

明 細 書

発明の名称：

保護膜形成用シート、保護膜形成用シートの製造方法及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、保護膜形成用シート、保護膜形成用シートの製造方法及び半導体装置の製造方法に関する。

本願は、2016年2月22日に、日本に出願された特願2016-031343号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、いわゆるフェースダウン（face down）方式と呼ばれる実装法を用いた半導体装置の製造が行われている。フェースダウン方式においては、回路面上にバンプ等の電極を有する半導体チップが用いられ、前記電極が基板と接合される。このため、チップの回路面とは反対側の裏面は剥き出しとなることがある。

[0003] この剥き出しとなったチップの裏面には、有機材料からなる樹脂膜が保護膜として形成され、保護膜付き半導体チップとして半導体装置に取り込まれることがある。保護膜は、ダイシング工程やパッケージングの後に、チップにおいてクラックが発生するのを防止するために利用される。

[0004] このような保護膜の形成には、支持シート上に保護膜形成層を備えてなる保護膜形成用シートが用いられる。前記支持シートとしては、例えば、樹脂製の基材や、基材及び粘着剤層等の積層構造体が用いられ、前記基材の保護膜形成層又は粘着剤層等の積層面が表面処理されることもある。前記保護膜形成用シートは、保護膜形成層が保護膜形成能を有しているのに加え、支持シートがダイシングシートとして機能可能であり、保護膜形成層とダイシングシートとが一体化されたものとすることができる。

[0005] 支持シートに用いられる加工前の前記基材において、通常、その片面又は

両面は凹凸形状を有している。これは、このような凹凸形状を有していないと、基材を巻き取ってロールとして保存したときに、基材同士の接触面が貼り付いてブロッキングしてしまい、使用時に基材をロールから繰り出せなくなってしまうためである。基材同士の接触面のうち、少なくとも一方が凹凸形状を有していれば、接触面の面積が小さくなることでブロッキングが抑制され、基材の繰り出しを良好に行うことが可能となる。

[0006] このような凹凸面を有する基材を用いた従来の保護膜形成用シートは、典型的には、図10に示すような構成を有する。図10は、従来の保護膜形成用シートの一例を模式的に示す断面図である。なお、以降の説明で用いる図面においては、例えば、保護膜形成用シートの特徴を分かり易くするために、便宜上、要部となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率等が実際と同じであるとは限らない。

[0007] 図10に示す従来の保護膜形成用シート9は、支持シート90上に保護膜形成層13を備えてなるものであり、支持シート90は基材91及び粘着剤層12の積層構造体からなり、粘着剤層12上に保護膜形成層13を備えている。保護膜形成層13は硬化によって保護膜となる。保護膜形成用シート9は、さらに保護膜形成層13上に剥離フィルム15を備えており、剥離フィルム15は、保護膜形成用シート9の使用時に取り除かれる。保護膜形成用シート9において、支持シート90における保護膜形成層13を備えている面（表面）90aとは反対側の面（裏面）90b、すなわち、基材91における粘着剤層12を備えている面（表面）91aとは反対側の面（裏面）91bは、凹凸面となっている。保護膜形成用シート9は、このように、基材91の裏面91bが凹凸面となっていることにより、巻き取ってロールとしたときに、基材91の裏面91bと剥離フィルム15の露出面（表面）15aとの貼り付き、すなわちブロッキングが抑制される。

[0008] 一方で、保護膜形成用シートは、保護膜形成層により半導体ウエハにおける回路面とは反対側の裏面に貼付され、次いで、保護膜形成層が硬化されることで、半導体ウエハの裏面には保護膜が形成される。このような、支持シ

ート、保護膜及び半導体ウエハがこの順に積層された積層体は、さらにダイシングによって、支持シート、保護膜及び半導体チップがこの順に積層された積層体に個片化される。さらにダイシング後は、保護膜等を備えたままの半導体チップについて、割れや欠け等の破損の有無が検査される。このような検査は、通常、赤外線カメラを用いて、半導体チップの裏面側から支持シート及び保護膜を介して行われるため、支持シート及び保護膜には、赤外線透過性を有することが求められる。このとき、保護膜形成用シート9を用いた場合には、基材91の裏面91b側から半導体チップに赤外線を照射することになるが、基材91の裏面91bが凹凸面であるため、ここで赤外線が散乱してしまい、半導体チップを検査できないという問題点がある。

[0009] このような赤外線の散乱を防止できる保護膜形成用シートとしては、図11に示すような構成を有する保護膜形成用シート8が知られている（例えば、特許文献1参照）。図11は、従来の保護膜形成用シートの他の例を模式的に示す断面図である。

[0010] 図11に示す従来の保護膜形成用シート8は、保護膜形成用シート9と同様に、支持シート80上に保護膜形成層13を備えてなるものであり、支持シート80は基材81及び粘着剤層12の積層構造体からなり、粘着剤層12上に保護膜形成層13を備えている。ただし、支持シート80において、基材81における凹凸面の配置は、支持シート90における基材91とは反対となっている。すなわち、保護膜形成用シート8において、基材81における粘着剤層12を備えている面（表面）81aが凹凸面となっており、基材81の表面81aとは反対側の面（裏面）81bが平滑面となっている。支持シート80における基材81、保護膜形成層13及び剥離フィルム15は、それぞれ支持シート90における基材91、保護膜形成層13及び剥離フィルム15と同様のものである。

[0011] しかし、保護膜形成用シート8の場合には、基材81の裏面81b、すなわち、支持シート80における粘着剤層12を備えている面（表面）80aとは反対側の面（裏面）80bが平滑面となっており、保護膜形成用シート

8を巻き取ってロールとしたときに、基材81の裏面81bと剥離フィルム15の露出面（表面）15aとの貼り付き、すなわちブロッキングが抑制できない。そのため、使用時に保護膜形成用シート8をロールから繰り出せなかったり、繰り出せても、剥離フィルム15が保護膜形成層13から剥離してしまうという問題点がある。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第5432853号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] このように従来は、ロールからの繰り出しと、半導体チップの赤外線検査とを、支障なく行うことができる保護膜形成用シートが無いのが実情である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、半導体チップの裏面に保護膜を形成するために用いる保護膜形成用シートであって、ロールからの繰り出しと、半導体チップの赤外線検査とを、いずれも良好に行うことができる保護膜形成用シートを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決するため、本発明は、支持シート上に保護膜形成層を備え、前記保護膜形成層上に剥離フィルムを備えてなり、前記支持シートの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、前記支持シートの前記表面と、前記剥離フィルムの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における、JIS K7125に準拠して測定された静止摩擦力が 2.9N 以下である、保護膜形成用シートを提供する。

本発明の保護膜形成用シートは、前記支持シートが基材を備え、前記基材の表面に、サンドブラスト処理による凹凸化処理が施されているものが好ま

しい。

本発明の保護膜形成用シートにおいては、前記支持シートが、基材上に粘着剤層が積層されてなるものであることが好ましい。

本発明の保護膜形成用シートにおいては、前記粘着剤層の厚さが1～100 μm であることが好ましい。

[0015] また、本発明は、前記保護膜形成用シートの製造方法であって、前記支持シートの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが0.5 μm 以下となるように、前記支持シートと前記保護膜形成層との積層構造を形成する工程と、

前記支持シートの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、前記剥離フィルムの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における、JIS K 7125に準拠して測定された静止摩擦力が29N以下となるように、前記保護膜形成層と前記剥離フィルムとの積層構造を形成する工程と、を有する、保護膜形成用シートの製造方法を提供する。

また、本発明は、前記保護膜形成用シートを用いた半導体装置の製造方法であって、前記保護膜形成用シートから前記剥離フィルムを取り除いた後、前記保護膜形成層を、半導体ウエハの回路が設けられている面とは反対側の裏面に貼付する工程と、前記半導体ウエハに貼付後の前記保護膜形成層を硬化させて、保護膜を形成する工程と、前記半導体ウエハをダイシングして半導体チップを形成する工程と、前記保護膜形成用シートの前記支持シート側から前記半導体チップに赤外線を照射して、前記半導体チップを検査する工程と、前記支持シートから、前記半導体チップをその裏面に貼付されている保護膜とともに剥離させることにより、保護膜付き半導体チップを得る工程と、前記保護膜付き半導体チップの半導体チップを基板の回路面にフリップチップ接続する工程と、を有する、半導体装置の製造方法を提供する。

[0016] すなわち、本発明は以下の態様を含む。

[1] 支持シート上に保護膜形成層を備え、前記保護膜形成層上に剥離フィルムを備えてなり、

前記支持シートにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、

前記支持シートの前記表面と、前記剥離フィルムにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における、JIS K 7125に準拠して測定された静止摩擦力が 2.9N 以下である、保護膜形成用シート。

[2] 前記支持シートが基材を備え、前記基材の表面に、サンドブラスト処理による凹凸化処理が施されている、[1]に記載の保護膜形成用シート。

[3]

