



(21) 申請案號：112106047 (22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 20 日

(51) Int. Cl. : C09J4/00 (2006.01) C09J4/06 (2006.01)  
 C09J11/06 (2006.01) C09J7/20 (2018.01)  
 H01L21/304 (2006.01) H01L21/683 (2006.01)

(30) 優先權：2022/03/24 日本 2022-048917

(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：谷川 星野貴子 TANIGAWA(HOSHINO), TAKAKO (JP)；馬場拓充 BABA,  
 TAKUMI (JP)；山本翔太 YAMAMOTO, SHOTA (JP)；青山 関谷瑠璃子  
 AOYAMA(SEKIYA), RURIKO (JP)；内田 濱口留智 UCHIDA(HAMAGUCHI),  
 TOMETOMO (JP)；吉田準 YOSHIDA, JUN (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 43 頁

## (54) 名稱

暫時固定用組合物

## (57) 摘要

本發明係一種暫時固定用組合物，其特徵在於含有下述(A)~(C)，且藉由旋轉式流變儀測定之 23°C 下且剪切速度為  $1 \text{ s}^{-1}$  時之黏度於大氣壓下為 500 ~ 10000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  之範圍內。

(A) 單官能(甲基)丙烯酸酯，其於 23°C 下之利用基於懸滴法之  $\text{ds}/\text{de}$  法測定之表面張力為 20 ~ 30  $\text{mN}/\text{m}$  之範圍內

(B) 多官能(甲基)丙烯酸酯，其藉由旋轉式流變儀測定之 23°C 下且剪切速度為  $1 \text{ s}^{-1}$  時之黏度於大氣壓下為 1000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上，或於 23°C 下為固體，或分子量為 500 以上且藉由旋轉式流變儀測定之 23°C 下且剪切速度為  $1 \text{ s}^{-1}$  時之黏度於大氣壓下為 100  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上且未達 1000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$

(C) 光自由基聚合起始劑。

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

暫時固定用組合物

### 【中文】

本發明係一種暫時固定用組合物，其特徵在於含有下述(A)~(C)，且藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為500~10000 mPa·s之範圍內。

(A)單官能(甲基)丙烯酸酯，其於23°C下之利用基於懸滴法之ds/de法測定之表面張力為20~30 mN/m之範圍內

(B)多官能(甲基)丙烯酸酯，其藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為1000 mPa·s以上，或於23°C下為固體，或分子量為500以上且藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為100 mPa·s以上且未達1000 mPa·s

(C)光自由基聚合起始劑。

### 【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】

於製造電子裝置之時，經常使用厚度數百 $\mu\text{m}$ 左右之晶圓型基板，其係藉由使用以矽為代表之無機系材料作為基板，並對其表面實施絕緣膜形成、電路形成、利用研削之薄化等加工而獲得。然而，基板大多材質較脆而容易破裂，因此尤其是於利用研削進行薄化時，需要防止破損之措施。關於該措施，先前採用於研削對象面之相反側之面(亦稱為背面)貼附可於加工製程結束後剝離之暫時固定用保護膠帶的方法。該膠帶之基材使用有機樹脂膜，具有柔軟性，但強度或耐熱性不足，不適合在高溫製程中使用。

#### 【0003】

因此，提出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，而賦予應對背面研削或背面電極形成之製程之條件的充分耐久性之系統。此時，重要的是將基板接合於支持體時之接著劑層。該接著劑層需要可將基板無間隙地接合於支持體並足以承受住後續製程之充分耐久性，並需要最終可將薄化之晶圓自支持體簡便地剝離，即可暫時固定。

#### 【0004】

於此種晶圓之加工中，主要進行旋轉塗佈製程；真空接合及光硬化製程；利用研削、研磨進行薄化加工；高溫處理製程；雷射剝離製程；暫時固定劑之去除製程。

#### 【0005】

於旋轉塗佈製程中，需要暫時固定劑具有合適之黏度並且為牛頓流體(或具有剪切黏度之非剪切速度依賴性)，以能夠於晶圓上均勻地形成暫時固定劑之膜。

#### 【0006】

於真空接合/UV硬化製程中，需要暫時固定劑可於玻璃等支持體上在短時間內藉由紫外線(UV)等光照射而硬化，並產生較少釋氣(低釋氣性)。

#### 【0007】

於利用研削、研磨進行之薄化加工製程中，需要暫時固定劑具有使負載於面內方向上分散並且防止基板局部性下沉而保持平面性之適度硬度，以避免研削機之負載局部性地施加於基板所導致之破損。除此以外，還需要與支持體之接著力、用以保護邊緣之彈性模數之適度高度、及耐化學品性。

#### 【0008】

於高溫處理製程中，需要暫時固定劑具有可耐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1小時以上)的耐熱性。

#### 【0009】

於雷射剝離製程中，需要暫時固定劑可藉由UV雷射等雷射而高速地剝離。

#### 【0010】

於去除製程中，除需要可將基板自支持體簡便地剝離之易剝離性以外，還需要用以在剝離後使接著劑之殘渣不會殘留在基板上之凝集特性、易清潔性。

### 【0011】

鑒於此種背景，例如於專利文獻1中揭示有一種暫時固定組合物，其包含：(A-1)單官能(甲基)丙烯酸酯，其側鏈為碳數18以上之烷基且均聚物之T<sub>g</sub>為-100°C ~ 60°C；(A-2)多官能(甲基)丙烯酸酯；(B)聚異丁烯單獨聚合物及/或聚異丁烯共聚物；及(C)光自由基聚合起始劑，據說耐熱性、低釋氣性、剝離性優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### 【0012】

[專利文獻1]國際公開第2021/235406號

#### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

### 【0013】

於藉由旋轉塗佈在晶圓上塗佈基於先前技術之暫時固定劑之情形時，報告有於暫時固定劑中產生氣泡並直接被封入之現象。由於氣泡會對物性產生不良影響，故要求減輕上述現象。

[解決問題之技術手段]

### 【0014】

本發明人闡明該氣泡混入之機制，想到了消除其之機構。即，於本發明中可提供以下之態樣。

**【0015】**

## 態樣1.

一種暫時固定用組合物，其特徵在於含有下述(A)~(C)，且藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為500~10000 mPa·s之範圍內；

(A)單官能(甲基)丙烯酸酯，其於23°C下之利用基於懸滴法之ds/de法測定之表面張力為20~30 mN/m之範圍內

(B)多官能(甲基)丙烯酸酯，其藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為1000 mPa·s以上，或於23°C下為固體，或分子量為500以上且藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為100 mPa·s以上且未達1000 mPa·s

(C)光自由基聚合起始劑。

**【0016】**

## 態樣2.

如態樣1所記載之暫時固定用組合物，其中於(A)成分與(B)成分之質量比中，(A)成分之量為5~65%之範圍內。

**【0017】**

## 態樣3.

如態樣1或2所記載之暫時固定用組合物，其中(A)成分為脂肪族單官能(甲基)丙烯酸酯。

**【0018】**

## 態樣4.

如態樣3所記載之暫時固定用組合物，其中(A)成分之脂肪族基之碳

數為6以上30以下。

**【0019】**

態樣5.

如態樣1至4中任一項所記載之暫時固定用組合物，其中(B)成分包含低聚物或聚合物。

**【0020】**

態樣6.

如態樣1至5中任一項所記載之暫時固定用組合物，其進而含有下述(D)：

(D)UV吸收劑。

**【0021】**

態樣7.

