



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115989110 A

(43) 申请公布日 2023.04.18

(21) 申请号 202180052733.8

(22) 申请日 2021.08.27

(30) 优先权数据

2020-143675 2020.08.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/031454 2021.08.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/045278 JA 2022.03.03

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 斋江俊之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

B24B 7/04 (2006.01)

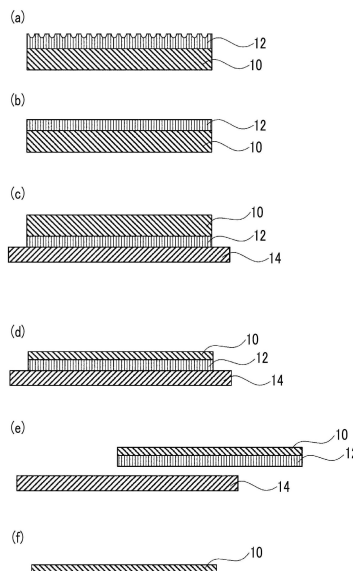
权利要求书1页 说明书29页 附图1页

(54) 发明名称

经加工的基材的制造方法、半导体元件的制造方法、及临时粘接剂层形成用组合物

(57) 摘要

本发明提供一种经加工的基材的制造方法、包括上述经加工的基材的制造方法的半导体元件的制造方法、以及基材的加工性优异的临时粘接剂层形成用组合物,上述经加工的基材的制造方法包括:在基材及支承体中的一个部件的表面形成临时粘接剂层的工序;利用研磨及磨削中的至少一种机构,将上述临时粘接剂层的、与和上述基材相接的表面相反的一侧的表面、或与和上述支承体相接的表面相反的一侧的表面平坦化的工序;使基材及支承体中未形成临时粘接剂层的部件与上述平坦化的表面接触的工序;及对上述基材的与和上述临时粘接剂层相接的面相反的一面进行加工的工序,上述临时粘接剂层含有无机填料。



1. 一种经加工的基材的制造方法,其包括:

在基材及支承体中的一个部件的表面适用临时粘接剂层形成用组合物来形成临时粘接剂层的工序;

利用研磨及磨削中的至少一种机构,将所述临时粘接剂层的、与和所述基材相接的表面相反的一侧的表面、或与和所述支承体相接的表面相反的一侧的表面平坦化的工序;

使基材及支承体中未形成临时粘接剂层的部件与所述平坦化后的临时粘接剂层的所述平坦化的表面接触的工序;及

对所述基材的与和所述临时粘接剂层相接的面相反的一面进行加工的工序,所述临时粘接剂层含有无机填料。

2. 根据权利要求1所述的经加工的基材的制造方法,其中,

所述无机填料含有二氧化硅或氧化铝。

3. 根据权利要求1或2所述的经加工的基材的制造方法,其中,

相对于所述临时粘接剂层的总体积,无机填料的含量为20体积%以上。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其中,

在形成所述临时粘接剂层的工序中,适用所述临时粘接剂层形成用组合物的面具有高低差为 $1\mu\text{m}$ 以上的凹凸。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其中,

在形成所述临时粘接剂层的工序中,所述临时粘接剂层形成用组合物的适用方法为旋涂、狭缝涂布、螺旋涂布中的任一种。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其中,

形成所述临时粘接剂层的工序是在适用所述临时粘接剂层形成用组合物后,一边使温度变化 30°C 以上一边进行干燥而形成临时粘接剂层的工序。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其在所述加工工序之后,还包括剥离基材和支承体的工序。

8. 根据权利要求7所述的经加工的基材的制造方法,其中,

所述剥离工序是在支承体与临时粘接剂层的界面进行剥离的工序。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其还包括通过喷雾清洗从基材去除所述临时粘接剂层的工序。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其中,

所述支承体为片状或膜状。

11. 一种半导体元件的制造方法,其包括权利要求1至10中任一项所述的经加工的基材的制造方法。

12. 一种临时粘接剂层形成用组合物,其用于形成权利要求1至10中任一项所述的临时粘接剂层。

经加工的基材的制造方法、半导体元件的制造方法、及临时粘接剂层形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种经加工的基材的制造方法、半导体元件的制造方法、及临时粘接剂层形成用组合物。

背景技术

[0002] 在半导体元件的制造工序(半导体工艺)中,在加工基材的情况下,在制造依次具备支承体、临时粘接剂层及基材的层叠体后,对基材进行加工。在上述层叠体的制造中,使用在基材及支承体中的一个上形成临时粘接剂层后,使基材及支承体中的另一个与临时粘接剂层接触的方法。

[0003] 例如,在专利文献1中记载了一种带凸块的器件硅基板的平坦化加工方法,其特征在于经过如下工序:

[0004] (1).在带凸块的器件硅基板的凸块面上设置粘接剂层。

[0005] (2).以该粘接剂层成为上表面且硅基板面成为下表面的方式固定在磨削装置的吸附卡盘上。

[0006] (3).利用杯轮式磨削砂轮对固定在上述吸附卡盘上的器件硅基板的粘接剂层进行向下进给磨削加工,磨削加工去除粘接剂层直至粘接剂层的表面覆盖凸块的厚度。此时,由开口角度4~15度喷嘴向未供于器件硅基板的粘接剂层的磨削加工的杯轮式磨削砂轮的刀尖部分喷射压力5~12MPa的高压水,冲洗附着于刀尖的粘接剂残渣,向磨削加工工作台外排水。

[0007] (4).接着,在磨削装置的基板吸附卡盘上,将上述磨削加工的粘接剂层以硅基板面为上方的方式固定在下表面上。

[0008] (5).向硅基板面供给磨削水溶液,并且使用杯轮式磨削砂轮对上述硅基板面进行向下进给磨削加工,进行磨削加工直至硅基板厚度成为30~100 μm 。

[0009] 并且,在专利文献2中记载了一种半导体装置的制造方法,其包括:(a)在第1主面上具有阶梯差结构的半导体晶圆的上述第1主面上涂布树脂部件的工序;及(b)对上述树脂部件进行加热,将该树脂部件的表面平坦化的工序,上述树脂部件也形成在上述半导体晶圆侧面上,上述制造方法还包括:(c)在上述工序(b)之后,对上述半导体晶圆的第2主面实施上述半导体晶圆的薄化加工的工序;及(d)在上述工序(c)之后,从上述半导体晶圆去除上述树脂部件。

[0010] 以往技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2017-103441号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2012-174956号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的技术课题

[0015] 在此,在具有阶梯差的基材或支承体上形成临时粘接剂层的情况下,有时在临时粘接剂层本身产生阶梯差。

[0016] 为了提高后续基材的加工性,具有这样的阶梯差的临时粘接剂层有时供于研磨、磨削,并使表面平坦化。

[0017] 然而,在使用以往的临时粘接剂层进行上述平坦化的情况下,用于研磨、磨削的装置、器具等(例如,金刚石刀片)发生堵塞,从而平坦化变得困难,结果有时在加工基材时基材发生破裂等,基材的加工性降低。

[0018] 本发明的目的在于提供一种基材的加工性优异的经加工的基材的制造方法、包括上述经加工的基材的制造方法的半导体元件的制造方法、及基材的加工性优异的临时粘接剂层形成用组合物。

[0019] 用于解决技术课题的手段

[0020] 本发明的代表性实施方式的例子如下所示。

[0021] <1>一种经加工的基材的制造方法,其包括:

[0022] 在基材及支承体中的一个部件的表面适用临时粘接剂层形成用组合物来形成临时粘接剂层的工序;

[0023] 利用研磨及磨削中的至少一种机构,将上述临时粘接剂层的、与和上述基材相接的表面相反的一侧的表面、或与和上述支承体相接的表面相反的一侧的表面平坦化的工序;

[0024] 使基材及支承体中未形成临时粘接剂层的部件与上述平坦化后的临时粘接剂层的上述平坦化的表面接触的工序;及

[0025] 对上述基材的与和上述临时粘接剂层相接的面相反的一面进行加工的工序,

[0026] 上述临时粘接剂层含有无机填料。

[0027] <2>根据<1>所述的经加工的基材的制造方法,其中,上述无机填料含有二氧化硅或氧化铝。

[0028] <3>根据<1>或<2>所述的经加工的基材的制造方法,其中,相对于上述临时粘接剂层的总体积,无机填料的含量为20体积%以上。

[0029] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其中,在形成上述临时粘接剂层的工序中,适用上述临时粘接剂层形成用组合物的面具有高低差为1 μ m以上的凹凸。

[0030] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其中,在形成上述临时粘接剂层的工序中,上述临时粘接剂层形成用组合物的适用方法为旋涂、狭缝涂布、螺旋涂布中的任一种。

[0031] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其中,形成上述临时粘接剂层的工序是在适用上述临时粘接剂层形成用组合物后,一边使温度变化30 $^{\circ}$ C以上一边进行干燥而形成临时粘接剂层的工序。

[0032] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其在上述加工工序之后,还包括剥离基材和支承体的工序。

[0033] <8>根据<7>所述的经加工的基材的制造方法,其中,上述剥离工序是在支承体与临时粘接剂层的界面进行剥离的工序。

[0034] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其还包括通过喷雾清洗从基材去除上述临时粘接剂层的工序。

[0035] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的经加工的基材的制造方法,其中,上述支承体为片状或膜状。

[0036] <11>一种半导体元件的制造方法,其包括<1>至<10>中任一项所述的经加工的基材的制造方法。

[0037] <12>一种临时粘接剂层形成用组合物,其用于形成<1>至<10>中任一项所述的临时粘接剂层。

[0038] 发明效果

[0039] 本发明的目的在于提供一种基材的加工性优异的经加工的基材的制造方法、包括上述经加工的基材的制造方法的半导体元件的制造方法、及基材的加工性优异的临时粘接剂层形成用组合物。

附图说明

[0040] 图1是表示本发明的经加工的基材的制造方法的一例的概略剖视图。

具体实施方式

[0041] 以下,对本发明的主要的实施方式进行说明。然而,本发明并不限于明示的实施方式。

[0042] 在本说明书中,使用符号“~”表示的数值范围是指包含记载于“~”的前后的数值分别作为下限值及上限值的范围。

[0043] 在本说明书中,“工序”这一术语表示不仅包括独立的工序,只要能够达成其工序的所期望的作用,还包括不能与其他工序明确地区分的工序。

[0044] 在本说明书中,关于基团(原子团),未记载取代及未取代的表述表示包含不具有取代基的基团(原子团)和具有取代基的基团(原子团)。例如,在简单记载为“烷基”的情况下,这表示包含不具有取代基的烷基(未取代烷基)及具有取代基的烷基(取代烷基)这两者。

[0045] 在本说明书中,只要没有特别说明,“曝光”表示不仅包含使用光的描绘,还包括使用电子束、离子束等粒子射线的描绘。作为用于描绘的能量射线,可举出汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)及X射线等活化光线、以及电子束及离子束等粒子射线。

[0046] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者或其中之一,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”这两者或其中之一,“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”这两者或其中之一。

[0047] 在本说明书中,组合物中的固体成分是指除了溶剂以外的其他成分,只要没有特别说明,组合物中的固体成分的含量(浓度)由除了溶剂以外的其他成分相对于该组合物的总质量的质量百分率表示。

[0048] 在本说明书中,只要没有特别说明,温度为23℃,气压为101325Pa(1个大气压)。

[0049] 在本说明书中,只要没有特别说明,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)按照凝胶渗透色谱法(GPC测定)表示为聚苯乙烯换算值。该重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)例如能够通过使用HLC-8220(Tosoh Corporation 制造),并且使用保护柱HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000及TSKgel Super HZ2000(Tosoh Corporation制造)作为柱来求出。并且,只要没有特别说明,使用THF(四氢呋喃)作为洗脱液进行测定。并且,只要没有特别说明,在GPC测定中的检测中,使用UV线(紫外线)的波长254nm检测器。

[0050] 在本说明书中,关于构成层叠体的各层的位置关系,在记载为“上”或“下”时,只要在所关注的多个层中成为基准的层的上侧或下侧存在其他层即可。即,也可以在成为基准的层与上述其他层之间进一步存在第3层或要件,成为基准的层与上述其他层不需要相接。并且,只要没有特别说明,则将层相对于基材重叠的方向称为“上”,或在存在感光层的情况下,将从基材朝向感光层的方向称为“上”,将其相反方向称为“下”。另外,这样的上下方向的设定是为了本说明书中的方便,在实际的方式中,本说明书中的“上”方向也可能与铅垂向上不同。

[0051] 在下述中,参考附图,对本发明的层叠体的实施方式进行说明,但本发明并不限于此。另外,为了容易视觉辨认,使附图中的各构成要件的缩尺与实际适当不同。

[0052] (经加工的基材的制造方法)

[0053] 本发明的经加工的基材的制造方法包括如下工序:在基材及支承体中的一个部件的表面适用临时粘接剂层形成用组合物来形成临时粘接剂层;利用研磨及磨削中的至少一种机构,将上述临时粘接剂层的、与和上述基材相接的表面相反的一侧的表面、或与和上述支承体相接的表面相反的一侧的表面平坦化;使基材及支承体中未形成临时粘接剂层的部件与上述平坦化后的临时粘接剂层的上述平坦化的表面接触;及对上述基材的与和上述临时粘接剂层相接的面相反的一面进行加工,上述临时粘接剂层含有无机填料。