前記支持シートが、基材上に粘着剤層が積層されてなるものである、[1]に記載の保護膜形成用シート。

[4] 前記支持シートが、前記基材上に粘着剤層が積層されてなるシートである、[2]に記載の保護膜形成用シート。

[5] 前記粘着剤層の厚さが $1\sim 100\mu\text{m}$ である、[3]又は[4]に記載の保護膜形成用シート。

[6] 保護膜形成用シートの製造方法であって、

前記保護膜形成用シートは、[1]～[5]のいずれか一つに記載の保護膜形成用シートであり、

前記支持シートにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下となるように、前記支持シートと前記保護膜形成層との積層構造を形成する工程と、

前記支持シートにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、前記剥離フィルムの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における、JIS K 7125に準拠して測定された静止摩擦力が 2.9N 以下となるように、前記保護膜形成層と前記剥離フィルムとの積層構造を形成する工程と、を含む、保護膜形成用シートの製造方法。

[6] [1]～[5]のいずれか一つに記載の保護膜形成用シートから前記剥離フィルムを取り除いた後、前記保護膜形成層を、半導体ウエハの回路

が設けられている面とは反対側の裏面に貼付する工程と、

前記半導体ウエハに貼付後の前記保護膜形成層を硬化させて、保護膜を形成する工程と、

前記保護膜が形成された半導体ウエハをダイシングして半導体チップを形成する工程と、

前記保護膜形成用シートの前記支持シート側から前記半導体チップに赤外線を照射して、前記半導体チップを検査する工程と、

前記支持シートから、前記半導体チップをその裏面に貼付されている保護膜とともに剥離させることにより、保護膜付き半導体チップを得る工程と、

前記保護膜付き半導体チップの半導体チップを基板の回路面にフリップチップ接続する工程と、を含む、半導体装置の製造方法。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、半導体チップの裏面に保護膜を形成するための保護膜形成用シートであって、ロールからの繰り出しと、半導体チップの赤外線検査とを、いずれも良好に行うことができる保護膜形成用シートが提供される。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明に係る保護膜形成用シートの一実施形態を模式的に示す断面図である。
- [図2]本発明に係る保護膜形成用シートの他の実施形態を模式的に示す断面図である。
- [図3]本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。
- [図4]本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。
- [図5]本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。
- [図6]本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図7]本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図8]本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図9]図2に示す保護膜形成用シートの製造方法の一例を説明するための断面図である。

[図10]従来の保護膜形成用シートの一例を模式的に示す断面図である。

[図11]従来の保護膜形成用シートの他の例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] ◎保護膜形成用シート

本発明に係る保護膜形成用シートは、支持シート上に保護膜形成層を備え、前記保護膜形成層上に剥離フィルムを備えてなり、前記支持シートの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、前記支持シートの前記表面と、前記剥離フィルムの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における、JIS K 7125に準拠して測定された静止摩擦力が 2.9N 以下である。

本発明に係る保護膜形成用シートは、前記剥離フィルムを取り除いた後、前記保護膜形成層により、半導体ウエハにおける回路が設けられている面とは反対側の表面（裏面）に貼付される。この後、いずれかの段階で前記保護膜形成層は硬化によって保護膜を形成する。そして、支持シート、保護膜又は保護膜形成層、及び半導体ウエハがこの順に積層されてなる積層体は、さらにダイシングによって、支持シート、保護膜又は保護膜形成層、及び半導体チップがこの順に積層されてなる積層体に個片化される。半導体チップは最終的に、その裏面に保護膜を備えた状態で、支持シートからピックアップされる。このように、本発明に係る保護膜形成用シートは、半導体チップの裏面に保護膜を形成するために使用される。

[0020] 一方、支持シート、保護膜又は保護膜形成層、及び半導体チップがこの順に積層されてなる積層体は、この状態のまま、半導体チップにおける割れや

欠け等の破損の有無が検査される。このような検査は、通常、支持シートの保護膜又は保護膜形成層を備えている側とは反対側（裏面側）から（換言すると、保護膜形成用シートの支持シート側から）赤外線を照射し、赤外線カメラを用いて、半導体チップの裏面側から支持シート及び保護膜又は保護膜形成層を介して行われる。このとき、本発明に係る保護膜形成用シートを用いた場合、前記支持シートにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（裏面）の表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、前記表面（裏面）が平滑面であるか、又は凹凸度が低い面となっている。したがって、支持シートの前記表面（裏面）における赤外線の散乱が抑制されるため、上述の赤外線検査を良好に行うことができる。

なお、本発明において、「表面粗さ」とは、特に断りのない限り、JIS B 0601：2001で規定される、いわゆる算術平均粗さ（Ra）を意味する。

[0021] また、本発明に係る保護膜形成用シートは、前記支持シートの前記表面（裏面）と、前記剥離フィルムにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における静止摩擦力が 29N 以下であることにより、巻き取ってロールとしたときにブロッキングが抑制される。したがって、本発明に係る保護膜形成用シートは、ロールから繰り出すときに、剥離フィルムが剥がれる等の異常が認められず、良好に繰り出すことができる。前記静止摩擦力は、前記支持シートの前記表面と、前記剥離フィルムの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間で決定される静止摩擦係数に依存する。

なお、本発明において、「静止摩擦力」とは、特に断りのない限り、JIS K 7125に準拠して測定されたものを意味する。

[0022] 本明細書においては、前記保護膜形成用シートにおいて、保護膜形成層を加熱又はエネルギー線の照射によって硬化させて保護膜としたものも、前記支持シート及び保護膜の積層構造が維持されている限り、保護膜形成用シートと称する。また、前記保護膜形成用シートにおいて、例えば、前記支持シ

ートが粘着剤層を備えている場合に、この粘着剤層を硬化させたものも、粘着剤層の硬化物、及び保護膜形成層又は保護膜等の積層構造が維持されている限り、保護膜形成用シートと称する。

[0023] 前記支持シートとしては、例えば、基材を備えたものが挙げられ、このような支持シートとしては、例えば、基材のみからなるシートと、基材上に粘着剤層、中間層、コーティング層等の他の層が積層されてなるシートと、が挙げられる。前記他の層は1層（単層）のみでもよいし、2層以上の複数層でもよく、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もよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

なお、本明細書においては、前記他の層の場合に限らず、「複数層が互いに同一でも異なってもよい」とは、「すべての層が同一であってもよいし、すべての層が異なってもよく、一部の層のみが同一であってもよい」ことを意味し、さらに「複数層が互いに異なる」とは、「各層の材質及び厚さの少なくとも一方が互いに異なる」ことを意味する。

[0024] このように、本発明においては、前記支持シートして種々の形態のシートを用いることができる。本発明に係る保護膜形成用シートにおいて、表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であるとされている、「支持シートにおける保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面」とは、支持シートのうち、上述の赤外線検査時に赤外線を直接照射される最外層の露出されている表面を意味する。

[0025] 一方、本発明に係る保護膜形成用シートにおいて、支持シートのこのような表面粗さ（ $0.5\mu\text{m}$ 以下）を有する表面との間における静止摩擦力が 29N 以下であるとされている、「剥離フィルムにおける保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面」とは、上述のように保護膜形成用シートを巻き取ってロールとしたときに、隣接する支持シートの前記最外層と直接接触する、剥離フィルムの露出されている表面を意味する。通常、この露出されている表面は、剥離処理されていない面である。

以下、支持シートの種類ごとに、本発明に係る保護膜形成用シートについ

て、説明する。

[0026] 図 1 は、本発明に係る保護膜形成用シートの一実施形態を模式的に示す断面図である。

なお、以下の説明で用いる図は、本発明の特徴を分かり易くするために、便宜上、要部となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率等が実際と同じであるとは限らない。

[0027] 図 1 に示す保護膜形成用シート 1 A は、基材 1 1 上に粘着剤層 1 2 を備え、粘着剤層 1 2 上に保護膜形成層 1 3 を備えてなるものである。支持シート 1 0 は、基材 1 1 及び粘着剤層 1 2 の積層体であり、保護膜形成用シート 1 A は、支持シート 1 0 の一方の表面 1 0 a 上に保護膜形成層 1 3 が積層された構成を有する。また、保護膜形成用シート 1 A は、さらに保護膜形成層 1 3 上に剥離フィルム 1 5 を備えている。

[0028] 保護膜形成用シート 1 A においては、基材 1 1 の一方の表面 1 1 a に粘着剤層 1 2 が積層され、粘着剤層 1 2 の表面 1 2 a（粘着剤層 1 2 における基材 1 1 と接触する面とは反対側の面）の全面に保護膜形成層 1 3 が積層され、保護膜形成層 1 3 の表面 1 3 a（保護膜形成層 1 3 における粘着剤層 1 2 と接触する面とは反対側の面）の一部に治具用接着剤層 1 6 が積層され、保護膜形成層 1 3 の表面 1 3 a のうち、治具用接着剤層 1 6 が積層されていない面と、治具用接着剤層 1 6 の表面 1 6 a（上面、すなわち治具用接着剤層 1 6 における保護膜形成層 1 3 と接触する面とは反対側の面、及び側面）に、剥離フィルム 1 5 が積層されている。

[0029] 治具用接着剤層 1 6 は、例えば、接着剤成分を含有する単層構造のものであってもよいし、芯材となるシートの両面に接着剤成分を含有する層が積層された複数層構造のものであってもよい。

