

明 細 書

発明の名称： フィルム及び半導体パッケージの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、フィルム及び半導体パッケージの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子は外気からの遮断及び保護のため、パッケージの形態に封止されて基板上に実装される。半導体素子の封止には、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂が用いられる。樹脂封止は、半導体素子を金型内の所定の場所に配置し、金型内に硬化性樹脂を充填して硬化させることによって行われる。封止の方法としては、トランスファ成形法及び圧縮成形法が一般的に知られている。半導体素子の封止において、金型からのパッケージの離型性向上のため、金型の内面に離型用のフィルムを配置することが多い。例えば、特許文献1～3には、半導体パッケージの製造に適したフィルムが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015/133630号

特許文献2：国際公開第2016/093178号

特許文献3：国際公開第2016/125796号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 半導体パッケージにおいて、放熱性の向上又は薄型化を目的として、半導体素子、ソース電極、シーリングガラス等の電子部品を封止樹脂から露出させることがある。このような露出部を有する電子部品装置としては、センサが代表的である。電子部品の一部が封止樹脂から露出した半導体パッケージは、露出させたい部分を金型に押し当てたまま硬化性樹脂を充填して硬化させることにより製造される。

[0005] かかる露出部を有する半導体パッケージの製造において離型用のフィルム

を用いる場合、フィルムと電子部品の露出部とを直接接触させた状態で封止を行う。このとき、封止後の半導体パッケージをフィルムから剥離する際にフィルムの粘着層等の成分の一部が電子部品に付着したまま残り、電子部品を汚染してしまうことがある。フィルムの成分の移行による電子部品の汚染に対処するため、特許文献3では、特定の貯蔵弾性率を有する基材と、特定の官能基比率を有するアクリル重合体と多官能イソシアネート化合物との反応硬化物を含む粘着層と、を備えるフィルムが提案されている。

[0006] しかしながら、近年の半導体パッケージ形状のさらなる複雑化、露出部を有する半導体パッケージの高低差の増加等に伴い、フィルムを複雑な形状に追従させて用いることが増えている。このとき、フィルムの伸張に伴い粘着層の成分が封止体に移行する、いわゆる糊残りが発生しやすく、封止体を汚染させやすいことがわかった。

[0007] 本開示は、伸張させても粘着層の成分が封止体に移行することを抑制可能なフィルム、及び当該フィルムを用いた半導体パッケージの製造方法を提供することに関する。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するための手段は、以下の態様を含む。

<1> 基材と、下地層と、粘着層と、をこの順に備えるフィルムであって、

前記下地層は、(メタ)アクリル重合体と硬化剤との反応硬化物を含み、引張試験により、25℃、速度100mm/分で測定され、下記式で求められる前記下地層の伸び率が90%以上であることを特徴とする、フィルム。

伸び率(%) = (破断時の伸度(mm)) × 100 / (引張前のつかみ具間距離(mm))

<2> 基材と、下地層と、粘着層と、をこの順に備えるフィルムであって、

前記下地層は、(メタ)アクリル重合体と、金属キレート及びエポキシ化

合物からなる群より選択される少なくとも1つである硬化剤と、の反応硬化物を含み、

前記（メタ）アクリル重合体はカルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体を含むことを特徴とする、フィルム。

<3> 引張試験により、25℃、速度100mm/分で測定され、下記式で求められる前記下地層の伸び率が90%以上である、<2>に記載のフィルム。

伸び率(%) = (破断時の伸度(mm)) × 100 / (引張前のつかみ具間距離(mm))

<4> 前記下地層の酸価が、1～80mg KOH/gである、<1>～<3>のいずれか1項に記載のフィルム。

<5> 前記硬化剤が金属キレートを含み、前記（メタ）アクリル重合体の100質量部に対する前記金属キレートの量が0.1～10質量部である、<1>～<4>のいずれか1項に記載のフィルム。

<6> 前記硬化剤がエポキシ化合物を含み、前記（メタ）アクリル重合体の100質量部に対する前記エポキシ化合物の量が0.1～10質量部である、<1>～<5>のいずれか1項に記載のフィルム。

<7> 前記基材がフッ素樹脂を含む、<1>～<6>のいずれか1項に記載のフィルム。

<8> 前記フッ素樹脂が、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリド共重合体からなる群より選択される少なくとも1つを含む、<7>に記載のフィルム。

<9> 前記基材がコロナ処理又はプラズマ処理されている、<1>～<8>のいずれか1項に記載のフィルム。

<10> 前記粘着層が、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体と、多

官能イソシアネート化合物と、の反応硬化物を含む、＜１＞～＜９＞のいずれか１項に記載のフィルム。

＜１１＞ 前記下地層と前記粘着層との間に更に帯電防止層を備える、＜１＞～＜１０＞のいずれか１項に記載のフィルム。

＜１２＞ 半導体素子を硬化性樹脂で封止する工程で用いられる離型フィルムである、＜１＞～＜１１＞のいずれか１項に記載のフィルム。

＜１３＞ 前記＜１＞～＜１２＞のいずれか１項に記載のフィルムを金型内面に配置することと、

前記フィルムが配置された前記金型内に、半導体素子が固定された基板を配置することと、

前記金型内の半導体素子を硬化性樹脂で封止して、封止体を作製することと、

前記封止体を前記金型から離型することと、
を含む、半導体パッケージの製造方法。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、伸張させても粘着層の成分が封止体に移行することを抑制可能なフィルム、及び当該フィルムを用いた半導体パッケージの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本開示の一態様におけるフィルムの概略断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示の実施形態を詳細に説明するが、本開示の実施形態は以下の実施形態に限定されるものではない。

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において実施形態を図面を参照して説明する場合、当該実施形態の構成は図面に示された構成に限定されない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

本開示において、重合体の「単位」とは、重合体中に存在して重合体を構成する、単量体に由来する部分を意味する。また、ある単位の構造を重合体形成後に化学的に変換したのも単位という。なお、場合によっては、個々の単量体に由来する単位をその単量体名に「単位」を付した名称で呼ぶ。

本開示において、フィルム及びシートを、その厚さにかかわらず「フィルム」と称する。

本開示において、アクリレート及びメタクリレートを「(メタ)アクリレート」と総称し、アクリル及びメタクリルを「(メタ)アクリル」と総称する。

本開示において、第1の実施形態に係るフィルム及び第2の実施形態に係るフィルムを包括して「本開示のフィルム」ということがある。

[0012] 《フィルム》

本開示の第1の実施形態に係るフィルムは、基材と、下地層と、粘着層と、をこの順に備えるフィルムであって、前記下地層は、(メタ)アクリル重合体と硬化剤との反応硬化物を含み、引張試験により、25℃、速度100mm/分で測定され、下記式で求められる前記下地層の伸び率が90%以上である。

伸び率(%) = (破断時の伸度(mm)) × 100 / (引張前のつかみ具間距離(mm))

以下、前記方法で測定される伸び率を単に「伸び率」ともいう。

[0013] 本開示の第2の実施形態に係るフィルムは、基材と、下地層と、粘着層と、をこの順に備えるフィルムであって、前記下地層は、(メタ)アクリル重合体と、金属キレート及びエポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1つである硬化剤と、の反応硬化物を含み、前記(メタ)アクリル重合体はカルボキシ基含有(メタ)アクリル重合体を含む。

[0014] 本開示のフィルムは、特に複雑な形状を有する半導体パッケージの素子封止において、糊残りの発生を抑制可能であることが見出された。発明者らは、複雑な形状を有する半導体パッケージの素子封止において、フィルムを伸張させると、フィルムの粘着層が複雑な形状に追従できずに割れてしまい、その結果、粘着層が基材から剥離して半導体パッケージの封止樹脂に転移すると推測した。そこで、粘着層が複雑な形状にも追従可能であり、これにより基材から剥離しにくいフィルムの作製を試み、本開示のフィルムを開発するに至った。

第1の実施形態に係るフィルムは、基材と粘着層との間に下地層を有し、下地層が(メタ)アクリル重合体と硬化剤との反応硬化物を含み、下地層の伸び率が90%以上である。基材と粘着層の間に、伸び率90%以上の下地層を設けることにより、基材の伸張による応力の粘着層への伝播が緩和され、粘着層の割れが抑制され则认为られる。また、これによって、粘着層が基材から剥離しにくく、粘着層の成分の移行が抑制され则认为られる。

第2の実施形態に係るフィルムは、基材と粘着層との間に下地層を有し、下地層が、カルボキシ基含有(メタ)アクリル重合体を含む(メタ)アクリル重合体と、金属キレート及びエポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1つである硬化剤と、の反応硬化物を含む。(メタ)アクリル重合体に対して硬化剤として金属キレートを用いると、(メタ)アクリル重合体中のカルボキシ基と金属キレートとが配位結合による緩い架橋構造を形成するため、伸張性の高い下地層が得られるものと推測される。また、硬化剤としてエポキシ化合物を用いても、伸張性の高い下地層が得られることが見出された。基材と粘着層の間に、かかる下地層を設けることにより、基材の伸

張による応力の粘着層への伝播が緩和され、粘着層の割れが抑制され则认为られる。また、これによって、粘着層が基材から剥離しにくく、粘着層の成分の移行が抑制され则认为られる。