一種硬化體，其係如態樣1至6中任一項所記載之暫時固定用組合物之硬化體。

**【0022】**

態樣8.

如態樣7所記載之硬化體，其於氮氣氛圍下，2%質量減少溫度為300°C以上。

**【0023】**

態樣9.

一種電子裝置用基板之製造方法，其包括如下步驟：

將單官能(甲基)丙烯酸酯、多官能(甲基)丙烯酸酯、及光自由基聚合起始劑加以混合，製備於23°C下之黏度為500~10000 mPa·s之範圍內的

組合物；

將所製備之組合物藉由旋轉塗佈法而塗佈於矽晶圓上，使所塗佈之組合物之表面達到僅具有40 μm以下之高低差之平坦度；及

以隔著所塗佈之組合物之方式將支持體接著於上述矽晶圓。

**【0024】**

態樣10.

一種暫時固定用接著劑，其包含如態樣1至6中任一項所記載之暫時固定用組合物。

**【0025】**

態樣11.

一種接著體，其包含如態樣10所記載之暫時固定用接著劑、及藉由上述暫時固定用接著劑而接著之基材。

**【0026】**

態樣12.

一種薄型晶圓之製造方法，其使用如態樣10所記載之暫時固定用接著劑。

[發明之效果]

**【0027】**

根據本發明，可得到一種新穎之組合物，其能減少於電子裝置之製造中之旋轉塗佈製程中的氣泡混入。

**【實施方式】**

**【0028】**

於本說明書中，除非另有說明，數值範圍包括其上限值及下限值。

於本說明書中，單官能(甲基)丙烯酸酯係指1分子中具有1個(甲基)丙烯醯基之化合物。多官能(甲基)丙烯酸酯係指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)丙烯酸酯係指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這兩者。

### 【0029】

於本發明之實施方式中，可提供一種暫時固定用組合物(亦稱為「暫時固定劑」)，其包含具有規定物性之(A)單官能(甲基)丙烯酸酯、具有規定物性之(B)多官能(甲基)丙烯酸酯、及(C)光自由基聚合起始劑，且整體具有規定黏度。本發明人發現，於電子裝置用基板之製造過程中之利用旋轉塗佈來塗佈暫時固定劑之塗佈製程中，由於對象基板旋轉，故其上之暫時固定劑因離心力而發生微小變形，該微小變形之多少會影響有無氣泡混入，從而想到了本發明。

### 【0030】

於旋轉塗佈製程中，已知離心力會導致對象物之邊緣附近產生隆起(稱為「邊珠」)，但於包含單官能(甲基)丙烯酸酯與多官能(甲基)丙烯酸酯之組合之丙烯酸酯系暫時固定劑領域中，並不知道該邊珠係因什麼產生。即，發現若單官能(甲基)丙烯酸酯之表面張力與多官能(甲基)丙烯酸酯之黏度之組合、以及其混合物所具有之黏度這些複數個條件未得到滿足，則邊珠變高，而且若邊珠之高度為40  $\mu\text{m}$ 以下，則將支持體與晶圓貼合時氣泡難以進入，根據該發現而解決了本發明之課題。

### 【0031】

於本說明書中，本組合物整體之黏度於23°C(大氣壓下)下，藉由旋轉式流變儀測定之剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之值為500~10000 mPa·s之範圍。該黏度較佳為500~8000 mPa·s，更佳為500~5000 mPa·s。若本組合物整體之黏度未達500 mPa·s，則塗佈性較低而不能用於實用。又，若本組合物整體之黏度超過10000 mPa·s，則黏度過高而不適合旋轉塗佈。又，於本說明書中，下述之(B)成分之黏度亦與上述同樣地測定。

### 【0032】

本組合物所含之作為(A)成分之單官能(甲基)丙烯酸酯之特徵在於：23°C下之利用基於懸滴法之ds/de法測定之表面張力為20~30 mN/m的範圍內。雖然是假設，但推測，若組合物中承擔形成相對柔軟之骨架之作用的(A)成分之表面張力處於狹小之特定範圍內，則藉由與(B)成分之相互作用而不易因離心力而變形。

### 【0033】

再者，ds/de法係針對藉由懸滴法(Pendant Drop Method)所形成之懸滴，測定該懸滴之最大直徑(赤道面直徑)de、及自懸滴最下端僅上升de後之位置處之懸滴直徑ds，並藉由下述式而算出表面張力γ之手法。

$$\gamma = \rho g (de)^2 (1/H)$$

式中，ρ為密度，g為重力加速度，1/H為根據ds/de求出之修正項。ds/de法例如藉由下述文獻等而公知。

<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn142.pdf>

### 【0034】

(A)成分之種類可基於ds/de法來進行選擇。於(A)成分包含兩種以上

單官能(甲基)丙烯酸酯之情形時，可對兩種以上單官能(甲基)丙烯酸酯之混合物之表面張力進行測定而確定。又，本組合物整體之表面張力亦可與(A)成分單獨之情形時同樣地進行測定，較佳為於23℃下可為28～33 mN/m之範圍。雖然是假設，但認為本組合物之表面張力與下述之邊珠之高度成正比例相關。

#### 【0035】

(A)成分較佳為脂肪族單官能(甲基)丙烯酸酯。其脂肪族基之碳數可為6以上30以下，更佳為8以上20以下。雖然是假設，但推測，若為疏水性適度較強之(A)成分，則易於得到上述之表面張力之效果。又，認為丙烯酸醯嗎啉之類之極性較強之單官能(甲基)丙烯酸酯通常表面張力變得過高，而並不適合。

#### 【0036】

於(A)成分與(B)成分之質量比中，(A)成分之量較佳為5～65%之範圍內，更佳為5～60%，進而較佳為10～50%。

#### 【0037】

本組合物所含之作為(B)成分之多官能(甲基)丙烯酸酯之特徵在於：藉由旋轉式流變儀測定之於23℃下之剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為1000 mPa·s以上，或於23℃下為固體，或分子量為500以上且藉由旋轉式流變儀測定之於23℃下之剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為100 mPa·s以上且未達1000 mPa·s(較佳為120 mPa·s以上且未達1000 mPa·s)。再者，關於上述中「…於23℃下之…黏度於大氣壓下為1000 mPa·s以上，或於23℃下為固體」，其中之後者實質上相當於對黏度之上限值加以說明之記載(即，為固體亦可解釋為黏度非常高)。因此，應注意，雖僅

從上述「…於23°C下之…黏度於大氣壓下為1000 mPa·s以上」之記載來看沒有規定上限值，但技術上是明確的。

#### 【0038】

雖然不希望受到特定之理論束縛，但推測，藉由將具有此種黏度或分子量或者於室溫下為固體之(B)成分與上述之(A)成分加以組合，使得(A)成分所具有之烷基朝向分子之外側而露出於表面，從而帶來減少邊珠之效果。(B)成分之種類可基於黏度之測定法來選擇。於(B)成分包含兩種以上多官能(甲基)丙烯酸酯之情形時，可對兩種以上多官能(甲基)丙烯酸酯之混合物之黏度進行測定而確定。

#### 【0039】

(B)成分可為單體，亦可包含低聚物或聚合物。

#### 【0040】

本組合物所含之作為(C)成分之光自由基聚合起始劑係指受到光照射而可引發(A)成分及(B)成分之自由基聚合起始之物質，例如係指分子因紫外線或可見光線(例如波長350 nm~700 nm，較佳為365 nm~500 nm，更佳為385 nm~450 nm)之照射而斷裂，並分裂為2個以上之自由基的化合物。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( $\eta^5$ -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-苯甲醯基肟、及1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮1-(O-乙醯基肟)。(C)成分可包含其等中之一種以上，或亦可包含兩種以上之組合。