[0030] 保護膜形成用シート 1 A において、支持シート 1 0 における保護膜形成層 1 3 を備えている側の表面 1 0 a とは反対側の表面（以下、支持シートの裏面ということがある）1 0 b、換言すると、基材 1 1 における粘着剤層 1 2 を備えている側の表面 1 1 a とは反対側の表面（以下、基材の裏面というこ

とがある) 11bの、表面粗さは0.5 μm 以下である。

また、保護膜形成用シート1Aにおいて、支持シート10の前記裏面10bと、剥離フィルム15における保護膜形成層13を備えている側の表面(以下剥離フィルムの裏面ということがある)とは反対側の表面15aと、の間における静止摩擦力は29N以下である。

[0031] 図1に示す保護膜形成用シート1Aは、剥離フィルム15が取り除かれた状態で、保護膜形成層13の表面13aに半導体ウエハ(図示略)の裏面が貼付され、さらに、治具用接着剤層16の表面16aのうち上面が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0032] 図2は、本発明に係る保護膜形成用シートの他の実施形態を模式的に示す断面図である。なお、図2において、図1に示すものと同じ構成要素には、図1の場合と同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。これは図3以降の図においても同様である。

[0033] 図2に示す保護膜形成用シート1Bは、治具用接着剤層16を備えていない点以外は、図1に示す保護膜形成用シート1Aと同じものである。すなわち、保護膜形成用シート1Bにおいては、基材11の一方の表面11aに粘着剤層12が積層され、粘着剤層12の表面12a(粘着剤層12における基材11と接触する面とは反対側の面)の全面に保護膜形成層13が積層され、保護膜形成層13の表面13a(保護膜形成層13における粘着剤層12と接触する面とは反対側の面)の全面に剥離フィルム15が積層されている。

[0034] 保護膜形成用シート1Bにおいて、支持シート10の前記裏面10b(支持シート10における保護膜形成層13と接触する面とは反対側の面)、換言すると、基材11の前記裏面11b(基材11における粘着剤層12と接触する面とは反対側の面)の、表面粗さは0.5 μm 以下である。

また、保護膜形成用シート1Bにおいて、支持シート10の前記裏面10bと、剥離フィルム15の前記表面15aと、の間における静止摩擦力は29N以下である。

[0035] 図2に示す保護膜形成用シート1Bは、剥離フィルム15が取り除かれた状態で、保護膜形成層13の表面13aのうち、中央側の一部の領域に半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付され、さらに、保護膜形成層13の半導体ウエハを取り囲む周縁部近傍の領域が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0036] 図3は、本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

図3に示す保護膜形成用シート1Cは、粘着剤層12を備えていない点以外は、図1に示す保護膜形成用シート1Aと同じものである。すなわち、保護膜形成用シート1Cにおいては、支持シート10が基材11のみからなる。そして、基材11の一方の表面11aに保護膜形成層13が積層され、保護膜形成層13の表面13a（保護膜形成層13における基材と接触する面とは反対側の面）の一部に治具用接着剤層16が積層され、保護膜形成層13の表面13aのうち、治具用接着剤層16が積層されていない面と、治具用接着剤層16の表面16a（上面、すなわち治具用接着剤層16における保護膜形成層13と接触する面とは反対側の面、及び側面）に、剥離フィルム15が積層されている。

[0037] 保護膜形成用シート1Cにおいて、支持シート10の前記裏面10b（支持シート10における保護膜形成層13と接触する面とは反対側の面）、換言すると、基材11の前記裏面11b（基材11における保護膜形成層13と接触する面とは反対側の面）の、表面粗さは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。

また、保護膜形成用シート1Cにおいて、支持シート10の前記裏面10bと、剥離フィルム15の前記表面15aと、の間における静止摩擦力は 29N 以下である。

[0038] 図3に示す保護膜形成用シート1Cは、図1に示す保護膜形成用シート1Aと同様に、剥離フィルム15が取り除かれた状態で、保護膜形成層13の表面13aに半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付され、さらに、治具用接着剤層16の表面16aのうち上面が、リングフレーム等の治具に貼付され

て、使用される。

[0039] 図4は、本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

図4に示す保護膜形成用シート1Dは、治具用接着剤層16を備えていない点以外は、図3に示す保護膜形成用シート1Cと同じものである。すなわち、保護膜形成用シート1Dにおいては、基材11の一方の表面11aに保護膜形成層13が積層され、保護膜形成層13の表面13a（保護膜形成層13における基材と接触する面とは反対側の面）の全面に剥離フィルム15が積層されている。

[0040] 保護膜形成用シート1Dにおいて、支持シート10の前記裏面10b（支持シート10における保護膜形成層13と接触する面とは反対側の面）、換言すると、基材11の前記裏面11b（基材11における保護膜形成層13と接触する面とは反対側の面）の、表面粗さは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。

また、保護膜形成用シート1Dにおいて、支持シート10の前記裏面10bと、剥離フィルム15の前記表面15aと、の間における静止摩擦力は29N以下である。

[0041] 図4に示す保護膜形成用シート1Dは、図2に示す保護膜形成用シート1Bと同様に、剥離フィルム15が取り除かれた状態で、保護膜形成層13の表面13aのうち、中央側の一部の領域に半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付され、さらに、保護膜形成層13の半導体ウエハを取り囲む周縁部近傍の領域が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0042] 図5は、本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

図5に示す保護膜形成用シート1Eは、基材11における粘着剤層12を備えている側とは反対側の表面（以下、基材の裏面ということがある）11b上に、コーティング層14を備えている点以外は、図1に示す保護膜形成用シート1Aと同じものである。

すなわち、保護膜形成用シート1Eにおいては、支持シート10は、コー

ティング層 14、基材 11 及び粘着剤層 12 がこの順に積層されてなる積層体であり、保護膜形成用シート 1E は、支持シート 10 の一方の表面 10a 上に保護膜形成層 13 が積層された構成を有する。そして、基材 11 の一方の表面 11a に粘着剤層 12 が積層され、粘着剤層 12 の表面 12a（粘着剤層 12 における基材 11 と接触する面とは反対側の面）の全面に保護膜形成層 13 が積層され、保護膜形成層 13 の表面 13a（保護膜形成層 13 における粘着剤層 12 と接触する面とは反対側の面）の一部に治具用接着剤層 16 が積層され、保護膜形成層 13 の表面 13a のうち、治具用接着剤層 16 が積層されていない面と、治具用接着剤層 16 の表面 16a（上面、すなわち治具用接着剤層 16 における保護膜形成層 13 と接触する面とは反対側の面、及び側面）に、剥離フィルム 15 が積層されている。

[0043] また、基材 11 における粘着剤層 12 を備えている面（以下、基材の表面ということがある）11a とは反対側の面（以下、基材の裏面ということがある）11b は、凹凸面となっている。そして、コーティング層 14 は、この凹凸面を被覆して設けられており、コーティング層 14 における基材 11 と接触している面（以下、コーティング層の表面ということがある）14a とは反対側の面（以下、コーティング層の裏面ということがある）14b は、基材 11 の前記裏面 11b よりも、表面粗さ R_a が小さくなっている。そして、コーティング層 14 の前記裏面 14b、換言すると、支持シート 10 における前記裏面 10b（支持シート 10 における保護膜形成層 13 と接触する面とは反対側の面）の、表面粗さは $0.5 \mu m$ 以下である。ここでは、コーティング層 14 は、支持シート 10 の裏面（すなわち、露出面）の平滑度を向上させる層として機能する。

また、保護膜形成用シート 1E において、支持シート 10 の前記裏面 10b と、剥離フィルム 15 の前記表面 15a（剥離フィルム 15 における保護膜形成層 13 と接触する面とは反対側の面）と、の間における静止摩擦力は $29 N$ 以下である。

[0044] 図 5 に示す保護膜形成用シート 1E は、図 1 に示す保護膜形成用シート 1

Aと同様に、剥離フィルム15が取り除かれた状態で、保護膜形成層13の表面13aに半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付され、さらに、治具用接着剤層16の表面16aのうち上面が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0045] 図6は、本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

ここに示す保護膜形成用シート1Fは、治具用接着剤層16を備えていない点以外は、図5に示す保護膜形成用シート1Eと同じものである。すなわち、保護膜形成用シート1Fにおいては、基材11の一方の表面11aに粘着剤層12が積層され、粘着剤層12の表面12a（粘着剤層12における基材11と接触する面とは反対側の面）の全面に保護膜形成層13が積層され、保護膜形成層13の表面13a（保護膜形成層における粘着剤層12と接触する面とは反対側の面）の全面に剥離フィルム15が積層されている。また、基材11の前記裏面11b（基材11における粘着剤層12と接触する面とは反対側の面）は、図5に示す保護膜形成用シート1Eの場合と同じものであり、コーティング層14が積層されている。

そして、コーティング層14の前記裏面14b（コーティング層における基材11と接触する面とは反対側の面）、換言すると、支持シート10の前記裏面10b（支持シートにおける保護膜形成層13と接触する面とは反対側の面）の、表面粗さは0.5 μ m以下である。

また、保護膜形成用シート1Fにおいて、支持シート10の前記裏面10bと、剥離フィルム15の前記表面15a（剥離フィルム15における保護膜形成層13と接触する面とは反対側の面）と、の間における静止摩擦力は29N以下である。

