(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
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/113998 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01)
C09J 133/18 (2006.01)
H01L 21/301 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082433

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 18 日(18.11.2015)

(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 2015-005168 2015 年 1 月 14 日(14.01.2015) 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: 佐伯　尚哉(**SAIKI, Naoya**); 〒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). 山本　大輔(**YAMAMOTO, Daisuke**); 〒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). 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).

(74) 代理人: 大谷　保, 外(**OHTANI, Tamotsu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階　特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, KN, KP, KR, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: RESIN FILM-FORMING SHEET, RESIN FILM-FORMING COMPOSITE SHEET, AND SILICON WAFER REGENERATION METHOD

(54) 発明の名称 : 樹脂膜形成用シート、樹脂膜形成用複合シート、及びシリコンウエハの再生方法

(57) **Abstract**: Provided is a resin film-forming sheet to be applied on a silicon wafer for forming a resin film on said silicon wafer, wherein the following conditions (I)-(III) are satisfied and the sheet has excellent re-workability and edge adhesiveness. Condition (I): The surface roughness (Ra) of the surface (α) of the resin film-forming sheet on the side that is applied on the silicon wafer is 50 nm or less. Condition (II): The adhesive force (α1) of the surface (α) of the resin film-forming sheet with respect to the silicon wafer is 1.0-7.0 N/25 mm. Condition (III): The adhesive force (β1) of the surface (β) of the resin film-forming sheet, on the side opposite to the side that is applied on the silicon wafer, with respect to the adhesive layer of an adhesive sheet having an adhesive layer of 10-50 μm thickness formed from a specified adhesive is at least 4.0 N/25 mm.

(57) 要約:　シリコンウエハに貼付され、当該シリコンウエハ上に樹脂膜を形成するためのシートであって、下記要件（Ｉ）～（III）を満たす、リワーク性及び端部密着性に優れる樹脂膜形成用シートを提供する。 要件（Ｉ）：シリコンウエハと貼付される側の前記樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）が５０ｎｍ以下である。 要件（II）：シリコンウエハに対する前記樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力（α１）が１．０～７．０Ｎ／２５ｍｍである。 要件（III）：特定の粘着剤から形成された厚さ１０～５０μｍの粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層に対する、シリコンウエハと貼付される側とは反対側の前記樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）が４．０Ｎ／２５ｍｍ以上である。

WO 2016/113998 A1

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂膜形成用シート、樹脂膜形成用複合シート、及びシリコンウエハの再生方法

技術分野

[0001]　本発明は、樹脂膜形成用シート、及び支持シート上に当該樹脂膜形成用シートが積層した構成を有する樹脂膜形成用複合シート、並びに、シリコンウエハの再生方法に関する。

背景技術

[0002]　近年、いわゆるフェースダウン方式と呼ばれる実装法を用い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、基板の回路面上にバンプ等の電極を有する半導体チップ（以下、単に「チップ」ともいう）が搭載され、チップの電極が基板と接合される。このため、基板と接合された側とは反対側のチップの表面（以下、「チップの裏面」ともいう）は剥き出しとなることがある。

[0003]　この剥き出しとなったチップの裏面には、有機材料からなる樹脂膜が形成され、樹脂膜付きチップとして半導体装置に取り込まれることがある。当該樹脂膜は、ダイシング工程やパッケージングの後にクラックの発生を防止するための保護膜として機能や、得られたチップを、ダイパッド部や別の半導体チップ等の他の部材上に接着するための接着膜としての機能を担うことができる。

一般的に、この樹脂膜付きチップは、樹脂を含む組成物の溶液をスピンコート法等により、ウエハの裏面に塗布して塗膜を形成した後、当該塗膜を乾燥及び硬化させて、樹脂膜を形成し、得られた樹脂膜付きウエハをダイシングすることで製造される。

[0004]　また、硬化性の樹脂膜形成用シートをウエハの裏面に貼付し、ウエハのダイシングの前後で、エネルギー線の照射や加熱により、当該樹脂膜形成用シ

ートを硬化させ樹脂膜とすることで、樹脂膜付きウエハ又は樹脂膜付きチップを製造することもできる。

このようなチップの裏面やウエハの裏面上に、保護膜や接着膜としての機能も担う樹脂膜を形成する材料として、様々な樹脂膜形成用シートが提案されている。

例えば、特許文献１には、アクリル系共重合体からなるポリマー成分、エネルギー線硬化性成分、染料又は顔料、無機フィラー、及び光重合開始剤を含むエネルギー線硬化型保護膜形成層が２枚の剥離シートに挟持された構成を有するチップ保護用フィルムが開示されている。

特許文献１の記載によれば、当該チップ保護用フィルムは、エネルギー線の照射によって、レーザーマーキング認識性、硬度、及びウエハとの密着性が良好な保護膜を形成することが可能であるとし、従来のチップ保護用フィルムに比べて、工程の簡略化が可能とされている。

[0005] また、特許文献２には、基材及び粘着剤層を有するダイシングテープと、当該ダイシングテープの粘着剤層上に、着色され、且つ所定の弾性率を有するウエハ裏面保護フィルムを有する、ダイシングテープ一体型ウエハ裏面保護フィルムが開示されている。

特許文献２の記載によれば、当該ウエハ裏面保護フィルムは、半導体ウエハのダイシング工程において、半導体ウエハとの保持力が良好であるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００９－１３８０２６号公報

特許文献2：特開２０１０－１９９５４３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、特許文献１及び２に記載の保護フィルムをウエハ上に貼付する

工程において、ウエハ上に貼付する保護フィルムの位置のずれが生じたり、ウエハ上に異物が付着した状態で、当該ウエハ上に異物も含まれるように保護フィルムを貼付してしまうことが起こり得る。このような場合、ウエハ上に一度貼付した保護フィルムを、ウエハからリワーク（再剥離）することは難しい。

特に、特許文献１及び２に開示された保護フィルムは、貼付時のウエハとの密着性や、貼付後のウエハとの保持力の向上を目的としたものであるため、ウエハ上に一度貼付すると、ウエハとの密着性が高いために、リワークすることは大変困難である。

つまり、ウエハに貼付した保護フィルムを強引に剥がそうと力を加えた際にウエハが破損したり、ウエハを破損せずに保護フィルムを剥がせたとしても、ウエハ上に保護フィルムの一部が残存してしまう場合がある。

特許文献１及び２では、記載された保護フィルムについて、貼付時のウエハとの密着性や、貼付後のウエハとの保持力の観点からの検討はされているものの、一度ウエハに貼付された保護フィルムのリワーク性についての検討は一切なされていない。

[0008] なお、保護フィルムの貼り直しの必要性に気づくのは、保護フィルムとウエハとを貼付した直後だけでなく、貼付後に、ウエハ上に保護フィルムが貼付された積層体の状態で、２４時間程度静置された後に気付く場合が多い。

ウエハに保護フィルムを貼付後、時間が経過する程、ウエハと保護フィルムとの密着性は向上するため、保護フィルムをリワークが難しくことが一般的である。

[0009] また、シリコンウエハに貼付後のリワーク性を重視し、ウエハと貼付する側の表面を粗く設計した保護フィルムを用いることも考えられるが、このような保護フィルムは、ウエハと貼付後、端部に浮きや剥がれが発生し易く、端部密着性が劣るという問題が生じる。

[0010] 本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであって、リワーク性及び端部密着性に優れる樹脂膜形成用シート、及び支持シート上に当該樹脂膜形成

用シートが積層した構成を有する樹脂膜形成用複合シート、並びに、シリコンウエハの再生方法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、シリコンウエハと貼付される側の表面における、表面粗さ及びシリコンウエハに対する粘着力、並びに、当該表面とは反対側の他方の表面における、一般的な粘着シートの粘着剤層に対する粘着力を調整した樹脂膜形成用シートが、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明は、下記〔１〕～〔１０〕を提供するものである。

〔１〕シリコンウエハに貼付され、当該シリコンウエハ上に樹脂膜を形成するためのシートであって、下記要件（Ｉ）～（III）を満たす、樹脂膜形成用シート。

要件（Ｉ）：シリコンウエハと貼付される側の前記樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）が５０ｎｍ以下である。

要件（II）：シリコンウエハに対する前記樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力（α１）が１．０～７．０Ｎ／２５ｍｍである。

要件（III）：ブチルアクリレート及びアクリル酸に由来する構成単位を有し、質量平均分子量が６０万～１００万であるアクリル系樹脂１００質量部と、架橋剤０．０１～１０質量部とを含む粘着剤から形成された、厚さ１０～５０μｍの粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層に対する、シリコンウエハと貼付される側とは反対側の前記樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）が４．０Ｎ／２５ｍｍ以上である。

〔２〕２３℃における貯蔵弾性率が０．１０～２０ＧＰａである、上記〔１〕に記載の樹脂膜形成用シート。

〔３〕前記樹脂膜形成用シートの表面（β）における水に対する接触角が７０～１１０°である、上記〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂膜形成用シート。

〔４〕重合体成分（Ａ）及び硬化性成分（Ｂ）を含む、上記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の樹脂膜形成用シート。

〔５〕重合体成分（Ａ）が、アクリル系重合体（Ａ１）を含む、上記〔４〕に記載の樹脂膜形成用シート。

〔６〕アクリル系重合体（Ａ１）が、アルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位（ａ１）及びニトリル系モノマーに由来する構成単位（ａ２）を有するアクリル系共重合体である、上記〔５〕に記載の樹脂膜形成用シート。

〔７〕シリコンウエハ上に保護膜を形成するための保護膜形成用シートである、上記〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の樹脂膜形成用シート。

〔８〕支持シート上に、上記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の樹脂膜形成用シートが積層した構成を有する、樹脂膜形成用複合シート。

〔９〕前記樹脂膜形成用シートが２つの支持シートに挟持された構成を有する、上記〔８〕に記載の樹脂膜形成用複合シート。

〔１０〕シリコンウエハ上に、上記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の樹脂膜形成用シートの表面（α）が直接貼付された積層体から、当該樹脂膜形成用シートをリワークしてシリコンウエハを再生する方法であって、

下記工程（１）～（２）を有する、シリコンウエハの再生方法。

工程（１）：基材及び粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層を、前記積層体の前記樹脂膜形成用シートの表面（β）上に貼付する工程。

工程（２）：工程（１）で前記樹脂膜形成用シートの表面（β）上に貼付した前記粘着シートを引っ張って、前記シリコンウエハ上に貼付された前記樹脂膜形成用シートをリワークする工程。

発明の効果

[0013] 本発明の樹脂膜形成用シートは、リワーク性及び端部密着性に優れる。

そのため、本発明の樹脂膜形成用シートを一度シリコンウエハに貼付した後で、貼り直しの必要性が生じた場合には、シリコンウエハを破損せず、且つ、貼付した樹脂膜形成用シートの一部がシリコンウエハ上に付着して残存することを抑制しながら、当該樹脂膜形成用シートをシリコンウエハからリワークすることができる。その結果、当該樹脂膜形成用シートをリワーク後

のシリコンウエハについては、再利用することができる。

なお、本明細書において、「樹脂膜形成用シートをリワークする」とは、シリコンウエハ上に一度貼付された樹脂膜形成用シートを再剥離することを指す。

また、「樹脂膜形成用シートのリワーク性」とは、シリコンウエハに貼付した後に、リワークする際に、シリコンウエハを破損することなく、且つ、シリコンウエハ上に樹脂膜形成用シートの一部を残存させることなく、再剥離できる性質のことを指す。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一態様の樹脂膜形成用複合シートの断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書の記載において、各成分の質量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法で測定される標準ポリスチレン換算の値であり、具体的には実施例に記載の方法に基づいて測定した値である。

また、本明細書において、例えば「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の双方を示す語として用いており、他の類似用語についても同様である。

さらに、本明細書において、「エネルギー線」とは、例えば、紫外線や電子線等を指し、紫外線が好ましい。

[0016] 〔樹脂膜形成用シート〕

本発明の樹脂膜形成用シートは、シリコンウエハに貼付され、当該シリコンウエハ上に樹脂膜を形成するためのシートであって、下記要件（Ｉ）～（III）を満たすものである。

要件（Ｉ）：シリコンウエハと貼付される側の前記樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）（以下、単に「表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）」ともいう）が５０ｎｍ以下である。