[0015] 以下、図面を用いてフィルムの構成例を説明する。なお、本開示のフィルムは図面の態様に限定されない。

図1は、本開示のフィルムの一態様を示す概略断面図である。フィルム1は、基材2と、下地層3と、粘着層4と、をこの順に備える。フィルムが半導体素子の封止に用いられる場合には、基材2が金型と接するように配置され、樹脂封止後、粘着層4は、封止体（すなわち、半導体素子が封止された半導体パッケージ）と接する。フィルム1は、帯電防止層等、他の層を備えていてもよい。

以下、本開示のフィルムの各層について詳述する。

[0016] <基材>

基材の材質は特に制限されず、フィルムの離型性の観点から、離型性を有する樹脂（以下、「離型性樹脂」ともいう。）を含むことが好ましい。離型性樹脂とは、当該樹脂のみからなる層が離型性を有する樹脂を意味する。離型性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリメチルペンテン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリシクロオレフィン、シリコーンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリブチレンテレフタレート、無延伸ナイロン等が挙げられる。金型からの離型性、封止時の金型の温度（例えば180℃）における耐熱性、硬化性樹脂の流動及び加圧力に耐え得る強度、高温における伸び等の観点から、フッ素樹脂、ポリメチルペンテン、シンジオタクチックポリスチレン、及びポリシクロオレフィンが好ましく、離型性に優れる観点から、フッ素樹脂がより好ましい。基材に含まれる樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。基材は、フッ素樹脂のみからなることが特に好ましい。

[0017] フッ素樹脂としては、離型性及び耐熱性に優れる観点から、フルオロオレフィン重合体が好ましい。フルオロオレフィン重合体は、フルオロオレフィ

ンに基づく単位を有する重合体である。フルオロオレフィン重合体は、フルオロオレフィンに基づく単位以外の他の単位を更に有してもよい。

フルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン（TFE）、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等が挙げられる。フルオロオレフィンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0018] フルオロオレフィン重合体としては、ETFE、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド共重合体（THV）等が挙げられる。フルオロオレフィン重合体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] フルオロオレフィン重合体としては、高温での伸びが大きい観点から、ETFEが好ましい。ETFEは、TFE単位とエチレン単位（以下、「E単位」ともいう。）とを有する共重合体である。

ETFEとしては、TFE単位と、E単位と、TFE及びエチレン以外の第3の単量体に基づく単位と、を有する重合体が好ましい。第3の単量体に基づく単位の種類及び含有量によって、ETFEの結晶化度を調整しやすく、これにより基材の貯蔵弾性率又は他の引張特性を調整しやすい。例えばETFEが第3の単量体（特にフッ素原子を有する単量体）に基づく単位を有することで、高温（特に180℃前後）における引張強伸度が向上する傾向にある。

[0020] 第3の単量体としては、フッ素原子を有する単量体と、フッ素原子を有しない単量体とが挙げられる。

フッ素原子を有する単量体としては、下記の単量体（a1）～（a5）が挙げられる。

単量体（a1）：炭素数2又は3のフルオロオレフィン類。

単量体（a2）： $X(CF_2)_nCY=CH_2$ （ただし、X、Yは、それぞれ

独立に水素原子又はフッ素原子であり、 n は2～8の整数である。)で表されるフルオロアルキルエチレン類。

単量体(a3)：フルオロビニルエーテル類。

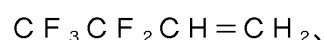
単量体(a4)：官能基含有フルオロビニルエーテル類。

単量体(a5)：脂肪族環構造を有する含フッ素単量体。

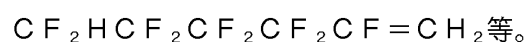
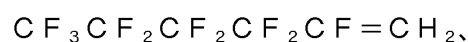
[0021] 単量体(a1)としては、フルオロエチレン類(トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン等)、フルオロプロピレン類(ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、2-ヒドロペンタフルオロプロピレン等)などが挙げられる。

[0022] 単量体(a2)としては、 n が2～6の単量体が好ましく、 n が2～4の単量体がより好ましい。また、 X がフッ素原子であり、 Y が水素原子である単量体、すなわち(ペルフルオロアルキル)エチレンが好ましい。

単量体(a2)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。



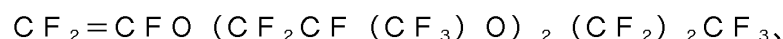
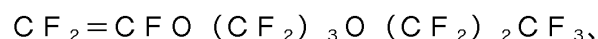
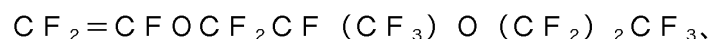
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ((ペルフルオロブチル)エチレン(PFBE))、

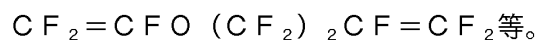
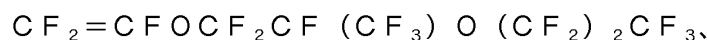


[0023] 単量体(a3)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。なお、下記のうちジエンである単量体は環化重合し得る単量体である。



$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ (ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE))、





[0024] 単量体 (a 4) の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。



[0025] 単量体 (a 5) の具体例としては、ペルフルオロ (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、2, 2, 4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1, 3-ジオキソール、ペルフルオロ (2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン) 等が挙げられる。

[0026] フッ素原子を有しない単量体としては、下記の単量体 (b 1) ~ (b 4) が挙げられる。

単量体 (b 1) : オレフィン類、

単量体 (b 2) : ビニルエステル類、

単量体 (b 3) : ビニルエーテル類、

単量体 (b 4) : 不飽和酸無水物。

[0027] 単量体 (b 1) の具体例としては、プロピレン、イソブテン等が挙げられる。

単量体 (b 2) の具体例としては、酢酸ビニル等が挙げられる。

単量体 (b 3) の具体例としては、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等が挙げられる。

単量体 (b 4) の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

[0028] 第3の単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

第3の単量体としては、結晶化度を調整しやすい観点、及び高温（特に180℃前後）における引張強伸度に優れる観点から、単量体（a2）、HF P、PPVE、及び酢酸ビニルが好ましく、HF P、PPVE、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、及びPFBEがより好ましく、PFBEが更に好ましい。すなわち、ETFEとしては、TFEに基づく単位と、Eに基づく単位と、PFBEに基づく単位と、を有する共重合体が好ましい。

[0029] ETFEにおいて、TFE単位と、E単位とのモル比（TFE単位／E単位）は、80／20～40／60が好ましく、70／30～45／55がより好ましく、65／35～50／50が更に好ましい。TFE単位／E単位が前記範囲内であると、ETFEの耐熱性及び機械的強度に優れる。

[0030] ETFE中の第3の単量体に基づく単位の割合は、ETFEを構成する全単位の合計（100モル％）に対して0.01～20モル％が好ましく、0.10～15モル％がより好ましく、0.20～10モル％が更に好ましい。第3の単量体に基づく単位の割合が前記範囲内であると、ETFEの耐熱性及び機械的強度に優れる。

[0031] 第3の単量体に基づく単位がPFBE単位を含む場合、PFBE単位の割合は、ETFEを構成する全単位の合計（100モル％）に対して0.5～4.0モル％が好ましく、0.7～3.6モル％がより好ましく、1.0～3.6モル％が更に好ましい。PFBE単位の割合が前記範囲内であると、フィルムの180℃における引張弾性率を前記範囲内に調整できる。また、高温、特に180℃前後における引張強伸度が向上する。

[0032] 基材は、離型性樹脂のみからなってもよく、離型性樹脂に加えて、他の成分を更に含んでもよい。他の成分としては、滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤、離型剤等が挙げられる。基材は、金型を汚しにくい観点からは、他の成分を含まないことが好ましい。

[0033] 基材の厚さは、25～250μmが好ましく、25～100μmがより好ましく、25～75μmが更に好ましい。基材の厚さが前記範囲の上限値以下であると、フィルムが容易に変形可能で、金型追従性に優れる。基材の厚

さが前記範囲の下限值以上であると、フィルムの取り扱い、例えばロール・トゥ・ロールでの扱いが容易であり、フィルムを引っ張りながら金型のキャビティを覆うように配置する際に、しわが発生しにくい。

基材の厚さは、ISO 4591:1992 (JIS K7130:1999) のB1法：プラスチックフィルム又はシートから採った試料の質量法による厚さの測定方法) に準拠して測定できる。以下、フィルムの各層の厚さについても同様である。

- [0034] 基材の表面は表面粗さを有していてもよい。基材の表面の算術平均粗さ R_a は、0.2~3.0 μm が好ましく、0.2~2.5 μm がより好ましい。基材の表面の算術平均粗さ R_a が前記範囲の下限值以上であると、金型からの離型性がより優れる。また、基材の表面と金型がブロッキングを起こしにくく、ブロッキングによるシワが生じにくい。基材の表面の算術平均粗さ R_a が前記範囲の上限値以下であると、フィルムにピンホールが開きにくい。

算術平均粗さ R_a は、JIS B0601:2013 (ISO 4287:1997、Amd. 1:2009) に基づき測定される。粗さ曲線用の基準長さ l_r (カットオフ値 λ_c) は0.8 mmとする。