[0046] 図6に示す保護膜形成用シート1Fは、図2に示す保護膜形成用シート1Bと同様に、剥離フィルム15が取り除かれた状態で、保護膜形成層13の表面13aのうち、中央側の一部の領域に半導体ウエハ（図示略）の裏面が貼付され、さらに、保護膜形成層13の半導体ウエハを取り囲む周縁部近傍

の領域が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0047] 図 7 は、本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

ここに示す保護膜形成用シート 1 G は、保護膜形成層の形状が異なる点以外は、図 1 に示す保護膜形成用シート 1 A と同じものである。すなわち、保護膜形成用シート 1 G は、基材 1 1 上に粘着剤層 1 2 を備え、粘着剤層 1 2 上に保護膜形成層 2 3 を備えてなるものである。支持シート 1 0 は、基材 1 1 及び粘着剤層 1 2 の積層体であり、保護膜形成用シート 1 G は、支持シート 1 0 の一方の表面 1 0 a 上に保護膜形成層 2 3 が積層された構成を有する。また、保護膜形成用シート 1 G は、さらに保護膜形成層 2 3 上に剥離フィルム 1 5 を備えている。保護膜形成層 2 3 は、形状が異なる点以外は保護膜形成層 1 3 と同じものである。

[0048] 保護膜形成用シート 1 G を上方から見下ろして平面視したときに、保護膜形成層 2 3 は粘着剤層 1 2 よりも表面積が小さく、例えば、円形状等の形状を有する。

[0049] 保護膜形成用シート 1 G においては、基材 1 1 の一方の表面 1 1 a に粘着剤層 1 2 が積層され、粘着剤層 1 2 の表面 1 2 a（粘着剤層 1 2 における基材 1 1 と接触する面とは反対側の面）の一部に保護膜形成層 2 3 が積層されている。そして、粘着剤層 1 2 の表面 1 2 a のうち、保護膜形成層 2 3 が積層されていない面と、保護膜形成層 2 3 の表面 2 3 a（上面、すなわち保護膜形成層 2 3 における粘着剤層 1 2 と接触する面とは反対側の面、及び側面）の上に、剥離フィルム 1 5 が積層されている。

[0050] 保護膜形成用シート 1 G において、支持シート 1 0 の前記裏面 1 0 b（支持シート 1 0 における保護膜形成層 2 3 が接触している面とは反対側の面）、換言すると、基材 1 1 の前記裏面 1 1 b（基材 1 1 における粘着剤層 1 2 が接触している面とは反対側の面）の、表面粗さは $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。

また、保護膜形成用シート 1 G において、支持シート 1 0 の前記裏面 1 0 b と、剥離フィルム 1 5 の前記表面 1 5 a（剥離フィルム 1 5 における保護

膜形成層 2 3 及び粘着剤層 1 2 と接触している面とは反対側の面) と、の間における静止摩擦力は 2 9 N 以下である。

[0051] 図 7 に示す保護膜形成用シート 1 G は、剥離フィルム 1 5 が取り除かれた状態で、保護膜形成層 2 3 の表面 2 3 a に半導体ウエハ (図示略) の裏面が貼付され、さらに、粘着剤層 1 2 の表面 1 2 a のうち、保護膜形成層 2 3 が積層されていない面が、リングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。

[0052] 図 8 は、本発明に係る保護膜形成用シートのさらに他の実施形態を模式的に示す断面図である。

ここに示す保護膜形成用シート 1 H は、粘着剤層 1 2 を備えていない点以外は、図 7 に示す保護膜形成用シート 1 G と同じものである。すなわち、保護膜形成用シート 1 H においては、支持シートが基材 1 1 のみからなる。また、基材 1 1 の一方の表面 1 1 a の一部に保護膜形成層 2 3 が積層され、基材 1 1 の表面 1 1 a のうち、保護膜形成層 2 3 が積層されていない面と、保護膜形成層 2 3 の表面 2 3 a (上面、すなわち保護膜形成層 2 3 における基材 1 1 と接触する面とは反対側の面、及び側面) の上に、剥離フィルム 1 5 が積層されている。

[0053] 保護膜形成用シート 1 H において、支持シート 1 0 の前記裏面 1 0 b (支持シート 1 0 における保護膜形成層 2 3 及び剥離フィルム 1 1 と接触する面とは反対側の面)、換言すると、基材 1 1 の前記裏面 1 1 b (基材 1 1 における保護膜形成層 2 3 及び剥離フィルム 1 1 と接触する面とは反対側の面) の、表面粗さは 0. 5 μ m 以下である。

また、保護膜形成用シート 1 H において、支持シート 1 0 の前記裏面 1 0 b と、剥離フィルム 1 5 の前記表面 1 5 a (剥離フィルム 1 5 における保護膜形成層 2 3 と基材 1 1 と接触する面とは反対側の面) と、の間における静止摩擦力は 2 9 N 以下である。

[0054] 図 8 に示す保護膜形成用シート 1 H は、剥離フィルム 1 5 が取り除かれた状態で、保護膜形成層 2 3 の表面 2 3 a に半導体ウエハ (図示略) の裏面が

貼付され、さらに、基材 11 の表面 11 a のうち、保護膜形成層 23 が積層されていない面が、治具用接着剤層（図示略）によってリングフレーム等の治具に貼付されて、使用される。ここで治具用接着剤層としては、図 1 等に示す治具用接着剤層 16 と同様のものを使用できる。

なお、保護膜形成用シートは、支持シートがいかなる構成のものであっても、治具用接着剤層を使用して、リングフレーム等の治具に貼付することが可能である。

[0055] 本発明に係る保護膜形成用シートは、図 1 ～ 8 に示すものに限定されず、本発明の効果を損なわない範囲内において、図 1 ～ 8 に示すものの一部の構成が変更又は削除されたものや、これまでに説明したものにさらに他の構成が追加されたものであってもよい。

[0056] 例えば、図 5 及び図 6 では、保護膜形成用シートとして、支持シートがコーティング層及び基材の積層構造を有し、基材の裏面（コーティング層との接触面）が凹凸面であり、コーティング層の裏面（基材と接触していない面）が、基材の裏面よりも、表面粗さ R_a が小さくなっているものについて説明した。しかし、本発明に係る保護膜形成用シートは、例えば、コーティング層及び基材の積層構造において、基材の裏面（コーティング層との接触面）が凹凸面ではなく、平滑面であってもよい。すなわち、コーティング層は、支持シート 10 の裏面（露出面）の平滑度を向上させること以外の機能を有するものであってもよい。

[0057] また、図 1 ～ 図 8 では、保護膜形成用シートとして、支持シートの前記裏面、すなわち、支持シートが基材のみからなるか、又は基材及び粘着剤層の積層体である場合には、基材の前記裏面、支持シートがコーティング層を有する場合には、コーティング層の裏面、がそれぞれ平滑面であるものについて説明した。しかし、本発明に係る保護膜形成用シートにおいて、支持シートの前記裏面は、表面粗さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下であれば、凹凸面であってもよい。

[0058] また、図 1 ～ 図 8 では、保護膜形成用シートとして、支持シートの前記裏

面が、一様であるものについて説明したが、本発明に係る保護膜形成用シートにおいて、支持シートの前記裏面は、例えば、平滑面である領域と凹凸面である領域とを有する等、平滑度（凹凸度）が異なる二以上の領域を有していてもよい。

[0059] また、図1、図2、図5、図6及び図7では、保護膜形成用シートとして、基材上に粘着剤層が直接接触して設けられているものについて説明したが、本発明に係る保護膜形成用シートは、基材と粘着剤層との間に中間層が設けられたものであってもよい。すなわち、本発明に係る保護膜形成用シートにおいて、支持シートは、基材、中間層及び粘着剤層がこの順に積層される積層構造を有するものであってもよい。

そして、図3、図4及び図8では、保護膜形成用シートとして、基材上に保護膜形成層が直接接触して設けられているものについて説明したが、本発明に係る保護膜形成用シートは、基材と保護膜形成層との間に中間層が設けられたものであってもよい。

ここで、中間層としては、目的に応じて任意のものを選択でき、好ましいものとしては、例えば、隣接する二層の密着性を向上させるものが挙げられる。

[0060] また、本発明に係る保護膜形成用シートは、前記中間層以外の層が、任意の箇所に設けられていてもよい。

[0061] 以下、本発明に係る保護膜形成用シートの各構成について、さらに詳細に説明する。

[0062] ○支持シート

前記支持シートは、前記保護膜形成層を設けることが可能であり、上述の表面粗さの条件（ $0.5\mu\text{m}$ 以下）と、静止摩擦力の条件（ 29N 以下）とを、ともに満たすものであれば、特に限定されない。好ましい支持シートとしては、例えば、先に説明したような、半導体ウエハの加工用シートの分野で通常用いられる基材のみからなるもの、基材及び粘着剤層が積層されるもの、コーティング層及び基材が積層されるもの、並びにコーティン

グ層、基材及び粘着剤層がこの順に積層されてなるもの等が挙げられる。また、好ましい支持シートとしては、例えば、基材、中間層及び粘着剤層が積層されてなるもの等、上記で例示した積層構造において、隣接する二層の間に中間層が設けられたものも挙げられる。