[0054] 经加工的基材的制造方法在基材的加工性方面优异。

[0055] 可获得上述效果的机理尚不清楚,但推测为如下。

[0056] 如上所述,在临时粘接剂层具有阶梯差的情况下,在对依次包含支承体、临时粘接剂层及基材的层叠体中的基材进行加工(例如,薄化)时,有时基材发生破裂等,基材的加工性降低。在此,薄化是指减少基材的厚度。

[0057] 推测这是因为,例如在加工基材时,在对基材局部施加压力的情况下等,若临时粘接剂层具有阶梯差,则不会以压力接近均等的状态施加于基材,从而发生基材破裂等。

[0058] 为了防止上述基材破裂等,有时在通过研磨、磨削等使形成在基材的表面或支承体的表面的临时粘接剂层的表面平坦化后,使临时粘接剂层与基材或支承体中的和形成有临时粘接剂层的部件不同的部件接合而制作层叠体,然后进行基材的加工。

[0059] 然而,若通过研磨、磨削等将以往使用的包含临时粘接剂层的层叠体平坦化,则有时用于研磨、磨削的装置、器具等发生堵塞,平坦化变得困难,基材的加工性降低。

[0060] 本发明人等进行深入研究,结果发现,通过使临时粘接剂层含有无机填料,基材的加工性提高。

[0061] 推测这是因为,通过上述无机填料的作用,消除了上述堵塞。

[0062] 并且,在本发明中,通过使临时粘接剂层含有无机填料,消除了上述堵塞,因此推测上述平坦化顺畅地进行,平坦化时通过平坦化机构(研磨机构或磨削机构)施加到基材的力也容易减少。其结果,认为平坦化时的基材破裂、平坦化时的临时粘接剂层从基材的剥离也容易被抑制。

[0063] 图1是表示本发明的经加工的基材的制造方法的一例的概略剖视图。

[0064] 图1(a)表示通过在基材10的表面适用临时粘接剂层形成用组合物来形成临时粘接剂层12的工序,形成具备临时粘接剂层12的基材10的状态的一例。

[0065] 在图1(a)中,为假设在基材的表面形成了临时粘接剂层的图,但本发明并不限定于此,也可以在支承体的表面形成临时粘接剂层。

[0066] 并且,在图1(a)中,在临时粘接剂层12的与基材10侧相反的一侧的表面形成有凹凸。上述凹凸例如源自基材10的表面所具有的凹凸(图中省略)。

[0067] 图1(b)表示通过利用研磨及磨削中的至少一种机构将上述临时粘接剂层12平坦化的工序,临时粘接剂层12的与和基材相接的表面相反的一侧的表面被平坦化的状态的一例。

[0068] 在图1(a)中记载的形成在临时粘接剂层12的与基材10侧相反的一侧的表面的凹凸在图1(b)中利用研磨及磨削中的至少一种机构去除。

[0069] 在本发明中,由于临时粘接剂层12含有无机填料,因此认为在利用该研磨及磨削中的至少一种机构的平坦化中,用于研磨或磨削的装置、器具等的堵塞得到抑制。因此,推测上述平坦化顺畅地进行,临时粘接剂层12的供于研磨及磨削中的至少一种机构的表面被充分地平坦化。

[0070] 图1(c)表示通过使支承体14与上述平坦化后的临时粘接剂层12的上述平坦化的表面接触的工序,制作依次具备基材10、临时粘接剂层12及支承体14的层叠体的状态的一例。

[0071] 假设在适用图1(a)所示的临时粘接剂层形成用组合物来形成临时粘接剂层12的工序中,不是在基材10而是在支承体14的表面形成临时粘接剂层12的情况下,图1(c)所示的工序成为使基材10与临时粘接剂层12接触的工序。

[0072] 图1(d)表示通过对上述基材10的与和上述临时粘接剂层12相接的表面相反的一面进行加工的工序,对基材10进行了加工的状态的一例。

[0073] 在图1(d)中,基材10被薄化。

[0074] 在此,如上所述,由于本发明的临时粘接剂层12含有无机填料,因此推测临时粘接剂层12的供于研磨及磨削中的至少一种机构的表面被充分地平坦化,加工时的基材10破裂等的发生得到抑制。

[0075] 图1(e)表示上述基材10与支承体14被剥离的状态的一例。

[0076] 在图1(e)中,基材10和支承体14在临时粘接剂层12与支承体14的界面被剥离,但剥离的位置并不限定于此。

[0077] 例如,可以在临时粘接剂层12与基材10的界面剥离,也可以临时粘接剂层12断裂而在基材10与支承体14这两者上存在断裂后的临时粘接剂层12。

[0078] 图1(f)表示从上述基材10去除临时粘接剂层12的状态的一例。

[0079] 如此,根据本发明的经加工的基材的制造方法,能够获得经加工的基材10。

[0080] 以下,对本发明的经加工的基材的制造方法中的各工序的详细情况进行说明。

[0081] <临时粘接剂层形成工序>

[0082] 本发明的经加工的基材的制造方法包括在基材及支承体中的一个部件的表面适用临时粘接剂层形成用组合物来形成临时粘接剂层的工序(临时粘接剂层形成工序)。

[0083] 基材及支承体中的一个部件中的适用上述临时粘接剂层形成用组合物的面优选具有凹凸,更优选具有高低差为 $0.1\mu\text{m}$ 以上的凹凸,进一步优选具有高低差为 $1\mu\text{m}$ 以上的凹凸,尤其优选具有高低差为 $2\mu\text{m}$ 以上的凹凸。

[0084] 上述凹凸的形状没有特别限定,例如可举出圆柱状、半圆柱状、棱柱状、球冠状、多面体状、或由这些形状的组合形成的形状等。

[0085] 上述高低差是使用接触式阶梯差计,作为适用基材的临时粘接剂层形成用组合物的面上的最大阶梯差的高低差而测定的值。

[0086] 并且,临时粘接剂层形成工序优选为在基材的表面适用临时粘接剂层形成用组合物来形成临时粘接剂层的工序。

[0087] (基材)

[0088] 作为基材,没有特别限制,能够根据用途使用在半导体工艺中能够使用的各种基材。作为基材,例如能够使用用于液晶显示装置等的透明基板、以及用于发光元件、固体摄像元件及半导体存储器等的半导体基板。并且,基材也可以是金属基板、树脂基板及预浸料(在纤维部件中浸渍树脂而成型的薄片)。

[0089] 透明基板例如是石英玻璃、无碱玻璃、钠玻璃、硼硅酸盐玻璃及铝硅酸盐玻璃等玻璃基板。也可以在这些透明基板上形成透明导电膜、反射膜及保护膜等其他结构。半导体基板例如是由硅、蓝宝石、碳化硅、氮化镓、铝、非晶氧化铝、多晶氧化铝、氮化硅、氧氮化硅、GaAsP、GaP、AlGaAs、InGaN、GaN、AlGaN、ZnSe、AlGa、InP及ZnO等构成的基板。也可以在这些半导体基板上形成有PN接合层、发光层、光电转换层、互补性金属氧化膜半导体(CMOS)层及电极层等其他结构。金属基板例如是铝基板、铜基板及不锈钢基板等。树脂基板例如是环氧基板、聚碳酸酯基板及柔性基板(聚酰亚胺基板、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)基板、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基板)等。

[0090] 并且,根据需要,为了改善与上部层的密合、防止物质扩散或使表面平坦化,基材可以在适用临时粘接剂层的一侧的表层部分包含底涂层。并且,基材也可以在适用临时粘接剂层侧的一侧的表层部分包含例如半导体电路。基材可以是单层结构,也可以是层叠结构。

[0091] 基材的厚度(在包括结构物等的情况下为最大的厚度)没有特别限制,可以根据层叠体的用途适当设定。基材的厚度例如为 $0.3\sim 2\text{mm}$ 。该数值范围的上限优选为 1.5mm 以下,更优选为 1mm 以下,进一步优选为 0.8mm 以下。并且,该数值范围的下限优选为 0.4mm 以上,更优选为 0.5mm 以上,进一步优选为 0.6mm 以上。

[0092] 基材的形状没有特别限制,可以根据层叠体的用途适当设定。基材的形状例如为圆盘状(晶圆型基板)及矩形状(面板型基板)。在基材为圆盘状的情况下,直径例如为 $50\sim 500\text{mm}$ 。该数值范围的上限优选为 400mm 以下,更优选为 300mm 以下,进一步优选为 250mm 以下。并且,该数值范围的下限优选为 100mm 以上,更优选为 150mm 以上,进一步优选为 170mm 以上。另一方面,在基材为矩形状的情况下,最大边的长度例如为 $200\sim 1000\text{mm}$ 。该数值范围的

上限优选为900mm以下,更优选为800mm以下,进一步优选为700mm以下。并且,该数值范围的下限优选为300mm以上,更优选为400mm以上,进一步优选为450mm以上。基材也可以具有定向平面或凹口。

[0093] 基材例如可以是在形成临时粘接剂层的一侧的表面形成有规定的结构物或半导体电路的基材,也可以是在与形成临时粘接剂层的一侧相反的一侧的表面形成有规定的结构物或半导体电路的基材。

[0094] 在本发明中,基材为在形成临时粘接剂层的一侧的表面形成有规定的结构物或半导体电路的基材也是优选方式之一。根据本发明,例如在由于这样的规定的结构物或半导体电路而在临时粘接剂层上形成凹凸的情况下,能够使上述凹凸平坦化,使基材的加工性良好。

[0095] (支承体)

[0096] 作为支承体没有特别限定,能够没有限定地使用在本领域公知的支承体,优选为片状或膜状。

[0097] 并且,作为支承体,例如能够使用通常称为切割带的支承体。

[0098] 支承体可以是单层结构,也可以是多层结构。即,支承体例如能够由成为母体的单层或多层支承膜构成。并且,支承体能够包含形成在支承膜或支承片上的粘合层。

[0099] 为了在基材的加工(例如,薄化、切割等)之后进行扩展(Expand)而剥离,从而容易获得,支承体优选具有伸缩性。并且,在如后所述,在使用由紫外线固化型树脂组合物形成的粘合层的情况下,支承体优选具有透光性。

[0100] 构成支承体的支承膜的材料没有特别限制,可以从公知的树脂膜用高分子材料中适当选择。构成支承膜的高分子材料优选为例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯的共聚物及聚丁烯之类的聚烯烃、包括乙烯/乙酸乙烯酯的共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸酯的共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸酯的共聚物、及乙烯/(甲基)丙烯酸金属盐的共聚物的离聚物之类的乙烯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚对苯二甲酸丁二醇酯之类的聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯那样的丙烯酸、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚缩醛、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚苯乙烯、天然橡胶、以及合成橡胶等。并且,支承膜可以由选自这些组的2种以上混合而成的混合树脂构成,也可以具有2种以上的树脂多层化而成的结构。在支承体包含粘合层的情况下,支承体的材料能够在考虑与粘合层的粘接性的同时任意选择。

[0101] 支承膜或支承片的厚度没有特别限制,例如优选为50~300 μm 。该数值范围的上限优选为250 μm 以下,更优选为200 μm 以下,进一步优选为160 μm 以下。并且,该数值范围的下限优选为60 μm 以上,更优选为70 μm 以上,进一步优选为90 μm 以上。

[0102] 能够构成支承体的粘合层具有足以抑制切割中半导体器件等基材的飞散的粘合性。粘合层的材料没有特别限制,能够含有丙烯酸树脂、氨基甲酸酯树脂及硅酮树脂等以往公知的粘合性材料。粘合层优选由通过赋予热或能量射线固化的固化型组合物形成。由此,通过赋予热或能量射线而使粘合层适度固化,能够降低对临时粘接剂层的粘合力。其结果,在支承体及临时粘接剂层的粘接界面容易更有效地发生剥离,容易确保临时粘接剂层的作为保护膜的程度。尤其,上述固化型组合物优选为通过照射能量射线而固化的组合物,更优选为通过照射紫外线而固化的组合物。固化型组合物例如包括具有聚合性官能团的单体或低聚物、及聚合引发剂。粘合层的粘合性能够通过控制粘合材料的交联密度来适当控制。粘

合材料的交联密度的控制例如能够利用经由多官能异氰酸酯化合物、环氧化合物、三聚氰胺化合物、金属盐化合物、金属螯合化合物、氨基树脂化合物及过氧化物等适当的交联剂进行交联处理的方式、以及将具有2个以上碳-碳双键的化合物进行混合,通过照射能量射线进行交联处理的方式等适当的方式进行。

[0103] 固化型组合物也可以根据需要含有1种或2种以上的阻聚剂、抗氧化剂、流平剂、增稠剂、降粘剂、表面活性剂及填料等其他添加剂。而且,从提高组合物的适用性的观点出发,紫外线固化型组合物能够含有溶剂。

[0104] 包含由固化型组合物形成的粘合层的切割带的详细情况记载于例如日本特开2010-251722号公报中,其内容并入本说明书中。

[0105] 粘合层的厚度没有特别限制,例如优选为5~100 μm 。该数值范围的上限优选为80 μm 以下,更优选为70 μm 以下,进一步优选为60 μm 以下。并且,该数值范围的下限优选为10 μm 以上,也可以为15 μm 以上或20 μm 以上。

[0106] 支承体整体的厚度优选为60~300 μm 。该数值范围的上限优选为250 μm 以下,更优选为200 μm 以下,进一步优选为160 μm 以下。并且,该数值范围的下限优选为70 μm 以上,更优选为80 μm 以上,进一步优选为100 μm 以上。

[0107] 作为支承体,还能够使用以下所示的市售的切割带。HAE-1503、HAE-1603、UC-334EP-85、UC-353EP-110A、UC3026M-110、UC3044M-110B(以上,Furukawa Electric Co., Ltd.制造)、UHP-1005AT、UHP-1025M3、USP-1520MG、UDT-1915MC(以上,DENKA公司制造)、D-series(以上,LINTEC Corporation制造)。

