

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



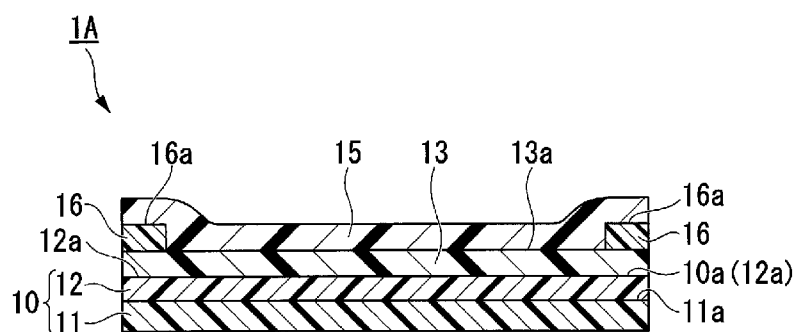
(10) 国際公開番号

WO 2017/188199 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01) H01L 21/301 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/016257
- (22) 国際出願日: 2017年4月25日(25.04.2017)
- (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 2016-092011 2016年4月28日(28.04.2016) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米山 裕之 (YONEYAMA Hiroyuki); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 稲男 洋一 (INAO Youichi); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 小橋 力也 (KOBASHI Rikiya); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,

(54) Title: FILM FOR FORMING PROTECTIVE COATING AND COMPOSITE SHEET FOR FORMING PROTECTIVE COATING

(54) 発明の名称: 保護膜形成用フィルムおよび保護膜形成用複合シート



(57) Abstract: Provided are a film for forming a protective coating and a composite sheet for forming a protective coating, both of which can prevent curing defects even in the presence of oxygen. Said film for forming a protective coating can be cured by energy rays, and a photoradical initiator having a 365-nm light absorption coefficient is added in the amount of at least 4.0×10^1 ml/(g · cm) to said film for forming a protective coating. The photoradical initiator is preferably a hydrogen-abstraction photoradical initiator having at least three aromatic rings in one molecule, and preferably a photoradical initiator having at least two photodegradable groups in one molecule.



KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, 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, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 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：酸素存在下であっても硬化不良の発生を防止し得る保護膜形成用フィルムおよび保護膜形成用複合シートが提供され、そのような保護膜形成用フィルムは、エネルギー線硬化性の保護膜形成用フィルムであって、前記保護膜形成用フィルムにおいて、波長 365 nm の吸光係数が $4.0 \times 10^1 \text{ m l} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤を配合する。前記光ラジカル開始剤は、1 分子内に芳香環を 3 個以上有する水素引き抜き型光ラジカル開始剤であることが好ましく、1 分子内に光分解性の基を 2 個以上有する光ラジカル開始剤であることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

保護膜形成用フィルムおよび保護膜形成用複合シート

技術分野

[0001] 本発明は、保護膜形成用フィルムおよび保護膜形成用複合シートに関する。

本願は、2016年4月28日に、日本に出願された特願2016-092011号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、いわゆるフェースダウン（face down）方式と呼ばれる実装法を適用した半導体装置の製造が行われている。フェースダウン方式においては、回路面上にバンプ等の電極を有する半導体チップが用いられ、前記電極が基板と接合される。このため、半導体チップの回路面とは反対側の裏面は剥き出しとなることがある。

[0003] この剥き出しとなった半導体チップの裏面には、保護膜として、有機材料を含有する樹脂膜が形成され、保護膜付き半導体チップとして半導体装置に取り込まれることがある。保護膜は、ダイシング工程やパッケージングの後、半導体チップにおいてクラックが発生するのを防止するために利用される。

[0004] このような保護膜を形成するためには、例えば、支持シート上に保護膜を形成するための保護膜形成用フィルムを備えてなる保護膜形成用複合シートが使用される。保護膜形成用複合シートにおいては、保護膜形成用フィルムが硬化によって保護膜を形成可能である。さらに支持シートをダイシングシートとして利用可能であって、保護膜形成用フィルムとダイシングシートとが一体化されたものとするのが可能である。

[0005] このような保護膜形成用複合シートとしては、例えば、加熱により硬化することで保護膜を形成する熱硬化性の保護膜形成用フィルムを備えたものが

、これまでに主に利用されてきた。この場合、例えば、半導体ウエハの裏面（電極形成面とは反対側の面）に熱硬化性の保護膜形成用フィルムによって保護膜形成用複合シートを貼付する。しかる後、加熱によって保護膜形成用フィルムを硬化させて保護膜とし、ダイシングによって半導体ウエハを保護膜ごと分割して半導体チップとする。保護膜形成用フィルムの硬化とダイシングは、これとは逆の順序で行われることもある。

[0006] しかし、熱硬化性の保護膜形成用フィルムの加熱硬化には、通常数時間程度と長時間を要するため、硬化時間の短縮が望まれている。これに対して、紫外線等のエネルギー線の照射により硬化可能な保護膜形成用フィルムを保護膜の形成に用いることが検討されている。例えば、剥離フィルム上に形成されたエネルギー線硬化型保護膜（特許文献 1 参照）や、高硬度でかつ半導体チップに対する密着性に優れた保護膜を形成できるエネルギー線硬化型チップ保護用フィルム（特許文献 2 参照）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第 5 1 4 4 4 3 3 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 0 - 0 3 1 1 8 3 号公報

[0008] 図 7（a）～（c）は、従来の、半導体ウエハをダイシングしてから、硬化させ、ピックアップするまでの工程を模式的に示した概略断面図である。半導体ウエハ 1 8 はその裏面に保護膜形成用複合シート 1 0 が貼付され、しかる後、ダイシング工程を経ってから保護膜形成用フィルム 1 3 を硬化するタイプと、硬化させた後にダイシングするタイプの二種類がある。このうち、ダイシングした後に硬化するタイプでは、ダイシングにより、半導体ウエハ 1 8 がダイシングブレード 2 0 により複数個の半導体チップ 1 8 1, 1 8 1, …に切り分けられる（図 1 7（a））。このとき、切り分けられた半導体チップ 1 8 1 の側面が露出し、半導体チップ 1 8 1 の裏面に貼付された保護膜形成用フィルム 1 3 も切断されてその断面が露出する。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] このように保護膜形成用フィルム 13 の断面が露出して酸素に晒されると、酸素には硬化を阻害する性質がある。そのため、ダイシング後の硬化工程（図 17（b））で、エネルギー線の照射による保護膜形成用フィルムが十分に硬化せず、硬化不良が生じる場合がある。このように硬化が不十分な状態で次のピックアップ工程（図 17（c））に供されると、ピックアップ時に半導体チップ 181 の割れや欠けを生じるピックアップ不良を引き起こす場合があり、製品の歩留りが低下するという問題がある。

なお、図 7 中、符号 11、12、16、17、19 及び 21 は、それぞれ基材、粘着剤層、治具用接着剤層、リングフレーム、分割されたシリコンウエハ、およびエネルギー線照射装置を示す。

[0010] 本発明は、上記問題を解決するためになされた発明である。すなわち、酸素存在下で硬化させても硬化不良を起こさず、ピックアップ不良を起こすことのないエネルギー線硬化性の保護膜形成用フィルム、及び、保護膜形成用複合シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するべく、鋭意検討を重ねた。その結果、保護膜形成用フィルム又は保護膜形成用複合シートに、波長 365 nm の吸光係数が $4.0 \times 10^{-1} \text{ m} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤を配合することにより、上記課題を解決することができることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は、エネルギー線硬化性の保護膜形成用フィルムであって、前記保護膜形成用フィルムにおいて、波長 365 nm の吸光係数が $4.0 \times 10^{-1} \text{ m} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤を含む、保護膜形成用フィルムである。

本発明の保護膜形成用フィルムにおいては、前記光ラジカル開始剤は、1 分子内に芳香環を 3 個以上有する水素引き抜き型光ラジカル開始剤であることが好ましい。

また、本発明の保護膜形成用フィルムにおいては、前記光ラジカル開始剤は、1分子内に光分解性の基を2個以上有する光ラジカル開始剤であることが好ましい。

また本発明は上記記載の保護膜形成用フィルムを支持シート上に備えてなる、保護膜形成用複合シートであってもよい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、酸素存在下で硬化させても硬化不良を起こさず、ピックアップ不良を起こすことのないエネルギー線硬化性の保護膜形成用フィルム、及び、保護膜形成用複合シートが提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の保護膜形成用複合シートの一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の保護膜形成用複合シートの他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図3]本発明の保護膜形成用複合シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図4]本発明の保護膜形成用複合シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図5]本発明の保護膜形成用複合シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図6]本発明の保護膜形成用シートの一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図7]従来の、半導体ウエハをダイシングしてから、硬化させ、ピックアップするまでの工程を模式的に示した概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] ◇保護膜形成用フィルム

本発明の保護膜形成用フィルムは、エネルギー線硬化性の保護膜形成用フィルムであって、前記保護膜形成用フィルムにおいて、波長365nmの吸

光係数が $4.0 \times 10^1 \text{ m l} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤を含む。

本発明に係る前記光ラジカル開始剤は、1分子内に芳香環を3個以上有する水素引き抜き型光ラジカル開始剤であっても良い。

本発明に係る前記光ラジカル開始剤は、1分子内に光分解性の基を2個以上有する光ラジカル開始剤であっても良い。

本発明に係る光ラジカル開始剤は、波長 365 nm の吸光係数が $1.0 \times 10^4 \text{ m l} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以下であることが好ましい。

光ラジカル開始剤の波長 365 nm の吸光係数が上記値以下であると、蛍光灯下や自然光下で使用する際に、意図せず反応することを抑制でき、安定して複合シートを使用できるという効果がある。

発明の保護膜形成用フィルムは、少なくとも一方の表面に第1の剥離フィルムを有していてもよく、他方の表面に第2の剥離フィルムを更に有していてもよい。本発明の保護膜形成用フィルムは、ロール状に巻回した長尺状フィルムとして提供することができる。図6は、本発明の保護膜形成用フィルムの一実施形態を模式的に示す断面図である。図6では、第1の剥離フィルム15b、保護膜形成用フィルム13(23)及び第2の剥離フィルム15aが、この順で積層されている。

[0016] ◇保護膜形成用複合シート

本発明の保護膜形成用複合シートは、支持シート上に、エネルギー線硬化性の保護膜形成用フィルムを備えてなり、前記保護膜形成用フィルムにおいて、波長 365 nm の吸光係数が $4.0 \times 10^1 \text{ m l} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤を配合したものである。

なお、本明細書において、「保護膜形成用フィルム」とは硬化前のものを意味し、「保護膜」とは、保護膜形成用フィルムを硬化させたものを意味する。

[0017] 前記保護膜形成用フィルムは、エネルギー線の照射によって硬化し、保護膜となる。この保護膜は、半導体ウエハ又は半導体チップの裏面（電極形成面とは反対側の面）を保護するためのものである。保護膜形成用フィルムは

、軟質であり、貼付対象物に容易に貼付できる。

そして、保護膜形成用フィルムの表面抵抗値率を $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることにより、本発明の保護膜形成用複合シートは、帯電防止性を有する。例えば、ダイシング工程を経ても、半導体チップが帯電すること防止することができる。そのため、リール詰めして出荷し、次工程でカバーテープを剥離する際に、カバーテープに半導体チップが付着することが防止される。

また、半導体チップ自体が帯電することが防止されるので、静電気により半導体チップに塵や埃などが付着することが防止される。

[0018] 本発明において、「エネルギー線」とは、電磁波又は荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するものを意味し、その例として、紫外線、放射線、電子線等が挙げられる。

紫外線は、例えば、紫外線源として高圧水銀ランプ、ヒュージョンランプ、キセノンランプ、ブラックライト又はLEDランプ等を用いることで照射できる。電子線は、電子線加速器等によって発生させたものを照射できる。

本発明において、「エネルギー線硬化性」とは、エネルギー線を照射することにより硬化する性質を意味する。「非エネルギー線硬化性」とは、エネルギー線を照射しても硬化しない性質を意味する。

[0019] 本発明の保護膜形成用複合シートの使用対象である半導体ウエハ又は半導体チップの厚さは、特に限定されない。本発明の効果がより顕著に得られることから、 $30 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

以下、本発明の構成について、詳細に説明する。

[0020] ◎支持シート

前記支持シートは、1層（単層）からなるものでもよいし、2層以上の複数層からなるものでもよい。支持シートが複数層からなる場合、これら複数層の構成材料及び厚さは、互いに同一でも異なってもよく、これら複数層の組み合わせは、本発明の効果を損なわない限り、特に限定されない。

なお、本明細書においては、支持シートの場合に限らず、「複数層が互いに同一でも異なってもよい」とは、「すべての層が同一であってもよいし、すべての層が異なってもよく、一部の層のみが同一であってもよい」ことを意味する。さらに「複数層が互いに異なる」とは、「各層の構成材料及び厚さの少なくとも一方が互いに異なる」ことを意味する。

[0021] 好ましい支持シートとしては、例えば、基材上に粘着剤層が直接接触して積層されてなるもの、基材上に中間層を介して粘着剤層が積層されてなるもの、基材のみからなるもの等が挙げられる。

[0022] 本発明の保護膜形成用複合シートの例を、このような支持シートの種類ごとに、以下、図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明で用いる図は、本発明の特徴を分かり易くするために、便宜上、要部となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率等が実際と同じであるとは限らない。

[0023] 図1は、本発明の保護膜形成用複合シートの一実施形態を模式的に示す断面図である。ここに示す保護膜形成用複合シート1Aは、基材11上に粘着剤層12を備え、粘着剤層12上に保護膜形成用フィルム13を備えてなるものである。支持シート10は、基材11及び粘着剤層12の積層体であり、保護膜形成用複合シート1Aは、換言すると、支持シート10の一方の表面10a上に保護膜形成用フィルム13が積層された構成を有する。また、保護膜形成用複合シート1Aは、さらに保護膜形成用フィルム13上に剥離フィルム15を備えている。

[0024] 保護膜形成用複合シート1Aにおいては、基材11の一方の表面11aに粘着剤層12が積層される。粘着剤層12の表面12aの全面に保護膜形成用フィルム13が積層される。保護膜形成用フィルム13の表面13aの一部、すなわち、周縁部近傍の領域に治具用接着剤層16が積層される。保護膜形成用フィルム13の表面13aのうち、治具用接着剤層16が積層されていない面と、治具用接着剤層16の表面16a（上面及び側面）に、剥離フィルム15が積層されている。

[0025] 保護膜形成用複合シート 1 A において、保護膜形成用フィルム 1 3 は、波長 365 nm の吸光係数が $4.0 \times 10^1 \text{ m l} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤を含む。

また、硬化後の保護膜形成用フィルム 1 3（すなわち保護膜）と支持シート 1 0 との間の粘着力、換言すると保護膜と粘着剤層 1 2 との間の粘着力は、50～1500 mN/25 mm であることが好ましい。

[0026] 治具用接着剤層 1 6 は、例えば、接着剤成分を含有する単層構造のものであってもよいし、芯材となるシートの両面に接着剤成分を含有する層が積層された複数層構造のものであってもよい。

[0027] 図 1 に示す保護膜形成用複合シート 1 A は、剥離フィルム 1 5 が取り除かれた状態で、保護膜形成用フィルム 1 3 の表面 1 3 a に半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付される。さらに、治具用接着剤層 1 6 の表面 1 6 a のうち上面が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0028] 図 2 は、本発明の保護膜形成用複合シートの他の実施形態を模式的に示す断面図である。なお、図 2 以降の図において、既に説明済みの図に示すものと同じ構成要素には、その説明済みの図の場合と同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。

[0029] ここに示す保護膜形成用複合シート 1 B は、治具用接着剤層 1 6 を備えていない点以外は、図 1 に示す保護膜形成用複合シート 1 A と同じものである。すなわち、保護膜形成用複合シート 1 B においては、基材 1 1 の一方の表面 1 1 a に粘着剤層 1 2 が積層される。粘着剤層 1 2 の表面 1 2 a の全面に保護膜形成用フィルム 1 3 が積層され、保護膜形成用フィルム 1 3 の表面 1 3 a の全面に剥離フィルム 1 5 が積層されている。

[0030] 図 2 に示す保護膜形成用複合シート 1 B は、剥離フィルム 1 5 が取り除かれた状態で、保護膜形成用フィルム 1 3 の表面 1 3 a のうち、中央側の一部の領域に半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付される。さらに、保護膜形成用フィルム 1 3 の周縁部近傍の領域が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0031] 図3は、本発明の保護膜形成用複合シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

ここに示す保護膜形成用複合シート1Cは、粘着剤層12を備えていない点以外は、図1に示す保護膜形成用複合シート1Aと同じものである。すなわち、保護膜形成用複合シート1Cにおいては、支持シート10が基材11のみからなる。そして、基材11の一方の表面11a（支持シート10の一方の表面10a）に保護膜形成用フィルム13が積層される。次いで保護膜形成用フィルム13の表面13aの一部、すなわち、周縁部近傍の領域に治具用接着剤層16が積層される。保護膜形成用フィルム13の表面13aのうち、治具用接着剤層16が積層されていない面と、治具用接着剤層16の表面16a（上面及び側面）に、剥離フィルム15が積層されている。

