

I666236

TW I666236 B

7 . . . 環狀框架

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

保護膜形成薄膜、保護膜形成用薄片、保護膜形成用複合片及加工物的製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關一種能夠在半導體晶圓等工件或加工該工件而得到之加工物(例如半導體晶片)上形成保護膜之保護膜形成薄膜及保護膜形成用(複合)薄片、以及由使用該些而得到之帶保護膜工件製造加工物之方法者。

【先前技術】

【0002】近年來，藉由被稱作倒裝方式之封裝法製造半導體裝置。該方法中，當對具有形成有凸點等電極之電路面之半導體晶片進行封裝時，將半導體晶片的電路面側與引線框架等晶片搭載部接合。因此，成為未形成有電路之半導體晶片的背面側露出之構造。

【0003】因此，為了保護半導體晶片，在半導體晶片的背面側形成由硬質有機材料構成之保護膜之情況較多。該保護膜例如使用如專利文獻 1 或 2 所示之半導體背面用薄膜或切割膠帶一體型晶圓背面保護薄膜來形成。

【0004】專利文獻 1 中之半導體背面用薄膜中，將波長 532nm 或 1064nm 之光線透射率設為 20% 以下。藉此，能夠藉由雷射光的照射來進行印字加工，並且可以防止雷射光對半導體元件帶來不良影響。並且，專利文獻 2 中之晶圓背面保護薄

膜中，將可見光透射率設為 20%以下。藉此，減小光線的通過對半導體元件之影響。

〔 先前技術文獻 〕

〔 專利文獻 〕

【0005】

〔 專利文獻 1 〕：日本特開 2012-28396 號公報

〔 專利文獻 2 〕：日本特開 2012-235168 號公報

【發明內容】

〔 發明所欲解決之課題 〕

【0006】當由半導體晶圓等工件製造由半導體晶片等片狀體構成之加工物時，以往通常進行對工件一邊噴塗以清洗等為目的之液體一邊利用旋轉刀刃切斷工件而得到片狀體之劃片刀切割（blade dicing）加工。然而，近年來逐漸採用能夠以乾式分割為片狀體之隱形切割（註冊商標）加工。隱形切割（註冊商標）加工中，為了一邊將工件的表面附近所承受之損傷抑制在最小限度一邊在工件內部預形成改質層，而照射開口度（NA）較大的雷射光，其後在擴展製程等中對工件施加力而得到片狀體。

【0007】另一方面，在半導體晶片的背面通常殘留有對半導體晶圓實施之背面研磨加工所產生之磨削痕。從半導體晶片外觀的觀點考慮，無法肉眼觀察到該種磨削痕為較佳，藉由上述保護膜被隱蔽為較佳。

【0008】本發明係鑑於如上所述之實際情況而完成者，其目的為，提供一種針對半導體晶圓等工件，能夠藉由雷射器來

預先設置改質層並藉由施加力來進行分割，且能夠形成無法肉眼觀察到存在於工件或加工物之磨削痕之保護膜之保護膜形成薄膜及保護膜形成用（複合）薄片、以及使用該些並將半導體晶片等片狀體作為加工物而得到之製造方法。

〔解決課題之手段〕

【0009】為了實現上述目的，本發明人等進行研究之結果，得到如下新見解：在藉由雷射器在工件上預先設置改質層並藉由施加力來分割為片狀體之方法中，提高作為從用於在工件內形成改質層之雷射器（本說明書中還稱為“加工用雷射器”）照射雷射光時的雷射光的波長之波長 1064nm 的光線透射率，並且降低可見光區域的大致中心區域亦即 550nm 的光線透射率，藉此，能夠同時實現藉由雷射器在工件上預先設置改質層並藉由對工件施加力來分割為片狀體、以及在視覺層次上隱蔽存在於工件或加工物之磨削痕。在此，作為賦予工件之力的具體例，可以舉出在磨削製程中施加工件之力、在擴展製程中賦予工件之力等。

【0010】藉由上述見解而完成之本發明如下。

亦即，第一、本發明提供一種保護膜形成薄膜，其中，波長 1064nm 的光線透射率為 55%以上，且波長 550nm 的光線透射率為 20%以下（發明 1）。

在上述發明（發明 1）中，前述保護膜形成薄膜可以含有有機系著色劑（發明 2）。

在上述發明（發明 2）中，前述有機系著色劑可以包含顏料（發明 3）。

在上述發明（發明 1~3）中，前述保護膜形成薄膜可以是由未硬化的硬化性接著劑構成之單層（發明 4）。

在上述發明（發明 4）中，前述硬化性接著劑可以含有平均粒徑為 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 的填充劑（發明 5）。

在上述發明（發明 1~5）中，前述保護膜形成薄膜的厚度可以是 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ （發明 6）。

第二、本發明提供一種保護膜形成用薄片，其包括：上述發明（發明 1~6）之保護膜形成薄膜；剝離片，積層於前述保護膜形成薄膜的一面或兩面（發明 7）。

第三、本發明提供一種保護膜形成用複合片，其包括：黏著片，在基材的一面側積層黏著劑層而成；及上述發明（發明 1~6）之保護膜形成薄膜，積層於前述黏著片的前述黏著劑層側（發明 8）。

第四、本發明提供一種加工物的製造方法，其中，使用上述發明（發明 1~6）之保護膜形成薄膜、上述發明（發明 7）之保護膜形成用薄片或上述發明（發明 8）之保護膜形成用複合片而在工件上形成保護膜，藉此製造帶保護膜工件，以聚焦在設定於前述工件內之焦點之方式照射紅外線區域的雷射光來在前述工件內部形成改質層，對形成有前述改質層之工件賦予力來分割形成有前述改質層之工件，從而得到複數個片狀體作為加工物（發明 9）。

在上述發明（發明 9）中，前述工件可以是半導體晶圓，前述加工物可以是半導體晶片（發明 10）。

【發明效果】

【0011】依本發明之保護膜形成薄膜及保護膜形成用（複合）薄片，針對半導體晶圓等工件，能夠藉由雷射器在工件上預先設置改質層並藉由施加力來分割為片狀體，且能夠形成無法肉眼觀察到存在於工件或加工物之磨削痕之保護膜。並且，依本發明之製造方法，藉由雷射器在工件內部預先設置改質層並藉由施加力來分割工件，藉此能夠得到半導體晶片等片狀體作為加工物。

【圖式簡單說明】

【0012】

第1圖係本發明的一實施形態之保護膜形成用薄片之剖面圖。

第2圖係本發明的一實施形態之保護膜形成用複合片之剖面圖。

第3圖係本發明的另一實施形態之保護膜形成用複合片之剖面圖。

第4圖係表示本發明的一實施形態之保護膜形成用複合片的使用例，具體係表示第1積層構造體之剖面圖。

第5圖係表示本發明的實施例1、比較例2及3之保護膜的光線透射率的光譜之圖。

【實施方式】

【0013】以下，對本發明的實施形態進行說明。

〔保護膜形成薄膜〕

本實施形態之保護膜形成薄膜係用於在工件或加工該工件而得到之加工物上形成保護膜者。該保護膜由保護膜形成薄

膜構成，由硬化之保護膜形成薄膜構成爲較佳。作爲工件例如可以舉出半導體晶圓等，作爲加工該工件而得到之加工物，例如可以舉出半導體晶片，但本發明並非限定於此者。另外，當工件爲半導體晶圓時，保護膜形成於半導體晶圓的背面側（未形成凸點等電極之一側）。

【0014】 1. 物性

本實施形態之保護膜形成薄膜係波長 1064nm 的光線透射率爲 55%以上且波長 550nm 的光線透射率爲 20%以下者。另外，本說明書中之光線透射率設爲在不使用積分球之狀態下測定之值，使用分光光度計作爲測定器具。

【0015】 從輕鬆地進行藉由雷射器來預先設置改質層並藉由施加力來進行分割之加工之觀點考慮，本實施形態之保護膜形成薄膜的 1064nm 的光線透射率爲 55%以上，60%以上更爲佳，65%以上尤爲佳。從輕鬆地進行上述分割加工之觀點考慮，本實施形態之保護膜形成薄膜的 1064nm 的光線透射率的上限並沒有限定，但通常是 100%。

【0016】 另一方面，例如，在半導體晶片的背面通常殘留有對半導體晶圓實施之背面研磨加工所產生之磨削痕。若可見光區域的大致中心亦即波長 550nm 的光線透射率如上所述爲 20%以下，則保護膜形成薄膜成爲難以使可見光線透射者。因而，上述磨削痕藉由保護膜形成薄膜（保護膜）被隱蔽，幾乎無法用肉眼觀察到。藉此，半導體晶片等加工物成爲外觀優異者。

【0017】 從上述磨削痕隱蔽性的觀點考慮，保護膜形成薄

膜的波長 550nm 的光線透射率為 15%以下為較佳，10%以下尤為佳。若保護膜形成薄膜的波長 550nm 的光線透射率為 10%以下，則保護膜形成薄膜較薄，厚度為 15 μ m 以下，尤其，即使在容易觀察到磨削痕之情況下，亦可以輕鬆隱蔽磨削痕。另外，從磨削痕隱蔽性的觀點考慮，波長 550nm 的光線透射率的下限並沒有限定。若波長 550nm 的光線透射率過度下降，則有時難以將上述波長 1064nm 的光線透射率設為 55%以上，因此波長 550nm 的光線透射率的下限通常設為 0.1%左右，設為 0.5%左右為較佳。

【0018】在此，本實施形態之保護膜形成薄膜可以係由單層構成者，亦可以係由複數個層構成者，從光線透射率的控制容易性及製造成本方面考慮，由單層構成為較佳。當保護膜形成薄膜由複數個層構成時，從光線透射率的控制容易性方面考慮，該複數個層整體滿足上述光線透射率為較佳。

