(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
2022年3月31日(31.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/065360 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 4/02 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
H01L 21/60 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/034787

(22) 国際出願日： 2021年9月22日(22.09.2021)

(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 2020-162084 2020年9月28日(28.09.2020) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

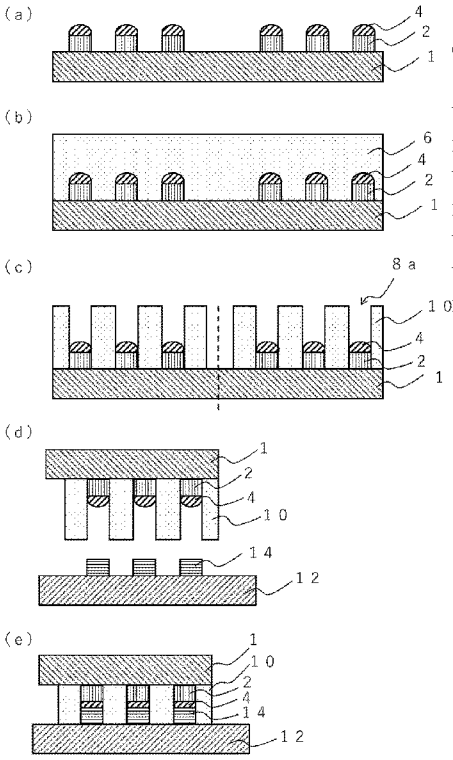
(72) 発明者: 山下 広祐 (**YAMASHITA Kosuke**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 齋江 俊之(**SAIE Toshiyuki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 高桑 英希(**TAKAKUWA Hideki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田 和人(**SHIMADA Kazuto**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKs & Co.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 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,

(54) **Title:** PATTERNED ADHESIVE LAYER, MANUFACTURING METHOD THEREOF, CURABLE COMPOSITION, LAMINATE, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND SEMICONDUCTOR ELEMENT MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称： パターン化粘着層及びその製造方法、硬化性組成物、積層体及びその製造方法、並びに、半導体素子の製造方法



(57) **Abstract:** In this patterned adhesive layer, a composition that contains the cured product of a curable composition and that contains, in the same ratio as said curable composition, a component of said curable composition other than the solvent, has fluidity at 25°C and 1 atm, and the surface of said cured product is adhesive at 25 ° C. Also provided the curable composition which is used in the formation of the aforementioned patterned adhesive layer; a manufacturing method of the patterned adhesive layer; a manufacturing method of a laminate that includes the aforementioned patterned adhesive layer; and a semiconductor element manufacturing method that involves the aforementioned laminate manufacturing method.

(57) 要約：硬化性組成物の硬化物を含み、上記硬化性組成物のうち溶剤以外の成分を上記硬化性組成物と同比率で含む組成物は２５℃、１気圧において流動性を有し、上記硬化物の表面が２５℃で粘着性を有する、パターン化粘着層、上記パターン化粘着層の形成に用いられる硬化性組成物、上記パターン化粘着層の製造方法、上記パターン化粘着層を含む積層体の製造方法、及び、上記積層体の製造方法を含む半導体素子の製造方法。

WO 2022/065360 A1

［続葉有］

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

パターン化粘着層及びその製造方法、硬化性組成物、積層体及びその製造方法、並びに、半導体素子の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、パターン化粘着層及びその製造方法、硬化性組成物、積層体及びその製造方法、並びに、半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　半導体素子の製造工程（半導体プロセス）等において、例えば、配線を有する支持体上に樹脂層等の粘着層を設けた後に、上記支持体を分割するなどの加工を行い、上記加工後の支持体と、配線を有する被接合部材とを粘着層を介して接合することが検討されている。

[0003]　例えば特許文献１には、基材上に光重合性組成物を塗布し、表面粘着力を有する感光性薄膜層を形成する第１工程、該感光性薄膜層表面上に遮光性固形マスクを転写・固着する第２工程、固着固形マスク側から活性光線を照射することによってマスク開口部の感光性薄膜層を架橋硬化する第３工程及び固形マスクを剥離除去した後、未露光感光性薄膜層を現像除去して基材上に高精細パターン画像を形成する第４工程からなる高精細パターン画像を形成する方法に用いる光重合性組成物から成る感光性粘着レジスト組成物であって、特定の光重合性化合物を含む感光性粘着レジスト組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平６－２６６１０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記支持体を分割する等の加工において、支持体上に粘着層の微細なパターンを形成したいという要求がある。

また、支持体と被接合部材との接合性の観点から、タック性に優れた粘着層が要求されている。

[0006] 本発明の目的は、微細なパターンが形成されることができるパターン化粘着層であって、支持体の接合性に優れたパターン化粘着層、上記パターン化粘着層の形成に用いられる硬化性組成物、上記パターン化粘着層の製造方法、上記パターン化粘着層を含む積層体の製造方法、及び、上記積層体の製造方法を含む半導体素子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の代表的な実施態様の例を以下に示す。

＜１＞ 硬化性組成物の硬化物を含み、

上記硬化性組成物のうち溶剤以外の成分を上記硬化性組成物と同比率で含む組成物は２５℃、１気圧において流動性を有し、

上記硬化物の表面が２５℃で粘着性を有する、パターン化粘着層。

＜２＞ 上記硬化性組成物として、塗布膜厚１０μｍ、高圧水銀灯で全面露光１０００ｍＪ／ｃｍ^2、２５℃の０．３質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に１分浸漬の条件により、上記硬化性組成物の硬化物サンプルを形成し、硬化物サンプルの表面にポリエチレンテレフタレートフィルムを張り付けた場合の９０度剥離試験の結果が０．０５Ｎ／２０ｍｍ以上である硬化性組成物を用いる、＜１＞に記載のパターン化粘着層。

＜３＞ 平均厚さが２μｍ以上である、＜１＞または＜２＞に記載のパターン化粘着層。

＜４＞ パターンの最小寸法、又は、パターンの間隙の最小寸法が２００μｍ以下のパターンを含む、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のパターン化粘着層。

＜５＞ ＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のパターン化粘着層の形成に用いられる、硬化性組成物。

＜６＞　溶剤以外の成分の全質量に対する、分子量１０００以上の有機成分の含有量が２０質量％以下である、＜５＞に記載の硬化性組成物。

＜７＞　多官能重合性化合物を複数種含む、＜５＞または＜６＞に記載の硬化性組成物。

＜８＞　単官能重合性化合物を含む、＜５＞～＜７＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物。

＜９＞　無機フィラーを含む、＜５＞～＜８＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物。

＜１０＞　硬化性組成物の全質量に対する溶剤の含有量が１０質量％以下である、＜５＞～＜９＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物。

＜１１＞　＜５＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物を支持体上に適用して硬化性膜を形成する適用工程、

上記硬化性膜を選択的に硬化する硬化工程、及び

少なくとも一部が硬化した上記硬化性膜を現像してパターン化粘着層を得る現像工程を含み、

上記現像はパターン化粘着層の表面の粘着性が残る条件で行なわれる、

パターン化粘着層の製造方法。

＜１２＞　上記現像に用いられる現像液がアルカリ成分を含む、＜１１＞に記載のパターン化粘着層の製造方法。

＜１３＞　上記適用工程における適用方法がスピンコート法を含む、＜１１＞または＜１２＞に記載のパターン化粘着層の製造方法。

＜１４＞　支持体、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のパターン化粘着層及び被接合部材をこの順に有する、積層体。

＜１５＞　上記支持体がシート状又はフィルム状である、＜１４＞に記載の積層体。

＜１６＞　上記支持体が半導体作製用基材である、＜１４＞又は＜１５＞に記載の積層体。

＜１７＞　上記支持体が電極を有する支持体である、＜１４＞～＜１６＞の

いずれか１つに記載の積層体。

＜１８＞　支持体、被接合部材及びパターン化粘着層を含む積層体の製造方法であって、

＜５＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物を上記支持体及び上記被接合部材のいずれか一方に適用して硬化性膜を形成する適用工程、

上記硬化性膜を選択的に硬化する硬化工程、

少なくとも一部が硬化した上記硬化性膜を現像してパターン化粘着層を得る現像工程、及び、

上記パターン化粘着層に上記支持体及び上記被接合部材のうち、適用工程により硬化性組成物が適用されなかった部材を接合する接合工程を含み、

上記現像はパターン化粘着層の表面の粘着性が残る条件で行なわれる、

積層体の製造方法。

＜１９＞　上記接合が１００～２００℃で行なわれる、＜１８＞に記載の積層体の製造方法。

＜２０＞　上記支持体を加工する加工工程を含む、＜１８＞または＜１９＞に記載の積層体の製造方法。

＜２１＞　上記加工工程が上記支持体を分割する工程である、＜１７＞に記載の積層体の製造方法。

＜２２＞　＜１８＞～＜２１＞のいずれか１つに記載の積層体の製造方法を含む、半導体素子の製造方法。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、微細なパターンが形成されることができるパターン化粘着層であって、支持体の接合性に優れたパターン化粘着層、上記パターン化粘着層の形成に用いられる硬化性組成物、上記パターン化粘着層の製造方法、上記パターン化粘着層を含む積層体の製造方法、及び、上記積層体の製造方法を含む半導体素子の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、本発明の積層体の製造方法の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の主要な実施形態について説明する。しかしながら、本発明は、明示した実施形態に限られるものではない。

本明細書において「～」という記号を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、その工程の所期の作用が達成できる限りにおいて、他の工程と明確に区別できない工程も含む意味である。

本明細書において基（原子団）に関し、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に、置換基を有する基（原子団）をも包含する意味である。例えば、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）、及び、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）の両方を包含する意味である。

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた描画のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む意味である。描画に用いられるエネルギー線としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）及びＸ線などの活性光線、ならびに、電子線及びイオン線などの粒子線が挙げられる。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方、または、いずれかを意味し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」の両方、または、いずれかを意味し、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の両方、または、いずれかを意味する。

本明細書において、組成物中の固形分は、溶剤を除く他の成分を意味し、組成物中の固形分の含有量（濃度）は、特に述べない限り、その組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量百分率によって表される。

本明細書において、特に述べない限り、温度は２３℃、気圧は１０１３２

５Ｐａ（１気圧）である。

本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ測定）に従い、ポリスチレン換算値として示される。この重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムＨＺ－Ｌ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ３０００及びＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ２０００（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。また、特に述べない限り、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、特に述べない限り、ＧＰＣ測定における検出には、ＵＶ線（紫外線）の波長２５４ｎｍ検出器を使用したものとする。

本明細書において、積層体を構成する各層の位置関係について、「上」または「下」と記載したときには、注目している複数の層のうち基準となる層の上側または下側に他の層があればよい。すなわち、基準となる層と上記他の層の間に、さらに第３の層や要素が介在していてもよく、基準となる層と上記他の層は接している必要はない。また、特に断らない限り、基材に対し層が積み重なっていく方向を「上」と称し、または、感光層がある場合には、基材から感光層へ向かう方向を「上」と称し、その反対方向を「下」と称する。なお、このような上下方向の設定は、本明細書中における便宜のためであり、実際の態様においては、本明細書における「上」方向は、鉛直上向きと異なることもありうる。

[0011]（パターン化粘着層）

本発明のパターン化粘着層は、硬化性組成物の硬化物を含み、上記硬化性組成物のうち溶剤以外の成分を上記硬化性組成物と同比率で含む組成物は２５℃、１気圧において流動性を有し、上記硬化物の表面が２５℃で粘着性を有する。

