

## 明 細 書

発明の名称：保護膜形成用シート

### 技術分野

[0001] 本発明は、保護膜形成用シートに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、MPUやゲートアレイ等に用いる他ピンのLSIパッケージをプリント配線基板に実装する場合には、半導体チップとして、その接続パッド部に凸状電極（以下、「バンプ」ともいう）が形成されたものが用いられてきた。そして、所謂フェースダウン方式により、それらのバンプを、チップ搭載用基板上の相対応する端子部に対面させて接触させ、溶融接合又は拡散接合するフリップチップ実装方法が採用されてきた。

[0003] 近年、電子機器の小型軽量化、薄型化、及び高機能化に伴い、内蔵される電子部品に対しても高密度実装が要求されている。特許文献1～3では、高密度実装に伴う問題、すなわち、半導体集積回路のメモリセル中に $\alpha$ 線が侵入することにより記憶内容が書き換えられるソフトエラーの問題を回避すべく、低 $\alpha$ 線量のはんだ材料が提案されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4472752号公報

特許文献2：特開2011-214040号公報

特許文献3：国際公開第2012/120982号パンフレット

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、電子部品に対する高密度実装の要求の高まりから、半導体チップが有するバンプの狭ピッチ化の要求も高まりつつある。しかしながら、半導体チップが有するバンプを狭ピッチ化すると、新たな問題が生じる。例えば、半導体チップと配線基板とを、ボールバンプを介して電氣的に接続する

工程において、ボールバンプが潰れて横方向に広がり、ボールバンプ同士が接触して短絡を引き起こす問題が生じる。また、さらなる高密度実装の要求に対応するため、半導体パッケージを高さ方向にスタックした３次元高密度実装も検討されており、この場合には、半導体パッケージの自重によりボールバンプが徐々に潰れることで、短絡に至る場合もある。

[0006] 本発明者らは、上記問題を踏まえ、鋭意検討を行い、ボールバンプが潰れて横方向に広がるのを抑えることができる保護膜を形成するためのシートを創出するに至った。また、ピラーバンプを有する半導体チップにおいても、ピラーバンプの折れ曲がり等により、ピラーバンプ同士が接触して短絡を引き起こす場合もあると考えられる。創出したシートは、ピラーバンプにおけるこのような問題を解決する上でも有効であることがわかった。

[0007] したがって、本発明の課題は、狭ピッチ化されたバンプ同士の短絡を抑制することができる、保護膜形成用シートを提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、下記発明により上記課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、下記〔１〕～〔９〕に関する。

〔１〕 硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）と、支持シート（ $Y$ ）との積層構造を有する保護膜形成用シートであって、

複数のバンプを有し、下記要件（ $\alpha 1$ ）～（ $\alpha 2$ ）を満たす半導体ウエハのバンプ形成面に、保護膜（ $X$ ）を形成するために用いられ、

・要件（ $\alpha 1$ ）：前記バンプの幅（ $BM_w$ ）（単位： $\mu m$ ）が、 $20 \mu m \sim 350 \mu m$ である。

・要件（ $\alpha 2$ ）：前記バンプのピッチ（ $BM_p$ ）（単位： $\mu m$ ）と前記バンプの幅（ $BM_w$ ）（単位： $\mu m$ ）とが、下記式（１）を満たす。

$$[(BM_p) / (BM_w)] \leq 1.0 \cdots (1)$$

下記要件（ $\beta 1$ ）～（ $\beta 3$ ）を満たす、保護膜形成用シート。

・要件（ $\beta 1$ ）：前記硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化して形成される保護膜（ $X$ ）の、 $23^\circ C$ における引張弾性率 $E'$ （ $23^\circ C$ ）が、 $1 \times 10^7 Pa \sim$

$1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ である。

・要件 ( $\beta 2$ ) : 前記硬化性樹脂フィルム (x) を硬化して形成される保護膜 (X) の、 $260^\circ\text{C}$ における引張弾性率  $E'$  ( $260^\circ\text{C}$ ) が、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^8 \text{ Pa}$ である。

・要件 ( $\beta 3$ ) : 前記硬化性樹脂フィルム (x) を硬化して形成される保護膜 (X) の、 $23^\circ\text{C}$ における厚さ ( $X_T$ ) (単位:  $\mu\text{m}$ ) と、前記バンプの高さ ( $BM_h$ ) (単位:  $\mu\text{m}$ ) とが、下記式 (11) を満たす。

$$[(X_T) / (BM_h)] \geq 0.2 \dots (11)$$

[2] さらに、下記要件 ( $\alpha 3 a$ ) を満たす、[1] に記載の保護膜形成用シート。

・要件 ( $\alpha 3 a$ ) : 前記バンプの高さ ( $BM_h$ ) と前記バンプの幅 ( $BM_w$ ) とが、下記式 (111 a) を満たす

$$0.2 \leq [(BM_h) / (BM_w)] \leq 1.0 \dots (111 a)$$

[3] さらに、下記要件 ( $\alpha 3 b$ ) を満たす、[1] に記載の保護膜形成用シート。

・要件 ( $\alpha 3 b$ ) : 前記バンプの高さ ( $BM_h$ ) と前記バンプの幅 ( $BM_w$ ) とが、下記式 (111 b) を満たす

$$0.5 \leq [(BM_h) / (BM_w)] \leq 5.0 \dots (111 b)$$

[4] さらに、下記要件 ( $\alpha 4$ ) を満たす、[1] ~ [3] のいずれかに記載の保護膜形成用シート。

・要件 ( $\alpha 4$ ) : 前記バンプの高さ ( $BM_h$ ) が、 $15 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ である

[5] 前記支持シート (Y) が、バックグラインドテープである、[1] ~ [4] のいずれかに記載の保護膜形成用シート。

[6] 保護膜付き半導体ウエハの製造方法であって、  
下記工程 (S1) ~ (S3) を含み、

・工程（S1）：複数のバンプが設けられたバンプ形成面を有する半導体ウエハを準備する工程

・工程（S2）：前記半導体ウエハの前記バンプ形成面に、[1]～[5]のいずれかに記載の保護膜形成用シートを、硬化性樹脂フィルム（x）を貼付面にして押圧しながら貼着する工程

・工程（S3）：硬化性樹脂フィルム（x）を硬化させて保護膜（X）を形成する工程

前記工程（S1）において準備する前記半導体ウエハが、下記要件（ $\alpha 1$ ）～（ $\alpha 2$ ）を満たす、保護膜付き半導体ウエハの製造方法。

・条件（ $\alpha 1$ ）：前記バンプの幅（ $BM_w$ ）（単位： $\mu m$ ）が、 $20\mu m \sim 350\mu m$ である

・条件（ $\alpha 2$ ）：前記バンプのピッチ（ $BM_p$ ）（単位： $\mu m$ ）と前記バンプの幅（ $BM_w$ ）（単位： $\mu m$ ）とが、下記式（I）を満たす

$$[(BM_p) / (BM_w)] \leq 1.0 \dots (I)$$

[7] 下記工程（T1）～（T2）を含む、保護膜付き半導体チップの製造方法。

・工程（T1）：[6]に記載の製造方法を実施して、保護膜付き半導体ウエハを得る工程

・工程（T2）：前記保護膜付き半導体ウエハを個片化する工程

[8] 下記工程（U1）～（U2）を含む、半導体パッケージの製造方法。

・工程（U1）：[7]に記載の製造方法を実施して、保護膜付き半導体チップを得る工程

・工程（U2）：配線基板と前記保護膜付き半導体チップとを、前記バンプを介して電氣的に接続する工程

[9] さらに、工程（U3）を有する、[8]に記載の半導体パッケージの製造方法。

・工程（U3）：前記配線基板と前記保護膜付き半導体チップとの間に、ア

ンダーフィル材を充填する工程

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、狭ピッチ化されたバンプ同士の短絡を抑制することができ、保護膜形成用シートを提供することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の保護膜形成用シートの構成を示す概略断面図である。

[図2]本発明の一態様の保護膜形成用シートの構成の一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明の一態様の保護膜形成用シートの構成の他の例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の一態様の保護膜形成用シートの構成の更に他の例を示す概略断面図である。

[図5]複数のバンプを有する半導体ウエハの一例を示す概略断面図である。

[図6]複数のバンプを有する半導体ウエハの他の例を示す概略断面図である。

[図7]バンプのピッチ ( $BM_p$ ) 及びバンプの幅 ( $BM_w$ ) を定義するために、半導体ウエハ上の3つのバンプを拡大した上面図である。

[図8]本発明の一態様の保護膜付き半導体ウエハの製造方法の工程 (S2) を説明する概略断面図である。

[図9]本発明の一態様の保護膜付き半導体ウエハの製造方法の工程 (S3) を説明する概略断面図である。

[図10]本発明の一態様の半導体パッケージの製造方法の工程 (U2) を説明する概略断面図である。

[図11]バンプの高さ ( $BM_h$ ) と、硬化性樹脂フィルム (x) を硬化して形成される保護膜 (X) の、23℃における厚さ ( $X_T$ ) (単位:  $\mu m$ ) との関係を示す概略断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、「有効成分」とは、対象となる組成物に含まれる成分のうち、水や有機溶媒等の希釈溶媒を除いた成分を指す。

また、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」と「メタクリル酸」との双方を示し、他の類似用語も同様である。

また、本明細書において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 法により測定されるポリスチレン換算値である。

また、本明細書において、好ましい数値範囲 (例えば、含有量等の範囲) について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは 10～90、より好ましくは 30～60」という記載から、「好ましい下限値 (10)」と「より好ましい上限値 (60)」とを組み合わせ、10～60」とすることもできる。

#### [0012] [保護膜形成用シートの態様]

本発明の保護膜形成用シートは、硬化性樹脂フィルム (x) と、支持シート (Y) との積層構造を有する。

本発明の保護膜形成用シートは、複数のバンプを有し、下記要件 ( $\alpha 1$ ) ～ ( $\alpha 2$ ) を満たす半導体ウエハのバンプ形成面に、保護膜 (X) を形成するために用いられる。

・要件 ( $\alpha 1$ ) : 前記バンプの幅 ( $BM_w$ ) (単位:  $\mu m$ ) が、 $20 \mu m \sim 350 \mu m$  である。

・要件 ( $\alpha 2$ ) : 前記バンプのピッチ ( $BM_p$ ) (単位:  $\mu m$ ) と前記バンプの幅 ( $BM_w$ ) (単位:  $\mu m$ ) とが、下記式 (1) を満たす。

$$[(BM_p) / (BM_w)] \leq 1.0 \dots (1)$$

そして、本発明の保護膜形成用シートは、下記要件 ( $\beta 1$ ) ～ ( $\beta 3$ ) を満たす。

・要件 ( $\beta 1$ ) : 前記硬化性樹脂フィルム (x) を硬化して形成される保護膜 (X) の、 $23^\circ C$  における引張弾性率  $E'$  ( $23^\circ C$ ) が、 $1 \times 10^7 Pa \sim 1 \times 10^{10} Pa$  である。

・要件 ( $\beta 2$ ) : 前記硬化性樹脂フィルム (x) を硬化して形成される保護

膜（X）の、260℃における引張弾性率 $E'$ （260℃）が、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^8 \text{ Pa}$ である。

・要件（ $\beta 3$ ）：前記硬化性樹脂フィルム（x）を硬化して形成される保護膜（X）の、23℃における厚さ（ $X_T$ ）（単位： $\mu\text{m}$ ）と、前記バンプの高さ（ $BM_h$ ）（単位： $\mu\text{m}$ ）とが、下記式（11）を満たす。

$$[(X_T) / (BM_h)] \geq 0.2 \cdots (11)$$

[0013] つまり、本発明の保護膜形成用シートは、上記要件（ $\alpha 1$ ）～（ $\alpha 2$ ）を満たす、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハのバンプ形成面に用いられる。そして、本発明の保護膜形成用シートは、具体的構成として、硬化性樹脂フィルム（x）と、支持シート（Y）との積層構造を有し、硬化性樹脂フィルム（x）に関連する上記要件（ $\beta 1$ ）～（ $\beta 3$ ）を満たす。

[0014] 本発明者らは、硬化性樹脂フィルム（x）と、支持シート（Y）との積層構造を有し、硬化性樹脂フィルム（x）に関連する上記要件（ $\beta 1$ ）～（ $\beta 3$ ）を満たす、保護膜形成用シートを用いて、上記要件（ $\alpha 1$ ）～（ $\alpha 2$ ）を満たす、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハのバンプ形成面に保護膜（X）を形成することによって、バンプの潰れ及び変形を抑制することができ、狭ピッチ化されたバンプ同士の短絡を抑制できることを見出した。

以下、本発明の保護膜形成用シートにおいて規定される、保護膜（X）に関連する上記要件（ $\beta 1$ ）～（ $\beta 3$ ）について説明する。

[0015] <要件（ $\beta 1$ ）>

要件（ $\beta 1$ ）は、硬化性樹脂フィルム（x）を硬化して形成される保護膜（X）の、23℃における引張弾性率 $E'$ （23℃）が、 $1 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であることを規定している。

引張弾性率 $E'$ （23℃）が $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 未満であると、保護膜（X）がバンプの潰れ及び変形を抑制できず、バンプ同士が接触して短絡する恐れがある。

一方で、引張弾性率 $E'$ （23℃）が $1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 超であると、加熱冷

却時の応力が高くなり、バンプに負荷を与え信頼性が低下してしまう。

ここで、バンプの潰れ及び変形をより抑制しやすくすると共に、加熱冷却時におけるバンプへの負荷を抑える観点から、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化して形成される保護膜（ $X$ ）の、 $23^{\circ}\text{C}$ における引張弾性率 $E'$ （ $23^{\circ}\text{C}$ ）は、好ましくは $3 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 8 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、より好ましくは $5 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 7 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、更に好ましくは $7 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 6 \times 10^9 \text{ Pa}$ である。

なお、要件（ $\beta 1$ ）で規定される引張弾性率 $E'$ （ $23^{\circ}\text{C}$ ）を有する保護膜（ $X$ ）は、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化して形成される。保護膜（ $X$ ）を形成するための硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）の調製方法は、後述する。

[0016] <要件（ $\beta 2$ ）>

要件（ $\beta 2$ ）は、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化して形成される保護膜（ $X$ ）の、 $260^{\circ}\text{C}$ における引張弾性率 $E'$ （ $260^{\circ}\text{C}$ ）が、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^8 \text{ Pa}$ であることを規定している。

引張弾性率 $E'$ （ $260^{\circ}\text{C}$ ）が $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 未満であると、特に配線基板とバンプを有する半導体ウエハとを、バンプを介して電氣的に接合する工程における加熱温度域（例えば、 $250^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ ）において、保護膜（ $X$ ）がバンプの潰れ及び変形を抑制できず、バンプ同士が接触して短絡する恐れがある。

