

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/181635 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/10 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)  
C08F 220/12 (2006.01) C09J 4/02 (2006.01)  
C08F 220/20 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)  
C08F 290/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002751

(22) 国際出願日: 2023年1月27日(27.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2022-048913 2022年3月24日(24.03.2022) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 馬場 拓充 (BABA, Takumi); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 谷川 星野 貴子 (TANIGAWA, HOSHINO, Takako); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 山本 翔太 (YAMAMOTO, Shotarou); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 内田 濱口 留智 (UCHIDA, HAMAGUCHI, Tometomo); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

吉田 準 (YOSHIDA, Jun); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: アクシス国際弁理士法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: COMPOSITION FOR TEMPORARY FIXING

(54) 発明の名称: 仮固定用組成物

(57) Abstract: Provided is a photocurable resin composition which contains: (A) a polymerizable component which does not have any of a benzophenone skeleton, a triazole skeleton, a hydroxyphenyltriazine skeleton or a phenol skeleton and has a (meth)acryloyl group; (B) a photopolymerization initiator; and (C) an ultraviolet radiation absorber which has one or more types selected from the group consisting of a benzophenone skeleton, a triazole skeleton, a hydroxyphenyltriazine skeleton and a phenol skeleton and has a polymerizable functional group, and in which the amount of non-polymerizable components is at least 0 mass% and less than 15 mass% relative to a total of 100 mass% of contained polymerizable components and component (A). The photocurable resin composition is characterized in that when a cured product, which has been produced by irradiating the photocurable resin composition with light having a wavelength of 405 nm at an illuminance of 100 mW/cm<sup>2</sup> for 50 seconds, is subjected to sweeping irradiation with directed energy having a wavelength of 355 nm, a spot diameter of 40-300 μm, a pulsed energy of 50-250 μJ and an energy density of 248-11,500 mJ/cm<sup>2</sup> through glass having a thickness of 0.7 mm so that the accumulated energy irradiation amount per unit area is 150-1000 mJ/cm<sup>2</sup>, the length of a recessed part having a substantially circular footprint formed so as to pierce the surface of the cured product is 20% or more of the spot diameter, and the depth of the recessed part is 2.3 μm or more.



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：（A）ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格のいずれも有さず、かつ(メタ)アクリロイル基を有する重合性成分と、（B）光重合開始剤と、（C）ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格からなる群から選択される一種以上を有し、かつ重合性官能基を有する紫外線吸収剤とを含み、かつ含まれる非重合性成分と（A）成分との合計100質量部に対して、非重合性成分の量が0質量%以上15質量%未満である、光硬化性樹脂組成物であって、前記光硬化性樹脂組成物を、波長405nmかつ照度100mW/cm<sup>2</sup>である光を50秒間照射して作製した硬化体に対し、波長355nm、スポット径40～300μm、パルスエネルギー50～250μJ、エネルギー密度248～11500mJ/cm<sup>2</sup>の指向性エネルギーを、単位面積あたりの積算エネルギー照射量が150～1000mJ/cm<sup>2</sup>となるように、厚さ0.7mmのガラスを介して掃引照射した際に前記硬化体の表面を穿つように形成される略円形状のフットプリントを有する凹部の長径が、スポット径に対して20%以上の大きさであり、かつ深さが2.3μm以上であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

## 明 細 書

発明の名称： 仮固定用組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、仮固定に用いる組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 電子デバイスの製造にあたっては、シリコンに代表される無機系の材料を基板として用い、その表面への絶縁膜形成、回路形成、研削による薄化等の加工を施すことで得られた、厚さ数百 $\mu\text{m}$ 程度のウエハ型の基板がよく用いられる。しかし基板には脆くて割れやすい材質のものが多いため、特に研削による薄化に際しては破損防止措置が必要である。この措置には、従来、研削対象面の反対側の面（裏面ともいう）に、加工工程終了後に剥離することが可能な、仮固定用保護テープを貼るという方法が採られている。このテープは、有機樹脂フィルムを基材に用いており、柔軟性がある反面、強度や耐熱性が不十分であり、高温となる工程での使用には適さない。

[0003] そこで、電子デバイス用基板をシリコンやガラス等の支持体に接着剤を介して接合することによって、裏面研削や裏面電極形成の工程の条件に対する十分な耐久性を付与するシステムが提案されている。この際に重要なのが、基板を支持体に接合する際の接着剤層である。これは基板を支持体に隙間なく接合でき、後の工程に耐えるだけの十分な耐久性が必要であり、最後に薄化したウエハを支持体から簡便に剥離できる、即ち仮固定ができることが必要である。

[0004] このようなウエハの加工では主に、スピコート工程、真空接合と光硬化工程、研削・研磨による薄化加工、高温処理工程、レーザー剥離工程、仮固定剤の除去工程が行われる。

[0005] スピコート工程では、仮固定剤の膜をウエハ上に均一に形成できるようにするために、仮固定剤が適した粘度を有すること及びニュートン流体であること（又はせん断粘度のせん断速度非依存性を持つこと）が求められる。

- [0006] 真空接合／UV硬化工程では、ガラス等の支持体上で短時間に紫外線（UV）等光照射による硬化ができること、及びアウトガス発生が少ないこと（低アウトガス性）が仮固定剤に求められる。
- [0007] 研削・研磨による薄化加工工程では、研削機の荷重が基板に局所的に掛かることによる破損を避けるため、荷重を面内方向に分散させつつ基板の局所的な沈下を防いで平面性を保てる適度な硬度が仮固定剤に求められる。さらに加えて、支持体との接着力、エッジを保護するための弾性率の適度な高さ、及び耐薬品性も求められることになる。
- [0008] 高温処理工程では、真空中での長時間に亘る高温処理（例えば300℃以上で一時間以上）に耐えうる耐熱性が仮固定剤に求められる。
- [0009] レーザー剥離工程では、UVレーザー等のレーザーにより、高速に剥離できることが仮固定剤に求められる。
- [0010] 除去工程では、基板を支持体から簡便に剥離できる易剥離性のほか、剥離後に基板上に接着剤の残渣が残らないための凝集特性、易洗浄性が求められる。
- [0011] こうした背景に鑑み、例えば特許文献1では、（A-1）側鎖が炭素数18以上のアルキル基で、ホモポリマーのT<sub>g</sub>が-100℃～60℃である単官能(メタ)アクリレート、（A-2）多官能(メタ)アクリレート、（B）ポリイソブテン単独重合体及び／又はポリイソブテン共重合体、及び（C）光ラジカル重合開始剤を含む仮固定組成物を開示しており、耐熱性、低アウトガス性、剥離性に優れることが謳われている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0012] 特許文献1：国際公開第2021/235406号