[0032] 保護膜形成用複合シート1Cにおいて、保護膜形成用フィルム13は、波長365nmの吸光係数が $4.0 \times 10^1 \text{ m l} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤を含む。

また、硬化後の保護膜形成用フィルム13（すなわち保護膜）と支持シート10との間の粘着力、換言すると保護膜と基材11との間の粘着力は、50～1500mN/25mmであることが好ましい。

[0033] 図3に示す保護膜形成用複合シート1Cは、図1に示す保護膜形成用複合シート1Aと同様に、剥離フィルム15が取り除かれた状態で、保護膜形成用フィルム13の表面13aに半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付される。さらに、治具用接着剤層16の表面16aのうち上面が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0034] 図4は、本発明の保護膜形成用複合シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

ここに示す保護膜形成用複合シート1Dは、治具用接着剤層16を備えていない点以外は、図3に示す保護膜形成用複合シート1Cと同じものである。すなわち、保護膜形成用複合シート1Dにおいては、基材11の一方の表面11aに保護膜形成用フィルム13が積層される。そして、保護膜形成用

フィルム 13 の表面 13 a の全面に剥離フィルム 15 が積層されている。

[0035] 図 4 に示す保護膜形成用複合シート 1 D は、図 2 に示す保護膜形成用複合シート 1 B と同様に、剥離フィルム 15 が取り除かれた状態で、保護膜形成用フィルム 13 の表面 13 a のうち、中央側の一部の領域に半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付される。さらに、保護膜形成用フィルム 13 の周縁部近傍の領域が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0036] 図 5 は、本発明の保護膜形成用複合シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

ここに示す保護膜形成用複合シート 1 E は、保護膜形成用フィルムの形状が異なる点以外は、図 1 に示す保護膜形成用複合シート 1 A と同じものである。すなわち、保護膜形成用複合シート 1 E は、基材 11 上に粘着剤層 12 を備え、粘着剤層 12 上に保護膜形成用フィルム 23 を備えてなるものである。支持シート 10 は、基材 11 及び粘着剤層 12 の積層体である。保護膜形成用複合シート 1 E は、換言すると、支持シート 10 の一方の表面 10 a 上に保護膜形成用フィルム 23 が積層された構成を有する。また、保護膜形成用複合シート 1 E は、さらに保護膜形成用フィルム 23 上に剥離フィルム 15 を備えている。

[0037] 保護膜形成用複合シート 1 E においては、基材 11 の一方の表面 11 a に粘着剤層 12 が積層され、粘着剤層 12 の表面 12 a の一部、すなわち、中央側の領域に保護膜形成用フィルム 23 が積層されている。そして、粘着剤層 12 の表面 12 a のうち、保護膜形成用フィルム 23 が積層されていない面と、保護膜形成用フィルム 23 の表面 23 a（上面及び側面）の上に、剥離フィルム 15 が積層されている。

[0038] 保護膜形成用複合シート 1 E を上方から見下ろして平面視したときに、保護膜形成用フィルム 23 は粘着剤層 12 よりも表面積が小さく、例えば、円形状等の形状を有する。

[0039] 保護膜形成用複合シート 1 E において、保護膜形成用フィルム 23 は、波長 365 nm の吸光係数が $4.0 \times 10^1 \text{ m l} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカ

ル開始剤を含む。

また、硬化後の保護膜形成用フィルム 23（すなわち保護膜）と支持シート 10 との間の粘着力、換言すると保護膜と粘着剤層 12 との間の粘着力は、50～1500 mN/25 mm であることが好ましい。

[0040] 図 5 に示す保護膜形成用複合シート 1E は、剥離フィルム 15 が取り除かれた状態で、保護膜形成用フィルム 23 の表面 23a に半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付される。さらに、粘着剤層 12 の表面 12a のうち、保護膜形成用フィルム 23 が積層されていない面が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0041] なお、図 5 に示す保護膜形成用複合シート 1E においては、粘着剤層 12 の表面 12a のうち、保護膜形成用フィルム 13 が積層されていない面に、図 1 及び 3 に示すものと同様に治具用接着剤層が積層されていてもよい（図示略）。このような治具用接着剤層を備えた保護膜形成用複合シート 1E は、図 1 及び 3 に示す保護膜形成用複合シートと同様に、治具用接着剤層の表面が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0042] このように、本発明の保護膜形成用複合シートは、支持シート及び保護膜形成用フィルムがどのような形態であっても、治具用接着剤層を備えたものであってもよい。ただし、通常は、図 1 及び 3 に示すように、治具用接着剤層を備えた本発明の保護膜形成用複合シートとしては、保護膜形成用フィルム上に治具用接着剤層を備えたものが好ましい。

[0043] 本発明の保護膜形成用複合シートは、図 1～5 に示すものに限定されない。本発明の効果を損なわない範囲内において、図 1～5 に示すものの一部の構成が変更又は削除されたものや、これまでに説明したものにさらに他の構成が追加されたものであってもよい。

[0044] 例えば、図 3 及び 4 に示す保護膜形成用複合シートにおいては、基材 11 と保護膜形成用フィルム 13 との間に、中間層が設けられていてもよい。中間層としては、目的に応じて任意のものを選択できる。

また、図 1、2 及び 5 に示す保護膜形成用複合シートにおいては、基材 1

1 と粘着剤層 1 2 との間に中間層が設けられていてもよい。すなわち、本発明の保護膜形成用複合シートにおいて、支持シートは、基材、中間層及び粘着剤層がこの順に積層されてなるものでもよい。ここで中間層とは、図 3 及び 4 に示す保護膜形成用複合シートにおいて設けられていてもよい中間層と同じものである。

また、図 1 ～ 5 に示す保護膜形成用複合シートは、前記中間層以外の層が、任意の箇所に設けられていてもよい。

また、本発明の保護膜形成用複合シートにおいては、剥離フィルムと、この剥離フィルムと直接接触している層との間に、一部隙間が生じていてもよい。

また、本発明の保護膜形成用複合シートにおいては、各層の大きさや形状は、目的に応じて任意に調節できる。

[0045] 本発明の保護膜形成用複合シートにおいては、後述するように、粘着剤層等の、支持シートの保護膜形成用フィルムと直接接触している層が、非エネルギー線硬化性であることが好ましい。このような保護膜形成用複合シートは、保護膜を裏面に備えた半導体チップをより容易にピックアップできる。

[0046] 支持シートは、透明であってもよいし、不透明であってもよく、目的に応じて着色されていてもよい。

なかでも、保護膜形成用フィルムがエネルギー線硬化性を有する本発明においては、支持シートはエネルギー線を透過させるものが好ましい。

[0047] 例えば、支持シートにおいて、波長 375 nm の光の透過率は 30% 以上であることが好ましく、50% 以上であることがより好ましく、70% 以上であることが特に好ましい。前記光の透過率がこのような範囲であることで、支持シートを介して保護膜形成用フィルムにエネルギー線（紫外線）を照射しときに、保護膜形成用フィルムの硬化度がより向上する。

一方、支持シートにおいて、波長 375 nm の光の透過率の上限値は特に限定されないが、例えば、95% とすることが可能である。

[0048] また、支持シートにおいて、波長 532 nm の光の透過率は 30% 以上で

あることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、70%以上であることが特に好ましい。前記光の透過率がこのような範囲であることで、支持シートを介して保護膜形成用フィルム又は保護膜にレーザー光を照射して、これらに印字したときに、より明りょうに印字できる。

一方、支持シートにおいて、波長532nmの光の透過率の上限値は特に限定されないが、例えば、95%とすることが可能である。

[0049] また、支持シートにおいて、波長1064nmの光の透過率は30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、70%以上であることが特に好ましい。前記光の透過率がこのような範囲であることで、支持シートを介して保護膜形成用フィルム又は保護膜にレーザー光を照射して、これらに印字したときに、より明りょうに印字できる。

一方、支持シートにおいて、波長1064nmの光の透過率の上限値は特に限定されないが、例えば、95%とすることが可能である。

次に、支持シートを構成する各層について、さらに詳細に説明する。

[0050] ○基材

前記基材は、シート状又はフィルム状であり、その構成材料としては、例えば、各種樹脂が挙げられる。

前記樹脂としては、例えば、以下のものがあげられる。低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）等のポリエチレン；ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ノルボルネン樹脂等のポリエチレン以外のポリオレフィン；エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンーノルボルネン共重合体等のエチレン系共重合体（モノマーとしてエチレンを用いて得られた共重合体）；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂（モノマーとして塩化ビニルを用いて得られた樹脂）；ポリスチレン；ポリシクロオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタ

レート、ポリエチレンー２，６－ナフタレンジカルボキシレート、すべての構成単位が芳香族環式基を有する全芳香族ポリエステル等のポリエステル；２種以上の前記ポリエステルの共重合体；ポリ（メタ）アクリル酸エステル；ポリウレタン；ポリウレタンアクリレート；ポリイミド；ポリアミド；ポリカーボネート；フッ素樹脂；ポリアセタール；変性ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンスルフィド；ポリスルホン；ポリエーテルケトン等である。

[0051] また、前記樹脂としては、例えば、前記ポリエステルとそれ以外の樹脂との混合物等のポリマーアロイも挙げられる。前記ポリエステルとそれ以外の樹脂とのポリマーアロイは、ポリエステル以外の樹脂の量が比較的少量であるものが好ましい。

また、前記樹脂としては、例えば、ここまでに例示した前記樹脂の１種又は２種以上が架橋した架橋樹脂；ここまでに例示した前記樹脂の１種又は２種以上を用いたアイオノマー等の変性樹脂も挙げられる。

[0052] なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を包含する概念とする。（メタ）アクリル酸と類似の用語についても同様である。

[0053] 基材を構成する樹脂は、１種のみでもよいし、２種以上でもよく、２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0054] 基材は１層（単層）からなるものでもよいし、２層以上の複数層からなるものでもよく、複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なっているもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0055] 基材の厚さは、５０～３００μmであることが好ましく、６０～１００μmであることがより好ましい。基材の厚さがこのような範囲であることで、前記保護膜形成用複合シートの可撓性と、半導体ウエハ又は半導体チップへの貼付性がより向上する。

ここで、「基材の厚さ」とは、基材全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる基材の厚さとは、基材を構成するすべての層の合計の厚さを意味す

る。

[0056] 基材は、厚さの精度が高いもの、すなわち、部位によらず厚さのばらつきが抑制されたものが好ましい。上述の構成材料のうち、このような厚さの精度が高い基材を構成するのに使用可能な材料としては、次のものが挙げられる。例えば、ポリエチレン、ポリエチレン以外のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体等である。

[0057] 基材は、前記樹脂等の主たる構成材料以外に、充填材、着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、有機滑剤、触媒、軟化剤（可塑剤）等の公知の各種添加剤を含有していてもよい。

[0058] 基材の光学特性は、先に説明した支持シートの光学特性を満たすようになっていればよい。すなわち、基材は、透明であってもよいし、不透明であってもよく、目的に応じて着色されていてもよいし、他の層が蒸着されていてもよい。

そして、保護膜形成用フィルムがエネルギー線硬化性を有する本発明においては、基材はエネルギー線を透過させるものが好ましい。

[0059] 基材は、その上に設けられる粘着剤層等の他の層との密着性を向上させるために、サンドブラスト処理、溶剤処理等による凹凸化処理や、コロナ放電処理、電子線照射処理、プラズマ処理、オゾン・紫外線照射処理、火炎処理、クロム酸処理、熱風処理等の酸化処理等が表面に施されたものであってもよい。

また、基材は、表面がプライマー処理を施されたものであってもよい。

また、基材は、帯電防止コート層、保護膜形成用複合シートを重ね合わせて保存する際に、基材が他のシートに接着することや、基材が吸着テーブルに接着することを防止する層等を有するものであってもよい。

これらの中でも基材は、ダイシング時のブレードの摩擦による基材の断片の発生が抑制される点から、特に表面が電子線照射処理を施されたものが好ましい。

[0060] 基材は、公知の方法で製造できる。例えば、樹脂を含有する基材は、前記

樹脂を含有する樹脂組成物を成形することで製造できる。

[0061] ○粘着剤層

前記粘着剤層は、シート状又はフィルム状であり、粘着剤を含有する。

前記粘着剤としては、以下のものが挙げられる。例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ゴム系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリビニルエーテル、ポリカーボネート、エステル系樹脂等の粘着性樹脂が挙げられ、アクリル系樹脂が好ましい。

[0062] なお、本発明において、「粘着性樹脂」とは、粘着性を有する樹脂と、接着性を有する樹脂と、の両方を含む概念である。例えば、樹脂自体が粘着性を有するものだけでなく、添加剤等の他の成分との併用により粘着性を示す樹脂や、熱又は水等のトリガーの存在によって接着性を示す樹脂等も含む。

[0063] 粘着剤層は1層（単層）からなるものでもよいし、2層以上の複数層からなるものでもよい。複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なってもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0064] 粘着剤層の厚さは1～100 μm であることが好ましく、1～60 μm であることがより好ましく、1～30 μm であることが特に好ましい。

ここで、「粘着剤層の厚さ」とは、粘着剤層全体の厚さを意味する。例えば、複数層からなる粘着剤層の厚さとは、粘着剤層を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0065] 粘着剤層の光学特性は、先に説明した支持シートの光学特性を満たすようになっていればよい。すなわち、粘着剤層は、透明であってもよいし、不透明であってもよく、目的に応じて着色されていてもよい。

そして、保護膜形成用フィルムがエネルギー線硬化性を有する本発明においては、粘着剤層はエネルギー線を透過させるものが好ましい。

[0066] 粘着剤層は、エネルギー線硬化性粘着剤を用いて形成されたものでもよいし、非エネルギー線硬化性粘着剤を用いて形成されたものでもよい。エネルギー線硬化性の粘着剤を用いて形成された粘着剤層は、硬化前及び硬化後の物性を、容易に調節できる。

[0067] <<粘着剤組成物>>

粘着剤層は、粘着剤を含有する粘着剤組成物を用いて形成できる。例えば、粘着剤層の形成対象面に粘着剤組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、目的とする部位に粘着剤層を形成できる。粘着剤層のより具体的な形成方法は、他の層の形成方法とともに、後ほど詳細に説明する。粘着剤組成物中の、常温で気化しない成分同士の含有量の比率は、通常、粘着剤層の前記成分同士の含有量の比率と同じとなる。なお、本明細書において、「常温」とは、特に冷やしたり、熱したりしない温度、すなわち平常の温度を意味する。例えば、15～25℃の温度等が挙げられる。

[0068] 粘着剤組成物の塗工は、公知の方法で行えばよい。例えば、エアークリーナー、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ロールナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ナイフコーター、スクリーンコーター、マイヤーバーコーター、キスクコーター等の各種コーターを用いる方法が挙げられる。

[0069] 粘着剤組成物の乾燥条件は、特に限定されない。粘着剤組成物は、後述する溶媒を含有している場合、加熱乾燥させることが好ましい。この場合、例えば、70～130℃で10秒～5分の条件で乾燥させることが好ましい。

[0070] 粘着剤層がエネルギー線硬化性である場合、エネルギー線硬化性粘着剤を含有する粘着剤組成物、すなわち、エネルギー線硬化性の粘着剤組成物としては、以下のものが挙げられる。例えば、非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（1-1a）（以下、「粘着性樹脂（1-1a）」と略記することがある）と、エネルギー線硬化性化合物と、を含有する粘着剤組成物（1-1）；非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（1-1a）の側鎖に不飽和基が導入されたエネルギー線硬化性の粘着性樹脂（1-2a）（以下、「粘着性樹脂（1-2a）」と略記することがある）を含有する粘着剤組成物（1-2）；前記粘着性樹脂（1-2a）と、エネルギー線硬化性化合物と、を含有する粘着剤組成物（1-3）等が挙げられる。

[0071] <粘着剤組成物（1-1）>

前記粘着剤組成物（１－１）は、上述の様に、非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（１－１ a）と、エネルギー線硬化性化合物と、を含有する。

[0072] [粘着性樹脂（１－１ a）]

前記粘着性樹脂（１－１ a）は、アクリル系樹脂であることが好ましい。

前記アクリル系樹脂としては、例えば、少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位を有するアクリル系重合体が挙げられる。

前記アクリル系樹脂が有する構成単位は、１種のみでもよいし、２種以上でもよく、２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0073] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アルキルエステルを構成するアルキル基の炭素数が１～２０であるものが挙げられる。前記アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして、より具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｓ e c－ブチル、（メタ）アクリル酸t e r t－ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ｎ－オクチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル（（メタ）アクリル酸ラウリル）、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル（（メタ）アクリル酸ミリスチル）、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル（（メタ）アクリル酸パルミチル）、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル（（メタ）アクリル酸ステアリル）、（メタ）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸イコシル等が挙げられる。