- [0035] 基材の、他の層と隣接する表面には任意の表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、シランカップリング剤塗工、接着剤の塗布等が挙げられる。基材と他の層との密着性の観点からは、コロナ処理又はプラズマ処理が好ましい。

- [0036] 基材と隣接する層との密着性の観点からは、基材の、下地層側の表面の濡れ張力は、20 mN/m以上が好ましく、30 mN/m以上がより好ましく、35 mN/m以上が特に好ましい。濡れ張力の上限は特に制限されず、80 mN/m以下でもよい。

- [0037] 基材は単層であってもよく、多層構造を有していてもよい。多層構造としては、それぞれの層が離型性樹脂を含む複数の層が積層した構造が挙げられる。この場合、複数の層にそれぞれ含まれる離型性樹脂は同一でも異なって

もよい。金型追従性、引張伸度、製造コスト等の観点からは、基材は単層であることが好ましい。フィルム強度の観点からは、基材は多層構造を有することが好ましい。多層構造は、例えば、前述の離型性樹脂（好ましくはフッ素樹脂）を含む層を、ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン（シンジオタクチックが好ましい。）、ポリカーボネート等の樹脂を含む樹脂フィルム（樹脂のみを含むフィルムであってもよい。）に積層させた構造であってもよく、第1の離型性樹脂を含む層、前記樹脂フィルム、及び第2の離型性樹脂を含む層、をこの順に積層させた構造であってもよい。離型性樹脂を含む層と樹脂フィルムとは接着剤を介して積層させてもよい。それぞれの離型性樹脂を含む層の片面又は両面に、コロナ処理又はプラズマ処理が施されていてもよい。基材がかかる多層構造を有する場合、離型性樹脂を含む層が下地層側に配置されることが好ましい。基材がかかる多層構造を有する場合、下地層側に配置される離型性樹脂を含む層の下地層側の表面はコロナ処理又はプラズマ処理が施されていることが好ましい。

[0038] <下地層>

下地層は、（メタ）アクリル重合体と硬化剤との反応硬化物を含み、基材と粘着層との間に設けられる。

[0039] 下地層の酸価は特に制限されず、 $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $1 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ が更に好ましく、 $5 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。酸価が前記範囲の上限値以下であると、下地層の伸張性に優れる。酸価が前記範囲の下限値以上であると、下地層の密着性に優れる。

下地層の酸価は、JIS K0070：1992に規定される方法により測定される。また、下地層の酸価は下式から算出できる。

[0040] 下地層の酸価 (mg KOH/g) = ((用いたカルボキシル基含有（メタ）アクリル重合体の総質量) × その酸価) ÷ (用いた（メタ）アクリル重合体、金属キレート及び追加で加えられた材料の固形分総質量)

[0041] なお、下地層に複数種のカルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体が用い

られる場合は、上式中「その酸価」は、当該複数種のカルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体全体の酸価の算術平均値である。

[0042] （（メタ）アクリル重合体）

（メタ）アクリル重合体は、（メタ）アクリロイル基を有する単量体又は（メタ）アクリル酸（以下、（メタ）アクリロイル基を有する単量体又は（メタ）アクリル酸を「（メタ）アクリル単量体」ともいう。）由来の構成単位を有する重合体である。（メタ）アクリル重合体全体に対する（メタ）アクリル単量体由来の構成単位の割合は特に制限されず、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましい。

[0043] （メタ）アクリル重合体の重合成分である（メタ）アクリル単量体は、1種でも2種以上でもよい。（メタ）アクリル単量体としては、ヒドロキシ基及びカルボキシ基を含有しない（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸等が挙げられる。（メタ）アクリル重合体は、これらの（メタ）アクリル単量体を任意に組み合わせて重合させた重合体であってもよい。

[0044] ヒドロキシ基及びカルボキシ基を含有しない（メタ）アクリレートとしては、アルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、トルイル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-アミノエチル（メタ）アクリレート、3-（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、トリフルオロメチルメチル（メタ）アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロエチルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロエチル-2-ペルフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペルフルオロメチル（メタ）アクリレート、ジペルフルオロメチルメチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロメチル-2-ペ

ルフルオロエチルメチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロデシルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロヘキサデシルエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0045] アルキル（メタ）アクリレートとしては、アルキル基の炭素数が1～12の化合物が好ましく、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、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（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、n-ペンチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-ヘプチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0046] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸等が挙げられる。

[0047] カルボキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0048] （メタ）アクリル酸としては、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。

[0049] 一態様において、（メタ）アクリル重合体は、カルボキシ含有（メタ）アクリル重合体を含むことが好ましい。カルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体としては、カルボキシ基含有単量体を構成成分とする（メタ）アクリル重合体、例えばカルボキシ基含有（メタ）アクリル単量体を重合成分とする（メタ）アクリル重合体が挙げられる。カルボキシ基含有（メタ）アクリル単量体としては、前記カルボキシ基含有（メタ）アクリレート、（メタ）ア

クリル酸等が挙げられる。カルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体は、カルボキシ基含有（メタ）アクリル単量体のみを構成成分としてもよく、カルボキシ基含有（メタ）アクリル単量体とその他の単量体との共重合体であってもよい。

[0050] （メタ）アクリル重合体の質量平均分子量（Mw）は、1万～100万が好ましく、5万～80万がより好ましく、10万～60万が更に好ましい。Mwが前記範囲の下限值以上であると、下地層の強度に優れる。Mwが前記範囲の上限値以下であると、下地層の伸張性に優れる。

[0051] カルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体のMwは、1万～100万が好ましく、5万～80万がより好ましく、10万～60万が更に好ましい。Mwが前記範囲の下限值以上であると、下地層の強度に優れる。Mwが前記範囲の上限値以下であると、下地層の伸張性に優れる。

[0052] （メタ）アクリル重合体のMwは、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定することによって得られるポリスチレン換算の値である。

[0053] （メタ）アクリル重合体の酸価は特に制限されず、1～80mg KOH/gが好ましく、1～40mg KOH/gがより好ましく、1～30mg KOH/gが更に好ましく、5～30mg KOH/gが特に好ましい。酸価が前記範囲の上限値以下であると、下地層の伸張性に優れる。酸価が前記範囲の下限值以上であると、下地層の密着性に優れる。下地層に複数種の（メタ）アクリル重合体がいられる場合は、前記範囲は当該複数種の（メタ）アクリル重合体全体の酸価の好ましい範囲である。

[0054] カルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体の酸価は特に制限されず、1～80mg KOH/gが好ましく、1～40mg KOH/gがより好ましく、1～30mg KOH/gが更に好ましく、5～30mg KOH/gが特に好ましい。酸価が前記範囲の上限値以下であると、下地層の伸張性に優れる。酸価が前記範囲の下限值以上であると、下地層の密着性に優れる。

[0055] （メタ）アクリル重合体の酸価は、JIS K0070：1992に規定

される方法により測定される。(メタ)アクリル重合体の酸価は、硬化剤と反応したときの架橋の形成しやすさの指標となる。

[0056] (硬化剤)

硬化剤は、(メタ)アクリル重合体と反応して硬化を生じるものであれば特に制限されない。硬化剤としては、多官能イソシアネート化合物、金属キレート、エポキシ化合物等が挙げられる。

[0057] 多官能イソシアネート化合物としては、粘着層の成分として後述する多官能イソシアネート化合物が挙げられる。

[0058] 一態様において、硬化剤は、金属キレート及びエポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。一態様において、下地層は、(メタ)アクリル重合体と、金属キレート及びエポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1つを含む硬化剤と、の反応硬化物を含み、前記(メタ)アクリル重合体はカルボキシ基含有(メタ)アクリル重合体を含む。

[0059] ー金属キレートー

金属キレートとしては、多価金属原子及び有機化合物が配位結合している化合物が挙げられる。金属キレートは1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

多価金属原子としては、Al、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Ti等が挙げられる。低コスト及び入手し易さの観点からは、Al、Zr、及びTiからなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、Alがより好ましい。

多価金属原子と配位結合する有機化合物としては、酸素原子を有する有機化合物が挙げられる。酸素原子を有する有機化合物としては、アルキルエステル、アルコール化合物、カルボン酸化合物、エーテル化合物、ケトン化合物等が挙げられる。

[0060] 比較的安定かつ取り扱いが容易な観点から、金属キレートとしては、アル

ミニウムキレートが好ましい。アルミニウムキレートとしては、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。

[0061] 硬化剤が金属キレートを含む場合、(メタ)アクリル重合体の100質量部に対する金属キレートの量は、0.1～10質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、1.0～10質量部が更に好ましく、2.5～10質量部が特に好ましい。金属キレートの量が前記範囲の上限値以下であると、未反応の金属キレートの増加による粘着層の剥離を抑制できる。金属キレートの量が前記範囲の下限値以上であると、未反応の(メタ)アクリル重合体の増加による粘着層の剥離を抑制できる。