[0012]　粘着層を硬化性組成物の硬化物を含む態様とすることにより、パターン状

の粘着層とすることができる。

ここで、粘着層をパターン状の粘着層（パターン化粘着層）とすることにより、様々な利点がある。

例えば、ダイシング等の支持体を分割する加工等において、支持体を分割する際に、粘着層が支持体表面に一様に存在する場合、分割に用いられるブレード等の装置に粘着層の成分が付着し、支持体の加工を連続して行うことが困難となる場合があった。これを避けるため、ブレードが侵入する部分（例えば、支持体の加工がダイシングであればダイシングライン）には粘着層を形成しない態様とすることが考えられる。

また、支持体の粘着層と接する側の表面には電極（例えば、突起電極）等が形成されている場合がある。このような支持体と、電極（突起電極等）を有する被接合部材とを接合して、支持体における電極と、被接合部材における電極とを直接又は間接的に接触させて、電気的な接合を形成することが行われる。しかし、このような電極の上に粘着層を形成すると、支持体における電極と被接合部材における電極との間に粘着層が挟まり、電気的な接合が阻害される（接合不良が発生する）場合があった。このような接合不良の発生を防ぐ等の目的により、配線部分には粘着層を形成しない態様とすることが考えられる。

また、上記粘着層を支持体上（例えば、支持体と被接合部材の間）に残存させて、粘着層を例えば屈折率調整層等の機能性層として使用することも考えられる。このような機能性層の形成においては、粘着層を機能性層が必要な部分にのみ形成し、他の部分には形成しない態様とすることが考えられる。

ここで、粘着層の形成に用いられる組成物をディスペンサー等により部分的に適用するという方法も考えられるが、生産性が低く、また、微細なパターンの形成には限界があった。

本発明のパターン化粘着層は硬化性組成物の硬化物を含む。このような態様とすることにより、微細なパターンが形成できると考えられる。

また、本発明のパターン化粘着層は、硬化性組成物の硬化物を含み、上記硬化性組成物は、上記硬化性組成物のうち溶剤以外の成分を上記硬化性組成物と同比率で含む組成物は２５℃、１気圧において流動性を有し、上記硬化物の表面が２５℃で粘着性を有する。このような態様により、支持体と被接合部材との間の接合性が確保され、支持体の接合性に優れると考えられる。

[0013] ここで、特許文献１には、硬化性組成物の硬化物を含み、上記硬化性組成物のうち溶剤以外の成分を上記硬化性組成物と同比率で含む組成物は２５℃、１気圧において流動性を有し、上記硬化物の表面が２５℃で粘着性を有する、パターン化粘着層については、記載されていない。

以下、パターン化粘着層の詳細について説明する。

[0014] ＜パターン化粘着層の特性＞

本発明のパターン化粘着層は硬化性組成物の硬化物を含む。

また、本発明のパターン化粘着層は、硬化性組成物の硬化物からなるパターン化粘着層であることが好ましい。

[0015] 硬化性組成物は、溶剤以外の成分を硬化性組成物と同比率で含む組成物が２５℃、１気圧において流動性を有する組成物であることが好ましい。

溶剤以外の成分を硬化性組成物と同比率で含む組成物とは、硬化性組成物に含まれる成分のうち、溶剤のみを除いて調製した組成物をいう。

硬化性組成物に含まれる各成分の詳細については後述する。

組成物が「流動性」を有するとは、保形性（shape－retaining property）を有しないことを意味する。

[0016] 上記硬化物の表面は２５℃で粘着性を有する。

また、接合性の観点からは、上記硬化性組成物として、塗布膜厚１０μｍ、高圧水銀灯で全面露光１０００ｍＪ／ｃｍ^2、２５℃の０．３質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に１分浸漬の条件により、上記硬化性組成物の硬化物サンプルを形成し、硬化物サンプルの表面にポリエチレンテレフタレートフィルムを張り付けた場合の９０度剥離試験の結果が０．０５Ｎ／２０ｍｍ以上である硬化性組成物を用いることも好ましい。

上記９０度剥離試験は、ＪＩＳ　Ｚ　０２３７：２００９に従い行うことができる。

上記９０度剥離試験の結果は、０．０５Ｎ／２０ｍｍ以上であることが好ましく、０．１Ｎ／２０ｍｍ以上であることがより好ましく、０．５Ｎ／２０ｍｍ以上であることがより好ましい。上記９０度剥離試験の結果の上限は特に限定されないが、１Ｎ／２０ｍｍ以下であることが好ましい。

[0017] パターン化粘着層の平均厚さは、用途に応じて適宜設定すればよいが、２μｍ以上であることが好ましく、５μｍ以上であることがより好ましく、１０μｍ以上であることがより好ましい。上記平均厚さの上限は、特に限定されないが、例えば、１００μｍ以下とすることができる。

上記平均厚さは、例えば、エリプソメーターを用いて１０点の厚さを算出した場合の算術平均値として求めることができる。

[0018] パターン化粘着層は、パターンの最小寸法、又は、パターンの間隙の最小寸法が２００μ以下であるパターンを含むことが好ましく、１５０μｍ以下であるパターンを含むことがより好ましく、１００μｍ以下であるパターンを含むことが更に好ましい。

パターンの最小寸法とは、パターン化粘着層が存在する部分の寸法の最小値をいい、例えば、ラインアンドスペースパターンのライン部の幅の最小値、ピラーパターンにおける上面の最小径（上面が円形でない場合は、円相当径）等を意味する。

パターンの間隙の最小寸法とは、パターン化粘着層が存在しない部分の寸法の最小値を言い、ラインアンドスペースパターンのスペース部の幅の最小値、ホールパターンの底面の最小径（底面が円形でない場合は、円相当径）等を意味する。

[0019] （硬化性組成物）

本発明の硬化性組成物は、本発明のパターン化粘着層の形成に用いられる組成物である。

本発明の硬化性組成物の硬化物が、本発明のパターン化粘着層であること

が好ましい。

本発明の硬化性組成物は、感光性を有する組成物であることが好ましく、露光により現像液への溶解度が変化する組成物であることがより好ましく、露光により現像液への溶解度が減少する組成物であることがより好ましい。

本発明の硬化性組成物に含まれる各成分の詳細について説明する。

[0020] ＜重合性化合物＞

本発明の硬化性組成物は、重合性化合物を含むことが好ましい。

例えば、本発明の硬化性組成物が重合性化合物を含み、硬化物においても反応可能な重合性基が残存していることにより、粘着層の粘着性を向上することができる。

重合性化合物としては、多官能重合性化合物を含むことが好ましく、多官能重合性化合物を複数種含むことが好ましい。

また、単官能重合性化合物を含むことが好ましく、単官能重合性化合物及び多官能重合性化合物を含むことがより好ましく、少なくとも１種の単官能重合性化合物と、少なくとも２種の多官能重合性化合物を含むことが更に好ましい。

また、重合性化合物は、重合性基を有する高分子化合物であってもよいが、パターンを微細化する観点からは、分子量１０００未満であることが好ましく、１００以上１０００未満であることがより好ましく、２００以上８００未満であることがより好ましい。

[0021] 〔ラジカル重合性化合物〕

また、重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物が好ましい。

ラジカル重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。

エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、イソアリル基、芳香環に直接ビニル基が結合した基（例えば、ビニルフェニル基）、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリロキシ基等が挙げられ、反応性の観点からは（メタ）アクリロキシ基が好ましい。

[0022] ラジカル重合性化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステル、ビニル基含有化合物（例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレンなど）、（メタ）アクリル酸、マレイミド、マレイン酸無水物、（メタ）アクリルアミド（アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミドなど）などが挙げられる。なかでも、（メタ）アクリル酸エステル、ビニル基含有化合物、（メタ）アクリルアミド、がより好ましく、相溶性、反応性等の観点から、（メタ）アクリル酸エステルが特に好ましい。

[0023] 単官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシノニル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジシクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－ジシクロヘキシルオキシエチル（メタ）アクリレート、モルホリノ（メタ）アクリルアミド、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

多官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジ

（メタ）アクリレート、ネオペンチルグルコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、２－モルホリノエチル（メタ）アクリレート、９－アントリル（メタ）アクリレート、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、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、トランス－１，４－シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、多官能ラジカル重合性化合物としては、脂肪族化合物が好ましい。

また、特公昭４８－４１７０８号、特開昭５１－３７１９３号、特公平２－３２２９３号、及び特公平２－１６７６５号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、または、特公昭５８－４９８６０号、特公昭５６－１７６５４号、特公昭６２－３９４１７号、及び特公昭６２－３９４１８号の各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭６３－２７７６５３号、特開昭６３－２６０９０９号、及び特開平１－１０５２３８号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造またはスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることもできる。市販品としては、ウレタンオリゴマーＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（商品名、日本製紙ケミカル（株）製）、ＵＡ－７２００（新中村化学工業（株）製）、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（商品名、日本化薬（株）製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（商品名、共栄社化学（株）製）などが挙げられる。

また、酸性基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボン酸基含有３官能アクリレートであるＴＯ－７５６、及びカルボン酸基含有５官能アクリレートであるＴ

Ｏ－１３８２などが挙げられる。

[0024]〔他の重合性化合物〕

他の重合性化合物としては、重合性基として、エポキシ基、オキセタニル基、メチロール基、アルコキシメチル基、アルコキシシリル基、オキサゾリル基、（ブロック）イソシアネート基等を有する化合物が挙げられる。

[0025]〔含有量〕

本発明の硬化性組成物における重合性化合物の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、１０～９０質量％であることが好ましく、１５～８５質量％であることがより好ましく、３０～８２質量％であることが更に好ましい。

本発明の硬化性組成物は、重合性化合物を１種のみ含んでもよいし、２種以上含んでもよい。２種以上含む場合、それらの合計量が上述の範囲内となることが好ましい。

[0026]＜無機フィラー＞

本発明の硬化性組成物は、パターン化粘着層の強度、粘着層を屈折率調整層等の機能性層として用いる場合の機能の付加等を目的として、無機フィラーを含むことが好ましい。

無機フィラーとしては、タルク、石綿、シリカ、スメクタイト、ベントナイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、モンモリロナイト、珪藻土、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスビーズ、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、セリサイト活性白土、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、中空シリカ、炭化ケイ素、ダイヤモンド、プラズマ溶射で表面改質（ZrO_2、$AI2O_3$、他酸化物）した炭化ケイ素、ジルコニア等が挙げられ、アルミナ、シリカ又は酸化チタンが好ましい。

[0027] 無機フィラーの体積平均粒径は、特に限定されないが、微細パターンを形成する等の観点からは、１００μｍ以下が好ましく、５０μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以下が更に好ましい。上記体積平均粒径の下限は、特に限

定されないが、０．０５μｍ以上であることが好ましい。

上記体積平均粒径は、特に限定されないが、例えば、公知のナノトラック粒度分析計等を用いて、動的光散乱により測定することができる。

[0028] 無機フィラーの形状は、特に限定されないが、略球状であることが好ましい。また、無機フィラーは、中空状であっても中実状であってもよい。

[0029] 本発明の硬化性組成物における無機フィラーの含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、５～９０質量％であることが好ましく、１０～８０質量％であることがより好ましく、１５～５０質量％であることが更に好ましい。