[0074] 粘着剤層の粘着力が向上する点から、前記アクリル系重合体は、前記アルキル基の炭素数が4以上である（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位を有することが好ましい。そして、粘着剤層の粘着力がより向上する点から、前記アルキル基の炭素数は、4～12であることが好ましく、4～8であることがより好ましい。また、前記アルキル基の炭素数が4以上である（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、アクリル酸アルキルエステルであることが好ましい。

[0075] 前記アクリル系重合体は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位以外に、さらに、官能基含有モノマー由来の構成単位を有することが好ましい。

前記官能基含有モノマーとしては、例えば、前記官能基が後述する架橋剤と反応することで架橋の起点となったり、前記官能基が後述する不飽和基含有化合物中の不飽和基と反応することで、アクリル系重合体の側鎖に不飽和基の導入を可能とするものが挙げられる。

[0076] 官能基含有モノマー中の前記官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。

すなわち、官能基含有モノマーとしては、例えば、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

[0077] 前記水酸基含有モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル；ビニルアルコール、アリルアルコール等の非（メタ）アクリル系不飽和アルコール（（メタ）アクリロイル骨格を有しない不飽和アルコール）等が挙げられる。

[0078] 前記カルボキシ基含有モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例え

ば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸（エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸）；フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸（エチレン性不飽和結合を有するジカルボン酸）；前記エチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物；2-カルボキシエチルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸カルボキシアルキルエステル等が挙げられる。

[0079] 官能基含有モノマーは、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマーが好ましく、水酸基含有モノマーがより好ましい。

[0080] 前記アクリル系重合体を構成する官能基含有モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0081] 前記アクリル系重合体において、官能基含有モノマー由来の構成単位の含有量は、構成単位の全量に対して、1～35質量%であることが好ましく、2～32質量%であることがより好ましく、3～30質量%であることが特に好ましい。

[0082] 前記アクリル系重合体は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位、及び官能基含有モノマー由来の構成単位以外に、さらに、他のモノマー由来の構成単位を有していてもよい。

前記他のモノマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステル等と共重合可能なものであれば特に限定されない。

前記他のモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。

[0083] 前記アクリル系重合体を構成する前記他のモノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0084] 前記アクリル系重合体は、上述の非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（I-1a）として使用できる。

一方、前記アクリル系重合体中の官能基に、エネルギー線重合性不飽和基（エネルギー線重合性基）を有する不飽和基含有化合物を反応させたものは、上述のエネルギー線硬化性の粘着性樹脂（1-2a）として使用できる。

[0085] 粘着剤組成物（1-1）が含有する粘着性樹脂（1-1a）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0086] 粘着剤組成物（1-1）において、粘着性樹脂（1-1a）の含有量は、5～99質量%であることが好ましく、10～95質量%であることがより好ましく、15～90質量%であることが特に好ましい。

[0087] [エネルギー線硬化性化合物]

粘着剤組成物（1-1）が含有する前記エネルギー線硬化性化合物としては、エネルギー線重合性不飽和基を有し、エネルギー線の照射により硬化可能なモノマー又はオリゴマーが挙げられる。

エネルギー線硬化性化合物のうち、モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオール（メタ）アクリレート等の多価（メタ）アクリレート；ウレタン（メタ）アクリレート；ポリエステル（メタ）アクリレート；ポリエーテル（メタ）アクリレート；エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

エネルギー線硬化性化合物のうち、オリゴマーとしては、例えば、上記で例示したモノマーが重合してなるオリゴマー等が挙げられる。

エネルギー線硬化性化合物は、分子量が比較的大きく、粘着剤層の貯蔵弾性率を低下させにくいという点では、ウレタン（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。

[0088] 粘着剤組成物（1-1）が含有する前記エネルギー線硬化性化合物は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み

合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0089] 前記粘着剤組成物（１－１）において、前記エネルギー線硬化性化合物の含有量は、１～９５質量％であることが好ましく、５～９０質量％であることがより好ましく、１０～８５質量％であることが特に好ましい。

[0090] [架橋剤]

粘着性樹脂（１－１ a）として、（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位以外に、さらに、官能基含有モノマー由来の構成単位を有する前記アクリル系重合体を用いる場合、粘着剤組成物（１－１）は、さらに架橋剤を含有することが好ましい。

[0091] 前記架橋剤は、例えば、前記官能基と反応して、粘着性樹脂（１－１ a）同士を架橋するものである。

架橋剤としては、以下のものが挙げられる。例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、これらジイソシアネートのアダクト体等のイソシアネート系架橋剤（イソシアネート基を有する架橋剤）；エチレングリコールグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤（グリシジル基を有する架橋剤）；ヘキサ〔１－（２－メチル）－アジリジニル〕トリフオスファトリアジン等のアジリジン系架橋剤（アジリジニル基を有する架橋剤）；アルミニウムキレート等の金属キレート系架橋剤（金属キレート構造を有する架橋剤）；イソシアヌレート系架橋剤（イソシアヌル酸骨格を有する架橋剤）等が挙げられる。

粘着剤の凝集力を向上させて粘着剤層の粘着力を向上させる点、及び入手が容易である等の点から、架橋剤はイソシアネート系架橋剤であることが好ましい。

[0092] 粘着剤組成物（１－１）が含有する架橋剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0093] 前記粘着剤組成物（１－１）において、架橋剤の含有量は、粘着性樹脂（１－１ a）の含有量１００質量部に対して、０．０１～５０質量部であるこ

とが好ましい。0.1～20質量部であることがより好ましく、0.3～15質量部であることが特に好ましい。

[0094] [光重合開始剤]

粘着剤組成物(1-1)は、さらに光重合開始剤を含有していてもよい。光重合開始剤を含有する粘着剤組成物(1-1)は、紫外線等の比較的低エネルギーのエネルギー線を照射しても、十分に硬化反応が進行する。

[0095] 前記光重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール等のベンゾイン化合物；アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のアセトフェノン化合物；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のアシルフォスフィンオキサイド化合物；ベンジルフェニルスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド化合物；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の α -ケトール化合物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；チタノセン等のチタノセン化合物；チオキサントン等のチオキサントン化合物；パーオキサイド化合物；ジアセチル等のジケトン化合物；ベンジル；ジベンジル；ベンゾフェノン；2,4-ジエチルチオキサントン；1,2-ジフェニルメタン；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン；2-クロロアントラキノン等が挙げられる。

また、前記光重合開始剤としては、例えば、1-クロロアントラキノン等のキノン化合物；アミン等の光増感剤等を用いることもできる。

[0096] 粘着剤組成物(1-1)が含有する光重合開始剤は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0097] 粘着剤組成物（１－１）において、光重合開始剤の含有量は、前記エネルギー線硬化性化合物の含有量１００質量部に対して、０．０１～２０質量部であることが好ましい。０．０３～１０質量部であることがより好ましく、０．０５～５質量部であることが特に好ましい。

[0098] [その他の添加剤]

粘着剤組成物（１－１）は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上述のいずれの成分にも該当しない、その他の添加剤を含有していてもよい。

前記その他の添加剤としては、例えば、帯電防止剤、酸化防止剤、軟化剤（可塑剤）、充填材（フィラー）、防錆剤、着色剤（顔料、染料）、増感剤、粘着付与剤、反応遅延剤、架橋促進剤（触媒）等の公知の添加剤が挙げられる。

なお、反応遅延剤とは、例えば、粘着剤組成物（１－１）中に混入している触媒の作用によって、保存中の粘着剤組成物（１－１）において、目的としない架橋反応が進行するのを抑制するものである。反応遅延剤としては、例えば、触媒に対するキレートによってキレート錯体を形成するものが挙げられる。より具体的には、１分子中にカルボニル基（ —C(=O)— ）を２個以上有するものが挙げられる。

[0099] 粘着剤組成物（１－１）が含有するその他の添加剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0100] 粘着剤組成物（１－１）において、その他の添加剤の含有量は特に限定されず、その種類に応じて適宜選択すればよい。

[0101] [溶媒]

粘着剤組成物（１－１）は、溶媒を含有していてもよい。粘着剤組成物（１－１）は、溶媒を含有していることで、塗工対象面への塗工適性が向上する。

[0102] 前記溶媒は有機溶媒であることが好ましい。前記有機溶媒としては、例え

ば、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン；酢酸エチル等のエステル（カルボン酸エステル）；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；シクロヘキサン、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール等が挙げられる。

[0103] 前記溶媒としては、例えば、粘着性樹脂（1-1 a）の製造時に用いたものを粘着性樹脂（1-1 a）から取り除かずに、そのまま粘着剤組成物（1-1）において用いてもよい。また、粘着性樹脂（1-1 a）の製造時に用いたものと同一又は異なる種類の溶媒を、粘着剤組成物（1-1）の製造時に別途添加してもよい。

[0104] 粘着剤組成物（1-1）が含有する溶媒は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0105] 粘着剤組成物（1-1）において、溶媒の含有量は特に限定されず、適宜調節すればよい。

[0106] <粘着剤組成物（1-2）>

前記粘着剤組成物（1-2）は、上述の様に、非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（1-1 a）の側鎖に不飽和基が導入されたエネルギー線硬化性の粘着性樹脂（1-2 a）を含有する。

[0107] [粘着性樹脂（1-2 a）]

前記粘着性樹脂（1-2 a）は、例えば、粘着性樹脂（1-1 a）中の官能基に、エネルギー線重合性不飽和基を有する不飽和基含有化合物を反応させることで得られる。

[0108] 前記不飽和基含有化合物は、前記エネルギー線重合性不飽和基以外に、さらに粘着性樹脂（1-1 a）中の官能基と反応することで、粘着性樹脂（1-1 a）と結合可能な基を有する化合物である。

前記エネルギー線重合性不飽和基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基（エテニル基）、アリル基（2-プロペニル基）等が挙げら

れ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

粘着性樹脂（１－１ a）中の官能基と結合可能な基としては、例えば、水酸基又はアミノ基と結合可能なイソシアネート基及びグリシジル基、並びにカルボキシ基又はエポキシ基と結合可能な水酸基及びアミノ基等が挙げられる。

[0109] 前記不飽和基含有化合物としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネート、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0110] 粘着剤組成物（１－２）が含有する粘着性樹脂（１－２ a）は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0111] 粘着剤組成物（１－２）において、粘着性樹脂（１－２ a）の含有量は、５～９９質量％であることが好ましい。１０～９５質量％であることがより好ましく、１０～９０質量％であることが特に好ましい。

[0112] [架橋剤]

粘着性樹脂（１－２ a）として、例えば、粘着性樹脂（１－１ a）におけるものと同様の、官能基含有モノマー由来の構成単位を有する前記アクリル系重合体を用いる場合、粘着剤組成物（１－２）は、さらに架橋剤を含有していてもよい。

[0113] 粘着剤組成物（１－２）における前記架橋剤としては、粘着剤組成物（１－１）における架橋剤と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－２）が含有する架橋剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0114] 前記粘着剤組成物（１－２）において、架橋剤の含有量は、粘着性樹脂（１－２ a）の含有量１００質量部に対して、０．０１～５０質量部であることが好ましい。０．１～２０質量部であることがより好ましく、０．３～１５質量部であることが特に好ましい。

[0115] [光重合開始剤]

粘着剤組成物（１－２）は、さらに光重合開始剤を含有していてもよい。
光重合開始剤を含有する粘着剤組成物（１－２）は、紫外線等の比較的低エネルギーのエネルギー線を照射しても、十分に硬化反応が進行する。

[0116] 粘着剤組成物（１－２）における前記光重合開始剤としては、粘着剤組成物（１－１）における光重合開始剤と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－２）が含有する光重合開始剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよく、２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0117] 粘着剤組成物（１－２）において、光重合開始剤の含有量は、粘着性樹脂（１－２ a）の含有量１００質量部に対して、０．０１～２０質量部であることが好ましい。０．０３～１０質量部であることがより好ましく、０．０５～５質量部であることが特に好ましい。

[0118] [その他の添加剤]

粘着剤組成物（１－２）は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上述のいずれの成分にも該当しない、その他の添加剤を含有していてもよい。

粘着剤組成物（１－２）における前記その他の添加剤としては、粘着剤組成物（１－１）におけるその他の添加剤と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－２）が含有するその他の添加剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0119] 粘着剤組成物（１－２）において、その他の添加剤の含有量は特に限定されず、その種類に応じて適宜選択すればよい。

[0120] [溶媒]

粘着剤組成物（１－２）は、粘着剤組成物（１－１）の場合と同様の目的で、溶媒を含有していてもよい。

粘着剤組成物（１－２）における前記溶媒としては、粘着剤組成物（１－

1) における溶媒と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物 (1-2) が含有する溶媒は、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよい。2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

粘着剤組成物 (1-2) において、溶媒の含有量は特に限定されず、適宜調節すればよい。

[0121] <粘着剤組成物 (1-3)>

前記粘着剤組成物 (1-3) は、上述の様に、前記粘着性樹脂 (1-2 a) と、エネルギー線硬化性化合物と、を含有する。

[0122] 粘着剤組成物 (1-3) において、粘着性樹脂 (1-2 a) の含有量は、5～99 質量%であることが好ましい。10～95 質量%であることがより好ましく、15～90 質量%であることが特に好ましい。

[0123] [エネルギー線硬化性化合物]

粘着剤組成物 (1-3) が含有する前記エネルギー線硬化性化合物としては、エネルギー線重合性不飽和基を有し、エネルギー線の照射により硬化可能なモノマー及びオリゴマーが挙げられる。さらに、粘着剤組成物 (1-1) が含有するエネルギー線硬化性化合物と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物 (1-3) が含有する前記エネルギー線硬化性化合物は、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよい。2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0124] 前記粘着剤組成物 (1-3) において、前記エネルギー線硬化性化合物の含有量は、粘着性樹脂 (1-2 a) の含有量 100 質量部に対して、0.01～300 質量部であることが好ましい。0.03～200 質量部であることがより好ましく、0.05～100 質量部であることが特に好ましい。

[0125] [光重合開始剤]

粘着剤組成物 (1-3) は、さらに光重合開始剤を含有していてもよい。光重合開始剤を含有する粘着剤組成物 (1-3) は、紫外線等の比較的低エネルギーのエネルギー線を照射しても、十分に硬化反応が進行する。

[0126] 粘着剤組成物（１－３）における前記光重合開始剤としては、粘着剤組成物（１－１）における光重合開始剤と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－３）が含有する光重合開始剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0127] 粘着剤組成物（１－３）において、光重合開始剤の含有量は、粘着性樹脂（１－２ a）及び前記エネルギー線硬化性化合物の総含有量１００質量部に対して、０．０１～２０質量部であることが好ましい。０．０３～１０質量部であることがより好ましく、０．０５～５質量部であることが特に好ましい。

[0128] [その他の添加剤]

粘着剤組成物（１－３）は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上述のいずれの成分にも該当しない、その他の添加剤を含有していてもよい。

前記その他の添加剤としては、粘着剤組成物（１－１）におけるその他の添加剤と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－３）が含有するその他の添加剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0129] 粘着剤組成物（１－３）において、その他の添加剤の含有量は特に限定されず、その種類に応じて適宜選択すればよい。

[0130] [溶媒]

粘着剤組成物（１－３）は、粘着剤組成物（１－１）の場合と同様の目的で、溶媒を含有していてもよい。

粘着剤組成物（１－３）における前記溶媒としては、粘着剤組成物（１－１）における溶媒と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－３）が含有する溶媒は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選

択できる。

粘着剤組成物（１－３）において、溶媒の含有量は特に限定されず、適宜調節すればよい。

[0131] ＜粘着剤組成物（１－１）～（１－３）以外の粘着剤組成物＞

ここまでは、粘着剤組成物（１－１）、粘着剤組成物（１－２）及び粘着剤組成物（１－３）について主に説明した。しかしながら、これらの含有成分として説明したものは、これら３種の粘着剤組成物以外の全般的な粘着剤組成物（本明細書においては、「粘着剤組成物（１－１）～（１－３）以外の粘着剤組成物」と称する）でも、同様に用いることができる。

[0132] 粘着剤組成物（１－１）～（１－３）以外の粘着剤組成物としては、エネルギー線硬化性の粘着剤組成物以外に、非エネルギー線硬化性の粘着剤組成物も挙げられる。

非エネルギー線硬化性の粘着剤組成物としては、以下のものが挙げられる。例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ゴム系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリビニルエーテル、ポリカーボネート、エステル系樹脂等の、非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（１－１ a）を含有する粘着剤組成物（１－４）が挙げられる。中でもアクリル系樹脂を含有するものが好ましい。

[0133] 粘着剤組成物（１－１）～（１－３）以外の粘着剤組成物は、１種又は２種以上の架橋剤を含有することが好ましい。その含有量は、上述の粘着剤組成物（１－１）等の場合と同様とすることができる。

[0134] ＜粘着剤組成物（１－４）＞

粘着剤組成物（１－４）で好ましいものとしては、例えば、前記粘着性樹脂（１－１ a）と、架橋剤と、を含有するものが挙げられる。

[0135] [粘着性樹脂（１－１ a）]