[0108] (临时粘接剂层形成用组合物)

[0109] 临时粘接剂层形成用组合物是含有无机填料的组合物,优选为含有无机填料及树脂的组合物。

[0110] 关于临时粘接剂层形成用组合物的详细情况在后面叙述。

[0111] (临时粘接剂层形成用组合物的适用方法)

[0112] 作为临时粘接剂层形成用组合物的适用方法,可举出旋涂法、狭缝涂布法、螺旋涂布法、喷涂法、丝网印刷法、喷墨法、流延涂布法、辊涂法及滴加法(液滴涂布)。其中,适用方法优选为旋涂法、狭缝涂布法或螺旋涂布法。

[0113] 并且,也可以通过将预先制成膜的形态的临时粘接剂层形成用组合物粘贴在基材及支承体中的一个的表面上方法,适用临时粘接剂层形成用组合物。

[0114] 临时粘接剂层形成用组合物适用于例如支承体中的不与基材接合的区域、或基材中的不作为芯片使用的外缘区域、或支承体中的与上述基材的外缘区域对应的区域不是必须的。但是,在基材或支承体的与临时粘接剂层相接的一侧的整个表面适用临时粘接剂层形成用组合物的方式也是本发明的优选方式之一。

[0115] (干燥)

[0116] 临时粘接剂层形成用组合物优选在适用后进行干燥。

[0117] 作为干燥机构没有特别限定,可举出公知的热板、加热式烘箱、红外线烘箱等。

[0118] 干燥条件能够适当调整,例如能够通过80~270 $^{\circ}\text{C}$ (优选为150~210 $^{\circ}\text{C}$)下加热0.5~5分钟(优选为1~4分钟)来进行。

[0119] 并且,在本发明中,从抑制气泡的产生的观点出发,在适用临时粘接剂层形成用组

合物后,一边使温度变化30℃以上一边进行干燥而形成临时粘接剂层也是优选方式之一。

[0120] 即,形成上述临时粘接剂层的工序优选为在适用临时粘接剂层形成用组合物后,一边使温度变化30℃以上一边进行干燥而形成临时粘接剂层的工序。

[0121] 本发明的临时粘接剂层形成用组合物含有无机填料,但由此临时粘接剂层形成用组合物的溶剂的挥发路径减少,因此有时通过一边使温度变化30℃以上一边进行干燥来抑制气泡的产生。

[0122] 作为一边使温度变化30℃以上一边进行干燥的方法的一例,没有特别限定,可举出在温度A下干燥1~10分钟后,在温度B下干燥1~10分钟的方式。

[0123] 作为上述温度A,优选为60~150℃,更优选为70~120℃。

[0124] 并且,作为上述温度B,优选为90~180℃,更优选为100~150℃。

[0125] 温度A与温度B之差优选为30℃以上,更优选为40℃以上,更优选为50℃以上。

[0126] (临时粘接剂层)

[0127] 临时粘接剂层含有无机填料,优选含有无机填料及树脂。

[0128] -无机填料-

[0129] 作为无机填料,只要是无机物且以固体状态包含在临时粘接剂层中,则没有特别限定,优选含有金属或半金属原子。

[0130] 作为无机填料,可举出氧化铝、二氧化钛、氧化锆、高岭土、煅烧高岭土、滑石、蜡石、硅藻土、氮化硼、氮化铝、碳酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锌、锌钡白、硅酸盐矿物粒子(优选为无定形二氧化硅、胶体二氧化硅、煅烧石粉、二氧化硅)、碳酸镁、氧化钛、碳酸钡、硫酸钡、云母和炭黑等。

[0131] 其中,作为无机填料,优选含有二氧化硅或氧化铝。

[0132] 无机填料的形状没有特别限定,优选为粒子状。

[0133] 粒子的形状没有特别限定,优选为大致球形状。

[0134] 并且,粒子可以是实心状,也可以是中空状。

[0135] 粒子的粒径没有特别限定,作为体积平均粒径优选为0.2~20 μm ,更优选为0.3~1.5 μm ,进一步优选为0.4~1.2 μm 。

[0136] 体积平均粒径例如能够通过使用动态光散射法的测定来求出。作为测定装置,例如能够使用Nanotracer粒度分布测定装置UPA-EX150(Nikkiso Co.,Ltd.制造)。

[0137] 相对于临时粘接剂层的总体积,无机填料的含量没有特别限定,优选为10体积%以上,更优选为20体积%以上,更优选为30体积%以上。上述含量的上限没有特别限定,优选为90体积%以下,更优选为80体积%以下。

[0138] 上述含量通过下述方法计算。

[0139] 对于无机填料的密度(密度A)、从形成有层叠体或临时粘接剂层的基材或支承体刮取的临时粘接剂层的密度(密度B)、以及除了不含有无机填料以外与临时粘接剂层同样地形成层并刮取的物质的密度(密度C)这3种,通过按照JIS Z 8807的液中称量法测定表观密度。计算满足(密度A)×(填料体积%)+(密度C)×{100%-(填料体积%)}=(密度B)的关系式的填料体积%。另外,表观密度是指“将物质本身所占的体积和内部空隙的体积作为密度计算用体积的密度”。

[0140] 并且,在难以计算上述密度的情况下,也可以根据临时粘接剂层的截面观察图像

计算无机填料的含量。

[0141] 临时粘接剂层可以单独含有1种无机填料,也可以含有2种以上的无机填料。在临时粘接剂层含有2种以上的无机填料的情况下,优选它们的合计量在上述范围内。

[0142] 并且,无机填料的含量相对于临时粘接剂层的总质量优选为30~95质量%,更优选为40~90质量%,进一步优选为50~85质量%。

[0143] -树脂-

[0144] 临时粘接剂层优选含有树脂。

[0145] 临时粘接剂层优选含有非固化性的树脂。在本说明书中,“非固化性”是指硬度(洛氏硬度)不会因热(例如150℃以上,优选为200℃以上)或光(例如波长180~800nm的范围的至少任意一个波段的光,优选为波长200~400nm的光)的作用而增大的性质。由此,临时粘接剂层的去除变得更容易。

[0146] 而且,临时粘接剂层优选含有热塑性树脂(当加热至玻璃化转变点或熔点左右时变软的树脂)。由此,临时粘接剂层的去除变得更容易。

[0147] 临时粘接剂层还优选含有非水溶性的树脂。在本说明书中,“非水溶性”是指在23℃的水100g中的饱和溶解度(g)为1g以下的性质。由此,进一步提高进行使用水的后续工序时的保护功能。关于非水溶性树脂,在23℃的水100g中的饱和溶解度优选为0.9g以下,更优选为0.5g以下,进一步优选为0.1g以下。并且,关于非水溶性树脂,在23℃的水中的饱和溶解度实际上为0.001g以上,也可以为0.01g以上。

[0148] 临时粘接剂层还优选含有透明的树脂。由此,例如在切割处理后的工序中,能够视觉辨认被临时粘接剂层覆盖的基材的表面。在临时粘接剂层含有透明的树脂的情况下,波长400~700nm的范围内的厚度50mm的临时粘接剂层的最小透光率优选为85%以上,更优选为88%以上,进一步优选为90%以上。并且,临时粘接剂层的上述最小透光率优选为99.9%以下,也可以为98%以下。

[0149] 尤其,临时粘接剂层优选含有非固化性且非水溶性的树脂或热塑性且非水溶性的树脂,更优选含有非固化性且非水溶性且透明的树脂或热塑性且非水溶性且透明的树脂,进一步优选含有热塑性且非水溶性且透明的树脂。

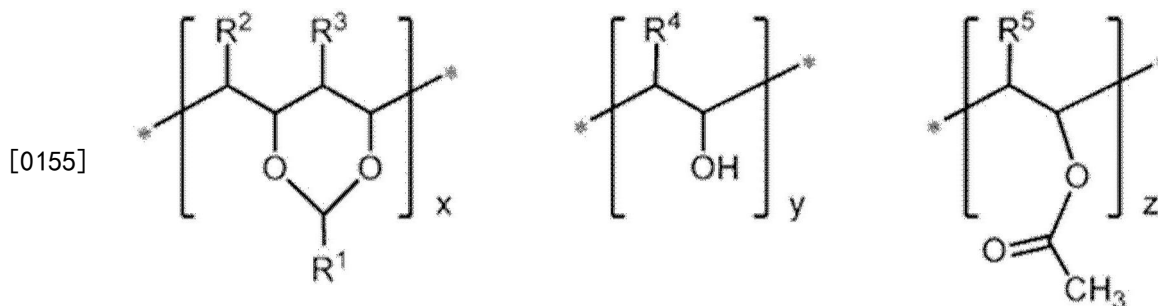
[0150] 尤其,临时粘接剂层优选含有选自由聚乙烯醇缩醛、聚甲基丙烯酸烷基酯及酰基纤维素组成的组中的至少1种树脂,更优选含有选自由聚乙烯醇缩醛及聚甲基丙烯酸烷基酯组成的组中的至少1种树脂,进一步优选含有聚乙烯醇缩醛。

[0151] <<聚乙烯醇缩醛>>

[0152] 聚乙烯醇缩醛优选为使醛与聚乙烯醇反应而缩醛化而成的树脂,更优选为含有下述式(PV-1)所示的各重复单元的化合物。

[0153] [化学式1]

[0154] 式(PV-1):



[0156] 在式(PV-1)中, R^1 表示烷基, $R^2 \sim R^5$ 分别独立地表示氢原子或1价取代基, x 、 y 及 z 分别表示各重复单元的树脂中的摩尔比(摩尔%), $x+y+z$ 为80~100摩尔%。并且, 星号“*”表示重复单元之间的键或末端部位。

[0157] R^1 优选为碳原子数1~10的烷基, 更优选为碳原子数1~5的烷基, 进一步优选为碳原子数2或3的烷基。尤其, 更优选 R^1 为丙基(- C_3H_7), 即聚乙烯醇缩醛为聚乙烯醇缩丁醛。

[0158] $R^2 \sim R^5$ 优选为氢原子。另一方面, 在 $R^2 \sim R^5$ 表示1价取代基的情况下, 1价取代基例如优选为下述取代基T。并且, 在 $R^2 \sim R^5$ 表示1价取代基的情况下, R^2 在不同的重复单元之间可以相同也可以不同, R^3 在不同的重复单元之间可以相同也可以不同, R^4 在不同的重复单元之间可以相同也可以不同, R^5 在不同的重复单元之间可以相同也可以不同。

[0159] 取代基T是选自卤原子、氰基、硝基、烃基、杂环基、- ORt^1 、- $CORt^1$ 、- $COORt^1$ 、- $OCORt^1$ 、- NRt^1Rt^2 、- $NHCORt^1$ 、- $CONRt^1Rt^2$ 、- $NHCONRt^1Rt^2$ 、- $NHCOORt^1$ 、- SRt^1 、- SO_2Rt^1 、- SO_2ORt^1 、- $NHSO_2Rt^1$ 及- $SO_2NRt^1Rt^2$ 中的1种。在此, Rt^1 及 Rt^2 分别独立地表示氢原子、烃基或杂环基。在 Rt^1 和 Rt^2 为烃基的情况下, 它们可以相互键合而形成环。

[0160] 关于上述取代基T, 作为卤原子, 可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。作为烃基, 可举出烷基、烯基、炔基、芳基。烷基的碳原子数优选为1~10, 更优选为1~5, 进一步优选为1或2。烷基可以是直链、支链、环状中的任一种, 优选直链或支链。烯基的碳原子数优选为2~10, 更优选为2~5, 尤其优选为2或3。炔基可以是直链、支链、环状中的任一种, 优选直链或支链。炔基的碳原子数优选为2~10, 更优选为2~5。炔基可以是直链及支链中的任一种。芳基的碳原子数优选6~10, 更优选6~8, 进一步优选6~7。杂环基可以是单环, 也可以是多环。杂环基优选为单环或环数为2~4的多环。构成杂环基的环的杂原子的数量优选为1~3。构成杂环基的环的杂原子优选为氮原子、氧原子或硫原子。构成杂环基的环的碳原子的数量优选为3~10, 更优选为3~8, 更优选为3~5。

[0161] 作为取代基T的烃基及杂环基可以进一步具有其他取代基, 也可以未取代。作为这里的进一步的取代基, 可举出上述取代基T。

[0162] 具体而言, 如上所述的取代基T例如是卤原子(尤其是氟原子、氯原子及溴原子)、碳原子数1~5的烷基(尤其是甲基、乙基及丙基)、碳原子数2~5的烯基(尤其是乙烯基(ethenyl)(乙烯基(vinyl))及丙烯基)、碳原子数1~5的烷氧基(尤其是甲氧基、乙氧基及丙氧基)、羟基、硫醇基、羰基、硫代羰基、羧基、氨基、硝基及苯基等。尤其, 取代基T优选为氟原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、羟基、羰基及羧基。这些取代基可以进一步具有其他取代基, 也可以未取代。

[0163] $x+y+z$ 优选为85~100摩尔%。该数值范围的上限通常为100摩尔%, 但也可以为98摩尔%左右。该数值范围的下限更优选为90摩尔%以上, 进一步优选为95摩尔%以上。即,

