劑，

（C）具有聚合性官能基的紫外線吸收劑，並且

通過以下的步驟測定的釋放氣體的量為0.75%以上：

在預先測定了質量（ A_0 ）的圓板玻璃之上成型50mm×50mm×0.07mm的暫時固定用組合物，在氮氣氣氛下使用波長365nm的黑光燈按照照度100mW/cm²，照射時間50秒，累積光量5000mJ/cm²的條件使其固化，得到試驗片，對該試驗片的質量（ A_1 ）進行測定之後，照射355nmUV雷射，該雷射的功率為6W、光斑直徑為200μm、照射間距為200μm、掃描速度為8m/sec、頻率為40Hz，並對照射後的試驗片的質量（ A_2 ）進行測定，通過由這些步驟得到的質量以及下式，計算出釋放氣體產生量，釋放氣體產生量（%）=（（ $A_1 - A_2$ ）/（ $A_1 - A_0$ ））×100。

【請求項2】如請求項1所述之暫時固定用組合物，其中，所述（A）成分，是不具有二苯甲酮骨架、三唑骨架、羥苯基三嗪骨架以及苯酚骨架中的任一者，而具有（甲基）丙烯醯基的聚合性成分。

【請求項3】如請求項1或2所述之暫時固定用組合物，其中，所述（B）成分，是從雙（2，4，6-三甲基苯甲醯）苯基磷氧化物以及1-〔9-乙基-6-（2-甲基苯甲醯）-9H-噁唑-3-基〕乙酮1-（O-乙醯基肟）中選擇的1種以上。

【請求項4】如請求項1或2所述之暫時固定用組合物，其中，所述（C）成分，具有從二苯甲酮骨架、三唑骨架、羥苯基三嗪骨架以及苯酚骨架所構成的群組中選擇的1種以上，並且具有聚合性官能基。

【請求項5】如請求項1或2所述之暫時固定用組合物，其中，與所述（A）成分的合計100質量份相比，含有0.01～5質量份的所述（B）成分，並且含有0.01～12質量份的所述（C）成分。

【請求項6】一種暫時固定用黏合劑，含有如請求項1或2所述之暫時固定用組合物。

【請求項7】一種薄型晶圓的製造方法，其中，使用了如請求項6所述之暫時固定用黏合劑。