要件（II）：シリコンウエハに対する前記樹脂膜形成用シートの表面（α）

の粘着力（α１）（以下、単に「表面（α）の粘着力（α１）」ともいう）が１．０～７．０Ｎ／２５ｍｍである。

要件（III）：ブチルアクリレート及びアクリル酸に由来する構成単位を有し、質量平均分子量が６０万～１００万であるアクリル系樹脂１００質量部と、架橋剤０．０１～１０質量部とを含む粘着剤から形成された、厚さ１０～５０μｍの粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層に対する、シリコンウエハと貼付される側とは反対側の前記樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）（以下、単に「表面（β）の粘着力（β１）」ともいう）が４．０Ｎ／２５ｍｍ以上である。

[0017] 本発明の樹脂膜形成用シートの表面（α）は、シリコンウエハと貼付される側の面であり、表面（β）は、シリコンウエハと貼付後に、シリコンウエハから当該樹脂膜形成用シートをリワークするために貼付される汎用の粘着シートの粘着剤層との貼付面である。

なお、本発明の樹脂膜形成用シートの形態は、特に制限は無く、例えば、長尺テープ状、単葉のラベル等の形態であってもよい。

[0018] また、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、１種の組成物から形成された一層からなる単層体でもよく、２種以上の組成物から形成された二層以上からなる複層体であってもよい。

なお、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートが二層以上からなる複層体である場合、表面（α）側の層の形成材料である組成物（α’）と、表面（β）側の層の形成材料である組成物（β’）とについては、上記要件（Ｉ）～（III）を満たすように、それぞれ含まれる成分の種類や配合量を調整することが好ましい。そのため、組成物（α’）と組成物（β’）とは、互いに異なるものであることが好ましい。

[0019] ＜要件（Ｉ）＞

本発明の樹脂膜形成用シートは、上記要件（Ｉ）を満たすことで、ウエハと貼付後、ウエハの端部に浮きや剥がれの発生を抑制し、端部密着性に優れたものとなる。

つまり、表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）が５０ｎｍを超えると、得られる樹脂膜形成用シートをシリコンウエハに貼付した際に、シリコンウエハとの密着性が不十分であり、特にシリコンウエハの端部に浮きや剥がれが発生し易くなり、端部密着性が劣る。このような密着性の低下、特に端部密着性の低下が生じると、当該樹脂膜形成用シートとシリコンウエハとの界面にダイシング時に使用する洗浄水が浸入してシリコンウエハの表面を汚染や、ダイシング時のチッピングの発生を引き起こす原因ともなる。

[0020] 上記観点から、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）としては、好ましくは４０ｎｍ以下、より好ましくは３５ｎｍ以下、更に好ましくは３０ｎｍ以下、より更に好ましくは２５ｎｍ以下である。

また、リワーク性をより向上させた樹脂膜形成用シートとする観点から、表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）は、好ましくは５ｎｍ以上、より好ましくは１０ｎｍ以上、更に好ましくは１５ｎｍ以上である。

[0021] なお、本明細書において、表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）は、ＪＩＳ　Ｂ０６０１：２００１に準拠して測定された値であって、より具体的には、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

また、表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）は、例えば、樹脂膜形成用シート中に含まれ得る無機充填材や着色剤等の微粒子成分の種類、平均粒径、及び含有量等を適宜設定することで調整可能である。また、樹脂膜形成用シートの表面（α）上に、表面の粗い凹凸面を有する剥離フィルムの凹凸面を貼り合せ、凹凸形状を転写する方法によっても調整できる。

[0022] ＜要件（II）＞

本発明の樹脂膜形成用シートは、要件（II）を満たすことで、シリコンウエハとの貼付後の密着性、特に端部密着性を良好に保ちつつも、２４時間程度経過してもリワーク可能なものとなる。

例えば、特許文献１及び２に開示されたような、従来の樹脂膜形成用シートは、シリコンウエハとの密着性及び保持性の向上を目的とする場合が多く

、要件（II）で規定するような表面（α）の粘着力の値を高くするための材料設計がなされている。

しかしながら、表面（α）の粘着力（α１）が７．０Ｎ／２５ｍｍを超えると、得られる樹脂膜形成用シートをシリコンウエハに貼付後のリワークが困難になる傾向がある。特に、シリコンウエハに貼付してからの時間が経過する程、シリコンウエハと樹脂膜形成用シートとの密着性が向上するため、樹脂膜形成用シートをシリコンウエハから強引にリワークしようとすると、そのリワークしようとする力によって、シリコンウエハを破損させてしまう場合がある。

一方、表面（α）の粘着力（α１）が１．０Ｎ／２５ｍｍ未満であると、シリコンウエハとの密着性が不十分であり、特に、得られる樹脂膜形成用シートをシリコンウエハに貼付した際、シリコンウエハの端部に浮きや剥がれが発生し易く、端部密着性が劣る。

そこで、本発明の樹脂膜形成用シートでは、表面（α）の粘着力（α１）を、要件（II）で規定するような範囲に調整している。

[0023] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力（α１）は、シリコンウエハとの密着性、特にシリコンウエハとの貼付後の端部密着性を向上させた樹脂膜形成用シートとする観点から、好ましくは１．３Ｎ／２５ｍｍ以上、より好ましくは１．５Ｎ／２５ｍｍ以上、更に好ましくは１．８Ｎ／２５ｍｍ以上、より更に好ましくは２．０Ｎ／２５ｍｍ以上であり、リワーク性を向上させた樹脂膜形成用シートとする観点から、好ましくは６．８Ｎ／２５ｍｍ以下、より好ましくは６．５Ｎ／２５ｍｍ以下、更に好ましくは６．０Ｎ／２５ｍｍ以下、より更に好ましくは５．５Ｎ／２５ｍｍ以下である。

[0024] なお、本明細書において、表面（α）の粘着力（α１）は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

また、表面（α）の粘着力（α１）は、樹脂膜形成用シートの表面（α）側の層の形成材料である組成物に含まれる重合体成分、硬化性成分、無機充

填材、及び添加剤等の種類や含有量を適宜選択し、上記範囲となるように調整することができる。具体的には、樹脂膜形成用シート中に含まれる各成分の項目における事項を適宜組み合わせて考慮すれば、容易に調整できる。

[0025] ＜要件（III）＞

本発明の樹脂膜形成用シートは、要件（III）を満たすことで、２４時間程度経過してもリワーク可能なものとなる。

本発明の樹脂膜形成用シートをシリコンウエハに貼付後に、当該樹脂膜形成用シートを再剥離する必要が生じた場合には、当該樹脂膜形成用シートの表面（β）に汎用の粘着シートの粘着剤層を貼付し、当該粘着シートを引っ張ることで、当該樹脂膜形成用シートをシリコンウエハからリワークすることができる。

この際に、表面（β）の粘着力（β１）が４．０Ｎ／２５ｍｍ未満であると、当該粘着シートの粘着剤層を表面（β）に貼付して、当該粘着シートと共に当該樹脂膜形成用シートを引き剥がそうとしても、シリコンウエハ上に当該樹脂膜形成用シートの一部が残存してしまう傾向が高く、リワーク後のシリコンウエハは再利用することができない。

[0026] 上記観点から、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）は、好ましくは４．５Ｎ／２５ｍｍ以上、より好ましくは５．０Ｎ／２５ｍｍ以上である。

また、表面（β）の粘着力の上限値としては、特に制限は無いが、表面（β）の粘着力（β１）は、通常２０Ｎ／２５ｍｍ以下である。

[0027] 要件（III）で規定する樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）は、ブチルアクリレート及びアクリル酸に由来する構成単位を有し、質量平均分子量が６０万～１００万であるアクリル系樹脂１００質量部と、架橋剤０．０１～１０質量部とを含む粘着剤から形成された、厚さ１０～５０μｍの粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層に対する粘着力である。

この粘着剤の組成は、市販されている一般的なアクリル系粘着剤を規定したものであり、要件（III）は、一般的なアクリル系粘着剤から形成された粘

着剤層に対する表面（β）の粘着力を規定したものである。

なお、要件（III）を満たす粘着剤は、市場に広く流通している極めて一般的なアクリル系粘着剤である。

そのため、本発明の樹脂膜形成用シートをシリコンウエハからリワークする際に使用する粘着シートの選択性は極めて広く、一般的なアクリル系粘着剤からなる粘着剤層を有する粘着シートを用いて、リワークすることが可能である。

[0028] なお、表面（β）の粘着力（β１）は、より具体的には、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

また、表面（β）の粘着力（β１）は、樹脂膜形成用シートの表面（β）側の層の形成材料である組成物に含まれる重合体成分、硬化性成分、無機充填材、及び添加剤等の種類や含有量を適宜選択し、上記範囲となるように調整することができる。具体的には、樹脂膜形成用シート中に含まれる各成分の項目における事項を適宜組み合わせて考慮すれば、容易に調整できる。

[0029] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シートにおいて、リワーク性を更に向上させた樹脂膜形成用シートとする観点から、表面（β）の粘着力（β１）は、表面（α）の粘着力（α１）の粘着力よりも高い値であることが好ましい。

上記観点から、粘着力（β１）と粘着力（α１）との差〔（β１）－（α１）〕としては、好ましくは０～８．０Ｎ／２５ｍｍ、より好ましくは０．１～７．０Ｎ／２５ｍｍ、更に好ましくは０．５～６．０Ｎ／２５ｍｍ、より更に好ましくは１．５～５．５Ｎ／２５ｍｍである。

[0030] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シートの２３℃における貯蔵弾性率は、好ましくは０．１０～２０ＧＰａ、より好ましくは０．１５～１５ＧＰａ、更に好ましくは０．２０～１０ＧＰａ、より更に好ましくは０．３０～５．０ＧＰａである。

当該貯蔵弾性率が０．１０ＧＰａ以上であれば、樹脂膜形成用シートをシリコンウエハに貼付後に、再度剥離する際に、当該樹脂膜形成用シートが糸を引くような変形する現象を抑え、シリコンウエハ上に樹脂膜形成用シート

の一部を残存させることなく、樹脂膜形成用シートを剥離することができる。

一方、当該貯蔵弾性率が２０ＧＰａ以下であれば、シリコンウエハに対する密着性が良好とすることができる。

なお、本明細書において、樹脂膜形成用シートの貯蔵弾性率は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

[0031] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シートの表面（β）における水に対する接触角は、リワーク性を更に向上させた樹脂膜形成用シートとする観点から、好ましくは７０～１１０°、より好ましくは７５～１００°、更に好ましくは８０～９５°、より更に好ましくは８３～９３°である。

なお、本明細書において、樹脂膜形成用シートの表面（β）における水に対する接触角は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

[0032] ＜樹脂膜形成用シートの構成成分＞

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、要件（Ⅰ）～（III）を満たす表面（α）及び表面（β）を有するものであれば特に制限はされないが、重合体成分（Ａ）及び硬化性成分（Ｂ）を含むものであることが好ましい。

さらに、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、要件（Ⅰ）～（III）を満たすような表面（α）及び表面（β）を形成する観点から、本発明の効果を損なわない範囲において、上記成分（Ａ）及び（Ｂ）と共に、無機充填材（Ｃ）、着色剤（Ｄ）、カップリング剤（Ｅ）、レベリング剤（Ｆ）、及び汎用添加剤（Ｇ）から選ばれる１種以上を含んでいてもよい。

以下、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートの構成成分となり得る、上記成分（Ａ）～（Ｇ）について説明する。

[0033] ［重合体成分（Ａ）］

本明細書において、「重合体成分」とは、質量平均分子量（Ｍｗ）が２万以上であり、少なくとも１種の繰り返し単位を有する化合物を意味する。

本発明の一態様で用いる樹脂膜形成用シートは、重合体成分（Ａ）を含有することで、可とう性及び造膜性を付与し、シート状の形状維持性を良好と

することができる。その結果、樹脂膜形成用シートの２３℃における貯蔵弾性率を上述の範囲に調整することができる。

重合体成分（Ａ）の質量平均分子量（Ｍｗ）としては、得られる樹脂膜形成用シートの２３℃における貯蔵弾性率を上述の範囲に調整する観点から、好ましくは２万以上、より好ましくは２万～３００万、より好ましくは５万～２００万、更に好ましくは１０万～１５０万である。

[0034] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中の重合体成分（Ａ）の含有量は、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して、好ましくは５～５０質量％、より好ましくは８～４０質量％、更に好ましくは１０～３５質量％、より更に好ましくは１５～３０質量％である。

[0035] なお、本明細書において、「樹脂膜形成用シートの全量に対する成分（Ａ）の含有量」は、「樹脂膜形成用シートの形成材料である組成物中の有効成分の全量に対する成分（Ａ）の含有量」と同義であり、以下に説明する他の成分の含有量についても、同様である。