一方で、引張弾性率 $E'$ （ $260^{\circ}\text{C}$ ）が $5 \times 10^7 \text{ Pa}$ 超であると、加熱冷却時の応力が高くなり、バンプに負荷を与え信頼性及び接合性が低下してしまう。

ここで、バンプの潰れ及び変形をより抑制しやすくすると共に、加熱冷却時におけるバンプへの負荷を抑える観点から、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化して形成される保護膜（ $X$ ）の、 $260^{\circ}\text{C}$ における引張弾性率 $E'$ （ $260^{\circ}\text{C}$ ）は、好ましくは $7 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、より好ましくは $9 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 2 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 1.5 \times 10^7 \text{ Pa}$ である。

なお、要件（ $\beta 2$ ）で規定される引張弾性率  $E'$ （ $260^\circ\text{C}$ ）を有する保護膜（ $X$ ）は、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化して形成される。保護膜（ $X$ ）を形成するための硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）の調製方法は、後述する。

[0017] <要件（ $\beta 3$ ）>

要件（ $\beta 3$ ）は、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化して形成される保護膜（ $X$ ）の、 $23^\circ\text{C}$ における厚さ（ $X_T$ ）（単位： $\mu\text{m}$ ）と、前記バンプの高さ（ $BM_h$ ）（単位： $\mu\text{m}$ ）との関係を規定している。具体的には、下記式（ $11$ ）を満たす。

$$[(X_T) / (BM_h)] \geq 0.2 \cdots (11)$$

$[(X_T) / (BM_h)] < 0.2$  であると、バンプの高さ（ $BM_h$ ）に対する保護膜（ $X$ ）の被覆高さが不十分であり、保護膜（ $X$ ）がバンプの潰れ及び変形を抑制できず、バンプ同士が接触して短絡する恐れがある。

なお、 $[(X_T) / (BM_h)]$  の上限値は、特に限定されないが、バンプ頂部を保護膜（ $X$ ）から露出させる観点から、好ましくは  $1.0$  以下であり、より好ましくは  $1.0$  未満である。

ここで、バンプの潰れ及び変形をより抑制しやすくする観点、及びバンプ頂部を保護膜（ $X$ ）から露出させる観点から、要件（ $\beta 3$ ）では、下記式（ $11a$ ）を満たすことが好ましい。

[0018] 
$$P \leq [(X_T) / (BM_h)] \leq Q \cdots (11a)$$

式（ $11a$ ）中、 $P$  は、 $0.2$  であり、好ましくは  $0.30$ 、より好ましくは  $0.40$ 、更に好ましくは  $0.50$  である。

また、式（ $11a$ ）中、 $Q$  は、好ましくは  $1.0$ 、より好ましくは  $0.90$ 、更に好ましくは  $0.80$  である。

[0019] なお、要件（ $\beta 3$ ）で規定される関係を満たす硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）の厚さは、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）の厚さと、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化して形成した保護膜（ $X$ ）の厚さとの関係、及び使用対象となる半導体ウエハが有するバンプの高さ等の情報に基づいて、調整することができる。

図 1 1 に、バンプの高さ ( $BM_h$ ) と、硬化性樹脂フィルム (x) を硬化して形成される保護膜 (X) の、 $23^{\circ}\text{C}$  における厚さ ( $X_T$ ) (単位:  $\mu\text{m}$ ) との関係を示す。

硬化性樹脂フィルム (x) を硬化して形成される保護膜 (X) の、 $23^{\circ}\text{C}$  における厚さ ( $X_T$ ) (単位:  $\mu\text{m}$ ) は、図 1 1 に示すように、バンプの高さ ( $BM_h$ ) を測定したバンプ (バンプ BM) に着目し、当該バンプと保護膜 (X) との接触部のうち、バンプ形成面 4 1 a から最も離れた位置 5 0 のバンプ形成面 4 1 a からの高さを意味する。

但し、バンプ形成面 4 1 a から最も離れた位置 5 0 は、バンプ形成面 4 1 a に形成された保護膜 (X) が連続的に存在している領域内で決定される。したがって、例えば、バンプ頂部に一部存在する保護膜 (X) であって、後述する露出処理 (プラズマエッチング処理) により除去される保護膜 (X) とバンプとの接触部からは、バンプ形成面 4 1 a から最も離れた位置 5 0 は決定されない。また、後述する露出処理 (プラズマエッチング処理) を行う場合には、当該露出処理による保護膜 (X) の後退後の厚さが、上記式 (11) を満たす ( $0.2\mu\text{m}$  以上である) 必要がある。つまり、後述する露出処理の有無によらず、保護膜 (X) の厚さは、当然、半導体チップと配線基板とを、ボールバンプを介して電氣的に接続する工程の直前において、上記式 (11) を満たす ( $0.2\mu\text{m}$  以上である) 必要がある。

バンプの高さ ( $BM_h$ ) と保護膜 (X) の厚さ ( $X_T$ ) は、例えば、保護膜 (X) 付き半導体ウエハを、バンプ形成面と垂直な方向で且つバンプの中心を通過するように切断し、切断後の断面を、光学顕微鏡観察することにより測定することができる。

[0020] 以下、本発明の保護膜形成用シートについて、要件 ( $\beta 1$ ) 及び要件 ( $\beta 2$ ) を満たす保護膜 (X) を形成するための硬化性樹脂フィルム (x) の調製方法も踏まえつつ、詳細に説明する。

[0021] <<保護膜形成用シートの構成>>

本発明の保護膜形成用シートの構成例を図 1 に示す。

本発明の一態様の保護膜形成用シートは、図 1 に示す保護膜形成用シート 1 のように、支持シート（Y）の一方の面に硬化性樹脂フィルム（x）が備えられている。支持シート（Y）の一方の面に硬化性樹脂フィルム（x）が備えられることで、製品パッケージとして硬化性樹脂フィルム（x）を運搬したり、工程内において硬化性樹脂フィルム（x）を搬送したりする際に、硬化性樹脂フィルム（x）が安定的に支持・保護される。

[0022] また、本発明の一態様の保護膜形成用シートの構成例を図 2～4 に示す。

本発明の一態様の保護膜形成用シートは、図 2 に示す保護膜形成用シート 1 a のように、支持シート（Y）は基材 1 1 であり、基材 1 1 の一方の面に硬化性樹脂フィルム（x）が備えられている。

また、本発明の一態様の保護膜形成用シートは、図 3 に示す保護膜形成用シート 1 b のように、支持シート（Y）は基材 1 1 と粘着剤層 2 1 とを積層した粘着シートであり、当該粘着シートの粘着剤層 2 1 と硬化性樹脂フィルム（x）とが貼合されていてもよい。

さらに、本発明の一態様の保護膜形成用シートは、図 4 に示す保護膜形成用シート 1 c のように、支持シート（Y）は基材 1 1 と中間層 3 1 と粘着剤層 2 1 とをこの順で積層した粘着シートであり、当該粘着シートの粘着剤層 2 1 と硬化性樹脂フィルム（x）とが貼合されていてもよい。基材 1 1 と中間層 3 1 と粘着剤層 2 1 とをこの順で積層した粘着シートは、バックグラインドテープとして好適に用いることができる。すなわち、図 4 に示す保護膜形成用シート 1 c は、支持シート（Y）としてバックグラインドテープを有するため、保護膜形成用シート 1 c の硬化性樹脂フィルム（x）と、複数のバンプを有する半導体ウエハのバンプ形成面とを貼合した後、半導体ウエハのバンプ形成面とは反対側の面（以下、「半導体ウエハの裏面」ともいう）を研削して半導体ウエハを薄化处理する際に、好適に用いることができる。

[0023] 以下、本発明の保護膜形成用シートに用いられる硬化性樹脂フィルム（x）及び支持シート（Y）について説明する。

[0024] <<硬化性樹脂フィルム（x）>>

硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）は、複数のバンプを有する半導体ウエハのバンプ形成面を保護するためのフィルムであり、加熱又はエネルギー線照射による硬化により、保護膜（ $X$ ）を形成する。すなわち、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）は、加熱により硬化する熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）であってもよく、エネルギー線照射により硬化するエネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $x2$ ）であってもよい。

なお、本明細書において、「エネルギー線」とは、電磁波又は荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するものを意味する。その例として、紫外線、電子線等が挙げられ、好ましくは紫外線が挙げられる。

[0025] 硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）の物性は、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）の含有成分の種類及び量のいずれか一方又は両方を調整することにより調整できる。

[0026] 以下、熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）及びエネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $x2$ ）について説明する。

[0027] <熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）>

熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）は、重合体成分（ $A$ ）及び熱硬化性成分（ $B$ ）を含有する。

熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）は、例えば、重合体成分（ $A$ ）及び熱硬化性成分（ $B$ ）を含有する熱硬化性樹脂組成物（ $x1-1$ ）から形成される。

重合体成分（ $A$ ）は、重合性化合物が重合反応して形成されたとみなせる成分である。また、熱硬化性成分（ $B$ ）は、熱を反応のトリガーとして、硬化（重合）反応し得る成分である。なお、当該硬化（重合）反応には、重縮合反応も含まれる。

なお、本明細書の以下の記載において、「熱硬化性樹脂組成物（ $x1-1$ ）の有効成分の全量での各成分の含有量」は、「熱硬化性樹脂組成物（ $x1-1$ ）から形成される熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）の各成分の含有量」と同義である。

[0028] （重合体成分（ $A$ ））

熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）及び熱硬化性樹脂組成物（ $x1-1$ ）は、

重合体成分（A）を含有する。

重合体成分（A）は、熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）に造膜性や可撓性等を付与するための重合体化合物である。重合体成分（A）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。重合体成分（A）を2種以上組み合わせて用いる場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0029] 重合体成分（A）としては、例えば、ポリビニルアセタール、アクリル系樹脂（（メタ）アクリロイル基を有する樹脂）、ポリエステル、ウレタン系樹脂（ウレタン結合を有する樹脂）、アクリルウレタン樹脂、シリコーン系樹脂（シロキサン結合を有する樹脂）、ゴム系樹脂（ゴム構造を有する樹脂）、フェノキシ樹脂、及び熱硬化性ポリイミド等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの中でも、ポリビニルアセタール及びアクリル系樹脂から選択される1種以上が好ましい。

以下、重合体成分（A）として好ましい、ポリビニルアセタール及びアクリル系樹脂を例に挙げて説明する。

[0030] ・ポリビニルアセタール

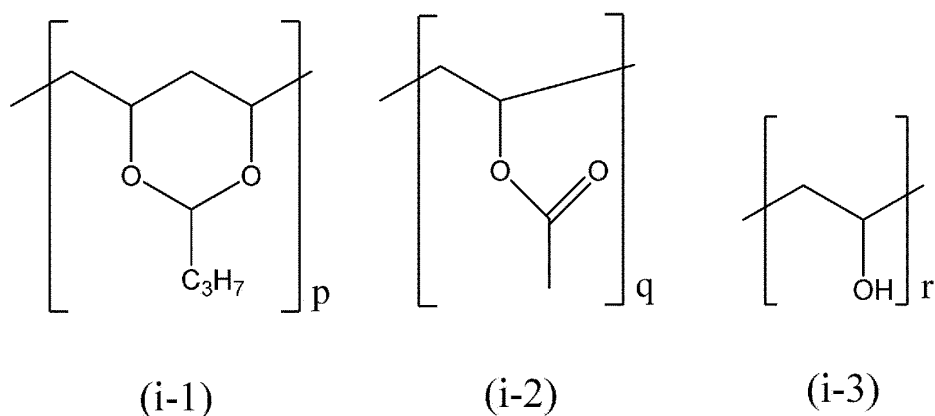
重合体成分（A）として用いるポリビニルアセタールとしては、特に限定されず、例えば、公知のポリビニルアセタールを用いることができる。

ここでポリビニルアセタールの中でも、例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等が挙げられ、ポリビニルブチラールがより好ましい。

ポリビニルブチラールとしては、下記式（ $i-1$ ）、（ $i-2$ ）、及び（ $i-3$ ）で表される構成単位を有するものが、半導体ウエハの bumps 形成面と保護膜（X）との密着性向上の観点から好ましい。

[0031]

[化1]



上記式 (i-1)、(i-2)、及び (i-3) 中、 $p$ 、 $q$ 、及び  $r$  は、それぞれの構成単位の含有割合（モル％）である。

[0032] ポリビニルアセタールの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、5,000～200,000であることが好ましく、8,000～100,000であることがより好ましく、9,000～80,000であることが更に好ましく、10,000～50,000であることがより更に好ましい。ポリビニルアセタールの重量平均分子量がこのような範囲であることで、半導体ウエハのバンパ形成面と保護膜 (X) との密着性を向上させやすい。また、バンパの上部（バンパの頂部とその近傍領域）での保護膜 (X) の残存を抑制する効果がより高くなる。

[0033] 上記式 (i-1) で表されるブチラル基の構成単位の含有割合  $p$ （ブチラル化度）は、重合体成分 (A) の全構成単位基準で、40～90モル％が好ましく、50～85モル％がより好ましく、60～76モル％が更に好ましい。

[0034] 上記式 (i-2) で表されるアセチル基を有する構成単位の含有割合  $q$  は、重合体成分 (A) の全構成単位基準で、0.1～9モル％が好ましく、0.5～8モル％がより好ましく、1～7モル％が更に好ましい。

[0035] 上記式 (i-3) で表される水酸基を有する構成単位の含有割合  $r$  は、重合体成分 (A) の全構成単位基準で、10～60モル％が好ましく、10～

50モル%がより好ましく、20～40モル%が更に好ましい。

[0036] ポリビニルアセタールのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、40～80℃であることが好ましく、50～70℃であることがより好ましい。ポリビニルアセタールの  $T_g$  がこのような範囲であることで、熱硬化性樹脂フィルム (x1) をバンプ付きウエハのバンプ形成面に貼付したときに、バンプの前記上部での保護膜 (X) の残存を抑制する効果がより高くなり、また、熱硬化性樹脂層を熱硬化することで形成される保護膜の硬さを十分なものとできる。

なお、本明細書において、重合体 (樹脂) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、後述する実施例に記載の方法により測定される値である。

[0037] ポリビニルブチラルを構成する上記3種の構成単位の含有比率は、所望の物性に応じて任意に調整してもよい。

また、ポリビニルブチラルは、上記3種の構成単位以外の構成単位を有していてもよいが、上記3種の構成単位の含有量は、ポリビニルブチラルの全量基準で、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%、更に好ましくは100モル%である。

[0038] ・アクリル系樹脂

アクリル系樹脂としては、公知のアクリル重合体が挙げられる。

アクリル系樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、10,000～2,000,000であることが好ましく、100,000～1,500,000であることがより好ましい。