[0062] 硬化剤が金属キレートを含み、カルボキシ基含有(メタ)アクリル重合体と併用される場合、カルボキシ基含有(メタ)アクリル重合体の100質量部に対する金属キレートの量は、0.1～10質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、1.0～10質量部が更に好ましく、2.5～10質量部が特に好ましい。金属キレートの量が前記範囲の上限値以下であると、未反応の金属キレートの増加による粘着層の剥離を抑制できる。金属キレートの量が前記範囲の下限値以上であると、未反応のカルボキシ基含有(メタ)アクリル重合体の増加による粘着層の剥離を抑制できる。

[0063] エポキシ化合物ー

エポキシ化合物としては、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。エポキシ化合物のエポキシ基数は、2以上が好ましく、2～6がより好ましい。

[0064] エポキシ化合物としては、N, N, N', N' -テトラグリシジル-*m*-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、レゾルシノールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ化合物は1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] エポキシ化合物としては市販品を用いてもよい。市販品の例としては、三菱ガス化学社製TETRAD-X(商品名)、TETRAD-C(商品名)

、ナガセケムテックス社製デナコール（登録商標）EX-201（商品名）、デナコール（登録商標）EX-313（商品名）等が挙げられる。

[0066] エポキシ化合物のエポキシ当量は、架橋密度を高めすぎず、高い伸張性を得る観点からは、 300 g/eq 以下が好ましく、 200 g/eq 以下がより好ましく、 150 g/eq 以下が更に好ましく、 120 g/eq 以下が特に好ましい。下地層の強度を高める観点からは、エポキシ化合物のエポキシ当量は、 30 g/eq 以上が好ましく、 50 g/eq 以上がより好ましく、 90 g/eq 以上が更に好ましい。かかる観点から、エポキシ化合物のエポキシ当量は、 $30\sim300\text{ g/eq}$ が好ましく、 $50\sim200\text{ g/eq}$ がより好ましく、 $90\sim120\text{ g/eq}$ が更に好ましい。

[0067] 硬化剤がエポキシ化合物を含む場合、（メタ）アクリル重合体の100質量部に対するエポキシ化合物の量は0.1～10質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、1.0～10質量部が更に好ましく、2.5～10質量部が特に好ましい。エポキシ化合物の量が前記範囲の上限値以下であると、未反応のエポキシ化合物の増加による粘着層の剥離を抑制できる。エポキシ化合物の量が前記範囲の下限値以上であると、未反応の（メタ）アクリル重合体の増加による粘着層の剥離を抑制できる。

[0068] 硬化剤がエポキシ化合物を含み、カルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体と併用される場合、（メタ）アクリル重合体の100質量部に対するエポキシ化合物の量は0.1～10質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、1.0～10質量部が更に好ましく、2.5～10質量部が特に好ましい。エポキシ化合物の量が前記範囲の上限値以下であると、未反応のエポキシ化合物の増加による粘着層の剥離を抑制できる。エポキシ化合物の量が前記範囲の下限値以上であると、未反応のカルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体の増加による粘着層の剥離を抑制できる。

[0069] [下地層の厚さ]

下地層の厚さは0.1～3.0 μm が好ましく、0.2～2.5 μm がより好ましく、0.3～2.0 μm が更に好ましい。下地層の厚さが前記範囲

の下限值以上であると、基材の伸びに対する応力緩和に優れる。下地層の厚さが前記範囲の上限値以下であると、粘着層の塗工安定性に優れる。

[0070] 〔下地層の伸び率〕

下地層の伸び率は90%以上が好ましく、100%以上がより好ましく、150%以上が更に好ましく、200%以上が特に好ましく、300%以上が極めて好ましい。伸び率の上限は特に制限されず、伸び率は600%以下であってもよく、500%以下であってもよい。下地層の伸び率は以下の条件で測定される。

25℃、速度100mm/分の条件で引張試験を行い、伸び率を下記式で求める。

伸び率(%) = (破断時の伸度(mm)) × 100 / (引張前のつかみ具間距離(mm))

伸び率は、具体的には、実施例に記載の方法で測定される。

[0071] 下地層の伸び率を調整する方法は特に制限されず、下地層の成分の種類、配合等を調整することにより行える。例えば、架橋密度を低下させるように下地層の成分を配合すること、架橋構造を緩やかなものとするように下地層の成分を選択すること等により、伸び率を90%以上に調整できる。

[0072] <粘着層>

粘着層は、他部材に対する粘着性を有する層である。粘着層の材質は特に制限されない。一態様において、粘着層は、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル重合体と、多官能イソシアネート化合物と、の反応硬化物を含んでいてもよい。この場合、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル重合体が多官能イソシアネート化合物と反応して架橋し、反応硬化物となる。粘着層は、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル重合体と、多官能イソシアネート化合物と、その他の成分と、の反応硬化物であってもよい。

[0073] (ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル重合体)

ヒドロキシ基含有(メタ)アクリル重合体が有するヒドロキシ基は、多官能イソシアネート化合物中のイソシアナート基と反応する架橋官能基である

。

ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体の水酸基価は、 $1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $29 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましい。水酸基価は、JIS K0070:1992に規定される方法より測定される。

[0074] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体は、カルボキシ基を有していてもよく、有していなくてもよい。カルボキシ基は、ヒドロキシ基と同様に、多官能イソシアネート化合物中のイソシアナート基と反応する架橋官能基である。

ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体の酸価は、 $0 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $0 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましい。酸価は、水酸基価と同様にJIS K0070:1992に規定される方法により測定される。

[0075] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体の架橋官能基当量、すなわちヒドロキシ基とカルボキシ基との合計当量は、 $2,000 \text{ g/mol}$ 以下が好ましく、 $500 \sim 2,000 \text{ g/mol}$ がより好ましく、 $1,000 \sim 2,000 \text{ g/mol}$ が更に好ましい。

架橋官能基当量は、架橋点間分子量に相当し、架橋後の弾性率、すなわち反応硬化物の弾性率を支配する物性値である。架橋官能基当量が前記範囲の上限値以下であると、反応硬化物の弾性率が高くなり、粘着層の、樹脂、電子部品等に対する離型性に優れる。また、樹脂、電子部品等への粘着層の成分の移行が抑制される。

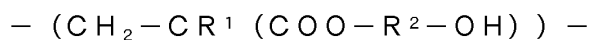
[0076] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体において、ヒドロキシ基は、側基に存在していてもよく、主鎖末端に存在していてもよく、側鎖と主鎖の両方に存在していてもよい。ヒドロキシ基の含有量を調整しやすい点から、少なくとも側基に存在していることが好ましい。

[0077] ヒドロキシ基が側基に存在しているヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体としては、以下の単位（c1）と単位（c2）とを有する共重合体が好ましい。

単位 (c 1) : ヒドロキシ基含有 (メタ) アクリレート単位

単位 (c 2) : 単位 (c 1) 以外の単位

[0078] 単位 (c 1) としては、例えば以下の単位が挙げられる。



[0079] 単位 (c 1) において、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数 2～10 のアルキレン基、炭素数 3～10 のシクロアルキレン基、又は $-R^3-O-CO-R^5-COO-R^4-$ である。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に炭素数 2～10 のアルキレン基であり、 R^5 はフェニレン基である。

R^1 としては、水素原子が好ましい。

R^2 、 R^3 、 R^4 におけるアルキレン基は、直鎖状でもよく分岐状でもよい。

[0080] 単位 (c 1) となる単量体の具体例としては、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、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸等が挙げられる。単位 (c 1) となる単量体は 1 種を単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

単位 (c 1) としては、ヒドロキシ基の反応性に優れる観点から、 R^2 が炭素数 2～10 のアルキレン基であるものが好ましい。すなわち、炭素数 2～10 のヒドロシアルキル基を有するヒドロシアルキル (メタ) アクリレート単位が好ましい。

[0081] ヒドロキシ基含有 (メタ) アクリル重合体を構成する全単位の合計 (100 モル%) に対する単位 (c 1) の割合は、3～30 モル% が好ましく、3～20 モル% がより好ましい。単位 (c 1) の割合が前記範囲の下限値以上であると、多官能イソシアネート化合物による架橋密度が充分に高くなり、粘着層の、樹脂、電子部品等に対する離型性に優れる。単位 (c 1) の割合が前記範囲の上限値以下であると、粘着層の密着性に優れる。

[0082] 単位 (c 2) は、単位 (c 1) を形成する単量体と共重合可能なものであれば特に限定されない。単位 (c 2) はカルボキシ基を有していてもよいが

、カルボキシ基以外のイソシアナート基と反応しうる反応性基（例えば、アミノ基）を有しないことが好ましい。

単位（c 2）となる単量体としては、ヒドロキシ基を有しない（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、アクリロニトリル、不飽和二重結合を有するマクロマー等が挙げられる。不飽和二重結合を有するマクロマーとしては、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルの（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン鎖を有するマクロマーなどが挙げられる。

ヒドロキシ基を有しない（メタ）アクリレートとしては、アルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、トルイル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-アミノエチル（メタ）アクリレート、3-（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、トリフルオロメチルメチル（メタ）アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロエチルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロエチル-2-ペルフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペルフルオロメチル（メタ）アクリレート、ジペルフルオロメチルメチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロメチル-2-ペルフルオロエチルメチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロデシルエチル（メタ）アクリレート、2-ペルフルオロヘキサデシルエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0083] アルキル（メタ）アクリレートとしては、アルキル基の炭素数が1～12の化合物が好ましく、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、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（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、n-ペンチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレー

ト、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0084] 単位（c 2）は、少なくともアルキル（メタ）アクリレート単位を含むことが好ましい。

ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体を構成する全単位の合計（100モル%）に対するアルキル（メタ）アクリレート単位の割合は、60～97モル%が好ましく、70～97モル%がより好ましく、80～97モル%が更に好ましい。アルキル（メタ）アクリレート単位の割合が前記範囲の下限值以上であると、アルキル（メタ）アクリレートの構造に由来するガラス転移点、機械物性等が発現し、粘着層の機械的強度と粘着性に優れる。アルキルアクリレート単位の割合が前記範囲の上限値以下であると、ヒドロキシ基の含有量が充分であるため架橋密度が上がり、高い弾性率を発現できる。

[0085] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体のM_wは、10万～120万が好ましく、20万～100万がより好ましく、20万～70万が更に好ましい。M_wが前記範囲の下限值以上であると、粘着層の、樹脂、電子部品等に対する離型性に優れる。M_wが前記範囲の上限値以下であると、粘着層の密着性に優れる。

ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体のM_wは、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定することによって得られるポリスチレン換算の値である。

[0086] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体のガラス転移温度（T_g）は、20℃以下が好ましく、0℃以下がより好ましい。T_gが前記範囲の下限值以上であると、低温になっても粘着層が充分な可とう性を発現し、基材と剥離しにくい。

なお、T_gの下限値は特に制限されないが、前述の分子量範囲では、-60℃以上が好ましい。

T_gとは、示差走査熱量測定（DSC）法で測定した中間点ガラス転移温度を意味する。

[0087] （多官能イソシアネート化合物）

多官能イソシアネート化合物は、2以上のイソシアナート基を有する化合物であり、3～10個のイソシアナート基を有する化合物が好ましい。

多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、キシシレンジイソシアネート（XDI）、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等が挙げられる。また、これらの多官能イソシアネート化合物のイソシアヌレート体（3量体）及びビュレット体、これらの多官能イソシアネート化合物とポリオール化合物とのアダクト体等が挙げられる。

[0088] 多官能イソシアネート化合物は、イソシアヌレート環を有することが、該環構造の平面性によって反応硬化物（粘着層）が高い弾性率を示す観点から好ましい。

イソシアヌレート環を有する多官能イソシアネート化合物としては、HDIのイソシアヌレート体（イソシアヌレート型HDI）、TDIのイソシアヌレート体（イソシアヌレート型TDI）、MDIのイソシアヌレート体（イソシアヌレート型MDI）等が挙げられる。

[0089] （他の成分）

粘着層に用いられる他の成分としては、架橋触媒（アミン類、金属化合物、酸等）、補強性フィラー、着色性染料、顔料、帯電防止剤などが挙げられる。

[0090] 架橋触媒は、多官能イソシアネート化合物を架橋剤とする場合に、前記ヒドロキシ基含有アクリル共重合体と架橋剤との反応（ウレタン化反応）に対して触媒として機能する物質であればよく、一般的なウレタン化反応触媒が

使用可能である。架橋触媒としては、第三級アミン等のアミン化合物、有機錫化合物、有機鉛化合物、有機亜鉛化合物等の有機金属化合物などが挙げられる。第三級アミンとしては、トリアルキルアミン、N, N, N', N' - テトラアルキルジアミン、N, N - ジアルキルアミノアルコール、トリエレンジアミン、モルホリン誘導体、ピペラジン誘導体等が挙げられる。有機錫化合物としては、ジアルキル錫オキシド、ジアルキル錫の脂肪酸塩、第1錫の脂肪酸塩などが挙げられる。

架橋触媒としては、有機錫化合物が好ましく、ジオクチル錫オキシド、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ラウリレート、ジブチル錫ジラウリレートがより好ましい。また、ジアルキル錫エステルとアセチルアセトンを経媒中で反応させることによって合成され、ジアルキル錫1原子に対してアセチルアセトン2分子が配位した構造を持つ、ジアルキルアセチルアセトン錫錯体触媒が使用できる。

架橋触媒の使用量は、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体の100質量部に対して、0.01～0.5質量部が好ましい。

[0091] 帯電防止剤としては、イオン液体、導電性重合体、金属イオン伝導型塩、導電性金属酸化物等が挙げられる。

導電性重合体とは、重合体の骨格を伝って、電子が移動し、拡散する重合体である。導電性重合体としては、ポリアニリン重合体、ポリアセチレン重合体、ポリパラフェニレン重合体、ポリピロール重合体、ポリチオフェン重合体、ポリビニルカルバゾール重合体等が挙げられる。

金属イオン伝導型塩としては、リチウム塩化合物等が挙げられる。

導電性金属酸化物としては、酸化錫、スズドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化錫、リンドープ酸化錫、アンチモン酸亜鉛、酸化アンチモン等が挙げられる。

帯電防止剤の使用量は、粘着層の所望の表面抵抗値に応じて適宜設定される。

[0092] 粘着層を形成する際に用いる粘着層用組成物中のヒドロキシ基含有（メタ

）アクリル重合体と多官能イソシアネート化合物との合計の含有量は、粘着層用組成物の全量に対し、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。なお、粘着層用組成物には液状媒体は含まれない。

[0093] 〔粘着層の厚さ〕

粘着層の厚さは0.05～3.0 μm が好ましく、0.05～2.5 μm がより好ましく、0.05～2.0 μm が更に好ましい。粘着層の厚さが前記範囲の下限值以上であると、離型性に優れる。粘着層の厚さが前記範囲の上限値以下であると、塗工安定性に優れる。また、粘着層の厚さが前記範囲の上限値以下であると、塗工後のタックが強くなりすぎず、連続塗工プロセスが容易になる。

[0094] <他の層>

フィルムは、基材、下地層、及び粘着層以外の層を備えていても備えていなくてもよい。他の層としては、ガスバリア層、帯電防止層、着色層等が挙げられる。これらの層は1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0095] 剥離時の放電による半導体素子等の破壊を効果的に防げる点では、基材と下地層の間又は下地層と粘着層との間に帯電防止層を有することが好ましい。すなわち、フィルムは、基材、帯電防止層、下地層、及び粘着層をこの順に備えていてもよく、基材、下地層、帯電防止層、及び粘着層をこの順に備えていてもよい。

帯電防止層は、帯電防止剤を含む層である。帯電防止剤としては、前記と同様のものが挙げられる。

帯電防止層において、帯電防止剤は、樹脂バインダ中に分散していることが好ましい。樹脂バインダとしては、封止工程での熱（例えば180℃）に耐えられる耐熱性を有するものが好ましく、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、クロ

ロトリフロロエチレンービニルアルコール共重合体、テトラフロロエチレンービニルアルコール共重合体等が挙げられる。

樹脂バインダは、架橋されていてもよい。樹脂バインダが架橋されていると、架橋されていない場合に比べて、耐熱性が優れる。

帯電防止層の厚さは、 $0.05 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。帯電防止層の厚さが前記範囲の下限值以上であると、導電性が発現し、帯電防止機能に優れる。帯電防止層の厚さが前記範囲の上限值以下であると、塗工面の外観安定性をはじめとした生産プロセスの安定性に優れる。

帯電防止層の表面抵抗値は、 $10^{10} \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^9 \Omega/\square$ 以下がより好ましい。

[0096] [フィルムの製造方法]

フィルムは、例えば以下の方法で製造される。

基材の一方の面上に、(メタ)アクリル重合体と硬化剤とを含む下地層用組成物と、液状媒体と、を含む下地層用塗工液を付与して乾燥し、下地層を形成する。形成された下地層の、基材と反対側の面に、粘着層用組成物と液状媒体とを含む粘着層用塗工液を付与して乾燥し、粘着層を形成する。下地層を形成した後に帯電防止層を形成し、その後粘着層を形成してもよい。その他の任意の層を形成してもよい。各層の形成において、硬化を促進するために加熱してもよい。

[0097] [フィルムの特性]

(表面抵抗値)

フィルムの表面抵抗値は特に制限されず、 $10^{17} \Omega/\square$ 以下であってもよく、 $10^{11} \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^{10} \Omega/\square$ 以下がより好ましく、 $10^9 \Omega/\square$ 以下が更に好ましい。表面抵抗値の下限は特に制限されない。

フィルムの表面抵抗値は、IEC 60093:1980:二重リング電極法に準拠して、印加電圧500V、印加時間1分間で測定する。測定機器としては、例えば超高抵抗計R8340(Advantec社)を使用でき

る。

[0098] [フィルムの用途]

本開示のフィルムは、例えば、半導体素子を硬化性樹脂で封止する工程で用いられる離型フィルムとして有用である。中でも、複雑な形状を有する半導体パッケージ、例えば電子部品の一部が前記樹脂から露出した封止体を作製する工程で用いられる離型フィルムとして特に有用である。