聚乙烯醇缩醛可以含有除了上述3个重复单元以外的重复单元,但这样的其他重复单元的摩尔比优选为0~20摩尔%,更优选为0~10摩尔%,进一步优选为0~5摩尔%,尤其优选为0摩尔%。 x 相当于聚乙烯醇缩醛树脂中的缩醛化度,优选为50~90摩尔%。该数值范围的上限优选为85摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为76摩尔%以下。并且,该数值范围的下限优选为60摩尔%以上,更优选为65摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上。 y 相当于聚乙烯醇缩醛树脂中的羟基的含有率,优选为10~50摩尔%。该数值范围的上限优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下。并且,该数值范围的下限优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为24摩尔%以上。 z 相当于聚乙烯醇缩醛树脂中的乙酰基的含有率,优选为1~5摩尔%。该数值范围的上限优选为4摩尔%以下,更优选为3.5摩尔%以下,进一步优选为3摩尔%以下。并且,该数值范围的下限优选为1.5摩尔%以上,更优选为1.7摩尔%以上,进一步优选为2摩尔%以上。

[0164] 聚乙烯醇缩醛的重均分子量优选为10,000~300,000。该数值范围的上限优选为200,000以下,更优选为150,000以下,进一步优选为120,000以下。并且,该数值范围的下限优选为20,000以上,更优选为50,000以上,进一步优选为80,000以上。

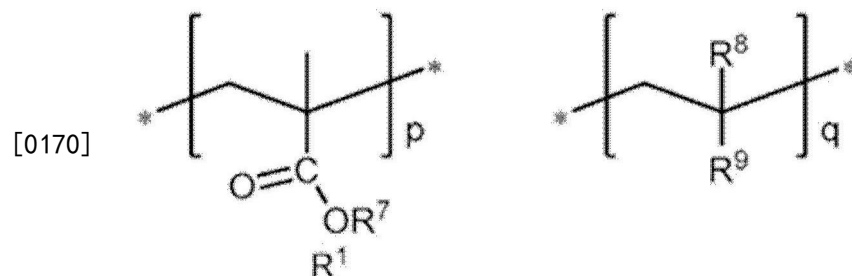
[0165] 在含有聚乙烯醇缩醛的临时粘接剂层中,临时粘接剂层中的聚乙烯醇缩醛的含量优选为5~50质量%。该数值范围的上限可以为45质量%以下,也可以为40质量%以下,还可以为35质量%以下。并且,该数值范围的下限优选为8质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。临时粘接剂层中的聚乙烯醇缩醛可以单独由1种构成,也可以由含有2种以上的聚乙烯醇缩醛的混合物构成。在聚乙烯醇缩醛为混合物的情况下,优选它们的合计量在上述范围内。

[0166] <<聚甲基丙烯酸烷基酯>>

[0167] 聚甲基丙烯酸烷基酯更优选为含有下述式(PM-1)所示的各重复单元的化合物。

[0168] [化学式2]

[0169] 式(PM-1):



[0171] 在式(PM-1)中, R^7 表示烷基, R^8 表示氢原子或甲基, R^9 表示1价有机基团, p 及 q 分别表示树脂中的各重复单元的摩尔比, p 为60~100摩尔%, q 为0~40摩尔%, $p+q$ 为80~100摩尔%。并且,星号“*”表示重复单元之间的键或末端部位。另外,带有 q 的重复单元是不满足带有 p 的重复单元的要件的重复单元。

[0172] 关于带有 p 的重复单元, p 优选为80摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上,进一步优选为95摩尔%以上。并且, p 也可以为98摩尔%以下。 R^7 优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基,进一步优选为碳原子数1~3的烷基。尤其, R^7 优选为甲基。 R^7 在不同的重复单元之间可以不同,但优选相同。而且,聚甲基丙烯酸烷基酯优选为 p 为90摩尔%以上且 R^7 为甲基的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

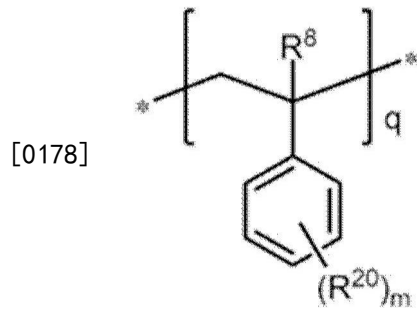
[0173] 关于带有q的重复单元,q优选为20摩尔%以下,更优选为10摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以上。并且,q也可以为2摩尔%以上。

[0174] 而且,带有q的重复单元优选为源自不满足带有p的重复单元的要件的(甲基)丙烯酸酯的重复单元。作为这样的重复单元,有在带有q的重复单元中, R^8 为氢原子的情况、或 R^8 为甲基且 R^9 由 $-COOR^{10}$ (R^{10} 为除了烷基以外的有机基团。)表示的情况等。

[0175] 而且,带有q的重复单元也优选为由下述式 (PM-2) 表示的重复单元。

[0176] [化学式3]

[0177] 式 (PM-2) :



[0179] 在式 (PM-2) 中, R^8 与式 (PM-1) 的 R^8 含义相同, R^{20} 为1价取代基,m表示0~4的整数。在此,作为取代基,例如可举出上述取代基T,具体而言为氟原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、羟基、羰基及羧基等,这些基团也可以进一步具有取代基。m可以为3以下,也可以为1以上。

[0180] 并且,聚甲基丙烯酸烷基酯中的氢原子可以被取代基取代。作为取代基,例如可举出上述取代基T,具体而言为氟原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、羟基、羰基及羧基等。

[0181] 聚甲基丙烯酸烷基酯的重均分子量优选为10,000~300,000。该数值范围的上限优选为200,000以下,更优选为150,000以下,进一步优选为120,000以下。并且,该数值范围的下限优选为20,000以上,更优选为50,000以上,进一步优选为80,000以上。

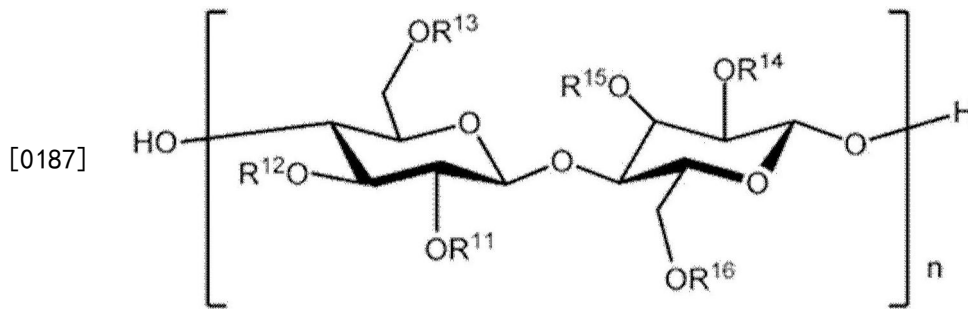
[0182] 在含有聚甲基丙烯酸烷基酯的临时粘接剂层中,临时粘接剂层中的聚甲基丙烯酸烷基酯的含量优选为5~50质量%。该数值范围的上限可以为45质量%以下,也可以为40质量%以下,还可以为35质量%以下。并且,该数值范围的下限优选为8质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。临时粘接剂层中的聚甲基丙烯酸烷基酯可以单独由1种构成,也可以由含有2种以上的聚甲基丙烯酸烷基酯的混合物构成。在聚甲基丙烯酸烷基酯为混合物的情况下,优选它们的合计量在上述范围内。

[0183] <<酰基纤维素>>

[0184] 酰基纤维素是通过将纤维素酰基酯化而获得的化合物,更优选为由下述式 (AC-1) 表示的化合物。

[0185] [化学式4]

[0186] 式 (AC-1) :



[0188] 在式(AC-1)中, $R^{11}\sim R^{16}$ 分别独立地表示氢原子或酰基($-\text{COR}^{17}$: R^{17} 为烷基), $R^{11}\sim R^{16}$ 中的至少1个为酰基, n 表示聚合度。

[0189] 关于 $R^{11}\sim R^{16}$,酰基中的烷基 R^{17} 优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基,进一步优选为碳原子数1~3的烷基。尤其,优选 R^{17} 为甲基,即优选酰基为乙酰基,酰基纤维素为乙酸钠纤维素。在相同的重复单元内及不同的重复单元之间,酰基的种类通常相同,但也可以一部分不同。

[0190] 关于相同的重复单元内的 $R^{11}\sim R^{16}$,优选至少2个为酰基,更优选至少4个为酰基,也可以6个全部是酰基。在不同的重复单元之间,酰基的数量可以相同,也可以不同。表示酰基酯化的程度的酰化度(将酰基纤维素皂化而游离的羧酸的比例。尤其在酰基纤维素为乙酸钠纤维素的情况下,也称为乙酰化度。)优选为35~75%。该数值范围的上限优选为70%以下,更优选为65%以下,进一步优选为60%以下。并且,该数值范围的下限优选为40%以上,更优选为45%以上,进一步优选为50%以上。并且,表示酰基的取代程度的取代度优选为0.1~3。该数值范围的上限优选为2.9以下,更优选为2.8以下,进一步优选为2.7以下。并且,该数值范围的下限优选为0.2以上,更优选为0.3以上,进一步优选为0.4以上。在此,上述取代度是指每个葡萄糖单位有3个的羟基中被乙酰化(酰化)的基团的平均数。乙酸钠纤维素也可以具有例如上述取代基T。

[0191] 并且,式(AC-1)中的末端的氢原子也可以被取代基(例如其他糖)取代。

[0192] 酰基纤维素的平均分子量优选为10,000~300,000。该数值范围的上限优选为200,000以下,更优选为150,000以下,进一步优选为120,000以下。并且,该数值范围的下限优选为20,000以上,更优选为50,000以上,进一步优选为80,000以上。

[0193] 在含有酰基纤维素的临时粘接剂层中,临时粘接剂层中的酰基纤维素的含量优选为5~50质量%。该数值范围的上限可以为45质量%以下,也可以为40质量%以下,还可以为35质量%以下。并且,该数值范围的下限优选为8质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。临时粘接剂层中的酰基纤维素可以单独由1种构成,也可以由含有2种以上的酰基纤维素的混合物构成。在酰基纤维素为混合物的情况下,优选它们的合计量在上述范围内。

[0194] <<弹性体>>

[0195] 作为使用于临时粘接剂层的树脂,例如也能够使用弹性体。通过临时粘接剂层含有弹性体,能够追随基材或支承体的微细的凹凸,利用适度的锚固效果,形成具有优异的粘接性的膜。并且,在从支承体剥离基材时,抑制对基材施加应力,能够简单地从支承体剥离基材,能够防止基材上的器件等的破损或剥落。

[0196] 另外,在本说明书中,弹性体是指表示弹性变形的高分子化合物。即,是具有如下

性质的高分子化合物：在施加外力时，根据该外力瞬间变形，且在去除该外力时，在短时间内恢复到原来的形状。例如，弹性体优选具有如下性质：在室温（23℃）下将原来的形状的长度设为100%时，通过施加外力拉伸两端，能够弹性变形至200%的长度，且在去除该外力时，在短时间内恢复到130%的长度。

[0197] 在本发明中，弹性体从25℃以20℃/分钟升温的5%热质量减少温度为375℃以上，优选为380℃以上，进一步优选为390℃以上，最优选为400℃以上。并且，上限值没有特别限定，例如优选为1000℃以下，更优选为800℃以下。根据该方式，容易形成耐热性优异的薄片等膜。质量减少温度是利用热重量测定装置（TGA）在氮气流下以上述升温条件测定的值。另外，在本发明的组合物含有2种以上的弹性体的情况下，是指2种以上的弹性体的混合物中的值。

[0198] 在本发明中，弹性体的玻璃化转变温度（以下，也称为“Tg”）优选为-50~300℃，更优选为0~200℃。若Tg在上述范围内，则在粘接时对器件晶圆表面的追随性良好，能够形成没有孔隙的薄片等膜。另外，在弹性体具有2点以上的Tg的情况下，上述Tg值是指较低的玻璃化转变温度。

[0199] 在本发明中，弹性体的重均分子量优选为2,000~200,000，更优选为10,000~200,000，尤其优选为50,000~100,000。通过在该范围内，弹性体显示出在溶剂中的优异的溶解性，因此具有在去除临时粘接剂层时在基材上不易残留残渣等优点。

[0200] 在本发明中，作为弹性体，能够使用含有源自苯乙烯的重复单元的弹性体（聚苯乙烯系弹性体）、聚酯系弹性体、聚烯烃系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、聚丙烯酸系弹性体、硅酮系弹性体、聚酰亚胺系弹性体等。优选为选自聚苯乙烯系弹性体、聚酯系弹性体、聚烯烃系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、聚丙烯酸系弹性体、硅酮系弹性体及聚酰亚胺系弹性体中的1种以上，从溶解性、耐热性等观点出发，尤其优选聚苯乙烯系弹性体。

[0201] 作为聚苯乙烯系弹性体，没有特别限制，能够根据目的适当选择。例如，可举出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SIS）、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS）、苯乙烯-丁二烯-丁烯-苯乙烯共聚物（SBBS）及它们的氢化物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEPS）、苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物等。

[0202] 聚苯乙烯系弹性体中的源自苯乙烯的重复单元的含量优选为40质量%以上，优选为45质量%以上，更优选为46质量%以上。上限例如能够设为90质量%以下，也能够设为85质量%以下。