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0013] ウエハ上で硬化した仮固定剤を剥離するにあたっては、ガラス支持体を介し

てレーザーを掃引照射し、照射箇所 of 仮固定剤を分解させることで、穴（ガラスで蓋されている状態の凹部）を形成する。穴内で気化したガスが高温で膨らむことで、ガラス支持体が押し上げられ、剥離しやすくなる。

[0014] しかしながら、仮固定剤の硬化体へとガラス支持体を介して照射したレーザー光のスポット径に対し、十分な大きさの穴が形成されない問題がある。これは、仮固定剤として求められる強度を確保しようとする、その反面レーザー光に対する反応性が低くなり、十分な大きさの穴が穿たれないことに因る。そしてレーザー光に対する反応性を上げようとしても、必要な耐熱性までもが損われてしまい、最適解が得られていなかった。このため、従来技術からの発展が望まれている。

### 課題を解決するための手段

[0015] 即ち、本発明では以下の態様を提供できる。

[0016] 態様1.

(A) ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格のいずれも有さず、かつ(メタ)アクリロイル基を有する重合性成分と、

(B) 光重合開始剤と、

(C) ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格からなる群から選択される一種以上を有し、かつ重合性官能基を有する紫外線吸収剤と

を含み、かつ含まれる非重合性成分と(A)成分との合計100質量部に対して、非重合性成分の量が0質量%以上15質量%未満である、光硬化性樹脂組成物であって、

前記光硬化性樹脂組成物を、波長405nmかつ照度100mW/cm<sup>2</sup>である光を50秒間照射して作製した硬化体に対し、波長355nm、スポット径40~300μm、パルスエネルギー50~250μJ、エネルギー密度248~11500mJ/cm<sup>2</sup>の指向性エネルギーを、単位面積あたりの積算エネルギー照射量が150~1000mJ/cm<sup>2</sup>となるように、厚さ0.7mmのガラスを介して掃引照射した際に前記硬化体の表面を穿つよう

に形成される略円形状のフットプリントを有する凹部の長径が、スポット径に対して20%以上の大きさであり、かつ深さが $2.3\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

[0017] 態様2.

前記重合性成分が、(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する化合物を含む、態様1に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0018] 態様3.

前記重合性成分が、多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートの組み合わせを含む、態様2に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0019] 態様4.

前記重合性成分が、多官能(メタ)アクリレートと重合性ポリマーの組み合わせを含む、態様2又は3に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0020] 態様5.

前記重合性成分全体の質量に対して、(メタ)アクリロイル基を有する化合物の量が20~100質量%の範囲である、態様1~4のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0021] 態様6.

前記紫外線吸収剤が有する重合性官能基が(メタ)アクリロイル基であることを特徴とする態様1~5のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[0022] 態様7.

態様1~6のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を含む、仮固定用接着剤。

[0023] 態様8.

態様7に記載の仮固定用接着剤と、前記仮固定用接着剤により接着される基材とを含む接着体。

[0024] 態様9.

態様7に記載の仮固定用接着剤を用いた薄型ウエハの製造方法。

[0025] 態様10.

態様 1～6 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を硬化した硬化体。

### 発明の効果

[0026] 本発明によれば、仮固定用途において、レーザー照射に対する適度な反応性により、レーザー照射時の穴のサイズを適切に制御することが可能であり、しかも優れた耐熱性をも呈する新規な仮固定用組成物が得られる。

### 発明を実施するための形態

[0027] 本明細書においては別段の断わりがない限りは、数値範囲はその上限値及び下限値を含むものとする。本明細書において単官能(メタ)アクリレートとは、1分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物をいう。多官能(メタ)アクリレートとは、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物をいう。n官能(メタ)アクリレートとは、1分子中にn個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物をいう。多官能(メタ)アクリレートにおける重合性官能基としては、アクリロイル基のみを有してもよく、メタクリロイル基のみを有してもよく、アクリロイル基とメタクリロイル基の両方を有してもよい。

[0028] 本発明の実施形態では、(A) ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格のいずれも有さず、かつ(メタ)アクリロイル基を有する重合性成分と、(B) 光重合開始剤と、(C) ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格からなる群から選択される一種以上を有し、かつ重合性官能基を有する紫外線吸収剤とを含む、光硬化性樹脂組成物(以下、単に「組成物」又は「仮固定剤」とも称する)が提供される。当該組成物は、非重合性成分を含んでいてもよいが、その非重合性成分と(A)成分との合計100質量部に対して、非重合性成分の量は15質量%未満である必要がある。なお本明細書において「非重合性成分」とは、(B)成分以外のもの、すなわち光重合開始剤として当該技術分野で用いられないものであると定義する。当該組成物は非重合性成分を含有しないことがより好ましい。非重合性成分の量が15質量%以上であると、耐熱性に問題が発生する。

[0029] 当該組成物は、波長405nmかつ照度100mW/cm<sup>2</sup>である光を50秒間照射することで硬化体となる。当該硬化体に対し、波長355nm、スポット径40~300μm、パルスエネルギー50~250μJ、エネルギー密度248~11500mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは360~11500mJ/cm<sup>2</sup>の指向性エネルギーを、単位面積あたりの積算エネルギー照射量が150~1000mJ/cm<sup>2</sup>となるように、厚さ0.7mmのガラスを介して掃引照射した際に前記硬化体の表面を穿つように形成される略円形状のフットプリントを有する凹部の長径が、スポット径に対して20%以上の大きさであり、かつ深さが2.3μm以上であることを特徴とする。

[0030] 本組成物が含む(A)成分である(メタ)アクリロイル基を有する重合性成分は、(メタ)アクリル重合骨格を形成する役割を担う。重合性成分としては、重合性有機化合物成分が好ましい。(A)成分は好ましくは(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する化合物を含んでよい。(A)成分は、単官能(メタ)アクリレート、2官能(メタ)アクリレート、若しくは3官能以上の多官能(メタ)アクリレート、又はそれらの混合物であってよい。また好ましくは(A)成分は、多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートの組み合わせ(より好ましくは2官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートの組み合わせ)、多官能(メタ)アクリレートと重合性ポリマーの組み合わせ(より好ましくは2官能(メタ)アクリレートと重合性ポリマーの組み合わせ)、又は多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートと重合性ポリマーの組み合わせ(より好ましくは2官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートと重合性ポリマーの組み合わせ)を含んでよい。(A)成分は、ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格のいずれも有さない(即ち、後述する(C)成分を含まない)。(A)成分は、分子内に窒素原子を有しないことが好ましい。なお本明細書においてフェノール骨格とは、芳香環にヒドロキシル基が直接結合している構造のことを指す。すなわち、芳香環にヒドロキシル基では無い酸素原子が結合している構造については、たとえそれがフェノール類から誘導された構造であったとしても、本明細書における定義ではそれはフェノー