本発明の硬化性組成物は、無機フィラーを１種のみ含んでもよいし、２種以上含んでもよい。２種以上含む場合、それらの合計量が上述の範囲内となることが好ましい。

[0030] ＜光重合開始剤＞

本発明の硬化性組成物は、光重合開始剤を含むことが好ましい。

光重合開始剤は、上述の重合性化合物の種類に応じて選択すればよいが、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

光ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光ラジカル重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する光ラジカル重合開始剤が好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

[0031] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノンなどのα－アミノケトン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどのα－ヒドロキシケトン化合物、アゾ系化合物、アジド化合物、

メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６５～０１８２、国際公開第２０１５／１９９２１９号の段落０１３８～０１５１の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、特開２０１４－１３０１７３号公報の段落００６５～０１１１、特許第６３０１４８９号公報に記載された化合物、ＭＡＴＥＲＩＡＬ　ＳＴＡＧＥ　３７～６０ｐ，ｖｏｌ．１９，Ｎｏ．３，２０１９に記載されたパーオキサイド系光重合開始剤、国際公開第２０１８／２２１１７７号に記載の光重合開始剤、国際公開第２０１８／１１０１７９号に記載の光重合開始剤、特開２０１９－０４３８６４号公報に記載の光重合開始剤、特開２０１９－０４４０３０号公報に記載の光重合開始剤、特開２０１９－１６７３１３号公報に記載の過酸化物系開始剤が挙げられ、これらの内容も本明細書に組み込まれる。

[0032]　ケトン化合物としては、例えば、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落００８７に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュアーＤＥＴＸ－Ｓ（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0033]　本発明の一実施態様において、光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物を好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤を用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0034]　α－ヒドロキシケトン系開始剤としては、Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、Ｏｍｎｉｒａｄ　１１７３、Ｏｍｎｉｒａｄ　２９５９、Ｏｍｎｉｒａｄ　１２７（以上、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１８４（ＩＲＧＡＣＵＲＥは登録商標）、ＤＡＲＯＣＵＲ　１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１

２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0035] α－アミノケトン系開始剤としては、Ｏｍｎｉｒａｄ　９０７、Ｏｍｎｉｒａｄ　３６９、Ｏｍｎｉｒａｄ　３６９Ｅ、Ｏｍｎｉｒａｄ　３７９ＥＧ（以上、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３６９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0036] アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５ｎｍ又は４０５ｎｍ等の波長光源に極大吸収波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９号公報に記載の化合物も用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0037] アシルホスフィンオキシド系開始剤としては、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、Ｏｍｎｉｒａｄ　８１９、Ｏｍｎｉｒａｄ　ＴＰＯ（以上、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0038] メタロセン化合物としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　７８４、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　７８４ＥＧ（いずれもＢＡＳＦ社製）、Ｋｅｙｃｕｒｅ　ＶＩＳ　８１３（Ｋｉｎｇ　Ｂｒｏｔｈｅｒ　Ｃｈｅｍ社製）などが例示される。

[0039] また、光ラジカル重合開始剤として、オキシム化合物も挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード（露光マージン）が広く、かつ、光硬化促進剤としても働くため、特に好ましい。

[0040] オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報に記載の化合物、特開２０００－０８００６８号公報に記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年、ｐｐ．１６５３－１６６０）に記載の化合物、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年、ｐｐ．１５６－１６２）に記載の化合物、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ

ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年、ｐｐ．２０２－２３２）に記載の化合物、特開２０００－０６６３８５号公報に記載の化合物、特表２００４－５３４７９７号公報に記載の化合物、特開２０１７－０１９７６６号公報に記載の化合物、特許第６０６５５９６号公報に記載の化合物、国際公開第２０１５／１５２１５３号に記載の化合物、国際公開第２０１７／０５１６８０号に記載の化合物、特開２０１７－１９８８６５号公報に記載の化合物、国際公開第２０１７／１６４１２７号の段落番号００２５～００３８に記載の化合物、国際公開第２０１３／１６７５１５号に記載の化合物などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0041]　光重合開始剤は、３５０ｎｍ～５００ｎｍの波長領域に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、３６０ｎｍ～４８０ｎｍの波長領域に極大吸収波長を有する化合物がより好ましく、３６５ｎｍ又は４０５ｎｍの少なくとも一方の吸光度が高い化合物がさらに好ましい。

[0042]　本発明の硬化性組成物における光重合開始剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、１～２０質量％であることが好ましく、２～１５質量％であることがより好ましく、４～１０質量％であることが更に好ましい。

本発明の硬化性組成物は、光重合開始剤を１種のみ含んでもよいし、２種以上含んでもよい。２種以上含む場合、それらの合計量が上述の範囲内となることが好ましい。

[0043] ＜表面張力調整剤＞

本発明の硬化性組成物は、膜形成時の膜の表面の面状を改良する等の目的で、表面張力調整剤を含むことも好ましい。

表面張力調整剤とは、組成物の表面張力を低下させる機能を有する化合物であれば特に限定されないが、分子内にエチレン性不飽和結合を有する基を有するシリコーン化合物が好ましく挙げられる。

[0044]　表面張力調整剤の分子量は、５００～１００，０００が好ましく、１，０００～５０，０００がより好ましく、１０，０００～３０，０００が特に好ましい。上記範囲において、良好な耐硬化性、ブロッキング性を発現し、イ

ンク組成物を低粘度に保つことができる。

[0045] 表面張力調整剤として、具体的には、市販品として、ＥＶＥＲＣＲＹＬ３５０、エバークリル４８４２（以上、ユー・シー・ビー・ケミカルズ社製）、ＰＥＲＥＮＯＬ　Ｓ－５（以上、コグニス社製）、ＲＣ１４９、ＲＣ３００、ＲＣ４５０、ＲＣ７０９、ＲＣ７１０、ＲＣ７１１、ＲＣ７２０、ＲＣ８０２（以上、ゴールドシュミット・ケミカル・コーポレーション社製）、ＦＭ０７１１、ＦＭ０７２１、ＦＭ０７２５、ＰＳ５８３（以上、チッソ（株）製）、ＫＰ－６００、Ｘ－２２－１６４、Ｘ－２２－１６４ＡＳ、Ｘ－２２－１６４Ａ、Ｘ－２２－１６４Ｂ、Ｘ－２２－１６４Ｃ、Ｘ－２２－１６４Ｅ（以上、信越化学工業（株）製）、ＢＹＫ　ＵＶ３５００、ＢＹＫ　ＵＶ３５７０、ＢＹＫＳｉｌｃｌｅａｎ３７００（以上、ＢＹＫ　Ｃｈｅｍｉｅ社製）、Ｔｅｇｏｒａｄ２１００、Ｔｅｇｏｒａｄ２２００Ｎ、Ｔｅｇｏｒａｄ２２５０Ｎ、Ｔｅｇｏｒａｄ２３００、Ｔｅｇｏｒａｄ２５００、Ｔｅｇｏｒａｄ２６００、Ｔｅｇｏｒａｄ２７００（以上、デグサ社製）、ＤＭＳ－Ｖ００、ＤＭＳ－Ｖ０３、ＤＭＳ－Ｖ０５、ＤＭＳ－Ｖ２１、ＤＭＳ－Ｖ２２、ＤＭＳ－Ｖ２５、ＤＭＳ－Ｖ２５Ｒ、ＤＭＳ－Ｖ３１、ＤＭＳ－Ｖ３３、ＤＭＳ－Ｖ３５、ＤＭＳ－Ｖ４１、ＤＭＳ－Ｖ４２、ＤＭＳ－Ｖ４６、ＤＭＳ－Ｖ５２、ＤＭＳ－Ｖ２５Ｒ、ＤＭＳ－Ｖ３５Ｒ、ＰＤＶ－０３２５、ＰＤＶ０３３１、ＰＤＶ０３４１、ＰＤＶ０３４６、ＰＤＶ０５２５、ＰＤＶ０５４１、ＰＤＶ１６２５、ＰＤＶ１６２５、ＰＤＶ１６３１、ＰＤＶ１６３５、ＰＤＶ１６４１、ＰＤＶ２３３１、ＰＤＶ２３３５、ＰＭＶ－９９２５、ＰＶＶ－３５２２、ＦＭＶ－４０３１、ＥＤＶ－２０２５、ＶＤＴ－１２３、ＶＤＴ－１２７、ＶＤＴ－１３１、ＶＤＴ－１５３、ＶＤＴ－４３１、ＶＤＴ－７３１、ＶＤＴ－９５４、ＶＤＳ－２５１３、ＶＤＶ－０１３１、ＶＧＭ－０２１、ＶＧＰ－０６１、ＶＧＦ－９９１、ＶＱＭ－１３５、ＶＱＭ－１４６、ＶＱＸ－２２１、ＶＭＳ－００５、ＶＭＳ－Ｔ１１、ＶＴＴ－１０６、ＭＴＶ－１２４、ＶＡＴ－４３２６、ＶＢＴ－１３２３、ＶＰＴ－１３２３、ＶＭＭ－０１０、ＶＥＥ－００５、ＶＰＥ－００

５（以上、Ｇｅｌｅｓｔ社製）等が挙げられる。

[0046] 本発明の硬化性組成物における表面張力調整剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、０．０５～５質量％であることが好ましく、０．１～２質量％であることがより好ましく、０．２～１質量％であることが更に好ましい。

本発明の硬化性組成物は、表面張力調整剤を１種のみ含んでもよいし、２種以上含んでもよい。２種以上含む場合、それらの合計量が上述の範囲内となることが好ましい。

[0047] ＜重合禁止剤＞

本発明の硬化性組成物は、重合禁止剤を含むことも好ましい。

重合禁止剤としてはフェノール系化合物、キノン系化合物、アミノ系化合物、Ｎ－オキシルフリーラジカル化合物系化合物、ニトロ系化合物、ニトロソ系化合物、ヘテロ芳香環系化合物、金属化合物などが挙げられる。

[0048] 重合禁止剤としての具体的な化合物としては、ｐ－ヒドロキノン、ｏ－ヒドロキノン、ｏ－メトキシフェノール、ｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、１，４－ベンゾキノン、ジフェニル－ｐ－ベンゾキノン、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、Ｎ－ニトロソジフェニルアミン、Ｎ－フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、１，２－シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、５－ニトロソ－８－ヒドロキシキノリン、１－ニトロソ－２－ナフトール、２－ニトロソ－１－ナフトール、２－ニトロソ－５－（Ｎ－エチル－Ｎ－スルホプロピルアミノ）フェノール、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－（１－ナフチル）ヒドロキシアミンアンモニウム塩、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ｔｅｒｔ－ブチル）フェニルメタン、１，３

，５－トリス（４－ｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、４‐ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、フェノチアジン、フェノキサジン、１，１－ジフェニル－２－ピクリルヒドラジル、ジブチルジチオカーバネート銅（ＩＩ）、ニトロベンゼン、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、などが好適に用いられる。また、特開２０１５－１２７８１７号公報の段落００６０に記載の重合禁止剤、及び、国際公開第２０１５／１２５４６９号の段落００３１～００４６に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0049] 本発明の硬化性組成物における重合禁止剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、０．２～１０質量％であることが好ましく、０．３～５質量％であることがより好ましく、０．５～２質量％であることが更に好ましい。