アクリル系樹脂の重量平均分子量が上記の下限值以上であることで、熱硬化性樹脂フィルム (x1) の形状安定性 (保管時の経時安定性) を向上させやすい。また、アクリル系樹脂の重量平均分子量が上記の上限値以下であることで、被着体の凹凸面へ熱硬化性樹脂フィルム (x1) が追従し易くなり、例えば、被着体と熱硬化性樹脂フィルム (x1) との間でボイド等の発生を抑制させやすい。

[0039] アクリル系樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、-60～70℃であることが好ましく、-30～50℃であることがより好ましい。

アクリル系樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）が上記の下限值以上であることで、保護膜（X）と支持シート（Y）との接着力が抑制されて、支持シート（Y）の剥離性が向上する。また、アクリル系樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）が上記の上限値以下であることで、熱硬化性樹脂フィルム（x1）及び保護膜（X）の被着体との接着力が向上する。

[0040] アクリル系樹脂としては、例えば、1種又は2種以上の（メタ）アクリル酸エステルの重合体；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、及びN-メチロールアクリルアミド等から選択される2種以上のモノマーの共重合体等が挙げられる。

[0041] アクリル系樹脂を構成する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸n-ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル（（メタ）アクリル酸ラウリル）、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル（（メタ）アクリル酸ミリスチル）、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル（（メタ）アクリル酸パルミチル）、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、及び（メタ）アクリル酸オクタデシル（（メタ）アクリル酸ステアリル）等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が1～18の鎖状構造である（メタ）アクリル酸アルキルエステル；

（メタ）アクリル酸イソボルニル及び（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；

（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸アラルキルエステル

;

(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニルエステル等の(メタ) アクリル酸シクロアルケニルエステル;

(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチルエステル等の(メタ) アクリル酸シクロアルケニルオキシアルキルエステル;

(メタ) アクリル酸イミド;

(メタ) アクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有(メタ) アクリル酸エステル;

(メタ) アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシブチル、及び(メタ) アクリル酸4-ヒドロキシブチル等の水酸基含有(メタ) アクリル酸エステル;

(メタ) アクリル酸N-メチルアミノエチル等の置換アミノ基含有(メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。

本明細書において、「置換アミノ基」とは、アミノ基の1個又は2個の水素原子が水素原子以外の基で置換されてなる基を意味する。

[0042] アクリル系樹脂は、例えば、(メタ) アクリル酸エステル以外に、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、及びスチレン及びN-メチロールアクリルアミド等から選択される1種以上のモノマーが共重合してなるものでもよい。

[0043] アクリル系樹脂を構成するモノマーは、1種単独であってもよく、2種以上であってもよい。アクリル系樹脂を構成するモノマーが2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0044] アクリル系樹脂は、ビニル基、(メタ) アクリロイル基、アミノ基、水酸基、カルボキシ基、及びイソシアネート基等の他の化合物と結合可能な官能基を有していてもよい。

アクリル系樹脂の前記官能基は、後述する架橋剤(F)を介して他の化合

物と結合してもよいし、架橋剤（F）を介さずに他の化合物と直接結合していてもよい。アクリル系樹脂が前記官能基によって他の化合物と結合することで、熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）を用いて得られたパッケージの信頼性が向上する傾向がある。

[0045] ・他の樹脂

ここで、本発明の一態様では、重合体成分（A）として、ポリビニルアセタール及びアクリル系樹脂以外の熱可塑性樹脂（以下、単に「熱可塑性樹脂」と略記することがある）を、アクリル系樹脂を用いずに単独で用いてもよいし、ポリビニルアセタール及び／又はアクリル系樹脂と併用してもよい。

熱可塑性樹脂を用いることで、保護膜（X）の支持シート（Y）からの剥離性が向上したり、被着体の凹凸面へ熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）が追従し易くなり、被着体と熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）との間でボイド等の発生がより抑制されたりすることがある。

[0046] 熱可塑性樹脂の重量平均分子量は1,000～100,000であることが好ましく、3,000～80,000であることがより好ましい。

[0047] 前記熱可塑性樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、 $-30 \sim 150^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $-20 \sim 120^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

[0048] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリウレタン、フェノキシ樹脂、ポリブテン、ポリブタジエン、及びポリスチレン等が挙げられる。

[0049] 熱可塑性樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。熱可塑性樹脂が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0050] ・重合体成分（A）の含有量

重合体成分（A）の含有量は、要件（ $\beta 1$ ）及び要件（ $\beta 2$ ）を満たす保護膜（X）を得やすくする観点から、熱硬化性樹脂組成物（ $\times 1 - 1$ ）の有効成分の全量基準で、5～85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、15～70質量%であることが更に好ましく、15～60質量%であることがより更に好ましく、15～50質量%

あることが更になお好ましい。

[0051] ・好ましい重合体成分（A）の態様

上記のとおり、重合体成分（A）としては、ポリビニルアセタール及びアクリル系樹脂から選択される1種以上が好ましいが、要件（β1）及び要件（β2）を満たす保護膜（X）をより得やすくする観点から、重合体成分（A）はポリビニルアセタールであることが好ましい。

なお、重合体成分（A）は、熱硬化性成分（B）にも該当する場合がある。本発明では、熱硬化性樹脂組成物（x1-1）が、このような重合体成分（A）及び熱硬化性成分（B）の両方に該当する成分を含有する場合、熱硬化性樹脂組成物（x1-1）は、重合体成分（A）及び熱硬化性成分（B）の両方を含有するとみなす。

[0052] （熱硬化性成分（B））

熱硬化性樹脂フィルム（x1）及び熱硬化性樹脂組成物（x1-1）は、熱硬化性成分（B）を含有する。

熱硬化性成分（B）は、熱硬化性樹脂フィルム（x1）を硬化させて、硬質の保護膜（X）を形成するための成分である。

熱硬化性成分（B）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。熱硬化性成分（B）が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0053] 熱硬化性成分（B）としては、例えば、エポキシ系熱硬化性樹脂、熱硬化性ポリイミド、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、及びシリコン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、エポキシ系熱硬化性樹脂が好ましい。

[0054] エポキシ系熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂（B1）及び熱硬化剤（B2）からなる。

エポキシ系熱硬化性樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。エポキシ系熱硬化性樹脂が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0055] ・エポキシ樹脂（B1）

エポキシ樹脂（B 1）としては、公知のものが挙げられ、例えば、多官能系エポキシ樹脂、ビフェニル化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその水添物、オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェニレン骨格型エポキシ樹脂等、及び2官能以上のエポキシ化合物が挙げられる。

[0056] エポキシ樹脂（B 1）としては、不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂を用いてもよい。不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂は、不飽和炭化水素基を有しないエポキシ樹脂よりもアクリル系樹脂との相溶性が高い。そのため、不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂を用いることで、熱硬化性樹脂フィルム（× 1）を用いて得られたパッケージの信頼性が向上する。

[0057] 不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、多官能系エポキシ樹脂のエポキシ基の一部が不飽和炭化水素基を有する基に変換されてなる化合物が挙げられる。このような化合物は、例えば、エポキシ基に（メタ）アクリル酸又はその誘導体を付加反応させることにより得られる。また、不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂を構成する芳香環等に、不飽和炭化水素基を有する基が直接結合した化合物等が挙げられる。

不飽和炭化水素基は、重合性を有する不飽和基であり、その具体的な例としては、エテニル基（ビニル基）、2-プロペニル基（アリル基）、（メタ）アクリロイル基、及び（メタ）アクリルアミド基等が挙げられる。これらの中でも、アクリロイル基が好ましい。

[0058] エポキシ樹脂（B 1）の数平均分子量は、特に限定されないが、熱硬化性樹脂フィルム（× 1）の硬化性、並びに硬化後の保護膜（X）の強度及び耐熱性の点から、300～30,000であることが好ましく、400～10,000であることがより好ましく、500～3,000であることが更に好ましい。

エポキシ樹脂（B 1）のエポキシ当量は、100～1,000 g／eqで

あることが好ましく、300～800 g／eqであることがより好ましい。

[0059] エポキシ樹脂（B1）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。エポキシ樹脂（B1）を2種以上で併用する場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0060] ・熱硬化剤（B2）

熱硬化剤（B2）は、エポキシ樹脂（B1）に対する硬化剤として機能する。

熱硬化剤（B2）としては、例えば、1分子中にエポキシ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物が挙げられる。前記官能基としては、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、及び酸基が無水物化された基等が挙げられ、フェノール性水酸基、アミノ基、又は酸基が無水物化された基であることが好ましく、フェノール性水酸基又はアミノ基であることがより好ましい。

[0061] 熱硬化剤（B2）のうち、フェノール性水酸基を有するフェノール系硬化剤としては、例えば、多官能フェノール樹脂、ビスフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン系フェノール樹脂、及びアラルキルフェノール樹脂等が挙げられる。

熱硬化剤（B2）のうち、アミノ基を有するアミン系硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド（以下、「DICY」と略記することがある）等が挙げられる。

[0062] 熱硬化剤（B2）は、不飽和炭化水素基を有するものでもよい。

不飽和炭化水素基を有する熱硬化剤（B2）としては、例えば、フェノール樹脂の水酸基の一部が、不飽和炭化水素基を有する基で置換されてなる化合物、又は、フェノール樹脂の芳香環に、不飽和炭化水素基を有する基が直接結合してなる化合物等が挙げられる。熱硬化剤（B2）における前記不飽和炭化水素基は、上述の不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂における不飽和炭化水素基と同様のものである。

[0063] 熱硬化剤（B2）としてフェノール系硬化剤を用いる場合には、保護膜（

X) の支持シート (Y) からの剥離性を向上させやすくする観点から、熱硬化剤 (B 2) は軟化点又はガラス転移温度が高いものが好ましい。

[0064] 熱硬化剤 (B 2) のうち、例えば、多官能フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン系フェノール樹脂、及びアラルキルフェノール樹脂等の樹脂成分の数平均分子量は、300～30,000であることが好ましく、400～10,000であることがより好ましく、500～3,000であることが更に好ましい。

熱硬化剤 (B 2) のうち、例えば、ビフェノール、ジシアンジアミド等の非樹脂成分の分子量は、特に限定されないが、例えば、60～500であることが好ましい。

[0065] 熱硬化剤 (B 2) は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。熱硬化剤 (B 2) が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0066] 熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) において、熱硬化剤 (B 2) の含有量は、エポキシ樹脂 (B 1) の含有量100質量部に対して、0.1～500質量部であることが好ましく、1～200質量部であることがより好ましい。熱硬化剤 (B 2) の含有量が上記の下限值以上であることで、熱硬化性樹脂フィルム (x 1) の硬化がより進行し易くなる。また、熱硬化剤 (B 2) の含有量が上記の上限值以下であることで、熱硬化性樹脂フィルム (x 1) の吸湿率が低減されて、熱硬化性樹脂フィルム (x 1) を用いて得られたパッケージの信頼性がより向上する。

[0067] 熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) において、熱硬化性成分 (B) の含有量 (エポキシ樹脂 (B 1) 及び熱硬化剤 (B 2) の合計含有量) は、重合体成分 (A) の含有量100質量部に対して、50～1000質量部であることが好ましく、70～800質量部であることがより好ましく、80～600質量部であることが更に好ましく、90～500質量部であることがより更に好ましく、100～400質量部であることが更になお好ましい。熱硬化性成分 (B) の含有量がこのような範囲であることで、保護膜 (X) と支持

シート（Ｙ）との接着力が抑制されて、支持シート（Ｙ）の剥離性が向上する。また、要件（ $\beta 1$ ）及び要件（ $\beta 2$ ）を満たす保護膜（Ｘ）を得やすくできる。なお、重合体成分（Ａ）に対して熱硬化性成分（Ｂ）の量を増加する程、引張弾性率 $E'$ を高めやすい傾向がある。逆に、重合体成分（Ａ）に対して熱硬化性成分（Ｂ）の量を減らす程、引張弾性率 $E'$ を低下させやすい傾向がある。

[0068] （硬化促進剤（Ｃ））

熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）及び熱硬化性樹脂組成物（ $\times 1-1$ ）は、硬化促進剤（Ｃ）を含有していてもよい。

硬化促進剤（Ｃ）は、熱硬化性樹脂組成物（ $\times 1-1$ ）の硬化速度を調整するための成分である。

好ましい硬化促進剤（Ｃ）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）フェノール等の第３級アミン；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（１個以上の水素原子が水素原子以外の基で置換されたイミダゾール）；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（１個以上の水素原子が有機基で置換されたホスフィン）；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。

[0069] 硬化促進剤（Ｃ）は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。硬化促進剤（Ｃ）が２種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0070] 熱硬化性樹脂組成物（ $\times 1-1$ ）において、硬化促進剤（Ｃ）を用いる場合、硬化促進剤（Ｃ）の含有量は、熱硬化性成分（Ｂ）の含有量１００質

量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.1～5質量部であることがより好ましい。硬化促進剤（C）の含有量が上記の下限值以上であることで、硬化促進剤（C）を用いたことによる効果がより顕著に得られやすい。また、硬化促進剤（C）の含有量が上記の上限値以下であることで、例えば、高極性の硬化促進剤（C）が、高温・高湿度条件下で、熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）中において被着体との接着界面側に移動して偏析することを抑制する効果が高くなり、熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）を用いて得られたパッケージの信頼性がより向上する。

[0071]（充填材（D））

熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）及び熱硬化性樹脂組成物（ $\times 1-1$ ）は、充填材（D）を含有していてもよい。

充填材（D）を含有することにより、硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）を硬化して得られた保護膜（X）の熱膨張係数を適切な範囲に調整しやすくなり、熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）を用いて得られたパッケージの信頼性がより向上する。また、熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）が充填材（D）を含有することにより、保護膜（X）の吸湿率を低減したり、放熱性を向上させたりすることもできる。

[0072] 充填材（D）は、有機充填材及び無機充填材のいずれでもよいが、無機充填材であることが好ましい。好ましい無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、チタンホワイト、ベンガラ、炭化ケイ素、窒化ホウ素等の粉末；これら無機充填材を球形化したビーズ；これら無機充填材の表面改質品；これら無機充填材の単結晶繊維；ガラス繊維等が挙げられる。これらの中でも、無機充填材は、シリカ又はアルミナであることが好ましい。

[0073] 充填材（D）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

充填材（D）が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0074] 充填材 (D) を用いる場合の充填材 (D) の含有量は、熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) の有効成分の全量基準で、5 ~ 80 質量%であることが好ましく、7 ~ 60 質量%であることがより好ましい。充填材 (D) の含有量がこのような範囲であることで、上記の熱膨張係数の調整がより容易となる。