ル骨格には含まれないものとする。

- [0031] (A) 成分が含むうる多官能(メタ)アクリレートとしては、剛直な構造を提供できる観点から、芳香族2官能(メタ)アクリレート、若しくは脂環式2官能(メタ)アクリレート、又はそれらの混合物が挙げられる。(A)成分は、非環式多官能(メタ)アクリレートを含んでいてもよい。多官能(メタ)アクリレートは、モノマーであってもポリマーであってもよく、その混合物であってもよい。即ち、上述した重合性ポリマーは、多官能(メタ)アクリレートのポリマーであってよい。多官能(メタ)アクリレートモノマーの分子量は900以下が好ましく、700以下がより好ましく、500以下が最も好ましく、400以下が尚更好ましい。
- [0032] 芳香族2官能(メタ)アクリレートの例としては、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルコキシ)フェニル]フルオレンジ(メタ)アクリレート、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルコキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ベンジルジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル)ベンゼン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、又はそれらの構造異性体といったものが挙げられる。好ましくは、縮合環骨格、例えばフルオレン、インデン、インデセン、アントラセン、アズレン、トリフェニレンの骨格を有するジ(メタ)アクリレートが含まれていてよい。
- [0033] 脂環式2官能(メタ)アクリレートの例としては、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルコキシ化水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、トリシクロC<sub>10</sub>~C<sub>20</sub>アルカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジシクロC<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>ジ(メタ)アクリレート、又はそれらの構造異性体等が挙げられる。
- [0034] 非環式2官能(メタ)アクリレートの例としては、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペン

チルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートといったものが挙げられる。

[0035] また (A) 成分は 3 官能以上の多官能(メタ)アクリレートを含んでいてもよい。3 官能(メタ)アクリレートとしては、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス [(メタ)アクリロイルオキシエチル] イソシアヌレート等が挙げられる。

[0036] 4 官能以上の(メタ)アクリレートとしては、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0037] また (A) 成分が含んでもよい単官能(メタ)アクリレートとしては、分子量が 550 以下の単官能(メタ)アクリレートが好ましく、アルキル基を有する単官能アルキル(メタ)アクリレートがより好ましい。

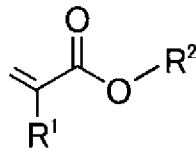
[0038] 当該アルキル基としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、及び脂環式アルキル基から選択される一種以上が好ましく、直鎖状アルキル基、及び分岐鎖状アルキル基から選択される一種以上がより好ましい。他成分との相溶性向上の観点からは、(A) 成分は長鎖かつ分岐鎖状又は環状のアルキル基を有することが好ましく、例えば炭素数 18~40、より好ましくは炭素数 18~32 の、例えばイソステアリル基、イソテトラコサニル基 (2-デシル-1-テトラデカニル基等)、イソトリアコンタニル基 (2-テトラデシル-1-オクタデカニル基等) 等の分岐鎖状アルキル基、又はシクロアルキル基を有することが好ましい。このような長鎖・高分子量かつ脂肪族炭

化水素の性格の強い成分を用いること（更に好ましくは系全体の脂肪族炭化水素的性質を高めること）で、仮固定用組成物に求められる低揮発性、耐薬品性及び耐熱性を向上できる。

[0039] (A) 成分としては、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、2-デシル-1-テトラデカニル(メタ)アクリレート、2-ドデシル-1-ヘキサデカニル(メタ)アクリレート、2-テトラデシル-1-オクタデカニル(メタ)アクリレートからなる群から選択される一種以上が好ましい。(A) 成分としては、下記式1の(メタ)アクリレートが好ましい。

[0040] [化1]

式1



R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基であり、水素原子がより好ましい。R<sup>2</sup>はアルキル基であり、その炭素数は18～32が好ましい。これらの(メタ)アクリレートは一種以上を使用できる。

[0041] R<sup>2</sup>が炭素数18～32のアルキル基である単官能アルキル(メタ)アクリレートとしては、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコデシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、2-デシル-1-テトラデカニル(メタ)アクリレート、2-テトラデシル-1-オクタデカニル(メタ)アクリレート等といった、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

[0042] 本明細書において重合性ポリマーとは、単官能(メタ)アクリレートモノマー以外、多官能(メタ)アクリレートモノマー以外の、(メタ)アクリロイル基を有する重合性成分をいう。重合性ポリマーとしては、多官能(メタ)アクリレートのポリマーが好ましい。多官能(メタ)アクリレートのポリマーとしては、根上工業社製「ART CURE RA-341」、「APB-001」

等が挙げられる。

- [0043] 好ましい実施形態においては、(A)成分が含む(メタ)アクリロイル基を有する化合物の量が、(A)成分全体の質量に対して20~100質量%の範囲であってよく、より好ましくは40~100質量%、60~100質量%の範囲であってよい。さらに好ましい実施形態では、多官能(メタ)アクリレートの量が、(A)成分全体の質量に対して20~100質量%、より好ましくは50~100質量%の範囲であってよい。
- [0044] 好ましい実施形態では、(A)成分が含む多官能(メタ)アクリレートモノマー(より好ましくは2官能(メタ)アクリレートモノマー)と、単官能(メタ)アクリレートモノマーと、重合性ポリマーとの質量比が、40~80:10~50:10~25の範囲であってよい。別の実施形態では、(A)成分が多官能(メタ)アクリレートモノマーを含まず、単官能(メタ)アクリレートモノマーと、重合性ポリマーとを質量比で50~80:20~50の配合で含んでいてもよい。
- [0045] 好ましい実施形態においては、本組成物が含む非重合性成分の量が0質量%以上10質量%未満、若しくは0質量%以上5質量%未満であってよい。より好ましくは、本組成物は(B)成分を除き非重合性成分を含まなくてもよい。
- [0046] 本組成物が含む(B)成分である光重合開始剤は、光照射を受けて(A)成分の重合を開始できる物質である。好ましくは(B)成分は、光ラジカル重合開始剤であってよい。光ラジカル重合開始剤は例えば、紫外線或いは可視光線(例えば波長350~700nm、好ましくは365~500nm、より好ましくは385~450nm)の照射により分子が切断され、2つ以上のラジカルに分裂する化合物をいう。光ラジカル重合開始剤の例としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス( $\eta^5$ -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-