粘着剤組成物（１－４）における粘着性樹脂（１－１ a）としては、粘着剤組成物（１－１）における粘着性樹脂（１－１ a）と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－４）が含有する粘着性樹脂（１－１ a）は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0136] 粘着剤組成物（１－４）において、粘着性樹脂（１－１ a）の含有量は、５～９９質量％であることが好ましい。１０～９５質量％であることがより好ましく、１５～９０質量％であることが特に好ましい。

[0137] [架橋剤]

粘着性樹脂（１－１ a）として、（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位以外に、さらに、官能基含有モノマー由来の構成単位を有する前記アクリル系重合体を用いる場合、粘着剤組成物（１－４）は、さらに架橋剤を含有することが好ましい。

[0138] 粘着剤組成物（１－４）における架橋剤としては、粘着剤組成物（１－１）における架橋剤と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－４）が含有する架橋剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0139] 前記粘着剤組成物（１－４）において、架橋剤の含有量は、粘着性樹脂（１－１ a）の含有量１００質量部に対して、０．０１～５０質量部であることが好ましい。０．１～２０質量部であることがより好ましく、０．３～１５質量部であることが特に好ましい。

[0140] [その他の添加剤]

粘着剤組成物（１－４）は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上述のいずれの成分にも該当しない、その他の添加剤を含有していてもよい。

前記その他の添加剤としては、粘着剤組成物（１－１）におけるその他の添加剤と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－４）が含有するその他の添加剤は、１種のみでもよいし、２種以上でもよく、２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率

は任意に選択できる。

[0141] 粘着剤組成物（１－４）において、その他の添加剤の含有量は特に限定されず、その種類に応じて適宜選択すればよい。

[0142] [溶媒]

粘着剤組成物（１－４）は、粘着剤組成物（１－１）の場合と同様の目的で、溶媒を含有していてもよい。

粘着剤組成物（１－４）における前記溶媒としては、粘着剤組成物（１－１）における溶媒と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（１－４）が含有する溶媒は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

粘着剤組成物（１－４）において、溶媒の含有量は特に限定されず、適宜調節すればよい。

[0143] 本発明の保護膜形成用複合シートにおいて、粘着剤層は非エネルギー線硬化性であることが好ましい。これは、粘着剤層がエネルギー線硬化性であると、エネルギー線の照射によって保護膜形成用フィルムを硬化させるときに、粘着剤層も同時に硬化するのを抑制できないことがあるためである。粘着剤層が保護膜形成用フィルムと同時に硬化してしまうと、硬化後の保護膜形成用フィルム及び粘着剤層がこれらの界面において剥離不能な程度に貼り付いてしまうことがある。その場合、硬化後の保護膜形成用フィルム、すなわち保護膜を裏面に備えた半導体チップ（本明細書においては、「保護膜付き半導体チップ」と称することがある）を、硬化後の粘着剤層を備えた支持シートから剥離させることが困難となる。そしてその結果、保護膜付き半導体チップを正常にピックアップできなくなってしまう。本発明における支持シートで、粘着剤層を非エネルギー線硬化性のものとするすることで、このような不具合を確実に回避でき、保護膜付き半導体チップをより容易にピックアップできる。

[0144] ここでは、粘着剤層が非エネルギー線硬化性である場合の効果について説

明した。しかしながら、支持シートの保護膜形成用フィルムと直接接触している層が粘着剤層以外の層であっても、この層が非エネルギー線硬化性であれば、同様の効果を奏する。

[0145] <<粘着剤組成物の製造方法>>

粘着剤組成物（１－１）～（１－３）や、粘着剤組成物（１－４）等の粘着剤組成物（１－１）～（１－３）以外の粘着剤組成物は、前記粘着剤と、必要に応じて前記粘着剤以外の成分等の、粘着剤組成物を構成するための各成分を配合することで得られる。

各成分の配合時における添加順序は特に限定されず、２種以上の成分を同時に添加してもよい。

[0146] 溶媒を用いる場合には、溶媒を溶媒以外のいずれかの配合成分と混合してこの配合成分を予め希釈しておくことで用いてもよい。また、溶媒以外のいずれかの配合成分を予め希釈しておくことなく、溶媒をこれら配合成分と混合することで用いてもよい。

配合時に各成分を混合する方法は特に限定されない。例えば、攪拌子又は攪拌翼等を回転させて混合する方法；ミキサーを用いて混合する方法；超音波を加えて混合する方法等、公知の方法から適宜選択すればよい。

各成分の添加及び混合時の温度並びに時間は、各配合成分が劣化しない限り特に限定されず、適宜調節すればよいが、温度は１５～３０℃であることが好ましい。

[0147] ◎保護膜形成用フィルム

本発明において、保護膜形成用フィルムを硬化して得られた保護膜と、支持シートとの間の粘着力は、５０～１５００ｍＮ／２５ｍｍであることが好ましい。５２～１４５０ｍＮ／２５ｍｍであることがより好ましく、５３～１４３０ｍＮ／２５ｍｍであることがさらに好ましい。前記粘着力が前記下限値以上であることで、保護膜付き半導体チップのピックアップ時に、目的外の保護膜付き半導体チップのピックアップが抑制される。そしてその結果、目的とする保護膜付き半導体チップを高選択的にピックアップできる。ま

た、前記粘着力が前記上限値以下であることで、保護膜付き半導体チップのピックアップ時に、半導体チップの割れ及び欠けが抑制される。このように、前記粘着力が特定の範囲内であることで、保護膜形成用複合シートは、良好なピックアップ適性を有する。

[0148] なお、本発明においては、保護膜形成用フィルムが硬化した後であっても、支持シート及び保護膜形成用フィルムの硬化物（換言すると、支持シート及び保護膜）の積層構造が維持されている限り、この積層構造体を「保護膜形成用複合シート」と称する。

[0149] 保護膜と支持シートとの間の粘着力は、以下の方法で測定できる。

すなわち、幅が25 mmで長さが任意の保護膜形成用複合シートをその保護膜形成用フィルムにより被着体へ貼付する。

次いで、エネルギー線を照射して保護膜形成用フィルムを硬化させて、保護膜を形成する。しかる後、被着体へ貼付されているこの保護膜から、支持シートを剥離速度300 mm/minで剥離させる。このときの剥離は、保護膜及び支持シートの互いに接触していた面同士が180°の角度を為すように、支持シートをその長さ方向（保護膜形成用複合シートの長さ方向）へ剥離させる、いわゆる180°剥離とする。そして、この180°剥離のときの荷重（剥離力）を測定し、その測定値を前記粘着力（mN/25 mm）とする。

[0150] 測定に供する保護膜形成用複合シートの長さは、粘着力を安定して検出できる範囲であれば、特に限定されない。100～300 mmであることが好ましい。また、測定に際しては、保護膜形成用複合シートを被着体へ貼付した状態とし、保護膜形成用複合シートの貼付状態を安定化させておくことが好ましい。

[0151] 本発明において、保護膜形成用フィルムと前記支持シートとの間の粘着力は、特に限定されない。例えば、80 mN/25 mm以上等であってもよいが、100 mN/25 mm以上であることが好ましい。150 mN/25 mm以上であることがより好ましく、200 mN/25 mm以上であることが

特に好ましい。前記粘着力が100mN/25mm以上であることで、ダイシング時において、保護膜形成用フィルムと支持シートとの剥離が抑制される。その結果、例えば、裏面に保護膜形成用フィルムを備えた半導体チップの支持シートからの飛散が抑制される。

一方、保護膜形成用フィルムと前記支持シートとの間の粘着力の上限値は、特に限定されない。例えば、4000mN/25mm、3500mN/25mm、3000mN/25mm等のいずれかとすることができる。ただし、これらは一例である。

[0152] 保護膜形成用フィルムと支持シートとの間の粘着力は、測定に供する保護膜形成用フィルムの、エネルギー線の照射による硬化を行わない点以外は、上述の保護膜と支持シートとの間の粘着力と同じ方法で測定できる。

[0153] 上述の、保護膜と支持シートとの間の粘着力、及び保護膜形成用フィルムと支持シートとの間の粘着力は、適宜調節できる。例えば、保護膜形成用フィルムの含有成分の種類及び量、支持シートにおける保護膜形成用フィルムを設ける層の構成材料、この層の表面状態等を調節することで、調節できる。

[0154] 例えば、保護膜形成用フィルムの含有成分の種類及び量は、後述する保護膜形成用組成物の含有成分の種類及び量により調節できる。そして、保護膜形成用組成物の含有成分のうち、例えば、エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の種類及び含有量、充填材（d）の含有量、又は架橋剤（f）の含有量を調節することで、保護膜又は保護膜形成用フィルムと支持シートとの間の粘着力をより容易に調節できる。

[0155] また、例えば、支持シートにおける保護膜形成用フィルムを設ける層が、粘着剤層である場合には、その構成材料は、粘着剤層の含有成分の種類及び量を調節することで、適宜調節できる。そして、粘着剤層の含有成分の種類及び量は、上述の粘着剤組成物の含有成分の種類及び量により調節できる。

一方、支持シートにおける保護膜形成用フィルムを設ける層が、基材である場合には、保護膜又は保護膜形成用フィルムと支持シートとの間の粘着力

は、基材の構成材料以外に、基材の表面状態でも調節できる。そして、基材の表面状態は以下の処理を施すことにより調節できる。例えば、基材の他の層との密着性を向上させるものとして先に挙げた表面処理、すなわち、サンドブラスト処理、溶剤処理等による凹凸化処理；コロナ放電処理、電子線照射処理、プラズマ処理、オゾン・紫外線照射処理、火炎処理、クロム酸処理、熱風処理等の酸化処理；プライマー処理等のいずれかを施す。

[0156] 保護膜形成用フィルムは、エネルギー線硬化性を有する。例えば、エネルギー線硬化性成分（a）及び光ラジカル開始剤（c'）を含有するものが挙げられる。

エネルギー線硬化性成分（a）は、未硬化であることが好ましく、粘着性を有することが好ましく、未硬化でかつ粘着性を有することがより好ましい。

[0157] 保護膜形成用フィルムは1層（単層）のみでもよいし、2層以上の複数層でもよい。複数層である場合、これら複数層は、互いに同一でも異なってもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0158] 保護膜形成用フィルムの厚さは、1～100 μm であることが好ましい。5～75 μm であることがより好ましく、5～50 μm であることが特に好ましい。保護膜形成用フィルムの厚さが前記下限値以上であることで、保護能がより高い保護膜を形成できる。また、保護膜形成用フィルムの厚さが前記上限値以下であることで、過剰な厚さとなることが抑制される。

ここで、「保護膜形成用フィルムの厚さ」とは、保護膜形成用フィルム全体の厚さを意味する。例えば、複数層からなる保護膜形成用フィルムの厚さとは、保護膜形成用フィルムを構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0159] 保護膜形成用フィルムを硬化させて保護膜を形成するときの硬化条件は、保護膜が十分にその機能を発揮する程度の硬化度となる限り特に限定されない。保護膜形成用フィルムの種類に応じて、適宜選択すればよい。

例えば、保護膜形成用フィルムの硬化時における、エネルギー線の照度は

、 $4 \sim 280 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。そして、前記硬化時における、エネルギー線の光量は、 $3 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。

[0160] <<保護膜形成用組成物>>

保護膜形成用フィルムは、その構成材料を含有する保護膜形成用組成物を用いて形成できる。例えば、保護膜形成用フィルムの形成対象面に保護膜形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、目的とする部位に保護膜形成用フィルムを形成できる。保護膜形成用組成物中の、常温で気化しない成分同士の含有量の比率は、通常、保護膜形成用フィルムの前記成分同士の含有量の比率と同じとなる。ここで、「常温」とは、先に説明したとおりである。

[0161] 保護膜形成用組成物の塗工は、公知の方法で行えばよい。例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ロールナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ナイフコーター、スクリーンコーター、マイヤーバーコーター、キスコーター等の各種コーターを用いる方法が挙げられる。

[0162] 保護膜形成用組成物の乾燥条件は、特に限定されない。保護膜形成用組成物は、後述する溶媒を含有している場合、加熱乾燥させることが好ましく、この場合、例えば、 $70 \sim 130^\circ\text{C}$ で10秒～5分の条件で乾燥させることが好ましい。

[0163] <保護膜形成用組成物（I V - 1）>

保護膜形成用組成物としては、例えば、前記エネルギー線硬化性成分（a）及び光ラジカル開始剤（c'）を含有する保護膜形成用組成物（I V - 1）等が挙げられる。

[0164] [エネルギー線硬化性成分（a）]

エネルギー線硬化性成分（a）は、エネルギー線の照射によって硬化する成分であり、保護膜形成用フィルムに造膜性や、可撓性等を付与するための成分でもある。

エネルギー線硬化性成分（a）としては、例えば、エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が80000～2000000の重合体（a1）、及びエネルギー線硬化性基を有する、分子量が100～80000の化合物（a2）が挙げられる。前記重合体（a1）は、その少なくとも一部が、後述する架橋剤（f）によって架橋されたものであってもよいし、架橋されていないものであってもよい。

なお、本明細書において、重量平均分子量とは、特に断りのない限り、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により測定されるポリスチレン換算値を意味する。

[0165] （エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が80000～2000000の重合体（a1））

エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が80000～2000000の重合体（a1）としては、以下のものが挙げられる。例えば、他の化合物が有する基と反応可能な官能基を有するアクリル系重合体（a11）と、前記官能基と反応する基、及びエネルギー線硬化性二重結合等のエネルギー線硬化性基を有するエネルギー線硬化性化合物（a12）と、が重合してなるアクリル系樹脂（a1-1）が挙げられる。

[0166] 他の化合物が有する基と反応可能な前記官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、置換アミノ基（アミノ基の1個又は2個の水素原子が水素原子以外の基で置換されてなる基）、エポキシ基等が挙げられる。ただし、半導体ウエハや半導体チップ等の回路の腐食を防止するという点では、前記官能基はカルボキシ基以外の基であることが好ましい。

これらの中でも、前記官能基は、水酸基であることが好ましい。

[0167] ・官能基を有するアクリル系重合体（a11）

前記官能基を有するアクリル系重合体（a11）としては、例えば、前記官能基を有するアクリル系モノマーと、前記官能基を有しないアクリル系モノマーと、が共重合してなるものが挙げられ、これらモノマー以外に、さらにアクリル系モノマー以外のモノマー（非アクリル系モノマー）が共重合し

たものであってもよい。

また、前記アクリル系重合体（a 1 1）は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

[0168] 前記官能基を有するアクリル系モノマーとしては、例えば、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、置換アミノ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

[0169] 前記水酸基含有モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル；ビニルアルコール、アリルアルコール等の非（メタ）アクリル系不飽和アルコール（（メタ）アクリロイル骨格を有しない不飽和アルコール）等が挙げられる。

[0170] 前記カルボキシ基含有モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸（エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸）；フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸（エチレン性不飽和結合を有するジカルボン酸）；前記エチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物；2-カルボキシエチルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸カルボキシアルキルエステル等が挙げられる。

[0171] 前記官能基を有するアクリル系モノマーは、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマーが好ましく、水酸基含有モノマーがより好ましい。

[0172] 前記アクリル系重合体（a 1 1）を構成する、前記官能基を有するアクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0173] 前記官能基を有しないアクリル系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（

メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *sec*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸ヘプチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸 *n*-オクチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ノニル、(メタ) アクリル酸イソノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ウンデシル、(メタ) アクリル酸ドデシル ((メタ) アクリル酸ラウリル)、(メタ) アクリル酸トリデシル、(メタ) アクリル酸テトラデシル ((メタ) アクリル酸ミリスチル)、(メタ) アクリル酸ペンタデシル、(メタ) アクリル酸ヘキサデシル ((メタ) アクリル酸パルミチル)、(メタ) アクリル酸ヘプタデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル ((メタ) アクリル酸ステアリル) 等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が1~18の鎖状構造である(メタ) アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0174] また、前記官能基を有しないアクリル系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、(メタ) アクリル酸メトキシメチル、(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸エトキシメチル、(メタ) アクリル酸エトキシエチル等のアルコキシアルキル基含有(メタ) アクリル酸エステル；(メタ) アクリル酸フェニル等の(メタ) アクリル酸アリールエステル等を含む、芳香族基を有する(メタ) アクリル酸エステル；非架橋性の(メタ) アクリルアミド及びその誘導体；(メタ) アクリル酸 *N*, *N*-ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸 *N*, *N*-ジメチルアミノプロピル等の非架橋性の3級アミノ基を有する(メタ) アクリル酸エステル等も挙げられる。

[0175] 前記アクリル系重合体 (a 1 1) を構成する、前記官能基を有しないアクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0176] 前記非アクリル系モノマーとしては、例えば、エチレン、ノルボルネン等のオレフィン；酢酸ビニル；スチレン等が挙げられる。