**【0041】**

較佳為(C)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：選自由雙(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所組成之群中之一種以上。作為光自由基聚合起始劑，較佳為因高感度且具有光褪色性而深部硬化性優異，除此以外，較佳為用以產生自由基之吸收波長區域擴大至相對較長之波長區域。上述較佳之化合物之吸收波長區域係波長至多約440 nm之範圍，與下述UV雷射剝離製程中所使用之UV吸收劑之吸收波長區域之差較大。即，利用UV吸收劑所獲得之UV硬化抑制之程度較小，可以波長更長之光而引發自由基聚合。因此，即使在UV吸收劑之共存下，亦可獲得以相對較快之速度且高效地引發自由基聚合從而硬化之效果。

**【0042】**

於較佳之實施方式中，可根據吸光度來選定光自由基聚合起始劑。具體而言，光自由基聚合起始劑可自滿足以下任意一種以上之條件之化合物之一種以上進行選擇：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，365 nm之波長下吸光度為0.5以上、於385 nm之波長下吸光度為0.5以上、及於405 nm之波長下吸光度為0.5以上。作為滿足此種條件之化合物，例如可例舉：於以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-乙醯基肟)、於365 nm與385 nm之波長下吸光度為0.5以上之1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮2-O-苯甲醯基肟、於365 nm、385 nm及405 nm之波長下吸光度為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。

#### 【0043】

又，就兼顧光自由基聚合起始劑所帶來之硬化性及UV雷射剝離之觀點而言，於400~500 nm之範圍具有吸收波長區域之雙( $\eta^5$ -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦亦可用作光自由基聚合起始劑。

#### 【0044】

作為(C)光自由基聚合起始劑，就反應速度、硬化後之耐熱性、低釋氣性、在與用於下述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具有吸收特性的方面而言，較佳為選自醯基氧化膦系化合物、二茂鈦系化合物、或 $\alpha$ -胺烷基苯酮系化合物中之一種以上。又，作為具有下述結構之暫時固定用組合物中之用於暫時固定用途而並非用於應對UV雷射剝離程序之層的樹脂組合物用光自由基聚合起始劑，除上述以外，還可選擇肪酯系化合物，上述暫時固定用途係指自加工對象基材與支持基材之接合起至加熱製程為止防止破損。

#### 【0045】

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。其中，特佳為雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦。

#### 【0046】

作為二茂鈦系化合物，可例舉：雙( $\eta^5$ -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)鈦。

#### 【0047】

作為 $\alpha$ -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。

#### 【0048】

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-苯甲醯基脲、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咪唑-3-基]乙酮1-(O-乙醯基脲)等。其中，較佳為1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咪唑-3-基]乙酮1-(O-乙醯基脲)。

#### 【0049】

就反應速度及硬化後之耐熱性、低釋氣性之方面而言，(C)光自由基聚合起始劑之使用量相對於(A)成分與(B)成分之合計100質量份，較佳為0.01~5質量份，更佳為0.1~1質量份。若(C)成分為0.01質量份以上，則可獲得充分之硬化性，若為5質量份以下，則可獲得低釋氣性及耐熱性不易受損這一效果。

#### 【0050】

本組合物亦可包含UV吸收劑作為(D)成分。UV吸收劑係指例如分子因紫外線或可見光之雷射照射而斷裂並分解、氣化，且該分解、氣化發生於支持基材(或支持體)與暫時固定劑之界面，藉此使直至即將進行剝離製程之前所維持之暫時固定劑與支持基材(或支持體)間之接著力喪失的化合物。

#### 【0051】

作為(D)UV吸收劑，就UV吸收波長區域與UV雷射波長之重疊程度、同波長下之UV吸收特性、低釋氣性、耐熱性之方面而言，較佳為選

自苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物、及羥基苯基三吡系化合物中之一種以上。

#### 【0052】

作為苯并三唑系化合物，就與樹脂成分之相容性、UV吸收特性、低釋氣性、耐熱性之方面而言，特佳為選自由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、2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑所組成之群中之一種以上。

#### 【0053】

作為羥基苯基三吡系化合物，就與(A)成分及(B)成分之相容性、UV吸收特性、低釋氣性、耐熱性之方面而言，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。

#### 【0054】

作為二苯甲酮系化合物，就與(A)成分及(B)成分之相容性、UV吸收特性、低釋氣性、耐熱性之方面而言，特佳為選自2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二丙烯醯氧基二苯甲酮、羥基二苯甲酮系化合物中之一種以上。

#### 【0055】

於較佳用於UV雷射剝離製程之實施方式中，最佳之UV吸收劑為選自由2,4,6-三(2-羥基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三吡啶、2,4-雙(2-羥基-4-丁氧基苯基)-6-(2,4-雙-丁氧基苯基)-1,3,5-三吡啶、或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]所組成之群中之一種以上。其等與成分(A)之相容性優異，且熔點較高而於300°C以下左右之溫度條件下蒸氣壓相對較低，因此使用量能於廣泛範圍內進行選擇，且有助於減少本溫度條件下之來自硬化後之暫時固定用組合物之釋氣。

### 【0056】

作為(D)UV吸收劑，最佳者可使用以下例舉之根據UV透過率選定之吸收劑。藉由使(D)成分具有此種UV透過率，可得到能適當控制組合物之硬化與剝離之效果。

### 【0057】

使UV吸收劑以0.002質量%之濃度溶解於在290~410 nm之波長下不具有極大吸收之溶劑中時，較佳為光程長度1 cm內之355 nm之波長下透過率為50%以下，且於波長385~420 nm下高於50%之透過率。更佳為於355 nm之波長下透過率為40%以下，且於波長385~420 nm亦可為60%以上之透過率。

### 【0058】

作為就上述條件下之透過率之觀點而言較佳之(D)UV吸收劑，例如可例舉下述者。2-(2'-羥基-5'-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，分子量323.0)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚(BASF公司製造之Tinuvin 900，ADEKA公司製造之Adekastab LA-24，Everlight Chemical公司製造之EVERSORB

76/EVERSORB 234，分子量447)、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(BASF公司製造之Tinuvin 928，Everlight Chemical公司製造之EVERSORB 89/89FD、分子量442)、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(BASF公司製造之Tinuvin 405，分子量584)、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(BASF公司製造之Tinuvin 460，分子量630)。

### 【0059】

本說明書中之硬化體之UV透過率為藉由反射率測定分光法所得之值。具體而言，透過率可根據下述條件，使用夾於PET(polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)樹脂之片材中而製得之厚度約50 μm之硬化體之膜，利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。

### 【0060】

槽長：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譜帶寬度：2.0 nm

感應：medium(中等)

掃描速度：40 nm/min

光源切換：340 nm

光源：D2/WI

濾波器切換：步進

修正：基準線

### 【0061】

作為(D)成分之UV吸收劑之量相對於(A)成分及(B)成分之合計100質量份，較佳為0.01~5質量份，更佳為0.5~2.5質量份。若為0.01質量份以上，則可得到充分之UV雷射剝離速度，若為5質量份以下，則可得到低釋氣性及耐熱性不易受到損害這一效果。