(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン 2-0-ベンゾイルオキシム、及び1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン 1-(0-アセチルオキシム)が挙げられる。(B)成分は、これらのうち一種以上又は二種以上の組み合わせを含んでよい。

[0047] 好ましくは(B)成分は、アシルフォスフィンオキサイド系化合物を含んでよい。好ましいアシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドが挙げられる。光ラジカル重合開始剤としては、高感度であること、光褪色性を有することから深部硬化性に優れることに加え、ラジカルを発生させるための吸収波長領域が比較的長波長領域にまで広がっていることが好ましい。上述した好ましい化合物では、吸収波長領域は波長約440nmまでの範囲であり、後述するUVレーザー剥離工程で用いるUV吸収剤の吸収波長領域との差が大きい。つまり、UV吸収剤によるUV硬化阻害の度合いが小さく、より長波長の光でラジカル重合を開始できる。そのため、UV吸収剤の共存下であっても比較的高速度で効率良くラジカル重合を開始し、硬化できるという効果が得られる。

[0048] 好ましい実施形態においては、光ラジカル重合開始剤を吸光度から選定できる。具体的には、300~500nmの波長領域に極大吸収をもたない溶媒(例えば、アセトニトリルやトルエンなど)に0.1質量%の濃度で溶解させた際に、365nmの波長において吸光度が0.5以上であること、385nmの波長において吸光度が0.5以上であること、及び405nmの波長において吸光度が0.5以上であることのいずれかひとつ以上の条件を満たすような化合物の一種以上から、光ラジカル重合開始剤を選択できる。そのような条件を満たす化合物としては例えば、溶媒としてのアセトニトリルに対して0.1質量%の濃度で溶解させた際において、365nmの波長に

において吸光度が0.5以上である1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン 1-(O-アセチルオキシム)、365nmと385nmの波長において吸光度が0.5以上である1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタジオン 2-O-ベンゾイルオキシム、365nmと385nmと405nmの波長において吸光度が0.5以上であるビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド及び2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドが挙げられる。

[0049] また、光ラジカル重合開始剤による硬化性とUVレーザー剥離を両立する観点からは、400~500nmの範囲に吸収波長領域を有するビス( $\eta^5$ -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムも、光ラジカル重合開始剤として使用できる。

[0050] (B) 光ラジカル重合開始剤としては、反応速度、硬化後の耐熱性、低アウトガス性、後述するUVレーザー剥離に用いるUVレーザーの波長とも該UVレーザー剥離に用いるUV吸収剤の吸収波長領域とも異なる領域での吸収特性を有する点で、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、又は $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系化合物から選択される一種以上が好ましい。また、後述する構造を有する仮固定用組成物の内の、UVレーザー剥離プロセスに対応するための層ではない、加工対象基材のサポート基材との接合から加熱工程までの破損防止の仮固定用途のための樹脂組成物用光ラジカル重合開始剤としては、上記以外に、オキシムエステル系化合物を選択することもできる。

[0051] アシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの中では、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイドが特に好ましい。

- [0052] チタノセン系化合物としては、ビス ( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル) チタニウムが挙げられる。
- [0053]  $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系化合物としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン等が挙げられる。
- [0054] オキシムエステル系化合物としては、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタジオン 2-O-ベンゾイルオキシム、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン 1-(O-アセチルオキシム)等が挙げられる。これらの中では、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン 1-(O-アセチルオキシム)が好ましい。
- [0055] (B) 光ラジカル重合開始剤の使用量は、反応速度及び硬化後の耐熱性、低アウトガス性の点で、(A) 成分100質量部に対して、0.01~5質量部が好ましく、0.1~1質量部がより好ましい。(B) 成分が0.01質量部以上であると十分な硬化性が得られ、5質量部以下だと低アウトガス性及び耐熱性が損なわれにくい効果が得られる。
- [0056] 本組成物が含む(C)成分である重合性官能基を有する紫外線吸収剤(UV吸収剤)は、紫外線或いは可視光線のレーザーの照射により分子が切断されて分解・気化し、該分解・気化がサポート基材(又は支持体)と仮固定剤の界面で発生することにより、剥離工程直前まで維持されていた仮固定剤・サポート基材(又は支持体)間の接着力を喪失させる化合物を指す。(C)成分は、ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格(好ましくはヒンダードフェノール骨格)からなる群から選択される一種以上を有する化合物である。これらの骨格を有するのは、UV吸収波長領域のUVレーザー波長との重なり具合、同波長でのUV吸収特性、低アウトガス性、耐熱性を得るためである。(C)成

分が有する重合性官能基は、(メタ)アクリロイル基であることが好ましい。

[0057] (C) 成分の例としては、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-( (メタ) アクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2- [1- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル) エチル] -4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニル (メタ) アクリレート、2-(2- (メタ) アクリロイルオキシ,5-メチル)フェニル-2H-ベンゾトリアゾール、1,1-ビス-[2- (メタ) アクリロイルオキシ,3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル),5-ターシャリーオクチル]メタン、2,2' -ジヒドロキシ-4,4' -ジ (メタ) アクリロイルオキシベンゾフェノンからなる群の一種以上が、樹脂成分との相溶性、UV吸収特性、低アウトガス性、耐熱性の点から特に好ましい。

[0058] 本明細書における硬化体のUV透過率は、反射率測定分光法により得られる値である。具体的には、透過率は、下記の条件にて、PET樹脂のシートに挟んで作製した厚さ約50 $\mu$ mの硬化体のフィルムを用い、反射率分光測定装置 (日本分光株式会社製V-650) を使用して得られる。

[0059] セル長 : 10mm

測光モード : T (Transmittance)

測定範囲 : 450-200nm

データ取込間隔 : 1nm

UV/visバンド幅 : 2.0nm

レスポンス : medium

走査速度 : 40nm/min

光源切換 : 340nm

光源 : D2/WI

フィルタ切換 : ステップ

補正 : ベースライン

[0060] (C) 成分の量は、(A) 成分100質量部に対して0.01~10質量部が好ましく、0.5~7質量部がより好ましい。0.01質量部以上だと十分なUVレーザー剥離速度が得られ、10質量部以下だと低アウトガス性及