つまり、各成分の含有量の規定における「樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して」との語は、「樹脂膜形成用シートの形成材料である組成物の有効成分の全量（１００質量％）に対して」との語に置き換えても、含有量の規定は同義である。

さらに、上記の「有効成分」とは、組成物中の溶媒等の直接的及び間接的に反応や形成されるシートの物性に影響を与えない物質を除いた成分を意味し、具体的には、水及び有機溶媒等の溶媒以外の成分を意味する。

[0036] 重合体成分（Ａ）としては、アクリル系重合体（Ａ１）を含むことが好ましいが、アクリル系重合体（Ａ１）以外の、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ゴム系重合体等の非アクリル系重合体（Ａ２）が含まれていてもよい。

これらの重合体成分は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0037] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中に含まれる重合体成分（Ａ）の全

量（１００質量％）に対する、アクリル系重合体（Ａ１）の含有量としては、好ましくは５０～１００質量％、より好ましくは６０～１００質量％、更に好ましくは７０～１００質量％、より更に好ましくは８０～１００質量％である。

[0038]（アクリル系重合体（Ａ１））

アクリル系重合体（Ａ１）の質量平均分子量（Ｍｗ）は、樹脂膜形成用シートに可とう性及び造膜性を付与し、樹脂膜形成用シートの２３℃における貯蔵弾性率を上述の範囲に調整する観点から、好ましくは２万～３００万、より好ましくは１０万～１５０万、更に好ましくは１５万～１２０万、より更に好ましくは２５万～１００万である。

[0039] アクリル系重合体（Ａ１）としては、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）及び（β１）を上記範囲に調整する観点から、アルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位（ａ１）を有するアクリル系重合体が好ましく、特に、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）を上記範囲に調整する観点から、当該構成単位（ａ１）及びニトリル系モノマーに由来する構成単位（ａ２）を有するアクリル系共重合体であることがより好ましい。

なお、本発明の一態様で用いるアクリル系重合体（Ａ１）は、構成単位（ａ１）及び（ａ２）以外に、さらに、アルキル（メタ）アクリレート及びニトリル系モノマーには該当しない他のモノマーに由来する構成単位（ａ３）を有していてもよい。

[0040] なお、アクリル系重合体（Ａ１）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、アクリル系重合体（Ａ１）が共重合体である場合、当該共重合体の形態は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

[0041]（構成単位（ａ１））

構成単位（ａ１）を構成するアルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の炭素数としては、樹脂膜形成用シートに可とう性及び造膜性を付与する観

点から、好ましくは１～１８であり、より好ましくは１～１２、更に好ましくは１～８である。

[0042] アルキル（メタ）アクリレートとしては、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、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ｎ－ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、これらのアルキル（メタ）アクリレートは、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0043] これらの中でも、炭素数１～３のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、メチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

アクリル系重合体（Ａ１）中の炭素数１～３のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位（ａ１－１）の含有量は、アクリル系重合体（Ａ１）の全構成単位（１００質量％）に対して、好ましくは５～９９質量％、より好ましくは１０～９８質量％、更に好ましくは２０～９７質量％、より更に好ましくは２５～９７質量％である。

[0044] アクリル系重合体（Ａ１）中の構成単位（ａ１）の含有量は、アクリル系重合体（Ａ１）の全構成単位（１００質量％）に対して、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは５０～９９質量％、更に好ましくは５５～９８質量％、より更に好ましくは６０～９７質量％である。

[0045] （構成単位（ａ２））

構成単位（ａ２）を構成するニトリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリロニトリル、α－クロル（メタ）アクリロニトリル、α－エトキシ（メタ）アクリロニトリル、フマロニトリル等が挙げられる。

なお、これらのニトリル系モノマーは、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、（メタ）アクリロニトリルが好ましい。

[0046] アクリル系重合体（Ａ１）中のニトリル系モノマーに由来する構成単位（ａ２）の含有量は、アクリル系重合体（Ａ１）の全構成単位（１００質量％）に対して、好ましくは１～５０質量％、より好ましくは５～４５質量％、より好ましくは１０～４２質量％、更に好ましくは１５～４０質量％、より更に好ましくは２０～３５質量％である。

構成単位（ａ２）の含有量が１質量％以上であれば、得られる樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力（α１）を上記範囲に調整し易い。一方、構成単位（ａ２）の含有量が５０質量％以下であれば、当該樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）を上記範囲に調整し易い。

[0047] （構成単位（ａ３））

アクリル系重合体（Ａ１）は、本発明の効果を損なわない範囲において、上記の構成単位（ａ１）及び（ａ２）以外に、アルキル（メタ）アクリレート及びニトリル系モノマーには該当しない他のモノマーに由来する構成単位（ａ３）を有していてもよい。

構成単位（ａ３）を構成する他のモノマーとしては、例えば、ヒドロキシ基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー等の官能基を有する官能基含有モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類モノマー；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類モノマー；スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニルモノマー：ブタジエン、イソプレン等のジエン系モノマー；等が挙げられる。

[0048] 樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）及び（β１）を上記範囲に調整する観点から、本発明の一態様で用いるアクリル系重合体（Ａ１）は、ヒドロキシ基含有モノマーに由来する構成単位（ａ３－１）を含むことが好ましい。

ヒドロキシ含有モノマーとしては、例えば、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、３－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、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；ビニルアルコール、アリルアルコール等の不飽和アルコール類等が挙げられる。

これらの中でも、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0049] アクリル系重合体（Ａ１）中のヒドロキシ基含有モノマーに由来する構成単位（ａ３－１）の含有量は、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）及び（β１）を上記範囲に調整する観点から、アクリル系重合体（Ａ１）の全構成単位（１００質量％）に対して、好ましくは０．５～３０質量％、より好ましくは１～２５質量％、更に好ましくは２～２０質量％、より更に好ましくは３～１５質量％、特に好ましくは３．５～１２質量％である。

[0050] さらに、アクリル系重合体（Ａ１）中のエポキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有量が増えると、得られる樹脂膜形成用シートとシリコンウエハとの密着性が向上し、粘着力（α１）の値が上昇する傾向にある。そのため、アクリル系重合体（Ａ１）中のエポキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有量は、少ないほど好ましい。

本発明の一態様で用いるアクリル系重合体（Ａ１）中のエポキシ基含有モノマーに由来する構成単位（ａ３－２）の含有量としては、上記観点から、アクリル系重合体（Ａ１）の全構成単位（１００質量％）に対して、好ましくは０～１５質量％、より好ましくは０～１０質量％、更に好ましくは０～５質量％、より更に好ましくは０～３．５質量％である。

[0051] エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、β－メチルグリシジル（メタ）アクリレート、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、３－エポキシシクロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル；グリシジルクロトネート、アリルグリシジルエーテル等の非アクリル系エポキシ基含有モノマー；等が挙げられる。

[0052] 後述する硬化性成分（Ｂ）として、エポキシ系熱硬化性成分を用いる場合には、カルボキシル基とエポキシ系熱硬化性成分中のエポキシ基が反応してしまうため、アクリル系重合体（Ａ１）中のカルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位の含有量は、少ないほどが好ましい。

硬化性成分（Ｂ）としてエポキシ系熱硬化性成分を用いる場合、本発明の一態様で用いるカルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位（ａ３－３）の含有量は、アクリル系重合体（Ａ１）の全構成単位（１００質量％）に対して、好ましくは０～１０質量％、より好ましくは０～５質量％、更に好ましくは０～２質量％、より更に好ましくは０質量％（構成単位（ａ３－３）を含まない）である。

なお、本明細書において、エポキシ基含有モノマーに由来する構成単位を有する、質量平均分子量が２万以上のアクリル系重合体は、熱硬化性を有しているが、硬化性成分（Ｂ）ではなく、重合体成分（Ａ）の概念に含まれるものとする。

[0053] カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

[0054] 本発明の一態様で用いるアクリル系重合体（Ａ１）中の構成単位（ａ３）の含有量は、アクリル系重合体（Ａ１）の全構成単位（１００質量％）に対して、好ましくは０～３０質量％、より好ましくは１～２０質量％、更に好ましくは２～１０質量％である。

[0055]（非アクリル系樹脂（Ａ２））

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、必要に応じて、上述のアクリル系重合体（Ａ１）以外の重合体成分として、非アクリル系重合体（Ａ２）を含有してもよい。

非アクリル系重合体（Ａ２）としては、例えば、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ゴム系重合体等が挙げられる。

これらの非アクリル系重合体（Ａ２）は、単独で又は２種以上を組み合わ

せて用いてもよい。

[0056] 非アクリル系重合体（Ａ２）の質量平均分子量（Ｍｗ）としては、好ましくは２万以上、より好ましくは２万～１０万、更に好ましくは２万～８万である。

[0057] ［硬化性成分（Ｂ）］

硬化性成分（Ｂ）は、樹脂膜形成用シートを硬化させて、硬質の樹脂膜を形成する役割を担うものであり、質量平均分子量（Ｍｗ）が２万未満の化合物である。

本発明で用いる樹脂膜形成用シートは、硬化性成分（Ｂ）として、熱硬化性成分（Ｂ１）及びエネルギー線硬化性成分（Ｂ２）の少なくとも一方を含むことが好ましく、樹脂膜形成用シートから形成される樹脂膜の着色を抑える観点、硬化反応を十分に進行させる観点、並びに、コスト低減の観点から、熱硬化性成分（Ｂ１）を含むことがより好ましい。

熱硬化性成分（Ｂ１）としては、少なくとも加熱により反応する官能基を有する化合物を含有することが好ましく、エポキシ基を有する化合物（Ｂ１１）を含有することがより好ましい。

また、エネルギー線硬化性成分（Ｂ２）は、エネルギー線照射により反応する官能基を有する化合物（Ｂ２１）を含有することが好ましい。

これらの硬化性成分が有する官能基同士が反応し、三次元網目構造が形成されることにより硬化が実現される。

硬化性成分（Ｂ）の質量平均分子量（Ｍｗ）は、成分（Ａ）と組み合わせて用いることで、樹脂膜形成用シートの形成材料である組成物の粘度を抑制し、取り扱い性を向上させる等の観点から、好ましくは２０，０００未満、より好ましくは１０，０００以下、更に好ましくは１００～１０，０００である。

[0058] （熱硬化性成分（Ｂ１））

熱硬化性成分（Ｂ１）としては、エポキシ系熱硬化性成分が好ましい。

エポキシ系熱硬化性成分は、エポキシ基を有する化合物（Ｂ１１）と共に

、熱硬化剤（Ｂ１２）を組み合わせたものを用いることが好ましい。

[0059] エポキシ基を有する化合物（Ｂ１１）（以下、「エポキシ化合物（Ｂ１１）」ともいう）としては、例えば、多官能系エポキシ樹脂、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、クレゾールノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、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の分子中に２官能以上有するエポキシ化合物等が挙げられる。

これらのエポキシ化合物（Ｂ１１）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）及び（β１）を上記範囲に調整する観点から、ノボラック型エポキシ樹脂及びビフェニル型エポキシ樹脂から選ばれる１種以上を含むことが好ましく、特に樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）を上記範囲に調整する観点から、ビフェニル型エポキシ樹脂を含むことがより好ましく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を含むことが更に好ましい。

[0060] ノボラック型エポキシ樹脂及びビフェニル型エポキシ樹脂から選ばれる１種以上の合計含有量は、エポキシ化合物（Ｂ１１）の全量（１００質量％）に対して、好ましくは７０～１００質量％、より好ましくは８０～１００質量％、更に好ましくは９０～１００質量％、より更に好ましくは９５～１００質量％である。

また、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）を上記範囲に調整する観点から、ビフェニル型エポキシ樹脂の含有量は、エポキシ化合物（Ｂ１１）の全量（１００質量％）に対して、好ましくは７０～１００質量％、より好ましくは８０～１００質量％、更に好ましくは９０～１００質量％、より更に好ましくは９５～１００質量％である。

[0061] エポキシ化合物（Ｂ１１）の含有量は、成分（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは１～５００質量部、より好ましくは３～３００質量部、更に好

ましくは５～１５０質量部、より更に好ましくは１０～１００質量部である。

[0062] （熱硬化剤（Ｂ１２））

熱硬化剤（Ｂ１２）は、エポキシ化合物（Ｂ１１）に対する硬化剤として機能する。

熱硬化剤としては、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好ましい。

当該官能基としてはフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及び酸無水物等が挙げられる。これらの中でも、フェノール性水酸基、アミノ基、又は酸無水物が好ましく、フェノール性水酸基及びアミノ基がより好ましく、アミノ基が更に好ましい。