[0075] 充填材 (D) の平均粒子径は、5 nm ~ 1, 000 nmであることが好ましく、5 nm ~ 500 nmであることがより好ましく、10 nm ~ 300 nmであることが更に好ましい。上記の平均粒子径は、1 個の粒子における外径を数カ所で測定し、その平均値を求めたものである。

[0076] (カップリング剤 (E))

熱硬化性樹脂フィルム (x 1) 及び熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) は、カップリング剤 (E) を含有していてもよい。

カップリング剤 (E) として、無機化合物又は有機化合物と反応可能な官能基を有するものを用いることにより、熱硬化性樹脂フィルム (x 1) の被着体に対する接着性及び密着性を向上させやすい。また、カップリング剤 (E) を用いることで、熱硬化性樹脂フィルム (x 1) を硬化して得られた保護膜 (X) は、耐熱性を損なうことなく、また、耐水性が向上しやすい。

[0077] カップリング剤 (E) は、重合体成分 (A) 及び熱硬化性成分 (B) 等が有する官能基と反応可能な官能基を有する化合物であることが好ましく、シランカップリング剤であることがより好ましい。好ましいシランカップリング剤としては、例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシメチルジエトキシシラン、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3- (2-アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3- (2-アミノエチルアミノ) プロピルメチルジエトキシシラン、3- (フェニルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシ

ラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、及びイミダゾールシラン等が挙げられる。

[0078] カップリング剤(E)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。カップリング剤(E)が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0079] 熱硬化性樹脂組成物(x1-1)において、カップリング剤(E)を用いる場合の、カップリング剤(E)の含有量は、重合体成分(A)及び熱硬化性成分(B)の合計含有量100質量部に対して、0.03~20質量部であることが好ましく、0.05~10質量部であることがより好ましく、0.1~5質量部であることが更に好ましい。カップリング剤(E)の含有量が上記の下限値以上であることで、充填材(D)の樹脂への分散性の向上や、熱硬化性樹脂フィルム(x1)の被着体との接着性の向上など、カップリング剤(E)を用いたことによる効果がより顕著に得られる。また、カップリング剤(E)の含有量が上記の上限値以下であることで、アウトガスの発生がより抑制される。

[0080] (架橋剤(F))

重合体成分(A)として、上述のアクリル系樹脂等の、他の化合物と結合可能なビニル基、(メタ)アクリロイル基、アミノ基、水酸基、カルボキシ基、又はイソシアネート基等の官能基を有するものを用いる場合、熱硬化性樹脂フィルム(x1)及び熱硬化性樹脂組成物(x1-1)は、前記官能基を他の化合物と結合させて架橋するための架橋剤(F)を含有していてもよい。

架橋剤(F)を用いて架橋することにより、熱硬化性樹脂フィルム(x1)の初期接着力及び凝集力を調節できる。

[0081] 架橋剤(F)としては、例えば、有機多価イソシアネート化合物、有機多

価イミン化合物、金属キレート系架橋剤（金属キレート構造を有する架橋剤）、及びアジリジン系架橋剤（アジリジニル基を有する架橋剤）等が挙げられる。

[0082] 有機多価イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族多価イソシアネート化合物、脂肪族多価イソシアネート化合物及び脂環族多価イソシアネート化合物（以下、これら化合物をまとめて「芳香族多価イソシアネート化合物等」と略記することがある）；前記芳香族多価イソシアネート化合物等の三量体、イソシアヌレート体及びアダクト体；前記芳香族多価イソシアネート化合物等とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマー等が挙げられる。前記「アダクト体」は、前記芳香族多価イソシアネート化合物、脂肪族多価イソシアネート化合物又は脂環族多価イソシアネート化合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン又はヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物との反応物を意味し、その例としては、トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加物等が挙げられる。

[0083] 有機多価イソシアネート化合物として、より具体的には、例えば、2，4－トリレンジイソシアネート；2，6－トリレンジイソシアネート；1，3－キシリレンジイソシアネート；1，4－キシリレンジイソシアネート；ジフェニルメタン－4，4’－ジイソシアネート；ジフェニルメタン－2，4’－ジイソシアネート；3－メチルジフェニルメタンジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタン－4，4’－ジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタン－2，4’－ジイソシアネート；トリメチロールプロパン等のポリオールのすべて又は一部の水酸基に、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びキシリレンジイソシアネートのいずれか1種又は2種以上が付加した化合物；リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0084] 前記有機多価イミン化合物としては、例えば、N，N’－ジフェニルメタン－4，4’－ビス（1－アジリジンカルボキシアミド）、トリメチロール

プロパンートリーβ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタ  
ンートリーβ-アジリジニルプロピオネート、及びN, N'-トルエン-2  
, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)トリエチレンメラミン等が  
挙げられる。

[0085] 架橋剤(F)として有機多価イソシアネート化合物を用いる場合、重合体  
成分(A)としては、水酸基含有重合体を用いることが好ましい。架橋剤(F)  
がイソシアネート基を有し、重合体成分(A)が水酸基を有する場合、  
架橋剤(F)と重合体成分(A)との反応によって、熱硬化性樹脂フィルム  
(×1)に架橋構造を簡便に導入できる。

[0086] 架橋剤(F)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用  
いてもよい。架橋剤(F)が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び  
比率は任意に選択できる。

[0087] 熱硬化性樹脂組成物(×1-1)において、架橋剤(F)を用いる場合の  
、架橋剤(F)の含有量は、重合体成分(A)の含有量100質量部に対し  
て、0.01~20質量部であることが好ましく、0.1~10質量部であ  
ることがより好ましく、0.5~5質量部であることが更に好ましい。架橋  
剤(F)の前記含有量が前記下限値以上であることで、架橋剤(F)を用い  
たことによる効果がより顕著に得られる。また、架橋剤(F)の前記含有量  
が前記上限値以下であることで、架橋剤(F)の過剰使用が抑制される。

[0088] (エネルギー線硬化性樹脂(G))

熱硬化性樹脂フィルム(×1)及び熱硬化性樹脂組成物(×1-1)は、  
エネルギー線硬化性樹脂(G)を含有していてもよい。

熱硬化性樹脂フィルム(×1)が、エネルギー線硬化性樹脂(G)を含有  
していることにより、エネルギー線の照射によって特性を変化させることが  
できる。

[0089] エネルギー線硬化性樹脂(G)は、エネルギー線硬化性化合物を重合(硬  
化)して得られたものである。エネルギー線硬化性化合物としては、例えば  
、分子内に少なくとも1個の重合性二重結合を有する化合物が挙げられ、(

メタ) アクリロイル基を有するアクリレート系化合物が好ましい。

[0090] アクリレート系化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、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モノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等の鎖状脂肪族骨格含有(メタ)アクリレート; ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート等の環状脂肪族骨格含有(メタ)アクリレート; ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート; オリゴエステル(メタ)アクリレート; ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー; エポキシ変性(メタ)アクリレート; 前記ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート以外のポリエーテル(メタ)アクリレート; イタコン酸オリゴマー等が挙げられる。

[0091] エネルギー線硬化性化合物の重量平均分子量は、100~30,000であることが好ましく、300~10,000であることがより好ましい。

[0092] 重合に用いるエネルギー線硬化性化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。重合に用いるエネルギー線硬化性化合物が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0093] エネルギー線硬化性樹脂(G)を用いる場合の、エネルギー線硬化性樹脂(G)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物(x1-1)の有効成分の全量基準で、1~95質量%であることが好ましく、5~90質量%であることがより好ましく、10~85質量%であることが更に好ましい。

[0094] (光重合開始剤(H))

熱硬化性樹脂フィルム(x1)及び熱硬化性樹脂組成物(x1-1)が、エネルギー線硬化性樹脂(G)を含有する場合、エネルギー線硬化性樹脂(G)

G)の重合反応を効率よく進めるために、熱硬化性樹脂フィルム(×1)及び熱硬化性樹脂組成物(×1-1)は、光重合開始剤(H)を含有してもよい。

[0095] 光重合開始剤(H)としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、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、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2,4-ジエチルチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンジル、ジベンジル、ジアセチル、1,2-ジフェニルメタン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン、2,4,6-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、及び2-クロロアントラキノン等が挙げられる。

[0096] 光重合開始剤(H)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。光重合開始剤(H)が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0097] 熱硬化性樹脂組成物(×1-1)において、光重合開始剤(H)の含有量は、エネルギー線硬化性樹脂(G)の含有量100質量部に対して、0.1~20質量部であることが好ましく、1~10質量部であることがより好ましく、2~5質量部であることが更に好ましい。

[0098] (汎用添加剤(I))

熱硬化性樹脂フィルム(×1)及び熱硬化性樹脂組成物(×1-1)は、本発明の効果を損なわない範囲内において、汎用添加剤(I)を含有してもよい。汎用添加剤(I)は、公知のものでよく、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されない。

好ましい汎用添加剤(I)としては、例えば、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、着色剤(染料、顔料)、及びゲッターリング剤等が挙げられる。

[0099] 汎用添加剤 (1) は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。汎用添加剤 (1) が 2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

汎用添加剤 (1) の含有量は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択すればよい。

[0100] (溶媒)

熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) は、さらに溶媒を含有することが好ましい。

溶媒を含有する熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) は、取り扱い性が良好となる。

溶媒は特に限定されないが、好ましいものとしては、例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素；メタノール、エタノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール (2-メチルプロパン-1-オール)、1-ブタノール等のアルコール；酢酸エチル等のエステル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン等のエーテル；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド (アミド結合を有する化合物) 等が挙げられる。

溶媒は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。溶媒が 2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

溶媒は、熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) 中の含有成分をより均一に混合できる点から、メチルエチルケトン等であることが好ましい。

[0101] (熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) の調製方法)

熱硬化性樹脂組成物 (x 1 - 1) は、これを構成するための各成分を配合して調製される。

各成分の配合時における添加順序は特に限定されず、2 種以上の成分を同時に添加してもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒を、この溶媒以外のいずれかの配合成分と混合してこの配合成分を予め希釈しておくことで用いても

よいし、溶媒以外のいずれかの配合成分を予め希釈しておくことなく、溶媒をこれら配合成分と混合することで用いてもよい。

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

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

[0102] <エネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）>

エネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）は、エネルギー線硬化性成分（a）を含有する。

エネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）は、例えば、エネルギー線硬化性成分（a）を含有するエネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2-1$ ）から形成される。

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

なお、本明細書の以下の記載において、「エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2-1$ ）の有効成分の全量基準での各成分の含有量」は、「エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2-1$ ）から形成されるエネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）の各成分の含有量」と同義である。

[0103] （エネルギー線硬化性成分（a））

エネルギー線硬化性成分（a）は、エネルギー線の照射によって硬化する成分であり、エネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）に造膜性や可撓性等を付与するための成分でもある。

エネルギー線硬化性成分（a）としては、例えば、エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が80,000～2,000,000の重合体（a1）、及びエネルギー線硬化性基を有する、分子量が100～80,000

Oの化合物(a2)が挙げられる。重合体(a1)は、その少なくとも一部が架橋剤によって架橋されたものであってもよいし、架橋されていないものであってもよい。

[0104] (重合体(a1))

エネルギー線硬化性を有する、重量平均分子量が80,000~2,000,000の重合体(a1)としては、例えば、他の化合物が有する基と反応可能な官能基を有するアクリル系重合体(a11)と、前記官能基と反応する基、及びエネルギー線硬化性二重結合等のエネルギー線硬化性を有するエネルギー線硬化性化合物(a12)と、が重合してなるアクリル系樹脂(a1-1)が挙げられる。

[0105] 他の化合物が有する基と反応可能な官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、置換アミノ基(アミノ基の1個又は2個の水素原子が水素原子以外の基で置換されてなる基)、及びエポキシ基等が挙げられる。ただし、半導体ウエハや半導体チップ等の回路の腐食を防止するという点では、前記官能基はカルボキシ基以外の基であることが好ましい。これらの中でも、前記官能基は、水酸基であることが好ましい。

[0106] ・官能基を有するアクリル系重合体(a11)

官能基を有するアクリル系重合体(a11)としては、例えば、官能基を有するアクリル系モノマーと、官能基を有しないアクリル系モノマーと、が共重合してなるものが挙げられ、これらモノマー以外に、さらにアクリル系モノマー以外のモノマー(非アクリル系モノマー)が共重合したものであってもよい。また、アクリル系重合体(a11)は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

[0107] 官能基を有するアクリル系モノマーとしては、例えば、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、置換アミノ基含有モノマー、及びエポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

[0108] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-

ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル；ビニルアルコール、アリルアルコール等の非（メタ）アクリル系不飽和アルコール（（メタ）アクリロイル骨格を有しない不飽和アルコール）等が挙げられる。

[0109] 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、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸（エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸）；フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸（エチレン性不飽和結合を有するジカルボン酸）；前記エチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物；2-カルボキシエチルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸カルボキシアルキルエステル等が挙げられる。

[0110] 官能基を有するアクリル系モノマーは、水酸基含有モノマー、又はカルボキシ基含有モノマーが好ましく、水酸基含有モノマーがより好ましい。

[0111] アクリル系重合体（a 1 1）を構成する、官能基を有するアクリル系モノマーは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。アクリル系重合体（a 1 1）を構成する、官能基を有するアクリル系モノマーが2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0112] 官能基を有しないアクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸n-ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル

、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル（（メタ）アクリル酸ラウリル）、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル（（メタ）アクリル酸ミリスチル）、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル（（メタ）アクリル酸パルミチル）、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、及び（メタ）アクリル酸オクタデシル（（メタ）アクリル酸ステアリル）等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が1～18の鎖状構造である（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0113] 官能基を有しないアクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル等のアルコキシアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸アリールエステル等を含む、芳香族基を有する（メタ）アクリル酸エステル；非架橋性の（メタ）アクリルアミド及びその誘導体；（メタ）アクリル酸N，N-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N，N-ジメチルアミノプロピル等の非架橋性の3級アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル等も挙げられる。

[0114] アクリル系重合体（a 1 1）を構成する、官能基を有しないアクリル系モノマーは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。アクリル系重合体（a 1 1）を構成する、官能基を有しないアクリル系モノマーが2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0115] 非アクリル系モノマーとしては、例えば、エチレン、ノルボルネン等のオレフィン；酢酸ビニル；スチレン等が挙げられる。

[0116] アクリル系重合体（a 1 1）を構成する非アクリル系モノマーは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。アクリル系重合体（a 1 1）を構成する非アクリル系モノマーが2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