### 【0062】

本說明書中之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析(GPC)法測得之標準聚苯乙烯換算之值。具體而言，重量平均分子量可根據下述條件，將四氫呋喃用作溶劑，使用GPC系統(東曹股份有限公司製造之SC-8010)，以市售之標準聚苯乙烯製作校準曲線而求出。

### 【0063】

流速：1.0 ml/min

設定溫度：40℃

管柱構成：東曹股份有限公司製造之「TSK guardcolumn MP(×L)」6.0 mm ID×4.0 cm 1根、及東曹股份有限公司製造之「TSK-GELMULTIPOREHXL-M」7.8 mm ID×30.0 cm(理論板數16,000板)2根總計3根(以整體計理論板數32,000板)

樣品注入量：100 μl(試液濃度1 mg/ml)

輸液壓力：39 kg/cm<sup>2</sup>

檢測器：RI檢測器(示差折射率檢測器)

### 【0064】

於本發明之一實施方式中，亦提供上述組合物之硬化體。此種硬化可使用下述光源來進行。於將該硬化體製成厚度50  $\mu\text{m}$ 之硬化膜之形態時，較佳為滿足以下條件中之一者以上，更佳為滿足全部。關於以下之條件，例如可藉由使用UV吸收劑來滿足。

- 該硬化膜之光透過率中，於用於硬化之光源之波長中之395 nm以上之波長區域內之光透過率為70%以上。

- 該硬化膜之光透過率中，於用於硬化之光源之波長中之385 nm以上且未達395 nm之波長區域內之光透過率為20%以上。

- 該硬化膜之光透過率中，於用於UV雷射剝離之UV雷射之波長(355 nm)下之光透過率為1%以下。

藉由滿足該等條件，可兼具實用性上足夠高之硬化速度與UV雷射剝離速度。進而，除了兼具足夠高之硬化速度與UV雷射剝離速度以外，還可降低硬化後之加熱條件下之質量減少之比率(或降低高溫真空下之釋氣量)。具有此種特性之暫時固定劑尤其適宜在薄化後之背面製程中用於包括利用離子佈植、退火或濺射進行之電極形成等高溫真空程序之程序。

#### 【0065】

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、或電子裝置製造用暫時固定用接著劑。於本說明書中，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。

#### 【0066】

於使用本組合物將加工對象基材與光學透明之支持基材(或支持體)接著時，較佳為於可見光線或紫外線區域(波長或中心波長較佳為350~405

nm，更佳為365~405 nm，最佳為385~405 nm)下以能量成為1~20000 mJ/cm<sup>2</sup>之方式進行照射。若能量為1 mJ/cm<sup>2</sup>以上，則可得到充分之接著性，若為20000 mJ/cm<sup>2</sup>以下，則生產性優異，不易產生來自光自由基聚合起始劑之分解產物，使得釋氣之產生得到抑制。就生產性、接著性、低釋氣性、易剝離性之方面而言，較佳為1000~10000 mJ/cm<sup>2</sup>。

#### 【0067】

藉由本組合物而接著之基材並無特別限制，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。其中，就具有通用性且可得到明顯效果之方面而言，較佳為無機基材。無機基材中，較佳為選自玻璃、及石英中之一種以上。

#### 【0068】

本組合物可為光硬化型，藉此所提供之硬化體具有優異之耐熱性及剝離性。本發明之組合物之硬化體於一實施方式中，即使暴露於高溫下，釋氣量亦較少，適於各種光學零件或光學裝置、電子零件之接合、密封、塗佈。本發明之組合物適於需耐溶劑性、耐熱性、接著性等多方面之耐久性之用途，尤其適於半導體製造程序用途。

#### 【0069】

本組合物之硬化體可用於室溫至高溫這樣的廣範圍之溫度範圍內之程序。程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。於較佳之實施方式中，該硬化體之加熱質量減少率成為2%之溫度可為250℃以上。藉由本組合物接著之接著體具有較高之剪切接著力，故可承受住薄化製程等，經過絕緣膜形成等加熱製程後，可輕易剝

離。於在高溫下使用之情形時，本組合物硬化體例如可用於較佳為200°C以上，更佳為250°C以上之高溫之程序。

### 【0070】

於一實施方式中，亦提供一種藉由將本組合物用作接著劑而接著基材之接著體。該接著體可藉由施加外力來剝離。例如可藉由將刀、片材或絲插入接合部分來剝離。或者，亦可藉由自該接著體之光學透明之基材側以整面掃描之方式照射UV雷射或IR雷射來剝離。

### 【0071】

#### <薄型晶圓之製造方法>

於一實施方式中，亦可提供一種薄型晶圓之製造方法。該製造方法之特徵在於：使用上述之暫時固定用組合物或暫時固定用接著劑(以下有時亦簡稱為接著劑或暫時固定劑)作為具有半導體電路等之晶圓與支持體之接著劑層。該薄型晶圓之製造方法具有下述(a)~(e)之製程。

### 【0072】

#### [製程(a)]

製程(a)係如下製程：將於表面具有電路形成面且於背面具有電路非形成面之晶圓之上述電路形成面經由接著劑接合於支持體時，利用旋轉塗佈法將接著劑塗佈於上述支持體或附電路之晶圓上，於真空下貼合另一個支持體或附電路晶圓之製程。

### 【0073】

具有電路形成面及電路非形成面之晶圓係一面為電路形成面，另一面為電路非形成面之晶圓。可應用本發明之晶圓通常為半導體晶圓。作為該半導體晶圓，不僅為矽晶圓，還可例舉：氮化鎵晶圓、鉍酸鋰晶圓、銻

酸鋰晶圓、碳化矽晶圓、鍺晶圓、鎵-砷晶圓、鎵-磷晶圓、鎵-砷-鋁晶圓等。該晶圓之厚度並無限制，較佳為600～800 μm，更佳為625～775 μm。作為支持體，例如使用透光之透明基材。

#### 【0074】

##### [製程(b)]

製程(b)係使接著劑光硬化之製程。形成上述晶圓加工體(積層體基板)後，較佳為於可見光線或紫外線區域(波長或中心波長較佳為350～405 nm，更佳為365～405 nm，最佳為385～405 nm)內以能量成為1～20000 mJ/cm<sup>2</sup>之方式進行照射。若能量為1 mJ/cm<sup>2</sup>以上，則可得到充分之接著性，若為20000 mJ/cm<sup>2</sup>以下，則生產性優異，難以產生來自光自由基聚合起始劑之分解產物，且使得釋氣產生亦得到抑制。就生產性、接著性、低釋氣性、易剝離性之方面而言，更佳為1000～10000 mJ/cm<sup>2</sup>。

#### 【0075】

於組合物之硬化時，可使用黑光燈或UV-LED或可見光-LED作為光源，例如可使用如下之光源。作為黑光燈，無論其中心波長如何，均較佳使用包含波長385 nm以上之成分之燈。再者，於本說明書中記載有波長之範圍時，根據中心波長是否包括在該範圍內來判斷是否包括在該範圍內。

- 黑光燈(中心波長365 nm，照度10 mW/cm<sup>2</sup>，TOYO ADTEC股份有限公司製造之TUV-8271)

- UV-LED(波長385±5 nm，照度350 mW/cm<sup>2</sup>(條件：距鏡面單元前端之工作距離20 mm)，HOYA公司製造之H-4MLH200-V2-1S19+專用設計鏡面單元)

·UV-LED(波長 $395\pm 5$  nm，照度 $375$  mW/cm<sup>2</sup>(條件：距鏡面單元前端之工作距離 $20$  mm)，HOYA公司製造之H-4MLH200-V3-1S19+專用設計鏡面單元)