[0063] フェノール基を有するフェノール系熱硬化剤としては、例えば、多官能系フェノール樹脂、ビフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ザイロック型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂等が挙げられる。

アミノ基を有するアミン系熱硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド（ＤＩＣＹ）等が挙げられる。

これらの熱硬化剤（Ｂ１２）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）及び（β１）を上記範囲に調整する観点から、フェノール系熱硬化剤を含むことが好ましい。

フェノール系熱硬化剤の含有量は、熱硬化剤（Ｂ１２）の全量（１００質量％）に対して、好ましくは５０～１００質量％、より好ましくは７０～１００質量％、更に好ましくは８０～１００質量％、より更に好ましくは９０～１００質量％である。

[0064] 熱硬化剤（Ｂ１２）の含有量は、エポキシ化合物（Ｂ１１）１００質量部に対して、好ましくは０．１～５００質量部、より好ましくは１～２００質量部である。

[0065] なお、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートにおいて、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）及び（β１）を上記範囲に調整する観点から、エポキシ化合物（Ｂ１）としてビフェニル型エポキシ樹脂を含み、且つ、熱硬化剤（Ｂ１２）としてフェノール系熱硬化剤を含み、両成分を併用することが好ましい。

なお、この場合、重合体成分（Ａ）として、ニトリル系モノマーに由来する構成単位（ａ２－１）を有するアクリル系重合体（Ａ１）を含むことがより好ましい。

[0066] （硬化促進剤（Ｂ１３））

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、当該シートの加熱による硬化速度を調整する観点から、硬化促進剤（Ｂ１３）を含有してもよい。

硬化促進剤（Ｂ１３）は、熱硬化性成分（Ｂ１）として、エポキシ化合物（Ｂ１１）と併用することが好ましい。

[0067] 硬化促進剤（Ｂ１３）としては、例えば、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の３級アミン類；２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類；トリブチルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等が挙げられる。

これらの硬化促進剤（Ｂ１３）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0068] 硬化促進剤（Ｂ１３）の含有量は、樹脂膜形成用シートから形成される樹脂膜の接着性の向上の観点から、エポキシ化合物（Ｂ１１）及び熱硬化剤（Ｂ１２）の合計量１００質量部に対して、好ましくは０．０１～１０質量部

、より好ましくは０．１～６質量部、更に好ましくは０．３～４質量部である。

[0069]（エネルギー線硬化性成分（Ｂ２））

エネルギー線硬化性成分（Ｂ２）としては、エネルギー線照射により反応する官能基を有する化合物（Ｂ２１）を単独で用いてもよいが、化合物（Ｂ２１）と共に、光重合開始剤（Ｂ２２）を組み合わせて用いることが好ましい。

[0070]（エネルギー線照射により反応する官能基を有する化合物（Ｂ２１））

エネルギー線照射により反応する官能基を有する化合物（Ｂ２１）（以下、「エネルギー線反応性化合物（Ｂ２１）」ともいう）としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、１，４－ブチレングリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、オリゴエステルアクリレート、ウレタンアクリレート系オリゴマー、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、イタコン酸オリゴマー等が挙げられる。

これらのエネルギー線反応性化合物（Ｂ２１）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、エネルギー線反応性化合物（Ｂ２１）の質量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１００～３０，０００、より好ましくは３００～１０，０００である。

[0071] エネルギー線反応性化合物（Ｂ２１）の含有量は、成分（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは１～１５００質量部含まれ、より好ましくは３～１２００質量部である。

[0072]（光重合開始剤（Ｂ２２））

上述のエネルギー線反応性化合物（Ｂ２１）と共に、光重合開始剤（Ｂ２２）と併用することで、重合硬化時間を短くし、光線照射量を少なくても、

樹脂膜形成用シートの硬化を進行させることができる。

[0073] 光重合開始剤（Ｂ２２）としては、例えば、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、チタノセン化合物、チオキサントン化合物、パーオキサイド化合物等が挙げられる。

より具体的な光重合開始剤としては、例えば、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジベンジル、ジアセチル、β－クロールアンスラキノン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

これらの光重合開始剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0074] 光重合開始剤（Ｂ２２）の含有量は、樹脂膜形成用シートの硬化反応を十分に進行させると共に、残留物の生成を抑える観点から、エネルギー線反応性化合物（Ｂ２１）１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは１～５質量部である。

[0075] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中の硬化性成分（Ｂ）の含有量は、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して、好ましくは５～５０質量％、より好ましくは８～４０質量％、更に好ましくは１０～３０質量％、より更に好ましくは１２～２５質量％である。

なお、上記の「硬化性成分（Ｂ）の含有量」は、上述のエポキシ化合物（Ｂ１１）、熱硬化剤（Ｂ１２）、及び硬化促進剤（Ｂ１３）を含む熱硬化性成分（Ｂ１）、並びに、エネルギー線反応性化合物（Ｂ２１）、及び光重合開始剤（Ｂ２２）を含むエネルギー線硬化性成分（Ｂ２）の合計含有量を指す。

[0076] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中の重合体成分（Ａ）及び硬化性成分（Ｂ）の合計含有量としては、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％

）に対して、好ましくは４０質量％以上、より好ましくは５０質量％以上、更に好ましくは６０質量％以上、より更に好ましくは７０質量％以上である。

[0077] ［無機充填材（Ｃ）］

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートには、さらに無機充填材（Ｃ）を含んでいてもよい。

無機充填材（Ｃ）を含むことで、樹脂膜形成用シートから形成される樹脂膜の熱膨張係数を適度な範囲に調整することが可能となり、樹脂膜付きチップの熱膨張係数を最適化することで、当該チップが組み込まれた半導体装置の信頼性を向上させることができる。また、樹脂膜形成用シートから形成される樹脂膜の吸湿率を低減させることも可能となる。

[0078] 無機充填材（Ｃ）としては、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化鉄、炭化珪素、窒化ホウ素等の粉末、これらを球形化したビーズ、単結晶繊維及びガラス繊維等が挙げられる。

これらの無機充填材（Ｃ）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、シリカ及びアルミナが好ましい。

[0079] 無機充填材（Ｃ）の平均粒径としては、樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）を上記範囲に調整する観点から、好ましくは４００ｎｍ以下、より好ましくは３００ｎｍ以下、更に好ましくは２００ｎｍ以下、より更に好ましくは１００ｎｍ以下であり、一方、樹脂膜形成用シートを用いて製造される樹脂膜付きチップの信頼性を良好とする観点から、好ましくは１０ｎｍ以上、より好ましくは２０ｎｍ以上である。

なお、本明細書において、無機充填材（Ｃ）の平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した値であり、体積中位粒径（D_{50}）を意味する。

[0080] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中の無機充填材（Ｃ）の含有量は、樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）を上記範囲に調整する

観点から、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して、好ましくは０～５０質量％、より好ましくは０～４５質量％、更に好ましくは０～４０質量％、より更に好ましくは０～３０質量％である。

[0081] なお、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートを２種以上の組成物から形成された二層以上からなる複層体とする場合、当該樹脂膜形成用シートの表面（α）側の層の形成材料である組成物中に含まれる無機充填材（Ｃ）は、平均粒径を小さくし、含有量を少なくして、表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）を調整することが好ましい。

一方で、表面（β）側の層の形成材料である組成物には、表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）に影響を与えない範囲で、平均粒径が０．０１μｍ以上の無機充填材（Ｃ’）を配合してもよい。

無機充填材（Ｃ’）の平均粒径としては、通常０．０１～５μｍ、好ましくは０．０２～３μｍである。

[0082] ［着色剤（Ｄ）］

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートには、さらに着色剤（Ｄ）を含んでいてもよい。

樹脂膜形成用シートに着色剤（Ｄ）を含有することで、樹脂膜形成用シートから形成される樹脂膜を有する半導体チップを機器に組み込んだ際、周囲の装置から発生する赤外線等を遮蔽して、半導体チップの誤作動を防止することができる。

[0083] 着色剤（Ｄ）としては、有機又は無機の顔料及び染料を用いることができる。

染料としては、例えば、酸性染料、反応染料、直接染料、分散染料、カチオン染料等のいずれの染料であっても用いることが可能である。

また、顔料としては、特に制限されず、公知の顔料から適宜選択して用いることができる。

これらの中でも、電磁波や赤外線の遮蔽性が良好で、且つレーザーマーキング法による識別性をより向上させる観点から、黒色顔料が好ましい。

黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化鉄、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭等が挙げられるが、半導体チップの信頼性を高める観点から、カーボンブラックが好ましい。

なお、これらの着色剤（Ｄ）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0084] 着色剤（Ｄ）の平均粒径としては、樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）を上記範囲に調整する観点から、好ましくは４００ｎｍ以下、より好ましくは３００ｎｍ以下、更に好ましくは２００ｎｍ以下、より更に好ましくは１００ｎｍ以下であり、また、好ましくは１０ｎｍ以上、より好ましくは２０ｎｍ以上である。

なお、本明細書において、着色剤（Ｄ）の平均粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した値であり、体積中位粒径（D_{50}）を意味する。

[0085] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中の着色剤（Ｄ）の含有量は、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して、好ましくは０．０１～３０質量％、より好ましくは０．０５～２５質量％、更に好ましくは０．１～１５質量％、より更に好ましくは０．１５～５質量％である。

[0086] ［カップリング剤（Ｅ）］

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートには、さらにカップリング剤（Ｅ）を含んでいてもよい。

カップリング剤（Ｅ）を含むことで、得られる樹脂膜形成用シートから形成される樹脂膜の耐熱性を損なうことなく、耐水性を向上させることもできる。また、シリコンウエハとの貼付後の端部密着性の向上にも寄与する。

[0087] カップリング剤（Ｅ）としては、成分（Ａ）や成分（Ｂ）が有する官能基と反応する化合物が好ましく、シランカップリング剤がより好ましい。

シランカップリング剤としては、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（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、γ－（メ

タクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－６－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－６－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－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。

これらのカップリング剤（Ｅ）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0088] カップリング剤（Ｅ）としては、オリゴマータイプのカップリング剤が好ましい。

オリゴマータイプのカップリング剤も含めたカップリング剤（Ｅ）の分子量としては、好ましくは１００～１５０００、より好ましくは１５０～１００００、より好ましくは２００～５０００、更に好ましくは２５０～３０００、より更に好ましくは３５０～２０００である。

[0089] なお、カップリング剤（Ｅ）を含むことで、被着体であるシリコンウエハや、樹脂膜形成用シート中に無機充填材（Ｃ）が含まれる場合に無機充填材（Ｃ）の表面とを結合して、接着性や凝集性の向上し、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）も上昇することが考えられる。

そのため、リワーク性に優れた樹脂膜形成用シートを得るという観点から、本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中のカップリング剤（Ｅ）の含有量は、少ないほど好ましい。

本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中のカップリング剤（Ｅ）の含有量は、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して、上記観点から、好ましくは３．０質量％以下、より好ましくは１．５質量％以下、更に好ましくは０．８質量％以下、より更に好ましくは０．３質量％以下であり、一

方、当該樹脂膜形成用シートのシリコンウエハとの貼付後の端部密着性を良好とする観点、並びに、樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）を上記範囲に調整する観点から、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上、更に好ましくは０．１０質量％以上である。

[0090] ［レベリング剤（Ｆ）］

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートには、さらにレベリング剤（Ｆ）を含んでいてもよい。

レベリング剤（Ｆ）を含むことで、得られる樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力（α１）を上記範囲に容易に調整することができる。

レベリング剤（Ｆ）としては、例えば、シリコーン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤、アクリル系レベリング剤、ビニル系レベリング剤、及び、フッ素系とアクリル系が複合化されたレベリング剤等が挙げられる。

これらのレベリング剤（Ｆ）は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力（α１）を上記範囲に容易に調整できるとの観点から、シリコーン系レベリング剤を含むことが好ましい。

[0091] なお、樹脂膜形成用シート中にレベリング剤（Ｆ）が含まれると、表面（α）の粘着力（α１）を上記範囲に調整することが容易となるが、表面（β）の粘着力（β１）が低下して、樹脂膜形成用シートのリワーク性が低下する恐れがある。そのため、樹脂膜形成用シートの表面（β）側には、レベリング剤の含有量が少ないほど好ましい。