び耐熱性が損なわれにくい効果が得られる。

[0061] 本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定される標準ポリスチレン換算の値である。具体的には、重量平均分子量は、下記の条件にて、溶剤としてテトラヒドロフランを用い、GPCシステム（東ソー株式会社製SC-8010）を使用し、市販の標準ポリスチレンで検量線を作成して求められる。

[0062] 流速：1.0 ml/min

設定温度：40℃

カラム構成：東ソー株式会社製「TSK guardcolumn MP (×L)」6.0 mm ID×4.0 cm 1本、及び東ソー株式会社製「TSK-GELMULTIPOREHXL-M」7.8 mm ID×30.0 cm (理論段数16,000段) 2本、計3本 (全体として理論段数32,000段)

サンプル注入量：100 μl (試料液濃度1 mg/ml)

送液圧力：39 kg/cm<sup>2</sup>

検出器：RI検出器 (示差屈折率検出器)

[0063] 本発明の或る実施形態では、上述した組成物の硬化体も提供できる。そのような硬化は、後述する光源を用いて行ってよい。当該硬化体を、厚さ50 μmの硬化フィルムの形態としたときには、以下の条件をひとつ以上満たすことが好ましく、全て満たすことがより好ましい。以下の条件は、例えばUV吸収剤を用いることにより満たすことができる。

・該硬化フィルムの光透過率の内、硬化に用いる光源の波長の内の395 nm以上の波長領域の光透過率が70%以上であること。

・該硬化フィルムの光透過率の内、硬化に用いる光源の波長の内の385 nm以上395 nm未満の波長領域の光透過率が20%以上であること。

・該硬化フィルムの光透過率の内、UVレーザー剥離に用いるUVレーザーの波長(355 nm)での光透過率が1%以下であること。

これらの条件を満たすことで、実用上十分に高い硬化速度とUVレーザー剥

離速度を両立させることが可能である。更には、十分に高い硬化速度とUVレーザー剥離速度の両立に加え、硬化後の加熱条件下における質量減少の割合を低下（又は高温真空下におけるアウトガス量を低減）させることができる。このような特性を持つ仮固定剤は、特に薄化後の裏面工程においてイオン注入、アニーリングやスパッタによる電極形成といった高温真空プロセスを含むプロセスに、好適に使用することができる。なお、本発明の特徴であるレーザー照射を受ける対象となる硬化体は、波長405nmかつ照度100mW/cm<sup>2</sup>である光を50秒間照射して作製するものである。

[0064] 組成物の塗布方法としては、スピコート、スクリーン印刷、各種コーター等の公知の塗布方法を用いることができる。本発明の組成物の粘度は、23℃（大気圧下）において、塗布性や作業性の点で、100mPa・s以上が好ましく、500mPa・s以上がより好ましく、1000mPa・s以上が最も好ましい。本発明の組成物の粘度は、塗布性や作業性の点で、10000mPa・s以下が好ましく、5000mPa・s以下がより好ましく、4000mPa・s以下が最も好ましい。100mPa・s以上だと塗布性、特にスピコートによる塗布性に優れる。10000mPa・s以下だと作業性に優れる。粘度の測定は、公知の粘度計により行うことができる。

[0065] スピコートとは、例えば、基板に液状組成物を滴下し、基板を所定の回転数で回転させることにより、組成物を基板表面に塗布する方法である。スピコートにより、高品質な塗膜を効率良く生産できる。

[0066] 本組成物は、仮固定用樹脂組成物、仮固定用接着剤、粘着シート、又は電子デバイス製造用仮固定用接着剤として使用できる。本明細書においては、仮固定用組成物、仮固定用樹脂組成物、仮固定用接着剤を、仮固定剤と総称することもある。

[0067] 本組成物を用いて加工対象基材と光学的に透明なサポート基材（又は支持体）を接着する際は、可視光線若しくは紫外線（波長又は中心波長365～405nm）においてエネルギー量が1～20000mJ/cm<sup>2</sup>になるように照射することが好ましい。エネルギー量が1mJ/cm<sup>2</sup>以上だと十分な接着

性が得られ、 $20000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下だと生産性が優れ、光ラジカル重合開始剤からの分解生成物が発生しにくく、アウトガスの発生が抑制される。生産性、接着性、低アウトガス性、易剥離性の点で、 $1000\sim 10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。

- [0068] 本組成物によって接着される基材は、特に制限はないものの、少なくとも一方の基材は光を透過する透明基材が好ましい。透明基材としては、水晶、ガラス、石英、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム等の無機基材、プラスチック等の有機基材等が挙げられる。これらの中では、汎用性があり、大きい効果が得られる点で、無機基材が好ましい。無機基材の中では、ガラス、及び石英から選択される一種以上が好ましい。なお、本発明の特徴であるレーザー照射条件は、基材として厚さ $0.7\text{mm}$ のガラスを選択した場合のものである。
- [0069] 本組成物は光硬化型であってよく、それにより提供される硬化体は優れた耐熱性及び剥離性を有する。本発明の組成物の硬化体は一実施形態において、高温で曝露されてもアウトガス量が少なく、種々の光学部品や光学デバイス、電子部品の接合、封止、コーティングに好適である。本発明の組成物は、耐溶剤性、耐熱性、接着性等といった、多岐にわたる耐久性が必要とされる用途、特に半導体製造プロセス用途に適している。
- [0070] 本組成物の硬化体は、室温から高温までの幅広い温度範囲におけるプロセスに使用できる。プロセス中の加熱温度は、 $350^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $300^\circ\text{C}$ 以下がより好ましい。好ましい実施形態においては、当該硬化体の加熱質量減少率が $2\%$ となる温度が、 $250^\circ\text{C}$ 以上であってよい。本組成物により接着した接着体は、高いせん断接着力を有するため薄化工程等には耐えることができ、絶縁膜形成等の加熱工程を経た後には容易に剥離できる。高温で使用する場合、本組成物の硬化体は、例えば、好ましくは $200^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $250^\circ\text{C}$ 以上の高温のプロセスで使用できる。
- [0071] 或る実施形態では、本組成物を接着剤として用いることにより基材を接着した接着体も提供される。当該接着体は、外力を加えることにより剥離できる

。例えば、刃物、シート又はワイヤーを、接合部分に差し込むことにより剥離できる。あるいは、当該接着体の光学的に透明な基材側からUVレーザー又はIRレーザーを全面に走査するように照射することにより剥離することも可能である。

**実施例**

[0072] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0073] 特記しない限り、23℃、湿度50%で実験した。下記表に示す組成（単位は質量部）の硬化性樹脂組成物（以下、液状樹脂組成物ということもある）を調製し、評価した。各成分としては、以下の化合物を選択した。