·UV-LED(波長 $405\pm 5$  nm，照度 $400$  mW/cm<sup>2</sup>(條件：距鏡面單元前端之工作距離 $20$  mm)，HOYA公司製造之H-4MLH200-V4-1S19+專用設計鏡面單元)

·UV-LED(中心波長 $405$  nm，照度 $10$  mW/cm<sup>2</sup>，CCS公司製造之HLDL-120V0-NWPSC)

·可見光-LED(波長 $451\pm 5$  nm，照度 $550$  mW/cm<sup>2</sup>(條件：距照射單元前端之工作距離 $10$  mm)，CCS公司製造之HLDL-155VL450-PSC)

·可見光-LED(波長 $492\pm 5$  nm，照度 $400$  mW/cm<sup>2</sup>(條件：距照射單元前端之工作距離 $10$  mm)，CCS公司製造之HLDL-155BG-PSC)

#### 【0076】

於較佳之實施方式中，由於照射波長通常較寬，故與累計光量較多而有照射時間變長傾向之黑光燈相比，可將累計光量較少便可(照射時間較短即可)之UV-LED或可見光-LED作為光源。即，藉由使用照射波長帶狹窄之LED光源，於短時間內進行暫時固定，結果得到可縮短製造製程所需之時間之效果。

#### 【0077】

##### [製程(c)]

製程(c)為對與支持體接合之晶圓之電路非形成面進行研削及/或研磨的製程，即，為對在製程(a)中貼合所得到之晶圓加工體之晶圓背面側進行研削，而使該晶圓之厚度變薄的製程。經薄化之晶圓之厚度較佳為 $10$

~300  $\mu\text{m}$ ，更佳為30~100  $\mu\text{m}$ 。晶圓背面之研削/研磨加工之方式並無特別限制，採用公知之研削/研磨方式。關於研削，較佳為對晶圓與磨石(附金剛石刀之磨石等)澆上水，一面冷卻一面進行研削。

### 【0078】

#### [製程(d)]

製程(d)為對電路非形成面進行研削/研磨之晶圓加工體，即，對藉由背面研削/研磨而薄化之晶圓加工體之電路非形成面實施加工的製程。該製程包括以晶圓級使用之各種程序。例如可例舉：電極形成、金屬配線形成、保護膜形成等。更具體而言，可例舉先前公知之程序，譬如用以形成電極等之金屬濺鍍；用以蝕刻金屬濺鍍層之濕式蝕刻；利用用以製成金屬配線形成之遮罩之阻劑的塗佈、曝光、及顯影來形成圖案；阻劑之剝離；乾式蝕刻；金屬鍍覆之形成；用以形成TSV之矽蝕刻；及矽表面之氧化膜形成等。

### 【0079】

#### [製程(e)]

製程(e)為剝離製程。本製程係將於製程(d)中實施了加工之晶圓自晶圓加工體剝離之製程。例如為對經薄化之晶圓實施各種加工後，於切晶前自晶圓加工體剝離晶圓之製程。此時，可預先於經薄化、加工之面上貼附切晶帶。該剝離製程通常於自室溫至60°C左右之相對低溫之條件下實施。作為該剝離製程，亦可採用公知之UV雷射剝離製程、IR雷射剝離製程、或機械剝離製程中之任一種。

### 【0080】

UV雷射剝離製程係指如下製程：例如以自晶圓加工體之光學透明之

支持體側的端部沿切線方向一面直線狀地往復一面掃描之方式向晶圓加工體整面照射UV雷射，藉由雷射之能量使接著劑層分解而進行剝離。此種剝離製程例如記載於日本專利特表2019-501790號公報或日本專利特表2016-500918號公報中。

#### 【0081】

IR雷射剝離製程係指如下製程：例如以自晶圓加工體之光學透明之支持體側的端部沿切線方向一面直線狀地往復一面掃描之方式，對晶圓加工體整面照射IR雷射，藉由雷射之能量使接著劑層加熱、分解，從而剝離。此種剝離製程例如記載於日本專利第4565804號公報。為了實施該IR雷射剝離製程，亦可於暫時固定劑層與玻璃支持體之間設置吸收IR雷射光而轉換成熱之光熱轉換層(例如3M公司之LTHC，Light-To-Heat-Conversion release coating)。於使用3M公司之LTHC之情形時，例如，將LTHC旋轉塗佈於玻璃支持體上而硬化。然後，暫時固定劑層可在旋轉塗佈於晶圓上後，與形成有LTHC層之上述玻璃支持體貼合而進行UV硬化。關於使用3M公司之LTHC來實施IR雷射剝離製程之方法，例如記載於與上述相同之日本專利第4565804號公報。

#### 【0082】

機械剝離製程係指例如包括如下製程者：為了將刮刀插入晶圓加工體之界面端部以使晶圓與支持體間產生開裂，而使晶圓加工體之晶圓成為下側並水平地固定放置，於該刮刀插入後，對上方之支持體及/或該刮刀施加向上之應力，使上述開裂發展從而將晶圓與支持體剝離。此種剝離製程例如記載於日本專利第6377956號公報或日本專利特開2016-106404號公報。

**【0083】**

於本組合物之剝離時，可使用該等剝離方法中之任一種。此時，較佳為水平地固定放置晶圓加工體之晶圓或支持體中之一個，放入刮刀或利用溶劑(例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯等脂肪族系或芳香族系烴系溶劑)使接著劑層之外周部膨潤而形成剝離之起點後，自水平方向將另一個以一定角度抬起。該等剝離方法通常於室溫下實施，亦較佳為以上限90°C左右進行加溫。於使用雷射之情形時，較佳為使用YAG雷射或YVO<sub>4</sub>雷射。

**【0084】**

將實施過上述之製程(e)之加工的晶圓自支持體剝離之製程於機械剝離製程之情形時，較佳為進而包括如下製程：

(f)將切晶帶接著於實施過加工之晶圓之晶圓面；

(g)使切晶帶面真空吸附於吸附面；

(h)於吸附面之溫度為10~100°C之溫度範圍內，將上述支持體自實施過加工之上述晶圓進行剝離。

如此，可易於將支持體自實施過加工之晶圓進行剝離，而可易於進行後續之切晶製程。

**【0085】**

又，於利用UV雷射或IR雷射進行剝離之情形時，該製造方法較佳為進而包含例如如下製程：

(i)將實施過加工之晶圓之光學透明之支持體側朝上，於水平之場所處，較佳為經由切晶帶進行設置/固定；

(j)以自實施過加工之上述晶圓之支持體側掃描雷射之方式對晶圓整

面進行照射。

如此，可易於將支持體自實施過加工之晶圓剝離，可易於進行後續之切晶製程。

#### 【0086】

又，藉由UV雷射或IR雷射，將實施過製程(e)之加工之晶圓自支持體進行剝離之製程後，需要實施如下製程：

(k)去除殘存於晶圓表面之暫時固定劑。

作為暫時固定劑之去除方法，有如下方法：於使薄化之面真空吸附於吸附面之狀態下，於另一個之殘存有暫時固定劑之面的整面貼附如切晶帶之黏著膠帶，將該膠帶連同暫時固定劑進行剝離；及將晶圓浸漬於溶劑(例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯等脂肪族系或芳香族系烴系溶劑)中，使接著劑層膨潤而進行剝離。於該等方法中，就製程數較少、所需時間短之方面而言，較佳為膠帶剝離方式。