[0203] 聚苯乙烯系弹性体优选为苯乙烯与其他单体的嵌段共聚物，更优选为单末端或两末端为苯乙烯嵌段的嵌段共聚物，尤其优选为两末端为苯乙烯嵌段的嵌段共聚物。当将聚苯乙烯系弹性体的两端作为苯乙烯嵌段（源自苯乙烯的重复单元）时，耐热性进一步提高。这是因为，源自耐热性高的苯乙烯的重复单元存在于末端。尤其，由于苯乙烯嵌段为反应性聚苯乙烯系硬嵌段，因此耐热性、耐化学药品性具有更优异的倾向，从而优选。并且，认为通过使用作为嵌段共聚物的弹性体，在200℃以上进行硬嵌段和软嵌段的相分离。认为该相分离的形状有助于抑制器件晶圆的基板表面产生凹凸。此外，从在溶剂中的溶解性及在抗蚀剂溶剂中的耐性的观点出发，也更优选这样的弹性体。

[0204] 并且,当聚苯乙烯系弹性体为氢化物时,对热的稳定性提高,不易发生分解或聚合等变质。而且,从在溶剂中的溶解性及在抗蚀剂溶剂中的耐性的观点出发,也更优选。

[0205] 另外,在本说明书中,“源自苯乙烯的重复单元”是指将苯乙烯或苯乙烯衍生物聚合时聚合物中包含的源自苯乙烯的结构单元,也可以具有取代基。作为苯乙烯衍生物,例如可举出 α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯等。作为取代基,例如可举出碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、碳原子数1~5的烷氧基烷基、乙酰氧基、羧基等。

[0206] 与其他弹性体(例如,聚酯系弹性体、聚烯烃系弹性体、聚氨酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、聚丙烯酸系弹性体、硅酮系弹性体及聚酰亚胺系弹性体等。)有关的详细情况例如记载于日本特开2018-037558号公报中,这些记载并入本说明书中。

[0207] 并且,弹性体优选为氢化物。尤其,优选为聚苯乙烯系弹性体的氢化物。当弹性体为氢化物时,容易形成耐热性优异的薄片等膜。而且,容易形成剥离性及剥离后的清洗去除性优异的薄片等膜。在使用聚苯乙烯系弹性体的氢化物的情况下,上述效果显著。另外,氢化物是指弹性体被氢化的结构的聚合物。

[0208] 并且,关于弹性体,相对于弹性体的总质量,优选含有10~100质量%的聚苯乙烯系弹性体,更优选含有80~100质量%,进一步优选含有90~100质量%,更加优选含有95~100质量%,尤其优选实质上仅由聚苯乙烯系弹性体构成。而且,其中,更优选以上述比例含有聚苯乙烯系弹性体氢化物。

[0209] 在含有弹性体的临时粘接剂层中,临时粘接剂层中的弹性体的含量优选为5~50质量%。该数值范围的上限可以为45质量%以下,也可以为40质量%以下,还可以为35质量%以下。并且,该数值范围的下限优选为8质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。弹性体也可以含有多种上述举出的种类。在临时粘接剂层中的树脂含有多个弹性体的情况下,优选它们的合计量在上述范围内。

[0210] <<其他热塑性树脂>>

[0211] 在本发明中,也能够使用除了上述聚乙烯醇缩醛、聚甲基丙烯酸甲酯、乙酸纤维素及弹性体以外的热塑性树脂(以下,也简称为“其他热塑性树脂”)。其他热塑性树脂能够单独使用1种,或同时使用2种以上。作为其他热塑性树脂的具体例,例如可举出丙烯酸树脂、聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯吡咯烷酮树脂、环烯烃树脂、热塑性硅氧烷树脂、不饱和聚酯树脂、热塑性聚酰亚胺树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚芳酯树脂、纤维素树脂等。

[0212] 例如,作为其他热塑性树脂的丙烯酸树脂是(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、及(甲基)丙烯酸2-甲基丁酯等。并且,除了上述以外,可例示MITSU BISHI RAYON CO.,LTD.制造的ACRYPET MF 001、3M Japan Limited制造的LC-5320 F1035等。

[0213] 并且,丙烯酸树脂也可以是在不脱离本发明的宗旨的范围内,将(甲基)丙烯酸酯单体与其他单体共聚而获得的化合物。在将(甲基)丙烯酸酯单体与其他单体共聚的情况下,其他单体的量优选为总单体的10摩尔%以下。

[0214] 临时粘接剂层中的树脂的含量相对于临时粘接剂层的总质量优选为8质量%以上。尤其,该数值范围的上限优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为60质量%以下,尤其优选为50质量%以下。并且,该数值范围的下限优选为10质量%以上,更优选为11质量%以上,进一步优选为12质量%以上。临时粘接剂层中的树脂可以单独由1种构成,也可以由含有2种以上的树脂的混合树脂构成。在树脂为混合树脂的情况下,优选它们的合计量在上述范围内。

[0215] -脱模剂-

[0216] 临时粘接剂层也可以含有脱模剂。

[0217] 作为脱模剂,可举出含有氟原子的化合物或含有硅原子的化合物,优选氟系表面活性剂或硅酮系表面活性剂。

[0218] 氟系表面活性剂中的氟含有率优选为3~40质量%。在此,氟含有率是指总氟原子的质量相对于分子量的比例。关于氟含有率,上限更优选为30质量%以下,尤其优选为25质量%以下。并且,下限更优选为5质量%以上,尤其优选为7质量%以上。氟含有率在该范围内的表面活性剂在涂布膜的厚度的均匀性或省液性的方面有效,临时粘接剂层的剥离性也良好。

[0219] 氟系表面活性剂没有特别限定,优选不含有全氟辛酸(PFOA)或全氟辛烷磺酸(PFOS)的氟系表面活性剂。作为在本发明中能够使用的氟系表面活性剂,例如可举出作为市售品的Megaface F142D、Megaface F172、Megaface F173、Megaface F176、Megaface F177、Megaface F183、Megaface F479、Megaface F482、Megaface F554、Megaface F780、Megaface F781、Megaface F781-F、Megaface R30、Megaface R08、Megaface F-472SF、Megaface BL20、Megaface R-61、Megaface R-90(DIC Corporation制造)、Fluorad FC-135、Fluorad FC-170C、Fluorad FC-430、Fluorad FC-431、Novec FC-4430(Sumitomo 3M Limited制造)、Asahiguard AG7105、Asahiguard AG7000、Asahiguard AG950、Asahiguard AG7600、Surflon S-112、Surflon S-113、Surflon S-131、Surflon S-141、Surflon S-145、Surflon S-381、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-102、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-106(AGC SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.制造)、EftopEF301、Eftop EF303、Eftop EF351、Eftop EF352、Eftop EF801、Eftop EF802(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co.,Ltd.制造)、Ftergent 250(NEOS COMPANY LIMITED制造)。并且,除了上述以外,还能够举出KP(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)、Polyflow(KYOEISHA CHEMICAL CO.,LTD.制造)、PolyFox(OMNOVA公司制造)等各系列。

[0220] 作为硅酮系表面活性剂,是含有Si-O键的化合物,可例示硅油、硅烷偶联剂、硅酮树脂、硅酮橡胶、环状硅氧烷等,优选硅油。

[0221] 并且,硅酮系表面活性剂优选不含有聚合性基团等反应性基团。

[0222] 硅酮系表面活性剂优选为聚醚改性硅酮。聚醚改性硅酮的由式(A)表示的比率为80%以上。

[0223] 式(A) $\{(MO+EO)/AO\} \times 100$

[0224] 上述式(A)中,MO是指聚醚改性硅酮中的聚醚结构中包含的亚甲基氧化物的摩尔%,EO是指聚醚改性硅酮中的聚醚结构中包含的环氧乙烷的摩尔%,AO是指聚醚改性硅酮中的聚醚结构中包含的环氧烷的摩尔%。

[0225] 由上述式(A)表示的比率优选为90%以上,更优选为95%以上,进一步优选为98%以上,更加优选为99%以上,更进一步优选为100%。

[0226] 聚醚改性硅酮的重均分子量优选为500~100000,更优选为1000~50000,进一步优选为2000~40000。

[0227] 关于聚醚改性硅酮,在氮气流60mL/分钟下将聚醚改性硅酮以20℃/分钟的升温速度从20℃升温至280℃,并在280℃的温度下保持30分钟时的质量减少率优选为50质量%以下。通过使用这样的化合物,进一步提高伴随加热的基板的加工后的面性状。上述聚醚改性硅酮的质量减少率优选为45质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为35质量%以下,更加优选为30质量%以下。上述聚醚改性硅酮的质量减少率的下限值可以为0质量%,但即使为15质量%以上,进一步为20质量%以上,也是充分实用的级别。

[0228] 聚醚改性硅酮的光折射率优选为1.440以下。关于下限值没有特别限定,即使为1.400以上,也是充分实用的级别。

[0229] 聚醚改性硅酮中的聚氧化烯基在分子中的含量没有特别限定,优选聚氧化烯基的含量在总分子量中超过1质量%。

[0230] 聚氧化烯基的含有率定义为“ $\{(1\text{分子中的聚氧化烯基的式量})/1\text{分子的分子量}\} \times 100$ ”。

[0231] 作为硅烷偶联剂的例子,可举出氟原子含有硅烷偶联剂,优选三乙氧基(1H,1H,2H,2H-九氟己基)硅烷。

[0232] 而且,作为硅烷偶联剂的例子,还可举出在日本特开昭62-036663号公报、日本特开昭61-226746号公报、日本特开昭61-226745号公报、日本特开昭62-170950号公报、日本特开昭63-034540号公报、日本特开平07-230165号公报、日本特开平08-062834号公报、日本特开平09-054432号公报、日本特开平09-005988号公报、日本特开2001-330953号公报中分别记载的表面活性剂,这些记载并入本说明书中。

[0233] 本发明中使用的硅酮系表面活性剂也能够使用市售品。

[0234] 例如,可例示“ADVALON FA33”、“FLUID L03”、“FLUID L033”、“FLUID L051”、“FLUID L053”、“FLUID L060”、“FLUID L066”、“IM22”、“WACKER-Belsil DMC 6038”(以上,wacker asahikasei silicone co.,ltd.制造)、“KF-352A”、“KF-353”、“KF-615A”、“KP-112”、“KP-341”、“X-22-4515”、“KF-354L”、“KF-355A”、“KF-6004”、“KF-6011”、“KF-6011P”、“KF-6012”、“KF-6013”、“KF-6015”、“KF-6016”、“KF-6017”、“KF-6017P”、“KF-6020”、“KF-6028”、“KF-6028P”、“KF-6038”、“KF-6043”、“KF-6048”、“KF-6123”、“KF-6204”、“KF-640”、“KF-642”、“KF-643”、“KF-644”、“KF-945”、“KP-110”、“KP-355”、“KP-369”、“KS-604”、“Polon SR-Conc”、“X-22-4272”、“X-22-4952”(以上,Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)、“8526 ADDITIVE”、“FZ-2203”、“FZ-5609”、“L-7001”、“SF 8410”、“2501 COSMETIC WAX”、“5200 FORMULATION AID”、“57 ADDITIVE”、“8019 ADDITIVE”、“8029 ADDITIVE”、“8054 ADDITIVE”、“BY16-036”、“BY16-201”、“ES-5612 FORMULATION AID”、“FZ-2104”、

“FZ-2108”、“FZ-2123”、“FZ-2162”、“FZ-2164”、“FZ-2191”、“FZ-2207”、“FZ-2208”、“FZ-2222”、“FZ-7001”、“FZ-77”、“L-7002”、“L-7604”、“SF8427”、“SF8428”、“SH 28PAINR ADDITIVE”、“SH3749”、“SH3773M”、“SH8400”、“SH8700” (以上,Dow Corning Toray Co., Ltd.制造)、“BYK-378”、“BYK-302”、“BYK-307”、“BYK-331”、“BYK-345”、“BYK-B”、“BYK-347”、“BYK-348”、“BYK-349”、“BYK-377” (以上,BYK-Chemie Japan K.K.制造)、“Silwet L-7001”、“Silwet L-7002”、“Silwet L-720”、“Silwet L-7200”、“Silwet L-7210”、“Silwet L-7220”、“Silwet L-7230”、“Silwet L-7605”、“TSF4445”、“TSF4446”、“TSF4452”、“Silwet Hydrostable 68”、“SilwetL-722”、“Silwet L-7280”、“Silwet L-7500”、“Silwet L-7550”、“Silwet L-7600”、“Silwet L-7602”、“Silwet L-7604”、“Silwet L-7607”、“Silwet L-7608”、“Silwet L-7622”、“Silwet L-7650”、“Silwet L-7657”、“Silwet L-77”、“Silwet L-8500”、“Silwet L-8610”、“TSF4440”、“TSF4441”、“TSF4450”、“TSF4460” (以上,Momentive Performance Materials Japan LLC.制造)。

[0235] 并且,作为硅酮系表面活性剂,也能够使用商品名“BYK-300”、“BYK-306”、“BYK-310”、“BYK-315”、“BYK-313”、“BYK-320”、“BYK-322”、“BYK-323”、“BYK-325”、“BYK-330”、“BYK-333”、“BYK-337”、“BYK-341”、“BYK-344”、“BYK-370”、“BYK-375”、“BYK-UV3500”、“BYK-UV3510”、“BYK-UV3570”、“BYK-3550”、“BYK-SILCLEAN3700”、“BYK-SILCLEAN3720” (以上,BYK-Chemie Japan K.K.制造)、商品名“AC FS 180”、“AC FS 360”、“AC S 20” (以上,Algin Chemie e.K.制造)、商品名“Polyflow KL-400X”、“Polyflow KL-400HF”、“PolyflowKL-401”、“Polyflow KL-402”、“Polyflow KL-403”、“Polyflow KL-404”、“Polyflow KL-700” (以上,KYOEISHA CHEMICAL CO.,LTD.制造)、商品名“KP-301”、“KP-306”、“KP-109”、“KP-310”、“KP-310B”、“KP-323”、“KP-326”、“KP-341”、“KP-104”、“KP-110”、“KP-112”、“KP-360A”、“KP-361”、“KP-354”、“KP-357”、“KP-358”、“KP-359”、“KP-362”、“KP-365”、“KP-366”、“KP-368”、“KP-330”、“KP-650”、“KP-651”、“KP-390”、“KP-391”、“KP-392” (以上,Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)、商品名“LP-7001”、“LP-7002”、“8032 ADDITIVE”、“FZ-2110”、“FZ-2105”、“67 ADDITIVE”、“8618 ADDITIVE”、“3 ADDITIVE”、“56 ADDITIVE” (以上,Dow Cornin g Toray Co.,Ltd.制造)、“TEGO WET 270” (Evonik Degussa Japan Co.,Ltd.制造)、“NBX-15” (NEOS COMPANY LIMITED制造)等。