[0074] [表1]

		実施例						
		a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7
2官能モノマー	A-BPEF-2	質量[g]	25	25	25	25	25	25
	A-BPE-2	質量[g]	25	25	25	25	25	25
	HX-620	質量[g]	50	50	50	50	50	50
開始剤 吸収剤	Irgacure819	質量[g]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	RUVA-93	質量[g]	3	3	3	3	3	3
レーザー照射条件	出力	[W]	2.5	2	2.5	2.5	2.5	2.5
	周波数	[kHz]	40	40	40	40	50	40
	スポット径	[μm]	72	72	87	101	72	40
	スキャン速度	[m/sec]	6	6	6	6	7.5	8
	スキャンピッチ	[μm]	150	150	150	150	150	200
	パルスエネルギー	[μJ]	62.5	50	62.5	62.5	50	62.5
	エネルギー密度	[mJ/cm2]	1535	1228	1051	780	1228	1535
	単位面積あたりの積算エネルギー照射量	[mJ/cm2]	278	222	278	278	222	156
評価結果	耐熱試験時のブリードアウト有無		無	無	無	無	無	無
	樹脂組成物に形成される穴の長径	[μm]	44.6	38.5	41.7	40.8	32.6	43.3
	樹脂組成物に形成される穴の深さ	[μm]	3.4	3.0	3.0	2.7	2.5	3.2
	穴長径/スポット径	[%]	61.9	53.5	47.9	40.4	45.3	60.1
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent

[0075] [表2]

		比較例			
		a1	a2	a3	
2官能モノマー	A-BPEF-2	質量[g]	25	25	25
	A-BPE-2	質量[g]	25	25	25
	HX-620	質量[g]	50	50	50
開始剤 吸収剤	Irgacure819	質量[g]	0.5	0.5	0.5
	RUVA-93	質量[g]	3	3	3
レーザー照射条件	出力	[W]	1.6	2.5	2.5
	周波数	[kHz]	40	40	60
	スポット径	[μm]	72	150	72
	スキャン速度	[m/sec]	6	6	8
	スキャンピッチ	[μm]	150	150	150
	パルスエネルギー	[μJ]	40	62.5	41.7
	エネルギー密度	[mJ/cm2]	982	354	1023
	単位面積あたりの積算エネルギー照射量	[mJ/cm2]	178	278	208
評価結果	耐熱試験時のブリードアウト有無		無	無	無
	樹脂組成物に形成される穴の長径	[μm]	28.0	19.8	31.0
	樹脂組成物に形成される穴の深さ	[μm]	2.1	0.2	0.4
	穴長径/スポット径	[%]	38.9	13.2	43.1
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	NG	NG	NG

[0076]

[表3-1]

		実施例												
		b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7	b8	b9				
2官能 モノマー	A-BPEF-2	質量[g]	25	30	10	15	20	-	20	-	-	-		
	A-BPE-2	質量[g]	25	5	10	-	-	-	-	20	-	-		
	ABE-300	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20		
	HBPE-4	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	HX-620	質量[g]	50	65	80	-	-	-	-	-	-	-		
	HX-220	質量[g]	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-		
	DDDA	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-DCP	質量[g]	-	-	-	45	-	100	80	80	80	-		
	ISTA	質量[g]	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-		
	M-111	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	M-113	質量[g]	-	-	-	-	37.5	-	-	-	-	-		
	単官能 モノマー	RA-341	質量[g]	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	
APB-001		質量[g]	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-		
PIB		質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
重合性 ポリマー		Irgacure819	質量[g]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		Tinuvin460	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Tinuvin479	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		RUVA-93	質量[g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
		Tinuvin405	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		DAINSORB P-66	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		開始剤 吸収剤	出力	[W]	8.7	7.5	7.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
			周波数	[kHz]	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
			スポット径	[μm]	50	250	300	72	72	72	72	72	72	72
	スキャン速度		[m/sec]	6	8	8	8	8	8	6	6	6	6	
	照射条件		[μm]	150	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
	エネルギー		[μJ]	217.5	187.5	175	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	
エネルギー密度	[mJ/cm <sup>2</sup> ]		11077	382	248	1535	1535	1535	1535	1535	1535	1535		
単位面積あたりの積算エネルギー	[mJ/cm <sup>2</sup> ]		967	469	438	156	156	208	208	208	208	208		
評価結果	耐熱試験時のブリードアウト有無			無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	樹脂組成物に形成される穴の径		[μm]	51.2	68.0	61.7	41.0	42.7	40.4	44.0	40.0	41.6	41.6	
	樹脂組成物に形成される穴の深さ		[μm]	3.8	3.0	3.6	4.4	4.0	6.0	4.0	5.2	5.6	5.6	
	穴長径/スポット径		[%]	102.4	27.2	20.6	56.9	59.3	56.1	61.1	55.6	57.8	57.8	
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	fair	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent		
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	fair	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent		
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	fair	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent		
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	fair	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent		
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	fair	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent		
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	fair	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent		
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	fair	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent		

NG:ガラス/仮固定剤界面で剥離不可



[0077] [表4]

		比較例							
		b1	b2	b3	b4	b5	b6		
2官能モノマー	A-BPEF-2	質量[g]	25	25	10	25	25	25	-
	A-BPE-2	質量[g]	25	25	10	25	25	25	-
	ABE-300	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
	HBPE-4	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
	HX-620	質量[g]	50	50	80	50	50	50	-
	HX-220	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
	DDDA	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
	A-DCP	質量[g]	-	-	-	-	-	-	20
	ISTA	質量[g]	-	-	-	-	-	-	65
	M-111	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
重合性ポリマー	M-113	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
	RA-341	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
	APB-001	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
	PIB	質量[g]	-	-	-	-	-	-	15
開始剤 吸収剤	Irgacure819	質量[B]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Tinuvin460	質量[g]	2	-	2	1	-	-	-
	Tinuvin479	質量[g]	-	2	-	-	-	-	-
	RUVA-93	質量[g]	-	-	-	-	-	-	3
	Tinuvin405	質量[g]	-	-	-	-	-	2	-
	DAINSORB P-66	質量[g]	-	-	-	-	-	-	-
	出力	[W]	3.5	3.5	8	3.5	3.5	3.5	8
	周波数	[kHz]	40	40	40	40	40	40	40
	スポット径	[μm]	150	150	150	150	150	150	250
	スキャン速度	[m/sec]	6	6	6	6	6	6	4
レーザー照射条件	スキャンピッチ	[μm]	150	150	150	150	150	150	100
	パルスエネルギー	[μJ]	87.5	87.5	200	87.5	87.5	87.5	200
	エネルギー密度	[mJ/cm <sup>2</sup> ]	495	495	1132	495	495	495	407
	単位面積あたりの積算エネルギー照射量	[mJ/cm <sup>2</sup> ]	389	389	889	389	389	389	2000
	耐熱試験時のブリードアウト有無		有	有	有	有	有	有	無
評価結果	樹脂組成物に形成される穴の長径	[μm]	53.8	60.3	53.6	28.8	17.4	48.1	48.1
	樹脂組成物に形成される穴の深さ	[μm]	2.6	2.3	3.6	2.8	2.2	4.4	4.4
	穴長径/スポット径	[%]	35.9	40.2	35.7	19.2	11.6	19.2	19.2
	レーザー剥離性	ガラスの剥離可否	excellent	excellent	excellent	NG	NG	NG	NG