前記アクリル系重合体（a 1 1）を構成する前記非アクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0177] 前記アクリル系重合体（a 1 1）において、これを構成する構成単位の全量に対する、前記官能基を有するアクリル系モノマーから誘導された構成単位の量の割合（含有量）は、0.1～50質量%であることが好ましい。1～40質量%であることがより好ましく、3～30質量%であることが特に好ましい。前記割合がこのような範囲であることで、前記アクリル系重合体（a 1 1）と前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）との共重合によって得られた前記アクリル系樹脂（a 1 - 1）において、エネルギー線硬化性基の含有量は、第1保護膜の硬化の程度を好ましい範囲に容易に調節可能となる。

[0178] 前記アクリル系樹脂（a 1 - 1）を構成する前記アクリル系重合体（a 1 1）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0179] 保護膜形成用組成物（I V - 1）において、アクリル系樹脂（a 1 - 1）の含有量は、1～40質量%であることが好ましい。2～30質量%であることがより好ましく、3～20質量%であることが特に好ましい。

[0180] ・エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）

前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）は、前記アクリル系重合体（a 1 1）が有する官能基と反応可能な基として、イソシアネート基、エポキシ基及びカルボキシ基からなる群より選択される1種又は2種以上を有するものが好ましく、前記基としてイソシアネート基を有するものがより好ましい。前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）は、例えば、前記基としてイソシアネート基を有する場合、このイソシアネート基が、前記官能基として水酸基を有するアクリル系重合体（a 1 1）のこの水酸基と容易に反応する。

[0181] 前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）は、1分子中に前記エネルギー線硬化性基を1～5個有することが好ましく、1～3個有することがより好ましい。

[0182] 前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）としては、以下のものが挙げられる。例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、メタ-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、アリルイソシアネート、1, 1-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート；

ジイソシアネート化合物又はポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアネート化合物；

ジイソシアネート化合物又はポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアネート化合物等が挙げられる。

これらの中でも、前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）は、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートであることが好ましい。

[0183] 前記アクリル系樹脂（a 1-1）を構成する前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0184] 前記アクリル系樹脂（a 1-1）において、前記アクリル系重合体（a 1 1）に由来する前記官能基の含有量に対する、前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）に由来するエネルギー線硬化性基の含有量の割合は、20～120モル%であることが好ましい。35～100モル%であることがより好ましく、50～100モル%であることが特に好ましい。前記含有量の割合がこのような範囲であることで、硬化により形成された保護膜の接着力がより大きくなる。なお、前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）が一官能（前記基を1分子中に1個有する）化合物である場合には、前記含有量の割合の上限値は100モル%となる。但し、前記エネルギー線硬化性化合物（a

12)が多官能(前記基を1分子中に2個以上有する)化合物である場合には、前記含有量の割合の上限値は100モル%を超えることがある。

[0185] 前記重合体(a1)の重量平均分子量(Mw)は、100000~2000000であることが好ましく、300000~1500000であることがより好ましい。

[0186] 前記重合体(a1)が、その少なくとも一部が架橋剤(f)によって架橋されたものである場合、前記重合体(a1)は、前記アクリル系重合体(a11)を構成するものとして説明した、上述のモノマーのいずれにも該当せず、かつ架橋剤(f)と反応する基を有するモノマーが重合して、前記架橋剤(f)と反応する基において架橋されたものであってもよい。また、前記エネルギー線硬化性化合物(a12)に由来する、前記官能基と反応する基において、架橋されたものであってもよい。

[0187] 保護膜形成用組成物(IV-1)及び保護膜形成用フィルムが含有する前記重合体(a1)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0188] (エネルギー線硬化性基を有する、分子量が100~80000の化合物(a2))

エネルギー線硬化性基を有する、分子量が100~80000の化合物(a2)が有するエネルギー線硬化性基としては、エネルギー線硬化性二重結合を含む基が挙げられる。好ましいものとしては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

[0189] 前記化合物(a2)は、上記の条件を満たすものであれば、特に限定されない。エネルギー線硬化性基を有する低分子量化合物、エネルギー線硬化性基を有するエポキシ樹脂、エネルギー線硬化性基を有するフェノール樹脂等が挙げられる。

[0190] 前記化合物(a2)のうち、エネルギー線硬化性基を有する低分子量化合物としては、例えば、多官能のモノマー又はオリゴマー等が挙げられ、(メタ)アクリロイル基を有するアクリレート系化合物が好ましい。

前記アクリレート系化合物としては、以下のものが挙げられる。例えば、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、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、9,9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル]プロパン、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート(トリシクロデカンジメチロールジ(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、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、ジプロピレングリコールジ(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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン等の2官能(メタ)アクリレート；

トリス(2-(メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス(2-(メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エトキシ化グリセリントリ(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、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化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

ールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー等の多官能（メタ）アクリレートオリゴマー等が挙げられる。

[0191] 前記化合物（a 2）のうち、エネルギー線硬化性基を有するエポキシ樹脂、エネルギー線硬化性基を有するフェノール樹脂としては、例えば、「特開 2013-194102 号公報」の段落 0043 等に記載されているものを用いることができる。このような樹脂は、後述する熱硬化性成分（h）を構成する樹脂にも該当するが、本発明においては前記化合物（a 2）として取り扱う。

[0192] 前記化合物（a 2）は、重量平均分子量が 100～30000 であることが好ましく、300～10000 であることがより好ましい。

[0193] 保護膜形成用組成物（IV-1）及び保護膜形成用フィルムが含有する前記化合物（a 2）は、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよい。2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0194] [エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）]

保護膜形成用組成物（IV-1）及び保護膜形成用フィルムは、前記エネルギー線硬化性成分（a）として前記化合物（a 2）を含有する場合、さらにエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）も含有することが好ましい。

前記重合体（b）は、その少なくとも一部が架橋剤（f）によって架橋されたものであってもよいし、架橋されていないものであってもよい。

[0195] エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）としては、以下のものが挙げられる。例えば、アクリル系重合体、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、ゴム系樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）、ブチラール樹脂、ポリエステルウレタン樹脂等が挙げられる。

これらの中でも、前記重合体（b）は、アクリル系重合体（以下、「アク

リル系重合体（b-1）」と略記することがある）であることが好ましい。

[0196] アクリル系重合体（b-1）は、公知のものでよく、以下のものが挙げられる。例えば、1種のアクリル系モノマーの単独重合体であってもよいし、2種以上のアクリル系モノマーの共重合体であってもよいし、1種又は2種以上のアクリル系モノマーと、1種又は2種以上のアクリル系モノマー以外のモノマー（非アクリル系モノマー）と、の共重合体であってもよい。

[0197] アクリル系重合体（b-1）を構成する前記アクリル系モノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、環状骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル、グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル、置換アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。ここで、「置換アミノ基」とは、先に説明したとおりである。

[0198] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、以下のものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸n-ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル（（メタ）アクリル酸ラウリル）、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル（（メタ）アクリル酸ミリスチル）、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル（（メタ）アクリル酸パルミチル）、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル（（メタ）アクリル酸ステアリル）等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が1～18の鎖状構造である（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が

挙げられる。

- [0199] 前記環状骨格を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、以下のものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸アラルキルエステル；
- （メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルエステル等の（メタ）アクリル酸シクロアルケニルエステル；
- （メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチルエステル等の（メタ）アクリル酸シクロアルケニルオキシアルキルエステル等が挙げられる。

- [0200] 前記グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル等が挙げられる。

前記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、以下のものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

前記置換アミノ基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸N-メチルアミノエチル等が挙げられる。

- [0201] アクリル系重合体（b-1）を構成する前記非アクリル系モノマーとしては、例えば、エチレン、ノルボルネン等のオレフィン；酢酸ビニル；スチレン等が挙げられる。

- [0202] 少なくとも一部が架橋剤（f）によって架橋された、前記エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）としては、例えば、前記重合体（b）中の反応性官能基が架橋剤（f）と反応したものが挙げられる。

前記反応性官能基は、架橋剤（f）の種類等に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。例えば、架橋剤（f）がポリイソシアネート化合物で

ある場合には、前記反応性官能基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基等が挙げられ、これらの中でも、イソシアネート基との反応性が高い水酸基が好ましい。また、架橋剤（f）がエポキシ系化合物である場合には、前記反応性官能基としては、カルボキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられ、これらの中でもエポキシ基との反応性が高いカルボキシ基が好ましい。ただし、半導体ウエハや半導体チップの回路の腐食を防止するという点では、前記反応性官能基はカルボキシ基以外の基であることが好ましい。

[0203] 前記反応性官能基を有する、エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）としては、例えば、少なくとも前記反応性官能基を有するモノマーを重合させて得られたものが挙げられる。アクリル系重合体（b-1）の場合であれば、これを構成するモノマーとして挙げた、前記アクリル系モノマー及び非アクリル系モノマーのいずれか一方又は両方として、前記反応性官能基を有するものを用いればよい。例えば、反応性官能基として水酸基を有する前記重合体（b）としては、例えば、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを重合して得られたものが挙げられる。また、これ以外にも、先に挙げた前記アクリル系モノマー又は非アクリル系モノマーにおいて、1個又は2個以上の水素原子が前記反応性官能基で置換されてなるモノマーを重合して得られたものが挙げられる。

[0204] 反応性官能基を有する前記重合体（b）において、これを構成する構成単位の全量に対する、反応性官能基を有するモノマーから誘導された構成単位の量の割合（含有量）は、1～25質量%であることが好ましい。2～20質量%であることがより好ましい。前記割合がこのような範囲であることで、前記重合体（b）において、架橋の程度がより好ましい範囲となる。

[0205] エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の重量平均分子量（Mw）は、保護膜形成用組成物（IV-1）の造膜性がより良好となる点から、10000～200000であることが好ましい。100000～150000であることがより好ましい。

[0206] 保護膜形成用組成物（IV-1）及び保護膜形成用フィルムが含有する、

エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0207] 保護膜形成用組成物（I V-1）としては、前記重合体（a 1）及び前記化合物（a 2）のいずれか一方又は両方を含有するものが挙げられる。そして、保護膜形成用組成物（I V-1）は、前記化合物（a 2）を含有する場合、さらにエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）も含有することが好ましい。この場合、さらに前記（a 1）を含有することも好ましい。また、保護膜形成用組成物（I V-1）は、前記化合物（a 2）を含有せず、前記重合体（a 1）、及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）をともに含有していてもよい。

[0208] 保護膜形成用組成物（I V-1）が、前記重合体（a 1）、前記化合物（a 2）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）を含有する場合、保護膜形成用組成物（I V-1）において、前記化合物（a 2）の含有量は、前記重合体（a 1）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の総含有量100質量部に対して、10～400質量部であることが好ましく、30～350質量部であることがより好ましい。

[0209] 保護膜形成用組成物（I V-1）において、溶媒以外の成分の総含有量に対する、前記エネルギー線硬化性成分（a）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の合計含有量の割合（すなわち、保護膜形成用フィルムの前記エネルギー線硬化性成分（a）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の合計含有量）は、5～90質量%であることが好ましい。10～80質量%であることがより好ましく、15～70質量%であることが特に好ましい。前記合計含有量の割合がこのような範囲であることで、保護膜形成用フィルムのエネルギー線硬化性がより良好となる。

[0210] 保護膜形成用組成物（I V-1）が前記エネルギー線硬化性成分（a）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）を含有する場合、保護膜形成用組成物（I V-1）及び保護膜形成用フィルムにおいて、前記重合体（

b) の含有量は、エネルギー線硬化性成分 (a) の含有量 100 質量部に対して、3 ~ 160 質量部であることが好ましい。6 ~ 130 質量部であることがより好ましい。前記重合体 (b) の前記含有量がこのような範囲であることで、保護膜形成用フィルムのエネルギー線硬化性がより良好となる。

[0211] 保護膜形成用組成物 (I V - 1) は、エネルギー線硬化性成分 (a) 及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) 以外に、目的に応じて、光重合開始剤 (c)、充填材 (d)、カップリング剤 (e)、架橋剤 (f)、着色剤 (g)、熱硬化性成分 (h)、及び汎用添加剤 (z) からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を含有していてもよい。例えば、前記エネルギー線硬化性成分 (a) 及び熱硬化性成分 (h) を含有する保護膜形成用組成物 (I V - 1) を用いることにより、形成される保護膜形成用フィルムは、加熱によって被着体に対する接着力が向上する。さらに、この保護膜形成用フィルムから形成された保護膜の強度も向上する。

[0212] [光ラジカル開始剤 (c')]]

本発明の保護膜形成用組成物に用いる光ラジカル開始剤は、波長 365 nm の吸光係数が $4.0 \times 10^1 \text{ ml} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上のもの (本明細書においては、「光ラジカル開始剤 (c') 」と称することがある) である。

光ラジカル開始剤 (c') としては、波長 365 nm の吸光係数が $4.0 \times 10^1 \text{ ml} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上のものであれば良く、特に限定されない。

光ラジカル開始剤 (c') としては、以下のものが挙げられる。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール

、3, 9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名 IRGACURE 651、BASFジャパン製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名 IRGACURE 184、BASFジャパン製、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(商品名 DAROCUR 1173、BASFジャパン製)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(商品名 IRGACURE 2959、BASFジャパン製)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(商品名 IRGACURE 907、BASFジャパン製)、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)-ブタノン-1(商品名 IRGACURE 369、2-モルフォリノプロパン-1-オン(商品名 IRGACURE 907、BASFジャパン製)、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)-ブタノン-1(商品名 IRGACURE 369、BASFジャパン製)、2-(4-メチルベンジル)-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン(商品名 IRGACURE 379、BASFジャパン製)、ジベンゾイル等が挙げられる。

[0213] これらのうち、 α -ヒドロキシケトン化合物(例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン等)、フェニルケトン誘導体(例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、3-メ

トキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン等)が好ましい。

[0214] 光ラジカル開始剤(c')は、1分子内に光分解性の基を2個以上有するものが好ましい。

1分子内に光分解性の基を2個以上有する光ラジカル開始剤(c')としては、以下のものが挙げられる。例えば、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル-2-メチルプロパン-1-オン(商品名 369 IRGACURE 127、BASFジャパン製)、1-[4-(4-ベンゾイキシルフェニルサルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン-1-オン(商品名 ESURE 1001M)、メチルベンゾイルフォーマート(商品名 SPEEDCURE MBF LAMBSON製)、O-エトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン(商品名 SPEEDCURE PDO LAMBSON製)、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン(商品名 ESCURE KIP150 LAMBERTI製)等が挙げられる。

[0215] また、光ラジカル開始剤(c')は、1分子内に芳香環を3個以上有する水素引き抜き型光ラジカル開始剤であることが好ましい。

1分子内に芳香環を3個以上有する水素引き抜き型ラジカル開始剤としては、以下のものが挙げられる。例えば、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]1,2-オクタジオン(商品名 IRGACURE OXE 01、BASFジャパン製)、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]-1-(O-アセチルオキシム)エタノン(商品名 IRGACURE OXE 02、BASFジャパン製)、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4-フェニルベンゾフェノン、4,4',4''-(ヘキサメチルトリアミノ)

トリフェニルメタン等が挙げられる。また、深部硬化性改善を特徴とする 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(商品名 DAROCUR TPO、BASF ジャパン製)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ーフェニルフォスフィンオキサイド(商品名 IRGACURE 819、BASF ジャパン製)、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)ー2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド系光ラジカル開始剤が挙げられる。

[0216] 光ラジカル開始剤(c') は、保護膜形成用組成物(IV-1)の硬化性と貯蔵安定性のバランスの点で、以下のものがより好ましい。1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名 IRGACURE 184、BASF ジャパン製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(商品名 DAROCUR 1173、BASF ジャパン製)、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ーベンジル]フェニル]ー2-メチルプロパン-1-オン(商品名 IRGACURE 127、BASF ジャパン製)、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)ーブタノン-1(商品名 IRGACURE 369、BASF ジャパン製)、2-(4-メチルベンジル)ー2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ーブタン-1-オン(商品名 IRGACURE 379、BASF ジャパン製)、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(商品名 DAROCUR TPO、BASF ジャパン製)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ーフェニルフォスフィンオキサイド(商品名 IRGACURE 819、BASF ジャパン製)、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)ー2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等である。

[0217] 光ラジカル開始剤(c')の波長365nmの吸光係数は、 $4.0 \times 10^1 \text{ ml} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上であることが好ましい。 $1.0 \times 10^2 \text{ ml} / (\text{g} \cdot$

cm) 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^3 \text{ ml} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上であることがさらに好ましい。

[0218] 光ラジカル開始剤 (c') の波長 365 nm の吸光係数の上限値は、特に限定されない。例えば、 $1.0 \times 10^4 \text{ ml} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ とすることができる。

[0219] 保護膜形成用組成物 (I V-1) 及び保護膜形成用フィルムが含有する、光ラジカル開始剤 (c') は、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよい。2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0220] 光ラジカル開始剤 (c') は、他の化合物と組み合わせて用いてもよい。