【0019】 2. 材料

保護膜形成薄膜由未硬化的硬化性接著劑構成為較佳。此時，在保護膜形成薄膜上重疊半導體晶圓等工件之後，使保護膜形成薄膜硬化，藉此能夠使保護膜牢固地接著於工件上，且能夠將具有耐久性之保護膜形成於晶片等上。

【0020】另外，當保護膜形成薄膜由未硬化的硬化性接著劑構成時，該保護膜形成薄膜的光線透射率不論在硬化前還是在硬化後都幾乎沒有變化。因而，若硬化前的保護膜形成薄膜的波長 1064nm 的光線透射率為 55%以上且波長 550nm 的光線透射率為 20%以下，則保護膜形成薄膜硬化而得到之保護膜的

波長 1064nm 的光線透射率亦成爲 55%以上且波長 550nm 的光線透射率亦成爲 20%以下。

【0021】保護膜形成薄膜在常溫下具有黏著性或者藉由加熱發揮黏著性爲較佳。藉此，如上所述，當在保護膜形成薄膜上重疊半導體晶圓等工件時能夠使兩者貼合。因而，在使保護膜形成薄膜硬化之前能夠可靠地進行定位。

【0022】構成具有如上特性之保護膜形成薄膜之硬化性接著劑含有硬化性成份和結合劑聚合物成份爲較佳。作爲硬化性成份，可以使用熱硬化性成份、能量射線硬化性成份、或該等的混合物，但使用熱硬化性成份尤爲佳。這是因爲，保護膜形成薄膜藉由具有上述光線透射率而成爲不適於紫外線硬化者，因此熱硬化性爲較佳。

【0023】作爲熱硬化性成分，可以列舉出例如環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、聚酯樹脂、胺基甲酸乙脂樹脂、丙烯酸樹脂、聚醯亞胺樹脂、苯丙噁嗪樹脂等以及該等之混合物。在該等之中，也可以較佳地使用環氧樹脂、酚樹脂以及該等之混合物。

【0024】環氧樹脂具有一旦被加熱則立體網狀化，形成牢固的塗膜之特性。作爲此類環氧樹脂，使用著先前開始公知的各種環氧樹脂，但通常以分子量 300~2000 左右者爲佳，特別佳爲分子量 300~500 者。此外，較佳爲以將分子量 330~400 之常態下爲液狀之環氧樹脂與分子量 400~2500，特別佳爲 500~2000 之常溫下爲固體之環氧樹脂混合之方式使用。又，環氧樹脂之環氧當量宜爲 50~5000g/eq。

【0025】作為此類環氧樹脂，具體地可以列舉出脂環族環氧化物，其如雙酚 A、雙酚 F、間苯二酚、苯基酚醛、甲苯酚醛等酚類環氧丙基醚；丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等乙醇類環氧丙基醚；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫酞酸等羧酸之環氧丙基醚；苯胺三聚異氰酸酯等以與氮原子相結合之活性氫用環氧丙基取代之環氧丙型或烷基環氧丙型之環氧樹脂；乙烯基環己烯二環氧化合物、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己基甲酸酯、2-(3,4-環氧基)環己基-5,5-螺環接(3,4-環氧基)環己烷-m-二噁烷等，藉由將分子內的碳-碳雙鍵例如進行氧化而導入環氧化物。除此之外，還可以使用具有聯苯骨架、二環己烯骨架、萘骨架等之環氧樹脂。

【0026】在該等之中，也可以較佳地使用雙酚系縮水甘油型環氧樹脂、o-甲苯酚醛型環氧樹脂以及苯酚酚醛型環氧樹脂。該等環氧樹脂，可以單獨使用一種，或者兩種以上組合使用。

【0027】在使用環氧樹脂之情況下，作為輔助劑，組合使用熱活化型潛在性環氧樹脂硬化劑為佳。所謂熱活化型潛在性環氧樹脂硬化劑，係指在室溫中不與環氧樹脂反應，藉由某種溫度以上之加熱而活化，與環氧樹脂反應之類型之硬化劑。熱活化型潛在性環氧樹脂硬化劑之活化方法存在，在藉由加熱之化學反應中生成活性物種（陰離子、陽離子）之方法；在室溫附近穩定分散於環氧樹脂中並在高溫中與環氧樹脂相溶·溶解，開始硬化反應之方法；在高溫中用分子篩封閉式之硬化劑進行溶析而開始硬化反應之方法；藉由微膠囊而實施之方法

等。

【0028】作為熱活化型潛在性環氧樹脂硬化劑之具體例，可以列舉出各種鎘鹽以及二元酸二酰肼化合物、二氰二胺、胺加成物硬化劑、咪唑化合物等高熔點活性氫化合物等。該等熱活化型潛在性環氧樹脂硬化劑，可以單獨使用一種，或者兩種以上組合使用。如上所述之熱活化型潛在性環氧樹脂硬化劑，相對於環氧樹脂 100 重量份，以 0.1~20 重量份之比例使用為佳，特別佳為以 0.2~10 重量份之比例使用，更佳為以 0.3~5 重量份之比例使用。

【0029】作為酚樹脂，並不特別限定而使用烷基酚、多元酚、萘酚等酚類與醛類之縮合物等。具體地說，可以使用苯酚酚醛樹脂、o-甲苯酚醛樹脂、p-甲苯酚醛樹脂、t-丁苯酚酚醛樹脂、二環戊二烯甲酚樹脂、聚對乙烯苯酚樹脂、雙酚 A 型酚醛樹脂、或者該等之變性物等。

【0030】該等酚樹脂所包含之酚羥基，藉由加熱容易與上述環氧樹脂之環氧基加成反應，能夠形成耐衝擊性較高之硬化物。為此，可以組合使用環氧樹脂與酚樹脂。

【0031】結合劑聚合物成分對保護膜形成薄膜給予適當之粘性，能夠提高保護膜形成用複合片 3 之操作性。結合劑聚合物之重量平均分子量，通常為 2 萬~200 萬，較佳為 5 萬~150 萬，特別佳為在 10 萬~100 萬之範圍內。如果分子量過低，則保護膜形成薄膜之薄膜形成不充分，過高則與其他成分之相容性變差，結果干擾均勻之薄膜形成。作為此類結合劑聚合物，可以使用例如丙烯酸系聚合物、聚酯樹脂、苯氧樹脂、胺基甲

酸乙脂樹脂、矽氧樹脂、橡膠系聚合物等，特別佳為使用丙烯酸系聚合物。

【0032】作為丙烯酸系聚合物，可以列舉出例如由從（甲基）丙烯酸酯單體與（甲基）丙烯酸衍生物導入之構成單位構成之（甲基）丙烯酸酯共聚物。此處，作為（甲基）丙烯酸酯單體，較佳為烷基之碳數為 1~18 之（甲基）丙烯酸烷基酯，例如可以使用（甲基）丙烯酸甲基、（甲基）丙烯酸乙基、（甲基）丙烯酸丙基、（甲基）丙烯酸丁基等。又，作為（甲基）丙烯酸衍生物，可以列舉出例如（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸環氧丙基、（甲基）丙烯酸羥乙基等。

【0033】在上述之中，如果將甲基丙烯酸環氧丙基等用作構成單位而將環氧丙基導入丙烯酸系聚合物中，則提高與作為前述之熱硬化性成分之環氧樹脂之相容性，保護膜形成薄膜之硬化後之玻璃轉化溫度（ T_g ）變高，耐熱性提高。又，在上述之中，如果將丙烯酸羥乙基等用作構成單位而將羥基導入丙烯酸系聚合物中，則也能夠控制對工件之密接性及粘著物性。

【0034】在作為結合劑聚合物使用丙烯酸系聚合物之情況下，該聚合物之重量平均分子量，較佳為 10 萬以上，特別佳為 15 萬~100 萬。丙烯酸系聚合物之玻璃轉化溫度，通常為 40℃ 以下，較佳為 -70~20℃ 左右。

【0035】熱硬化性成分與結合劑聚合物成分之混合比率，相對於結合劑聚合物成分 100 重量份，較佳為混合 50~1500 重量份之熱硬化性成分，特別佳為混合 70~1000 重量份，更佳為混合 80~800 重量份。如果以這樣的比例混合熱硬化性成分與

結合劑聚合物成分，則在硬化前即顯示適度之粘性，能夠穩定地進行粘貼作業，並且在硬化後，可以得到塗膜強度良好之保護膜。

【0036】保護膜形成薄膜含有著色劑和/或填充劑為較佳，含有著色劑及填充劑這兩者尤為佳。藉此，可以輕鬆地將波長 1064nm 及波長 550nm 的光線透射率控制在上述範圍內。並且，若保護膜形成薄膜含有填充劑，則能夠將硬化後的保護膜的硬度維持得較高，並且能夠提高耐濕性。進而，能夠使硬化後的保護膜的熱膨脹係數接近半導體晶圓的熱膨脹係數，藉此能夠減少加工中途的半導體晶圓的翹曲。

【0037】作為著色劑，例如可以使用無機系顏料、有機系顏料、有機系染料等公知者。其中，從容易得到 550nm 的光線的吸收較大、1064nm 的光線的吸收較小的保護膜形成薄膜且可以輕鬆地提高光線透射率的可控性之觀點考慮，著色劑含有有機系著色劑為較佳。並且，當使用 550nm 及 1064nm 的光線透射率中之任意一者均較大的著色劑來得到 550nm 的光線透射率較低且 1064nm 的光線透射率較高的保護膜形成薄膜時，具有各光線透射率的上限或下限之差（所謂的餘量）變小之傾向。保護膜形成薄膜存在由厚度偏差所引起之光線透射率的變動，因此餘量較小的保護膜形成薄膜中各光線透射率中的任意一者局部脫離上限或下限之可能性增高。若為有機系著色劑，則 550nm 及 1064nm 的光線透射率中之任意一者均可以輕鬆地加大餘量，因此能夠降低光線透射率局部脫離之可能性。尤其，當保護膜形成薄膜較薄且厚度為 15 μ m 以下時，由於為了