[0092] 得られる樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力（α１）を上記範囲に調整する観点から、レベリング剤（Ｆ）の含有量は、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して、好ましくは０．０１０質量％以上、より好ましくは０．０５０質量％以上、更に好ましくは０．１００質量％以上である。

また、当該樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）を上記範囲

に調整する観点から、レベリング剤（Ｆ）の含有量は、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して、好ましくは０．５００質量％以下、より好ましくは０．３００質量％以上、更に好ましくは０．２００質量％以上である。

[0093] さらに、樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）及び（β１）をバランスよく調整する観点から、本発明の樹脂膜形成用シートがレベリング剤を含むシートである場合、当該樹脂膜形成用シートの一態様としては、レベリング剤を含む組成物（α’）から形成された層と、レベリング剤を実質的に含まない組成物（β’）から形成された層とを有する複層体であることが好ましい。

組成物（α’）は樹脂膜形成用シートの表面（α）側の層の形成材料となり、組成物（β’）は樹脂膜形成用シートの表面（β）側の層の形成材料となる。

[0094] 組成物（α’）中のレベリング剤（Ｆ）の含有量は、表面（α）の粘着力（α１）を上記範囲に調整する観点から、組成物（α’）に含まれる有効成分の全量（１００質量％）に対して、好ましくは０．０１０～１０質量％、より好ましくは０．０５０～７質量％、更に好ましくは０．１００～５質量％、より更に好ましくは０．１５０～２質量％である。

一方、組成物（β’）中のレベリング剤（Ｆ）の含有量は、表面（β）の粘着力（β１）を上記範囲に調整する観点から、組成物（β’）に含まれる有効成分の全量（１００質量％）に対して、好ましくは０～０．５００質量％、より好ましくは０～０．１００質量％、更に好ましくは０～０．０１０質量％、より更に好ましくは０～０．００１質量％である。

[0095] ［汎用添加剤（Ｇ）］

本発明の一態様で用いる樹脂膜形成用シートには、本発明の効果を損なわない範囲において、上記の成分の他に、必要に応じて汎用添加剤（Ｇ）を含有してもよい。

汎用添加剤（Ｇ）としては、例えば、架橋剤、可塑剤、帯電防止剤、酸化

防止剤、イオン捕捉剤、ゲッタリング剤、連鎖移動剤等が挙げられる。

これらの中でも、架橋剤を含有することが好ましい。

架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤、アミン系架橋剤、アミノ樹脂系架橋剤等が挙げられる。これらの架橋剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0096] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シート中のこれらの汎用添加剤（Ｇ）のそれぞれの含有量は、樹脂膜形成用シートの全量（１００質量％）に対して、好ましくは０～１０質量％、より好ましくは０～５質量％、更に好ましくは０～２質量％である。

[0097] ＜樹脂膜形成用シートの製造方法＞

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートの製造方法としては、特に制限はなく、公知の方法により製造することができる。

例えば、樹脂膜形成用シートの形成材料となる、上述の各成分を含む樹脂膜形成用組成物を調製した後、適宜有機溶媒を加えて希釈し、樹脂膜形成用組成物の溶液を得る。そして、当該樹脂膜形成用組成物の溶液を、支持シート上に公知の塗布方法により塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させることで、樹脂膜形成用シートを製造することができる。

[0098] また、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートが二層以上の複層体である場合、当該樹脂膜形成用シートの製造方法としては、例えば、２つ以上の支持シート上に、それぞれ樹脂膜形成用組成物の溶液を塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を貼り合わせて塗膜の積膜してから、乾燥させて製造する方法等が挙げられる。

[0099] 樹脂膜形成用組成物の溶液の調製に用いる有機溶媒としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン等が挙げられる。

有機溶媒を配合した場合の樹脂膜形成用組成物の溶液の固形分濃度は、好ましくは１０～８０質量％、より好ましくは２０～７０質量％、更に好ましくは３０～６５質量％である。

塗布方法としては、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ロールナイフコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。

[0100] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シートの厚さは、用途に応じて適宜設定されるが、好ましくは３～３００μｍ、より好ましくは５～２５０μｍ、更に好ましくは７～２００μｍである。

なお、樹脂膜形成用シートが２層以上から構成された複層体である場合も、当該複層体の総厚が上記範囲であることが好ましい。

[0101] ＜樹脂膜形成用シートの用途＞

本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、フェースダウン方式のチップ用半導体ウエハや半導体チップ等のシリコンウエハ等のワークの裏面に貼付され、ワーク上に樹脂膜を形成することができる。この樹脂膜は、半導体ウエハや半導体チップ等のワークの裏面を保護する保護膜としての機能を有する。例えば、半導体ウエハに貼付した場合には、樹脂膜がウエハを補強する機能を有するためにウエハの破損等を防止し得る。

つまり、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、シリコンウエハ上に保護膜を形成するための保護膜形成用シートであることが好ましい。

[0102] また、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートから形成される樹脂膜は、接着フィルムとしての機能も付与することができる。つまり、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートを用いて形成した樹脂膜が接着膜としての機能を有する場合、当該樹脂膜を有するチップは、ダイパッド部又は別の半導体チップ等の他の部材上（チップ搭載部上）に接着することができ、半導体装置の製造をするための生産性の向上に寄与し得る。

つまり、本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、シリコンウエハ上に接着膜を形成するための接着膜形成用シートとすることもできる。

[0103] 〔樹脂膜形成用複合シートの構成〕

本発明の樹脂膜形成用複合シート（以下、単に「複合シート」ともいう）は、支持シート上に、上述の樹脂膜を形成し得る本発明の樹脂膜形成用シー

トが積層した構成を有するものである。

なお、本発明の一態様の複合シートの形態については、特に制限は無く、例えば、長尺テープ状、単葉のラベル等の形態であってもよい。

図１は、本発明の一態様の樹脂膜形成用複合シートの断面図である。

本発明の一態様の複合シートとしては、図１（ａ）に示すような、支持シート１１上に、樹脂膜形成用シート１０が直接積層した構成を有する複合シート１ａが挙げられる。

本発明の一態様の複合シートの樹脂膜形成用シート１０の形状としては、被着体であるシリコンウエハと略同一形状もしくはシリコンウエハの形状を含むことのできる形状であればよい。

[0104] なお、図１（ａ）の複合シート１ａは、支持シート１１と樹脂膜形成用シート１０とが略同一の形状であるが、図１（ｂ）に示すように、樹脂膜形成用シート１０の形状が、支持シート１１の形状よりも小さい複合シート１ｂであってもよい。

[0105] また、本発明の一態様の複合シートとしては、図１（ｃ）に示すように、リング状の治具接着層１２を有する複合シート１ｃが挙げられる。

リング状の治具接着層１２は、リングフレーム等の治具と接着する際に、当該治具に対する接着力を向上させる目的で設けられるものであり、基材（芯材）を有する両面粘着シートや、粘着剤から形成することができる。

なお、図１（ｃ）に示された複合シート１ｃでは、図１（ａ）の複合シート１ａに対して、さらに治具接着層１２を設けた構成を示しているが、本発明の一態様の複合シートとしては、図１（ｂ）の複合シート１ｂの支持シート１１の面上に、治具接着層１２を設けた構成の複合シートも挙げられる。

[0106] 本発明の一態様の複合シートとしては、図１（ｄ）に示すように、樹脂膜形成用シート１０が２つの支持シート１１、１１’に挟持された構成を有する複合シート１ｄとしてもよい。

なお、複合シート１ｄの構成と同様に、図１（ｂ）の複合シート１ｂの表出している樹脂膜形成用シート１０の面上に、支持シート１１とは別の支持

シートを設けてもよい。

また、同様に、図１（ｃ）に示す複合シート１ｃの樹脂膜形成用シート１０の面上及び治具接着層１２の面上に、支持シート１１とは別の支持シートを設けてもよい。

[0107] ＜支持シート＞

本発明の一態様の複合シートが有する支持シートは、樹脂膜形成用シートの表面にホコリ等の付着を防止する剥離シート、もしくは、ダイシング工程等で樹脂膜形成用シートの表面を保護するためのダイシングシート等の役割を果たすものである。

[0108] 本発明で用いる支持シートは、樹脂フィルムを有する構成であることが好ましい。

当該樹脂フィルムとしては、例えば、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）フィルムや直鎖低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）フィルム等のポリエチレンフィルム、エチレン・プロピレン共重合体フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体フィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム等が挙げられる。

本発明の一態様で用いる支持シートとしては、１種類の樹脂フィルムからなる単層フィルムであってもよく、２種以上の樹脂フィルムを積層した積層フィルムであってもよい。

[0109] また、上記の樹脂フィルムは、架橋フィルムであってもよい。

また、これらの樹脂フィルムを着色したもの、又は印刷を施したもの等も使用できる。

さらに、樹脂フィルムは、熱可塑性樹脂を押出形成によりシート化したものであってもよく、延伸されたものであってもよく、硬化性樹脂を所定手段により薄膜化及び硬化してシート化したものが使われてもよい。

[0110] これらの樹脂フィルムの中でも、耐熱性に優れ、且つ、適度な柔軟性を有するためにエキスパンド適性を有し、ピックアップ適性も維持されやすいとの観点から、ポリプロピレンフィルムを含む樹脂フィルムが好ましい。

なお、ポリプロピレンフィルムを含む樹脂フィルムを有する支持シートの構成としては、ポリプロピレンフィルムのみからなる単層構造であってもよく、ポリプロピレンフィルムと他の樹脂フィルムとからなる複層構造であってもよい。

樹脂膜形成用シートが熱硬化性である場合、支持シートを構成する樹脂フィルムが耐熱性を有することで、支持シートの熱によるダメージを抑制し、半導体装置の製造プロセスにおける不具合の発生を抑制できる。

[0111] 支持シートを樹脂膜形成用シートの表面にホコリ等の付着を防止する剥離シートとして用いる場合、当該支持シートとしては、シリコンウエハとの貼付時やダイシング工程時に容易に樹脂膜形成用シートから剥離できる樹脂フィルムが好ましい。

[0112] また、当該支持シートとしては、上述の樹脂フィルムの表面に、剥離処理を施こした樹脂フィルムを用いてもよい。

当該剥離処理の方法としては、上述の樹脂フィルムの表面上に、剥離剤から形成した剥離膜を設ける方法が好ましい。

当該剥離剤としては、例えば、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ワックス系樹脂等から選ばれる樹脂を含む剥離剤等が挙げられる。

[0113] 支持シートをダイシング工程等で樹脂膜形成用シートの表面を保護するためのダイシングシートとして用いる場合、当該支持シートとしては、上述の樹脂フィルム上に粘着剤から形成された粘着剤層を有する粘着シートが好ましい。

当該粘着剤に含まれる粘着性樹脂としては、粘着性樹脂の構造に着目した場合、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ゴム系樹脂、シリコーン系樹脂、ビニルエーテル系樹脂等が挙げられ、機能に着目した場合、例えば、エネルギー線硬化型樹脂等が挙げられる。

本発明の一態様において、ピックアップ性を良好とする観点から、エネルギー線硬化型樹脂を含む粘着剤が好ましい。

なお、エネルギー線硬化型樹脂を含む粘着剤から形成された粘着剤層を樹脂フィルム上に設ける場合、当該粘着剤層は、エネルギー線を照射し硬化した粘着剤層であってもよく、エネルギー線を照射する前の未硬化の粘着剤層であってもよい。なお、エネルギー線を照射する前の未硬化の粘着剤層を有する支持シートを用いる場合、ピックアップ工程前に、エネルギー線を照射して当該粘着剤層を硬化させてもよい。

[0114] 支持シートの厚さとしては、用途に応じて適宜選択されるが、好ましくは１０～５００μｍ、より好ましくは２０～３５０μｍ、更に好ましくは３０～２００μｍである。

なお、上記の支持シートの厚さには、支持シートを構成する樹脂フィルムの厚さだでなく、粘着剤層又は剥離膜を有する場合には、当該粘着剤層又は剥離膜の厚さも含む。

[0115] ＜治具接着層＞

治具接着層は、基材（芯材）を有する両面粘着シートや、粘着剤を含む粘着剤組成物から形成することができる。

当該基材（芯材）としては、上述の支持シートとして使用できる樹脂フィルムが挙げられ、ポリプロピレンフィルムが好ましい。

また、上記粘着剤としては、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ゴム系樹脂、シリコーン系樹脂、ビニルエーテル系樹脂等が挙げられる。