本発明の硬化性組成物は、重合禁止剤を１種のみ含んでもよいし、２種以上含んでもよい。２種以上含む場合、それらの合計量が上述の範囲内となることが好ましい。

[0050] ＜分散剤＞

本発明の硬化性組成物は、分散剤を含んでもよい。

特に、硬化性組成物が無機フィラーを含む場合、分散剤を更に含むことにより、無機フィラーの分散性を向上することができる。

また、分散剤としては、例えば、高分子分散剤が挙げられる。高分子分散剤としては、例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、及び、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等が挙げられる。

また、分散剤としては、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、及び、顔料誘導体等を用いることができる。

なかでも、分散剤としては、高分子化合物が好ましい。高分子化合物は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、及びブロック型高分子に分類することができる。

分散剤の詳細としては、例えば、国際公開第２０１８／１７３６９２号の段落００９１～０１６４に記載の分散剤を用いることができ、上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0051] 本発明の硬化性組成物における分散剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、０．５～１５質量％であることが好ましく、１～１０質量％であることがより好ましく、２～５質量％であることが更に好ましい。

本発明の硬化性組成物は、分散剤を１種のみ含んでもよいし、２種以上含んでもよい。２種以上含む場合、それらの合計量が上述の範囲内となることが好ましい。

[0052] ＜溶剤＞

硬化性組成物に使用される溶剤は、有機溶剤であることが好ましい。

有機溶剤としては、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：３－アルキルオキシプロピオン酸メチル、３－アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：２－アルキルオキ

シプロピオン酸メチル、２－アルキルオキシプロピオン酸エチル、２－アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸メチル及び２－オキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル、１－メトキシ－２－プロピルアセテート等のエステル類；

ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等のエーテル類；

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン等のケトン類；

トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、ｎ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、アミルベンゼン、イソアミルベンゼン、（２，２－ジメチルプロピル）ベンゼン、１－フェニルヘキサン、１－フェニルヘプタン、１－フェニルオクタン、１－フェニルノナン、１－フェニルデカン、シクロプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、２－エチルトルエン、１，２－ジエチルベンゼン、ｏ－シメン、インダン、１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン、３－エチルトルエン、ｍ－シメン、１，

３－ジイソプロピルベンゼン、４－エチルトルエン、１，４－ジエチルベンゼン、ｐ－シメン、１，４－ジイソプロピルベンゼン、４－ｔ－ブチルトルエン、１，４－ジ－ｔ－ブチルベンゼン、１，３－ジエチルベンゼン、１，２，３－トリメチルベンゼン、１，２，４－トリメチルベンゼン、４－ｔ－ブチル－ｏ－キシレン、１，２，４－トリエチルベンゼン、１，３，５－トリエチルベンゼン、１，３，５－トリイソプロピルベンゼン、５－ｔ－ブチル－ｍ－キシレン、３，５－ジ－ｔ－ブチルトルエン、１，２，３，５－テトラメチルベンゼン、１，２，４，５－テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；

リモネン、ｐ－メンタン、ノナン、デカン、ドデカン、デカリン等の炭化水素類などが好適に挙げられる。

[0053] これらの中でも、メシチレン、ｔ－ブチルベンゼン、１，２，４－トリメチルベンゼン、ｐ－メンタン、γ－ブチロラクトン、アニソール、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0054] これらの溶剤は、塗布面性状の改良などの観点から、２種以上を混合することもできる。この場合、特に好ましくは、メシチレン、ｔ－ブチルベンゼン、１，２，４－トリメチルベンゼン、ｐ－メンタン、γ－ブチロラクトン、アニソール、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択され

る２種以上で構成される混合溶液である。

[0055] 硬化性組成物中の溶剤の含有量は、硬化性組成物の塗布性等を考慮して決定すればよいが、硬化性組成物の全質量に対して、２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。上記含有量の下限は特に限定されず、０質量％であってもよい。

[0056] また、パターン化粘着層中の溶剤の含有量は、１質量％以下であることが好ましく、０．１質量％以下であることがより好ましい。上記含有量の下限は特に限定されず、０質量％であってもよい。

[0057] ＜その他の成分＞

本発明の硬化性組成物は、その他の成分を更に含んでもよい。その他の成分としては、増感剤、連鎖移動剤、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、凝集防止剤、他の高分子化合物等が挙げられる。

[0058] ＜硬化性組成物の特性＞

本発明の硬化性組成物は、微細パターンの形成性の観点からは、溶剤以外の成分の全質量に対する、分子量１０００以上の有機成分の含有量が２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましい。

[0059] ＜硬化性組成物の調製方法＞

本発明の硬化性組成物は、上記各成分を混合して調製することができる。混合方法は特に限定はなく、従来公知の方法で行うことができる。

混合は撹拌羽による混合、ボールミルによる混合、タンク自身を回転させる混合などを採用することができる。

混合中の組成物の温度は１０～３０℃が好ましく、１５～２５℃がより好ましい。

[0060] また、本発明の硬化性組成物が無機フィラーを含有する場合、硬化性組成物は、無機フィラー、溶剤及び必要に応じて分散剤を混合して、無機フィラーの分散液を調製した後に、重合性化合物等の他の成分と上記分散液とを混

合することにより調製してもよい。

上記分散液における無機フィラーの分散方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、ボールミルによる分散等が挙げられる。

[0061] （パターン化粘着層の製造方法）

本発明のパターン化粘着層の製造方法は、本発明の硬化性組成物を支持体上に適用して硬化性膜を形成する適用工程、上記硬化性膜を選択的に硬化する硬化工程、及び、少なくとも一部が硬化した上記硬化性膜を現像してパターン化粘着層を得る現像工程を含み、上記現像はパターン化粘着層の表面の粘着性が残る条件で行なわれる。

[0062] ＜適用工程＞

本発明のパターン化粘着層の製造方法は、本発明の硬化性組成物を支持体上に適用して硬化性膜を形成する適用工程を含む。

[0063] 〔支持体〕

支持体としては、特に制限されず、積層体の用途に応じて、半導体プロセスにおいて使用できる種々の支持体を使用できる。支持体としては、例えば、液晶表示装置等に用いられる透明基板、ならびに、発光素子、固体撮像素子及び半導体メモリ等に用いられる半導体基板等が使用できる。また、支持体は金属基板、樹脂基板及びプリプレグ（繊維部材に樹脂を含侵させ成形したシート）でもよい。

これらの中でも、支持体としては、半導体作製用基材が好ましい。半導体作製用基材としては、半導体の製造において従来用いられる基材を特に制限なく使用することができるが、シリコンチップ、シリコンウエハ、ガラス基板、半導体基板等が挙げられる。

[0064] 透明基板は、例えば、石英ガラス、無アルカリガラス、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス及びアルミノシリケートガラスなどのガラス基板である。これらの透明基板には、透明導電膜、反射膜及び保護膜など他の構造が形成されていてもよい。半導体基板は、例えば、シリコン、サファイア、炭化ケイ素、窒化ガリウム、アルミニウム、アモルファス酸化アルミニウム、多結晶

酸化アルミニウム、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、ＧａＡｓＰ、ＧａＰ、ＡｌＧａＡｓ、ＩｎＧａＮ、ＧａＮ、ＡｌＧａＮ、ＺｎＳｅ、ＡｌＧａ、ＩｎＰ及びＺｎＯなどからなる基板である。これらの半導体基板には、ＰＮ接合層、発光層、光電変換層、相補性金属酸化膜半導体（ＣＭＯＳ）層及び電極層など他の構造が形成されていてもよい。金属基板は、例えば、アルミニウム基板、銅基板及びステンレス基板などである。樹脂基板は、例えば、エポキシ基板、ポリカーボネート基板及びフレキシブル基板（ポリイミド基板、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）基板、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）基板）などである。

[0065] また、必要により、支持体は、仮接着膜側の表層部分に、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは表面の平坦化のために下塗り層を含んでもよい。また、支持体は、仮接着膜側の表層部分に、例えば半導体回路を含んでもよい。支持体は、単層構造であっても積層構造であってもよい。また、支持体は、例えば突起電極等の電極を有する支持体であることが好ましい。

さらに、支持体の加工性の観点から、支持体は、シート状又はフィルム状であることが好ましい。

[0066] 支持体の厚さ（構造物等を含む場合には、最大の厚さ）は、特に制限されず、積層体の用途に応じて適宜設定される。支持体の厚さは、例えば０．２～２ｍｍである。この数値範囲の上限は、１．５ｍｍ以下であることが好ましく、１ｍｍ以下であることがより好ましく、０．８ｍｍ以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、０．３ｍｍ以上であることが好ましく、０．５ｍｍ以上であることがより好ましく、０．６ｍｍ以上であることがさらに好ましい。

[0067] 支持体の形状は、特に制限されず、積層体の用途に応じて適宜設定される。支持体の形状は、例えば円盤状（ウエハ型基板）及び矩形状（パネル型基板）である。支持体が円盤状である場合、直径は、例えば５０～５００ｍｍである。この数値範囲の上限は、４００ｍｍ以下であることが好ましく、３００ｍｍ以下であることがより好ましく、２５０ｍｍ以下であることがさら

に好ましい。また、この数値範囲の下限は、１００ｍｍ以上であることが好ましく、１５０ｍｍ以上であることがより好ましく、１７０ｍｍ以上であることがさらに好ましい。一方、支持体が矩形状である場合、最大辺の長さは、例えば２００～１０００ｍｍである。この数値範囲の上限は、９００ｍｍ以下であることが好ましく、８００ｍｍ以下であることがより好ましく、７００ｍｍ以下であることがさらに好ましい。また、この数値範囲の下限は、３００ｍｍ以上であることが好ましく、４００ｍｍ以上であることがより好ましく、４５０ｍｍ以上であることがさらに好ましい。支持体は、オリエンテーションフラットやノッチを有していてもよい。

[0068]〔適用方法〕

硬化性組成物の適用方法としては、スピンコート法、スリットコート法、スパイラルコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法、流延塗布法、ロール塗布法及び滴下法（ドロップキャスト）が挙げられる。その中でも、適用方法は、スピンコート法、スリットコート法またはスパイラルコート法であることが好ましい。これらの中でも、適用工程における適用方法はスピンコート法を含むことが好ましい。

また、予め膜の形態にした硬化性組成物を支持体の表面に貼り付ける方法により適用してもよい。

[0069]〔乾燥〕

また、硬化性組成物が溶剤を含む場合、適用した硬化性組成物を乾燥することにより硬化性膜を形成してもよい。乾燥条件は、適宜調整でき、例えば８０～２７０℃（好ましくは１５０～２１０℃）で０．５～５分間（好ましくは１～４分間）加熱することにより行うことができる。

[0070]＜硬化工程＞

本発明のパターン化粘着層の製造方法は、上記硬化性膜を選択的に硬化する硬化工程を含む。

硬化方法としては、特に限定されないが、硬化性膜を選択的に露光する工程であることが好ましい。

選択的に露光するとは、膜の一部を露光することを意味している。また、選択的に露光することにより、膜には露光された領域（露光部）と露光されていない領域（非露光部）が形成される。

露光量は、本発明の樹脂組成物を硬化できる限り特に定めるものではないが、例えば、波長３６５ｎｍでの露光エネルギー換算で５０～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、２００～８，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましい。