[0063] 支持シートは、1層（単層）からなるものでもよいし、2層以上の複数層からなるものでもよい。支持シートが複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なってもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0064] 支持シートの厚さは、目的に応じて適宜選択すればよいが、前記保護膜形成シートに十分な可撓性を付与でき、半導体ウエハに対する貼付性が良好となる点から、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 350 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

ここで、「支持シートの厚さ」とは、支持シートを構成する各層の合計の厚さを意味し、例えば、基材及び粘着剤層が積層されてなる支持シートの場合には、基材の厚さ及び粘着剤層の厚さの合計値を意味する。

なお、支持シートの少なくとも一方の面が凹凸面である場合、このような支持シートの厚さは、支持シートのこの凹凸面における凸部を含む部位では、この凸部の先端を一方の起点として算出すればよい。

また、本明細書において、「厚さ」とは、任意の5箇所、接触式厚み計で厚さを測定した平均で表される値を意味する。

[0065] 支持シートの保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（以下、露出面ということがある）の表面粗さは、上述のとおり $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.45 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.35 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。支持シートの前記表面粗さが前記上限値以下であることで、半導体チップの上述の赤外線検査をより良好に行うことができる。支持シートの前記表面粗さの下限値は特に限定されず、例えば、 $0 \mu\text{m}$ 、 $0.01 \mu\text{m}$ 等であってもよい。

すなわち、支持シートの表面粗さは、 $0 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、 $0 \sim 0.45 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.01 \sim 0.35 \mu\text{m}$ であることがよりさらに好ましく、 $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

支持シートの前記表面粗さは、例えば、この表面粗さの条件を満たす層の形成条件や、表面処理条件等により、調節できる。

[0066] ・基材

前記基材の材質は、各種樹脂であることが好ましく、その具体的な例としては、ポリエチレン（低密度ポリエチレン（LDPEと略することがある）、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPEと略することがある）、高密度ポリエチレン（HDPE（と略することがある）等））、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体、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、ポリウレタン、ポリウレタンアクリレート、ポリイミド、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、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、ポリスチレン、ポリカーボネート、フッ素樹脂、これらのいずれかの樹脂の水添加物、変性物、架橋物又は共重合物等が挙げられる。

[0067] なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を包含する概念とする。（メタ）アクリル酸と類似の用語についても同様であり、例えば、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を包含する概念であり、「（メタ）アクリロイル基」とは、「アクリロイル基」及び「メタクリロイル基」の両方を包含する概念である。

[0068] 基材の厚さは、目的に応じて適宜選択できる。

支持シートが、基材と、粘着剤層等のその他の層と、が積層されてなるものである場合、基材の厚さは、 $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、2

0～200 μm であることがより好ましい。基材の厚さがこのような範囲であることで、保護膜形成用シートの可撓性と、半導体ウエハ又は半導体チップへの貼付性と、がより向上する。

[0069] 基材は1層（単層）からなるものでもよいし、2層以上の複数層からなるものでもよい。基材が複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なってもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

なお、基材が複数層からなる場合には、各層の合計の厚さが、上記の好ましい基材の厚さとなるようにするとよい。

[0070] 基材は、その上に設けられる粘着剤層、保護膜形成層、コーティング層等の他の層との密着性を向上させるために、サンドブラスト処理、溶剤処理、エンボス加工処理等による凹凸化処理（マット処理）や、コロナ放電処理、電子線照射処理、プラズマ処理、オゾン・紫外線照射処理、火炎処理、クロム酸処理、熱風処理等の酸化処理等が表面に施されたものであってもよい。また、基材は、表面がプライマー処理を施されたものであってもよい。

[0071] ・粘着剤層

前記粘着剤層は、公知のものを適宜使用できる。

粘着剤層は、これを構成するための、粘着剤等の各種成分を含有する粘着剤組成物から形成できる。粘着剤組成物中の、常温で気化しない成分同士の含有量の比率は、通常、粘着剤層の前記成分同士の含有量の比率と同じとなる。なお、本明細書において、「常温」とは、特に冷やしたり、熱したりしない温度、すなわち平常の温度を意味し、例えば、15～25℃の温度等が挙げられる。

[0072] 粘着剤層の厚さは、目的に応じて適宜選択できるが、1～100 μm であることが好ましく、2～80 μm であることがより好ましく、3～50 μm であることが特に好ましい。

[0073] 粘着剤層は、1層（単層）からなるものでもよいし、2層以上の複数層からなるものでもよい。粘着剤層が複数層からなる場合、これら複数層は、互いに同一でも異なってもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定さ

れない。

粘着剤層が複数層からなる場合には、各層の合計の厚さが、上記の好ましい粘着剤層の厚さとなるようにするとよい。

[0074] 前記粘着剤としては、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ゴム系樹脂、シリコン系樹脂、ビニルエーテル系樹脂等の粘着性樹脂が挙げられ、その樹脂の機能に着目した場合には、例えば、エネルギー線硬化性樹脂等が挙げられる。

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し、その例として、紫外線、電子線等が挙げられる。紫外線は、例えば、紫外線源として高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ又はキセノンランプ等を用いることで照射できる。電子線は、電子線加速器等によって発生させたものを照射できる。

[0075] 前記エネルギー線硬化性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基等の重合性基を有するものが挙げられる。

前記粘着性樹脂は、アクリル系樹脂であることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構成単位を含む、(メタ)アクリル酸エステル共重合体であることがより好ましい。

ここで、「由来」とは、重合するために、化学構造が変化することを意味する。

[0076] 前記粘着剤層は、エネルギー線硬化性樹脂等の、エネルギー線の照射により重合する成分を含有している場合には、エネルギー線硬化性のものとなり、エネルギー線を照射してその粘着性を低下させることで、後述する保護膜付き半導体チップのピックアップが容易となる。このような粘着剤層は、例えば、エネルギー線の照射により重合する成分を含有する各種の粘着剤組成物から形成できる。

[0077] <<粘着剤組成物>>

前記粘着剤組成物で好ましいものとしては、エネルギー線の照射により重合する成分を含有するものが挙げられ、このような粘着剤組成物としては、

例えば、アクリル系樹脂とエネルギー線重合性化合物とを含有するもの（以下、「粘着剤組成物（i）」と略記することがある。）；水酸基を有し、かつ重合性基を側鎖に有する前記アクリル系樹脂（例えば、水酸基を有し、かつウレタン結合を介して重合性基を側鎖に有するもの）と、イソシアネート系架橋剤と、を含有するもの（以下、「粘着剤組成物（i i）」と略記することがある。）等が挙げられる。

[0078] [粘着剤組成物（i）]

粘着剤組成物（i）は、前記アクリル系樹脂とエネルギー線重合性化合物とを必須成分として含有する。

以下、各成分について説明する。

[0079] （アクリル系樹脂）

粘着剤組成物（i）における前記アクリル系樹脂で好ましいものとしては、例えば、モノマーとして（メタ）アクリル酸エステルと、必要に応じて用いられる、（メタ）アクリル酸エステル以外のモノマーと、を重合して得られた、（メタ）アクリル酸エステル共重合体が挙げられる。

[0080] 前記（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）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（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n-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（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ともいう）、（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基、（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ともいう）、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（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ともいう）、（メタ）アクリル酸イソオクタデシル（（メタ）アクリル酸イ

ソステアリルともいう)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、(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、(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等が挙げられる。

上記のなかでも、メタアクリル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等が好ましい。

[0081] 前記(メタ)アクリル酸エステル以外のモノマーとしては、例えば、(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、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。

[0082] アクリル系樹脂を構成する前記(メタ)アクリル酸エステル、前記(メタ)アクリル酸エステル以外のモノマー等の各種モノマーは、いずれも1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0083] 粘着剤組成物(i)が含有するアクリル系樹脂は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

- [0084] 粘着剤組成物（i）のアクリル系樹脂の含有量は、粘着剤組成物（i）中の溶媒以外の全ての含有成分の総質量に対して40～99質量%であることが好ましく、50～91量%であることがより好ましい。
- [0085] （エネルギー線重合性化合物）
- 前記エネルギー線重合性化合物は、エネルギー線の照射により重合して硬化する化合物であり、その例としては、分子内にエネルギー線硬化性二重結合等のエネルギー線重合性基を有するものが挙げられる。
- [0086] 前記エネルギー線重合性化合物としては、例えば、エネルギー線重合性基を有する低分子量化合物（単官能又は多官能のモノマー及びオリゴマー）が挙げられ、より具体的には、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、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（メタ）アクリレート；
- ジシクロペンタジエンジメトキシジ（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、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、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の（メタ）アクリレート系化合物等が挙げられる。
- [0087] 前記エネルギー線重合性化合物は、分子量が100～30000であることが好ましく、300～10000であることがより好ましい。
- [0088] 粘着剤組成物（i）が含有するエネルギー線重合性化合物は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。
- [0089] 粘着剤組成物（i）のエネルギー線重合性化合物の含有量は、前記アクリル系樹脂の含有量100質量部に対して、1～125質量部であることが好ましく、10～125質量部であることがより好ましい。

[0090] (光重合開始剤)