將 550nm 的光線透射率調整為較低而增加保護膜形成薄膜中之著色劑的配合量，因此有時難以控制 1064nm 的光線透射率，並且，厚度偏差所引起之光線透射率的變動亦較大，因此使用有機系著色劑為較佳。從提高著色劑的化學穩定性（具體例示出不易溶出、不易產生移染、經時變化較少）之觀點考慮，著色劑由顏料構成為較佳。因而，本實施形態之保護膜形成薄膜所含有之著色劑由有機系顏料構成為較佳。

【0038】作為有機系著色劑之有機系顏料以及有機系染料，可以列舉出例如銨(aminium)系色素、花青(cyanines)系色素、部花青素系色素、克酮酸系色素、方酸菁系色素、甘菊藍系色素、聚次甲基系色素、萘醌系色素、吡喃系色素、酞花青系色素、萘菁系色素、萘內醯胺系色素、非水溶性偶氮系色素、縮合非水溶性偶氮系色素、靛青系色素、茈酮(perinone)系色素、茈(perylene)系色素、雙噁嗪系色素、煙吡啶酮系色素、異吡啶酮系色素、喹啉黃系色素、聚吡咯系色素、硫靛系色素、金屬錯合物系色素（金屬錯鹽染料）、二硫酚金屬錯合物系色素、吡啶酚系色素、三芳基甲烷系色素、蔥醌系色素、雙噁嗪系色素、萘酚系色素、次甲基偶氮系色素、苯并咪唑酮系色素、皮蔥酮系色素以及士林系色素等。

【0039】有機系著色劑可以由 1 種材料構成，亦可以由複數種材料構成。從提高保護膜形成薄膜的光線透射率的光譜的特性曲線的可控性之觀點考慮，具體從可以輕鬆地將波長 550nm 的光線透射率設為 20%以下且將波長 1064nm 的光線透射率設為 55%以上之觀點考慮，本實施形態之保護膜形成薄膜

所含之著色劑由複數種材料構成爲較佳。

【0040】例如，若以適當的比率配合作爲黃色系顏料之異吡啉酮系色素、作爲藍色系顏料之酞花青系色素及作爲紅色系顏料之二酮基吡咯並吡咯，則能夠輕鬆地實現將波長 550nm 的光線透射率設爲 20%以下，並且將波長 1064nm 的光線透射率設爲 55%以上。

【0041】作爲無機系顏料，可以列舉出例如碳黑、鈷系色素、鐵系色素、鉻系色素、鈦系色素、釩系色素、鋯系色素、鉬系色素、鈮系色素、白金系色素、ITO（銦錫氧化物）系色素、ATO（銻錫氧化物）系色素等。

【0042】本實施形態之保護膜形成薄膜中之著色劑可以由有機系著色劑及無機系著色劑構成。

【0043】保護膜形成薄膜中之著色劑的配合量應在考慮保護膜形成薄膜的厚度的同時適當地設定爲，使保護膜形成薄膜的光線透射率的光譜成爲所希望的特性曲線（包含將波長 550nm 的光線透射率設爲 20%以下，並且將波長 1064nm 的光線透射率設爲 55%以上之情況）。當保護膜形成薄膜中之著色劑的配合量過高時，有時會顯現出保護膜形成薄膜的其他物性例如對工件接著性下降之傾向，因此還考慮這一點來設定上述配合量爲較佳。

【0044】保護膜形成薄膜中之著色劑的配合量（濃度）具體爲 0.05～25 質量%爲較佳，0.1～20 質量%尤爲佳，0.5～17.5 質量%爲進一步較佳。

【0045】只要上述保護膜形成薄膜具有既定的光學特性

(波長 550nm 的光線透射率為 20%以下，且波長 1064nm 的光線透射率為 55%以上)，著色劑的平均粒徑就沒有限定。當著色劑的平均粒徑過大時，有時會與波長無關地顯現出難以提高光線透射率之傾向。當著色劑的平均粒徑過小時，產生難以獲得該種著色劑或者處理性下降等次要問題之可能性增加。因而，著色劑的平均粒徑為 1~500nm 為較佳，3~100nm 尤為佳，5~50nm 為進一步較佳。另外，本說明書中之著色劑的平均粒徑設為使用粒度分佈測定裝置 (NIKKISO Co.,Ltd.製，Nanotracs Wave-UT151) 並藉由動態光散射法測定之值。

【0046】作為填充劑，可以舉出結晶二氧化矽、熔融二氧化矽、合成二氧化矽等二氧化矽、和氧化鋁、玻璃微球等無機填充劑。其中，二氧化矽為較佳，合成二氧化矽更為佳，尤其極力去除成為半導體裝置誤動作的主要原因之 α 射線的線源之類型的合成二氧化矽最為佳。作為填充劑的形狀，可以舉出球形、針狀、不定形等，但球形為較佳，正球形尤為佳。若填充劑為球形或正球形，則難以產生光線的漫反射，容易控制保護膜形成薄膜的光線透過率的光譜的特性曲線。

【0047】又，作為添加至保護膜形成薄膜之填充劑，除上述無機填充劑之外，也可以混合有功能性填充劑。作為功能性填充劑，可以列舉出例如以固晶後之導電性賦予為目的之金、銀、銅、鎳、鋁、不鏽鋼、碳、陶瓷、或者用銀包覆鎳、鋁等之導電性填充劑以及以賦予導熱性為目的之金、銀、銅、鎳、鋁、不鏽鋼、矽、鍺等金屬材料以及該等之合金等導熱性填充劑等。

【0048】填充劑（尤其二氧化矽填充劑）的平均粒徑為 $0.01 \sim 10\mu\text{m}$ 為較佳， $0.01 \sim 3\mu\text{m}$ 更為佳， $0.03 \sim 2\mu\text{m}$ 尤為佳， $0.05 \sim 1\mu\text{m}$ 為進一步較佳。若填充劑的平均粒徑為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，則容易將波長 550nm 的光線透過率控制為 20% 以下，以防止肉眼觀察到半導體晶片等中的磨削痕。另一方面，若填充劑的平均粒徑超過 $10\mu\text{m}$ ，則保護膜形成薄膜的表面狀態有可能變差。並且，若填充劑的平均粒徑超過 $3\mu\text{m}$ ，則因紅外線的漫反射，有時難以控制保護膜形成薄膜的光線透過率的光譜的特性曲線。另外，本說明書中的填充劑的小於 $1\mu\text{m}$ 的平均粒徑設為使用粒度分佈測定裝置（NIKKISO Co.,Ltd.製，Nanotrac Wave-UT151）並藉由動態光散射法測定之值。並且，填充劑的 $1\mu\text{m}$ 以上的平均粒徑設為使用粒度分佈測定裝置（NIKKISO Co.,Ltd.製，Microtrac MT3000II）並藉由雷射衍射/散射法測定之值。

【0049】保護膜形成薄膜中之填充劑（尤其二氧化矽填充劑）的配合量為 10~80 質量% 為較佳，20~70 質量% 尤為佳，30~65 質量% 為進一步較佳。若填充劑的配合量在該種範圍內，則容易將波長 550nm 的光線透射率控制為 20% 以下，以防止肉眼觀察到半導體晶片等中之磨削痕。並且，具有藉由維持保護膜形成薄膜（保護膜）的紅外線區域的光線透射率，使控制保護膜形成薄膜的光線透射率的光譜的特性曲線變得容易之傾向。

【0050】保護膜形成薄膜也可以含有耦合劑。由於含有耦合劑，在保護膜形成薄膜硬化後，不損壞保護膜之耐熱性而能

夠提高保護膜與工件之間之接著性及密接性，並且還能夠提高抗水性（耐濕熱性）。作為耦合劑，從其通用性與成本效益等考慮，較佳為矽烷耦合劑。

【0051】作為矽烷耦合劑，可以列舉出例如 γ -（甲基丙烯酸酰氧）丙基三甲氧基矽烷、 γ -（環氧丙氧基）丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -（3,4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷、 γ -（甲基丙烯酸酰氧基）丙基三甲氧基矽烷、 γ -氨基丙基三乙氧基矽烷、N-6-（胺乙基）- γ -氨基丙基三甲氧基矽烷、N-6-（胺乙基）- γ -氨基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰丙基二甲氧基矽烷、雙-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、咪唑矽烷等。該等可以單獨使用一種，或者兩種以上混合使用。

【0052】為調節硬化前之內聚力，保護膜形成薄膜也可以含有有機多官能異氰酸酯化合物、有機多官能亞胺化合物、有機金屬鉗合物等交聯劑。又，為抑制靜電並提高晶片之可靠性，保護膜形成薄膜也可以含有抗靜電劑。此外，為提高保護膜之阻燃性能，並提高作為封裝之可靠性，保護膜形成薄膜還可以含有磷酸化合物、溴化物、含磷化合物等阻燃劑。

【0053】為了有效地發揮作為保護膜之功能，保護膜形成薄膜的厚度為 3~300 μm 為較佳，5~200 μm 尤為佳，7~100 μm 為進一步較佳。並且，當對保護膜形成薄膜要求薄膜化時，保護膜形成薄膜的厚度為 3~15 μm 為較佳，5~13 μm 尤為佳，7

~11 μm 爲進一步較佳。本實施形態之保護膜形成薄膜係將紅外線的光線透射率維持得較高，並且降低可見光的光線透射率者，係即使在如上薄膜化之情況下亦能夠發揮該種效果者。

【0054】〔保護膜形成用薄片〕

第 1 圖係本發明的一實施形態之保護膜形成用薄片的剖面圖。如第 1 圖所示，本實施形態之保護膜形成用薄片 2 構成爲包括：保護膜形成薄膜 1；及積層於保護膜形成薄膜 1 的一表面（第 1 圖中爲下側的表面）之剝離片 21。其中，剝離片 21 係使用保護膜形成用薄片 2 時被剝離者。