[0071] 露光波長は、１９０～１，０００ｎｍの範囲で適宜定めることができ、２４０～５５０ｎｍが好ましい。

[0072] 露光波長は、光源との関係でいうと、（１）半導体レーザー（波長　８３０ｎｍ、５３２ｎｍ、４８８ｎｍ、４０５ｎｍ、３７５ｎｍ、３５５ｎｍ　ｅｔｃ．）、（２）メタルハライドランプ、（３）高圧水銀灯、ｇ線（波長　４３６ｎｍ）、ｈ線（波長　４０５ｎｍ）、ｉ線（波長　３６５ｎｍ）、ブロード（ｇ，ｈ，ｉ線の３波長）、（４）エキシマレーザー、ＫｒＦエキシマレーザー（波長　２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長　１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（波長　１５７ｎｍ）、（５）極端紫外線；ＥＵＶ（波長　１３．６ｎｍ）、（６）電子線、（７）ＹＡＧレーザーの第二高調波５３２ｎｍ、第三高調波３５５ｎｍ等が挙げられる。本発明の樹脂組成物については、特に高圧水銀灯による露光が好ましく、中でも、ｉ線による露光が好ましい。これにより、特に高い露光感度が得られうる。

また、露光の方式は特に限定されず、本発明の樹脂組成物からなる膜の少なくとも一部が露光される方式であればよいが、フォトマスクを使用した露光、レーザーダイレクトイメージング法による露光等が挙げられる。

[0073] ＜硬化後加熱工程＞

上記硬化工程後の硬化性膜は、硬化後に加熱する工程（露光後加熱工程）に供されてもよい。

硬化後加熱工程は、硬化工程後、現像工程前に行うことができる。

硬化後加熱工程における加熱温度は、５０℃～１４０℃であることが好ましく、６０℃～１２０℃であることがより好ましい。

硬化後加熱工程における加熱時間は、３０秒間～３００分間が好ましく、１分間～１０分間がより好ましい。

硬化後加熱工程における昇温速度は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで１～１２℃／分が好ましく、２～１０℃／分がより好ましく、３～１０℃／分が更に好ましい。

また、昇温速度は加熱途中で適宜変更してもよい。

硬化後加熱工程における加熱手段としては、特に限定されず、公知のホットプレート、オーブン、赤外線ヒーター等を用いることができる。

また、加熱に際し、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことも好ましい。

[0074] ＜現像工程＞

本発明のパターン化粘着層の製造方法は、少なくとも一部が硬化した上記硬化性膜を現像してパターン化粘着層を得る現像工程を含む。

上記現像工程において、上記現像はパターン化粘着層の表面の粘着性が残る条件で行なわれる。具体的には、例えば、硬化性膜に粘着性を有する表面偏在成分を含有させる、硬化性膜に粘着性を有し現像液に対する溶解性が小さい成分を含有させる、硬化性膜に重合性を有するセグメントと柔軟性を有するセグメントを有するブロック共重合体を含有させる、硬化性膜を現像に耐えられる程度の低い架橋密度で硬化して未架橋の重合性化合物を残存させる、重合性を有するセグメントと柔軟性を有するセグメントを有するブロック共重合体の適用、現像に耐えられる程度に低い架橋密度で硬化等により、パターン化粘着層の表面の粘着性が残る条件とすることができる。

上記現像は、現像液を用いて行われることが好ましい。

現像工程において用いられる現像液としては、アルカリ成分、又は、有機溶剤を含む現像液が挙げられ、アルカリ成分を含むことが好ましい。

[0075] 現像液がアルカリ成分を含む場合、アルカリ成分としては、無機アルカリ類、第一級アミン類、第二級アミン類、第三級アミン類、第四級アンモニウム塩が挙げられ、ＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、水

酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドドキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジンが好ましく、より好ましくはＴＭＡＨである。現像液における塩基性化合物の含有量は、例えばＴＭＡＨを用いる場合、現像液の全質量に対して０．０１～１０質量％が好ましく、０．１～５質量％がより好ましく、０．２～３質量％が更に好ましい。

また、現像液がアルカリ成分を含む場合、現像液はアルカリ成分を含む水溶液であることが好ましい。

[0076] 現像液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ－ブチロラクトン、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：３－アルキルオキシプロピオン酸メチル、３－アル

キルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：２－アルキルオキシプロピオン酸メチル、２－アルキルオキシプロピオン酸エチル、２－アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸メチル及び２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等、並びに、環状炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族炭化水素類、リモネン等の環式テルペン類、スルホキシド類としてジメチルスルホキシド、並びに、アルコール類として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、オクタノール、ジエチレングリコール、プロピレングリコ

ール、メチルイソブチルカルビノール、トリエチレングリコール等、並びに、アミド類として、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が好適に挙げられる。

[0077] 現像液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は１種又は、２種以上を混合して使用することができる。本発明では特にシクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、及び、シクロヘキサノンよりなる群から選ばれた少なくとも１種を含む現像液が好ましく、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン及びジメチルスルホキシドよりなる群から選ばれた少なくとも１種を含む現像液がより好ましく、シクロペンタノンを含む現像液が最も好ましい。

[0078] 現像液が有機溶剤を含む場合、現像液の全質量に対する有機溶剤の含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以上であることが特に好ましい。また、上記含有量は、１００質量％であってもよい。

[0079] 現像液は、他の成分を更に含んでもよい。

他の成分としては、例えば、公知の界面活性剤や公知の消泡剤等が挙げられる。

[0080] 〔現像液の供給方法〕

現像液の供給方法は、所望のパターンを形成できれば特に制限は無く、膜が形成された基材を現像液に浸漬する方法、基材上に形成された膜にノズルを用いて現像液を供給するパドル現像、または、現像液を連続供給する方法がある。ノズルの種類は特に制限は無く、ストレートノズル、シャワーノズル、スプレーノズル等が挙げられる。

現像液の浸透性、非画像部の除去性、製造上の効率の観点から、現像液をストレートノズルで供給する方法、又はスプレーノズルにて連続供給する方法が好ましく、画像部への現像液の浸透性の観点からは、スプレーノズルで供給する方法がより好ましい。

また、現像液をストレートノズルにて連続供給後、基材をスピンし現像液を基材上から除去し、スピン乾燥後に再度ストレートノズルにて連続供給後、基材をスピンし現像液を基材上から除去する工程を採用してもよく、この工程を複数回繰り返しても良い。

また現像工程における現像液の供給方法としては、現像液が連続的に基材に供給され続ける工程、基材上で現像液が略静止状態で保たれる工程、基材上で現像液を超音波等で振動させる工程及びそれらを組み合わせた工程などが採用可能である。

[0081] 現像時間としては、１０秒～１０分間が好ましく、２０秒～５分間がより好ましい。現像時の現像液の温度は、特に定めるものではないが、好ましくは、１０～４５℃、より好ましくは、１８℃～３０℃で行うことができる。

[0082] 現像工程において、現像液を用いた処理の後、更に、リンス液によるパターンの洗浄（リンス）を行ってもよい。また、パターン上に接する現像液が乾燥しきらないうちにリンス液を供給するなどの方法を採用しても良い。

現像液がアルカリ水溶液である場合、リンス液としては純水が挙げられる。

現像液が有機溶剤である場合、リンス液としては、現像液とは異なる有機溶剤が挙げられる。

[0083] その他、本発明のパターン化粘着層の製造方法は、現像後に更に露光する工程、支持体を洗浄する工程等を更に含んでもよい。

[0084] （積層体）

本発明の積層体は、支持体、本発明のパターン化粘着層、及び、被接合部材をこの順に有する積層体である。

支持体及びパターン化粘着層の好ましい態様は上述の通りである。

被接合部材の素材及び形態としては、上述の支持体として挙げられた素材及び形態が挙げられる。

本発明の積層体は、支持体とパターン化粘着層との間、又は、パターン化粘着層と被接合部材との間に、密着性を向上する等の目的で下塗層等を含ん

でもよい。

また、支持体とパターン化粘着層とが直接接しており、かつ、パターン化粘着層と被接合部材とが直接接している態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0085] （積層体の製造方法）

本発明の積層体の製造方法は、支持体、被接合部材及びパターン化粘着層を含む積層体の製造方法であって、本発明の硬化性組成物を上記支持体及び上記被接合部材のいずれか一方に適用して硬化性膜を形成する適用工程、上記硬化性膜を選択的に硬化する硬化工程、少なくとも一部が硬化した上記硬化性膜を現像してパターン化粘着層を得る現像工程、及び、上記パターン化粘着層に、上記支持体及び上記被接合部材のうち、適用工程により硬化性組成物が適用されなかった部材を接合する接合工程を含み、上記現像はパターン化粘着層の表面の粘着性が残る条件で行なわれる。

[0086] 本発明の積層体の製造方法における適用工程は、本発明の硬化性組成物を上記支持体及び上記被接合部材のいずれか一方に適用して硬化性膜を形成する以外は、上述の本発明のパターン化粘着層の製造方法と同様の方法により行われ、好ましい態様も同様である。

本発明の積層体の製造方法における適用工程において、本発明の硬化性組成物を上記被接合部材に適用する場合の適用方法の好ましい態様は、本発明の硬化性組成物を上記支持体に適用する場合の適用方法の好ましい態様と同様である。

本発明の積層体の製造方法における硬化工程、現像工程は上述の本発明のパターン化粘着層の製造方法における各工程と同様であり、好ましい態様も同様である。

本発明の積層体の製造方法は、本発明のパターン化粘着層の製造方法と、上述の接合工程とを含むことも好ましい。

[0087] ＜接合工程＞

本発明の積層体の製造方法は、適用工程により硬化性組成物が適用されな

かった部材を接合する接合工程を含む。

接合工程は、適用工程において支持体上に硬化性組成物を適用し、硬化工程、現像工程により支持体上にパターン化粘着層を形成した場合、パターン化粘着層の支持体とは反対側の表面に非接合部材を接合する工程である。

また、接合工程は、適用工程において被接合部材上に硬化性組成物を適用し、硬化工程、現像工程により非接合部材上にパターン化粘着層を形成した場合、パターン化粘着層の非接合部材とは反対側の表面に支持体を接合する工程である。

[0088] 接合において、支持体、パターン化粘着層及び被接合部材に対し、加熱及び圧力印加を個別にまたは同時に実施することが好ましく、その両方を同時に実施することがより好ましい。

加熱温度は、硬化性組成物に含まれる成分にもよるが、例えば５０～３００℃である。加熱温度の上限は、２５０℃以下であることが好ましく、２００℃以下であることがより好ましい。また、加熱温度の下限は、８０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましい。

加熱時間は、例えば３０秒～３０分である。加熱時間の上限は、１５分以下であることが好ましく、５分以下であることがより好ましい。また、加熱時間の下限は、４５秒以上であることが好ましく、１分以上であることがより好ましい。

圧力は、例えば０．０５～３Ｎ／ｍｍ^{2}である。圧力の上限は、２．５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることが好ましく、２Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることがより好ましい。また、圧力の下限は、０．０８Ｎ／ｍｍ^{2}以上であることが好ましく、０．１Ｎ／ｍｍ^{2}以上であることがより好ましい。

圧力の付加時間は、例えば３０秒～３０分である。圧力の付加時間の上限は、２０分以下であることが好ましく、１０分以下であることがより好ましい。また、圧力の付加時間の下限は、４５秒以上であることが好ましく、１分以上であることがより好ましい。