粘着剤組成物 (i) は、前記アクリル系樹脂及びエネルギー線重合性化合物以外に、光重合開始剤を含有していてもよい。

[0091] 前記光重合開始剤は、公知のものでよく、具体的には、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン等の α -ケトール系化合物；

アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等のアセトフェノン系化合物；

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-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アニソインメチルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；

ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール等のケタール系化合物；

2-ナフタレンスルホンクロリド等の芳香族スルホンクロリド系化合物；

1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)

－9H－カルバゾール－3－イル］－，1－（O－アセチルオキシム）等の光活性オキシム系化合物；

ベンゾフェノン、p－フェニルベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ジクロロベンゾフェノン、4，4’－ジエチルアミノベンゾフェノン、3，3’－ジメチル－4－メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；

2－メチルアントラキノン、2－エチルアントラキノン、2－tert－ブチルアントラキノン、2－アミノアントラキノン等のアントラキノン系化合物；

チオキサントン、2－クロロチオキサントン、2－メチルチオキサントン、2－エチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2，4－ジメチルチオキサントン、2，4－ジエチルチオキサントン、2，4－ジクロロチオキサントン、2，4－ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；

p－ジメチルアミノ安息香酸エステル；カンファーキノン；ハロゲン化ケトン；ジフェニル（2，4，6－トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド；アシルホスフォナート、オリゴ〔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〕等が挙げられる。

[0092] 粘着剤組成物（i）が含有する光重合開始剤は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0093] 光重合開始剤を用いる場合、粘着剤組成物（i）の光重合開始剤の含有量は、前記エネルギー線重合性化合物の含有量100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましい。光重合開始剤の前記含有量が前記下限値以上であることで、光重合開始剤を用いたことによる効果が十分に得られる。また、光重合開始剤の前記含有量が前記上限値以下であることで、過剰な光重合開始剤からの副生成分の発生が抑制されて、粘着剤層の硬化がより良好に進行する。

[0094] （架橋剤）

粘着剤組成物（i）は、前記アクリル系樹脂及びエネルギー線重合性化合物以外に、さらに架橋剤を含有していてもよい。

前記架橋剤としては、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等が挙げられる。

[0095] 前記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、脂環族多価イソシアネート化合物並びにこれら化合物の三量体、イソシアヌレート体及びアダクト体や、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する。

[0096] 前記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若しくは一部の水酸基に、トリレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートのいずれか一方又は両方を付加した化合物；リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0097] 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-トリ-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、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。

[0098] 架橋剤としてイソシアネート化合物を用いる場合、アクリル系樹脂としては、水酸基含有重合体を用いることが好ましい。架橋剤がイソシアネート基を有し、アクリル系樹脂が水酸基を有する場合、これらイソシアネート基と水酸基との反応によって、粘着剤層に架橋構造を簡便に導入できる。

[0099] 粘着剤組成物（i）が含有する架橋剤は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0100] 架橋剤を用いる場合、粘着剤組成物（i）の架橋剤の含有量は、前記アクリル系樹脂の含有量100質量部に対して、0.01～20質量部であることが好ましく、0.1～16質量部であることがより好ましい。

[0101] （溶媒）

粘着剤組成物（i）は、前記アクリル系樹脂及びエネルギー線重合性化合物以外に、さらに溶媒を含有することが好ましい。

前記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-オールともいう）、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（すなわち、アミド結合を有する化合物）等が挙げられる。

粘着剤組成物（i）が含有する溶媒は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0102] 粘着剤組成物（i）が溶媒を含有する場合の溶媒の含有量は、粘着剤組成物の総質量に対して、40～90質量％であることが好ましく、50～80質量％であることがより好ましい。

[0103] （その他の成分）

粘着剤組成物（i）は、前記アクリル系樹脂及びエネルギー線重合性化合物以外に、本発明の効果を損なわない範囲内において、さらに、前記光重合開始剤、架橋剤及び溶媒に該当しないその他の成分を含有していてもよい。

前記その他の成分は、公知のものでよく、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されないが、好ましいものとしては、例えば、着色剤（染料、顔料）、劣化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、シリコン化合物、連鎖移動剤等の各種添加剤が挙げられる。

粘着剤組成物（i）が含有する前記その他の成分は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0104] [粘着剤組成物（ii）]

粘着剤組成物（ii）は、水酸基を有し、かつ重合性基を側鎖に有するアクリル系樹脂（例えば、水酸基を有し、かつウレタン結合を介して重合性基を側鎖に有するもの）と、イソシアネート系架橋剤と、を必須成分として含有する。

粘着剤組成物（ii）を用いた場合には、アクリル系樹脂が重合性基を側鎖に有することにより、粘着剤組成物（i）の場合のように、エネルギー線重合性化合物を用いて、エネルギー線の照射により重合反応させた場合よりも、重合反応（硬化）後の粘着剤層の粘着性低下による被着体からの剥離性が向上し、保護膜付き半導体チップのピックアップ性が向上する。

なお、本明細書においては、粘着剤組成物（ii）における「アクリル系樹脂」との記載は、特に断りのない限り、「重合性基を側鎖に有するアクリル系樹脂」を意味するものとする。

[0105] （アクリル系樹脂）

上述の重合性基を側鎖に有するアクリル系樹脂としては、例えば、モノマーとして、水酸基を有しない水酸基非含有（メタ）アクリル酸エステルと、水酸基を有する水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル等の水酸基含有化合物と、を共重合させ、得られた水酸基含有共重合体の水酸基に、イソシアネート基及び重合性基を有する化合物のイソシアネート基を反応させて、ウレ

タン結合を形成して得られたものが挙げられる。

- [0106] 前記水酸基非含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、粘着剤組成物（i）における（メタ）アクリル酸エステルのうち、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル以外のものが挙げられる。

また、前記水酸基含有化合物としては、粘着剤組成物（i）における水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと同じものが挙げられる。

前記アクリル系樹脂を構成する、水酸基非含有（メタ）アクリル酸エステル及び水酸基含有化合物は、それぞれ1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

- [0107] 前記イソシアネート基及び重合性基を有する化合物としては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

前記アクリル系樹脂を構成する、前記イソシアネート基及び重合性基を有する化合物は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

- [0108] 粘着剤組成物（ii）が含有するアクリル系樹脂は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

- [0109] 粘着剤組成物（ii）のアクリル系樹脂の含有量は、粘着剤組成物（ii）中の溶媒以外の全ての含有成分の総質量に対して80～99質量%であることが好ましく、90～97質量%であることがより好ましい。

- [0110] （イソシアネート系架橋剤）

前記イソシアネート系架橋剤としては、例えば、粘着剤組成物（i）における架橋剤である前記有機多価イソシアネート化合物と同じものが挙げられる。

- [0111] 粘着剤組成物（ii）が含有するイソシアネート系架橋剤は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

- [0112] 粘着剤組成物（ii）中のイソシアネート系架橋剤が有するイソシアネート基のモル数は、粘着剤組成物（ii）中のアクリル系樹脂が有する水酸基のモル数に対して0.2～3倍であることが好ましい。イソシアネート基の

前記モル数が前記下限値以上であることで、硬化後の粘着剤層の粘着性低下による被着体からの剥離性が向上し、保護膜付き半導体チップのピックアップ性が向上する。また、イソシアネート基の前記モル数が前記上限値以下であることで、イソシアネート系架橋剤同士の反応による副生成物の発生をより抑制できる。

- [0113] 粘着剤組成物 (i i) のイソシアネート系架橋剤の含有量は、イソシアネート基のモル数が上述のような範囲となるように適宜調節すればよいが、このような条件を満たしたうえで、アクリル系樹脂の含有量 100 質量部に対して、0.01～20 質量部であることが好ましく、0.1～15 質量部であることがより好ましく、0.3～12 質量部であることが特に好ましい。

- [0114] (光重合開始剤)

粘着剤組成物 (i i) は、前記アクリル系樹脂及びイソシアネート系架橋剤以外に、光重合開始剤を含有していてもよい。

前記光重合開始剤としては、例えば、粘着剤組成物 (i) の場合と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物 (i i) が含有する光重合開始剤は、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよい。

- [0115] 光重合開始剤を用いる場合、粘着剤組成物 (i i) の光重合開始剤の含有量は、アクリル系樹脂の含有量 100 質量部に対して、0.05～20 質量部であることが好ましい。

光重合開始剤の前記含有量が前記下限値以上であることで、光重合開始剤を用いたことによる効果が十分に得られる。また、光重合開始剤の前記含有量が前記上限値以下であることで、過剰な光重合開始剤からの副生成物の発生が抑制されて、粘着剤層の硬化がより良好に進行する。

- [0116] (溶媒)

粘着剤組成物 (i i) は、前記アクリル系樹脂及びイソシアネート系架橋剤以外に、さらに溶媒を含有することが好ましい。

前記溶媒としては、例えば、粘着剤組成物 (i) の場合と同じものが挙げ

られる。

粘着剤組成物（i i）が含有する溶媒は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0117] 粘着剤組成物（i i）が溶媒を含有する場合の溶媒の含有量は、粘着剤組成物（i i）の総質量に対して、40～90質量%であることが好ましく、50～80質量%であることがより好ましい。