【0055】剝離片 21 係在直到使用保護膜形成用薄片 2 之前對保護膜形成薄膜 1 進行保護者，未必一定要具有。剝離片 21 的構成是任意的，可以例示出薄膜本身對保護膜形成薄膜 1 具有剝離性之塑膠薄膜、以及藉由剝離劑等對塑膠薄膜進行剝離處理者。作爲塑膠薄膜的具體例，可以舉出聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯薄膜、以及聚丙烯和聚乙烯等聚烯烴薄膜。作爲剝離劑，可以使用矽酮系、氟系、長鏈烷基系等，在該等之中，價格低廉且可以得到穩定性能之矽酮系爲較佳。關於剝離片 21 的厚度並沒有特別限定，通常是 20~250 μm 左右。

【0056】如上述的剝離片 21 還可以積層於保護膜形成薄膜 1 的另一表面（第 1 圖中爲上側的表面）。此時，增大一側的剝離片 21 的剝離力來作爲重剝離型剝離片，減小另一側的剝離片 21 的剝離力來作爲輕剝離型的剝離片爲較佳。

【0057】爲了製造本實施形態之保護膜形成用薄片 2，在剝

離片 21 的剝離面（具有剝離性之表面；通常是實施剝離處理之表面，但並非限定於此者）形成保護膜形成薄膜 1。具體而言，製備含有構成保護膜形成薄膜 1 之硬化性接著劑及根據需要進一步含有溶劑之保護膜形成薄膜用的塗佈劑，並藉由輥式塗佈機、刮刀式塗佈機、輥刀式塗佈機、氣刀式塗佈機、模具式塗佈機、棒式塗佈機、凹版塗佈機、簾式塗佈機等塗佈機，在剝離片 21 的剝離面進行塗佈並使其乾燥，從而形成保護膜形成薄膜 1。

【0058】作為一例，以下說明使用本實施形態之保護膜形成用薄片 2，由作為工件之半導體晶圓製造帶保護膜晶片之方法。最初，在表面形成電路，並在經背面研磨加工之半導體晶圓的背面貼附保護膜形成用薄片 2 的保護膜形成薄膜 1。此時，根據需要可以加熱保護膜形成薄膜 1 而使其發揮黏著性。

【0059】接著，從保護膜形成薄膜 1 剝離剝離片 21。其後，使保護膜形成薄膜 1 硬化而形成保護膜，得到帶保護膜半導體晶圓。當保護膜形成薄膜 1 為熱硬化性接著劑時，在既定溫度下將保護膜形成薄膜 1 加熱適當的時間即可。另外，保護膜形成薄膜 1 的硬化亦可以在切割製程之後進行。

【0060】如上進行而得到帶保護膜半導體晶圓之後，根據需要，對該保護膜照射雷射光，進行雷射印字。另外，該雷射印字亦可以在保護膜形成薄膜 1 的硬化前進行。

【0061】接著，將已進行雷射印字之帶保護膜半導體晶圓設置於分割加工用雷射照射裝置上，在檢測出被保護膜覆蓋之半導體晶圓的表面的位置之後，使用加工用雷射器在半導體晶

圓內形成改質層。在由如此得到之改質層在形成於其內部之半導體晶圓及保護膜所構成之積層體的保護膜側的表面貼附切割片。而且，藉由實施使切割片伸長之擴展製程，對帶保護膜半導體晶圓 6 賦予力（主表面內方向的拉伸力）。其結果，貼著於切割片之上述積層體被分割而得到具有保護膜之晶片（帶保護膜晶片）。其後，使用拾取裝置，從切割片拾取帶保護膜晶片。

【0062】如上得到之帶保護膜晶片的由背面研磨加工所產生之磨削痕藉由保護膜被隱蔽而無法肉眼觀察到，因此外觀優異。並且，對提供該帶保護膜晶片之帶保護膜半導體晶圓，隔著保護膜而從加工用雷射光源照射雷射光，藉此能夠在被保護膜覆蓋之半導體晶圓的內部形成改質層。因而，能夠用藉由雷射器預先形成改質層並藉由施加力來進行分割之方法，由帶保護膜半導體晶圓製造帶保護膜半導體晶片。

【0063】〔保護膜形成用複合片〕

第 2 圖係本發明的一實施形態之保護膜形成用複合片之剖面圖。如第 2 圖所示，本實施形態之保護膜形成用複合片 3 構成爲包括：在基材 41 的一表面積層黏著劑層 42 而成之黏著片 4；積層於黏著片 4 的黏著劑層 42 側之保護膜形成薄膜 1；及積層於保護膜形成薄膜 1 中與黏著片 4 相反一側之周緣部之治具用黏著劑層 5。治具用黏著劑層 5 係用於將保護膜形成用複合片 3 接著於環狀框架等治具之層。

【0064】實施形態之保護膜形成用複合片 3 用於當加工工件時貼附於該工件而保持該工件，並且在該工件或加工該工件

而得到之加工物上形成保護膜。該保護膜由保護膜形成薄膜 1 構成，由硬化之保護膜形成薄膜 1 構成爲較佳。

【0065】作爲一例，實施形態之保護膜形成用複合片 3 用於在進行作爲工件之半導體晶圓的切割加工時保持半導體晶圓，並且在藉由切割而得到之半導體晶片上形成保護膜，但並非限定於此者。此時的保護膜形成用複合片 3 的黏著片 4 通常被稱作切割片。

【0066】 1. 黏著片

本實施形態之保護膜形成用複合片 3 的黏著片 4 構成爲包括基材 41 及積層於基材 41 的一面之黏著劑層 42。

【0067】 1-1. 基材

黏著片 4 的基材 41 只要是適於工件的加工，例如半導體晶圓的切割及擴展者，則其構成材料並沒有特別限定，通常由以樹脂系材料爲主材料之薄膜（以下稱爲“樹脂薄膜”）構成。

【0068】作爲樹脂薄膜之具體例，可以列舉出低密度聚乙烯（LDPE）薄膜、線性低密度聚乙烯（LLDPE）薄膜、高密度聚乙烯（HDPE）薄膜等聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚丁烯薄膜、聚丁二烯薄膜、聚甲基戊烯薄膜、乙烯-降冰片烯共聚物薄膜、降冰片烯樹脂薄膜等聚烯烴系薄膜；乙烯-乙酸乙酯共聚物薄膜、乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物薄膜、乙烯-（甲基）丙烯酸酯共聚物薄膜等乙烯系共聚薄膜；聚氯乙烯薄膜、氯乙烯共聚物薄膜等聚氯乙烯系薄膜；聚對酞酸乙二酯薄膜、聚對苯二甲酸丁二醇酯薄膜等聚酯系薄膜；聚氨酯薄膜；聚酰亞胺薄膜；聚苯乙烯薄膜；聚碳酸酯薄膜；氟樹脂薄膜等。又，

還可以使用該等交聯薄膜、離子聚合物薄膜等改質薄膜。上述基材 41，可以為由該等之一種構成之薄膜，此外，也可以為組合該等兩種以上之積層薄膜。另外，本說明書中之“(甲基)丙烯酸”意味著丙烯酸以及甲基丙烯酸之兩者。對於其他類似用語也同樣。

【0069】 在上述之中，環境安全性、成本等觀點考慮，以聚烯烴系薄膜為佳，其中也以耐熱性良好之聚丙烯薄膜為佳。若為聚丙烯薄膜，則不會損壞黏著片 4 之擴張適合度及晶片之拾取適合度，而能夠對基材 41 賦予耐熱性。由於基材 41 具有上述耐熱性，即使在將保護膜形成用複合片 3 粘貼在工件之狀態下使保護膜形成薄膜 1 熱硬化之情況下，也能夠抑制黏著片 4 之鬆弛之發生。

【0070】 上述樹脂薄膜，以提告與積層於其表面之黏著劑層 42 之間的密接性為目的，可以根據需要在一面或兩面實施藉由氧化法或凹凸化法等之表面處理或底漆處理。作為上述氧化法，可以列舉出例如電暈放電處理、電漿放電處理、鉻氧化處理（濕式）、火焰處理、熱風處理、臭氧、紫外線照射處理等，又，作為凹凸化法，可以列舉出例如噴砂法、熱噴塗處理法等。

【0071】 基材 41 可以在上述樹脂薄膜中含有著色劑、阻燃劑、可塑劑、防靜電劑、潤滑劑、填充劑等各種添加劑。

【0072】 基材 41 之厚度，只要能夠在使用保護膜形成用複合片 3 之各工序中恰當發揮作用，則並不特別限定。較佳為 20~450 μm 、更佳為 25~400 μm 、特別佳為 50~350 μm 之範圍。

【0073】本實施方式中之黏著片 4 之基材 41 之斷裂伸度，在 23℃、相對濕度 50%時測定之值較佳為 100%以上，特別佳為 200~1000%。此處，斷裂伸度為在依據 JIS K7161:1994(ISO 527-1 1993)之拉伸試驗中，試驗片斷裂時之試驗片的長度對於原來長度之伸長率。上述斷裂伸度為 100%以上之基材 41，在擴張工序時難於斷裂，容易使切割工件而形成之晶片分離。

【0074】又，本實施方式中之黏著片 4 之基材 41 應變 25%時之抗張應力，較佳為 5~15N/10mm，最大抗張應力較佳為 15~50MPa。此處，應變 25%時之抗張應力及最大抗張應力，藉由依據 JIS K7161:1994 之試驗進行測定。如果應變 25%時之抗張應力為 5N/10mm 以上，最大抗張應力為 15MPa 以上，則在將工件粘貼於切割片之後固定於環狀框架等框體時，抑制在基材 41 中發生鬆弛，能夠防止搬送錯誤之發生。另一方面，如果應變 25%時之抗張應力為 15N/10mm 以下，最大抗張應力為 50MPa 以下，則可以抑制擴張工序時切割片本身從環狀框架剝離等。另外，上述斷裂伸度、應變 25%時之抗張應力、最大抗張應力係指對於基材 41 中之原布之縱向進行測定之值。