接合工程による接合は、例えば圧着装置を使用して行われることが好まし

い。

[0089] ＜加工工程＞

本発明の積層体の製造方法は、支持体を加工する加工工程を含むことが好ましい。

加工工程は、接合工程後に行われてもよいが、現像工程後、接合工程前に行われることが好ましい。

加工工程は、上記支持体を分割する工程であることが好ましい。

分割後の支持体の形状、大きさ等は、積層体の設計、用途等に応じて決定すればよい。

加工工程においては、例えば、ダイシングにより支持体を複数の支持体片（チップ）に分割することができる。ダイシング方法は、特に制限されず、ブレードダイシング、レーザダイシング及びプラズマダイシングなど適宜選択される。切込みの態様は、特に制限されず、ハーフカットでもフルカットでもよく、フルカットの中でも、シングルカット、ステップカット及びベベルカットなど、いずれの態様でもよい。

ダイシングは、公知のダイシングテープ等の仮支持体に、パターン化粘着層の支持体とは反対の側を張り付けた状態で行ってもよい。

チップの形状は、基材の外縁領域を除き、矩形状であることが好ましいが、その他の多角形状であってもよい。チップのサイズ（最大辺の長さ）は、特に制限されないが、例えば０．８～３ｍｍである。この数値範囲の上限は、２．５ｍｍ以下でもよく、２ｍｍ以下でもよい。また、この数値範囲の下限は、０．９ｍｍ以上でもよく、１ｍｍ以上でもよい。

[0090] ＜その他の工程＞

その他、本発明の積層体の製造方法は、積層体を洗浄する工程、積層体から少なくとも一部のパターン化粘着層を除去する工程、積層体に配線を形成する工程等を更に含んでもよい。

[0091] ＜好ましい態様＞

以下、図面を参照しながら、本発明の積層体の製造方法の好ましい態様の

一例について説明するが、本発明はこれに限られるものではない。なお、視認しやすくするため、図面中の各構成要素の縮尺は実際のものとは適宜異ならせてある。

[0092] 図１は、本発明の積層体の製造方法の一例を示す概略断面図である。

[0093] 図１（ａ）は、突起電極２と、突起電極２上のはんだ４とを有する支持体１の一例を示している。突起電極２は仮に６つ記載したが、実際には更に多数の突起電極が形成されていてもよいし、更に少数の突起電極が形成されていてもよい。また、はんだ４は存在しない場合もある。

[0094] 図１（ｂ）は、上述の適用工程により、支持体１上に硬化性膜６を形成した状態の一例を示している。硬化性膜６の膜厚は、突起電極２、及び、はんだ４を覆うことができる厚さであることが好ましい。

[0095] 図１（ｃ）は、支持体１上の硬化性膜６に対して上述の硬化工程及び現像工程を行うことにより、パターン化粘着層を形成した状態の一例を示している。

上述の図１（ｂ）における硬化性膜６は、硬化工程及び現像工程によりパターン化粘着層１０となっている。

すなわち、現像工程により、除去部８ａにおいてパターン化粘着層が存在しない領域が形成されている。

図１（ｃ）においては、突起電極２及びはんだ４上にパターン化粘着層が存在しない状態が示されている。

また、図１（ｃ）における破線部は、ダイシングにより支持体の分割を行う位置（ダイシングラインの位置）を示している。

この破線部を含む領域において粘着層が除去されていることにより、ダイシングラインには粘着層が存在しないこととなる。このため、本発明の積層体の製造方法によれば、ブレード等のダイシングを実施する装置に粘着層の成分が付着することが抑制される。

[0096] 図１（ｄ）は、ダイシングにより分割された支持体１と、被接合部材１２とを接合する前の状態の一例を示している。被接合部材１２上には、突起電

極１４が形成されている。突起電極１４は仮に３つ記載したが、実際には更に多数の突起電極が形成されていてもよいし、更に少数の突起電極が形成されていてもよい。

[0097] 図１（ｅ）は、接合工程により支持体１と被接合部材１２とが接合された状態の一例を示している。

図１（ｅ）において、支持体１上の突起電極２と、被接合部材１２上の突起電極１４とは、はんだ４を介して電気的に接合されている。

このように、本発明の積層体の製造方法によれば、現像工程により支持体１上に形成された突起電極２上に粘着層を存在しないようにして粘着層パターン１０を形成することができるため、支持体１上に形成された突起電極２と被接合部材１２上に形成された突起電極１４とを電気的に接合することができる。

また、図１（ｅ）においては、１つの非接合部材１２に１つの支持体１を接合しているが、例えば、１つの被接合部材１２に複数の支持体１を接合することもできる。

[0098] ＜半導体素子の製造方法＞

本発明の半導体素子の製造方法は、本発明の積層体の製造方法を含む。

すなわち、本発明の半導体素子の製造方法により得られる半導体素子は、本発明の積層体の製造方法により得られた積層体を含む半導体素子である。

[0099] 本発明の製造方法により製造される半導体素子は、例えばＬＳＩデバイスであるが、本発明の半導体素子はこれに限定されず、本発明は種々の半導体素子に適用可能である。

[0100] 本発明は、例えば、ＡＳＩＣ（Application Specific Integrated Circuit）、ＦＰＧＡ（Field Programmable Gate Array）、ＡＳＳＰ（Application Specific Standard Product）等のロジック集積回路にも適用可能である。また、本発明は、例えば、ＣＰＵ（Central Processing Unit）、ＧＰＵ（Graphics Processing Unit）等のマイクロプロセッサにも適用可能である。また、本発明は、例えば、ＤＲＡＭ（Dynamic Random Access Memory）、ＨＭＣ

（Hybrid Memory Cube）、ＭＲＡＭ（Magnetoresistive Random Access Memory）、ＰＣＭ（Phase-Change Memory）、ＲｅＲＡＭ（Resistance Random Access Memory）、ＦｅＲＡＭ（Ferroelectric Random Access Memory）、フラッシュメモリ等のメモリにも適用可能である。また、本発明は、例えば、ＬＥＤ（Light Emitting Diode）、パワーデバイス、ＤＣ（Direct Current）－ＤＣ（Direct Current）コンバータ、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ（Insulated Gate Bipolar Transistor：ＩＧＢＴ）等のアナログ集積回路にも適用可能である。また、本発明は、例えば、加速度センサ、圧力センサ、振動子、ジャイロセンサ等のＭＥＭＳ（Micro Electro Mechanical Systems）にも適用可能である。また、本発明は、例えば、ＧＰＳ（Global Positioning System）、ＦＭ（Frequency Modulation）、ＮＦＣ（Near field communication）、ＲＦＥＭ（RF Expansion Module）、ＭＭＩＣ（Monolithic Microwave Integrated Circuit）、ＷＬＡＮ（Wireless Local Area Network）等のワイヤレス素子、ディスクリート素子、ＣＭＯＳ（Complementary Metal Oxide Semiconductor）、ＣＭＯＳイメージセンサー、カメラモジュール、Passiveデバイス、ＳＡＷ（Surface Acoustic Wave）フィルタ、ＲＦ（Radio Frequency）フィルタ、ＩＰＤ（Integrated Passive Devices）等にも適用可能である。

[0101] そして、上記のような本発明の半導体素子が搭載される最終製品は、特に限定されず、例えば、スマートＴＶ、移動体通信端末、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、デスクトップＰＣ、ノートＰＣ、ネットワーク機器（ルーター、スイッチング）、有線インフラ機器、デジタルカメラ、ゲーム機、コントローラ、データセンター、サーバー、マイニング用ＰＣ、ＨＰＣ、グラフィックカード、ネットワークサーバ、ストレージ、チップセット、車載機器（電子制御機器、運転支援システム）、カーナビ、ＰＮＤ、照明（一般照明、車載照明、ＬＥＤ照明、ＯＬＥＤ照明）、テレビ、ディスプレイ、ディスプレイ用パネル（液晶パネル、有機ＥＬパネル、電子ペーパー）、音楽再生端末、産業用機器、産業用ロボット、検査装置、医療機器、白物

家電、宇宙・航空機用機器、ウェアラブルデバイス等である。

実施例

[0102] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

[0103] ＜硬化性組成物の調製＞

〔分散液の調整〕

表に記載の溶剤、分散剤、及び粒子を０．１ｍｍ径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機ＮＡＮＯ－３０００－１０（日本ビーイーイー（株）製））で、１時間混合して各分散液を調製した。

[0104] 〔硬化性組成物の調整〕

表に記載の各成分を混合し、５μｍの孔径を有するポリテトラフルオロエチレン製フィルタを用いて濾過して、硬化性組成物（実施例）又は比較用組成物（比較例）を調製した。

ただし、表中の溶剤、分散剤、及び粒子については、上述の分散液として添加した。

各実施例に係る組成物は、硬化性組成物のうち溶剤以外の成分を上記硬化性組成物と同比率で含む組成物を調製したところ、２５℃１気圧において流動性を有していた。

比較例１～２に係る組成物は、硬化物が粘着性を有しないものである。

比較例３に係る組成物は、パターンを形成することができないものである。

[0105]

[表1]

			実施例														比較例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3
硬化性組成物	重合性化合物	A-1	21	21	21	21	0	33.5	28.5	42	21	21	21	8	12.6	21	0	0	0
		A-2	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	0	7.5	15	7.5	7.5	7.5	2.9	4.5	7.5	0	0	0
		A-3	5	5	5	5	5	0	5	10	5	5	5	1.9	3	5	0	0	0
		A-4	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	0	15	7.5	7.5	7.5	2.9	4.5	7.5	0	0	0
		A-5	0	0	0	0	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		A-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0	0	0	41	0	0
	光重合開始剤	B-1	7.5	7.5	7.5	5.5	7.5	7.5	7.5	15	7.5	7.5	7.5	2.9	4.5	7.5	7.5	0	0
	表面張力調整剤	C-1	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.2	0.3	0.5	0.5	0	0
	重合禁止剤	D-1	0.5	0.25	0.5	2	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.2	0.3	0.5	0.5	0	0
		D-2	0.5	0.25	0.5	2	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.2	0.3	0.5	0.5	0	0
	溶剤	E-1	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	0	15	8.75	8.75	6.7	–	–	8.75	8.75	8.75
	分散剤	F-1	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	0	3	3.75	3.75	2.9	–	–	3.75	3.75	3.75
	粒子	G-1	26.25	26.25	26.25	26.25	26.25	26.25	26.25	0	22.5	26.25	26.25	50	0	0	26.25	26.25	26.25
		G-2	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	0	9.5	11.25	11.25	21.4	0	0	11.25	11.25	11.25
		G-3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	70	–	–	–	–
		G-4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	50	–	–	–
	組成物H-1		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	50	–
	組成物H-2		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	50
	合計(質量部)		100	100	100	101	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価条件	現像条件		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	塗布条件		A	A	B	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A
	接合条件		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
評価結果	タック性		A	B	B	A	B	A	B	A	A	A	B	B	A	A	C	C	A
	微細パターン		A	A	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C
	熱拡散率(膜強度)		B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B	A	C	C	B	B	B
	屈折率		—	—	—	—	—	—	—	B	—	—	—	—	A	—	—	—	—
	可視光透過率		—	—	—	—	—	—	—	B	—	—	—	—	—	A	—	—	—