治具接着層の厚さは、好ましくは１～８０μｍ、より好ましくは５～６０μｍ、更に好ましくは１０～４０μｍである。

[0116] 〔シリコンウエハの再生方法〕

本発明は、シリコンウエハ上に、本発明の樹脂膜形成用シートの表面（α）が直接貼付された積層体から、当該樹脂膜形成用シートをリワークしてシリコンウエハを再生する方法も提供する。

本発明のシリコンウエハの再生方法は、下記工程（１）～（２）を有する。

工程（１）：基材及び粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層を、前記積層体の前記樹脂膜形成用シートの表面（β）上に貼付する工程

工程（２）：工程（１）で前記樹脂膜形成用シートの表面（β）上に貼付した前記粘着シートを引っ張って、前記シリコンウエハ上に貼付された前記樹脂膜形成用シートをリワークする工程

[0117] 本発明のシリコンウエハの再生方法は、シリコンウエハ上に、本発明の樹脂膜形成用シートを貼付した後で、リワークする必要が生じた場合に、シリコンウエハを破損せず、且つ、貼付した樹脂膜形成用シートの一部がシリコンウエハ上に付着して残存することを抑制しながら、リワークできるという、本発明の樹脂膜形成用シートの性質を利用したものである。

なお、本発明の一態様のシリコンウエハの再生方法は、シリコンウエハ上に、本発明の樹脂膜形成用シートの表面（α）が直接貼付した直後の積層体だけでなく、貼付してから２４時間程度経過して、シリコンウエハと樹脂膜形成用シートとの密着性が向上した状態の積層体に対しても適用することができる。

以下、本発明のシリコンウエハの再生方法の工程（１）及び（２）について説明する。

[0118] ＜工程（１）＞

工程（１）では、基材及び粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層を、前記積層体の前記樹脂膜形成用シートの表面（β）上に貼付する工程である。

本工程で用いる粘着シートとしては、基材及び粘着剤層を有するものである。

当該基材としては、樹脂フィルムが好ましく、上述の支持シートの項目で例示した樹脂フィルムが挙げられる。

当該粘着剤層としては、要件（III）で規定する、ブチルアクリレート及びアクリル酸に由来する構成単位を有し、質量平均分子量が６０万～１００万であるアクリル系樹脂１００質量部と、架橋剤０．０１～１０質量部とを含む粘着剤から形成された厚さ１０～５０μｍの粘着剤層が好ましい。

ただし、本発明の一態様においては、上記の粘着剤以外にも、表面（β）の粘着力（β１）が上述の範囲となる粘着剤層を形成し得る粘着剤であれば使用することができる。

[0119] 当該粘着シートの形状としては、特に限定は無いが、次の工程（２）での操作性の観点から、樹脂膜形成用シートと同じ形状、もしくは樹脂膜形成用シートよりも大きい形状の粘着シートが好ましい。

[0120] 本工程における、表面（β）と粘着シートの粘着剤層との貼付方法としては、機械を用いて貼付してもよく、手作業で行ってもよい。

[0121] なお、上述の本発明の一態様の複合シートが有する樹脂膜形成用シートの表面（α）をシリコンウエハに貼付し、表面（β）側に、支持シートとしてダイシングシートが既に積層されている場合には、当該ダイシングシートを本工程の粘着シートとして利用することもできる。

[0122] ＜工程（２）＞

工程（２）では、工程（１）で前記樹脂膜形成用シートの表面（β）上に貼付した前記粘着シートを引っ張って、前記シリコンウエハ上に貼付された前記樹脂膜形成用シートをリワークする工程である。

本工程においては、本発明の樹脂膜形成用シートを用いており、当該樹脂膜形成用シートの粘着力（α１）及び（β１）が上述の範囲であるため、工程（１）で表面（β）に貼付した粘着シートを引っ張ることで、樹脂膜形成用シートも一緒に引き摺られ、前記樹脂膜形成用シートをシリコンウエハからリワークすることができる。

[0123] 粘着シートを引っ張る際の速度及び角度としては、特に制限はなく、適宜

設定することができる。

また、本工程において、機械を用いて粘着シートを引っ張ってもよいが、操作性の観点から、手作業で粘着シートを引っ張って、前記樹脂膜形成用シートをシリコンウエハからリワークすることが好ましい。

[0124] なお、本工程において、樹脂膜形成用シートを除去後、必要に応じて、エタノール等の有機溶媒で、シリコンウエハの表面を洗浄してもよい。

以上の工程を経ることで、一度樹脂膜形成用シートが貼付したシリコンウエハを再生することができる。

実施例

[0125] 製造例１～８で使用した各成分の質量平均分子量（Ｍｗ）又は数平均分子量（Ｍｎ）の測定法は、以下のとおりである。

＜質量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）＞

ゲル浸透クロマトグラフ装置（東ソー株式会社製、製品名「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」）を用いて、下記の条件下で測定し、標準ポリスチレン換算にて測定した値を用いた。

（測定条件）

・カラム：「ＴＳＫ　ｇｕａｒｄ　ｃｏｌｕｍｎ　ＨＸＬ－Ｈ」「ＴＳＫ　ｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ（×２）」「ＴＳＫ　ｇｅｌ　Ｇ２０００ＨＸＬ」（いずれも東ソー株式会社製）

・カラム温度：４０℃

・展開溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

[0126] 製造例１～８

（樹脂膜形成用組成物の溶液の調製）

表１に示す種類及び配合量の各成分を配合して樹脂膜形成用組成物（１）～（８）（表１中では、「組成物（１）～（８）」と略す）をそれぞれ調製した後、さらにメチルエチルケトンで希釈し、固形分濃度６１質量％の組成物の溶液を調製した。

なお、表１中の各成分の配合量は、各組成物の全量（成分（Ａ）～（Ｇ）の合計配合量）１００質量％に対する割合（単位：質量％（有効成分比））である。また、表１に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

[0127] ＜重合体成分（Ａ）＞

・（Ａ－１）：メチルアクリレート（ＭＡ）及び２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）を共重合して得られるアクリル共重合体（構成比率：ＭＡ／ＨＥＡ＝９５／５（質量％）、Ｍｗ＝８０万）。

・（Ａ－２）：ｎ－ブチルアクリレート（ＢＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）、アクリロニトリル（ＡＮ）、及びグリシジルメタクリレート（ＧＭＡ）を共重合して得られるアクリル共重合体（構成比率：ＢＡ／ＥＡ／ＡＮ／ＧＭＡ＝３９／２９／２９／３（質量％）、Ｍｗ＝８０万）。

・（Ａ－３）：ｎ－ブチルアクリレート（ＢＡ）、メチルアクリレート（ＭＡ）、グリシジルメタクリレート（ＧＭＡ）、及び２－ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）を共重合して得られるアクリル共重合体（構成比率：ＢＡ／ＭＡ／ＧＭＡ／ＨＥＡ＝５５／１０／２０／１５（質量％）、Ｍｗ＝８０万）。

・（Ａ－４）：ｎ－ブチルアクリレート（ＢＡ）、エチルアクリレート（ＥＡ）、及びグリシジルメタクリレート（ＧＭＡ）を共重合して得られるアクリル共重合体（構成比率：ＢＡ／ＥＡ／ＧＭＡ＝５３／４４／３（質量％）、Ｍｗ＝８０万）。

[0128] ＜硬化性成分（Ｂ）＞

・（Ｂ－１）：アクリロイル基付加クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、商品名「ＣＮＡ－１４７」、前記成分（Ｂ１１）に該当するエポキシ化合物）。

・（Ｂ－２）：ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、商品名「ＮＣ－３０００Ｈ」、前記成分（Ｂ１１）に該当するエポキシ化合物）。

・（Ｂ－３）：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製、商

品名「ｊＥＲ８２８」、前記成分（Ｂ１１）に該当するエポキシ化合物）。

・（Ｂ－４）：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製、商品名「ｊＥＲ１０５５」、前記成分（Ｂ１１）に該当するエポキシ化合物）。

・（Ｂ－５）ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製、商品名「エピクロンＨＰ－７２００ＨＨ」、前記成分（Ｂ１１）に該当するエポキシ化合物）。

・（Ｂ－６）：ビフェニレンアラルキル型フェノール樹脂（明和化成株式会社製、商品名「ＭＥＨ－７８５１－Ｈ」、前記成分（Ｂ１２）に該当する熱硬化剤）。

・（Ｂ－７）：ジシアンジアミド（株式会社ＡＤＥＫＡ製、商品名「アデカハードナー３６３６ＡＳ」、前記成分（Ｂ１２）に該当する熱硬化剤）。

・（Ｂ－８）：イミダゾール系硬化促進剤（四国化成工業株式会社製、商品名「キュアゾール２ＰＨＺ」、前記成分（Ｂ１３）に該当する硬化促進剤）。

[0129] ＜無機充填材（Ｃ）＞

・（Ｃ－１）：シリカフィラー（平均粒径＝５０ｎｍ）。

・（Ｃ－２）：シリカフィラー（平均粒径＝５００ｎｍ）。

[0130] ＜着色剤（Ｄ）＞

・（Ｄ－１）：カーボンブラック（平均粒径＝２８ｎｍ）。

＜シランカップリング剤（Ｅ）＞

・（Ｅ－１）：シランカップリング剤（信越化学工業株式会社製、商品名「ＫＢＭ－４０３」）。

＜レベリング剤（Ｆ）＞

・（Ｆ－１）：シリコーン系レベリング剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、商品名「ＸＦ４２－３３４」）。

＜汎用添加剤（Ｇ）＞

・（Ｇ－１）：イソシアネート系架橋剤（トーヨーケム株式会社製、商品名

「ＢＨＳ　８５１５」）。

[0131] [表1]

表1

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8
		組成物(1)	組成物(2)	組成物(3)	組成物(4)	組成物(5)	組成物(6)	組成物(7)	組成物(8)
重合体成分(A)	A-1 (ｱｸﾘﾙ共重合体)	57.52	57.34	57.00	56.66	57.46	−	−	−
	A-2 (ｱｸﾘﾙ共重合体)	−	−	−	−	−	79.00	−	−
	A-3 (ｱｸﾘﾙ共重合体)	−	−	−	−	−	−	19.90	−
	A-4 (ｱｸﾘﾙ共重合体)	−	−	−	−	−	−	−	79.00
硬化性成分(B)	B-1 (ｴﾎﾟｷｼ化合物)	18.16	18.11	18.00	17.89	18.15	−	−	−
	B-2 (ｴﾎﾟｷｼ化合物)	−	−	−	−	−	11.00	−	11.00
	B-3 (ｴﾎﾟｷｼ化合物)	−	−	−	−	−	−	10.95	−
	B-4 (ｴﾎﾟｷｼ化合物)	−	−	−	−	−	−	1.99	−
	B-5 (ｴﾎﾟｷｼ化合物)	−	−	−	−	−	−	5.97	−
	B-6 (熱硬化剤)	3.03	3.02	3.00	2.98	3.02	8.90	−	8.90
	B-7 (熱硬化剤)	−	−	−	−	−	−	0.40	−
	B-8 (硬化促進剤)	−	−	−	−	−	0.20	0.40	0.20
無機充填材(C)	C-1 (ｼﾘｶﾌｨﾗｰ)	20.18	20.12	20.00	19.88	20.16	−	−	−
	C-2 (ｼﾘｶﾌｨﾗｰ)	−	−	−	−	−	−	59.70	−
着色剤(D)	D-1 (ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤(E)	E-1 (ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.40	0.20	0.40
ﾚﾍﾞﾘﾝｸﾞ剤(F)	F-1 (ｼﾘｺｰﾝ系ﾚﾍﾞﾘﾝｸﾞ剤)	−	0.30	0.90	1.49	0.10	−	−	−
汎用添加剤(G)	G-1 (ｲｿｼｱﾈｰﾄ系架橋剤)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	−	−	−
合計配合量(質量部)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

*上記表中の値は、各組成物の全量（成分(A)～(G)の合計配合量）100質量%に対する、各成分の配合量（単位：質量%（有効成分比））を示す。

[0132] 実施例１

剥離処理が施された樹脂フィルムから構成された第１の支持シート（リンテック社製、商品名「ＳＰ－ＰＥＴ３８１１」、厚さ：３８μｍ）の剥離処理面上に、製造例２で調製した樹脂膜形成用組成物（２）の溶液を塗布し、乾燥させて塗膜（α’）を形成した。