- [0117] アクリル系重合体 (a 1 1) において、これを構成する構成単位的全質量に対する、官能基を有するアクリル系モノマーから誘導された構成単位の量の割合 (含有量) は、0. 1 ~ 5 0 質量%であることが好ましく、1 ~ 4 0 質量%であることがより好ましく、3 ~ 3 0 質量%であることが更に好ましい。前記割合がこのような範囲であることで、アクリル系重合体 (a 1 1) とエネルギー線硬化性化合物 (a 1 2) との共重合によって得られたアクリル系樹脂 (a 1 - 1) において、エネルギー線硬化性基の含有量は、保護膜 (X) の硬化の程度を好ましい範囲に容易に調節可能となる。
- [0118] アクリル系樹脂 (a 1 - 1) を構成するアクリル系重合体 (a 1 1) は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。アクリル系樹脂 (a 1 - 1) を構成するアクリル系重合体 (a 1 1) が2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。
- [0119] アクリル系樹脂 (a 1 - 1) の含有量は、エネルギー線硬化性樹脂組成物 (x 2 - 1) の有効成分の全量基準で、1 ~ 6 0 質量%であることが好ましく、3 ~ 5 0 質量%であることがより好ましく、5 ~ 4 0 質量%であることが更に好ましい。
- [0120] ・エネルギー線硬化性化合物 (a 1 2)
- エネルギー線硬化性化合物 (a 1 2) は、アクリル系重合体 (a 1 1) が有する官能基と反応可能な基として、イソシアネート基、エポキシ基、及びカルボキシ基からなる群より選択される1 種又は2 種以上を有するものが好ましく、前記基としてイソシアネート基を有するものがより好ましい。
- エネルギー線硬化性化合物 (a 1 2) は、例えば、前記基としてイソシアネート基を有する場合、このイソシアネート基が、前記官能基として水酸基を有するアクリル系重合体 (a 1 1) のこの水酸基と容易に反応する。
- [0121] エネルギー線硬化性化合物 (a 1 2) は、1 分子中にエネルギー線硬化性基を1 ~ 5 個有することが好ましく、1 ~ 2 個有することがより好ましい。
- [0122] エネルギー線硬化性化合物 (a 1 2) としては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、メターイソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチ

ルベンジルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、アリルイソシアネート、1, 1-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート；ジイソシアネート化合物又はポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアネート化合物；ジイソシアネート化合物又はポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアネート化合物等が挙げられる。これらの中でも、エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）は、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートであることが好ましい。

[0123] アクリル系樹脂（a 1-1）を構成するエネルギー線硬化性化合物（a 1 2）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。アクリル系樹脂（a 1-1）を構成するエネルギー線硬化性化合物（a 1 2）が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0124] アクリル系樹脂（a 1-1）において、アクリル系重合体（a 1 1）に由来する前記官能基の含有量に対する、エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）に由来するエネルギー線硬化性基の含有量の割合は、20～120モル%であることが好ましく、35～100モル%であることがより好ましく、50～100モル%であることが更に好ましい。前記含有量の割合がこのような範囲であることで、硬化後の保護膜（X）の接着力がより大きくなる。なお、エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）が一官能（前記基を1分子中に1個有する）化合物である場合には、前記含有量の割合の上限値は100モル%となるが、前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）が多官能（前記基を1分子中に2個以上有する）化合物である場合には、前記含有量の割合の上限値は100モル%を超えることがある。

[0125] 重合体（a 1）の重量平均分子量（Mw）は、100,000～2,000,000であることが好ましく、300,000～1,500,000であることがより好ましい。

[0126] 重合体（a 1）が、その少なくとも一部が架橋剤によって架橋されたものである場合、重合体（a 1）は、アクリル系重合体（a 1 1）を構成するものとして説明した、上述のモノマーのいずれにも該当せず、かつ架橋剤と反応する基を有するモノマーが重合して、前記架橋剤と反応する基において架橋されたものであってもよいし、エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）に由来する、前記官能基と反応する基において、架橋されたものであってもよい。

[0127] 重合体（a 1）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。重合体（a 1）が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0128] （化合物（a 2））

エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が100～80,000の化合物（a 2）が有するエネルギー線硬化性基としては、エネルギー線硬化性二重結合を含む基が挙げられ、好ましいものとしては、（メタ）アクリロイル基、又はビニル基等が挙げられる。

[0129] 化合物（a 2）は、上記の条件を満たすものであれば、特に限定されないが、エネルギー線硬化性基を有する低分子量化合物、エネルギー線硬化性基を有するエポキシ樹脂、及びエネルギー線硬化性基を有するフェノール樹脂等が挙げられる。

[0130] 化合物（a 2）のうち、エネルギー線硬化性基を有する低分子量化合物としては、例えば、多官能のモノマー又はオリゴマー等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基を有するアクリレート系化合物が好ましい。アクリレート系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシー-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル]プロパン、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-（（メタ）アクリロキシジエトキシ）フェニル]プロパン、9,9-ビ

ス〔4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル〕フルオレン、2, 2-ビス〔4-（（メタ）アクリロキシポリプロポキシ）フェニル〕プロパン、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス〔4-（（メタ）アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-1, 3-ジ（メタ）アクリロキシプロパン等の2官能（メタ）アクリレート；トリス（2-（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス-（2-（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー等の多官能（メタ）アクリレートオリゴマー等が挙げられる。

[0131] 化合物（a 2）のうち、エネルギー線硬化性基を有するエポキシ樹脂、エネルギー線硬化性基を有するフェノール樹脂としては、例えば、「特開2013-194102号公報」の段落0043等に記載されているものを用いることができる。

- [0132] 化合物 (a 2) は、重量平均分子量が 100～30,000 であることが好ましく、300～10,000 であることがより好ましい。
- [0133] 化合物 (a 2) は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。化合物 (a 2) が 2 種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。
- [0134] (エネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b))
- エネルギー線硬化性樹脂組成物 (x 2-1) 及びエネルギー線硬化性樹脂フィルム (x 2) が、エネルギー線硬化性成分 (a) として化合物 (a 2) を含有する場合、さらにエネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) も含有することが好ましい。
- エネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) は、その少なくとも一部が架橋剤によって架橋されたものであってもよいし、架橋されていないものであってもよい。
- [0135] エネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) としては、例えば、アクリル系重合体、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、ゴム系樹脂、及びアクリルウレタン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、前記重合体 (b) は、アクリル系重合体 (以下、「アクリル系重合体 (b-1)」と略記することがある) であることが好ましい。
- [0136] アクリル系重合体 (b-1) は、公知のものでよく、例えば、1 種のアクリル系モノマーの単独重合体であってもよいし、2 種以上のアクリル系モノマーの共重合体であってもよい。また、アクリル系重合体 (b-1) は、1 種又は 2 種以上のアクリル系モノマーと、1 種又は 2 種以上のアクリル系モノマー以外のモノマー (非アクリル系モノマー) と、の共重合体であってもよい。
- [0137] アクリル系重合体 (b-1) を構成する前記アクリル系モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、環状骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル、グリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステル、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、及び置換アミノ基含有(メタ)アク

リル酸エステル等が挙げられる。

[0138] (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *sec*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸ベンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸ヘプチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸 *n*-オクチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ノニル、(メタ) アクリル酸イソノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ウンデシル、(メタ) アクリル酸ドデシル ((メタ) アクリル酸ラウリル)、(メタ) アクリル酸トリデシル、(メタ) アクリル酸テトラデシル ((メタ) アクリル酸ミリスチル)、(メタ) アクリル酸ペンタデシル、(メタ) アクリル酸ヘキサデシル ((メタ) アクリル酸パルミチル)、(メタ) アクリル酸ヘプタデシル、及び(メタ) アクリル酸オクタデシル ((メタ) アクリル酸ステアリル) 等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が 1 ~ 18 の鎖状構造である、(メタ) アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0139] 環状骨格を有する(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル等の(メタ) アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ) アクリル酸ベンジル等の(メタ) アクリル酸アラルキルエステル；(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニルエステル等の(メタ) アクリル酸シクロアルケニルエステル；(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチルエステル等の(メタ) アクリル酸シクロアルケニルオキシアルキルエステル等が挙げられる。

[0140] グリシジル基含有(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸グリシジル等が挙げられる。前記水酸基含有(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシ

プロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、及び（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

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

[0141] アクリル系重合体（b-1）を構成する非アクリル系モノマーとしては、例えば、エチレン、ノルボルネン等のオレフィン；酢酸ビニル；スチレン等が挙げられる。

[0142] 少なくとも一部が架橋剤によって架橋された、エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）としては、例えば、重合体（b）中の反応性官能基が架橋剤と反応したものが挙げられる。

反応性官能基は、架橋剤の種類等に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。例えば、架橋剤がポリイソシアネート化合物である場合には、前記反応性官能基としては、水酸基、カルボキシ基、及びアミノ基等が挙げられ、これらの中でも、イソシアネート基との反応性が高い水酸基が好ましい。

また、架橋剤がエポキシ系化合物である場合には、前記反応性官能基としては、カルボキシ基、アミノ基、及びアミド基等が挙げられ、これらの中でもエポキシ基との反応性が高いカルボキシ基が好ましい。

ただし、半導体ウエハや半導体チップの回路の腐食を防止するという点では、前記反応性官能基はカルボキシ基以外の基であることが好ましい。

[0143] 反応性官能基を有する、エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）としては、例えば、少なくとも反応性官能基を有するモノマーを重合させて得られたものが挙げられる。アクリル系重合体（b-1）の場合であれば、これを構成するモノマーとして挙げた、アクリル系モノマー及び非アクリル系モノマーのいずれか一方又は両方として、反応性官能基を有するものを用いればよい。例えば、反応性官能基として水酸基を有する重合体（b）としては、例えば、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを重合して得られたも

のが挙げられ、これ以外にも、先に挙げた前記アクリル系モノマー又は非アクリル系モノマーにおいて、1個又は2個以上の水素原子が前記反応性官能基で置換されてなるモノマーを重合して得られたものが挙げられる。

[0144] 反応性官能基を有する重合体 (b) において、これを構成する構成単位 of 全質量に対する、反応性官能基を有するモノマーから誘導された構成単位 of 量の割合 (含有量) は、1 ~ 20 質量%であることが好ましく、2 ~ 10 質量%であることがより好ましい。前記割合がこのような範囲であることで、重合体 (b) において、架橋の程度がより好ましい範囲となる。

[0145] エネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、エネルギー線硬化性樹脂組成物 (x 2 - 1) の造膜性がより良好となる点から、10,000 ~ 2,000,000 であることが好ましく、100,000 ~ 1,500,000 であることがより好ましい。

[0146] エネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。エネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0147] エネルギー線硬化性樹脂組成物 (x 2 - 1) としては、重合体 (a 1) 及び化合物 (a 2) のいずれか一方又は両方を含有するものが挙げられる。

そして、エネルギー線硬化性樹脂組成物 (x 2 - 1) が化合物 (a 2) を含有する場合、さらにエネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) も含有することが好ましく、この場合、さらに重合体 (a 1) を含有することも好ましい。

また、エネルギー線硬化性樹脂組成物 (x 2 - 1) は、化合物 (a 2) を含有せず、重合体 (a 1)、及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) をともに含有していてもよい。

[0148] エネルギー線硬化性樹脂組成物 (x 2 - 1) が、重合体 (a 1)、化合物 (a 2)、及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体 (b) を含有する場合、化合物 (a 2) の含有量は、重合体 (a 1) 及びエネルギー線硬化性基

を有しない重合体（b）の合計含有量100質量部に対して、10～400質量部であることが好ましく、30～350質量部であることがより好ましい。

[0149] エネルギー線硬化性成分（a）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の合計含有量は、エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）の有効成分の全量基準で、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、20～70質量%であることが更に好ましい。エネルギー線硬化性成分の含有量がこのような範囲であることで、エネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）のエネルギー線硬化性がより良好となる。

[0150] エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）は、エネルギー線硬化性成分以外に、目的に応じて、熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤及び汎用添加剤からなる群より選択される1種又は2種以上を含有していてもよい。

例えば、エネルギー線硬化性成分及び熱硬化性成分を含有するエネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）を用いることにより、形成されるエネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）は、加熱によって被着体に対する接着力が向上し、このエネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）から形成された保護膜（X）の強度も向上する。

[0151] エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）における熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤、及び汎用添加剤としては、それぞれ、エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）における熱硬化性成分（B）、光重合開始剤（H）、充填材（D）、カップリング剤（E）、架橋剤（F）、及び汎用添加剤（I）と同じものが挙げられる。

[0152] エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）において、熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤及び汎用添加剤は、それぞれ、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせ用いる場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選

択できる。

エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）における熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤、及び汎用添加剤の含有量は、目的に応じて適宜調節すればよく、特に限定されない。

[0153] エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）は、希釈によってその取り扱い性が向上することから、さらに溶媒を含有するものが好ましい。

エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）が含有する溶媒としては、例えば、熱硬化性樹脂組成物（ $\times 1 - 1$ ）における溶媒と同じものが挙げられる。

エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）が含有する溶媒は、種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。2種以上を組み合わせて用いる場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0154] （その他の成分）

エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）は、上記のエネルギー線硬化性成分の他、先に説明した熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）の場合と同様、硬化性成分以外の成分、即ち、硬化促進剤（C）や充填材（D）、カップリング剤（E）等を、適量で含有することができる。

[0155] （エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）の製造方法）

エネルギー線硬化性樹脂組成物（ $\times 2 - 1$ ）は、これを構成するための各成分を配合することで得られる。各成分の配合時における添加順序は特に限定されず、2種以上の成分を同時に添加してもよい。

溶媒を用いる場合には、溶媒を、この溶媒以外のいずれかの配合成分と混合してこの配合成分を予め希釈しておくことで用いてもよいし、溶媒以外のいずれかの配合成分を予め希釈しておくことなく、溶媒をこれら配合成分と混合することで用いてもよい。配合時に各成分を混合する方法は特に限定されず、攪拌子又は攪拌翼等を回転させて混合する方法；ミキサーを用いて混合する方法；超音波を加えて混合する方法等、公知の方法から適宜選択すればよい。

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

[0156] <<支持シート（Y）>>

支持シート（Y）は、硬化性樹脂フィルム（x）を支持するための支持体として機能する。

支持シート（Y）は、図2に示すように、基材11のみから構成されていてもよく、図3に示すように、基材11と粘着剤層21との積層体であってもよく、図4に示すように、基材11と中間層31と粘着剤層21とがこの順で積層された積層体であってもよい。基材11と中間層31と粘着剤層21とがこの順で積層された積層体は、バックグラインドテープとしての使用に好適である。