[0118] （その他の成分）

粘着剤組成物（i i）は、前記アクリル系樹脂及びイソシアネート系架橋剤以外に、本発明の効果を損なわない範囲内において、前記光重合開始剤及び溶媒に該当しないその他の成分を含有していてもよい。

前記その他の成分としては、例えば、粘着剤組成物（i）の場合と同じものが挙げられる。

粘着剤組成物（i i）が含有する前記その他の成分は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0119] ここまでは、エネルギー線の照射により重合する成分を含有する粘着剤組成物について説明したが、粘着剤層の形成には、エネルギー線の照射により重合する成分を含有しない粘着剤組成物を用いてもよい。すなわち、粘着剤層はエネルギー線硬化性を有しない、非エネルギー線硬化性のものでもよい。

このような非エネルギー線硬化性粘着剤組成物で好ましいものとしては、例えば、アクリル系樹脂及び架橋剤を含有するもの（以下、「粘着剤組成物（i i i）」と略記することがある。）等が挙げられ、溶媒、溶媒に該当しないその他の成分等の任意成分を含有していてもよい。

[0120] [粘着剤組成物（i i i）]

粘着剤組成物（i i i）が含有する前記アクリル系樹脂、架橋剤、溶媒及びその他の成分は、いずれも粘着剤組成物（i）におけるものと同様のものである。

[0121] 粘着剤組成物（i i i）のアクリル系樹脂の含有量は、粘着剤組成物（i

i i) 中の溶媒以外の全ての含有成分の総質量に対して40～99質量%であることが好ましく、50～97質量%であることがより好ましい。

[0122] 粘着剤組成物(i i i)の架橋剤の含有量は、アクリル系樹脂の含有量100質量部に対して、2～30質量部であることが好ましく、4～25質量部であることがより好ましい。

[0123] 粘着剤組成物(i i i)は、上述の点以外は、粘着剤組成物(i)と同様のものである。

[0124] <<粘着剤組成物の製造方法>>

粘着剤組成物(i)～(i i i)等の前記粘着剤組成物は、前記粘着剤と、必要に応じて前記粘着剤以外の成分等の、粘着剤組成物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。

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。

[0125] ・コーティング層

前記コーティング層は、例えば、前記コーティング層における基材と接触している側とは反対側の表面が、基材のコーティング層を備えている側の表面よりも、表面粗さRaが小さいものが好ましい。

コーティング層としては、例えば、エネルギー線の照射によって硬化されて得られた硬化物を含有するものが好ましく、エネルギー線の照射により重合する、エネルギー線重合性化合物を含有するコーティング組成物を硬化させて得られたものが好ましい。そして、前記エネルギー線重合性化合物は、(メタ)アクリル酸又はその誘導体であることが好ましい。

なお、本明細書において「誘導体」とは、元の化合物の少なくとも1個の水素原子が水素原子以外の基（置換基）で置換されてなるものを意味する。

[0126] 前記保護膜形成用シートは、ダイシングして得られた半導体チップの裏面を保護するための保護膜を形成するという機能だけでなく、例えば、半導体ウエハをダイシングするときのダイシングシートとしての機能も兼ね備えたものとすることができる。そして、半導体ウエハのダイシング時には、保護膜形成用シートが貼付された半導体ウエハをエキスパンドすることがあり、その場合、保護膜形成用シートは、適度な柔軟性を有することが求められる。保護膜形成用シートに適度な柔軟性を付与するためには、例えば、前記支持シートを構成する材質として、ポリプロピレン等の柔軟な樹脂が選択されることがある。一方で、このような柔軟な樹脂等は、加熱によって変形してしまったり、皺が入ってしまうことがある。したがって、コーティング層は、原料となる組成物を熱硬化ではなく、エネルギー線の照射による硬化で形成できるものが望ましいといえる。

[0127] 前記コーティング層の厚さは、特に限定されないが、0.1～20 μm であることが好ましく、0.4～15 μm であることがより好ましく、0.8～10 μm であることが特に好ましい。コーティング層の厚さが前記下限値以上であることで、コーティング層の基材と接触している側とは反対側の表面における表面粗さ R_a の低減がより容易となり、さらに、前記保護膜形成用シートのブロッキングを抑制する効果がより高くなる。また、コーティング層の厚さが前記上限値以下であることで、前記保護膜形成用シートが貼付された後の半導体チップの状態を、前記シートを介して赤外線カメラ等によって検査するときに、より鮮明な検査画像を取得でき、さらに、エキスパンドを伴う半導体ウエハのダイシングをより容易に行うことができる。

なお、コーティング層は、上述のように基材の凹凸面を被覆することで、基材との接触面が凹凸面となり得るが、コーティング層の厚さは、コーティング層のこの凹凸面における凸部を含む部位では、この凸部の先端を一方の起点として算出すればよい。

[0128] 保護膜形成用シートにおいて、前記コーティング層が前記剥離フィルム側とは反対側の最外層となる場合、前記コーティング層の基材と接触している側とは反対側の表面（すなわち、露出面）の表面粗さ R_a は、 $0\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。

コーティング層の前記表面粗さ R_a は、例えば、基材におけるコーティング層を備えている側の表面の表面粗さ R_a 、コーティング層の厚さ、コーティング層を形成するための後述するコーティング組成物の塗工方法等により、調節できる。

[0129] <<コーティング組成物>>

前記コーティング組成物は、シリカゾル、及びラジカル重合性不飽和基含有有機化合物が結合したシリカ微粒子、のいずれか一方又は両方（ α ）（以下、「成分（ α ）」と略記することがある）と、多官能性アクリレート系モノマー及びアクリレート系プレポリマーからなる群より選択される少なくとも1種（ β ）（以下、「成分（ β ）」と略記することがある）と、を含有するものが好ましい。

[0130] [成分（ α ）]

前記成分（ α ）は、前記コーティング層の屈折率を低下させると共に、前記保護膜形成用シートの硬化収縮性及び熱湿収縮性を低下させて、これらの収縮に起因する保護膜形成用シートにおけるカールの発生を抑制するものである。

[0131] 成分（ α ）におけるシリカゾルとしては、例えば、シリカ微粒子が、アルコール、エチレングリコール由来のエーテル（例えば、セロソルブ）等の有機溶媒中に、コロイド状態で懸濁してなるコロイダルシリカが挙げられ、懸濁している前記シリカ微粒子の平均粒径は、 $0.001\sim 1\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.03\sim 0.05\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

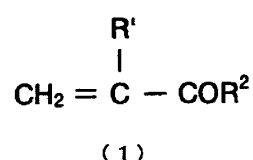
[0132] 成分（ α ）における、ラジカル重合性不飽和基含有有機化合物が結合したシリカ微粒子は、エネルギー線の照射により架橋及び硬化するものである。

前記ラジカル重合性不飽和基含有有機化合物が結合したシリカ微粒子とし

ては、例えば、シリカ微粒子の表面に存在するシラノール基と、ラジカル重合性不飽和基含有有機化合物中の官能基と、が反応してなるものが挙げられ、このシリカ微粒子の平均粒径は、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ラジカル重合性不飽和基含有有機化合物中の前記官能基は、シリカ微粒子中の前記シラノール基と反応し得るものであれば、特に限定されない。

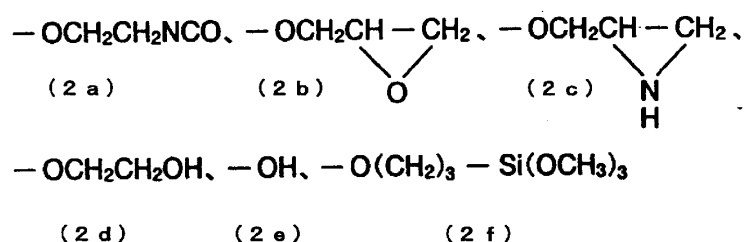
[0133] 前記官能基を有するラジカル重合性不飽和基含有有機化合物としては、例えば、下記一般式(1)で表される化合物等が挙げられる。

[0134] [化1]



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり； R^2 はハロゲン原子又は下記式(2a)～(2f)のいずれかで表される基である。)

[0135] [化2]



[0136] R^2 における前記ハロゲン原子としては、例えば、塩素元素、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0137] 前記ラジカル重合性不飽和基含有有機化合物で好ましいものとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸2-イソシアナートエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2,3-イミノプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン等が挙げられる。

[0138] 本発明において、前記ラジカル重合性不飽和基含有有機化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0139] 成分(α)において、シリカゾル、及びラジカル重合性不飽和基含有有機化合物が結合したシリカ微粒子は、それぞれ1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0140] 成分(α)としては、シリカゾルのみを用いてもよいし、前記ラジカル重合性不飽和基含有有機化合物が結合したシリカ微粒子のみを用いてもよく、シリカゾル、及び前記ラジカル重合性不飽和基含有有機化合物が結合したシリカ微粒子を併用してもよい。