他の化合物との組み合わせとしては、具体的には、以下のものが挙げられる。4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート等のアミンとの組み合わせ、さらにこれにジフェニルヨードニウムクロリド等のヨードニウム塩を組み合わせたもの、メチレンブルー等の色素及びアミンと組み合わせたもの等が挙げられる。

[0221] 光ラジカル開始剤 (c') は、必要により、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、パラターシャリーブチルカテコール、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジステアリルヒドロキシルアミン、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン等の、光ラジカル開始剤 (c') 以外の光重合開始剤と併用してもよい。

[0222] 保護膜形成用組成物 (I V-1) が含有する前記光重合開始剤は、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよい。2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0223] 保護膜形成用組成物 (I V-1) において、光ラジカル開始剤 (c') の含有量は、エネルギー線硬化性化合物 (a) の含有量 100 質量部に対して

、0.01～20質量部であることが好ましい。0.1～10質量部であることがより好ましく、0.5～5質量部であることが特に好ましい。

光ラジカル開始剤(c')の含有量が前記上限値以下であることにより、蛍光灯下や自然光下で使用する際に、意図せず反応することを抑制でき、安定して複合シートを使用できるという効果が得られる。

光ラジカル開始剤(c')の含有量が前記下限値以上であることにより、反応不足を抑制することが出来るという効果が得られる。

[0224] [充填材(d)]

保護膜形成用フィルムが充填材(d)を含有することにより、保護膜形成用フィルムを硬化して得られた保護膜は、熱膨張係数の調整が容易となる。さらに、この熱膨張係数を保護膜の形成対象物に対して最適化することで、保護膜形成用複合シートを用いて得られたパッケージの信頼性がより向上する。また、保護膜形成用フィルムが充填材(d)を含有することにより、保護膜の吸湿率を低減したり、放熱性を向上させたりすることもできる。

充填材(d)としては、例えば、熱伝導性材料からなるものが挙げられる。

[0225] 充填材(d)は、有機充填材及び無機充填材のいずれでもよいが、無機充填材であることが好ましい。

好ましい無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、チタンホワイト、ベンガラ、炭化ケイ素、窒化ホウ素等の粉末；これら無機充填材を球形化したビーズ；これら無機充填材の表面改質品；これら無機充填材の単結晶繊維；ガラス繊維等が挙げられる。

これらの中でも、無機充填材は、シリカ又はアルミナであることが好ましい。

[0226] 充填材(d)の平均粒子径は、特に限定されないが、0.01～20 μ mであることが好ましい。0.1～15 μ mであることがより好ましく、0.3～10 μ mであることが特に好ましい。充填材(d)の平均粒子径がこのような範囲であることで、保護膜の形成対象物に対する接着性を維持しつつ

、保護膜の光の透過率の低下を抑制できる。

なお、本明細書において「平均粒子径」とは、特に断りのない限り、レーザー回折散乱法によって求められた粒度分布曲線における、積算値50%での粒子径(D50)の値を意味する。

[0227] 保護膜形成用組成物(1V-1)及び保護膜形成用フィルムが含有する充填材(d)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0228] 充填材(d)を用いる場合、保護膜形成用組成物(1V-1)において、溶媒以外の全ての成分の総含有量に対する充填材(d)の含有量の割合(すなわち、保護膜形成用フィルムの充填材(d)の含有量)は、5~83質量%であることが好ましい。7~78質量%であることがより好ましい。充填材(d)の含有量がこのような範囲であることで、上記の熱膨張係数の調整がより容易となる。

[0229] [カップリング剤(e)]

カップリング剤(e)として、無機化合物又は有機化合物と反応可能な官能基を有するものを用いることにより、保護膜形成用フィルムの被着体に対する接着性及び密着性を向上させることができる。また、カップリング剤(e)を用いることで、保護膜形成用フィルムを硬化して得られた保護膜は、耐熱性を損なうことなく、耐水性が向上する。

[0230] カップリング剤(e)は、エネルギー線硬化性成分(a)、エネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)等が有する官能基と反応可能な官能基を有する化合物であることが好ましく、シランカップリング剤であることがより好ましい。

好ましい前記シランカップリング剤としては、以下のものが挙げられる。例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタ

クリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(フェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、イミダゾールシラン等が挙げられる。

[0231] 保護膜形成用組成物(ⅠV-1)及び保護膜形成用フィルムが含有するカップリング剤(e)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0232] カップリング剤(e)を用いる場合、保護膜形成用組成物(ⅠV-1)及び保護膜形成用フィルムにおいて、カップリング剤(e)の含有量は、エネルギー線硬化性成分(a)及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)の総含有量100質量部に対して、0.03~20質量部であることが好ましい。0.05~10質量部であることがより好ましく、0.1~5質量部であることが特に好ましい。カップリング剤(e)の前記含有量が前記下限値以上であることで、充填材(d)の樹脂への分散性の向上や、保護膜形成用フィルムの被着体との接着性の向上など、カップリング剤(e)を用いたことによる効果がより顕著に得られる。また、カップリング剤(e)の前記含有量が前記上限値以下であることで、アウトガスの発生がより抑制される。

[0233] [架橋剤(f)]

架橋剤(F)を用いて、上述のエネルギー線硬化性成分(a)やエネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)架橋することにより、保護膜形成用フィルムの初期接着力及び凝集力を調節できる。

[0234] 架橋剤（f）としては、例えば、有機多価イソシアネート化合物、有機多価イミン化合物、金属キレート系架橋剤（金属キレート構造を有する架橋剤）、アジリジン系架橋剤（アジリジニル基を有する架橋剤）等が挙げられる。

[0235] 前記有機多価イソシアネート化合物としては、以下のものが挙げられる。例えば、芳香族多価イソシアネート化合物、脂肪族多価イソシアネート化合物及び脂環族多価イソシアネート化合物（以下、これら化合物をまとめて「芳香族多価イソシアネート化合物等」と略記することがある）；前記芳香族多価イソシアネート化合物等の三量体、イソシアヌレート体及びアダクト体；前記芳香族多価イソシアネート化合物等とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマー等が挙げられる。前記「アダクト体」は、前記芳香族多価イソシアネート化合物、脂肪族多価イソシアネート化合物又は脂環族多価イソシアネート化合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン又はヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物との反応物を意味し、その例としては、後述するようなトリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加物等が挙げられる。また、「末端イソシアネートウレタンプレポリマー」とは、ウレタン結合を有するとともに、分子の末端部にイソシアネート基を有するプレポリマーを意味する。

[0236] 前記有機多価イソシアネート化合物として、より具体的には、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート；2, 6-トリレンジイソシアネート；1, 3-キシリレンジイソシアネート；1, 4-キシリレンジイソシアネート；ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート；ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート；3-メチルジフェニルメタンジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート；トリメチロールプロパン等のポリオールのすべて又は一部の水酸基に、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイ

ソシアネート及びキシリレンジイソシアネートのいずれか1種又は2種以上が付加した化合物；リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0237] 前記有機多価イミン化合物としては、例えば、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパントリ-β-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリ-β-アジリジニルプロピオネート、N, N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド) トリエチレンメラミン等が挙げられる。

[0238] 架橋剤(f)として有機多価イソシアネート化合物を用いる場合、エネルギー線硬化性成分(a)又はエネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)としては、水酸基含有重合体を用いることが好ましい。架橋剤(f)がイソシアネート基を有し、エネルギー線硬化性成分(a)又はエネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)が水酸基を有する場合、架橋剤(f)とエネルギー線硬化性成分(a)又はエネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)との反応によって、保護膜形成用フィルムに架橋構造を簡便に導入できる。

[0239] 保護膜形成用組成物(IV-1)及び保護膜形成用フィルムが含有する架橋剤(f)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0240] 架橋剤(f)を用いる場合、保護膜形成用組成物(IV-1)において、架橋剤(f)の含有量は、エネルギー線硬化性成分(a)及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)の総含有量100質量部に対して、0.01~20質量部であることが好ましい。0.1~10質量部であることがより好ましく、0.5~5質量部であることが特に好ましい。架橋剤(f)の前記含有量が前記下限値以上であることで、架橋剤(f)を用いたことによる効果がより顕著に得られる。また、架橋剤(f)の前記含有量が前記上限値以下であることで、架橋剤(f)の過剰使用が抑制される。

[0241] [着色剤(g)]

着色剤(g)としては、例えば、無機系顔料、有機系顔料、有機系染料等

、公知のものが挙げられる。

[0242] 前記有機系顔料及び有機系染料としては、以下のものが挙げられる。例えば、アミニウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、アズレニウム系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノン系色素、ピリリウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ナフトラクタム系色素、アゾ系色素、縮合アゾ系色素、インジゴ系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、ジオキサジン系色素、キナクリドン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、ピロール系色素、チオインジゴ系色素、金属錯体系色素（金属錯塩染料）、ジチオール金属錯体系色素、インドールフェノール系色素、トリアリルメタン系色素、アントラキノン系色素、ナフトール系色素、アゾメチン系色素、ベンズイミダゾロン系色素、ピランスロン系色素及びスレン系色素等が挙げられる。

[0243] 前記無機系顔料としては、例えば、カーボンブラック、コバルト系色素、鉄系色素、クロム系色素、チタン系色素、バナジウム系色素、ジルコニウム系色素、モリブデン系色素、ルテニウム系色素、白金系色素、ITO（インジウムスズオキサイド）系色素、ATO（アンチモンズオキサイド）系色素等が挙げられる。

[0244] 保護膜形成用組成物（I V-1）及び保護膜形成用フィルムが含有する着色剤（g）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0245] 着色剤（g）を用いる場合、保護膜形成用フィルムの着色剤（g）の含有量は、目的に応じて適宜調節すればよい。例えば、保護膜はレーザー照射により印字が施される場合があり、保護膜形成用フィルムの着色剤（g）の含有量を調節し、保護膜の光透過性を調節することにより、印字視認性を調節できる。この場合、保護膜形成用組成物（I V-1）において、溶媒以外の全ての成分の総含有量に対する着色剤（g）の含有量の割合（すなわち、保護膜形成用フィルムの着色剤（g）の含有量）は、0.1～10質量%であ

ることが好ましい。0.4～7.5質量%であることがより好ましく、0.8～5質量%であることが特に好ましい。着色剤（g）の前記含有量が前記下限値以上であることで、着色剤（g）を用いたことによる効果がより顕著に得られる。また、着色剤（g）の前記含有量が前記上限値以下であることで、着色剤（g）の過剰使用が抑制される。

[0246] [熱硬化性成分（h）]

保護膜形成用組成物（I V-1）及び保護膜形成用フィルムが含有する熱硬化性成分（h）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0247] 熱硬化性成分（h）としては、例えば、エポキシ系熱硬化性樹脂、熱硬化性ポリイミド、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂等が挙げられ、エポキシ系熱硬化性樹脂が好ましい。

[0248] （エポキシ系熱硬化性樹脂）

エポキシ系熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂（h1）及び熱硬化剤（h2）からなる。保護膜形成用組成物（I V-1）及び保護膜形成用フィルムが含有するエポキシ系熱硬化性樹脂は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0249] ・エポキシ樹脂（h1）

エポキシ樹脂（h1）としては、公知のものが挙げられる。例えば、多官能系エポキシ樹脂、ビフェニル化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその水添物、オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェニレン骨格型エポキシ樹脂等、2官能以上のエポキシ化合物が挙げられる。

[0250] エポキシ樹脂（h1）としては、不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂を用いてもよい。不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂は、不飽和炭化水素基を有しないエポキシ樹脂よりもアクリル系樹脂との相溶性が高い。その

ため、不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂を用いることで、保護膜形成用複合シートを用いて得られたパッケージの信頼性が向上する。

[0251] 不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、多官能系エポキシ樹脂のエポキシ基の一部が不飽和炭化水素基を有する基に変換されてなる化合物が挙げられる。このような化合物は、例えば、エポキシ基へ（メタ）アクリル酸又はその誘導体を付加反応させることにより得られる。

また、不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂を構成する芳香環等に、不飽和炭化水素基を有する基が直接結合した化合物等が挙げられる。不飽和炭化水素基は、重合性を有する不飽和基である。その具体的な例としては、エテニル基（ビニル基）、2-プロペニル基（アリル基）、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基等が挙げられ、アクリロイル基が好ましい。

[0252] エポキシ樹脂（h1）の数平均分子量は、特に限定されない。しかしながら、保護膜形成用フィルムの硬化性、並びに保護膜の強度及び耐熱性の点から、300～30000であることが好ましい。400～10000であることがより好ましく、500～3000であることが特に好ましい。

エポキシ樹脂（h1）のエポキシ当量は、100～1000 g/eqであることが好ましく、150～800 g/eqであることがより好ましい。

[0253] エポキシ樹脂（h1）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0254] ・熱硬化剤（h2）

熱硬化剤（h2）は、エポキシ樹脂（h1）に対する硬化剤として機能する。

熱硬化剤（h2）としては、例えば、1分子中にエポキシ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物が挙げられる。前記官能基としては、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、酸基が無水物化された基等が挙げられる。フェノール性水酸基、アミノ基、又

は酸基が無水物化された基であることが好ましく、フェノール性水酸基又はアミノ基であることがより好ましい。

[0255] 熱硬化剤(h2)のうち、フェノール性水酸基を有するフェノール系硬化剤としては、例えば、多官能フェノール樹脂、ビスフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン系フェノール樹脂、アラルキルフェノール樹脂等が挙げられる。

熱硬化剤(h2)のうち、アミノ基を有するアミン系硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド(以下、「DICY」と略記することがある)等が挙げられる。

[0256] 熱硬化剤(h2)は、不飽和炭化水素基を有するものでもよい。

不飽和炭化水素基を有する熱硬化剤(h2)としては、例えば、フェノール樹脂の水酸基の一部が、不飽和炭化水素基を有する基で置換されてなる化合物、フェノール樹脂の芳香環に、不飽和炭化水素基を有する基が直接結合してなる化合物等が挙げられる。

熱硬化剤(h2)における前記不飽和炭化水素基は、上述の不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂における不飽和炭化水素基と同様のものである。

[0257] 熱硬化剤(h2)としてフェノール系硬化剤を用いる場合には、保護膜の支持シートからの剥離性が向上する点から、熱硬化剤(h2)は軟化点又はガラス転移温度が高いものが好ましい。

[0258] 熱硬化剤(h2)のうち、以下のものが挙げられる。例えば、多官能フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン系フェノール樹脂、アラルキルフェノール樹脂等の樹脂成分の数平均分子量は、3000～30000であることが好ましく、400～10000であることがより好ましく、500～3000であることが特に好ましい。

熱硬化剤(h2)のうち、例えば、ビスフェノール、ジシアンジアミド等の非樹脂成分の分子量は、特に限定されないが、例えば、60～500であることが好ましい。

[0259] 熱硬化剤(h2)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用して

もよい。2種以上を併用する場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0260] 熱硬化性成分(h)を用いる場合、保護膜形成用組成物(IV-1)及び保護膜形成用フィルムにおいて、熱硬化剤(h₂)の含有量は、エポキシ樹脂(h₁)の含有量100質量部に対して、0.01~20質量部であることが好ましい。

[0261] 熱硬化性成分(h)を用いる場合、保護膜形成用組成物(IV-1)及び保護膜形成用フィルムにおいて、熱硬化性成分(h)の含有量(例えば、エポキシ樹脂(h₁)及び熱硬化剤(h₂)の総含有量)は、エネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)の含有量100質量部に対して、1~500質量部であることが好ましい。

[0262] [汎用添加剤(z)]

汎用添加剤(z)は、公知のものでよく、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されない。好ましいものとしては、例えば、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、ゲッタリング剤等が挙げられる。

[0263] 保護膜形成用組成物(IV-1)及び保護膜形成用フィルムが含有する汎用添加剤(z)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

汎用添加剤(z)を用いる場合、保護膜形成用組成物(IV-1)及び保護膜形成用フィルムの汎用添加剤(z)の含有量は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択すればよい。

[0264] [溶媒]

保護膜形成用組成物(IV-1)は、さらに溶媒を含有することが好ましい。溶媒を含有する保護膜形成用組成物(IV-1)は、取り扱い性が良好となる。

前記溶媒は特に限定されないが、好ましいものとしては、以下のものが挙げられる。例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素；メタノール、エタノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール(2-メチルプロパン-1

ーオール)、1-ブタノール等のアルコール;酢酸エチル等のエステル;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン;テトラヒドロフラン等のエーテル;ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド(アミド結合を有する化合物)等が挙げられる。

保護膜形成用組成物(1V-1)が含有する溶媒は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0265] 保護膜形成用組成物(1V-1)が含有する溶媒は、保護膜形成用組成物(1V-1)中の含有成分をより均一に混合できる点から、メチルエチルケトン、トルエン又は酢酸エチル等であることが好ましい。