【0075】 1-2. 黏著劑層

本實施形態之保護膜形成用複合片 3 的黏著片 4 所包括之黏著劑層 42 可以由非能量射線硬化性黏著劑構成，亦可以由能量射線硬化性黏著劑構成。作為非能量射線硬化性黏著劑，具有所希望的黏著力及再剝離性者為較佳，例如可以使用丙烯酸系黏著劑、橡膠系黏著劑、矽酮系黏著劑、聚氨酯系黏著劑、聚酯系黏著劑、聚乙烯醚系黏著劑等。在該等之中，與保護膜

形成薄膜 1 的黏附性較高、且能夠有效地抑制在切割製程等中工件或加工物脫落之丙烯酸系黏著劑為較佳。

【0076】另一方面，能量射線硬化性黏著劑的黏著力因能量射線的照射而下降，因此欲使工件或加工物與黏著片 4 分離時，藉由能量射線的照射，能夠輕鬆地使該等分離。

【0077】當黏著劑層 42 由能量射線硬化性黏著劑構成時，保護膜形成用複合片 3 中的黏著劑層 42 硬化為較佳。使能量射線硬化性黏著劑硬化之材料通常彈性模量較高且表面的平滑性較高，因此若使與該種材料所構成之硬化部份接觸之保護膜形成薄膜 1 硬化而形成保護膜，則保護膜的與該硬化部份接觸之表面的平滑性（光澤度）提高，作為晶片的保護膜成為美觀上優異者。並且，若對表面平滑性較高的保護膜實施雷射印字，則該印字的視認性得到提高。

【0078】構成黏著劑層 42 之能量射線硬化性黏著劑可以是以具有能量射線硬化性之聚合物為主成份者，亦可以是以不具有能量射線硬化性之聚合物與能量射線硬化性的多官能單體和/或寡聚物的混合物為主成份者。

【0079】以下，對於能量線硬化性黏著劑將具有能量線硬化性之聚合物作為主要成分之情況進行說明。

【0080】具有能量線硬化性之聚合物，較佳為在側鏈中導入具有能量線硬化性之官能基（能量線硬化性基）之（甲基）丙烯酸酯（共）聚合物（A）（以下，有時稱為“能量線硬化型聚合物（A）”。）。該能量線硬化型聚合物（A），較佳為使具有含官能基單體單位之（甲基）丙烯酸系共聚物（a1）與具

有結合於其官能基之取代基之含不飽和基之化合物 (a2) 反應而得到。

【0081】丙烯酸系共聚物 (a1) 由從含官能基單體導入之構成單位與從 (甲基) 丙烯酸酯單體或其衍生物導入之構成單位構成。

【0082】作為丙烯酸系共聚物 (a1) 之構成單位之含官能基單體，較佳為在分子內具有聚合性之雙鍵、羥基、氨基、取代氨基、環氧基等官能基之單體。

【0083】作為上述含官能基單體之更具體之例，可以列舉出 2-羥乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-羥丙基 (甲基) 丙烯酸酯、3-羥丙基 (甲基) 丙烯酸酯、4-羥丁基 (甲基) 丙烯酸酯等，該等可以單獨或者兩種以上組合使用。

【0084】作為構成丙烯酸系共聚物 (a1) 之 (甲基) 丙烯酸酯單體，可以使用烷基之碳數為 1~20 之烷基 (甲基) 丙烯酸酯、環烷基 (甲基) 丙烯酸酯、苄基 (甲基) 丙烯酸酯。在該等之中，特別佳為烷基之碳數為 1~18 之烷基 (甲基) 丙烯酸酯，例如可以使用甲基 (甲基) 丙烯酸酯、乙基 (甲基) 丙烯酸酯、丙基 (甲基) 丙烯酸酯、n-丁基 (甲基) 丙烯酸酯、2-乙基己基 (甲基) 丙烯酸酯等。

【0085】丙烯酸系共聚物 (a1)，通常含有從上述含官能基單體導入之構成單位 3~100 質量%，較佳為以 5~40 質量%之比例含有，通常含有從 (甲基) 丙烯酸酯單體或其衍生物導入之構成單位 0~97 質量%，較佳為以 60~95 質量%之比例含有。

【0086】丙烯酸系共聚物 (a1)，藉由以例行方法共聚如

上所述之含官能基單體與（甲基）丙烯酸酯單體或其衍生物而得到，但除該等單體之外也可以共聚二甲基丙烯醯胺、甲酸乙酯、醋酸乙酯、苯乙烯等。

【0087】 藉由使上述具有含官能基單體單位之丙烯酸系共聚物（a1）與具有結合於其官能基之取代基之含不飽和基之化合物（a2）反應，而可以得到能量線硬化型聚合物（A）。

【0088】 含不飽和基之化合物（a2）所具有之取代基，根據丙烯酸系共聚物（a1）所具有之含官能基單體單位之官能基之種類，可以適當選擇。例如，在官能基為羥基、氨基或取代氨基之情況下，作為取代基宜為異氰酸酯基或環氧基，在官能基為環氧基之情況下，作為取代基宜為氨基、羧基或氮丙啶基。

【0089】 又，在含不飽和基之化合物（a2）中，每一個分子含有能量線聚合性之碳—碳雙鍵 1~5 個，較佳為含有 1~2 個。作為此類含不飽和基之化合物（a2）之具體例，可以列舉出例如 2-甲基丙烯酰氧基乙基異氰酸酯、甲基-異丙烯基- α,α -二甲基苄基異氰酸酯、甲基丙烯基異氰酸酯、丙烯基異氰酸酯、1, 1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基異氰酸酯；藉由二異氰酸酯化合物或聚異氰酸酯化合物與羥乙基（甲基）丙烯酸酯反應而得的丙烯醯基單異氰酸酯化合物；藉由二異氰酸酯化合物或聚異氰酸酯化合物、多元醇化合物以及羥乙基（甲基）丙烯酸酯反應而得的丙烯醯基單異氰酸酯化合物；縮水甘油（甲基）丙烯酸酯；（甲基）丙烯酸、2-(1-氮丙啶)乙基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-2-噁唑啉等。

【0090】 含不飽和基之化合物（a2），在上述丙烯酸系共

聚物 (a1) 之每 100 當量含官能基單體中，通常使用 10~100 當量，而以 20~95 當量之比例使用為佳。

【0091】在丙烯酸系共聚物 (a1) 與含不飽和基之化合物 (a2) 之反應中，根據官能基與取代基之組合，可以適當選擇反應之溫度、壓力、溶劑、時間、有無觸媒、觸媒之種類。藉此，在丙烯酸系共聚物 (a1) 中存在之官能基與含不飽和基之化合物 (a2) 中之取代基反應，不飽和基被導入丙烯酸系共聚物 (a1) 中之側鏈，得到能量線硬化型聚合物 (A)。

【0092】如此得到之能量線硬化型聚合物 (A) 之重量平均分子量，較佳為 1 萬以上，特別佳為 15 萬~150 萬，更佳為 20~100 萬。另外，本說明書中之重量平均分子量 (Mw) 為藉由凝膠滲透層析法 (GPC 法) 測定之聚苯乙烯換算值。

【0093】即使在能量線硬化性黏著劑將具有能量線硬化性之聚合物作為主要成分之情況下，能量線硬化性黏著劑也可以進而含有能量線硬化性之單體以及/或者寡聚物 (B)。

【0094】作為能量線硬化性之單體以及/或者寡聚物 (B)，可以使用例如多元醇與 (甲基) 丙烯酸之酯等。

【0095】作為上述能量線硬化性之單體以及/或者寡聚物 (B)，可以列舉出例如環己基 (甲基) 丙烯酸酯、異冰片 (甲基) 丙烯酸酯等單官能丙烯酸酯類、三羥甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、新戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、新戊四醇四 (甲基) 丙烯酸酯、二新戊四醇六 (甲基) 丙烯酸酯、1,4-丁二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,6-乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二 (甲基) 丙烯酸

酯等多官能丙烯酸酯類、聚酯寡聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯寡聚(甲基)丙烯酸酯等。

【0096】在混合能量線硬化性之單體以及/或者寡聚物(B)之情況下，能量線硬化性黏著劑中之能量線硬化性之單體以及/或者寡聚物(B)之含量，較佳為5~80質量%，特別佳為20~60質量%。

【0097】此處，在作為用於使能量線硬化性樹脂成分硬化之能量線使用紫外線之情況下，較佳為添加光聚合引發劑(C)，藉由使用該光聚合引發劑(C)，能夠減少聚合硬化時間以及光照射量。

【0098】作為光聚合引發劑(C)，具體可以列舉出二苯基酮、苯乙酮、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚、安息香苯甲酸、安息香苯甲酸甲酯、安息香二甲基縮酮、2,4-二乙基噻噸酮、1-羥基環戊基己基苯基酮、苄基二苯基硫化物、四甲基蘭姆硫化物、偶氮二異丁腈、苄基、二苄基、雙乙酰、 β -自由基蒽醌、(2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基)氧化膦、2-苯并噻唑-N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉、寡聚{2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-丙烯基)苯基]丙酮}、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮(2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one)等。該等可以單獨使用，也可以兩種以上組合使用。

【0099】光聚合引發劑(C)，對於能量線硬化型聚合物(A)(在混合能量線硬化性之單體以及/或者寡聚物(B)之情況下，能量線硬化型聚合物(A)以及能量線硬化性之單體以及/或者寡聚物(B)之總量100質量份)100質量份，較佳為以

0.1~10 質量份，特別佳為以 0.5~6 質量份之範圍之量使用。

【0100】在能量線硬化性黏著劑中，除上述成分之外，也可以適當地混合其他成分。作為其他成分，可以列舉出例如不具有能量線硬化性之聚合物成分或者寡聚物成分（D）、交聯劑（E）等。

【0101】作為不具有能量線硬化性之聚合物成分或者寡聚物成分（D），可以列舉出例如聚丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚烯烴等，以重量平均分子量（Mw）為 3000~250 萬之聚合物或者寡聚物為佳。