また、第１の支持シートと同じものである第２の支持シートの剥離処理面上に、製造例１で調製した樹脂膜形成用組成物（１）の溶液を塗布し、乾燥

させて塗膜（β’）を形成した。

そして、この２つの支持シート上に形成した塗膜（α’）と（β’）とを貼り合わせ、１２０℃で２分間の乾燥処理を行い、２層の合計の厚さが２５μｍの樹脂膜形成用シートを形成し、第１の支持シート／樹脂膜形成用シート／第２の支持シートから構成された樹脂膜形成用複合シートを作製した。

なお、当該複合シートにおいて、第１の支持シートを除去した際に表出する当該樹脂膜形成用シートの表面がシリコンウエハと貼付される側の「表面（α）」であり、第２の支持シートを除去した際に表出する当該樹脂膜形成用シートの表面が「表面（β）」である。

[0133] 実施例２

実施例１において、「製造例２で調製した樹脂膜形成用組成物（２）の溶液」に代えて、「製造例３で調製した樹脂膜形成用組成物（３）の溶液」を用いた以外は、同様にして、樹脂膜形成用複合シートを作製した。

[0134] 実施例３

実施例１において、「製造例２で調製した樹脂膜形成用組成物（２）の溶液」に代えて、「製造例４で調製した樹脂膜形成用組成物（４）の溶液」を用いた以外は、同様にして、樹脂膜形成用複合シートを作製した。

[0135] 実施例４

実施例１において、「製造例２で調製した樹脂膜形成用組成物（２）の溶液」に代えて、「製造例５で調製した樹脂膜形成用組成物（５）の溶液」を用いた以外は、同様にして、樹脂膜形成用複合シートを作製した。

[0136] 実施例５

剥離処理が施された樹脂フィルムから構成された第１の支持シート（リンテック社製、商品名「ＳＰ－ＰＥＴ３８１１」、厚さ：３８μｍ）の剥離処理面上に、製造例６で調製した樹脂膜形成用組成物（６）の溶液を塗布し塗膜を形成し、１２０℃で２分間の乾燥処理を行い、厚さ２５μｍの樹脂膜形成用シートを形成した。

そして、形成した樹脂膜形成用シートの表面と、第１の支持シートと同じ

ものである第２の支持シートの剥離処理面とを貼り合わせて、第１の支持シート／樹脂膜形成用シート／第２の支持シートから構成された樹脂膜形成用複合シートを作製した。

[0137] 比較例１

実施例５において、「製造例６で調製した樹脂膜形成用組成物（６）の溶液」に代えて、「製造例３で調製した樹脂膜形成用組成物（３）の溶液」を用いた以外は、同様にして、樹脂膜形成用複合シートを作製した。

[0138] 比較例２

実施例５において、「製造例６で調製した樹脂膜形成用組成物（６）の溶液」に代えて、「製造例７で調製した樹脂膜形成用組成物（７）の溶液」を用いた以外は、同様にして、樹脂膜形成用複合シートを作製した。

[0139] 比較例３

実施例５において、「製造例６で調製した樹脂膜形成用組成物（６）の溶液」に代えて、「製造例８で調製した樹脂膜形成用組成物（８）の溶液」を用いた以外は、同様にして、樹脂膜形成用複合シートを作製した。

[0140] 実施例及び比較例で作製した複合シートを用いて、以下の物性値の測定並びに評価を、下記のとおり行った。これらの結果を表２に示す。

[0141] ＜要件（Ｉ）：樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）の測定＞

実施例及び比較例で作製した複合シートが有する第１の支持シートを除去し、表出した樹脂膜形成用シートの表面（α）に対して、接触式表面粗さ計（ミツトヨ社製、製品名「ＳＵＲＦＴＥＳＴ　ＳＶ－３０００」）を用いて、カットオフ値λｃを０．８ｍｍ、評価長さＬｎを４ｍｍとし、ＪＩＳ　Ｂ０６０１：２００１に準拠して測定した。

[0142] ＜要件（II）：シリコンウエハに対する樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力の測定＞

実施例及び比較例で作製した複合シートが有する第１の支持シートを除去し、表出した樹脂膜形成用シートの表面（α）と、＃２０００研磨したシリ

コンウエハ（直径：２００ｍｍ、厚さ：６００μｍ）の研磨面とを、テープマウンター（リンテック（株）製、製品名「Ａｄｗｉｌｌ　ＲＡＤ－３６００　Ｆ／１２」）を用いて、７０℃に加熱しながら貼付した。

次いで、複合シートの第２の支持シートを除去し、表出した樹脂膜形成用シートの表面（β）と、裏打ちテープとして用いる市販の粘着シート（リンテック（株）製、商品名「ＰＥＴ５０（Ａ）　ＰＡＴ１」、幅：２５ｍｍ）の粘着剤層とを、７０℃に加熱したホットプレート上で２ｋｇのローラーを用いて貼付した後、２３℃、５０％ＲＨ（相対湿度）の環境下で、２４時間静置した。

静置後、万能試験機（（株）島津製作所製、製品名「オートグラフＡＧ－ＩＳ」）を用いて、剥離角度１８０°、剥離速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件にて、引っ張り試験を行い、シリコンウエハの表面から保護膜形成用シート及び裏打ちテープを剥がした際の荷重を測定した。この荷重の値を、シリコンウエハに対する樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力とした。

なお、裏打ちテープとして使用する上記市販の粘着シートは、引っ張り試験を行う際に、保護膜形成用シートと当該粘着シートの粘着剤層との界面で剥離せずに、当該保護膜形成用シートとシリコンウエハとの界面で安定して剥離することができる程度の粘着力を有するものである。

[0143] ＜要件（III）：粘着シートの粘着剤層に対する樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力の測定＞

シリコンウエハ上に、樹脂膜形成用シートの固定用の両面粘着テープ（リンテック（株）製、商品名「ＴＬ－４１００Ｓ－５０」)を、室温（２５℃）にて、ゴムロールを用いて貼付した。なお、当該両面粘着テープは、引っ張り試験の際に、保護膜形成用シートを十分に固定できるものを選択している。

次に、この両面粘着テープの接着面と、実施例及び比較例で作製した複合シートが有する第１の支持シートを除去し、表出した樹脂膜形成用シートの表面（α）とを、テープマウンター（リンテック（株）製、製品名「Ａｄｗ

ｉｌｌ　ＲＡＤ－３６００　Ｆ／１２」）を用いて、室温にて貼付した。

そして、複合シートが有する第２の支持シートを除去し、表出した樹脂膜形成用シートの表面（β）と、後述の粘着シートの粘着剤層とを、２３℃にて、２ｋｇのローラーを用いて貼付し、２３℃、５０％ＲＨ（相対湿度）の環境下で、２０分間静置した。

静置後、万能試験機（（株）島津製作所製、製品名「オートグラフＡＧ－ＩＳ」）を用いて、剥離角度１８０°、剥離速度０．３ｍ／ｍｉｎの条件にて、引っ張り試験を行い、保護膜形成用シートの表面（β）から粘着シートを剥がした際の荷重を測定した。この荷重の値を、粘着シートの粘着剤層に対する樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力とした。

（表面（β）に貼付する粘着シートの詳細）

コロナ処理を施したエチレン－メチルメタクリレート共重合体（構成比率：エチレン／メチルメタクリレート＝９０／１０（質量比））からなる樹脂フィルムのコロナ処理面上に、下記の粘着剤組成物から形成された厚さ２０μｍの粘着剤層を有する粘着シートを使用した。

・粘着剤組成物：ブチルアクリレート（ＢＡ）及びアクリル酸（ＡＡ）を共重合して得られるアクリル共重合体（ＢＡ／ＡＡ＝９０／１０（質量比）、Ｍｗ＝７０万）１００質量部に対して、トリレンジイソシアネート系架橋剤（商品名「コロネートＬ」、日本ポリウレタン工業社製）５質量部を配合したものである。

[0144] ＜樹脂膜形成用シートの２３℃における貯蔵弾性率の測定＞

実施例及び比較例で作製した複合シートが有する２つの支持シートを除去してなる樹脂膜形成用シートを複数積層し、厚さ０．１８ｍｍ、幅４．５ｍｍ、長さ２０．０ｍｍの試験サンプルを作製した。

当該試験サンプルについて、動的粘弾性測定装置（ＴＡ　ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製、製品名「ＤＭＡ　Ｑ８００」を用いて、引っ張りモードで、周波数１１Ｈｚ、２３℃、大気雰囲気下にて、樹脂膜形成用シートの２３℃における貯蔵弾性率（単位：ＧＰａ）を測定した。

[0145] ＜樹脂膜形成用シートの表面（β）における水に対する接触角の測定＞

実施例及び比較例で作製した複合シートが有する第２の支持シートを除去して、表出した樹脂膜形成用シートの表面（β）に対して、蒸留水を１０ｍｌ滴下し、１０分間静置した。

静置後、自動接触角計（ＫＲＵＳＳ社製、製品名「ＤＳＡ１００Ｓ」）を用いて、表面（β）と水滴とがなす角度を測定し、当該角度を「表面（β）における水に対する接触角」とした。

[0146] ＜評価（１）：樹脂膜形成用シートのリワーク性＞

実施例及び比較例で作製した複合シートが有する第１の支持シートを除去し、表出した樹脂膜形成用シートの表面（α）と、＃２０００研磨したシリコンウエハ（直径：２００ｍｍ、厚さ：６００μｍ）の研磨面とを、テープマウンター（リンテック（株）製、製品名「Ａｄｗｉｌｌ　ＲＡＤ－３６００　Ｆ／１２」）を用いて、７０℃に加熱しながら貼付し、２３℃、５０％ＲＨ（相対湿度）の環境下で、２４時間静置した。

静置後、複合シートが有する第２の支持シートを除去して、表出した樹脂膜形成用シートの表面（β）と、市販の汎用ダイシングテープ（リンテック（株）製、商品名「Ａｄｗｉｌｌ　Ｄ－５１０Ｔ」、上述の要件（III）で規定の粘着剤から形成された粘着剤層を有する粘着シート）の粘着層の表面とを、室温（２５℃）で貼付し、２０分間静置した。

その後、手作業で、汎用ダイシングテープを引っ張ることで、樹脂膜形成用シートをシリコンウエハからリワークしようとした際に、リワークができてか否か、及びリワーク後のシリコンウエハの表面上の残存物の付着の有無を観察し、以下の基準により、樹脂膜形成用シートのリワーク性を評価した。

Ａ：保護膜形成用シートをシリコンウエハから完全に剥がすことができた。リワーク後のシリコンウエハ上には、目視で確認できる保護膜形成用シートの残存物は見られなかった。

Ｂ：保護膜形成用シートをシリコンウエハから剥がすことができた。リワー

ク後のシリコンウエハ上には、若干の保護膜形成用シートの残存物が見られたが、エタノールで拭き取れば完全に除去できる程度であった。

Ｃ：リワーク中にシリコンウエハが破損してしまう、もしくは、シリコンウエハを破損せずにリワークできたとしても、リワーク後のシリコンウエハ上には、エタノールで拭き取ることが難しい程の保護膜形成用シートの残存物が確認された。

[0147] ＜評価（２）：樹脂膜形成用シートの端部密着性＞

実施例及び比較例で作製した複合シートが有する第１の支持シートを除去し、表出した樹脂膜形成用シートの表面（α）と、＃２０００研磨したシリコンウエハ（直径：２００ｍｍ、厚さ：６００μｍ）の研磨面とを、テープマウンター（リンテック（株）製、製品名「Ａｄｗｉｌｌ　ＲＡＤ－３６００　Ｆ／１２」）を用いて、７０℃に加熱しながら貼付し、その後、第２の支持シートも除去し、シリコンウエハと樹脂膜形成用シートとを貼付した。

そして、樹脂膜形成用シートが貼付されたシリコンウエハの端部を目視で観察し、０．５ｍｍ以上のメクレ又は欠けの数に応じて、以下の基準により、樹脂膜形成用シートの端部密着性を評価した。

Ａ：０．５ｍｍ以上のメクレ又は欠けの数が０箇所である。

Ｂ：０．５ｍｍ以上のメクレ又は欠けの数が１～４箇所である。

Ｃ：０．５ｍｍ以上のメクレ又は欠けの数が５箇所以上である。

[0148] [表2]