#### 【0087】

去除暫時固定劑後之晶圓亦可不清洗表面而直接進入下個製程。於清洗之情形時，較佳為進而進行如下製程：

(l)將支持體與去除了暫時固定劑之晶圓於使電路形成面朝上之狀態下，使用溶劑(例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯等脂肪族系或芳香族系烴系溶劑)進行清洗。

#### 【0088】

藉由製程(k)，於去除了暫時固定劑之晶圓之電路形成面有時殘存有一部分接著劑(暫時固定劑)。又，剝離之支持體較佳為進行清洗而再利

用，有時於該支持體之表面亦固著有接著劑殘渣。作為去除該等接著劑殘渣之方法，可例舉浸漬於溶劑(例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯等脂肪族系或芳香族系烴系溶劑)中，使之膨潤而進行剝離之方法等。

#### 【0089】

於一實施方式中，於使上述組合物硬化而得到硬化體時，可採用如下所述之各種手法。

#### 【0090】

作為第一手法，可使包含含有上述成分之暫時固定用組合物之層進行硬化，而得到單層硬化體。

#### 【0091】

然後，作為第二手法，可例舉如下手法：分別準備包含至少含有(A)～(C)成分且不含作為(D)成分之UV吸收劑之暫時固定用組合物的第一層、與包含至少包含(A)～(D)成分之暫時固定用組合物之第二層，並使其等硬化，藉此得到一體化之具有單層或多層(複數層)之硬化體。於該硬化體中，較佳為於其厚度方向上成分之濃度分佈不同，或於硬化體之厚度方向上之上表面與下表面上成分之濃度分佈不同。成分之濃度分佈不同可藉由利用上述反射率測定分光法，對硬化體之兩面定量UV透過率而確認。藉由該手法，將透光性不同之層加以組合，藉此得到可實現最佳硬化之效果。又，於上述之硬化時，可使用黑光燈或UV-LED(下述之手法亦同樣)作為光源。作為黑光燈之例，可例舉TOYO ADTEC股份有限公司製造之TUV-8271(中心波長365 nm，照度10 mW/cm<sup>2</sup>)。又，作為UV-LED，可例舉：HOYA股份有限公司製造之H-4MLH200-V2-1S19+專用設計鏡面

單元(波長 $385\pm 5$  nm，照度 $350$  mW/cm<sup>2</sup>，條件：距鏡面單元前端之掃描間距 $20$  mm)、HOYA股份有限公司製造之H-4MLH200-V3-1S19+專用設計鏡面單元(波長 $395\pm 5$  nm，照度 $375$  mW/cm<sup>2</sup>，條件：距鏡面單元前端之工作距離 $20$  mm)、HOYA股份有限公司製造之H-4MLH200-V4-1S19+專用設計鏡面單元(波長 $405\pm 5$  nm，照度 $400$  mW/cm<sup>2</sup>，條件：距鏡面單元前端之工作距離 $20$  mm)。

#### 【0092】

又，作為第三手法，亦可藉由於包含至少包含(A)~(C)成分之暫時固定用組合物之層上載置市售之LTHC劑(光熱轉換劑)之層並使之硬化，而得到多層硬化體。藉此，可獲得能簡便地得到硬化體之效果。

#### 【0093】

可將利用如上述之手法得到之硬化體與被著體組合而以構造體之形式提供。

#### 【0094】

作為如上所述之構造體之製造方法，亦可例舉各種例。例如第一製造方法中，可包括如下步驟：於晶圓上塗佈至少含有(A)~(C)成分且不含(D)成分之第一暫時固定用組合物，進行局部硬化；於上述局部硬化之暫時固定用組合物上，塗佈至少含有(A)~(D)成分之第二暫時固定用組合物；及於所塗佈之第二暫時固定用組合物上進而載置透明基板，進行光硬化。

#### 【0095】

又，作為構造體之第二製造方法，可包括如下步驟：於晶圓上塗佈至少含有(A)~(C)成分且不含有(D)成分之第一暫時固定用組合物，視需

要進行局部硬化；於透明基板上塗佈至少含有(A)~(D)成分之第二暫時固定用組合物，視需要進行局部硬化；及使晶圓與透明基板之分別塗佈有暫時固定用組合物之側的面彼此密接後，藉由光硬化進行接合。

#### 【0096】

與上述暫時固定用組合物不同，與本發明之暫時固定用組合物所使用者相同之組合物亦可用作日本專利第4565804號公報所記載之吸收IR雷射光而轉化為熱之光熱轉換(LTHC)層的原料。藉由將本組合物作為光熱轉換(LTHC)層之成進行分添加，可提昇其耐熱性。

#### 【0097】

於一實施方式中，可提供一種半導體晶圓之製造方法，其包含如下步驟：將暫時固定用組合物塗佈於半導體晶圓基材及/或支持構件，將上述半導體晶圓基材與上述支持構件進行接著；藉由照射波長350~700 nm(較佳為365~500 nm，更佳為385~450 nm)之光而使暫時固定用接著劑硬化，從而得到接著體；及對上述接著體照射波長未達385 nm之雷射光(較佳為波長200 nm以上且波長未達385 nm之雷射光)，而剝離上述半導體晶圓基材。本製造方法之硬化及剝離之步驟均為常溫下之製程，不需要加熱或冷卻構件，通常無需使用溶劑等，具有簡單且產距時間(cycle time)較短之優點。

#### 【0098】

進而，硬化之暫時固定用接著劑亦可於上述接著體中構成單層。藉此，可實現製程之簡化或產距時間之縮短。

#### 【0099】

於較佳之實施方式中，藉由使組合物同時包含上述之(C)成分之光自

由基聚合起始劑與(D)成分之UV吸收劑，而即使為單層之暫時固定用接著劑，亦可兼具較快之硬化速度與較快之剝離速度。進而，可顯著減少使暫時固定用接著劑UV硬化時殘留於硬化體之未硬化之UV硬化性單體成分，提昇硬化體之耐熱性，且可減少於氮氣氛圍下之揮發分。即，例如可提高硬化體於Tg/DTA測定時之2%加熱質量減少溫度。硬化體之高耐熱性、或使氮氣氛圍下之揮發分減少之暫時固定用接著劑對於目前之半導體製造程序極其有用。本硬化體較佳為於氮氣氛圍下2%質量減少溫度可為300°C以上，較佳可為320°C以上，更佳亦可326°C以上。

### 【0100】

於一實施方式中，可提供一種電子裝置用基板之製造方法。該製造方法可包括如下步驟：將單官能(甲基)丙烯酸酯、多官能(甲基)丙烯酸酯、及光自由基聚合起始劑加以混合，而製備於23°C下之黏度為500~10000 mPa·s之範圍的組合物；將所製備之組合物藉由旋轉塗佈法而塗佈於矽晶圓上，使所塗佈之組合物之表面達到僅具有40 μm以下之高低差之平坦度；及以隔著所塗佈之組合物之方式將支持體接著於上述矽晶圓。於本說明書中，組合物表面之平坦度之測定係於下述實施例中所述之條件下，利用旋轉塗佈機進行塗佈並硬化後進行。

### [實施例]

### 【0101】

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，但本發明並不限於該等。

### 【0102】

除非另有說明，於23°C、濕度50%下進行實驗。製備下述表中所示

之組成(單位為質量份)之硬化性樹脂組合物(以下亦有時稱為液狀樹脂組合物)並進行評價。作為各成分，選擇以下之化合物。

## 【0103】

[表1]