[0236] 在临时粘接剂层中,脱模剂的添加量优选为0.01质量%~5.0质量%,更优选为0.1质量%~2.0质量%。

[0237] 临时粘接剂层可以单独含有1种脱模剂,也可以同时使用2种以上。

[0238] -增塑剂-

[0239] 临时粘接剂层可以根据需要含有增塑剂。作为增塑剂,能够使用邻苯二甲酸酯、脂肪酸酯、芳香族多元羧酸酯、聚酯等。

[0240] 作为邻苯二甲酸酯,例如可举出DMP、DEP、DBP、#10、BBP、DOP、DINP、DIDP (以上,DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造)、PL-200、DOIP (以上,CG Ester Corporation制造)、SANSO CIZER DUP (New Japan Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0241] 作为脂肪酸酯,例如可举出硬脂酸丁酯、UNISTER M-9676、UNISTER M-2222SL、UNISTER H-476、UNISTER H-476D、Panacate 800B、Panacate 875、Panacate 810 (以上,NOF CORPORATION制造)、DBA、DIBA、DBS、DOA、DINA、DIDA、DOS、BXA、DOZ、DESU (以上,DAIHACHI

CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造)等。

[0242] 作为芳香族多元羧酸酯,可举出TOTM、Monocizer W-705(以上,DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造)、UL-80、UL-100(以上,ADEKA CORP ORATION制造)等。

[0243] 作为聚酯,可举出Polycizer TD-1720、Polycizer S-2002、Polycizer S-2010(以上,DIC Corporation制造)、BAA-15(DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造)等。

[0244] 在上述增塑剂中,优选DIDP、DIDA、TOTM、UNISTER M-2222SL、Polycizer TD-1720,更优选DIDA、TOTM,尤其优选TOTM。增塑剂可以仅使用1种,也可以组合2种以上。

[0245] 尤其,乙酸纤维素的热塑性相对小,因此向乙酸纤维素中添加增塑剂是有用的。对于乙酸纤维素优选的增塑剂例如是柠檬酸三乙酯、柠檬酸乙酰基三乙酯、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二芳基酯、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二-2-甲氧基乙酯、酒石酸二丁酯、邻苯甲酰基苯甲酸乙酯、乙基邻苯二甲酰乙醇酸乙酯(EPEG)、甲基邻苯二甲酰乙醇酸乙酯(MPEG)、N-乙基甲苯磺酰胺、甘油三乙酸酯、对甲苯磺酸O-甲苯酯、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三苯酯(TPP)、及三丙酸甘油酯等。

[0246] 从防止加热中的升华的观点出发,增塑剂在氮气流下,在20℃/分钟的恒定速度的升温条件下测定质量变化时,其质量减少1质量%的温度优选为250℃以上,更优选为270℃以上,尤其优选为300℃以上。上限没有特别限定,例如能够设为500℃以下。

[0247] 在临时粘接剂层中,增塑剂的添加量优选为0.01质量%~5.0质量%,更优选为0.1质量%~2.0质量%。

[0248] -抗氧化剂-

[0249] 临时粘接剂层也可以含有抗氧化剂。作为抗氧化剂,能够使用酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、醌系抗氧化剂、胺系抗氧化剂等。

[0250] 作为酚系抗氧化剂,例如可举出对甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、Irganox1010、Irganox1330、Irganox3114、Irganox1035(以上,BASF日本公司制造)、Sumilizer MDP-S、Sumilizer GA-80(以上,Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0251] 作为硫系抗氧化剂,例如可举出3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯、Sumilizer TPM、Sumilizer TPS、Sumilizer TP-D(以上,Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0252] 作为磷系抗氧化剂,例如可举出三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、聚(二丙二醇)苯基亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、2-乙基己基二苯基亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、Irgafos168、Irgafos38(以上,BASF日本公司制造)等。

[0253] 作为醌系抗氧化剂,例如可举出对苯醌、2-叔丁基-1,4-苯醌等。

[0254] 作为胺系抗氧化剂,例如可举出二甲基苯胺或吩噻嗪等。

[0255] 抗氧化剂优选Irganox1010、Irganox1330、3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯、Sumilizer TP-D,更优选Irganox1010、Irganox1330,尤其优选Irganox1010。

[0256] 并且,上述抗氧化剂中,优选同时使用酚系抗氧化剂和硫系抗氧化剂或磷系抗氧化剂,最优选同时使用酚系抗氧化剂和硫系抗氧化剂。尤其,在使用聚苯乙烯系弹性体作为弹性体的情况下,优选同时使用酚系抗氧化剂和硫系抗氧化剂。通过这样的组合,能够期待能够有效地抑制由氧化反应引起的临时粘接剂层形成用组合物的劣化的效果。在同时使用酚系抗氧化剂和硫系抗氧化剂的情况下,两者的质量比优选为酚系抗氧化剂:硫系抗氧化

剂=95:5~5:95,更优选为25:75~75:25。

[0257] 作为抗氧化剂的组合,优选Irganox1010和Sumilizer TP-D、Irganox1330和Sumilizer TP-D、及Sumilizer GA-80和Sumilizer TP-D,更优选Irganox1010和Sumilizer TP-D、Irganox1330和Sumilizer TP-D,尤其优选Irganox1010和Sumilizer TP-D。

[0258] 从防止加热中的升华的观点出发,抗氧化剂的分子量优选400以上,进一步优选600以上,尤其优选750以上。

[0259] 在临时粘接剂层含有抗氧化剂的情况下,临时粘接剂层中抗氧化剂的含量优选为0.001~20.0质量%,更优选为0.005~10.0质量%。抗氧化剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在抗氧化剂为2种以上的情况下,优选它们的合计量在上述范围内。

[0260] -其他添加剂-

[0261] 本发明中使用的临时粘接剂层中,在不损害本发明的效果的范围内,除了上述添加剂以外,还能够根据需要配合各种添加物,例如固化剂、固化催化剂、填充剂、密合促进剂、紫外线吸收剂、抗凝集剂等。在配合这些添加剂的情况下,其合计配合量优选为临时粘接剂层的3质量%以下。

[0262] 临时粘接剂层可以是单层结构,也可以是多层结构。在多层结构的情况下,临时粘接剂层能够包含由上述各树脂形成的1个以上的树脂层。并且,临时粘接剂层也能够在与支承体的界面或与基材的界面包含剥离层。作为剥离层,可举出含有上述脱模剂的层,也能够设为仅含有脱模剂的层。

[0263] 层叠体中的临时粘接剂层的厚度优选为10~100 μm 。通过使临时粘接剂层的厚度在上述范围内,在从支承体剥离的基材上,临时粘接剂层的厚度在适当的范围内,更有效地发挥作为临时粘接剂层的保护膜的功能。该数值范围的上限优选为90 μm 以下,更优选为85 μm 以下,进一步优选为80 μm 以下。并且,该数值范围的下限优选为15 μm 以上,更优选为20 μm 以上,进一步优选为30 μm 以上。

[0264] <平坦化工序>

[0265] 本发明的经加工的基材的制造方法包括利用研磨及磨削中的至少一种机构,将上述临时粘接剂层的、与和上述基材相接的表面相反的一侧的表面、或与和上述支承体相接的表面相反的一侧的表面平坦化的工序(平坦化工序)。

[0266] 作为研磨机构,没有特别限定,能够使用公知的机构,可举出研磨垫、研磨平台、研磨剂等。

[0267] 作为磨削机构,没有特别限定,能够使用公知的机构,可举出研磨机等。

[0268] 平坦化工序之后的临时粘接剂层的平坦化的一侧的面的表面粗糙度Ra(算术平均粗糙度)优选为1.5 μm 以下,更优选为1.0 μm 以下,进一步优选为0.8 μm 以下,尤其优选为0.5 μm 以下。

[0269] 并且,供于平坦化工序前的临时粘接剂层的平坦化的一侧的面的表面粗糙度Ra(最大粗糙度)优选为1~10 μm ,更优选为2~5 μm 。

[0270] 上述表面粗糙度Rz能够分别使用接触式表面粗糙度计进行测定。

[0271] <接触工序>

[0272] 本发明的经加工的基材的制造方法包括使基材及支承体中未形成临时粘接剂层的部件与上述平坦化后的临时粘接剂层的上述平坦化的表面接触的工序(接触工序)。

[0273] 接触工序例如优选使用公知的压接装置进行。

[0274] 在使用压接装置的粘接中,优选对基材、临时粘接剂层及支承体分别单独或同时实施加热及压力施加,更优选同时实施这两者。加热温度也取决于临时粘接剂层形成用组合物中包含的成分,例如为50~300℃。该数值范围的上限优选为250℃以下,更优选为200℃以下。并且,该数值范围的下限优选为80℃以上,更优选为100℃以上。加热时间例如为30秒~30分钟。该数值范围的上限优选为15分钟以下,更优选为5分钟以下。并且,该数值范围的下限优选为45秒以上,更优选为1分钟以上。压力例如为0.05~3N/mm²。该数值范围的上限优选为2.5N/mm²以下,更优选为2N/mm²以下。并且,该数值范围的下限优选为0.08N/mm²以上,更优选为0.1N/mm²以上。施加压力的时间例如为30秒~30分钟。该数值范围的上限优选为20分钟以下,更优选为10分钟以下。并且,该数值范围的下限优选为45秒以上,更优选为1分钟以上。

[0275] <基材加工工序>

[0276] 本发明的经加工的基材的制造方法包括对上述基材的与和上述临时粘接剂层相接的面相反的一面进行加工的工序(基材加工工序)。

[0277] 在基材加工工序中,只要对上述基材的与和上述临时粘接剂层相接的面相反的一面的至少一部分进行加工即可。并且,对上述基材的与和上述临时粘接剂层相接的面相反的一面的整个面进行加工也是本发明的优选方式之一。

[0278] 基材加工工序优选为将基材薄化的工序。

[0279] 基材的薄化没有特别限定,只要通过公知的方法进行即可,例如可举出对基材的与和临时粘接剂层相接的面相反的一侧的面进行磨削的方法。

[0280] 上述磨削例如利用研磨机进行。

[0281] <剥离工序>

[0282] 本发明的经加工的基材的制造方法优选在上述加工工序(基材加工工序)之后还包括剥离基材和支承体的工序(剥离工序)。

[0283] 作为剥离方法没有特别限定,能够使用公知的方法,可举出使用剥离装置机械性地施加力进行剥离的方法。

[0284] 并且,也可以通过在层叠体的层之间(例如,支承体与临时粘接剂层之间、临时粘接剂层与基材之间等)或层内(例如,临时粘接剂层内)插入刀片等进行剥离的方法来剥离。

[0285] 剥离工序只要是剥离基材和支承体的工序即可,临时粘接剂层可以存在于剥离后的支承体的表面,也可以存在于剥离后的基材的表面,还可以通过临时粘接剂层的断裂而存在于剥离后的支承体的表面及基材的表面这两者,从支承体的利用性的观点出发,优选存在于剥离后的基材的表面。

[0286] 即,剥离工序优选为在支承体与临时粘接剂层的界面进行剥离的工序。

[0287] 例如,在临时粘接剂层形成工序中,通过将含有脱模剂的临时粘接剂层形成用组合物适用于基材上而形成临时粘接剂层,能够在临时粘接剂层与支承体的界面进行剥离。

[0288] 并且,通过在支承体与临时粘接剂层的界面侧形成上述剥离层,也能够临时粘接剂层与支承体的界面进行剥离。

[0289] <去除工序>

[0290] 本发明的经加工的基材的制造方法优选还包括从基材去除上述临时粘接剂层的

工序(去除工序),更优选还包括通过喷雾清洗从基材去除上述临时粘接剂层的工序。

[0291] 去除工序优选在上述剥离工序之后进行。

[0292] 临时粘接剂层的去除可以通过手动或使用机械物理剥离临时粘接剂层,但优选通过浸渍法、喷雾清洗等供给溶剂的方法来进行,更优选通过喷雾清洗进行。

[0293] 作为上述溶剂,优选有机溶剂。作为有机溶剂,能够使用作为使用于临时粘接剂层形成用组合物的有机溶剂记载的有机溶剂。

[0294] 去除临时粘接剂层时的溶剂的温度例如为10~50℃。该数值范围的上限优选为45℃以下,更优选为40℃以下。并且,该数值范围的下限优选为15℃以上,更优选为20℃以上。并且,也可以在适用有机溶剂的同时照射超声波(20~50kHz左右)来实施超声波清洗。

[0295] <其他工序>

[0296] 本发明的经加工的基材的制造方法还可以包括其他工序。

[0297] 作为其他工序,可举出基材分割工序等。

[0298] (基材分割工序)