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	比較例2	比較例3
樹脂膜形成用組成物の種類		表面（α）側	組成物(2)	組成物(3)	組成物(4)	組成物(5)	組成物(6)	組成物(3)	組成物(7)	組成物(8)
		表面（β）側	組成物(1)	組成物(1)	組成物(1)	組成物(1)				
要件(I)	表面（α）の表面粗さRa (nm)		21	21	21	23	29	21	67	29
要件(II)	シリコンウエハに対する表面（α）の粘着力（α1）(N/25mm)		4.6	3.4	2.1	6.5	1.5	3.4	2.1	7.2
要件(III)	粘着シートの粘着剤層に対する表面（β）の粘着力（β1）(N/25mm)		7.1	7.1	7.1	7.1	5.1	3.9	8.5	8.1
-	粘着力（β1）と粘着力（α1）との差(N/25mm)		2.5	3.7	5.0	0.6	3.6	0.5	6.4	0.9
-	樹脂膜形成用シートの23℃の貯蔵弾性率(GPa)		1.8	1.8	1.8	1.8	3.1	2.1	6.1	0.9
-	表面（β）の接触角（°）		84	84	84	84	87	99	81	82
評価(1)	樹脂膜形成用シートのリワーク性		A	A	A	B	A	C	A	C
評価(2)	樹脂膜形成用シートの端部密着性		A	A	A	A	B	A	C	A

[0149] 表２により、本発明の一態様である実施例１～５で作製した樹脂膜形成用シートは、リワーク性及び端部密着性の双方共に優れる結果となった。

一方、比較例１の樹脂膜形成用シートは、表面（β）の粘着力（β１）の値が低いため、粘着シートを用いた当該樹脂膜形成用シートのリワーク作業の際に、当該樹脂膜形成用シートの一部がシリコンウエハ上に残存してしまい、リワーク性が劣る結果となった。

また、比較例３の樹脂膜形成用シートは、表面（α）の粘着力（α１）の値が高いため、粘着シートを用いた当該樹脂膜形成用シートのリワーク作業の途中で、シリコンウエハが破損してしまい、リワーク性が劣る結果となった。

また、比較例２の樹脂膜形成用シートは、リワーク性は良好であるものの、シリコンウエハ貼付後の端部密着性が劣る結果となった。

産業上の利用可能性

[0150] 本発明の一態様の樹脂膜形成用シートは、半導体チップの裏面を保護する保護膜の形成材料として、もしくは、ダイパット部又は他の部位上に接着可能な接着膜の形成材料として好適である。

符号の説明

[0151] １ａ、１ｂ、１ｃ、１ｄ　樹脂膜形成用複合シート

１０　樹脂膜形成用シート

１１、１１’　支持シート

１２　治具接着層

請求の範囲

[請求項1] シリコンウエハに貼付され、当該シリコンウエハ上に樹脂膜を形成するためのシートであって、下記要件（Ｉ）～（III）を満たす、樹脂膜形成用シート。

要件（Ｉ）：シリコンウエハと貼付される側の前記樹脂膜形成用シートの表面（α）の表面粗さ（Ｒａ）が５０ｎｍ以下である。

要件（II）：シリコンウエハに対する前記樹脂膜形成用シートの表面（α）の粘着力（α１）が１．０～７．０Ｎ／２５ｍｍである。

要件（III）：ブチルアクリレート及びアクリル酸に由来する構成単位を有し、質量平均分子量が６０万～１００万であるアクリル系樹脂１００質量部と、架橋剤０．０１～１０質量部とを含む粘着剤から形成された、厚さ１０～５０μｍの粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層に対する、シリコンウエハと貼付される側とは反対側の前記樹脂膜形成用シートの表面（β）の粘着力（β１）が４．０Ｎ／２５ｍｍ以上である。

[請求項2] ２３℃における貯蔵弾性率が０．１０～２０ＧＰａである、請求項１に記載の樹脂膜形成用シート。

[請求項3] 前記樹脂膜形成用シートの表面（β）における水に対する接触角が７０～１１０°である、請求項１又は２に記載の樹脂膜形成用シート。

[請求項4] 重合体成分（Ａ）及び硬化性成分（Ｂ）を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の樹脂膜形成用シート。

[請求項5] 重合体成分（Ａ）が、アクリル系重合体（Ａ１）を含む、請求項４に記載の樹脂膜形成用シート。

[請求項6] アクリル系重合体（Ａ１）が、アルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位（ａ１）及びニトリル系モノマーに由来する構成単位（ａ２）を有するアクリル系共重合体である、請求項５に記載の樹脂膜形成用シート。

[請求項7] シリコンウエハ上に保護膜を形成するための保護膜形成用シートである、請求項１～６のいずれか１項に記載の樹脂膜形成用シート。

[請求項8] 支持シート上に、請求項１～７のいずれか１項に記載の樹脂膜形成用シートが積層した構成を有する、樹脂膜形成用複合シート。

[請求項9] 前記樹脂膜形成用シートが２つの支持シートに挟持された構成を有する、請求項８に記載の樹脂膜形成用複合シート。

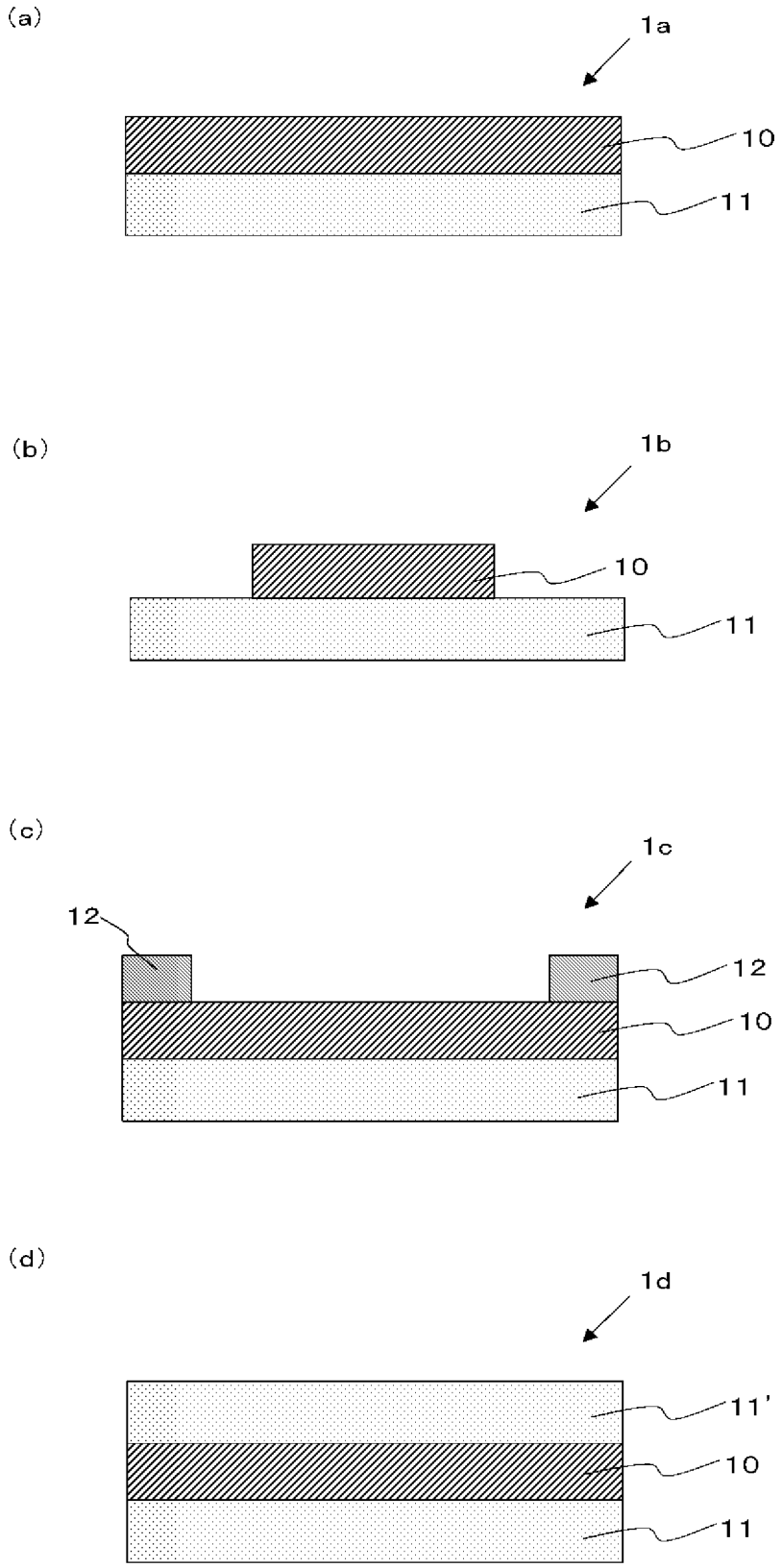
[請求項10] シリコンウエハ上に、請求項１～７のいずれか１項に記載の樹脂膜形成用シートの表面（α）が直接貼付された積層体から、当該樹脂膜形成用シートをリワークしてシリコンウエハを再生する方法であって、

下記工程（１）～（２）を有する、シリコンウエハの再生方法。

工程（１）：基材及び粘着剤層を有する粘着シートの当該粘着剤層を、前記積層体の前記樹脂膜形成用シートの表面（β）上に貼付する工程。

工程（２）：工程（１）で前記樹脂膜形成用シートの表面（β）上に貼付した前記粘着シートを引っ張って、前記シリコンウエハ上に貼付された前記樹脂膜形成用シートをリワークする工程。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/18(2006.01)i, *B32B27/16*(2006.01)i, *B32B27/30*(2006.01)i, *C09J7/00*(2006.01)i, *C09J133/04*(2006.01)i, *C09J133/18*(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)
B32B1/00-43/00, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C09J1/00-201/10, H01L21/301, H01L21/78

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 10-53746 A (Oji Paper Co., Ltd.), 24 February 1998 (24.02.1998), claims; paragraphs [0016], [0019], [0022], [0025], [0026] (Family: none)	1-10
Y	JP 2009-246301 A (Lintec Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraphs [0017] to [0021]; table 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 2009-246302 A (Lintec Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraphs [0055] to [0056]; tables 1 to 10 (Family: none)	1-10

☒ 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 05 February 2016 (05.02.16)	Date of mailing of the international search report 16 February 2016 (16.02.16)
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/JP2015/082433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-181063 A (Nitto Denko Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), paragraphs [0031], [0061] & EP 2634228 A2 paragraphs [0030], [0060] & US 2013/0220532 A1 & KR 10-2013-0099854 A & CN 103289584 A & TW 201400290 A	1-10
Y	JP 2014-96422 A (Fujifilm Corp.), 22 May 2014 (22.05.2014), paragraphs [0111], [0118] (Family: none)	3
Y	JP 2013-237732 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims; paragraph [0029] (Family: none)	6
Y	JP 2003-3131 A (Nitto Denko Corp.), 08 January 2003 (08.01.2003), paragraph [0027] (Family: none)	6
Y	JP 2003-119434 A (Kureha Elastomer Co., Ltd.), 23 April 2003 (23.04.2003), paragraph [0031] (Family: none)	8-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８２４３３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/18(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i, C09J133/18(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.　B32B1/00-43/00, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C09J1/00-201/10, H01L21/301, H01L21/78

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
Y	JP 10-53746 A (王子製紙株式会社) 1998.02.24, 【特許請求の範囲】、【００１６】、【００１９】、【００２２】、【００２５】、【００２６】（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2009-246301 A（リンテック株式会社）2009.10.22, 【特許請求の範囲】、【００１７】－【００２１】、【表１】（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2009-246302 A（リンテック株式会社）2009.10.22, 【特許請求の範囲】、【００５５】－【００５６】、【表１】－【表１０】（ファ	1-10

☑　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 ０５．０２．２０１６	国際調査報告の発送日 １６．０２．２０１６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｆ　３６３９ 佐藤　玲奈 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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
	ミリーなし）	
Y	JP 2013-181063 A（日東電工株式会社）2013.09.12,　【００３１】、【００６１】 & EP 2634228 A2, [0030], [0060] & US 2013/0220532 A1 & KR 10-2013-0099854 A & CN 103289584 A & TW 201400290 A	1-10
Y	JP 2014-96422 A（富士フイルム株式会社）2014.05.22,　【０１１１】、【０１１８】（ファミリーなし）	3
Y	JP 2013-237732 A（大日本印刷株式会社）2013.11.28,　【特許請求の範囲】、【００２９】（ファミリーなし）	6
Y	JP 2003-3131 A（日東電工株式会社）2003.01.08,　【００２７】（ファミリーなし）	6
Y	JP 2003-119434 A（クレハエラストマー株式会社）2003.04.23,　【００３１】（ファミリーなし）	8-9