レーザー剥離性評価基準 excellent: 容易に剥離可能、fair: 粘着質だが剥離可能、NG: ガラス/仮固定剤界面で剥離不可

## [0078] (組成)

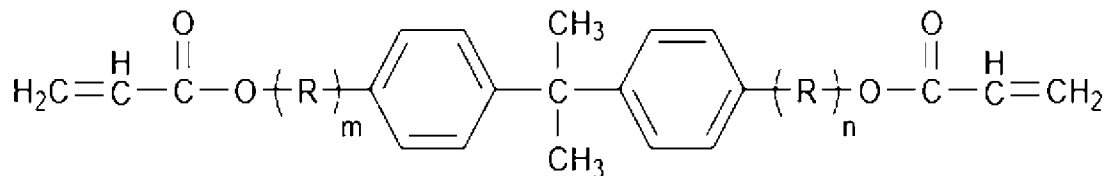
(A) 成分として以下を用いた。

A-BPEF-2: 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンジアクリレート (新中村化学工業社製「NKエステルA-BPEF-2」)

A-BPE-2: エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (新中村化学工業社製「NKエステルA-BPE-2」、下記構造式においてR=-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, m=n=1)

ABE-300: エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート (新中村化学工業社製「NKエステルABE-300」、下記構造式においてR=-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, m+n≒3)

## [0079] [化2]



[0080] HBPE-4: E0変性水添ビスフェノールAジアクリレート (第一工業製薬社製「HBPE-4」、m+n≒4)

HX-620: カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート (日本化薬社製「カヤラッドHX-620」、m+n≒4)

HX-220: カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート (日本化薬社製「カヤラッドHX-220」、m+n≒2)

DDDA: 1,10-デカンジオールジアクリレート (新中村化学工業社製「A-DOD-N」)

DTDA: 2-デシル-1-テトラデカニルアクリレート (共栄社化学社製「ライトアクリレートDTD-A」)

A-DCP: トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業社製「NKエステルA-DCP」)

ISTA: イソステアリルアクリレート (大阪有機化学工業社製「ISTA」)

DCP: トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート (新中村化学工業社製「NKエステルDCP」)

M-111: ノニルフェノールE0変性アクリレート (東亜合成社製「アロニックス



M-111」、 $n \div 1$ )

M-113: ノニルフェノールE0変性アクリレート (東亜合成社製「アロニックスM-113」、 $n \div 4$ )

RA-341: 多官能メタクリレートポリマー (根上工業社製「ART CURE RA-341」、重量平均分子量80,000、3官能以上のメタクリレートポリマー)

APB-001: 多官能アクリレートポリマー (根上工業社製「APB-001」、重量平均分子量72,000)

[0081] (B) 成分として以下を用いた。

ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド (BASF社製「Irgacure 819」)

[0082] (C) 成分として以下を用いた。

2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブチルオキシフェニル)-6-(2,4-ビス-ブチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン (BASF社製「Tinuvin 460」)

2-(2-ヒドロキシ-4-[1-オクチルオキシカルボニルエトキシ]フェニル)-4,6-ビス(4-フェニルフェニル)-1,3,5-トリアジン (BASF社製「Tinuvin 479」)

2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール (大塚化学社「RUVA-93」)

2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-(2'-エチル)ヘキシル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン (BASF社製「Tinuvin 405」)

2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアクリロイルオキシベンゾフェノン (大和化成社製「DAINSORB P-66」)

[0083] 非重合性成分として以下を用いた。

PIB: ポリイソブテン (BASF社製「Oppanol N 50 SF」、重量平均分子量565,000)

[0084] (液状サンプル作製)

材料を60°Cで加温混合することで均一な混合物とした。

[0085] (接合サンプル作製)

作製した液状樹脂組成物を用いて、4インチシリコンウエハ（直径10cm×厚さ0.47mm）と4インチガラスウエハ（直径10cm×厚さ0.7mm）を貼り合わせた。貼り合わせに際し、樹脂組成物の厚みは仮固定剤に宇部エクシモ社製のシリカ粒子（商品名ハイプレシカ TS N3N 平均粒径50 $\mu$ m）を0.1質量%添加し、混合したものをを用いることで調整した。貼り合わせ後、LED積算光量5000mJ/cm<sup>2</sup>（中心波長405nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>、照射時間50秒）の条件にて硬化させ、接合サンプルを作製した。硬化にはUV-LED（中心波長405nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>、CCS社製HLDL-120V0-NWPSC）を用いた。

[0086]（レーザー剥離性と穴サイズの評価）

得られた4インチ試験体のガラス支持体側から該試験体全面を走査するように、同試験体を中心に固定した直径110mmの真円の面積に、波長355nmのUVレーザーを照射した。UVレーザー照射条件としては、上記表に示す各条件を、それぞれに対して順次適用し評価を行った。UVレーザーは実施例b1、b2、b3、比較例b3、b6についてはクオークテクノロジー社製「QLA-355」、その他の試験にはキーエンス社製「MD-U1020C」を使用した。照射後の剥離性は、粘着性がなく、ガラス支持体が仮固定剤上から容易に手で剥離できる状態になっているものをexcellent、粘着性が残っているがガラス支持体が仮固定剤上から手で剥離できる状態になっているものをfair、ガラス支持体が仮固定剤上から手で剥離できない状態のものをNGと定義し評価した。