【0102】作為交聯劑（E），可以使用具有與能量線硬化型聚合物（A）等所具有之官能基的反應性之多官能化合物。作為此類多官能化合物之一例，可以列舉出異氰酸酯化合物、環氧化合物、胺化合物、三聚氰胺化合物、氮丙啶化合物、聯胺化合物、醛類化合物、噁唑啉化合物、金屬醇鹽化合物、金屬螯合系化合物、金屬鹽、銨鹽、反應性酚樹脂等。

【0103】藉由將該等其他成分（D）、（E）混合至能量線硬化性黏著劑，能夠改善硬化前之黏著性以及剝離性、硬化後之強度、與其它層之接著性、保存穩定性等。該等其他成分之混合量並不受特別限定，相對於能量線硬化型聚合物（A）100 質量份，在 0~40 質量份之範圍內適當決定。

【0104】下面對於能量線硬化性黏著劑將不具有能量線硬化性之聚合物成分與能量線硬化性之多官能單體以及/或者寡聚物之混合物作為主要成分之情況進行說明。

【0105】作為不具有能量線硬化性之聚合物成分，可以使

用例如與前述之丙烯酸系共聚物（a1）相同之成分。能量線硬化性樹脂成分中之不具有能量線硬化性之聚合物成分之含量，較佳為 20~99.9 質量%，特別佳為 30~80 質量%。

【0106】作為能量線硬化性之多官能單體以及/或者寡聚物，可以選擇與上述成分（B）相同者。不具有能量線硬化性之聚合物成分與能量線硬化性之多官能單體以及/或者寡聚物之混合比，相對於聚合物成分 100 質量份，多官能單體以及/或者寡聚物較佳為 10~150 質量份，特別佳為 25~100 質量份。

【0107】在這種情況下，與上述同樣，也可以適當混合光聚合引發劑（C）及交聯劑（E）。

【0108】黏著劑層 42 的厚度只要能夠在使用保護膜形成用複合片 3 之各製程中適當地發揮作用，則並沒有特別限定。具體而言，1~50 μm 為較佳，2~30 μm 尤為佳，3~20 μm 為進一步較佳。

【0109】作為構成治具用黏著劑層 5 之黏著劑，具有所希望的黏著力及再剝離性者為較佳，例如可以使用丙烯酸系黏著劑、橡膠系黏著劑、矽酮系黏著劑、聚氨酯系黏著劑、聚酯系黏著劑、聚乙烯醚系黏著劑等。在該等之中，與環狀框架等治具的黏附性較高且能夠有效地抑制在切割製程等中保護膜形成用複合片 3 從環狀框架等剝離之丙烯酸系黏著劑為較佳。另外，在治具用黏著劑層 5 的厚度方向的中途可以夾有作為芯部材料之基材。

【0110】另一方面，從相對於環狀框架等治具之接著性的觀點考慮，治具用黏著劑層 5 的厚度為 5~200 μm 為較佳，10

~ 100 μm 尤為佳。

【0111】 2. 保護膜形成用複合片之製造方法

保護膜形成用複合片 3，較佳為在分別製作包含保護膜形成薄膜 1 之第一積層體與包含黏著片 4 之第二積層體之後，可以使用第一積層體以及第二積層體並藉由積層保護膜形成薄膜 1 與黏著片 4 而製造，但並不限定於此。

【0112】 為製造第一積層體，需要在第一剝離片之剝離面上形成保護膜形成薄膜 1。具體地說，製備含有構成保護膜形成薄膜 1 之硬化性接著劑、以及根據需要進而含有溶劑之保護膜形成薄膜用塗敷劑，藉由輥式塗佈機、刀式塗佈機、輥刀式塗佈機、氣動刮刀塗佈機、壓鑄模塗佈機、塗佈棒、凹板塗佈機、簾塗佈機等塗佈機向第一剝離片之剝離面塗敷並使其乾燥，從而形成保護膜形成薄膜 1。接著，向保護膜形成薄膜 1 之露出面疊壓第二剝離片之剝離面，得到保護膜形成薄膜 1 被夾持於兩枚剝離片之間而成之積層體（第一積層體）。

【0113】 在該第一積層體中，根據需要實施半切，也可以將保護膜形成薄膜 1（以及第二剝離片）切割成所需之形狀，例如圓形等。在這種情況下，藉由半切生成之保護膜形成薄膜 1 以及第二剝離片之多餘部分，適當去除即可。

【0114】 另一方面，為製造第二積層體，需要在第三剝離片之剝離面上塗敷含有構成黏著劑層 42 之黏著劑、以及根據需要進而含有溶劑之黏著劑層用塗敷劑並使其乾燥而形成黏著劑層 42。然後，向黏著劑層 42 之露出面壓接基材 41，得到由黏著片 4 與第三剝離片構成之積層體（第二積層體），而上

述黏著片 4 由基材 41 及黏著劑層 42 構成。

【0115】在此，當黏著劑層 42 由能量射線硬化性黏著劑構成時，可以在該階段對黏著劑層 42 照射能量射線而使黏著劑層 42 硬化，亦可以在與保護膜形成薄膜 1 積層之後使黏著劑層 42 硬化。並且，當與保護膜形成薄膜 1 積層之後使黏著劑層 42 硬化時，可以在切割製程前使黏著劑層 42 硬化，亦可以在切割製程後使黏著劑層 42 硬化。

【0116】作為能量線，通常使用紫外線、電子射線等。能量線之照射量根據能量線之種類而不同，例如，在紫外線之情況下，光通量以 $50\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為佳，特別佳為 $100\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。又，在電子射線之情況下，以 $10\sim 1000\text{krad}$ 左右為佳。

【0117】如果藉由以上所述得到第一積層體及第二積層體，則剝離第一積層體中之第二剝離片，並且剝離第二積層體中之第三剝離片，重合壓接在第一積層體上露出之保護膜形成薄膜 1 與在第二積層體上露出之黏著片 4 之黏著劑層 42。黏著片 4，根據需要進行半切，可以切割為所需之形狀，例如具有比保護膜形成薄膜 1 大之直徑之圓形等。在這種情況下，藉由半切而生成之黏著片 4 之多餘部分，適當去除即可。

【0118】如此一來，可以得到由在基材 41 之上積層黏著劑層 42 而成之黏著片 4、積層於黏著片 4 的黏著劑層 42 側之保護膜形成薄膜 1、以及積層於保護膜形成薄膜 1 中與黏著片 4 相反一側之第 1 剝離片構成之保護膜形成用複合片 3。最後，在剝離第 1 剝離片之後，在保護膜形成薄膜 1 中與黏著片 4 相

反一側的周緣部形成治具用黏著劑層 5。治具用黏著劑層 5 亦可以藉由與上述黏著劑層 42 相同之方法塗佈形成。

【0119】 3. 保護膜形成用複合片的使用方法

作為一例，以下說明使用本實施形態之保護膜形成用複合片 3，由作為工件之半導體晶圓製造帶保護膜晶片之方法。

【0120】如第 4 圖所示，將保護膜形成用複合片 3 的保護膜形成薄膜 1 貼附於半導體晶圓 6，並且將治具用黏著劑層 5 貼附於環狀框架 7。當將保護膜形成薄膜 1 貼附於半導體晶圓 6 時，可以根據需要加熱保護膜形成薄膜 1 而使其發揮黏著性。

【0121】其後，使保護膜形成薄膜 1 硬化而形成保護膜，得到具有在可發揮能夠伸長之切割片作用之黏著片 4 的黏著劑層 42 側的表面積層有帶保護膜半導體晶圓 6 之構成之積層構造體（本說明書中，將該種積層構造體還稱為“第 1 積層構造體”）。第 4 圖所示之第 1 積層構造體還包括治具用黏著劑層 5 及環狀框架 7。當保護膜形成薄膜 1 為熱硬化性接著劑時，在既定溫度下將保護膜形成薄膜 1 加熱適當的時間即可。另外，保護膜形成薄膜 1 的硬化亦可以在藉由雷射器形成改質層之後進行。

【0122】如上進行而得到包括帶保護膜半導體晶圓 6 之第 1 積層構造體之後，根據需要，對該保護膜隔著黏著片 4 照射雷射光，進行雷射印字。另外，該雷射印字亦可以在保護膜形成薄膜 1 的硬化前進行。

【0123】接著，將第 1 積層構造體設置於分割加工用雷射照射裝置上，在檢測出被保護膜覆蓋之半導體晶圓 6 的表面的

位置之後，使用加工用雷射器在半導體晶圓 6 內形成改質層。其後，藉由實施伸長發揮切割片作用之黏著片 4 之擴展製程來對帶保護膜半導體晶圓 6 賦予力（主表面內方向的拉伸力）。其結果，貼著於黏著片 4 之帶保護膜半導體晶圓 6 被分割而得到具有保護膜之晶片（帶保護膜晶片）。其後，使用拾取裝置，從黏著片 4 拾取帶保護膜晶片。

【0124】如上得到之帶保護膜晶片的由背面研磨加工所產生之磨削痕藉由保護膜被隱蔽而無法肉眼觀察到，因此外觀優異。並且，對提供該帶保護膜晶片之帶保護膜之半導體晶圓，隔著保護膜從加工用雷射光源照射雷射光，藉此能夠在被保護膜覆蓋之半導體晶圓的內部形成改質層。因而，能夠用藉由雷射器來預先設置改質層並藉由施加力來進行分割之方法，由帶保護膜之半導體晶圓製造帶保護膜之半導體晶片。