[0266] <<保護膜形成用組成物の製造方法>>

保護膜形成用組成物(1V-1)等の保護膜形成用組成物は、これを構成するための各成分を配合することで得られる。

各成分の配合時における添加順序は特に限定されず、2種以上の成分を同時に添加してもよい。

溶媒を用いる場合には、溶媒を溶媒以外のいずれかの配合成分と混合してこの配合成分を予め希釈しておくことで用いてもよい。また、溶媒以外のいずれかの配合成分を予め希釈しておくことなく、溶媒をこれら配合成分と混合することで用いてもよい。

配合時に各成分を混合する方法は特に限定されない。攪拌子又は攪拌翼等を回転させて混合する方法;ミキサーを用いて混合する方法;超音波を加えて混合する方法等、公知の方法から適宜選択すればよい。

各成分の添加及び混合時の温度並びに時間は、各配合成分が劣化しない限り特に限定されない。適宜調節すればよいが、温度は15~30℃であることが好ましい。

[0267] 本発明の保護膜形成用複合シートと同様に、半導体ウエハ又は半導体チップの回路面とは反対側の裏面に貼付されるもので、支持シート上に、接着性を示す層を備えた複合シートとしては、ダイシングダイボンディングシート

がある。

しかし、ダイシングダイボンディングシートが備える接着剤層は、半導体チップとともに支持シートからピックアップされた後、この半導体チップを基板、リードフレーム、又は他の半導体チップ等に取り付ける際の接着剤として機能する。一方、本発明の保護膜形成用複合シートにおける保護膜形成用フィルムは、半導体チップとともに支持シートからピックアップされる点では前記接着剤層と同じであるが、最終的には硬化によって保護膜となり、貼付されている半導体チップの裏面を保護するという機能を有する。このように、本発明における保護膜形成用フィルムは、ダイシングダイボンディングシートにおける接着剤層とは、用途が異なり、求められる性能も当然に異なる。そして、この用途の違いを反映して、保護膜形成用フィルムは、通常、ダイシングダイボンディングシートにおける接着剤層と比較すると、硬めで、ピックアップが難しい傾向にある。したがって、ダイシングダイボンディングシートにおける接着剤層を、そのまま保護膜形成用複合シートにおける保護膜形成用フィルムとして転用することは、通常、困難である。本発明の保護膜形成用複合シートは、エネルギー線硬化性の保護膜形成用フィルムを備えたものとしては、保護膜付き半導体チップのピックアップ適性に関して、従来になく極めて優れたものである。

[0268] ◇保護膜形成用複合シートの製造方法

本発明の保護膜形成用複合シートは、上述の各層を対応する位置関係となるように順次積層することで製造できる。各層の形成方法は、先に説明したとおりである。

例えば、支持シートを製造するときに、基材上に粘着剤層を積層する場合には、基材上に上述の粘着剤組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させればよい。

[0269] 一方、例えば、基材上に積層済みの粘着剤層の上に、さらに保護膜形成用フィルムを積層する場合には、粘着剤層上に保護膜形成用組成物を塗工して、保護膜形成用フィルムを直接形成することが可能である。保護膜形成用フ

ィルム以外の層も、この層を形成するための組成物を用いて、同様の方法で、粘着剤層の上にこの層を積層できる。このように、いずれかの組成物を用いて、連続する2層の積層構造を形成する場合には、前記組成物から形成された層の上に、さらに組成物を塗工して新たに層を形成することが可能である。ただし、これら2層のうちの後から積層する層は、別の剥離フィルム上に前記組成物を用いてあらかじめ形成しておき、この形成済みの層の前記剥離フィルムと接触している側とは反対側の露出面を、既に形成済みの残りの層の露出面と貼り合わせることで、連続する2層の積層構造を形成することが好ましい。このとき、前記組成物は、剥離フィルムの剥離処理面に塗工することが好ましい。剥離フィルムは、積層構造の形成後、必要に応じて取り除けばよい。

[0270] 例えば、基材上に粘着剤層が積層され、前記粘着剤層上に保護膜形成用フィルムが積層されてなる保護膜形成用複合シート（支持シートが基材及び粘着剤層の積層物である保護膜形成用複合シート）を製造する場合には、基材上に粘着剤組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、基材上に粘着剤層を積層しておき、別途、剥離フィルム上に保護膜形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、剥離フィルム上に保護膜形成用フィルムを形成しておく。そして、この保護膜形成用フィルムの露出面を、基材上に積層済みの粘着剤層の露出面と貼り合わせて、保護膜形成用フィルムを粘着剤層上に積層することで、保護膜形成用複合シートが得られる。

[0271] なお、基材上に粘着剤層を積層する場合には、上述の様に、基材上に粘着剤組成物を塗工する方法に代えて、剥離フィルム上に粘着剤組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、剥離フィルム上に粘着剤層を形成しておき、この層の露出面を、基材の一方の表面と貼り合わせることで、粘着剤層を基材上に積層してもよい。

いずれの方法においても、剥離フィルムは目的とする積層構造を形成後の任意のタイミングで取り除けばよい。

[0272] このように、保護膜形成用複合シートを構成する基材以外の層はいずれも

、剥離フィルム上にあらかじめ形成しておき、目的とする層の表面に貼り合わせる方法で積層できる。そのため、必要に応じてこのような工程を採用する層を適宜選択して、保護膜形成用複合シートを製造すればよい。

[0273] なお、保護膜形成用複合シートは、通常、その支持シートとは反対側の最表層（例えば、保護膜形成用フィルム）の表面に剥離フィルムが貼り合わされた状態で保管される。したがって、この剥離フィルム（好ましくはその剥離処理面）上に、保護膜形成用組成物等の、最表層を構成する層を形成するための組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、剥離フィルム上に最表層を構成する層を形成しておき、この層の剥離フィルムと接触している側とは反対側の露出面上に残りの各層を上述のいずれかの方法で積層し、剥離フィルムを取り除かずに貼り合わせた状態のままとすることでも、保護膜形成用複合シートが得られる。

[0274] ◇保護膜形成用複合シートの使用方法

本発明の保護膜形成用複合シートは、例えば、以下に示す方法で使用できる。

すなわち、半導体ウエハの裏面（電極形成面とは反対側の面）に、保護膜形成用複合シートをその保護膜形成用フィルムによって貼付する。次いで、ダイシングによって、半導体ウエハを保護膜形成用フィルムごと分割して保護膜形成用フィルム付き半導体チップとする。次いで、保護膜形成用フィルム付き半導体チップの保護膜形成用フィルムにエネルギー線を照射して、保護膜形成用フィルムを硬化させて保護膜とする。そして、半導体チップを、この保護膜が貼付された状態のまま（すなわち、保護膜付き半導体チップとして）、支持シートから引き離してピックアップする。

以降は従来法と同様の方法で、得られた保護膜付き半導体チップの半導体チップを基板の回路面にフリップチップ接続した後、半導体パッケージとする。そして、この半導体パッケージを用いて、目的とする半導体装置を作製すればよい。

[0275] ◇保護膜形成用シート

図6は、本発明の保護膜形成用シートの一実施形態に係る保護膜形成用フィルムを模式的に示す断面図である。

図6に示したように、本実施形態に係る保護膜形成用シート1Fは、「ロール型」とするのに好適なものである。この保護膜形成用シート1Fは、剥離フィルム15a（以下、「第1の剥離フィルム」という場合がある。）と剥離フィルム15b（以下、「第2の剥離フィルム」という場合がある）の間に保護膜形成用フィルム13が配置されるように、保護膜形成用組成物を層状に適用した構造からなる。

この保護膜形成用シート1Fに用いられる保護膜形成用組成物は既出の保護膜形成用組成物に準じる。

この保護膜形成用シート1Fは、例えば、第1の剥離フィルム15aの剥離面上に保護膜形成用組成物を塗工し、乾燥させて、保護膜形成用フィルム13を形成した後、更にその露出面に、第2の剥離フィルム15bの剥離面を貼付することにより形成することができる。保護膜形成用組成物の適用方法は、上記の保護膜形成用組成物の適用方法に準じる。

[0276] ◇保護膜形成用フィルムの使用方法

本発明の保護膜形成用フィルムは、例えば、以下に示す方法で使用できる。

すなわち、半導体ウエハの裏面（電極形成面とは反対側の面）に、保護膜形成用フィルム貼付する。次いで、ダイシングによって、半導体ウエハを保護膜形成用フィルムごと分割して保護膜形成用フィルム付き半導体チップとする。次いで、保護膜形成用フィルム付き半導体チップの保護膜形成用フィルムにエネルギー線を照射して、保護膜形成用フィルムを硬化させて保護膜とする。そして、半導体チップを、この保護膜が貼付された状態のまま（すなわち、保護膜付き半導体チップとして）、支持シートから引き離してピックアップする。

以降は従来法と同様の方法で、得られた保護膜付き半導体チップの半導体チップを基板の回路面にフリップチップ接続した後、半導体パッケージとす

る。そして、この半導体パッケージを用いて、目的とする半導体装置を作製すればよい。

実施例

[0277] 以下、具体的実施例により、本発明についてより詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に、何ら限定されるものではない。

[0278] 保護膜形成用組成物の製造に用いた成分を以下に示す。

・エネルギー線硬化性成分

(a2) - 1 : トリシクロデカンジメチロールジアクリレート (日本化薬社製「KAYARAD R-684」、2官能紫外線硬化性化合物、分子量304)

・エネルギー線硬化性基を有しない重合体

(b) - 1 : アクリル酸ブチル (以下、「BA」と略記する) (10質量部)、アクリル酸メチル (以下、「MA」と略記する) (70質量部)、メタクリル酸グリシジル (以下、「GMA」と略記する) (5質量部) 及びアクリル酸-2-ヒドロキシエチル (以下、「HEA」と略記する) (15質量部) を共重合してなるアクリル系樹脂 (重量平均分子量300000、ガラス転移温度-1℃)。

[0279] ・光ラジカル開始剤

(c') - 1 : 2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルホリノフェニル)-2-ベンジル-1-ブタノン (BASF社製「Irgacure (登録商標) 369」、波長365nmの吸光係数: 7.9×10^3)

(c') - 2 : エタノン, 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]-, 1-(O-アセチルオキシム) (BASF社製「Irgacure (登録商標) OXE02」、波長365nmの吸光係数: 7.7×10^3)

(c') - 3 : 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]1, 2-オクタンジオン) (BASF社製「Irgacure (登録商標) OXE01」、波長365nmの吸光係数: 7.0×10^3)

(c') - 4 : 2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン (BASF社製「Irgacure (登録商標) 127」、波長365nmの吸光係数： 1.1×10^2)

(c) - 1 : フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル (BASF社製「Irgacure (登録商標) MBF」、波長365nmの吸光係数： 3.8×10^1)

[0280] ・充填材

(d) - 1 : シリカフィラー (溶融石英フィラー、平均粒子径 $8 \mu\text{m}$)

・カップリング剤

(e) - 1 : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製「KBM-503」、シランカップリング剤)

[0281] ・着色剤

(g) - 1 : フタロシアニン系青色色素 (Pigment Blue 15 : 3) 32質量部と、イソインドリノン系黄色色素 (Pigment Yellow 139) 18質量部と、アントラキノン系赤色色素 (Pigment Red 177) 50質量部とを混合し、前記3種の色素の合計量／スチレンアクリル樹脂量 = $1/3$ (質量比) となるように顔料化して得られた顔料。

[0282] [実施例1]

<保護膜形成用複合シートの製造>

(保護膜形成用組成物 (IV-1) の製造)

エネルギー線硬化性成分 (a2) - 1、重合体 (b) - 1、光ラジカル開始剤 (c') - 1、光ラジカル開始剤 (c') - 2、充填材 (d) - 1、カップリング剤 (e) - 1 及び着色剤 (g) - 1 を、これらの含有量 (固形分量、質量部) が表1に示す値となるようにメチルエチルケトンに溶解又は分散させて、 23°C で攪拌することで、固形分濃度が50質量%である保護膜形成用組成物 (IV-1) を調製した。なお、表1中の含有成分の欄の「-

」との記載は、保護膜形成用組成物（ⅠⅤ－１）がその成分を含有していないことを意味する。

[0283]（粘着剤組成物（Ⅰ－４）の製造）

アクリル系重合体（１００質量部、固形分）、及び３官能キシリレンジイソシアネート系架橋剤（三井武田ケミカル社製「タケネートＤ１１０Ｎ」）（１０．７質量部、固形分）を含有し、さらに溶媒としてメチルエチルケトンを含有する、固形分濃度が３０質量％の非エネルギー線硬化性の粘着剤組成物（Ⅰ－４）を調製した。前記アクリル系重合体は、アクリル酸－２－エチルヘキシル（以下、「２ＥＨＡ」と略記する）（３６質量部）、ＢＡ（５９質量部）、及びＨＥＡ（５質量部）を共重合してなる、重量平均分子量が６０００００のものである。

[0284]（支持シートの製造）

ポリエチレンテレフタレート製フィルムの片面がシリコーン処理により剥離処理された剥離フィルム（リンテック社製「ＳＰ－ＰＥＴ３８１０３１」、厚さ３８μｍ。以下、「Ｐ１」と表す場合がある。）の前記剥離処理面に、上記で得られた粘着剤組成物（Ⅰ－４）を塗工し、１２０℃で２分加熱乾燥させることにより、厚さ１０μｍの非エネルギー線硬化性の粘着剤層を形成した。

次いで、この粘着剤層の露出面に、基材としてポリプロピレン系フィルム（ヤング率４００ＭＰａ、厚さ８０μｍ。以下「Ｓ１」と表す場合がある。）を貼り合わせることにより、前記基材の一方の表面上に前記粘着剤層を備えた支持シート（１０）－１を得た。

[0285]（保護膜形成用複合シートの製造）

ポリエチレンテレフタレート製フィルムの片面がシリコーン処理により剥離処理された剥離フィルム（リンテック社製「ＳＰ－ＰＥＴ３８１０３１」、厚さ３８μｍ、Ｐ１）の前記剥離処理面に、上記で得られた保護膜形成用組成物（ⅠⅤ－１）をナイフコーターにより塗工し、１００℃で２分乾燥させることにより、厚さ２５μｍのエネルギー線硬化性の保護膜形成用フィル

ム（１３）－１を作製した。

[0286] 次いで、上記で得られた支持シート（１０）－１の粘着剤層から剥離フィルムを取り除き、この粘着剤層の露出面に、上記で得られた保護膜形成用フィルム（１３）－１の露出面を貼り合わせて、基材、粘着剤層、保護膜形成用フィルム（１３）－１及び剥離フィルムが、これらの厚さ方向においてこの順に積層されてなる保護膜形成用複合シートを作製した。得られた保護膜形成用複合シートの構成を表２に示す。

[0287] （ダイシング適性の評価）

６インチシリコンウエハ（厚さ $350\mu\text{m}$ ）の＃２０００研磨面に、上記で得られた保護膜形成用複合シートをその保護膜形成用フィルム（１３）－１によって貼付し、さらにこのシートをリングフレームに固定した。

次いで、ダイシングブレードを用いて、シリコンウエハを保護膜形成用フィルム（１３）－１ごとダイシングして個片化し、 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ のシリコンチップを得た。

[0288] （ピックアップ適性の評価）

次いで、紫外線照射装置（リンテック社製「RAD2000m／8」）を用いて、照度 $195\text{mW}/\text{cm}^2$ 、光量 $170\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で、支持シート（１０）－１側から保護膜形成用フィルム（１３）－１に紫外線を照射することで、保護膜形成用フィルム（１３）－１を硬化させ、保護膜とした。

次いで、ダイボンダー（キャノンマシナリー社製「BESTEM-D02」）を用いて、任意の１５個の保護膜付きシリコンチップを１ピンで突き上げてピックアップした。このとき、シリコンチップの割れ及び欠けの有無を目視で確認し、割れ及び欠けが全くなかった場合を「Ａ」と判定し、割れ又は欠けが僅かでもあった場合を「Ｂ」と判定し、ピックアップ適性を評価した。結果を表２に示す。表２中の「チップの割れ・欠けの抑制」の欄の記載が該当する結果である。

[0289] ＜保護膜形成用複合シートの製造及び評価＞

[実施例 2]

光ラジカル開始剤として (c') - 1 を用い、添加量を 0.6 質量部にした以外は、実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成用フィルム (13) - 2 を作製した。更に、これを用いて保護膜形成用複合シートを製造し、その特性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0290] <保護膜形成用複合シートの製造及び評価>

[実施例 3]

光ラジカル開始剤として (c') - 2 を用い、添加量を 0.6 質量部にした以外は、実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成用フィルム (13) - 3 を作製した。更に、これを用いて保護膜形成用複合シートを製造し、その特性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0291] <保護膜形成用複合シートの製造及び評価>

[実施例 4]

光ラジカル開始剤として (c') - 3 を用い、添加量を 0.6 質量部にした以外は、実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成用フィルム (13) - 4 を作製した。更に、これを用いて保護膜形成用複合シートを製造し、その特性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0292] <保護膜形成用複合シートの製造及び評価>

[実施例 5]