[0087] 上記の方法で作製した接合サンプルから支持体ガラスを剥離した後に、仮固定剤表面に形成された凹形状についてレーザーテック株式会社製ハイブリッドレーザーマイクロスコープ「OPTELOGS HYBRID」を用いてプロファイル計測を行い、穴の長径及び深さを求めた。穴は凹部の形状であり、略円形状のフットプリントを有する。プロファイル測定は対物レンズ倍率50倍、解像度0.01 $\mu$ mで実施した。仮固定剤表面に形成された凹形状が真円でない場合、最も長い辺の直径（長径）を測定した。仮固定剤最表面から最も深く凹形状が形

成されている箇所までの高度差を測定し穴の深さとした。またUVレーザー照射後に支持体のガラスを手で剥離できなかったサンプルについては、支持体ガラス及びシリコンウエハを割り、露出した仮固定剤の測定を実施した。上記の方法で測定した穴直径（長径）をUVレーザー照射時に設定したスポット径で割ることで比率を計算した。

[0088] （耐熱性／ブリードアウト評価）

上記の方法で作製した接合サンプルに対し、300℃、20Paの高温減圧環境下で1時間加熱処理を行った。その後カッターを用いてガラス及びSiウエハを仮固定剤から機械的に剥離し、両基材表面の外観確認を行ないブリードアウトの有無を評価した。

[0089] 上記の結果から、本発明の実施例に係る組成物では、レーザー照射により適切なサイズの穴が形成され、かつ耐熱性が良好であった。

[0090] 一方、レーザー照射の条件を満たさない比較例a1～a3については、形成された穴のサイズが適切でなかった。

[0091] 本発明の条件を満たす（C）成分を含まない比較例b1～b5はいずれも、耐熱性が不適であった。（C）成分を含むが、非重合性成分が多い比較例b6は、エネルギー照射量を高くしても形成された穴のサイズが適切ではなかった。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格のいずれも有さず、かつ(メタ)アクリロイル基を有する重合性成分と、
- (B) 光重合開始剤と、
- (C) ベンゾフェノン骨格、トリアゾール骨格、ヒドロキシフェニルトリアジン骨格、及びフェノール骨格からなる群から選択される一種以上を有し、かつ重合性官能基を有する紫外線吸収剤と
- を含み、かつ含まれる非重合性成分と (A) 成分との合計100質量部に対して、非重合性成分の量が0質量%以上15質量%未満である、光硬化性樹脂組成物であって、
- 前記光硬化性樹脂組成物を、波長405nmかつ照度100mW/cm<sup>2</sup>である光を50秒間照射して作製した硬化体に対し、波長355nm、スポット径40~300 $\mu$ m、パルスエネルギー50~250 $\mu$ J、エネルギー密度248~11500 mJ/cm<sup>2</sup>の指向性エネルギーを、単位面積あたりの積算エネルギー照射量が150~1000mJ/cm<sup>2</sup>となるように、厚さ0.7mmのガラスを介して掃引照射した際に前記硬化体の表面を穿つように形成される略円形状のフットプリントを有する凹部の長径が、スポット径に対して20%以上の大きさであり、かつ深さが2.3 $\mu$ m以上であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記重合性成分が、(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する化合物を含む、請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記重合性成分が、多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートの組み合わせを含む、請求項2に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記重合性成分が、多官能(メタ)アクリレートと重合性ポリマーの組み合わせを含む、請求項2又は3に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記重合性成分全体の質量に対して、(メタ)アクリロイル基を有する化合物の量が20~100質量%の範囲である、請求項1~4のいずれか

一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

- [請求項6] 前記紫外線吸収剤が有する重合性官能基が（メタ）アクリロイル基であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を含む、仮固定用接着剤。
- [請求項8] 請求項7に記載の仮固定用接着剤と、前記仮固定用接着剤により接着される基材とを含む接着体。
- [請求項9] 請求項7に記載の仮固定用接着剤を用いた薄型ウエハの製造方法。
- [請求項10] 請求項1～6のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を硬化した硬化体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002751

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 220/10</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/20</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/12</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 4/02</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/304</i> (2006.01)i FI: C08F220/10; C08F220/12; C08F220/20; C08F290/12; C08L33/06; C09J4/02; H01L21/304 631		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F220/10; C08F220/12; C08F220/20; C08F290/12; C08L33/06; C09J4/02; H01L21/304		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0024708 A (SNU R&DB FOUNDATION) 09 March 2015 (2015-03-09) claims, paragraphs [0001]-[0003], [0006]-[0007], [0031]-[0087], [0090]-[0097], [0100]-[0102], [0107], [0117]-[0138]	1-10
X	JP 2000-119262 A (OTSUKA CHEMICAL CO LTD) 25 April 2000 (2000-04-25) claims, paragraphs [0005], [0016], [0067]-[0079], [0098]-[0128]	1-6, 10
P, A	WO 2022/230874 A1 (DENKA COMPANY LTD) 03 November 2022 (2022-11-03) entire text	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>13 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 March 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/002751</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2015-0024708	A	09 March 2015	(Family: none)
JP 2000-119262	A	25 April 2000	EP 1055669 A1 claims, paragraphs [0005], [0014]-[0015], [0060]-[0072], [0093]-[0122] WO 2000/021937 A1 US 6414100 B1
WO 2022/230874	A1	03 November 2022	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/10(2006.01)i; C08F 220/12(2006.01)i; C08F 220/20(2006.01)i; C08F 290/12(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C09J 4/02(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: C08F220/10; C08F220/12; C08F220/20; C08F290/12; C08L33/06; C09J4/02; H01L21/304 631		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F220/10; C08F220/12; C08F220/20; C08F290/12; C08L33/06; C09J4/02; H01L21/304 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	KR 10-2015-0024708 A (SNU R&DB FOUNDATION) 09.03.2015 (2015 - 03 - 09) クレーム, [0001]-[0003], [0006]-[0007], [0031]-[0087], [0090]-[0097], [0100]-[0102], [0107], [0117]-[0138]	1-10
X	JP 2000-119262 A (大塚化学株式会社) 25.04.2000 (2000 - 04 - 25) 特許請求の範囲, [0005], [0016], [0067]-[0079], [0098]-[0128]	1-6, 10
P, A	WO 2022/230874 A1 (デンカ株式会社) 03.11.2022 (2022 - 11 - 03) 全文	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	13.03.2023	国際調査報告の発送日 28.03.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  飛弾 浩一 4J 5815  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	



国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/002751

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR 10-2015-0024708 A	09.03.2015	(ファミリーなし)	
JP 2000-119262 A	25.04.2000	EP 1055669 A1 Claims, [0005], [0014]- [0015], [0060]-[0072], [0093]-[0122] WO 2000/021937 A1 US 6414100 B1	
WO 2022/230874 A1	03.11.2022	(ファミリーなし)	