[0099] 《半導体パッケージの製造方法》

一態様において、半導体パッケージの製造方法は、
本開示のフィルムを金型内面に配置することと、
前記フィルムが配置された前記金型内に、半導体素子が固定された基板を配置することと、
前記金型内の半導体素子を硬化性樹脂で封止して、封止体を作製することと、
前記封止体を前記金型から離型することと、
を含む。

[0100] 半導体パッケージとしては、トランジスタ、ダイオード等の半導体素子を集積した集積回路；発光素子を有する発光ダイオード等が挙げられる。

集積回路のパッケージ形状としては、集積回路全体を覆うものであってもよく、集積回路の一部を覆うもの、すなわち集積回路の一部を露出させるものでもよい。具体例としては、BGA (Ball Grid Array)、QFN (Quad Flat Non-leaded package)、SON (Small Outline Non-leaded package) 等が挙げられる。

半導体パッケージとしては、生産性の点から、一括封止及びシングュレーションを経て製造されるものが好ましく、封止方式がMAP (Molded Array Packaging) 方式、又はWL (Wafer Level packaging) 方式である集積回路等が挙げられる。

[0101] 硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の熱硬化性樹脂が

好ましく、エポキシ樹脂がより好ましい。

[0102] 一態様において、半導体パッケージは、半導体素子に加え、ソース電極、シールガラス等の電子部品を有するものでもよく、有しないものでもよい。また、当該半導体素子、ソース電極、シールガラス等の電子部品のうち一部が樹脂から露出したものであってもよい。

[0103] 前記半導体パッケージの製造方法は、本開示のフィルムを用いること以外は、公知の製造方法を採用できる。例えば半導体素子の封止方法としては、トランスファ成形法が挙げられ、この際に使用する装置としては、公知のトランスファ成形装置を用いることができる。製造条件も、公知の半導体パッケージの製造方法における条件と同じ条件とできる。

実施例

[0104] 次に本開示の実施形態を実施例により具体的に説明するが、本開示の実施形態はこれらの実施例に限定されない。

以下の例において、例 1～9 及び 13～17 は実施例であり、例 10～12 は比較例である。

[0105] 各層の形成に用いた材料は以下の通りである。

[0106] <基材>

・ETFEフィルム1：Fluon（登録商標）ETFE C-88AXP（AGC社製）を、Tダイを備えた押出機にフィードし、表面に凹凸のついた押し当てロールと鏡面の金属ロールとの間に引き取り、厚さ50 μ mのフィルムを製膜した。押出機及びTダイの温度は320℃であり、押し当てロール及び金属ロールの温度は100℃であった。得られたフィルムの表面のRaは、押し当てロール側が2.0 μ m、鏡面側が0.2 μ mであった。

・ETFEフィルム2：ETFEフィルム1の鏡面側にコロナ処理を施した。コロナ処理した面の、ISO8296：1987（JIS K6768：1999）に基づく濡れ張力は、50mN/mであった。

・ETFEフィルム3：ETFEフィルム1の両面を、気圧0.2トール、アルゴン雰囲気下で110KHzの高周波電圧を印加し、放電電力密度30

0 W m i n / m²でプラズマ処理を施した。プラズマ処理した面の、ISO 8296 : 1987 (JIS K 6768 : 1999) に基づく濡れ張力は 58 mN / m であった。

・ETFEフィルム4 : Fluon (登録商標) ETFE C-88AXP (AGC社製) を、Tダイを備えた押出機にフィードし、表面に凹凸のない押し当てロールと鏡面の金属ロールとの間に引き取り、厚さ 12 μm のフィルムを製膜した。押出機及びTダイの温度は 320℃であり、押し当てロール及び金属ロールの温度は 100℃であった。得られたフィルムの表面のRaは、押し当てロール側が 0.2 μm、鏡面側が 0.2 μm であった。得られたフィルムの両方の面にコロナ処理を施した。コロナ処理した面の、ISO 8296 : 1987 (JIS K 6768 : 1999) に基づく濡れ張力は、50 mN / m であった。

・ETFEフィルム5 : 得られたフィルムの鏡面側にコロナ処理を施し、押し当てロール側はコロナ処理を施さなかった以外は、ETFEフィルム4と同様にした。

・ETFEフィルム6 : 厚さ 25 μm にした以外はETFEフィルム1と同様にして得た。得られたフィルムの表面のRaは、押し当てロール側が 2.0 μm、鏡面側が 0.2 μm であった。

[0107] ・積層体1 : 厚さ 12 μm のポリエステルフィルム (東洋紡社製エステル (登録商標) NSCW) の片方の面に接着剤 (DIC社製クリスボン (登録商標) NT-258 : 東ソー社製コロネート (登録商標) 2096 = 16 : 1 (質量比)) を介してETFEフィルム4を貼り合わせた。次いで、ポリエステルフィルムのもう片方の面に (DIC社製クリスボン (登録商標) NT-258 : 東ソー社製コロネート (登録商標) 2096 = 16 : 1) を介してETFEフィルム5の鏡面側を貼り合わせた。

・積層体2 : 厚さ 25 μm のポリエステルフィルム (東洋紡社製テترونG EC) の片方の面に接着剤 (DIC社製クリスボン (登録商標) NT-258 : 東ソー社製コロネート (登録商標) 2096 = 16 : 1 (質量比)) を

介してE T F Eフィルム4を貼り合わせた。次いで、ポリエステルフィルムのもう片方の面に(D I C社製クリスボン(登録商標) N T - 2 5 8 : 東ソー社製コロネート(登録商標) 2 0 9 6 = 1 6 : 1 (質量比))を介してE T F Eフィルム5の鏡面側を貼り合わせた。

・積層体3 : 厚さ3 8 μ mのポリエステルフィルム(東洋紡社製テترونG E C)の片方の面に接着剤(D I C社製クリスボン(登録商標) N T - 2 5 8 : 東ソー社製コロネート(登録商標) 2 0 9 6 = 1 6 : 1)を介してE T F Eフィルム4を貼り合わせた。

・積層体4 : 厚さ7 5 μ mのポリエステルフィルム(D u P o n t H o n g j i F i l m s F o s h a n社製テイジンテترونH S 7 4)の片方の面に接着剤(D I C社製クリスボン(登録商標) N T - 2 5 8 : 東ソー社製コロネート(登録商標) 2 0 9 6 = 1 6 : 1)を介してE T F Eフィルム4を貼り合わせた。

・積層体5 : 厚さ1 2 μ mのポリエステルフィルム(東洋紡社製エステル(登録商標) N S C W)の片方の面に接着剤(D I C社製クリスボン(登録商標) N T - 2 5 8 : 東ソー社製コロネート(登録商標) 2 0 9 6 = 1 6 : 1)を介してE T F Eフィルム4を貼り合わせた。次いで、ポリエステルフィルムのもう片方の面に接着剤(D I C社製クリスボン(登録商標) N T - 2 5 8 : 東ソー社製コロネート(登録商標) 2 0 9 6 = 1 6 : 1 (質量比))を介してE T F Eフィルム6の鏡面側を貼り合わせた。

[0108] <下地層用塗工液>

〔(メタ)アクリル重合体〕

・(メタ)アクリル重合体1 : 以下の(メタ)アクリル単量体1~3を、酸価1 8 . 7 m g K O H / g、Mw 1 5万となるよう配合し重合して、(メタ)アクリル重合体1を得た。

(メタ)アクリル単量体1 : メチルメタクリレート

(メタ)アクリル単量体2 : 2-エチルヘキシルアクリレート

(メタ)アクリル単量体3 : アクリル酸

[0109] [金属キレート]

・金属キレート1：アルミニウムトリシアセチルアセトネート（商品名：アルミキレートA、川研ファインケミカル社製）

[0110] [エポキシ化合物]

・エポキシ化合物1：TETRAD-X（商品名、三菱ガス化学社製、N，N，N'，N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、エポキシ当量95～110g/eq）

[0111] <帯電防止層用塗工液>

・帯電防止剤含有材1：アラコート（登録商標）AS601D（荒川化学工業社製）、固形分3.4質量%、導電性ポリチオフェン0.4質量%、アクリル樹脂3.0質量%

・硬化剤1：アラコート（登録商標）CL910（荒川化学工業社製）、固形分10質量%、多官能アジリジン化合物

[0112] <粘着層用塗工液>

・（メタ）アクリル重合体2希釈液：ニッセツ（登録商標）KP2562（日本カーバイド工業社製）、固形分35%。（メタ）アクリル重合体2はヒドロキシ基含有、カルボキシ基非含有。

・多官能イソシアネート化合物1：ニッセツCK157（日本カーバイド工業社製）、固形分100%、イソシアヌレート型ヘキサメンチレンジイソシアネート、NCO含量21質量%

[0113] <例1>

[下地層の作製]