光ラジカル開始剤として (c') - 4 を用い、添加量を 0.6 質量部にした以外は、実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成用フィルム (13) - 5 を作製した。更に、これを用いて保護膜形成用複合シートを製造し、その特性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0293] <保護膜形成用複合シートの製造及び評価>

[比較例 1]

光ラジカル開始剤として (c) - 1 を用い、添加量を 0.6 質量部にした以外は、実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成用フィルム (13) - 6 を作製した。更に、これを用いて保護膜形成用複合シートを製造し、その特性を評

価した。結果を表2に示す。

[0294] [表1]

			保護膜形成用フィルム					
			(13)-1	(13)-2	(13)-3	(13)-4	(13)-5	(13)-6
保護膜形成用組成物の含有成分（質量部）	エネルギー線硬化性成分	(a2)-1	20	20	20	20	20	20
	エネルギー線硬化性基を有しない重合体	(b)-1	22	22	22	22	22	22
	光ラジカル開始剤	(c')-1	0.3	0.6	—	—	—	—
		(c')-2	0.3	—	0.6	—	—	—
		(c')-3	—	—	—	0.6	—	—
		(c')-4	—	—	—	—	0.6	—
		(c)-1	—	—	—	—	—	0.6
	充填材	(d)-1	56	56	56	56	56	56
	カップリング剤	(e)-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	着色剤	(g)-1	2	2	2	2	2	2

[0295]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
保護膜	第 1 の剥離フィルム	P 1	P 1	P 1	P 1	P 1	P 1
	保護膜形成用フィルム	(13) - 1	(13)-2	(13)-3	(13)-4	(13)-5	(13)-6
	第 2 の剥離フィルム	—	—	—	—	—	—
支持シート	剥離フィルム	P 1	P 1	P 1	P 1	P 1	P 1
	粘着剤組成物	I - 4	I - 4	I - 4	I - 4	I - 4	I - 4
	基材	S 1	S 1	S 1	S 1	S 1	S 1
評価結果	光ラジカル開始剤の吸光係数 [波長: 365nm]	1): 7.9×10^3 2): 7.7×10^3	7.9×10^3	7.7×10^3	7.0×10^3	1.1×10^2	3.8×10^1
	チップの割れ、 欠けの抑制	A	A	A	A	A	B

注:1)は(c')-1の吸光係数; 2)は(c')-2の吸光係数

[0296] 上記結果から明らかなように、実施例 1～4 の保護膜形成用フィルム (13) - 1～(13) - 5 を用いた場合、ピックアップ時のチップの割れや欠けは見られなかった。一方、比較例 1 の保護膜形成保護フィルム (13) - 6 を用いた場合、ピックアップ時のチップの割れや欠けは見られた。

[0297] 上記結果から、光ラジカル開始剤 (c') - 1～(c') - 4 を用いた場合には、酸素阻害による保護膜形成用フィルムの硬化不良が起こらず、(c) - 1 の光重合開始剤を用いた場合には、酸素阻害による保護膜形成用フィルムの硬化不良が生じたと考えられる。このことから、波長 365 nm の吸光係数が $4 \times 10^1 \text{ ml} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤の使用が有効と考えられる。

産業上の利用可能性

[0298] 本発明は、半導体装置の製造に利用可能である。

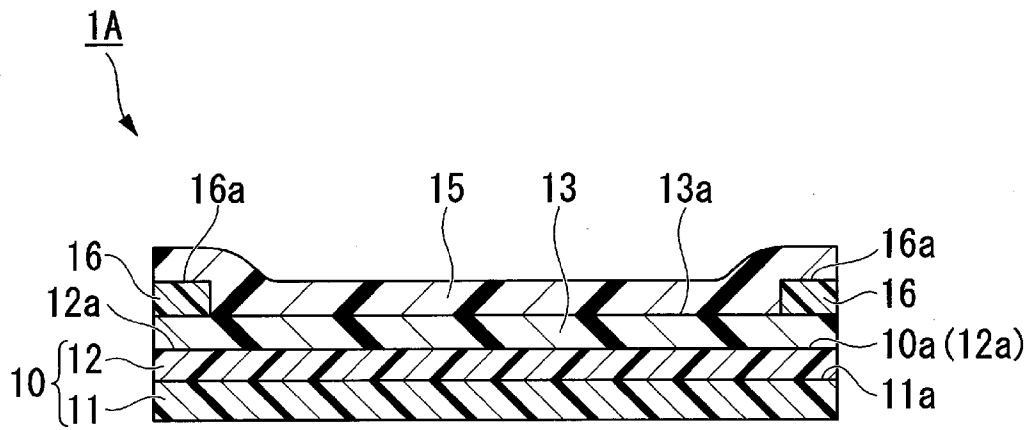
符号の説明

[0299] 1 A, 1 B, 1 C, 1 D, 1 E . . . 保護膜形成用複合シート、
1 F . . . 保護膜形成用シート、
1 O . . . 支持シート、
1 O a . . . 支持シートの表面、
1 I . . . 基材、
1 I a . . . 基材の表面、
1 2 . . . 粘着剤層、
1 2 a . . . 粘着剤層の表面、
1 3, 2 3 . . . 保護膜形成用フィルム、
1 3 a, 2 3 a . . . 保護膜形成用フィルムの表面、
1 5 . . . 剥離フィルム、
1 6 . . . 治具用接着剤層、
1 6 a . . . 治具用接着剤層

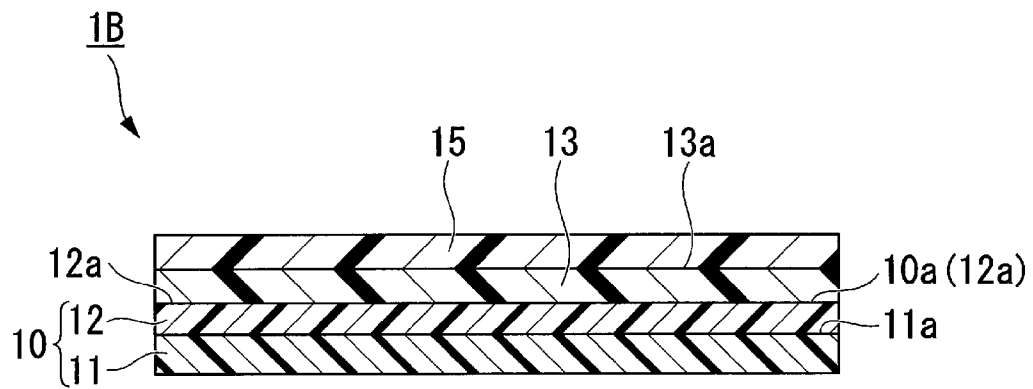
請求の範囲

- [請求項1] エネルギー線硬化性の保護膜形成用フィルムであって、
前記保護膜形成用フィルムにおいて、波長365nmの吸光係数が
 $4.0 \times 10^{-1} \text{ m l} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 以上の光ラジカル開始剤を含む、
保護膜形成用フィルム。
- [請求項2] 前記光ラジカル開始剤は、1分子内に芳香環を3個以上有する水素
引き抜き型光ラジカル開始剤である、請求項1に記載の保護膜形成用
フィルム。
- [請求項3] 前記光ラジカル開始剤は、1分子内に光分解性の基を2個以上有す
る光ラジカル開始剤である、請求項1または2に記載の保護膜形成用
フィルム。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の保護膜形成用フィルムを支持シー
ト上に備えてなる、保護膜形成用複合シート。

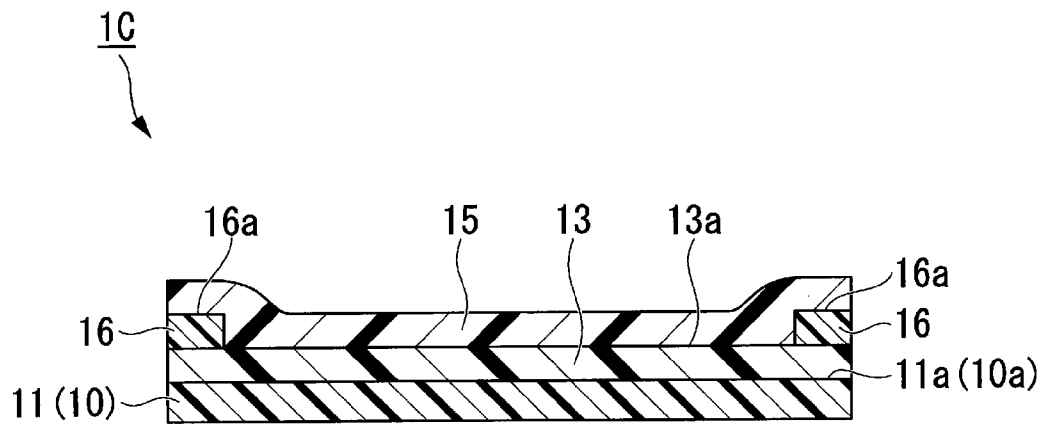
[図1]



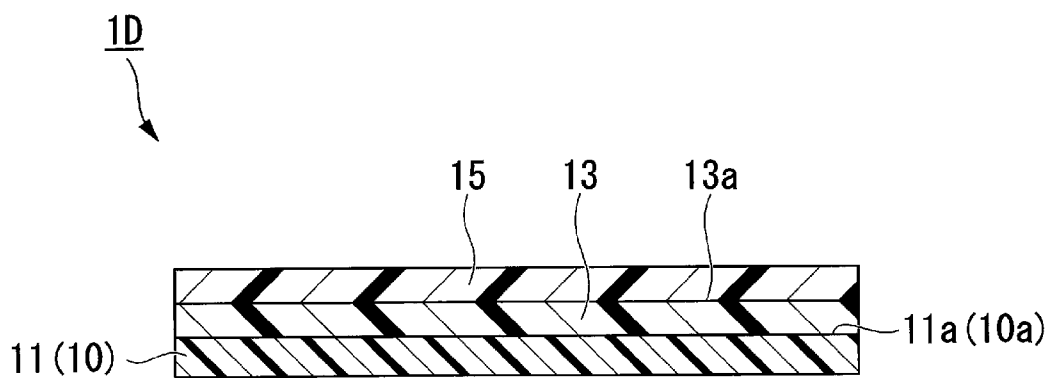
[図2]



[図3]



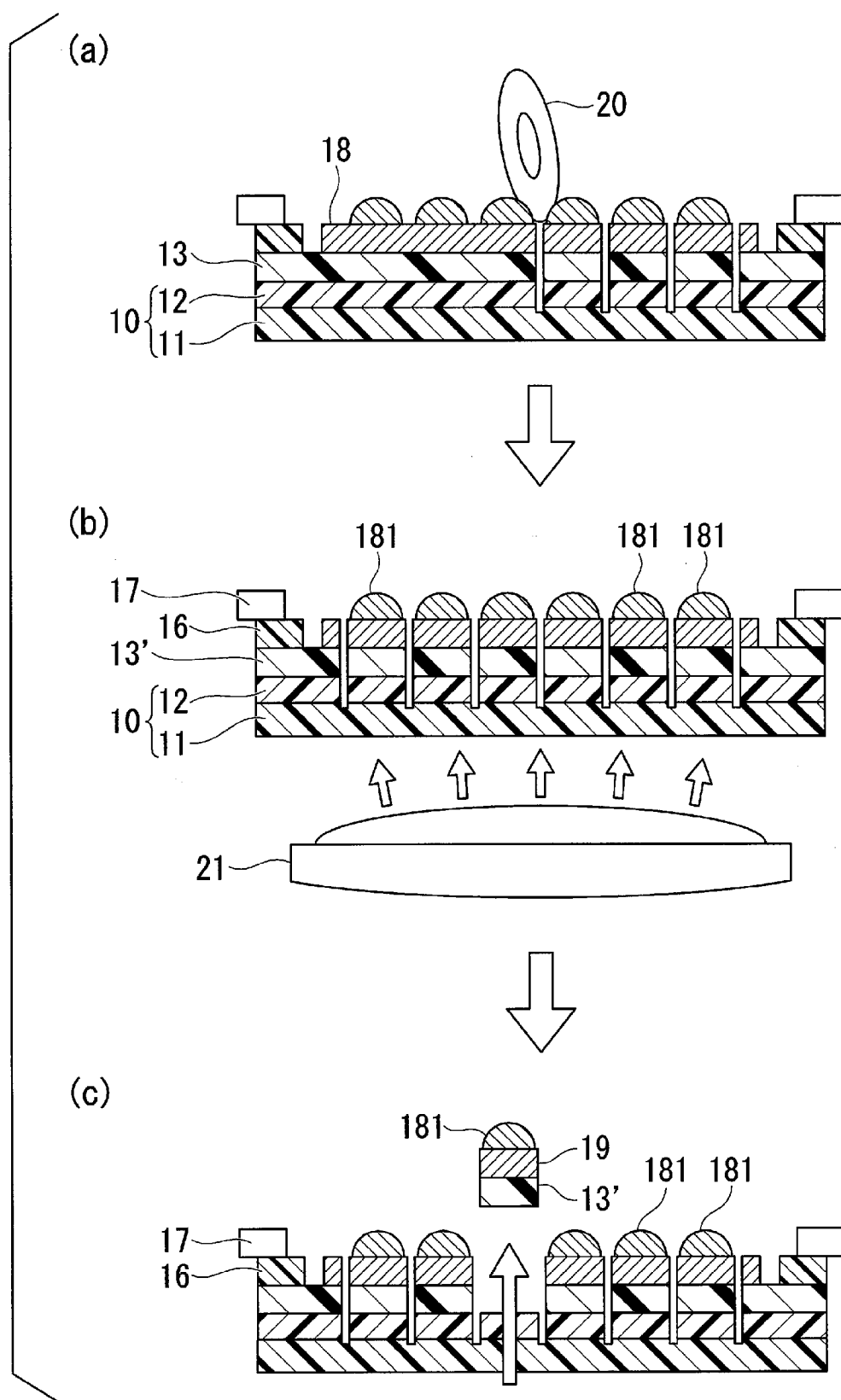
[図4]



A cross-sectional view of a semiconductor device 1E. The device consists of a substrate 10 with a lower layer 11 and an upper layer 12. A patterned layer 15 is formed on the upper layer 12, featuring a central raised portion 23 and side portions 23a. A layer 12a is located on the upper surface of the raised portion 23. The right side of the device shows a cross-section of a structure 10a(12a) with a layer 11a.

A cross-sectional view of a laminate 1F. The laminate consists of a repeating pattern of three layers: 15a (a layer with diagonal hatching), 13 (a solid white layer), and 15b (a layer with diagonal hatching in the opposite direction to 15a). The layers are stacked in a sequence of 15a, 13, and 15b. The entire laminate is labeled 1F with an arrow pointing to it.

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01L21/301(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D201/00, B32B7/02, C09D4/02, C09D7/12, C09J7/02, C09J201/00, H01L21/301

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-031183 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0001] to [0010], [0027] to [0038], [0048] to [0056] (Family: none)	1, 4 2-3
X Y	WO 2010/092804 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims 1, 6; paragraphs [0019] to [0049], [0165] to [0168] & US 2011/0291300 A1 claims 1, 6; paragraphs [0026] to [0054], [0175] to [0186] & EP 2398048 A1	1, 4 2-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
06 July 2017 (06.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016257

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/029249 A1 (Kaneka Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraphs [0002], [0074] to [0078] & JP 5883387 B2 & US 2013/0165593 A1 paragraphs [0002], [0092] to [0097] & EP 2612873 A1 & CN 103080163 A & TW 201211085 A	2-3
A	JP 2013-120839 A (Lintec Corp.), 17 June 2013 (17.06.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2012-144669 A (Seiko Epson Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 09-316114 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 December 1997 (09.12.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01L21/301(2006.01)i

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))

Int.Cl. C09D201/00, B32B7/02, C09D4/02, C09D7/12, C09J7/02, C09J201/00, H01L21/301

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y	JP 2010-031183 A (古河電気工業株式会社) 2010.02.12, 請求項 1-4, 段落[0001]-[0010], [0027]-[0038], [0048]-[0056] (ファミリーなし)	1, 4 2-3
X Y	WO 2010/092804 A1 (住友ベークライト株式会社) 2010.08.19, 請求項 1, 6, 段落[0019]-[0049], [0165]-[0168] & US 2011/0291300 A1, 請求項 1, 6, 段落[0026]-[0054], [0175]-[0186] & EP 2398048 A1	1, 4 2-3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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矛盾するものではなく、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

06.07.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮久保 博幸

50

3136

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 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
Y	WO 2012/029249 A1 (株式会社カネカ) 2012.03.08, 段落[0002], [0074]-[0078] & JP 5883387 B2 & US 2013/0165593 A1, 段落[0002], [0092]-[0097] & EP 2612873 A1 & CN 103080163 A & TW 201211085 A	2 - 3
A	JP 2013-120839 A (リンテック株式会社) 2013.06.17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2012-144669 A (セイコーエプソン株式会社) 2012.08.02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 09-316114 A (積水化学工業株式会社) 1997.12.09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 4