[0299] 本发明的经加工的基材的制造方法优选包括分割基材的工序(基材分割工序)。

[0300] 分割基材的工序也可以在基材加工工序之前进行,但优选在基材加工工序之后进行,更优选在基材加工工序之后、剥离工序之前进行。

[0301] 作为基材分割工序,可举出公知的切割工序等。

[0302] 切割方法没有特别限制,可适当选择刀片切割、激光切割及等离子体切割等。切槽的方式没有特别限制,可以是半切割,也可以是全切割,在全切割中,也可以是单切割、阶梯切割及斜面切割等任意一种方式。

[0303] 切槽的深度根据临时粘接剂层及基材的厚度可以适当调整,例如优选为临时粘接剂层及基材的合计厚度的50%以上。在切槽未到达临时粘接剂层及支承体的粘接界面的情况下,也能够通过扩展(Expand)支承体来促进基材的分割。

[0304] 切槽的深度更优选为上述合计厚度的70%以上,进一步优选为其合计厚度的80%以上。并且,切槽的深度可以是其合计厚度的100%(即,切槽到达临时粘接剂层及支承体的粘接界面),也可以是其合计厚度的90%以下。另外,切槽的深度可以在不妨碍切割处理的范围内到达支承体内部,但从切割处理的稳定性的观点出发,优选不到达支承体内部。切槽的宽度能够适当调整,例如为0.01~1mm。该数值范围的上限优选为0.5mm以下,更优选为0.3mm以下。并且,该数值范围的下限优选为0.03mm以上,更优选为0.05mm以上。

[0305] 被分割的基材(芯片)的形状除了基材的外缘区域以外,优选为矩形状,也可以为其他多边形形状。芯片的尺寸(最大边的长度)没有特别限制,例如为0.8~3mm。该数值范围的上限可以为2.5mm以下,也可以为2mm以下。并且,该数值范围的下限可以为0.9mm以上,也可以为1mm以上。

[0306] <临时粘接剂层形成用组合物>

[0307] 本发明的临时粘接剂层形成用组合物含有无机填料。

[0308] 并且,本发明的临时粘接剂层形成用组合物是使用于临时粘接剂层的形成的组合物,优选用于本发明的经加工的基材的制造方法中的临时粘接剂层的形成。

[0309] 临时粘接剂层形成用组合物含有上述临时粘接剂层的材料成分作为固体成分,根据需要能够含有溶剂。

[0310] 使用于上述临时粘接剂层形成用组合物的溶剂优选为有机溶剂。

[0311] 作为有机溶剂,可优选举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、烷氧基乙酸烷基酯(例:烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例:3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例:2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯等酯类;

[0312] 乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等醚类;

[0313] 甲基乙基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯等酮类;

[0314] 甲苯、二甲苯、苯甲醚、均三甲苯、乙基苯、丙基苯、异丙苯、正丁基苯、仲丁基苯、异丁基苯、叔丁基苯、戊基苯、异戊基苯、(2,2-二甲基丙基)苯、1-苯基己烷、1-苯基庚烷、1-苯基辛烷、1-苯基壬烷、1-苯基癸烷、环丙基苯、环己基苯、2-乙基甲苯、1,2-二乙基苯、邻异丙基甲苯、茛满、1,2,3,4-四氢萘、3-乙基甲苯、间异丙基甲苯、1,3-二异丙基苯、4-乙基甲苯、1,4-二乙基苯、对异丙基甲苯、1,4-二异丙基苯、4-叔丁基甲苯、1,4-二叔丁基苯、1,3-二乙基苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、4-叔丁基-邻二甲苯、1,2,4-三乙基苯、1,3,5-三乙基苯、1,3,5-三异丙基苯、5-叔丁基-间二甲苯、3,5-二叔丁基甲苯、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、五甲基苯等芳香族烃类;

[0315] 柠檬烯、对薄荷烷、壬烷、癸烷、十二烷、十氢萘等烃类等。

[0316] 其中,优选均三甲苯、叔丁基苯、1,2,4-三甲基苯、对薄荷烷、 γ -丁内酯、苯甲醚、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚、及丙二醇甲醚乙酸酯。

[0317] 从改善涂布面性状等的观点出发,这些溶剂也优选混合2种以上的方式。在该情况下,尤其优选为由选自均三甲苯、叔丁基苯、1,2,4-三甲基苯、对薄荷烷、 γ -丁内酯、苯甲醚、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚、及丙二醇甲醚乙酸酯中的2种以上构成的混合溶液。

[0318] 从涂布性的观点出发,临时粘接剂层形成用组合物中的溶剂的含量优选为组合物的总固体成分浓度成为5~80质量%的量,进一步优选为10~50质量%,尤其优选为12~40质量%。溶剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在溶剂为2种以上的情况下,优选它们的合计量在上述范围内。

[0319] 另外,进行干燥而获得的临时粘接剂层中的溶剂的含量优选为1质量%以下,更优

选为0.1质量%以下。

[0320] <半导体元件的制造方法>

[0321] 本发明的半导体元件的制造方法的特征在于包括上述经加工的基材的制造方法。

[0322] 通过本发明的制造方法制造的半导体元件例如为LSI器件,但本发明的半导体元件并不限于此,本发明能够适用于各种半导体元件。

[0323] 本发明也能够适用于例如ASIC(Application Specific Integrated Circuit:专用集成电路)、FPGA(Field Programmable Gate Array:现场可编程门阵列)、ASSP(Application Specific Standard Product:专用标准产品)等逻辑集成电路。并且,本发明也能够适用于例如CPU(Central Processing Unit:中央处理器)、GPU(Graphics Processing Unit:图形处理器)等微处理器。并且,本发明也能够适用于例如DRAM(Dynamic Random Access Memory:动态随机存取存储器)、HMC(Hybrid Memory Cube:混合存储立方体)、MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory:磁阻随机存取存储器)、PCM(Phase-Change Memory:相变存储器)、ReRAM(Resistance Random Access Memory:电阻随机存取存储器)、FeRAM(Ferroelectric Random Access Memory:铁电随机存取存储器)、闪存等存储器。并且,本发明也能够适用于例如LED(Light Emitting Diode:发光二极管)、功率器件、DC(Direct Current:直流)-DC(Direct Current)转换器、绝缘栅双极晶体管(Insulated Gate Bipolar Transistor:IGBT)等模拟集成电路。并且,本发明也能够适用于例如加速度传感器、压力传感器、振子、陀螺仪传感器等MEMS(Micro Electro Mechanical Systems:微机电系统)。并且,本发明也能够适用于例如GPS(Global Positioning System:全球定位系统)、FM(Frequency Modulation:调频)、NFC(Near field communication:近场通信)、RFEM(RF Expansion Module:RF扩展模块)、MMIC(Monolithic Microwave Integrated Circuit:单片微波集成电路)、WLAN(Wireless Local Area Network:无线局域网)等无线元件、分立元件、CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor:互补金属氧化物半导体)、CMOS图像传感器、相机模块、Passive器件、SAW(Surface Acoustic Wave:表面声波)滤波器、RF(Radio Frequency:射频)滤波器、IPD(Integrated Passive Devices:集成无源器件)等。

[0324] 并且,搭载有如上所述的本发明的半导体元件的最终产品没有特别限定,例如是智能TV、移动体通信终端、移动电话、智能手机、平板终端、台式PC、笔记本PC、网络设备(路由器、交换机)、有线基础设施设备、数码相机、游戏机、控制器、数据中心、服务器、挖掘用PC、HPC、显卡、网络服务器、储存器、芯片组、车载设备(电子控制设备、驾驶辅助系统)、汽车导航、PND、照明(普通照明、车载照明、LED照明、OLED照明)、电视、显示器、显示器用面板(液晶面板、有机EL面板、电子纸)、音乐播放终端、产业用设备、产业用机器人、检查装置、医疗设备、白色家电、宇宙航空器用设备、可穿戴器件等。

[0325] 实施例

[0326] 以下举出实施例对本发明进一步进行具体说明。以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当进行变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。只要没有特别说明,“份”、“%”是质量基准。

[0327] <形成有临时粘接剂层的基材的形成>

[0328] 在各实施例及比较例中,分别将下述表的“临时粘接剂层形成用组合物或比较用

组合物”栏中记载的成分以各成分的含有比例成为表中的“质量%”栏中记载的比例的方式溶解或混合在环戊酮中,制备了临时粘接剂层形成用组合物或比较用组合物。组合物中的固体成分浓度设为14质量%。下述表中,“-”的记载表示不含有对应的成分。

[0329] 将临时粘接剂层形成用组合物或比较用组合物涂布在作为直径300mm、厚度750 μm 的圆盘状的硅晶圆的基材或支承体上,该基材是表的“基材阶梯差(μm)”栏中记载的高度,一边为100 μm 的正方形,且表面平滑的阶梯差以纵横1mm的间隔排列而形成的基材。在上述操作中,在表中的“涂布面”栏中记载为“A”的例子中,在基材上涂布,在记载为“B”的例子中,在支承体上涂布。将其在表中的“第1阶段”栏中记载的温度下加热5分钟进行干燥后,进一步在表中的“第2阶段”栏中记载的温度 $^{\circ}\text{C}$ 下加热3分钟进行干燥,从而在基材上形成临时粘接剂层。关于涂布方法,在表的“涂布方法”栏中记载为“A”的例子中设为旋涂法,在记载为“B”的例子中设为狭缝涂布法,在记载为“C”的例子中设为螺旋涂布法。

[0330] 通过相同的方法,在各实施例及比较例中各制作5片形成有临时粘接剂层的基材。

[0331] 表中,“临时粘接剂层”的“体积%”栏的记载是指无机填料相对于临时粘接剂层的总体积的含量(体积%)。

[0332] <<临时粘接剂层的平坦化(剥离评价)>>

[0333] 在表的“平坦化方法”栏中记载为“磨削”的例子中,在形成有上述全部5片临时粘接剂层的基材中,将形成有上述临时粘接剂层的基材中的上述临时粘接剂层的与和上述基材相接的表面相反的一侧的表面利用#2000的研磨机进行磨削而平坦化。上述平坦化使用相同的研磨机,在中途不进行研磨机的刃磨等处理,连续制作5片。利用形成有全部5片临时粘接剂层的基材确认在工艺中是否发生基材与临时粘接剂层的剥离或基材破裂等故障。

[0334] 在表的“平坦化方法”栏中记载为“研磨”的例子中,在形成有上述全部5片临时粘接剂层的基材中,将形成有上述临时粘接剂层的基材中的上述临时粘接剂层的与和上述基材相接的一侧相反的一侧的表面利用研磨垫及研磨浆料进行研磨而平坦化。研磨垫使用表面粗糙度(R_a)=0.8 μm 的聚氨酯制研磨垫,研磨浆料使用含有2质量%的体积平均粒径为60nm的二氧化硅粒子的浆料。使用相同的研磨垫,在中途不进行研磨机的刃磨等处理,连续制作5片。利用形成有全部5片临时粘接剂层的基材确认在工艺中是否发生基材与临时粘接剂层的剥离或基材破裂等故障。

[0335] 评价分别按照下述评价基准进行,评价结果记载于表中的“剥离评价”栏中。

[0336] -评价基准-

[0337] A:5片均未确认到剥离。

[0338] B:5片中在1片以上确认到小于1 mm^2 的大小的剥离,但5片全部未确认到超过1 mm^2 的大小的剥离。

[0339] C:5片中在1片以上确认到1 mm^2 以上的剥离。

[0340] <层叠体的制作>

[0341] 在各实施例及比较例中,分别准备5片通过上述“层叠体的平坦化”中记载的方法获得的研磨或磨削后的形成有临时粘接剂层的基材。

[0342] 将上述研磨或磨削后的形成有临时粘接剂层的基材中的临时粘接剂层的、与和基材相接的一侧相反的一侧的面(实施了研磨或磨削的面)以0.1N/ mm^2 的压力按压在表中记载的支承体上,从而制作了依次包含基材、临时粘接剂层及支承体的层叠体。

[0343] 表中记载的支承体的详细情况如下所述。

[0344] • S-1:UC-334EP-85 (Furukawa Electric Co.,Ltd.制造)

[0345] • S-2:UC3026M-110 (Furukawa Electric Co.,Ltd.制造)

[0346] • S-3:UC3044M-110B (Furukawa Electric Co.,Ltd.制造)

[0347] • S-4:UC-353EP-110A (Furukawa Electric Co.,Ltd.制造)

[0348] <<层叠体的背面研磨(基材的加工性评价)>>

[0349] 在各实施例及比较例中,分别利用#2000的研磨机磨削上述各5片层叠体中包含的基材的与和临时粘接剂层相接的一侧相反的一侧的面,将基材薄化至厚度100μm。在全部5片层叠体中确认在工艺中是否发生了层叠体中的基材的破裂。

[0350] 评价分别按照下述评价基准进行,评价结果记载于表中的“剥离评价”栏中。

[0351] -评价基准-

[0352] A:5片均未确认到发生破裂。

[0353] B:5片中在1片的一部分产生碎屑(1mm以下的破裂)。

[0354] C:5片中在2片以上产生碎屑,或在1片以上发生1mm以上的破裂。

[0355] [表1]