（メタ）アクリル重合体1を酢酸エチルで希釈し、固形分45質量%の（メタ）アクリル重合体1希釈液を得た。

金属キレート1をトルエン及びアセチルアセトンで希釈して固形分7質量%とし、金属キレート1希釈液を得た。

（メタ）アクリル重合体1希釈液の100質量部、金属キレート1希釈液の37質量部、及び希釈溶剤である酢酸エチルの150質量部を混合し、固

形分 14 質量%の下地層用塗工液を調製した。

[0114] E T F E フィルム 2 のコロナ処理を施した鏡面側表面に、下地層用塗工液を、グラビアコータを用いて塗工し、乾燥して厚さ $0.8 \mu\text{m}$ の下地層を形成した。塗工は、ダイレクトグラビア方式で、グラビア版として $\Phi 100 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ 幅の格子 150 # - 深度 $40 \mu\text{m}$ ロールを使用して行った。乾燥は、 100°C で 1 分間、ロールサポート乾燥炉を通り、風量は $19 \text{ m}^3/\text{秒}$ で行った。次いで、 40°C 、120 時間の条件で養生をして下地層を得た。

[0115] このときの下地層の酸価は、 17.7 mg KOH/g であった。なお、下地層の酸価は以下の式を適用して算出した。以下他の例の酸価も同様に算出した。

[0116] 下地層の酸価 (mg KOH/g) = ((用いたカルボキシル基含有 (メタ) アクリル重合体の総質量) $\times$ その酸価) $\div$ (用いた (メタ) アクリル重合体、金属キレート及び追加で加えられた材料の固形分総質量))

[0117] また、このときの、下地層における (メタ) アクリル重合体の 100 質量部に対する金属キレート含有量は 5.8 質量部であった。前記金属キレート含有量は以下の式を用いて求めた。以下他の例の金属キレート含有量も同様に算出した。

[0118] 金属キレート含有量 (質量部) = 塗工液中の金属キレート固形分質量 / (塗工液中の (メタ) アクリル重合体 1 及び 2 の総質量) $\times 100$

[0119] [粘着層の作製]

(メタ) アクリル重合体 2 希釈液の 100 質量部、多官能イソシアネート化合物 1 の 6 質量部、及び酢酸エチルを混合して、粘着層用塗工液を調製した。酢酸エチルの配合量は、粘着層用塗工液の固形分が 14 質量%になる量とした。

下地層表面に、粘着層用塗工液を、グラビアコータを用いて塗工し、乾燥して厚さ $0.8 \mu\text{m}$ の粘着層を形成した。塗工は、ダイレクトグラビア方式で、グラビア版として $\Phi 100 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ 幅の格子 150 # - 深度 4

0 μ m ロールを使用して行った。乾燥は、100℃で1分間、ロールサポート乾燥炉を通り、風量は19m/秒で行った。次いで、40℃、120時間の条件で養生をしてフィルムを得た。

[0120] <例2>

例1の下地層の上に帯電防止層を形成した以外は、例1と同様にしてフィルムを得た。帯電防止層の形成は以下のように行った。

[帯電防止層の作製]

帯電防止剤含有材1の100質量部と、硬化剤1の10質量部と、を混合して、固形分2質量%の帯電防止層用塗工液を調製した。グラビアコータを用いて、下地層表面に帯電防止層用塗工液を塗工し、乾燥して厚さ0.2 μ mの帯電防止層を形成した。塗工はダイレクトグラビア方式で、グラビア版として Φ 100mm $\times$ 250mm幅の格子150#—深度40 μ m ロールを使用して行った。乾燥は、100℃で1分間、ロールサポート乾燥炉を通り、風量は19m/秒で行った。

[0121] <例3>

例1と同様の粘着層用塗工液と、例1と同様の下地層用塗工液と、を質量比2:8となるように混合して、下地層用塗工液を調製した。この下地層用塗工液を用いて下地層を作製した以外は例2と同様にしてフィルムを得た。

[0122] <例4>

基材として、ETFEフィルム2に代えて、ETFEフィルム3を用いた以外は、例2と同様にしてフィルムを得た。なお、下地層はETFEフィルム3の鏡面側表面に形成した。

[0123] <例5>

例1と同様の粘着層用塗工液と、例1と同様の下地層用塗工液と、を質量比5:5となるように混合して、下地層用塗工液を調製した。この下地層用塗工液を用いて下地層を作製した以外は例2と同様にしてフィルムを得た。

[0124] <例6>

下地層の硬化剤として、金属キレート1希釈液に代えて、エポキシ化合物

1 を酢酸エチル及びイソプロピルアルコールで希釈した固形分 7 質量%のエポキシ化合物 1 希釈液を用いた以外は例 2 と同様にしてフィルムを得た。

[0125] <例 7>

基材として、E T F E フィルム 2 に代えて、E T F E フィルム 3 を用いた以外は、例 6 と同様にしてフィルムを得た。なお、下地層は E T F E フィルム 3 の鏡面側表面に形成した。

[0126] <例 8>

粘着層の厚さを 0. 1 μ m にした以外は、例 2 と同様にしてフィルムを得た。

[0127] <例 9>

例 1 と同様の粘着層用塗工液体と、例 1 と同様の下地層用塗工液と、を質量比 9 : 1 となるように混合して下地層用塗工液を調製した。この下地層用塗工液を用いて下地層を作製した以外は、例 2 と同様にしてフィルムを得た。

[0128] <例 1 0>

例 1 と同様の粘着層用塗工液を下地層用塗工液として用いて下地層を作製した以外は例 2 と同様にしてフィルムを得た。

[0129] <例 1 1>

下地層を設けなかった以外は例 2 と同様にしてフィルムを得た。

[0130] <例 1 2>

下地層及び粘着層を設けなかった以外は例 2 と同様にしてフィルムを得た。

[0131] <例 1 3>

基材として、E T F E フィルム 2 に代えて、積層体 1 を用いた以外は、例 2 と同様にしてフィルムを得た。なお、下地層は E T F E フィルム 4 のポリエステルフィルムと反対側の面に形成した。

[0132] <例 1 4>

基材として、E T F E フィルム 2 に代えて、積層体 2 を用いた以外は、例

2と同様にしてフィルムを得た。なお、下地層はE T F Eフィルム4のポリエステルフィルムと反対側の面に形成した。

[0133] <例 1 5>

基材として、E T F Eフィルム2に代えて、積層体3を用いた以外は、例2と同様にしてフィルムを得た。なお、下地層はE T F Eフィルム4のポリエステルフィルムと反対側の面に形成した。

[0134] <例 1 6>

基材として、E T F Eフィルム2に代えて、積層体4を用いた以外は、例2と同様にしてフィルムを得た。なお、下地層はE T F Eフィルム4のポリエステルフィルムと反対側の面に形成した。

[0135] <例 1 7>

基材として、E T F Eフィルム2に代えて、積層体5を用いた以外は、例2と同様にしてフィルムを得た。なお、下地層はE T F Eフィルム4のポリエステルフィルムと反対側の面に形成した。

[0136] [評価]

(厚さ)

基材、下地層、帯電防止層、及び粘着層の厚さ(μm)は、I S O 4 5 9 1 : 1 9 9 2 (J I S K 7 1 3 0 : 1 9 9 9) の B 1 法 : プラスチックフィルム又はシートから採った試料の質量法による厚さの測定方法)に準拠して測定した。

[0137] (下地層の伸び率)

以下の1~4の手順にて試験を実施した。

1. 硬化前の下地層用塗工液を、シリコーン塗工P E T (N S セパレーター A (商品名)、中本パックス社製)に、硬化後の厚さ1 0 0 μm となるよう塗工し、乾燥させて下地層付きP E Tを作製した。
2. 得られた下地層付きP E Tを2 0 m m幅の短冊状にカットし、P E Tを剥離して、下地層のみの成形物を得た。
3. 下地層のみの成形物を端部から巻いていき、円柱状に作製した。

4. 円柱状の成形物を、引張試験機（オリエンテック社製 R T C - 1 3 1 - A）を用いて引張前のつかみ具間距離 1 0 m m 幅、1 0 0 m m / 分の速度で引張を行い、破断するまでの伸度（以下、「破断時の伸度」ともいう。）（m m）を計測した。測定は 2 5 ° C で行った。

伸び率（％）＝破断時の伸度（m m）／ 引張前のつかみ具間距離（1 0 m m）× 1 0 0

[0138] （表面抵抗値）

フィルムの表面抵抗値（ $\Omega / \square$ ）は、I E C 6 0 0 9 3 : 1 9 8 0 : 二重リング電極法に準拠して測定した。測定機器として超高抵抗計 R 8 3 4 0（A d v a n t e c 社）を使用し、印加電圧 5 0 0 V、印加時間 1 分間で測定を行った。

[0139] （粘着層の剥離度）

各例で作製したフィルムを短冊状（幅 5 0 m m、長さ 1 0 0 m m 幅）にカットした。フィルムを、引張試験機（オリエンテック社製 R T C - 1 3 1 - A）を用いてつかみ具に挟みセットした。引張前のつかみ具間距離 2 5 m m、速度 1 0 0 m m / 分で伸度が 2 0 0 % となるまでフィルムを伸ばした。フィルム中央部を、J I S - K 5 6 0 0 - 5 - 6 : 1 9 9 9 に規定の付着性クロスカット法に基づき、クロスカットを入れた後、セロテープ（登録商標）（ニチバン社製 C T - 1 8）を貼りつけ、セロテープ（登録商標）の上をローラーで 2 0 往復し圧着した後、手で剥離した。J I S - K 5 6 0 0 - 5 - 6 : 1 9 9 9 に規定される、「試験結果の分類 0 カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれがない」に相当するものを良（A）、相当しないものを不良（B）とした。