【0125】4. 保護膜形成用複合片的另一實施形態

第 3 圖係本發明的另一實施形態之保護膜形成用複合片之剖面圖。如第 3 圖所示，本實施形態之保護膜形成用複合片 3A 構成爲包括：在基材 41 的一表面積層黏著劑層 42 而成之黏著片 4；及積層於黏著片 4 的黏著劑層 42 側之保護膜形成薄膜 1。實施形態中的保護膜形成薄膜 1 形成爲在面方向上與工件大致相同或者稍微大於工件，且形成爲在面方向上小於黏著片 4。未積層有保護膜形成薄膜 1 之部份的黏著劑層 42 能夠貼附於環狀框架等治具上。

【0126】本實施形態之保護膜形成用複合片 3A 的各構件的材料及厚度等與上述保護膜形成用複合片 3 的各構件的材料及

厚度相同。但是，當黏著劑層 42 由能量射線硬化性黏著劑構成時，黏著劑層 42 中與保護膜形成薄膜 1 接觸之部份使能量射線硬化性黏著劑硬化，且除此以外的部份不會使能量射線硬化性黏著劑硬化為較佳。藉此，能夠提高使保護膜形成薄膜 1 硬化之保護膜的平滑性（光澤度），並且能夠將相對於環狀框架等治具之接著力維持得較高。

【0127】另外，保護膜形成用複合片 3A 的黏著片 4 的黏著劑層 42 中與基材 41 相反一側的周緣部可以另行設置與上述保護膜形成用複合片 3 的治具用黏著劑層 5 相同的治具用黏著劑層。

【0128】以上說明之實施形態係為了便於理解本發明而記載者，並非為了限定本發明而記載者。因此，上述實施形態所公開之各要素係還包含屬於本發明的技術範圍之所有設計變更和均等物之趣旨。

【0129】例如，亦可以在保護膜形成用複合片 3、3A 的保護膜形成薄膜 1 中與黏著片 4 相反一側積層剝離片。

〔實施例〕

【0130】以下，藉由實施例等對本發明進行更具體說明，但本發明的範圍並非限定於該等實施例等者。

【0131】〔實施例 1〕

以表 1 所示之配合比（固體含量換算）混合以下各成份，並利用甲乙酮進行稀釋，使得固體含量濃度成為 61 質量%，從而製備出保護膜形成薄膜用的塗佈劑。

（A-1）結合劑聚合物：將丙烯酸正丁酯 10 質量份、丙烯

酸甲酯 70 質量份、甲基丙烯酸縮水甘油酯 5 質量份及 2-羥乙基丙烯酸酯 15 質量份共聚合而成之（甲基）丙烯酸酯共聚物（重量平均分子量：80 万，玻璃化轉變溫度：-1℃）

（A-2）結合劑聚合物：將丙烯酸甲酯 85 質量份及 2-羥乙基丙烯酸酯 15 質量份共聚合而成之（甲基）丙烯酸酯共聚物（重量平均分子量：40 万，玻璃化轉變溫度：4℃）

（B-1）雙酚 A 型環氧樹脂（Mitsubishi Chemical Corporation 製，jER828，環氧基當量 184~194g/eq）

（B-2）雙酚 A 型環氧樹脂（Mitsubishi Chemical Corporation 製，jER1055，環氧基當量 800~900g/eq）

（B-3）二環戊二烯型環氧樹脂（DIC Corporation 製，EPICLON HP-7200HH，環氧基當量 255~260g/eq）

（C-1）熱活性潛在性環氧樹脂硬化劑：雙氰胺（ADEKA Corporation 製，ADEKA HARDENER EH-3636AS，活性氫量 21g/eq）

（C-2）熱活性潛在性環氧樹脂硬化劑：雙氰胺（Mitsubishi Chemical Corporation 製，DICY7，活性氫量 21g/eq）

（D）硬化促進劑：2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑（Shikoku Chemicals Corporation 製，CUREZOL 2PHZ-PW）

（E-1）二氧化矽填充劑（Admatechs Company Limited 製，SC2050MA，平均粒徑 0.5 μ m）

（E-2）二氧化矽填充劑（Admatechs Company Limited 製，SC1050-MLQ，平均粒徑 0.3 μ m）

（F）矽烷偶聯劑（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 製，

KBM403)

(G) 著色劑：碳黑 (Mitsubishi Chemical Corporation 製，#MA650，平均粒徑 28nm)

(H) 有機系著色劑：將酞菁系藍色顏料 (將 Pigment Blue 15:3 用 3 倍質量的苯乙烯-丙烯酸樹脂固著者) 和異吡啶酮系黃色顏料 (將 Pigment Yellow 139 用 3 倍質量的苯乙烯-丙烯酸樹脂固著者) 及二酮基吡咯並吡咯系紅色顏料 (將 Pigment Red264 用 3 倍質量的苯乙烯-丙烯酸樹脂固著者)，以 38:18:44 (藍:黃:紅，質量比) 混合之顏料

【0132】準備在聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜的一面形成矽酮系剝離劑層而成之第 1 剝離片 (LINTEC Corporation 製：SP-PET3811，厚度 38 μ m) 和在 PET 薄膜的一面形成矽酮系剝離劑層而成之第 2 剝離片 (LINTEC Corporation 製：SP-PET381031，厚度 38 μ m)。

【0133】藉由刮刀式塗佈機，在第 1 剝離片的剝離面上塗佈上述保護膜形成薄膜用的塗佈劑之後，藉由烘箱在 120 $^{\circ}$ C 下乾燥 2 分鐘，從而形成厚度 23 μ m 的保護膜形成薄膜。接著，在保護膜形成薄膜上疊置第 2 剝離片的剝離面並將兩者貼合，從而得到由第 1 剝離片 (第 1 圖中之剝離片 21)、保護膜形成薄膜 (第 1 圖中之保護膜形成薄膜 1) (厚度：23 μ m) 及第 2 剝離片構成之保護膜形成用薄片。

【0134】〔實施例 2〕

如表 1 所示那樣變更構成保護膜形成薄膜之各成份的種類及配合量，並且將保護膜形成薄膜的厚度設為 10 μ m，除此以

外，與實施例 1 同樣地進行操作來製造保護膜形成用薄片。

【0135】〔比較例 1~3〕

如表 1 所示那樣變更構成保護膜形成薄膜之各成份的種類及配合量，除此以外，與實施例 1 同樣地進行操作來製造保護膜形成用薄片。

【0136】〔試驗例 1〕〈光線透射率的測定〉

從實施例及比較例中得到之保護膜形成用薄片剝離第 2 剝離片，並在烘箱內，在大氣氣氛下以 130℃ 加熱 2 小時而使保護膜形成薄膜熱硬化，從而作成保護膜。其後，剝離第 1 剝離片。

【0137】使用分光光度計（SHIMADZU Corporation 製，UV-VIS-NIR SPECTROPHOTOMETER UV-3600），測定上述保護膜的光線透射率，抽取波長 550nm 及波長 1064nm（紅外線）的光線透射率（%）。測定中，未使用內置之積分球而使用附屬的大型試料室 MPC-3100 進行測定。將結果示於表 1。關於實施例 1 以及比較例 2 及 3，將保護膜的光線透射率的光譜示於第 5 圖。

【0138】〔試驗例 2〕〈磨削痕隱蔽性評價〉

從實施例及比較例中得到之保護膜形成用薄片剝離第 2 剝離片，使保護膜形成薄膜露出。使用膠帶貼片機（LINTEC Corporation 製 Adwill RAD-3600 F/12），在 #2000 研磨之矽晶圓（直徑 200mm，厚度 350μm）的研磨面，一邊將上述保護膜形成薄膜加熱至 70℃ 一邊進行貼附，接著，剝離第 1 剝離片。其後，在 130℃ 下加熱 2 小時而使保護膜形成薄膜硬化來作成

保護膜，從而得到帶保護膜矽晶圓。

【0139】肉眼觀察 10 片所得到之帶保護膜矽晶圓，確認能否通過保護膜觀察到矽晶圓的研磨面的磨削痕。將在所有帶保護膜矽晶圓中觀察不到磨削痕者評價為磨削痕隱蔽性良好（A），將只要在 1 片上觀察到磨削痕者評價為磨削痕隱蔽性不良（B）。將結果示於表 1。

【0140】〔試驗例 3〕〈分割加工性評價〉

使用 Laser Saw（DISCO Corporation 製，DFL7360），對試驗例 2 中得到之帶保護膜矽晶圓進行包含以下製程之分割加工。

（製程 1）在帶保護膜矽晶圓上貼附切割膠帶（LINTEC Corporation 製，D-821HS），並且將切割膠帶的端部貼附於環狀框架。

（製程 2）將貼附有切割膠帶之帶保護膜矽晶圓及環狀框架設置於 Laser Saw 的既定位置，以便能夠從保護膜及切割膠帶側照射雷射光。

（製程 3）在檢測被保護膜覆蓋之矽晶圓的表面的位置之後，設定加工用雷射器的雷射光的焦點位置，從保護膜側向帶保護膜矽晶圓照射來自加工用雷射器之波長 1064nm 的雷射光，從而在矽晶圓內形成改質層。

（製程 4）將帶保護膜矽晶圓、切割片及環狀框架設置於 Die Separator（DISCO Corporation 製，DDS2300）並進行擴展。

關於製程 4，根據能（A）否（B）沿著分割預定線分割所有晶片來對分割加工性（對藉由雷射器在工件上預先設置改質

層並藉由施加力來進行分割之方法之適應性) 進行評價。將結果示於表 1。

【0141】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A-1[質量份]	150	0	150	150	150
A-2[質量份]	0	150	0	0	0
B-1[質量份]	60	60	60	60	60
B-2[質量份]	10	10	10	10	10
B-3[質量份]	30	30	30	30	30
C-1[質量份]	2	0	2	2	2
C-2[質量份]	0	2.4	0	0	0
D[質量份]	2	2.4	2	2	2
E-1[質量份]	320	0	320	320	320
E-2[質量份]	0	320	0	0	0
F[質量份]	2	2	2	2	2
G[質量份]	0	0	1.2	0.6	0
H[質量份]	11.8	64.1	0	0	0
合計[質量份]	587.8	640.9	577.2	576.6	576.0
填充劑含量[質量%]	54.4	48.8	55.4	55.5	55.6
碳黑含量[質量%]	0	0	0.2	0.1	0
顏料含量[質量%]	2.0	10.0	0	0	0
可見光波長 (550nm) 光線透射率[%]	9	9	8	15	24
雷射光波長 (1064nm) 光線透射率[%]	68	65	38	53	70
磨削痕隱蔽性	A	A	A	A	B
分割加工性	A	A	B	B	A