[0157] 以下、支持シート（Y）が有する基材、支持シート（Y）が有していてもよい粘着剤層及び中間層について説明する。

[0158] <基材>

基材は、シート状又はフィルム状のものであり、その構成材料としては、例えば、以下の各種樹脂が挙げられる。

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

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

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

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

[0159] 基材を構成する樹脂は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。基材を構成する樹脂が2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0160] 基材は1層（単層）のみでもよいし、2層以上の複数層でもよい。基材が複数層である場合、これら複数層は、互いに同一でも異なっていてもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0161] 基材の厚さは、 $5\mu\text{m}$ ～ $1,000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $20\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であることがより更に好ましい。

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

[0162] 基材は、厚さの精度が高いもの、即ち、部位によらず厚さのばらつきが抑制されたものが好ましい。上述の構成材料のうち、このような、基材を構成

するのに使用可能な厚さの精度が高い材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリエチレン以外のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

[0163] 基材は、前記樹脂等の主たる構成材料以外に、充填材、着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、有機滑剤、触媒、軟化剤（可塑剤）等の公知の各種添加剤を含有していてもよい。

[0164] 基材は、透明であってもよいし、不透明であってもよく、目的に応じて着色されていてもよいし、あるいは、他の層が蒸着されていてもよい。また、硬化性樹脂フィルム（ $\times$ ）がエネルギー線硬化性樹脂フィルム（ $\times 2$ ）である場合、及び粘着剤層がエネルギー性硬化性の粘着剤層である場合、基材はエネルギー線を透過させるものであることが好ましい。

[0165] 基材は、公知の方法で製造できる。例えば、樹脂を含有する基材は、前記樹脂を含有する樹脂組成物を成形することで製造できる。

[0166] <粘着剤層>

粘着剤層は、シート状又はフィルム状であり、粘着剤を含有する。

粘着剤としては、例えば、アクリル系樹脂（（メタ）アクリロイル基を有する樹脂からなる粘着剤）、ウレタン系樹脂（ウレタン結合を有する樹脂からなる粘着剤）、ゴム系樹脂（ゴム構造を有する樹脂からなる粘着剤）、シリコーン系樹脂（シロキサン結合を有する樹脂からなる粘着剤）、エポキシ系樹脂（エポキシ基を有する樹脂からなる粘着剤）、ポリビニルエーテル、ポリカーボネート等の粘着性樹脂が挙げられる。これらの中でも、アクリル系樹脂が好ましい。

[0167] なお、本発明において、「粘着性樹脂」とは、粘着性を有する樹脂と、接着性を有する樹脂と、の両方を含む概念であり、例えば、樹脂自体が粘着性を有するものだけでなく、添加剤等の他の成分との併用によって粘着性を示す樹脂や、熱又は水等のトリガーの存在によって接着性を示す樹脂等も含む。

[0168] 粘着剤層は1層（単層）のみでもよいし、2層以上の複数層でもよい。粘

着剤層が複数層である場合、これら複数層は、互いに同一でも異なっているもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0169] 粘着剤層の厚さは  $1\ \mu\text{m} \sim 1,000\ \mu\text{m}$  であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$  であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  であることが更に好ましい。ここで、「粘着剤層の厚さ」とは、粘着剤層全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる粘着剤層の厚さとは、粘着剤層を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0170] 粘着剤層は、エネルギー線硬化性粘着剤を用いて形成されたものでもよいし、非エネルギー線硬化性粘着剤を用いて形成されたものでもよい。エネルギー線硬化性の粘着剤を用いて形成された粘着剤層は、硬化前及び硬化後の物性を容易に調節できる。

[0171] <中間層>

中間層は、シート状又はフィルム状であり、その構成材料は目的に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。例えば、半導体表面を覆う保護膜に、半導体表面に存在するバンプの形状が反映されることによって、保護膜(X)が変形してしまうのを抑制することを目的とする場合、中間層の好ましい構成材料としては、凹凸追従性を高める観点、バンプ貫通性を良好にする観点、及び中間層の貼付性をより向上させる観点から、ウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0172] 中間層は1層(単層)のみでもよいし、2層以上の複数層でもよい。中間層が複数層である場合、これら複数層は、互いに同一でも異なっているもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0173] 中間層の厚さは、保護対象となる半導体表面のバンプの高さに応じて適宜調節できるが、比較的高さが高いバンプの影響も容易に吸収できる点から、 $50\ \mu\text{m} \sim 600\ \mu\text{m}$  であることが好ましく、 $70\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$  であることがより好ましく、 $80\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$  であることが更に好ましい。ここで、「中間層の厚さ」とは、中間層全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる中間層の厚さとは、中間層を構成するすべての層の合計の厚さを意

味する。

[0174] 次に、保護膜形成用シートの製造方法について説明する。

[0175] [保護膜形成用シートの製造方法]

保護膜形成用シートは、上記の各層を対応する位置関係となるように順次積層することで製造することができる。

例えば、支持シートを製造する際に、基材上に粘着剤層又は中間層を積層する場合には、基材上に粘着剤組成物又は中間層形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させるか、又はエネルギー線を照射することで、粘着剤層又は中間層を積層できる。

塗工方法としては、例えば、スピコート法、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。

[0176] 一方、例えば、基材上に積層済みの粘着剤層の上に、さらに硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を積層する場合には、粘着剤層上に熱硬化性樹脂組成物（ $x-1$ ）又はエネルギー線硬化性樹脂組成物（ $x-2$ ）を塗工して、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を直接形成することが可能である。

同様に、基材上に積層済みの中間層の上に、さらに粘着剤層を積層する場合には、中間層上に粘着剤組成物を塗工して、粘着剤層を直接形成することが可能である。

[0177] このように、いずれかの組成物を用いて、連続する2層の積層構造を形成する場合には、前記組成物から形成された層の上に、さらに組成物を塗工して新たに層を形成することが可能である。ただし、これら2層のうちの後から積層する層は、別の剥離フィルム上に前記組成物を用いてあらかじめ形成しておき、この形成済みの層の前記剥離フィルムと接触している側とは反対側の露出面を、既に形成済みの残りの層の露出面と貼り合わせることで、連続する2層の積層構造を形成することが好ましい。このとき、前記組成物は、剥離フィルムの剥離処理面に塗工することが好ましい。剥離フィルムは、積層構造の形成後、必要に応じて取り除けばよい。

[0178] [保護膜形成用シートを用いた保護膜付き半導体ウエハの製造方法]

本発明の保護膜付き半導体ウエハの製造方法は、上記した本発明の保護膜形成用シートを用いて実施される。

具体的には、下記工程（S1）～（S3）を含む。

- ・工程（S1）：複数のバンプが設けられたバンプ形成面を有する半導体ウエハを準備する工程
- ・工程（S2）：前記半導体ウエハの前記バンプ形成面に、上記した本発明の保護膜形成用シートを、硬化性樹脂フィルム（x）を貼付面にして押圧しながら貼着する工程
- ・工程（S3）：硬化性樹脂フィルム（x）を硬化させて保護膜（X）を形成する工程

以下、本発明の保護膜付き半導体ウエハの製造方法について、適用対象となる半導体ウエハについて詳述しつつ、説明する。

[0179] <工程（S1）>

工程（S1）では、複数のバンプが設けられたバンプ形成面を有する半導体ウエハを準備する。

本発明の保護膜付き半導体ウエハの製造方法において用いられる、複数のバンプが設けられたバンプ形成面を有する半導体ウエハの一例を図5に示す。バンプを備える半導体ウエハ40は、半導体ウエハ41のバンプ形成面（回路面）41aに、複数のバンプBMを備える。

以降の説明では、「バンプを備える半導体ウエハ」を、「バンプ付きウエハ」ともいう。「半導体ウエハ」を、単に「ウエハ」ともいう。

[0180] ウエハ41は、例えば、配線、キャパシタ、ダイオード、及びトランジスタ等の回路が表面に形成されている。当該ウエハの材質は特に限定されず、例えば、シリコンウエハ、シリコンカーバイドウエハ、化合物半導体ウエハ、サファイアウエハ、及びガラスウエハ等が挙げられる。

[0181] ウエハ41のサイズは、特に限定されないが、バッチ処理効率を高める観点から、通常8インチ（直径200mm）以上であり、好ましくは12イン

チ（直径300mm）以上である。なお、ウエハの形状は、円形には限定されず、例えば正方形や長方形等の角型であってもよい。角型のウエハの場合、ウエハ41のサイズは、バッチ処理効率を高める観点から、最も長い辺の長さが、上記サイズ（直径）以上であることが好ましい。

[0182] ウエハ41の厚さは、特に限定されないが、硬化性樹脂フィルム（x）を硬化させることに伴うウエハ41の反りを抑制しやすくする観点から、好ましくは100 $\mu$ m～1,000 $\mu$ m、より好ましくは200 $\mu$ m～900 $\mu$ m、更に好ましくは300 $\mu$ m～800 $\mu$ mである。

[0183] バンプBMの形状は、特に限定されず、チップ搭載用の基板上の電極等に接触させて固定させることが可能であれば、いかなる形状であってもよい。例えば、図5では、バンプBMをボール形状としているが、バンプBMは回転楕円体であってもよい。当該回転楕円体は、例えば、ウエハ41のバンプ形成面41aに対して垂直方向に引き延ばされた回転楕円体であってもよいし、ウエハ41のバンプ形成面41aに対して水平方向に引き延ばされた回転楕円体であってもよい。

また、バンプBMは、図6に示すように、ピラー（柱）形状であってもよい。

なお、バンプBMの材質としては、例えば、ハンダが挙げられる。

[0184] ここで、本発明では、以下に説明する要件にて規定される、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハが適用対象となる。

つまり、本発明では、保護膜形成用シートを用いて、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハのバンプ形成面に保護膜（X）を形成することで、狭ピッチ化されたバンプの潰れや変形を抑制し、バンプ同士の短絡を防ぐようにしている。換言すれば、本発明を適用する対象となる半導体ウエハは、保護膜（X）が形成されていない場合に、バンプの潰れや変形によって短絡する恐れのある、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハである。

以下に説明する半導体ウエハは、保護膜（X）が形成されていない場合に、バンプの潰れや変形によって短絡する恐れのある、狭ピッチ化されたバン

プを有する半導体ウエハである。

[0185] <<半導体ウエハ>>

本発明の保護膜形成用シートは、下記要件 ( $\alpha 1$ ) ~ ( $\alpha 2$ ) を満たす半導体ウエハのバンプ形成面に、保護膜 (X) を形成するために用いられる。

また、本発明の保護膜付き半導体ウエハの製造方法は、下記要件 ( $\alpha 1$ ) ~ ( $\alpha 2$ ) を満たす半導体ウエハを用いて実施される。

・要件 ( $\alpha 1$ ) : 前記バンプの幅 ( $BM_w$ ) (単位:  $\mu m$ ) が、 $20 \mu m \sim 350 \mu m$  である。

・要件 ( $\alpha 2$ ) : 前記バンプのピッチ ( $BM_p$ ) (単位:  $\mu m$ ) と前記バンプの幅 ( $BM_w$ ) (単位:  $\mu m$ ) とが、下記式 (1) を満たす。

$$[(BM_p) / (BM_w)] \leq 1.0 \cdots (1)$$

[0186] 上記要件 ( $\alpha 1$ ) ~ ( $\alpha 2$ ) は、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハであることを示す指標である。すなわち、バンプの潰れや変形による短絡が起こりやすいことを示す指標である。

バンプのピッチ ( $BM_p$ ) (単位:  $\mu m$ ) とバンプの幅 ( $BM_w$ ) (単位:  $\mu m$ ) の定義を示すために、ウエハ 41 のバンプ形成面に形成されている 3 つのバンプ  $BM\_a$ 、 $BM\_b$ 、及び  $BM\_c$  を拡大した上面図を図 7 に示す。

バンプのピッチ ( $BM_p$ ) は、2 点のバンプ間の最短距離である。図 7 では、バンプ  $BM\_a$  とバンプ  $BM\_b$  の最短距離は、 $P_1$  である。また、バンプ  $BM\_b$  とバンプ  $BM\_c$  の最短距離は、 $P_2$  である。

バンプの幅 ( $BM_w$ ) は、バンプ  $BM\_a$  とバンプ  $BM\_b$  とを結ぶ直線  $P_1$  の、バンプ  $BM\_b$  との接点  $b_1$  と、バンプ  $BM\_b$  とバンプ  $BM\_c$  とを結ぶ直線  $P_2$  の、バンプ  $BM\_b$  との接点  $b_2$  とを結ぶ直線  $b_1 - b_2$  の長さである。

なお、バンプのピッチ ( $BM_p$ ) (単位:  $\mu m$ ) とバンプの幅 ( $BM_w$ ) (単位:  $\mu m$ ) は、上記の定義に基づき、例えば、光学顕微鏡観察により測定することができる。

[0187] なお、ウエハ上に存在する複数のバンプのうち、少なくともいずれか 1 つのバンプ間において、上記要件 ( $\alpha 1$ ) ~ ( $\alpha 2$ ) を満たすと、当該バンプ

間が狭ピッチであるために、当該バンプ間にて短絡が生じる恐れがある。

したがって、本発明を適用する対象となるウエハは、ウエハ上に存在する複数のバンプのうち、少なくともいずれか1つのバンプ間において、上記要件 ( $\alpha 1$ ) ~ ( $\alpha 2$ ) を満たすウエハである。

[0188] ここで、要件 ( $\alpha 1$ ) で規定される、バンプの幅 ( $BM_w$ ) (単位:  $\mu m$ ) は、 $20 \mu m \sim 350 \mu m$  である。つまり、本発明によれば、バンプの幅 ( $BM_w$ ) の小さな  $20 \mu m$  以上  $150 \mu m$  未満 (特に、 $20 \mu m \sim 100 \mu m$ ) のバンプを複数備えるウエハを対象とすることもできる。換言すれば、狭ピッチであり且つ微小バンプを複数備えるウエハを対象とすることもできる。また、バンプの幅 ( $BM_w$ ) の大きな  $150 \mu m \sim 350 \mu m$  のバンプを複数備えるウエハを対象とすることもできる。換言すれば、狭ピッチであり且つ幅の大きなバンプを複数備えるウエハを対象にすることもできる。狭ピッチであり且つ幅の大きなバンプを複数備えるウエハは、特にバンプ間の短絡が起こりやすいが、本発明によれば、このようなウエハにおけるバンプ間の短絡を抑制し得る。

[0189] ここで、要件 ( $\alpha 2$ ) で規定される  $[(BM_p) / (BM_w)]$  の値は、バンプ同士の短絡のしやすさを示す指標の1つであり、この値は、0.9以下であってもよく、0.8以下であってもよい。