[0106]　表中の略語の詳細は下記の通りである。

[0107]〔重合性化合物〕

・Ａ－１：ＳＲ５０８（サートマー社製、多官能アクリレート）

・Ａ－２：ＳＲ８３３（サートマー社製、多官能アクリレート）

・Ａ－３：ＳＲ３５１Ｓ（サートマー社製、多官能アクリレート）

・Ａ－４：ＳＲ５０６（サートマー社製、単官能アクリレート）

・Ａ－５：新中村化学工業（株）製ＮＫエステルＡ－ＤＰＨ－１２Ｅ（多官能アクリレート）

・Ａ－６：新中村化学工業（株）製ＮＫエステルＡ－ＴＭＭＴ（多官能アクリレート）

[0108]〔光重合開始剤〕

・Ｂ－１：Ｄａｒｏｃｕｒ　ＴＰＯ（ＢＡＳＦジャパン製）

[0109]〔表面張力調整剤〕

・Ｃ－１：Ｔｅｇｏｒａｄ２１００（Ｅｖｏｎｉｋ　Ｔｅｇｏ　Ｃｈｅｍｉｅ社製）

[0110]〔重合禁止剤〕

・Ｄ－１：ＭＥＨＱ（４－メトキシフェノール）

・Ｄ－２：Ｆｌｏｒｓｔａｂ　ＵＶ－１２（ＡＬＢＥＭＡＲＬＥ社製）

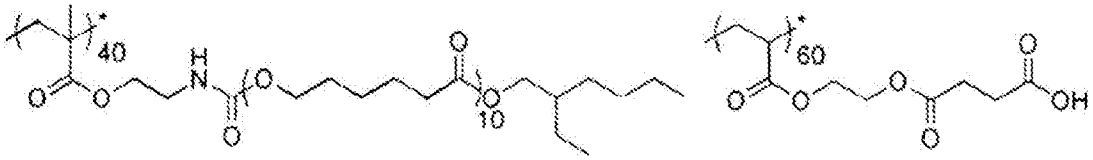
[0111]〔溶剤〕

・Ｅ－１：ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

[0112]〔分散剤〕

・Ｆ－１：下記構造の化合物（下記構造中、主鎖に付記された数値は各繰り返し単位の含有比（モル比）を、側鎖に付された数値は繰り返し数を、それぞれ表す。）

[化1]



[0113] 〔粒子〕

・Ｇ－１：アルミナ０．７μｍ（住友化学製、アドバンストアルミナ）

・Ｇ－２：アルミナ０．３μｍ（住友化学製、アドバンストアルミナ）

・Ｇ－３：シリナックス（登録商標）ＳＰ－ＰＮ（ｂ）：　日鉄鉱業社製の中空シリカの粉末

・Ｇ－４：Ｔｉブラック分散液（特開２０１１－８９１０８の実施例１に記載の分散液）

[0114] ・組成物Ｈ－１：下記表に記載の組成物

・組成物Ｈ－２：下記表に記載の組成物

組成物Ｈ－１及びＨ－２は、下記表に記載の成分を各含有量（質量部）で混合することにより調製した。

[0115] [表2]

組成物	感光性樹脂		重合性化合物		光重合開始剤		溶剤	
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量
H-1	A2-2	27.0	B2-3	5.0	C2-1	0.3	H2-1	67.7
H-2	A2-1	22.0	B2-1	7.0	C2-1	0.4	H2-1	70.6

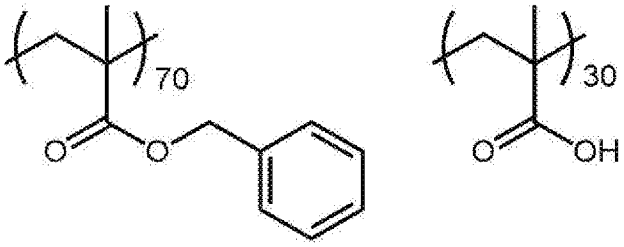
[0116]　上記表中の各成分の詳細は下記の通りである。

[0117] 〔樹脂〕

・Ａ２－１：下記式（Ａ２－１）で表されるカルボン酸ポリマー。各繰り返し単位の添え字は各繰返し単位の含有比（モル比）を表す。

・Ａ２－２：ポリ（パラヒドロキシスチレン）

[化2]



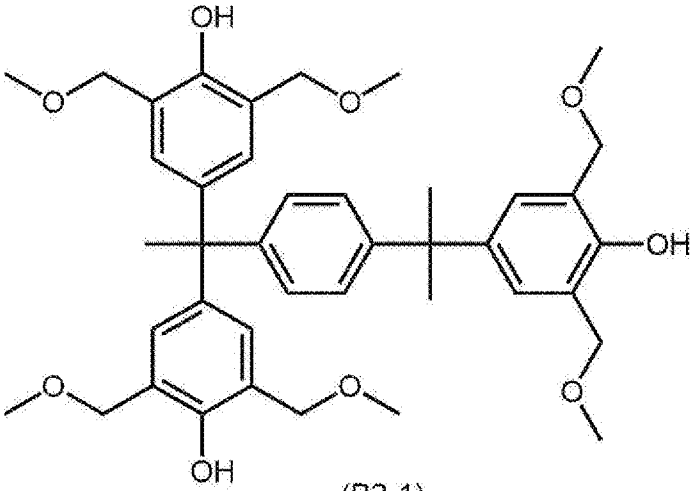
(A2-1)

[0118] 〔重合性化合物〕

・Ｂ２－１：下記式（Ｂ２－１）で表される化合物

・Ｂ２－３：ポリ（パラヒドロキシスチレン）

[化3]



(B2-1)

[0119] 〔光重合開始剤〕

・Ｃ２－１：2-methylnaphtho[2,1-b]furan-1(2H)-one-O-tosyloxime

[0120] 〔溶剤〕

・Ｈ２－１：ＰＧＭＥＡ

[0121] （評価）

＜タック性の評価＞

塗布膜厚１０μｍ、高圧水銀灯で全面露光１０００ｍＪ／ｃｍ^2、２５℃の０．３質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に１分浸漬の条件により、支持体シリコンウエハ上に各実施例における硬化性組成物又は各比較例における比較用組成物の硬化物サンプルを形成し、硬化物サンプルの

表面にポリエチレンテレフタレートフィルムを張り付けた場合の９０度剥離試験を行った。

評価は下記評価基準に従って行い、評価結果は表の「タック性」の欄に記載した。

－評価基準－

Ａ：９０度剥離試験の結果が０．５Ｎ／２０ｍｍ以上であった。

Ｂ：９０度剥離試験の結果が０．０５Ｎ／２０ｍｍ以上０．５Ｎ／２０ｍｍ未満であった。

Ｃ：９０度剥離試験の結果が０．０５Ｎ／２０ｍｍ未満であった。

[0122] ＜微細パターン形成性の評価＞

支持体（ＳＵＭＣＯ製シリコンウエハ）上に、各実施例における硬化性組成物又は比較用組成物を適用し、１００℃、２分の乾燥条件で乾燥して、１０μｍの組成物層を形成した。適用方法は、表の「塗布条件」の欄に「Ａ」と記載された例においてはスピンコート（回転数８００ｒｐｍ）、「Ｂ」と記載された例においてはスピンコート（回転数１５００ｒｐｍ）、「Ｃ」と記載された例においてはスリットコートとした。

上記組成物層を、ＳＵＳＳ社製アライナーＭＡ６を用いて５０μｍ、及び、２０μｍのＬＳ（ライン＆スペース）のパターンがそれぞれ形成されたフォトマスクを介して露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の条件で露光した。

上記露光後、上記組成物層を、表中の「現像条件」の欄に「Ａ」と記載された例においては、現像液としてテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（ＴＭＡＨ）水溶液（濃度０．２６質量％）を使用し、６０秒間現像し、パターン化粘着層を得た。

現像により得られたパターン化粘着層を観察し、下記評価基準により評価した。評価結果は表の「微細パターン」の欄に記載した。

－評価基準－

Ａ：２０μｍのパターンが形成可能であった。

Ｂ：２０μｍのパターンは形成できなかったが、５０μｍパターンは形成可

能であった。

Ｃ：パターン形成できなかった。

[0123] ＜ダイシングの評価＞

実施例１と比較例３について、微細パターン形成の評価と同じ基板を作成し、上記組成物層を、ＳＵＳＳ社製アライナーＭＡ６を用いて、ダイシングラインの中心から左右２００μｍが未露光部となるパターンが形成されたフォトマスクを介して露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の条件で露光した。上記露光後、微細パターン形成の評価と同じ現像を行い、パターン化粘着層を得た。

ダイシングライン上をダイサー（ディスコ社製、ＤＦＤ６２４０）を用いてダイシングした。実施例１はパターンが形成できたため問題なくシリコンのダイシングができた。一方、比較例３はパターンが形成できなかったためシリコン上に形成された組成物ごとダイシングすることとなり、ダイシング後の断面がギザギザの凹凸がある形状となり、表面に組成物由来のデブリの付着が観察された。

[0124] ＜熱拡散率（膜強度）の評価＞

熱伝導性は熱拡散率に基づいて評価した。熱拡散率は、周期加熱法（プラスチックの国際基準　ＩＳＯ　２２００７－３準拠）に基づいて、熱拡散率測定装置ＦＴＣ－ＲＴ（アドバンス理工製）で測定した。同じ厚さのシリコンウェハのリファレンスデータを取得して、その差分を算出することで測定した。熱拡散率は、パターンを形成していない部分に装置を接触させて測定し、下記の３段階で評価した。

－評価基準－

Ａ：０．６ｍｍ^2／ｓ以上

Ｂ：０．２ｍｍ^2／ｓ以上０．６ｍｍ^2／ｓ未満

Ｃ：０．２ｍｍ^2／ｓ未満

[0125] ＜屈折率の評価＞

実施例８と実施例１３をシリコンウエハ上に塗布し、その後、ホットプレート上で１００℃で２分間加熱して透明膜を得た。ジェー・エー・ウーラム

・ジャパン社製エリプソメーター（ＶＡＳＥ）を用いて、この透明膜における波長６３３ｎｍ、２５℃で測定した値を屈折率とした。

－評価基準－

Ａ：１．３５未満

Ｂ：１．３５以上

[0126] ＜可視光透過率の評価＞

ガラス基板の透過率をリファレンスとして測定した後に、実施例８と実施例１４をガラス基板上に形成し、波長範囲３８０～７８０ｎｍの透過率を、島津製作所製ＵＶ－１８００（波長領域２００～１１００ｎｍ）で５ｎｍ間隔で測定し平均した。

－評価基準－

Ａ：１５％未満

Ｂ：１５％以上

[0127] また、実施例１のシリコン基板を、半導体回路および金属配線、金属電極が表面に形成されたシリコン基板に換えて、実施例１と同様の手順によりチップを作製した。この際、上記金属電極が形成されたシリコン基板の表面に組成部を形成しパターン化した後に被接着チップと接着し、半導体素子としてチップをパッケージングした。この半導体素子は、性能に問題はなかった。

符号の説明

[0128] １　支持体

２　突起電極

４　はんだ

６　硬化性層

８ａ　除去部

１０　パターン化粘着層

１２　被接合部材

１４　突起電極

請求の範囲

[請求項1] 硬化性組成物の硬化物を含み、

前記硬化性組成物のうち溶剤以外の成分を前記硬化性組成物と同比率で含む組成物は２５℃、１気圧において流動性を有し、

前記硬化物の表面が２５℃で粘着性を有する、パターン化粘着層。

[請求項2] 前記硬化性組成物として、塗布膜厚１０μｍ、高圧水銀灯で全面露光１０００ｍＪ／ｃｍ^2、２５℃の０．３質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に１分浸漬の条件により、前記硬化性組成物の硬化物サンプルを形成し、硬化物サンプルの表面にポリエチレンテレフタレートフィルムを張り付けた場合の９０度剥離試験の結果が０．０５Ｎ／２０ｍｍ以上である硬化性組成物を用いる、請求項１に記載のパターン化粘着層。