實施例/比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5
HX620	50	67.5	53.7	-	-
HX220	-	-	-	-	-
A-BPEF-2	25	30	33.9	-	10
A-BPE-2	25	2.5	2.8	-	-
RA-341	-	-	-	-	15
RC100C	-	-	-	-	-
DCP	-	-	-	30	-
A-DCP	-	-	-	-	35
LA	-	-	-	-	-
NOAA	-	-	-	-	-
INAA	-	-	-	-	-
ISTA	-	-	-	65	-
ACMO	-	-	9.6	-	40
Tetrax 6T	-	-	-	5	-
Irgacure819	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Tinuvin460	2	-	-	-	-
Tinuvin479	-	2	-	2	-
RUVA-93	-	-	3	-	3
組合物之表面張力 mN/m@23°C	38	39	40	27	34
2%質量減少溫度(°C)	351	340	301	315	300
真空耐熱性	良好~優異	優異	優異	優異	優異
雷射剝離性	優異	優異	優異	不可	優異
組合物之黏度(mPa·s)@23°C	2520	1870	1340	1360	930
邊珠高度(μm)	44	45	60	25	50

## 【0104】

[表2]

實施例/比較例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HX620	57.5	47.5	-	-	57.5	-	55	-	-	-
HX220	-	-	-	-	-	52.5	-	-	-	-
A-BPEF-2	30	30	-	10	30	25	30	10	10	10
A-BPE-2	2.5	2.5	-	-	2.5	-	5	-	-	-
RA-341	-	-	-	15	-	2.5	-	15	15	15
RC100C	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-
DCP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-DCP	-	-	30	35	-	-	-	35	35	35
LA	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-
NOAA	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-
INAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
ISTA	10	20	30	40	20	20	10	-	-	-
ACMO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrax 6T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Irgacure819	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Tinuvin460	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tinuvin479	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RUVA-93	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
組合物之表面張力 mN/m@23°C	30	30	29	29	30	29	31	31	31	31
2%質量減少溫度(°C)	351	354	343	350	349	352	351	349	340	332
真空耐熱性	優異	優異	優異	優異	優異	優異	優異	優異	優異	優異
雷射剝離性	優異	優異	良好	優異	優異	優異	優異	優異	優異	優異
組合物之黏度(mPa·s)@23°C	1340	1020	1390	2250	1490	764	1678	550	503	532
邊珠高度(μm)	38	32	35	30	33	30	35	32	32	32

## 【0105】

(組成)

(A)成分使用以下成分。表面張力之值為使用英弘精機公司製造之「OCA20」，藉由ds/de法於23°C下所測得者。再者，亦同樣地測定組合物整體之表面張力。

LA：丙烯酸月桂酯(大阪有機化學工業公司製造之「LA」，表面張力29.3 mN/m)

NOAA：丙烯酸正辛酯(大阪有機化學工業公司製造之「NOAA」，表面張力27.5 mN/m)

INAA：丙烯酸異壬酯(大阪有機化學工業公司製造之「INAA」，表

面張力27.5 mN/m)

ISTA：丙烯酸異硬脂酯(大阪有機化學工業公司製造之「ISTA」，  
表面張力26.3 mN/m)

ACMO：丙烯酸嗎啉(KJ Chemicals公司製造之「ACMO」，表面張  
力44.6 mN/m)

### 【0106】

(B)成分使用以下成分。黏度之值或為固體狀態之意旨係指23℃下  
者。

HX-620：己內酯改性羥基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯(日本化藥公司  
製造之「Kayarad HX-620」， $m + n \doteq 4$ ，(平均)分子量768，黏度290  
mPa·s)

HX-220：己內酯改性羥基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯(日本化藥公司  
製造之「Kayarad HX-220」， $m + n \doteq 2$ ，(平均)分子量541，黏度120  
mPa·s)

A-BPEF-2：二丙烯酸9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]苄酯(新中村化  
學工業公司製造之「NK ESTER A-BPEF-2」，分子量546，超過測定極  
限而為高黏度，判斷黏度超過1000 mPa·s)

RA-341：多官能甲基丙烯酸酯聚合物(根上工業公司製造之「ART  
CURE RA-341」，幹聚合物之重量平均分子量約70,000，超過測定極限  
而為高黏度，判斷黏度超過1000 mPa·s)

A-BPE-2：乙氧化雙苯酚A二丙烯酸酯(新中村化學工業公司製造之  
「NK ESTER A-BPE-2」，於下述結構式中 $R = -CH_2CH_2O-$ ， $m = n = 1$ ，  
分子量422，於23℃下為固體)

[(0107)]

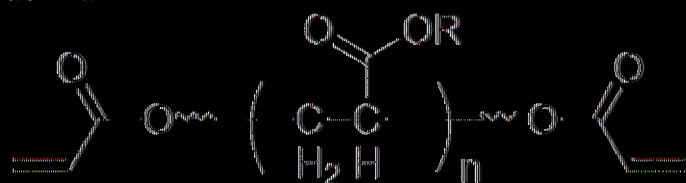
[化1]



RC100C：於兩末端具有丙烯酸酯基之丙烯酸酯聚合物(Kaneka公司製造之「Kaneka XMAP RC100C」，具有下述結構式，(重量平均)分子量24000，超過測定極限而為高黏度，判斷黏度超過1000 mPa·s)

[(0108)]

[化2]



[(0109)]

作為其他成分，使用下述成分以作為比較例。

Tetrax 6T：聚異丁烯(ENEOS公司製造之「TETRAX 等級6T」，黏度平均分子量60,000)

A-DCP：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化學工業公司製造之「NK ESTER A-DCP」，分子量304，黏度160 mPa·s)

DCP：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化學工業公司製造之「NK ESTER DCP」，分子量332，黏度130 mPa·s)

[(0110)]

(C)成分使用以下成分。

雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基膦(BASF公司製造之「Irgacure 819」)

**【0111】**

(D)成分使用以下成分。

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  
(BASF公司製造之「Tinuvin 460」)

羥基苯基三吡系紫外線吸收劑(BASF公司製造之「Tinuvin 479」)

2-(2'-羥基-5'-甲基丙稀醯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑(大塚化學公司  
製造之「RUVA-93」)

**【0112】**

(液態樣品製作)

藉由將材料以80°C加溫混合而製成均勻之混合物。各成分、及組合物整體之黏度係使用Anton-Paar公司製造之旋轉式流變儀MCR302，使用錐板CP50-2，以23°C之溫度條件且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之值的形式所測得。再者，於測定(B)成分及其比較例之多官能(甲基)丙烯酸酯之黏度時，於在上述測定條件下，該旋轉式流變儀因黏度過高而無法充分測定之情形時，明確判斷為超過1000 mPa·s之黏度(推定超過100000 mPa·s之高黏度)。

**【0113】**

(2%質量減少溫度之測定)

將藉由上述之加溫混合而均勻化之液狀樹脂組合物夾入PET膜，擠壓延展直至厚度成為70 μm，於累計光量為5000 mJ/cm<sup>2</sup>之條件下進行硬化，製作硬化體樣品。於硬化時，使用UV-LED(中心波長405 nm，照度100 mW/cm<sup>2</sup>，Aitec Syste 公司製造之晶圓UV照射器MUVBA-0.4×0.6×0.2-0010)。