【0142】 由表 1 可知，波長 550nm 的光線透射率為 20%以下且波長 1064nm 的光線透射率為 55%以上之實施例的保護膜形成薄膜，係磨削痕隱蔽性及分割加工性這兩者皆優異者。

【產業上的可利用性】

【0143】 本發明之保護膜形成薄膜及保護膜形成用 (複合) 薄片適合用於由半導體晶圓製造具有保護膜之晶片。並且，本

- 發明之製造方法適於不具有切削工件的同時切出之製程而平整（clean）地製造片狀體。

【符號說明】

【0144】

- 1：保護膜形成薄膜
- 2：保護膜形成用薄片
- 21：剝離片
- 3、3A：保護膜形成用複合片
- 4：黏著片
- 41：基材
- 42：黏著劑層
- 5：治具用黏著劑層
- 6：半導體晶圓
- 7：環狀框架

I666236

發明摘要

※ 申請案號：104102050

※ 申請日：104年1月22日

※IPC 分類：

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 7/06 (2006.01)

C09J 7/20 (2018.01)

B23K 26/18 (2006.01)

H01L 21/301 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

H01L 21/683 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

保護膜形成薄膜、保護膜形成用薄片、保護膜形成用複合片及加工物的製造方法

【中文】

本發明提供一種保護膜形成薄膜、保護膜形成用薄片、保護膜形成用複合片及加工物的製造方法。本發明的保護膜形成用薄片（2），其包括：保護膜形成薄膜（1），其波長 1064nm 的光線透射率為 55%以上，且波長 550nm 的光線透射率為 20% 以下；及剝離片（21），其積層於該保護膜形成薄膜（1）的一面或兩面。依該種保護膜形成用薄片（2），針對半導體晶圓等工件，能夠藉由雷射器來預先設置改質層並藉由施加力來進行分割，且能夠形成無法肉眼觀察到存在於工件或加工物之磨削痕之保護膜。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（4）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：保護膜形成薄膜

3：保護膜形成用複合片

4：黏著片

41：基材

42：黏著劑層

5：治具用黏著劑層

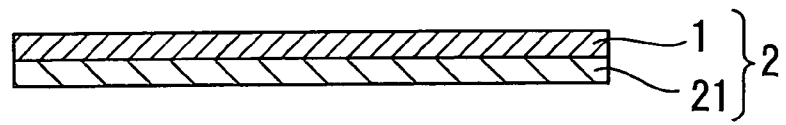
6：半導體晶圓

7：環狀框架

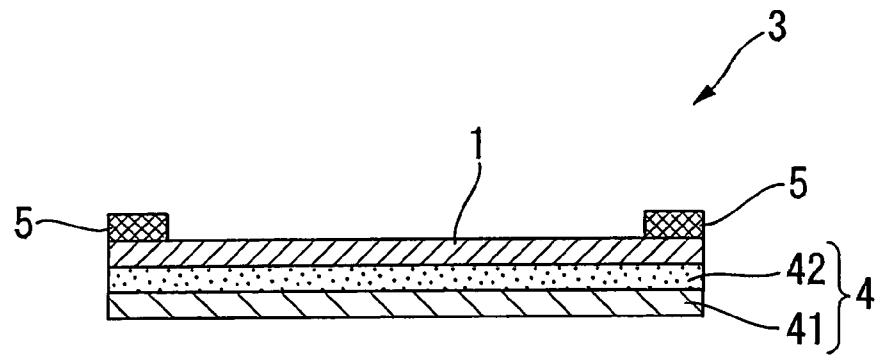
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

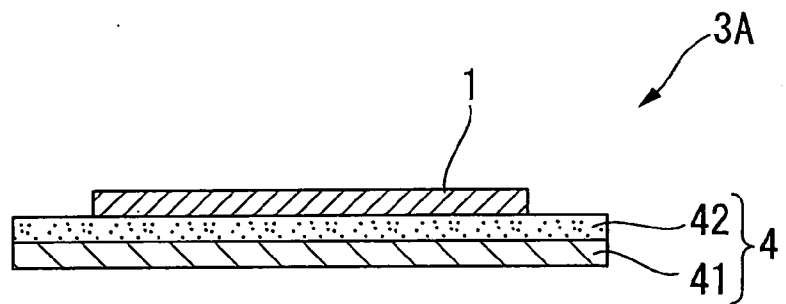
圖式



第 1 圖

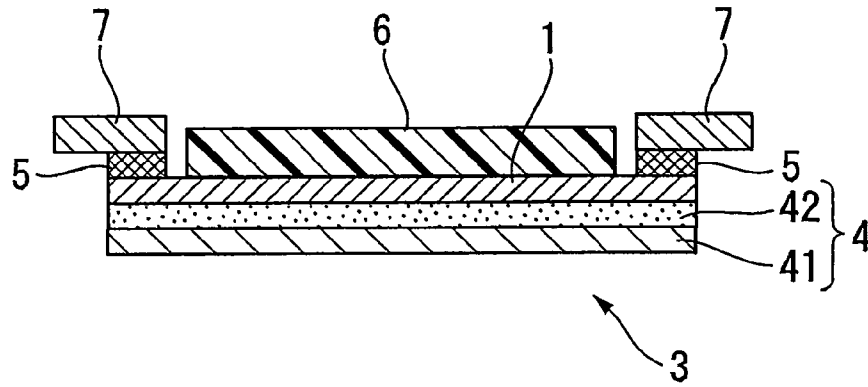


第 2 圖

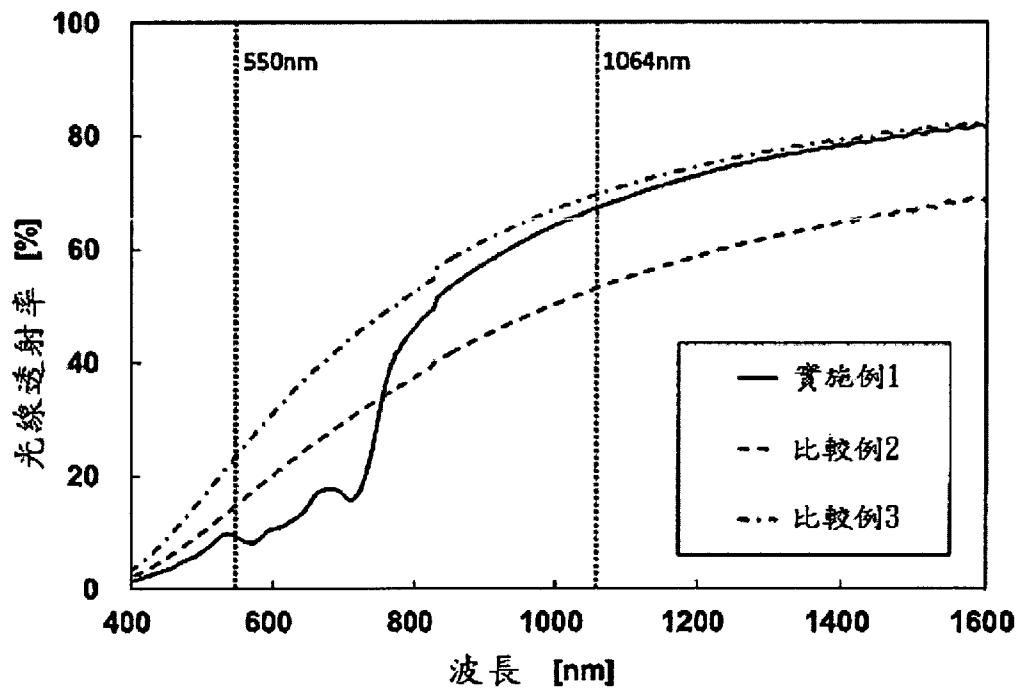


第 3 圖





第4圖



第5圖

申請專利範圍

1. 一種保護膜形成薄膜，其特徵為：
波長 1064nm 的光線透射率為 55%以上，
波長 550nm 的光線透射率為 20%以下，
含有有機系著色劑及填充劑，
前述有機系著色劑的配合量為 0.05～25 質量%，
前述填充劑的配合量為 10～80 質量%。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成薄膜，其中，前述有機系著色劑包含顏料。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成薄膜，其中，前述保護膜形成薄膜為由未硬化的硬化性接著劑構成之單層。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之保護膜形成薄膜，其中，前述硬化性接著劑含有平均粒徑為 0.01～3 μm 的填充劑。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成薄膜，其中，前述保護膜形成薄膜的厚度為 3～15 μm 。
6. 一種保護膜形成用薄片，其特徵為包括：
申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之保護膜形成薄膜；及
剝離片，其積層於前述保護膜形成薄膜的一面或兩面。
7. 一種保護膜形成用複合片，其特徵為包括：
黏著片，其為在基材的一面側積層黏著劑層而成；及
申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之保護膜形成薄膜，其積層於前述黏著片的前述黏著劑層側。

8. 一種加工物的製造方法，其特徵為：
使用申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之保護膜形成薄膜、申請專利範圍第 6 項所述之保護膜形成用薄片或申請專利範圍第 7 項所述之保護膜形成用複合片而在工件上形成保護膜，藉此製造帶保護膜工件，
以聚焦在設定於前述工件內之焦點之方式照射紅外線區域的雷射光來在前述工件內部形成改質層，
對形成有前述改質層之工件賦予力來分割形成有前述改質層之工件，從而得到複數個片狀體作為加工物。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之製造方法，其中，前述工件為半導體晶圓，前述加工物為半導體晶片。