[請求項3] 平均厚さが２μｍ以上である、請求項１または２に記載のパターン化粘着層。

[請求項4] パターンの最小寸法、又は、パターンの間隙の最小寸法が２００μｍ以下のパターンを含む、請求項１～３のいずれか１項に記載のパターン化粘着層。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載のパターン化粘着層の形成に用いられる、硬化性組成物。

[請求項6] 溶剤以外の成分の全質量に対する、分子量１０００以上の有機成分の含有量が２０質量％以下である、請求項５に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 多官能重合性化合物を複数種含む、請求項５または６に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 単官能重合性化合物を含む、請求項５～７のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 無機フィラーを含む、請求項５～８のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 硬化性組成物の全質量に対する溶剤の含有量が１０質量％以下であ

る、請求項５～９のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 請求項５～１０のいずれか１項に記載の硬化性組成物を支持体上に適用して硬化性膜を形成する適用工程、

前記硬化性膜を選択的に硬化する硬化工程、及び

少なくとも一部が硬化した前記硬化性膜を現像してパターン化粘着層を得る現像工程を含み、

前記現像はパターン化粘着層の表面の粘着性が残る条件で行なわれる、

パターン化粘着層の製造方法。

[請求項12] 前記現像に用いられる現像液がアルカリ成分を含む、請求項１１に記載のパターン化粘着層の製造方法。

[請求項13] 前記適用工程における適用方法がスピンコート法を含む、請求項１１または１２に記載のパターン化粘着層の製造方法。

[請求項14] 支持体、請求項１～４のいずれか１項に記載のパターン化粘着層及び被接合部材をこの順に有する、積層体。

[請求項15] 前記支持体がシート状又はフィルム状である、請求項１４に記載の積層体。

[請求項16] 前記支持体が半導体作製用基材である、請求項１４又は１５に記載の積層体。

[請求項17] 前記支持体が電極を有する支持体である、請求項１４～１６のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項18] 支持体、被接合部材及びパターン化粘着層を含む積層体の製造方法であって、

請求項５～１０のいずれか１項に記載の硬化性組成物を前記支持体及び前記被接合部材のいずれか一方に適用して硬化性膜を形成する適用工程、

前記硬化性膜を選択的に硬化する硬化工程、

少なくとも一部が硬化した前記硬化性膜を現像してパターン化粘着

層を得る現像工程、及び、

前記パターン化粘着層に前記支持体及び前記被接合部材のうち、適用工程により硬化性組成物が適用されなかった部材を接合する接合工程を含み、

前記現像はパターン化粘着層の表面の粘着性が残る条件で行なわれる、

積層体の製造方法。

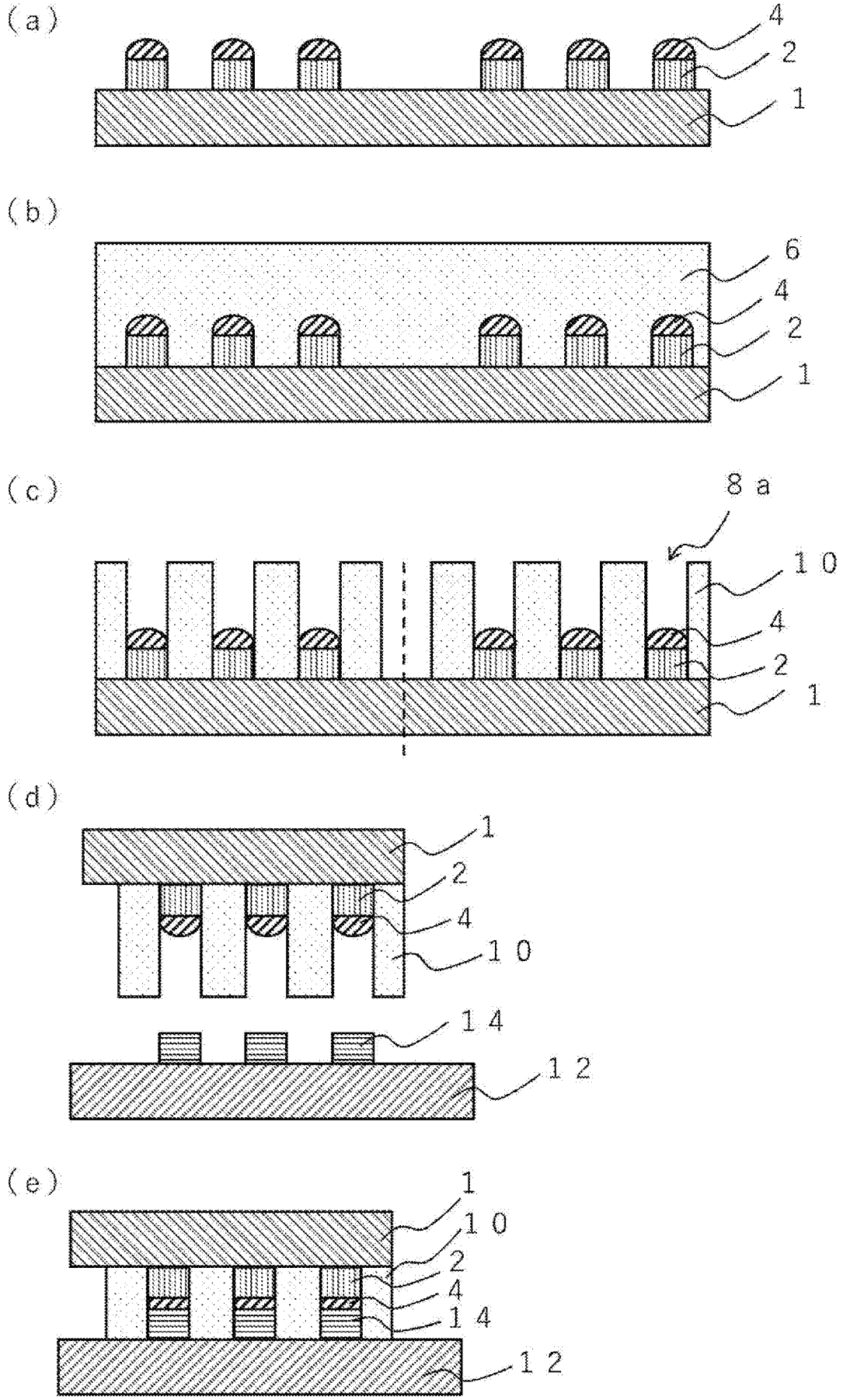
[請求項19] 前記接合が１００～２００℃で行なわれる、請求項１８に記載の積層体の製造方法。

[請求項20] 前記支持体を加工する加工工程を含む、請求項１８または１９に記載の積層体の製造方法。

[請求項21] 前記加工工程が前記支持体を分割する工程である、請求項１７に記載の積層体の製造方法。

[請求項22] 請求項１８～２１のいずれか１項に記載の積層体の製造方法を含む、半導体素子の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/034787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 4/02(2006.01)i; ***C09J 11/04***(2006.01)i; ***C09J 201/00***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G03F 7/027***(2006.01)i; ***G03F 7/40***(2006.01)i; ***H01L 21/60***(2006.01)i; ***C09J 7/38***(2018.01)i
FI: C09J7/38; G03F7/004 501; G03F7/027 502; G03F7/004 512; G03F7/40 521; C09J201/00; C09J4/02; C09J11/04; H01L21/60 311S

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)

C09J4/02; C09J11/04; C09J201/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/40; H01L21/60; C09J7/38

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	JP 9-188863 A (NITTO DENKO CORP) 22 July 1997 (1997-07-22) claims, paragraphs [0005], [0007], [0010]-[0013], [0016]-[0017], [0024]-[0025], [0029], [0031], examples	1-10, 14-17
X	JP 2018-202634 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 27 December 2018 (2018-12-27) claims, paragraphs [0005], [0019], [0025], [0032], [0038]-[0039], [0042]-[0043], examples	1-7, 11-15, 18
X	JP 2018-127621 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 16 August 2018 (2018-08-16) claims, paragraphs [0011]-[0013], [0016]-[0018], [0044]-[0056], [0062]-[0063], examples	1-5, 7, 11-15, 17-18
X	US 2012/0181703 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD) 19 July 2012 (2012-07-19) claims, paragraphs [0002], [0012]-[0014], [0027]-[0030], [0032]-[0033], examples	1-5, 7, 11-22
A	JP 2006-117858 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 11 May 2006 (2006-05-11) entire text	1-22

☐ 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	Date of mailing of the international search report
07 December 2021	**14 December 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/034787

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 9-188863 A	22 July 1997	(Family: none)	
JP 2018-202634 A	27 December 2018	(Family: none)	
JP 2018-127621 A	16 August 2018	US 2018/0223138 A1 claims, paragraphs [0014]-[0016], [0019]-[0021], [0046]-[0056], [0062]-[0063], examples KR 10-2018-0092381 A CN 108410368 A	
US 2012/0181703 A1	19 July 2012	KR 10-2012-0082773 A entire text	
JP 2006-117858 A	11 May 2006	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/034787

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J 4/02(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i; H01L 21/60(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i
FI: C09J7/38; G03F7/004 501; G03F7/027 502; G03F7/004 512; G03F7/40 521; C09J201/00; C09J4/02; C09J11/04; H01L21/60 311S

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））

C09J4/02; C09J11/04; C09J201/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/40; H01L21/60; C09J7/38

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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	JP 9-188863 A (日東電工株式会社) 22.07.1997 (1997-07-22) 特許請求の範囲，段落[0005]，[0007]，[0010]-[0013]，[0016]-[0017]，[0024]-[0025]，[0029]，[0031]，実施例	1-10,14-17
X	JP 2018-202634 A (三菱製紙株式会社) 27.12.2018 (2018-12-27) 特許請求の範囲，段落[0005]，[0019]，[0025]，[0032]，[0038]-[0039]，[0042]-[0043]，実施例	1-7,11-15,18
X	JP 2018-127621 A (東友ファインケム株式会社) 16.08.2018 (2018-08-16) 特許請求の範囲，段落[0011]-[0013]，[0016]-[0018]，[0044]-[0056]，[0062]-[0063]，実施例	1-5,7,11-15,17-18
X	US 2012/0181703 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 19.07.2012 (2012-07-19) 特許請求の範囲，段落[0002]，[0012]-[0014]，[0027]-[0030]，[0032]-[0033]，実施例	1-5,7,11-22
A	JP 2006-117858 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 11.05.2006 (2006-05-11) 全文	1-22

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.12.2021	14.12.2021

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	仁科　努 4Z 4079 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/034787

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-188863 A	22.07.1997	（ファミリーなし）	
JP 2018-202634 A	27.12.2018	（ファミリーなし）	
JP 2018-127621 A	16.08.2018	US 2018/0223138 A1 特許請求の範囲，段落[0014]-[0016]，[0019]-[0021]，[0046]-[0056]，[0062]-[0063]，実施例 KR 10-2018-0092381 A CN 108410368 A	
US 2012/0181703 A1	19.07.2012	KR 10-2012-0082773 A 全文	
JP 2006-117858 A	11.05.2006	（ファミリーなし）	