[0140] （離型性）

厚さ 3 m m、大きさ 1 5 c m × 1 5 c m の正形状の第一の金属板（S U S 3 0 4）の上に、厚さ 1 0 0 μ m、大きさ 1 5 c m × 1 5 c m の正形状のアルミニウム箔を載せた。前記アルミニウム箔の上に、厚さ 1 0 0 m m、大きさ 1 5 c m × 1 5 c m の正形状で中央に 1 0 c m × 8 c m の長形状

の穴が開いたスペーサを載せ、その穴の中心付近に下記のエポキシ樹脂組成物 2 g を載せた。さらにその上に、大きさ 15 cm × 15 cm の正形状のフィルムを、粘着層側の表面を前記スペーサ側に向けて載せた。その上に、厚さ 3 mm、大きさ 15 cm × 15 cm の正形状の第二の金属板（SUS 304）を載せて積層サンプルを作製した。前記積層サンプルを、180℃、10 MPa の条件で 5 分間の条件でプレスして、前記エポキシ樹脂組成物を硬化させた。フィルムとエポキシ樹脂組成物が硬化した層とアルミニウム板との積層体を 25 mm 幅に切断し、5 個の試験片を作製した。各試験片について、180℃における 180° 剥離力を、引張試験機（オリエンテック社製 RTC-131-A）を用いて 100 mm/分の速度で測定した。力（N）-つかみ移動距離曲線における、つかみ移動距離 25 mm から 125 mm までの剥離力の平均値（単位は N/cm）を求めた。5 個の試験片の剥離力の平均値の算術平均を求め、その値を 180℃におけるエポキシ樹脂に対するフィルムの剥離力とした。0.5 N/cm 以下を良（A）、0.5 N/cm 以上を不良（B）とした。

[0141] エポキシ樹脂組成物は以下の成分をスーパーミキサーにより 5 分間粉碎混合したものである。このエポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度は 135℃、130℃における貯蔵弾性率は 6 GPa、180℃における貯蔵弾性率は 1 GPa であった。

- ・フェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（軟化点 58℃、エポキシ当量 277 g/eq） 8 質量部
- ・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（融点 45℃、エポキシ当量 172 g/eq） 2 質量部
- ・フェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂（軟化点 65℃、水酸基当量 165 g/eq） 2 質量部
- ・フェノールノボラック樹脂（軟化点 80℃、水酸基当量 105 g/eq） 2 質量部、
- ・硬化促進剤（トリフェニルホスフィン） 0.2 質量部

- ・無機充填材（メディアン径 $16\ \mu\text{m}$ の溶融球状シリカ） 84 質量部
- ・カルナバワックス 0.1 質量部
- ・カーボンブラック 0.3 質量部
- ・カップリング剤（3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン） 0.2 質量部

[0142] （モールド試験）

封止装置（トランスファ成形装置 G-L I N E M a n u a l S y s t e m、アピックヤマダ株式会社）を用い、封止試験を行った。70 mm × 230 mm の銅製のリードフレームに半導体素子を固定したものをを用いた。封止樹脂としては、離型性評価で用いたものと同様のエポキシ樹脂組成物を用いた。

上金型に、5 mm × 5 mm のサイズの突起 5 個を等間隔に設けた。上金型に 190 mm 幅のフィルムのロールをロール・トゥ・ロールでセットした。半導体素子を固定したリードフレームを下型に配置した後、上型にフィルムを真空吸着し、型締めをし、型締めをして硬化性樹脂を流した。このとき、半導体素子を樹脂から露出させるため、上金型の 5 個の突起部分のフィルムの粘着面と下金型に固定する半導体素子とを直接接触させ、この周囲に封止樹脂が充填されるようにして封止を行った。5 分間加圧後、型を開き、封止体を取り出した。フィルムと樹脂封止部との剥離状態、及び封止体の露出部の外観を目視で確認し、以下の基準で評価した。

[0143] ーフィルムと樹脂封止部との剥離状態ー

良好（A）：正常に剥離した。

不良（B）：正常に剥離せず、リードフレームが下金型から外れた。

[0144] ー半導体素子の露出部の外観ー

良好（A）：フィルムから半導体素子への粘着層の移行が 2 個未満

不良（B）：フィルムから半導体素子への粘着層の移行が 2 個以上

[0145] なお、封止条件は以下の通りである。

金型クランプ圧力：半導体素子 1 つあたり 0.5 MPa

トランスファ圧力：5 MPa

金型温度（封止温度）：180℃

[0146] 評価結果を表1及び2に示す。表1及び2中、「－」は該当しないことを表す。

[0147]

[表1]

[illegible]

[0148] [表2]

例	13	14	15	16	17
粘着層厚さ (μm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
帯電防止層厚さ(μm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
下地層厚さ (μm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
下地層の酸価 (mgKOH/g)	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7
下地層における(メタ) アクリル重合体の 100 質量部に対する金属キレート含有量 (質量部)	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
下地層における(メタ) アクリル重合体の 100 質量部に対するエポキシ化合物含有量 (質量部)	—	—	—	—	—
基材の表面処理	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ
下地層伸び率 (%)	178	178	178	178	178
表面抵抗値(Ω/□)	1.9×10^3	1.9×10^3	1.9×10^3	1.9×10^3	1.9×10^3
粘着層の剥離度	A	A	A	A	A
離型性	A	A	A	A	A
離型フィルムと樹脂封止部との剥離状態	A	A	A	A	A
半導体素子の露出部の外観	A	A	A	A	A

[0149] 表 1 及び 2 において、例 1 ～ 9 及び 13 ～ 17 は本開示の下地層を有するため、伸張させても粘着層の成分が封止体に移行することが抑制されることを確認した。

産業上の利用可能性

[0150] 本開示のフィルムは、半導体素子を硬化性樹脂で封止する際に、離型性に優れ、かつ離型フィルムによる封止体の外観不良を生じにくくできる。本開示のフィルムを離型フィルムとして用いて、トランジスタ、ダイオード等の半導体素子、ソース電極、シーリングガラス等の電子部品を集積した集積回路等の半導体パッケージを製造できる。

[0151] 日本国特許出願第 2021-005780 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個

々に記された場合と同程度に、本明細書中に援用されて取り込まれる。

符号の説明

- [0152] 1 フィルム
2 基材
3 下地層
4 粘着層

請求の範囲

- 【請求項1】 基材と、下地層と、粘着層と、をこの順に備えるフィルムであって、
- 前記下地層は、（メタ）アクリル重合体と硬化剤との反応硬化物を含み、
- 引張試験により、25℃、速度100mm／分で測定され、下記式で求められる前記下地層の伸び率が90％以上であることを特徴とする、フィルム。
- 伸び率（％）＝（破断時の伸度（mm））×100／（引張前のつかみ具間距離（mm））
- 【請求項2】 基材と、下地層と、粘着層と、をこの順に備えるフィルムであって、
- 前記下地層は、（メタ）アクリル重合体と、金属キレート及びエポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1つである硬化剤と、の反応硬化物を含み、
- 前記（メタ）アクリル重合体はカルボキシ基含有（メタ）アクリル重合体を含むことを特徴とする、フィルム。
- 【請求項3】 引張試験により、25℃、速度100mm／分で測定され、下記式で求められる前記下地層の伸び率が90％以上である、請求項2に記載のフィルム。
- 伸び率（％）＝（破断時の伸度（mm））×100／（引張前のつかみ具間距離（mm））
- 【請求項4】 前記下地層の酸価が、1～80mg KOH／gである、請求項1～3のいずれか1項に記載のフィルム。
- 【請求項5】 前記硬化剤が金属キレートを含み、前記（メタ）アクリル重合体の100質量部に対する前記金属キレートの量が0.1～10質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載のフィルム。
- 【請求項6】 前記硬化剤がエポキシ化合物を含み、前記（メタ）アクリル重合体

の１００質量部に対する前記エポキシ化合物の量が０．１～１０質量部である、請求項１～５のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項7] 前記基材がフッ素樹脂を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項8] 前記フッ素樹脂が、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、及びテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド共重合体からなる群より選択される少なくとも１つを含む、請求項７に記載のフィルム。

[請求項9] 前記基材がコロナ処理又はプラズマ処理されている、請求項１～８のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項10] 前記粘着層が、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル重合体と、多官能イソシアネート化合物と、の反応硬化物を含む、請求項１～９のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項11] 前記下地層と前記粘着層との間に更に帯電防止層を備える、請求項１～１０のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項12] 半導体素子を硬化性樹脂で封止する工程で用いられる離型フィルムである、請求項１～１１のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか１項に記載のフィルムを金型内面に配置することと、

前記フィルムが配置された前記金型内に、半導体素子が固定された基板を配置することと、

前記金型内の半導体素子を硬化性樹脂で封止して、封止体を作製することと、

前記封止体を前記金型から離型することと、
を含む、半導体パッケージの製造方法。