[0356]

| | 临时粘接剂层形成用组合物或比较用组合物 | | | | | | | | 临时粘接层 体积% | 涂布方法 | 涂布面 | 干燥温度(°C) | | 基材 基材 阶梯差 (μm) | 支承体 | 评价 | | |
|----|---------------------|-------|------|------|----------|------|-----|-----|--------------|------|-----|-----------|-----------|-------------------------|-----|----------|---------|-----------|
| | 树脂 1 | 质量% | 树脂 2 | 质量% | 无机 填料 | 质量% | 脱模剂 | 质量% | | | | 第 1 阶段 | 第 2 阶段 | | | 剥离 评价 | 加工 性 | 平坦化 方法 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | P-1 | 9.9 | - | - | F-1 | 90.0 | R-1 | 0.1 | 81.8 | A | A | 100 | 150 | 0.1 | S-1 | B | A | 磨削 |
| 2 | P-2 | 15.0 | - | - | F-2 | 85.0 | - | - | 73.9 | A | A | 80 | 150 | 1 | S-2 | A | A | 磨削 |
| 3 | P-3 | 20.0 | - | - | F-3 | 80.0 | - | - | 66.7 | A | A | 80 | 150 | 2 | S-3 | A | A | 磨削 |
| 4 | P-4 | 25.0 | - | - | F-4 | 75.0 | - | - | 60.0 | A | A | 80 | 150 | 5 | S-4 | A | A | 磨削 |
| 5 | P-5 | 30.0 | - | - | F-5 | 70.0 | - | - | 53.8 | A | A | 80 | 150 | 10 | S-1 | B | A | 磨削 |
| 6 | P-6 | 35.0 | - | - | F-6 | 65.0 | - | - | 48.1 | A | A | 80 | 150 | 6 | S-2 | A | A | 磨削 |
| 7 | P-7 | 39.8 | - | - | F-7 | 60.0 | R-2 | 0.2 | 42.9 | A | A | 80 | 150 | 3 | S-3 | A | A | 研磨 |
| 8 | P-8 | 45.0 | - | - | F-8 | 55.0 | - | - | 37.9 | A | A | 80 | 150 | 0.5 | S-4 | A | A | 研磨 |
| 9 | P-9 | 50.0 | - | - | F-1 | 50.0 | - | - | 33.3 | A | A | 80 | 150 | 2 | S-1 | A | A | 研磨 |
| 10 | P-10 | 55.0 | - | - | F-2 | 45.0 | - | - | 29.0 | A | A | 80 | 150 | 4 | S-2 | A | B | 研磨 |
| 11 | P-11 | 60.0 | - | - | F-3 | 40.0 | - | - | 25.0 | A | A | 80 | 150 | 1 | S-3 | B | B | 研磨 |
| 12 | P-12 | 64.9 | - | - | F-4 | 35.0 | R-3 | 0.1 | 21.2 | A | A | 80 | 150 | 3 | S-4 | A | B | 磨削 |
| 13 | P-1 | 65.0 | - | - | F-5 | 35.0 | - | - | 21.2 | A | A | 80 | 150 | 7 | S-1 | A | B | 磨削 |
| 14 | P-2 | 32.5 | P-3 | 32.5 | F-6 | 35.0 | - | - | 21.2 | A | A | 80 | 150 | 0.6 | S-2 | A | B | 磨削 |
| 15 | P-3 | 30.0 | P-4 | 30.0 | F-7 | 40.0 | - | - | 25.0 | A | A | 80 | 150 | 0.2 | S-3 | A | B | 磨削 |
| 16 | P-4 | 27.4 | P-5 | 27.6 | F-8 | 45.0 | R-4 | 0.2 | 29.0 | A | A | 80 | 150 | 8 | S-4 | A | B | 磨削 |
| 17 | P-5 | 25.0 | P-6 | 25.0 | F-1 | 50.0 | - | - | 33.3 | A | A | 80 | 150 | 0.4 | S-1 | A | B | 磨削 |
| 18 | P-6 | 22.5 | P-7 | 22.5 | F-2 | 55.0 | - | - | 37.9 | A | A | 80 | 150 | 9 | S-2 | B | A | 磨削 |
| 19 | P-7 | 20.0 | P-8 | 20.0 | F-3 | 60.0 | - | - | 42.9 | A | A | 80 | 150 | 0.3 | S-3 | A | A | 磨削 |
| 20 | P-8 | 17.5 | P-9 | 17.5 | F-4 | 65.0 | - | - | 48.1 | A | A | 80 | 150 | 11 | S-4 | B | A | 磨削 |
| 21 | P-9 | 15.0 | P-10 | 15.0 | F-5 | 70.0 | - | - | 53.8 | A | A | 80 | 150 | 6 | S-1 | A | A | 磨削 |
| 22 | P-10 | 12.5 | P-11 | 12.5 | F-6 | 75.0 | - | - | 60.0 | B | A | 80 | 150 | 3 | S-2 | A | A | 磨削 |
| 23 | P-11 | 10.0 | P-12 | 10.0 | F-7 | 80.0 | - | - | 66.7 | C | A | 80 | 150 | 1 | S-3 | A | A | 磨削 |
| 24 | P-1 | 9.9 | - | - | F-1 | 90.0 | R-1 | 0.1 | 81.8 | A | B | 80 | 150 | 0.1 | S-4 | B | B | 磨削 |
| 25 | P-2 | 15.0 | - | - | F-2 | 85.0 | - | - | 73.9 | A | A | 130 | 130 | 1 | S-1 | A | B | 磨削 |
| 1 | P-11 | 100.0 | - | - | - | - | - | - | 未测定 | A | A | 80 | 150 | 1 | S-2 | C | C | 研磨 |
| 2 | P-11 | 60.0 | - | - | F-3 | 40.0 | - | - | 未测定 | A | A | 80 | 150 | 1 | S-3 | C | C | 未平坦化 |

[0357] 上述表中记载的各材料的详细情况如下所示。

[0358] <<树脂(树脂1或树脂2)>>

[0359] • P-1:苯乙烯系弹性体,SEPTON 4033 (KURARAY CO.,LTD制造)

[0360] • P-2:聚乙烯醇缩醛,BL-7 (SEKISUI CHEMICAL CO.,LTD.制造)

- [0361] • P-3:聚乙烯醇缩丁醛,KS-6Z(SEKISUI CHEMICAL CO.,LTD.制造)
- [0362] • P-4:聚乙烯醇缩丁醛,B75H(KURARAY CO.,LTD制造)
- [0363] • P-5:聚甲基丙烯酸甲酯,Delpet 80NH(Asahi Kasei Corporation制造)
- [0364] • P-6:乙酸纤维素,L-20(Daicel Corporation制造)
- [0365] • P-7:聚乙烯醇缩丁醛,KS-5Z(SEKISUI CHEMICAL CO.,BmTD.制造)
- [0366] • P-8:聚乙烯醇缩丁醛,BX-1(SEKISUI CHEMICAL CO.,LTD.制造)
- [0367] • P-9:乙酸纤维素,LT-35(Daicel Corporation制造)
- [0368] • P-10:乙酸丁酸纤维素,CAB-381-20(TOMO Engineering Co.,Ltd.制造)
- [0369] • P-11:聚甲基丙烯酸甲酯,bimodal 80NEN(Asahi Kasei Corporation制造)
- [0370] • P-12:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,TR2000(JSR)
- [0371] <<无机填料>>
- [0372] • F-1:二氧化硅粒子,S0-C1(Admatechs Co.,Ltd.制造)
- [0373] • F-2:二氧化硅粒子,S0-C2(Admatechs Co.,Ltd.制造)
- [0374] • F-3:二氧化硅粒子,S0-C4(Admatechs Co.,Ltd.制造)
- [0375] • F-4:氧化铝粒子,A0-502(Admatechs Co.,Ltd.制造)
- [0376] • F-5:二氧化硅粒子,SEAHOSTAR KE-P30(Nippon Shokubai Co.,Ltd.制造)
- [0377] • F-6:二氧化硅粒子,SEAHOSTAR KE-P50(Nippon Shokubai Co.,Ltd.制造)
- [0378] • F-7:氧化铝粒子,AA-04(Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0379] • F-8:氧化铝粒子,AA-07(Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0380] <<脱模剂>>
- [0381] • R-1:ADVALON FA33(wacker asahikasei silicone co.,ltd.制造)
- [0382] • R-2:KF-6013(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)
- [0383] • R-3:FZ-2191(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制造)
- [0384] • R-4:Megaface F-142D(DIC Corporation制造)
- [0385] 由表中记载的结果可知,本发明的经加工的基材的制造方法的基材的加工性优异。
- [0386] 比较例1中记载的比较用组合物不含有无机填料。在使用这样的比较用组合物的情况下,可知基材发生破裂。
- [0387] 并且,在比较例2中记载的制造方法中,未进行临时粘接剂层的平坦化。根据这样的制造方法,可知基材发生破裂。
- [0388] 并且,将实施例1~23的基材替换为在表面形成有半导体电路的直径300mm、厚度750 μ m的硅基板,通过与实施例1~23中的“层叠体的背面研磨”中记载的方法相同的方法,获得了依次包含厚度100 μ m的硅基板、临时粘接剂层及支承体的层叠体。此时,使硅基板的形成有上述半导体电路的面与临时粘接剂层粘接。在形成有上述半导体电路的面形成了高低差为0.5 μ m的凹凸。
- [0389] 使用切割装置(DAD324,DISCO Corporation制造),在切槽形成前的上述层叠体上沿纵横方向以间距3mm形成深度0.75mm的单切割,由此进行切割。由此,获得了划分为3mm见方的带有切槽的层叠体。
- [0390] 将带有切槽的上述层叠体扩展,从该层叠体取出切成3mm见方的带有临时粘接剂

层的硅基板。上述带有临时粘接剂层的硅基板在支承体与临时粘接剂层的界面被剥离。

[0391] 对上述带有临时粘接剂层的硅基板进行喷雾清洗,从硅基板去除上述临时粘接剂层。

[0392] 然后,封装硅基板作为半导体元件。该半导体元件在性能上没有问题。

[0393] 符号说明

[0394] 10-基材,12-临时粘接剂层,14-支承体。

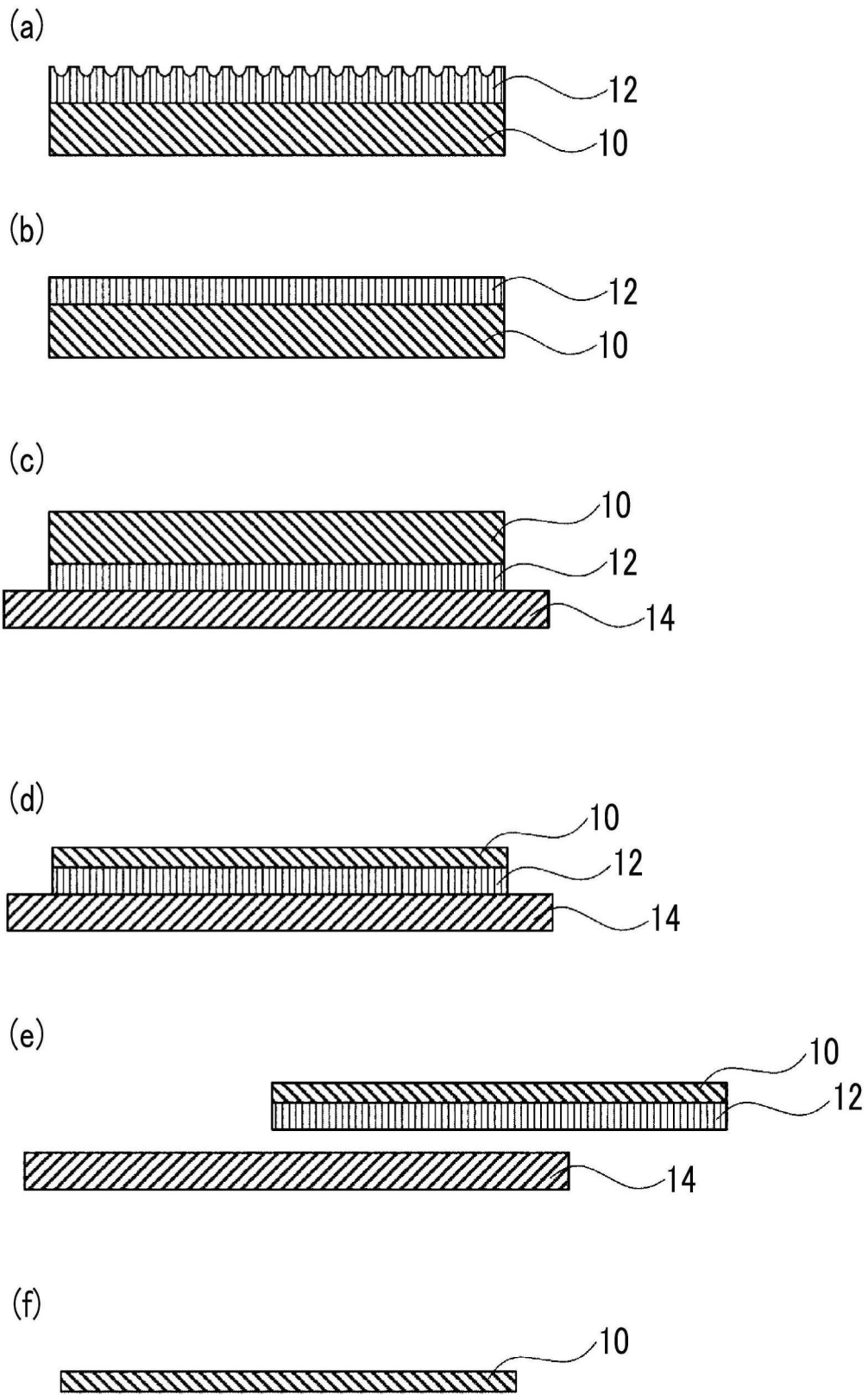


图1