[0190] ここで、ウエハが、さらに下記要件 ( $\alpha 3 a$ ) 又は下記要件 ( $\alpha 3 b$ ) を満たしていてもよい。

・要件 ( $\alpha 3 a$ ) : 前記バンプの高さ ( $BM_h$ ) と前記バンプの幅 ( $BM_w$ ) とが、下記式 (I I I a) を満たす

$$0.2 \leq [(BM_h) / (BM_w)] \leq 1.0 \cdots (I I I a)$$

・要件 ( $\alpha 3 b$ ) : 前記バンプの高さ ( $BM_h$ ) と前記バンプの幅 ( $BM_w$ ) とが、下記式 (I I I b) を満たす

$$0.5 \leq [(BM_h) / (BM_w)] \leq 5.0 \cdots (I I I b)$$

[0191] 上記要件 ( $\alpha 3 a$ ) は、バンプが、ボールバンプであることを示す指標であり、 $[(BM_h) / (BM_w)]$  の値が1.0に近づく程、真球状に近づき、0.2に近づく程、ウエハ41のバンプ形成面41aに対して水平方向に引き延ばされた回転楕円体であることを示している。

このようなボールバンプを有する半導体ウエハは、これを個片化して半導体チップとし、当該半導体チップと配線基板とを、ボールバンプを介して電氣的に接続する工程において、ボールバンプが潰れて横方向に広がり、ボールバンプ同士が接触して短絡を引き起こす問題が生じる。また、さらなる高密度実装の要求に対応するため、半導体パッケージを高さ方向にスタックした3次元高密度実装も検討されており、この場合には、半導体パッケージの自重によりボールバンプが徐々に潰れることで、短絡に至る場合もある。本発明によれば、ボールバンプ同士の接触による短絡を抑制し得る。

[0192] 上記要件 ( $\alpha 3 b$ ) は、バンプが、ピラーバンプであることを示す指標であり、 $[(BM_h) / (BM_w)]$  の値が5.0に近づく程、アスペクト比が高いピラーバンプであり、0.5に近づく程、アスペクト比が低いピラーバンプであることを示している。

このようなピラーバンプを有する半導体ウエハは、これを個片化して半導体チップとし、当該半導体チップと配線基板とを、ボールバンプを介して電氣的に接続する工程において、ピラーバンプが変形して折れ曲がり、ピラーバンプ同士が接触して短絡を引き起こす問題が生じる。加えて、ピラーバンプが変形して折れ曲がることで接続不良が生じる問題もある。また、さらなる高密度実装の要求に対応するため、半導体パッケージを高さ方向にスタックした3次元高密度実装も検討されており、この場合には、半導体パッケージの自重によりピラーバンプが徐々に変形することで、短絡に至る場合もある。本発明によれば、ピラーバンプ同士の接触による短絡を抑制し得る。また、ピラーバンプの変形により引き起こされることのある接続不良も抑制し得る。

[0193] なお、バンプの高さ ( $BM_h$ ) とは、1つのバンプに着目したときに、バン

プ形成面のバンプとの接点と、バンプ形成面から最も遠い位置にあるバンプの部位との間を結ぶ直線の距離を意味する。

バンプの高さ ( $BM_h$ ) は、具体的には、下記要件 ( $\alpha 4$ ) で規定される値であってもよい。

・要件 ( $\alpha 4$ ) : 前記バンプの高さ ( $BM_h$ ) が、 $15\mu m \sim 300\mu m$ である

つまり、本発明の一態様では、バンプの高さ ( $BM_h$ ) が低い  $20\mu m$  以上  $150\mu m$  未満 (特に、 $20\mu m \sim 100\mu m$ ) のバンプを複数備えるウエハを対象とすることもできる。また、バンプの高さ ( $BM_h$ ) が高い  $150\mu m \sim 350\mu m$  のバンプを複数備えるウエハを対象とすることもできる。

バンプの高さ ( $BM_h$ ) は、例えば、バンプ付き半導体ウエハを、バンプ形成面と垂直な方向で且つバンプの中心を通過するように切断した断面を、光学顕微鏡観察することにより測定することができる。

[0194] <工程 (S2)>

工程 (S2) の概略を図8に示す。

工程 (S2) では、半導体ウエハ41のバンプ形成面41aに、上記した本発明の保護膜形成用シート1を、硬化性樹脂フィルム(x)を貼付面にして押圧しながら貼着する。

これにより、半導体ウエハ41のバンプ形成面41aを硬化性樹脂フィルム(x)で被覆すると共に、複数のバンプBMの間にも、硬化性樹脂フィルム(x)が充填される。

[0195] なお、保護膜形成用シート1を、半導体ウエハ41のバンプ形成面41aに貼着する際の押圧力は、複数のバンプBMの間に硬化性樹脂フィルム(x)を良好に充填する観点から、好ましくは  $1kPa \sim 200kPa$ 、より好ましくは  $5kPa \sim 150kPa$ 、更に好ましくは  $10kPa \sim 100kPa$  である。

なお、保護膜形成用シート1を、半導体ウエハ41のバンプ形成面41aに貼着する際の押圧力は、貼着初期から終期にかけて適宜変動させてもよい

。例えば、複数のバンプBMの間に硬化性樹脂フィルム（x）をより良好に充填する観点から、押圧力を、貼付初期には低くし、徐々に押圧力を高めることが好ましい。

[0196] また、保護膜形成用シート1を、半導体ウエハ41のバンプ形成面41aに貼着する際、硬化性樹脂フィルム（x）が熱硬化性樹脂フィルム（x1）である場合には、複数のバンプBMの間に硬化性樹脂フィルム（x）をさらに良好に充填する観点から、加熱を行うことが好ましい。硬化性樹脂フィルム（x）が熱硬化性樹脂フィルム（x1）である場合、熱硬化性樹脂フィルム（x1）は、加熱することで流動性が一時的に高まり、加熱を続けることで硬化する。そこで、熱硬化性樹脂フィルム（x1）の流動性が向上する範囲内で加熱を行うことにより、熱硬化性樹脂フィルム（x1）が複数のバンプBMの間に行き渡りやすくなり、複数のバンプBMの間への熱硬化性樹脂フィルム（x1）の充填性がより向上する。

具体的な加熱温度（貼着温度）としては、好ましくは50℃～150℃、より好ましくは60℃～130℃、更に好ましくは70℃～110℃である。

なお、熱硬化性樹脂フィルム（x1）に対して行う当該加熱処理は、熱硬化性樹脂フィルム（x1）の硬化処理には含まれない。

[0197] さらに、保護膜形成用シート1を、半導体ウエハ41のバンプ形成面41aに貼着する際、減圧環境下で行うようにしてもよい。これにより、複数のバンプBMの間が負圧となり、硬化性樹脂フィルム（x）が複数のバンプBMの間に行き渡りやすくなる。その結果、複数のバンプBMの間への硬化性樹脂フィルム（x）の充填性がより向上しやすくなる。減圧環境の具体的な圧力としては、好ましくは0.001kPa～50kPa、より好ましくは0.01kPa～5kPa、更に好ましくは0.05kPa～1kPaである。

[0198] <工程（S3）>

工程（S2）を実施した後、工程（S3）を実施する。具体的には、図9

に示すように、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化させて、保護膜付き半導体ウエハを得る。

硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化することに形成される保護膜（ $X$ ）は、常温（ $23^{\circ}\text{C}$ ）において、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）よりも強固になる。そのため、保護膜（ $X$ ）を形成することによって、バンプネックが良好に保護される。

また、本発明では、上記要件（ $\beta 1$ ）～（ $\beta 3$ ）を満たす保護膜形成用シートを用いているため、既述のように、バンプの潰れや変形によって短絡する恐れのある、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハに対し、バンプの潰れや変形を抑制することができ、バンプ同士の接触による短絡を回避することができる。

[0199] 硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）の硬化は、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）に含まれている硬化性成分の種類に応じて、熱硬化及びエネルギー線の照射による硬化のいずれかにより行うことができる。

熱硬化を行う場合の条件としては、硬化温度が好ましくは $90^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ であり、硬化時間が好ましくは1時間～3時間である。

エネルギー線照射による硬化を行う場合の条件としては、使用するエネルギー線の種類により適宜設定される、例えば、紫外線を用いる場合、照度は好ましくは $170\text{ mW}/\text{cm}^2$ ～ $250\text{ mW}/\text{cm}^2$ であり、光量は好ましくは $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ～ $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ である。

[0200] ここで、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）を硬化させて保護膜（ $X$ ）を形成する過程において、工程（ $S2$ ）において硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）で複数のバンプBMの間を充填する際に入り込むことのある気泡等を除去する観点から、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）は、熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）であることが好ましい。すなわち、硬化性樹脂フィルム（ $x$ ）が熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）である場合、熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）は、加熱することで流動性が一時的に高まり、加熱を続けることで硬化する。この現象を利用することで、熱硬化性樹脂フィルム（ $x1$ ）の流動性が高まった際に、熱硬化性

樹脂フィルム（×１）で複数のバンプＢＭの間を充填する際に入り込むことのある気泡等が除去され、熱硬化性樹脂フィルム（×１）の複数のバンプＢＭの間への充填性をより良好なものとした状態とした上で、熱硬化性樹脂フィルム（×１）を硬化することができる。

また、硬化時間の短縮の観点から、硬化性樹脂フィルム（×）は、エネルギー線硬化性樹脂フィルム（×１）であることが好ましい。

[0201] なお、支持シート（Ｙ）は、硬化性樹脂フィルム（×）を硬化する前に剥離し、硬化性樹脂フィルム（×）を硬化して保護膜（Ｘ）を形成することで、保護膜付き半導体ウエハが得られる。但し、このような実施の態様には限定されず、硬化性樹脂フィルム（×）を硬化して保護膜（Ｘ）を形成した後、支持シート（Ｙ）を剥離することで、保護膜付き半導体ウエハを得るようにしてもよい。

また、支持シート（Ｙ）を剥離することなく、半導体ウエハ４１のバンプ形成面４１ａとは反対面（すなわち、半導体ウエハ４１の裏面）を研削（バックグラインド処理）し、半導体ウエハ４１を薄化処理してもよい。バックグラインド処理は、硬化性樹脂フィルム（×）の硬化前に行うようにしてもよいし、硬化性樹脂フィルム（×）の硬化後に行うようにしてもよい。

また、バックグラインド処理を行う場合には、バックグラインド処理を良好に実施する観点から、支持シート（Ｙ）は、バックグラインドテープであることが好ましい。

[0202] また、硬化性樹脂フィルム（×）の硬化後に、バンプの頂部を覆う保護膜（Ｘ）、又はバンプの頂部の一部に付着した保護膜（Ｘ）を除去して、バンプ頂部を露出させる処理を行うようにしてもよい。

バンプの頂部を露出させる露出処理としては、例えばウェットエッチング処理やドライエッチング処理等のエッチング処理が挙げられる。

ここで、ドライエッチング処理としては、例えばプラズマエッチング処理等が挙げられる。

なお、露出処理は、保護膜の表面にバンプの頂部が露出していない場合、

バンプの頂部が露出するまで保護膜を後退させる目的で実施してもよい。

[0203] [保護膜付き半導体チップの製造方法]

本発明の保護膜付き半導体チップの製造方法は、下記工程（Ｔ１）～（Ｔ２）を含む。

・工程（Ｔ１）：本発明の保護膜付き半導体ウエハの製造方法を実施して、保護膜付き半導体ウエハを得る工程

・工程（Ｔ２）：前記保護膜付き半導体ウエハを個片化する工程

[0204] <工程（Ｔ１）>

工程（Ｔ１）では、上述した本発明の保護膜付き半導体ウエハの製造方法を実施して、保護膜付き半導体ウエハを得る。

[0205] <工程（Ｔ２）>

工程（Ｔ２）では、工程（Ｔ１）で得られた保護膜付き半導体ウエハを個片化する。

個片化の方法は、特に限定されず、公知の個片化方法を適宜採用することができる。具体的には、例えば、レーザーダイシング、ブレードダイシング、及びステルスダイシング（登録商標）等が挙げられる。

[0206] なお、工程（Ｔ１）を実施する前に、保護膜付き半導体ウエハの裏面（バンプ形成面とは反対側の面）に裏面保護膜を形成する工程を含むようにしてもよい。

[0207] [半導体パッケージの製造方法]

本発明の半導体パッケージの製造方法は、下記工程（Ｕ１）～（Ｕ２）を含む。

・工程（Ｕ１）：本発明の保護膜付き半導体チップの製造方法を実施して、保護膜付き半導体チップを得る工程

・工程（Ｕ２）：配線基板と前記保護膜付き半導体チップとを、前記バンプを介して電氣的に接続する工程

[0208] <工程（Ｕ１）>

工程（Ｕ１）では、上述した本発明の保護膜付き半導体チップの製造方法

を実施して、保護膜付き半導体チップを得る。

[0209] <工程 (U 2) >

工程 (U 2) では、図 10 に示すように、配線 Z 1 を有する配線基板 (Z) と、保護膜付き半導体チップ CP とを、バンプ BM を介して電氣的に接続する。

より詳細には、保護膜付き半導体チップ CP のバンプ形成面と、配線基板 (Z) の配線 Z 1 の形成面とを、バンプ BM を介して対向させた状態で加熱を行う (以下、「加熱接続工程」ともいう)。これにより、バンプ BM の頂部と配線 Z 1 とを電氣的に良好に接続することができる。

しかも、本発明では、バンプの潰れや変形によって短絡する恐れのある、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハから得られた半導体チップを用いているにもかかわらず、本発明の保護膜形成用シートが、上記要件 ( $\beta 1$ ) ~ ( $\beta 3$ ) を満たすことで、この中でも特に上記要件 ( $\beta 2$ ) を満たすことで、加熱接続工程において、バンプの潰れや変形による、バンプ同士の接触を抑えることができ、バンプ同士の接触に起因する短絡を回避することができる。

加熱接続工程の条件は、例えば、温度 250℃~270℃で、30 秒間~5 分間である。

[0210] <工程 (U 3) >

本発明の一態様の半導体パッケージの製造方法は、さらに、下記工程 (U 3) を含む。

・工程 (U 3) : 前記配線基板と前記保護膜付き半導体チップとの間に、アンダーフィル材を充填する工程

本発明では、既述のように、バンプの潰れや変形による、バンプ同士の接触を抑えることができる。換言すれば、バンプの潰れや変形による、バンプ同士の近接を抑えることができる。従来、バンプが近接してしまうと、アンダーフィル材を充填しようとしてもバンプ間の隙間が狭いため、当該隙間をアンダーフィル材で充填することが困難であった。しかし、本発明では、バ