**【0114】**

將稱量之硬化體樣品10 mg藉由NETZSCH Japan公司製造之示差熱-熱質量同步測定裝置「STA-2500」，於載氣流速70 ml/min之氮氣氣流下，以升溫速度10°C/分自室溫升溫直至600°C為止，然後稱量硬化體。藉此計算於氮氣氛圍下之加熱質量減少率(2%質量減少溫度)。

**【0115】**

(真空耐熱性之評價)

使用製作之液狀樹脂組合物，將貼合4英吋矽晶圓(直徑10 cm×厚度525 μm)與4英吋玻璃晶圓(直徑10 cm×厚度0.7 mm)所得者作為4英吋樣品。於貼合時，樹脂組合物之厚度係藉由使用向暫時固定劑中添加Unitika公司製造之玻璃珠(商品名SPL-70平均粒徑70 μm)0.1質量%並加以混合而成者來進行調整。貼合後，於LED累計光量5000 mJ/cm<sup>2</sup>(中心波長405 nm，照度100 mW/cm<sup>2</sup>)之條件下進行硬化，製作接合樣品。於硬化時，使用UV-LED(中心波長405 nm，照度100 mW/cm<sup>2</sup>，Aitec System公司製造之晶圓UV照射器MUVBA-0.4×0.6×0.2-0010)。對於所得到之接合樣品評價真空耐熱性。又，對於所得到之接合樣品評價下述之真空耐熱性。

**【0116】**

將各接合樣品放入真空加熱板腔室，於300°C、20 Pa之條件下進行1小時之加熱，然後藉由目視來觀察矽晶圓之圓周側端部，藉由下述基準進行評價。

優異：端部完全沒有剝離。

良好：端部之剝離部位之長度距邊緣未達5 mm。

合格：端部之剝離部位之長度距邊緣5 mm以上且未達10 mm。

不合格：端部之剝離部位之長度距邊緣10 mm以上。

### 【0117】

(雷射剝離性之評價)

對於以上述方式製作之4英吋樣品之接合樣品，以自其玻璃支持體側掃描該試驗體整面之方式，對在中心固定有該試驗體之210 mm見方之面積照射UV雷射。將UV雷射照射條件示於下述。UV雷射使用KEYENCE公司製造之「MD-U1020C」。於輸出2.5 W、頻率40 kHz、光束直徑72  $\mu\text{m}$ 、掃描間距150  $\mu\text{m}$ 、掃描速度6 m/sec之條件下進行照射。照射後之剝離性藉由下述之定義進行評價。

將無黏著性，玻璃支持體處在用手可容易地自暫時固定劑上剝離之狀態者評價為「優異」。

將雖殘留有黏著性，但玻璃支持體處在用手可自暫時固定劑上剝離之狀態者評價為「良好」。

將玻璃支持體處在用手無法自暫時固定劑上剝離之狀態者評價為「不合格」。

### 【0118】

(邊珠高度之評價)

利用旋轉塗佈機(Mikasa公司製造之MS-A300)，將所製作之樹脂組合物6.5~7.5 g塗佈於8英吋Si晶圓上，進行低速旋轉(50 rpm×15 sec)後，以下述條件之高速旋轉使液體均勻分佈。使上表面移動至玻璃之腔室內，將腔室內置換為氮氣氛圍，於LED累計光量8100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ (中心波長405 nm，照度45  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )之條件進行硬化。測定邊緣部之最厚部分與距邊緣

部2 cm以上內側之部分，將其差量作為邊珠之高度。

高速旋轉條件

旋轉時間：15秒

旋轉速度：Nrpm(使用黏度之值，於下述之式中塗佈時間為15秒時厚度成為74~76 μm之條件轉速)

塗佈量：6.5~7.5 g

計算式

$$h = h_0 / \{1 + t \times (4\omega^2 h_0^2 / 3\nu)\}^{1/2}$$

h：膜厚[mm]，h<sub>0</sub>：初期膜厚[mm]，ω：旋轉速度[rad/sec]，

t：時間[sec]，ν：動黏度[mm<sup>2</sup>/sec]

旋轉速度

$$\omega = \pi N / 30$$

ω：旋轉速度[rad/sec]，轉速[rpm]

動黏度

$$\nu = \mu / \rho$$

ν：動黏度[m<sup>2</sup>/sec]，μ：黏度[Pa·s]，ρ：密度[kg/m<sup>3</sup>]

初期膜厚

$$h_0 = \{w / (s \times \rho)\} \times 10$$

h<sub>0</sub>：初期膜厚[mm]，w：塗佈量[g]，s：晶圓面積[cm<sup>2</sup>]，ρ：密度[g/cm<sup>3</sup>]

### 【0119】

根據上述之結果，本發明之實施例之組合物均將邊珠高度抑制在40 μm以下，而且雷射剝離性、耐熱性皆良好。另一方面，不具有(A)成分之比

較例1、2之邊珠變高，無法防止氣泡混入。不滿足(A)成分之表面張力之條件的比較例3、5之邊珠亦變高。不具有(B)成分之比較例4之雷射剝離性較差，不堪實用。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種暫時固定用組合物，其特徵在於含有下述(A)~(C)，且藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為500~10000 mPa·s之範圍；

(A)單官能(甲基)丙烯酸酯，其於23°C下之利用基於懸滴法之ds/de法測定之表面張力為20~30 mN/m之範圍

(B)多官能(甲基)丙烯酸酯，其藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為1000 mPa·s以上，或於23°C下為固體，或分子量為500以上且藉由旋轉式流變儀測定之23°C下且剪切速度為1 s<sup>-1</sup>時之黏度於大氣壓下為100 mPa·s以上且未達1000 mPa·s

(C)光自由基聚合起始劑。

### 【請求項2】

如請求項1之暫時固定用組合物，其中於(A)成分與(B)成分之質量比中，(A)成分之量為5~65%之範圍內。

### 【請求項3】

如請求項1或2之暫時固定用組合物，其中(A)成分為脂肪族單官能(甲基)丙烯酸酯。

### 【請求項4】

如請求項3之暫時固定用組合物，其中(A)成分之脂肪族基之碳數為6以上30以下。

### 【請求項5】

如請求項1或2之暫時固定用組合物，其中(B)成分包含低聚物或聚合

物。

**【請求項6】**

如請求項1或2之暫時固定用組合物，其進而含有下述(D)：

(D)UV吸收劑。

**【請求項7】**

一種硬化體，其係如請求項1或2之暫時固定用組合物之硬化體。

**【請求項8】**

如請求項7之硬化體，其於氮氣氛圍下，2%質量減少溫度為300°C以上。

**【請求項9】**

一種電子裝置用基板之製造方法，其包括如下步驟：

將單官能(甲基)丙烯酸酯、多官能(甲基)丙烯酸酯、及光自由基聚合起始劑加以混合，製備於23°C下之黏度為500~10000 mPa·s之範圍的組合物；

將所製備之組合物藉由旋轉塗佈法塗佈於矽晶圓上，使所塗佈之組合物之表面達到僅具有40 μm以下之高低差之平坦度；及

以隔著所塗佈之組合物之方式將支持體接著於上述矽晶圓。

**【請求項10】**

一種暫時固定用接著劑，其包含如請求項1至6中任一項之暫時固定用組合物。

**【請求項11】**

一種接著體，其包含如請求項10之暫時固定用接著劑、及藉由上述暫時固定用接著劑接著之基材。

**【請求項12】**

一種薄型晶圓之製造方法，其使用如請求項10之暫時固定用接著劑。