ンプの近接も抑えられるため、保護膜（X）と配線基板（Z）との間を、バンプ間の隙間も含めて、アンダーフィル材で良好に充填することが可能である。

### 実施例

[0211] 本発明について、以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0212] [各種物性値の測定方法]

以下の実施例及び比較例における物性値は、以下の方法により測定した値である。

[0213] <重量平均分子量>

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-8020」）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-L」「TSK gel G2500HXL」「TSK gel G2000HXL」「TSK gel G1000HXL」（いずれも東ソー株式会社製）を順次連結したもの

・カラム温度：40℃

・展開溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：1.0 mL/min

[0214] <各層の厚さの測定>

保護膜（硬化後）の厚さ（ $X_T$ ）以外の厚さは、株式会社テクロック製の定圧厚さ測定器（型番：「PG-02J」、標準規格：JIS K6783、Z1702、Z1709に準拠）を用いて測定した。

[0215] <ガラス転移温度>

後述する重合体成分（A）のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、パーキンエルマー株式会社製示差走査熱量計（PYRIS Diamond DSC）を用

い、昇降温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $-70^{\circ}\text{C}$  から  $150^{\circ}\text{C}$  の温度プロファイルでの測定を実施し、変曲点を確認して求めた。

[0216] <エポキシ当量>

J I S K 7 2 3 6 : 2 0 0 9 に準拠して測定した。

[0217] <平均粒径>

測定対象となる粒子を水中で超音波により分散させ、動的光散乱法式粒度分布測定装置（株式会社堀場製作所製、LB-550）により、粒子の粒度分布を体積基準で測定し、そのメディアン径（ $D_{50}$ ）を平均粒径とした。

[0218] [実施例 1-4、比較例 1-2]

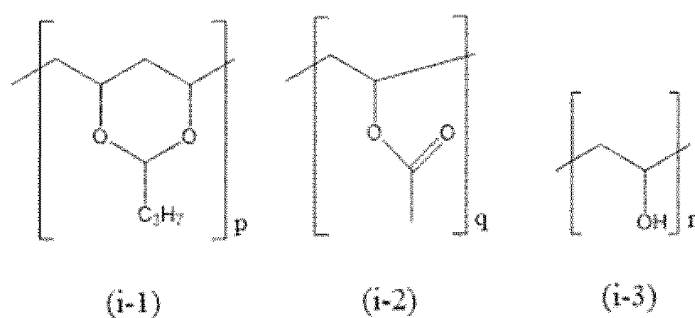
実施例で使用した熱硬化性樹脂フィルム（x 1）の製造に用いる熱硬化性樹脂組成物（x 1-1）は、以下の方法により調製した。

[0219] <熱硬化性樹脂組成物（x 1-1）の原料>

（重合体成分（A））

下記式（i-1）、下記式（i-2）、及び下記式（i-3）で表される構成単位を有するポリビニルブチラール（積水化学工業株式会社製、エスレック（登録商標）B B L-10、重量平均分子量 25,000、ガラス転移温度  $59^{\circ}\text{C}$ 、下記式中、p は 68~74 モル%、q は 1~3 モル%、r は約 28 モル%である。）を用いた。

[化2]



[0220] （エポキシ樹脂（B 1））

以下の 2 種のエポキシ樹脂を用いた。

- ・エポキシ樹脂（B 1 - 1）：液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（D I C 株式会社製、E P I C L O N（登録商標） E X A - 4 8 5 0 - 1 0 0 0、エポキシ当量 4 0 4 ~ 4 1 2 g / e q）
- ・エポキシ樹脂（B 1 - 2）：ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（D I C 株式会社製、E P I C L O N（登録商標） H P - 7 2 0 0、エポキシ当量 2 5 4 ~ 2 6 4 g / e q）

[0221]（熱硬化剤（B 2））

ノボラック型フェノール樹脂（昭和電工株式会社製、ショウノール（登録商標） B R G - 5 5 6）を用いた。

[0222]（硬化促進剤（C））

2 - フェニル - 4, 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール（四国化成工業株式会社製、キュアゾール（登録商標） 2 P H Z）を用いた。

[0223]（充填材（D））

エポキシ基で修飾された球状シリカ（株式会社アドマテックス製、アドマナノ（登録商標） Y A O 5 0 C - M K K、平均粒径 0. 0 5  $\mu$  m）を用いた。

[0224] <熱硬化性樹脂組成物（x 1 - 1）の調製>

重合体成分（A）、エポキシ樹脂（B 1 - 1）、エポキシ樹脂（B 1 - 2）、熱硬化剤（B 2）、硬化促進剤（C）、及び充填材（D）を、熱硬化性樹脂組成物（x 1 - 1）の全量（1 0 0 質量%）基準で、以下に示す含有量となるように、メチルエチルケトンに溶解又は分散させて、2 3  $^{\circ}$ C で攪拌することにより、有効成分（固形分）濃度が 5 5 質量%である熱硬化性樹脂組成物（x 1 - 1）を調製した。

なお、実施例 1 及び 2 では、以下に示す配合 1 で調製した熱硬化性樹脂組成物（x 1 - 1）を使用して保護膜（X）を形成した。また、実施例 3 及び 4 では、以下に示す配合 2 で調製した熱硬化性樹脂組成物（x 1 - 1）を使用して保護膜（X）を形成した。

（配合 1）

- ・重合体成分 (A) : 41.4 質量%
- ・エポキシ樹脂 (B1-1) : 23.2 質量%
- ・エポキシ樹脂 (B1-2) : 15.2 質量%
- ・熱硬化剤 (B2) : 11.2 質量%
- ・硬化促進剤 (C) : 0.2 質量%
- ・充填材 (D) : 8.8 質量%

(配合2)

- ・重合体成分 (A) : 19.9 質量%
- ・エポキシ樹脂 (B1-1) : 33.1 質量%
- ・エポキシ樹脂 (B1-2) : 21.7 質量%
- ・熱硬化剤 (B2) : 16.1 質量%
- ・硬化促進剤 (C) : 0.2 質量%
- ・充填材 (D) : 9.0 質量%

[0225] <熱硬化性樹脂フィルム (x1) の製造>

シリコンによる剥離処理が施された剥離処理面を有するポリエチレンテレフタレート製の剥離材 (リンテック株式会社製、SP-PET381031、厚さ38 $\mu$ m) の前記剥離処理面に、配合1で調製した熱硬化性樹脂組成物 (x1-1) を塗布し、120℃で2分間加熱乾燥させて、厚さ30 $\mu$ mの熱硬化性樹脂フィルム (x1: 配合1) を得た。また、配合2で調製した熱硬化性樹脂組成物 (x1-1) に変更したこと以外は同様の方法で、厚さ50 $\mu$ mの熱硬化性樹脂フィルム (x1: 配合2) を得た。

[0226] <保護膜形成用シートの製造>

支持シート (Y) として、基材 (厚さ: 100 $\mu$ m) と、中間層 (厚さ: 400 $\mu$ m) と、粘着剤層 (厚さ: 10 $\mu$ m) とを、この順で積層してなる貼付テープ (リンテック株式会社製、E-8510HR) を用い、この貼付テープの粘着剤層と、剥離材上に形成した厚さ30 $\mu$ mの熱硬化性樹脂フィルム (x1: 配合1) とを貼り合せて、支持シート (Y)、熱硬化性樹脂フィルム (x1)、及び剥離材がこの順に積層された、保護膜形成用シート1

を製造した。

厚さ  $50\text{ }\mu\text{m}$  の熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ：配合2）についても、同様の手順により、保護膜形成用シート2を製造した。

[0227] [保護膜（X）の引張弾性率  $E'$  の測定]

熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）を硬化させた後、保護膜（X）の引張弾性率  $E'$  を、次の方法により測定した。

まず、厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  の熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ：配合1）を6枚重ね、厚さ  $0.18\text{ mm}$ 、幅  $4.5\text{ mm}$ 、長さ  $20.0\text{ mm}$  のサンプルを作製し、当該サンプルを、加圧オーブン（リンテック株式会社製 RAD-9100）にて、温度： $130^\circ\text{C}$ 、時間： $2\text{ h}$ 、炉内圧力： $0.5\text{ MPa}$  の加熱条件で熱処理して、保護膜（X）を得た。

次いで、保護膜（X）を、動的粘弾性測定装置（TA instruments 社製、製品名「DMA Q800」）を用いて、引張モードで、周波数  $11\text{ Hz}$ 、 $23^\circ\text{C}$ 、大気雰囲気下にて、保護膜（X）の引張弾性率  $E'$ （ $23^\circ\text{C}$ ）を測定した。また、測定時の温度を  $260^\circ\text{C}$  に設定したこと以外は同様の条件として、保護膜（X）の引張弾性率  $E'$ （ $260^\circ\text{C}$ ）を測定した。

熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ：配合2）については、厚さ  $50\text{ }\mu\text{m}$  の熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ：配合2）を4枚重ね、厚さ  $0.20\text{ mm}$  にしたこと以外は、同様の手順で保護膜（X）を得て、保護膜（X）の引張弾性率  $E'$ （ $23^\circ\text{C}$ ）、保護膜（X）の引張弾性率  $E'$ （ $260^\circ\text{C}$ ）を測定した。

[0228] [短絡評価]

上記で得られた保護膜形成用シートから剥離材を取り除き、これにより露出した熱硬化性樹脂層の表面（露出面）を、ボールバンプ付きウエハのバンプ形成面に圧着させることで、半導体ウエハのバンプ形成面に保護膜形成用シートを貼付した。このとき、保護膜形成用シートの貼付は、貼付装置（ローラー式ラミネータ、リンテック株式会社製「RAD-3510 F/12」）を用いて、テーブル温度  $90^\circ\text{C}$ 、貼付速度  $2\text{ mm/sec}$ 、貼付圧力  $0$

． 5 MP a の条件で、熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）を加熱しながら行った。保護膜形成用シート 1 及び 2 を貼付したボールバンプ付きウエハの詳細（要件（ $\alpha 1$ ）、（ $\alpha 2$ ）、（ $\alpha 3 a$ ）、及び（ $\alpha 4$ ））を表 1 に示す。

次いで、リンテック株式会社製、RAD-2700 を用い、紫外線照射を行って保護膜形成用シートの支持シート（Y）を剥離した。

熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）が貼付されたバンプ付きウエハを加圧オープン（リンテック株式会社製 RAD-9100）にて、温度：130℃、時間：2 h、炉内圧力：0.5 MP a の加熱条件で熱処理して、熱硬化性樹脂フィルム（ $\times 1$ ）を熱硬化させ、保護膜（X）付きの半導体ウエハ（実施例 1 ～ 4）を得た。

保護膜（X）の厚さ（ $X_T$ ）は、保護膜（X）付きの半導体ウエハを、バンプ形成面と垂直な方向で且つバンプの中心を通過するように切断し、切断後の断面を、光学顕微鏡観察することにより測定した。

そして、保護膜（X）付きの半導体ウエハのバンプ形成面と、配線基板の配線形成面とを、バンプを介して対向させた状態で、260℃で 1 分間の加熱処理（加熱接続工程）を行い、バンプ間の接触の有無（短絡の有無）を評価した。

なお、比較試験として、実施例 1 及び 3 並びに実施例 2 及び 4 と同様のバンプ付きウエハであって保護膜（X）を形成していないウエハに対し、加熱接続工程を実施し、短絡の有無を評価した（比較例 1 及び 2）。

結果を表 1 に示す。

[0229]

[表1]

表1

|                 |                                                   | 要件              | 実施例1            | 実施例2            | 実施例3            | 実施例4            | 比較例1 | 比較例2 |
|-----------------|---------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|------|
| 使用した保護膜形成用シート   |                                                   | —               | 配合1             | 配合1             | 配合2             | 配合2             | —    | —    |
| ボールバンプ付き<br>ウエハ | バンプ幅(BM <sub>w</sub> ) (単位: $\mu\text{m}$ )       | ( $\alpha 1$ )  | 320             | 320             | 320             | 320             | 320  | 320  |
|                 | バンプピッチ(BM <sub>p</sub> ) (単位: $\mu\text{m}$ )     | —               | 130             | 220             | 130             | 220             | 130  | 220  |
|                 | $[(BM_p)/(BM_w)]$                                 | ( $\alpha 2$ )  | 0.41            | 0.70            | 0.41            | 0.70            | 0.41 | 0.70 |
|                 | バンプの高さ(BM <sub>h</sub> ) (単位: $\mu\text{m}$ )     | ( $\alpha 4$ )  | 250             | 250             | 250             | 250             | 250  | 250  |
|                 | $[(BM_h)/(BM_w)]$                                 | ( $\alpha 3a$ ) | 0.78            | 0.78            | 0.78            | 0.78            | 0.78 | 0.78 |
| 保護膜(X)          | 保護膜(硬化後)の引張弾性率E' (23°C) (単位: Pa)                  | ( $\beta 1$ )   | $2 \times 10^8$ | $2 \times 10^8$ | $3 \times 10^8$ | $3 \times 10^8$ | —    | —    |
|                 | 保護膜(硬化後)の引張弾性率E' (260°C) (単位: Pa)                 | ( $\beta 2$ )   | $5 \times 10^6$ | $5 \times 10^6$ | $1 \times 10^7$ | $1 \times 10^7$ | —    | —    |
|                 | 熱硬化性樹脂フィルム(x1)の厚さ                                 | —               | 30              | 30              | 50              | 50              | —    | —    |
|                 | 保護膜(硬化後)の厚さ(X <sub>T</sub> ) (単位: $\mu\text{m}$ ) | —               | 100             | 80              | 140             | 120             | —    | —    |
|                 | $[(X_T)/(BM_h)]$                                  | ( $\beta 3$ )   | 0.40            | 0.32            | 0.56            | 0.48            | —    | —    |
| 短絡評価結果          |                                                   |                 | 短絡なし            | 短絡なし            | 短絡なし            | 短絡なし            | 短絡あり | 短絡あり |

[0230] 表1から以下のことがわかる。

実施例1～4では、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハを使用しているにもかかわらず、バンプの短絡を抑制できていることがわかる。

一方、比較例1及び2のように、保護膜(X)を設けない場合には、狭ピッチ化されたバンプを有する半導体ウエハのバンプの短絡を抑制できないことがわかる。

### 符号の説明

[0231] 1、1 a、1 b、1 c 保護膜形成用シート

- x 硬化性樹脂フィルム
- x 1 熱硬化性樹脂フィルム
- x 2 エネルギー線硬化性樹脂フィルム
- X 保護膜
- Y 支持シート
- 1 1 基材
- 2 1 粘着剤層
- 3 1 中間層
- 4 0 バンプ付き半導体ウエハ

- 4 1 半導体ウエハ
- 4 1 a バンプ形成面
- B M バンプ
- C P 保護膜付き半導体チップ
- Z 配線基板
- Z 1 配線