[0141] 前記コーティング組成物の成分(α)の含有量は、前記支持シートのコーティング層以外の層の屈折率に応じて選択することが好ましいが、通常は、前記コーティング層の成分(α)に由来するシリカの含有量がコーティング組成物の総質量に対して20～60質量%となる量であることが好ましい。シリカの前記含有量が前記下限値以上であることで、コーティング層の屈折率を低下させる効果と、前記保護膜形成用シートにおけるカールの発生を抑制する効果が、より高くなる。また、シリカの前記含有量が前記上限値以下であることで、コーティング層の形成がより容易となるとともに、コーティング層の硬度の低下を抑制する効果がより高くなる。

上述のコーティング層の屈折率、形成容易性及び硬度、並びに保護膜形成用シートにおけるカールの発生抑制性が、より良好となることから、コーティング層の成分(α)に由来するシリカの含有量は、コーティング組成物の総質量に対して20～45質量%であることがより好ましい。

[0142] [成分(β)]

前記成分(β)は、前記コーティング層を形成する主要な光硬化性成分である。

[0143] 前記成分(β)における多官能性アクリレート系モノマーは、(メタ)アクリロイル基を1分子中に少なくとも2個有する(メタ)アクリル酸誘導体であれば、特に限定されない。

好ましい前記多官能性アクリレート系モノマーとしては、例えば、1, 4-ブタンジオールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(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、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(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、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジ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トリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0144] 前記成分(β)におけるアクリレート系プレポリマーは、(メタ)アクリル酸エステルで光硬化性を有するポリマー又はオリゴマーであれば、特に限定されない。

好ましい前記アクリレート系プレポリマーとしては、例えば、ポリエステルアクリレート系プレポリマー、エポキシアクリレート系プレポリマー、ウレタンアクリレート系プレポリマー、ポリオールアクリレート系プレポリマー等が挙げられる。

[0145] 前記ポリエステルアクリレート系プレポリマーとしては、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールとの縮合反応によって得られる、分子の両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を、(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得られるもの；多価カルボン酸にアルキレンオキ

シドを付加反応させて得られるオリゴマーの末端の水酸基を、(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得られるもの等が挙げられる。

前記エポキシアクリレート系プレポリマーとしては、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂又はノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、(メタ)アクリル酸を反応させてエステル化することにより得られるものが挙げられる。

前記ウレタンアクリレート系プレポリマーとしては、例えば、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートと、の反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得られるものが挙げられる。

前記ポリオールアクリレート系プレポリマーとしては、例えば、ポリエーテルポリオールの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得られるものが挙げられる。

[0146] 成分(β)において、前記多官能性アクリレート系モノマー及びアクリレート系プレポリマーは、それぞれ1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

[0147] 成分(β)としては、前記多官能性アクリレート系モノマーのみを用いてもよいし、前記アクリレート系プレポリマーのみを用いてもよく、前記多官能性アクリレート系モノマー及びアクリレート系プレポリマーを併用してもよい。

[0148] 前記コーティング組成物は、成分(α)及び成分(β)以外に、さらに溶媒を含有するものが好ましい。コーティング組成物が溶媒を含有することで、後述するように、コーティング組成物を塗工及び乾燥させて、コーティング層を形成するための塗膜をより容易に形成できる。

前記溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0149] 前記溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール；アセト

ン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；2-エトキシエタノール（エチルセロソルブともいう）等のセロソルブ等が挙げられる。

[0150] 前記コーティング組成物は、成分（ α ）及び成分（ β ）以外に、本発明の効果を損なわない範囲内において、さらに単官能性アクリレート系モノマー、光重合開始剤、光増感剤、重合禁止剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤等の各種任意成分を含有していてもよい。

前記任意成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0151] 任意成分としての前記単官能性アクリレート系モノマーは、光硬化性成分であり、（メタ）アクリロイル基を1分子中に1個のみ有する（メタ）アクリル酸誘導体であれば、特に限定されない。

好ましい前記単官能性アクリレート系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル（（メタ）アクリル酸ラウリルともいう）、（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ともいう）、（メタ）アクリル酸イソボルニル等が挙げられる。

[0152] 任意成分としての前記光重合開始剤としては、ラジカル重合に対して従来用いられている公知のものが挙げられる。

好ましい前記光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アルキルアミノベンゾフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジルジメチルアセタール系化合物、ベンゾイルベンゾエート系化合物、 α -アシロキシムエステル系化合物等のアリールケトン系光重合開始剤；スルフィド系化合物、チオキサントン系化合物等の含硫黄系光重合開始剤；アシルジアリールホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系化合物；アントラキノン系化合物等が挙げられる。

なお、前記コーティング組成物を電子線の照射により硬化させる場合には、光重合開始剤は不要である。

[0153] 前記コーティング組成物において、光重合開始剤の含有量は、光硬化性成分の総含有量 100 質量部に対して、0.2～10 質量部であることが好ましく、0.5～7 質量部であることがより好ましい。

[0154] 前記光増感剤としては、例えば、第三級アミン類、p-ジメチルアミノ安息香酸エステル、チオール系増感剤等が挙げられる。

前記コーティング組成物において、光増感剤の含有量は、光硬化性成分の総含有量 100 質量部に対して、1～20 質量部であることが好ましく、2～10 質量部であることがより好ましい。

[0155] 前記酸化防止剤、紫外線吸収剤及び光安定剤は、公知のものでよいが、分子内に（メタ）アクリロイル基等を有する反応型の酸化防止剤、紫外線吸収剤及び光安定剤であることが好ましい。これら酸化防止剤、紫外線吸収剤及び光安定剤は、エネルギー線の照射により形成されたポリマー鎖に結合するため、経時による硬化層からの逸散が抑制され、長期間に渡ってこれら成分の機能が発揮される。

[0156] 前記コーティング組成物は、成分（ α ）としてシリカゾルを含有するものが好ましく、コロイド状態で懸濁しているシリカ微粒子の平均粒径が 0.03～0.05 μm であるシリカゾルを含有するものがより好ましい。

前記コーティング層がこのようなシリカゾルを含有することにより、前記保護膜形成用シートのブロッキングを抑制する効果がより高くなる。そして、前記コーティング層において、このようなシリカゾルが、基材側とは反対側の表面やその近傍領域に、他の領域よりも多く存在して、偏在していることにより、前記保護膜形成用シートのブロッキングを抑制する効果がさらに高くなる。前記コーティング層において、シリカゾル等の含有成分を偏在させるためには、前記コーティング組成物の塗工条件を調節すればよい。

[0157] <<コーティング組成物の製造方法>>

コーティング組成物は、例えば、成分（ α ）及び成分（ β ）等のエネルギー

一線重合性化合物と、必要に応じてこれ以外の成分等、コーティング組成物を構成するための各成分を配合することで得られる。コーティング組成物は、例えば、配合成分が異なる点以外は、上述の粘着剤組成物の場合と同様の方法で得られる。

溶媒を用いる場合には、溶媒を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。

コーティング組成物中の溶媒以外の成分は、溶解していてもよいし、溶解せずに分散していてもよい。そして、コーティング組成物の各成分の濃度や粘度は、コーティング組成物が塗工可能である限り、特に限定されない。

コーティング組成物の塗工は、公知の方法で行えばよく、例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ロールナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ナイフコーター、スクリーンコーター、マイヤーバーコーター、キスコーター等の各種コーターを用いる方法が挙げられる。

[0158] ○保護膜形成層

前記保護膜形成層は、熱硬化性及びエネルギー線硬化性のいずれでもあってもよい。保護膜形成層は、硬化を経て最終的には耐衝撃性が高い保護膜となる。この保護膜は、例えば、ダイシング工程以降の半導体チップにおける、クラックの発生を防止する。

保護膜形成層は、後述する熱硬化性保護膜形成層用組成物又はエネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物（以下、これらを包括して「保護膜形成層用組成物」と称することがある）を用いて形成できる。

[0159] 保護膜形成層は1層（単層）のみでもよいし、2層以上の複数層でもよく、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もよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0160] 保護膜形成層の厚さは、特に限定されないが、1～100 μm であること

が好ましく、 $5 \sim 75 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。保護膜形成層の厚さが前記下限値以上であることで、保護膜又は保護膜形成層に対してレーザーを照射してレーザー印字を行うときに、レーザーの貫通に伴う半導体ウエハの破損の防止効果が高くなる。また、保護膜の保護能が向上する。一方、保護膜形成層の厚さが前記上限値以下であることで、前記フィルムの硬化時における収縮の程度が低減されて、保護膜付き半導体チップの反りを低減する効果が高くなる。また、温度サイクル試験時において、保護膜と半導体ウエハとの線膨張係数の差に起因する応力の発生を抑制し、保護膜の半導体ウエハからの剥離を抑制する効果が高くなる。

ここで、「保護膜形成層の厚さ」とは、保護膜形成層全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる保護膜形成層の厚さとは、保護膜形成層を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0161] ・熱硬化性保護膜形成層

好ましい熱硬化性保護膜形成層としては、例えば、重合体成分（A）及び熱硬化性成分（B）を含有するものが挙げられる。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、本発明において重合反応には、重縮合反応も含まれる。

[0162] <<熱硬化性保護膜形成層用組成物>>

熱硬化性保護膜形成層は、その構成材料を含有する熱硬化性保護膜形成層用組成物から形成できる。例えば、熱硬化性保護膜形成層の形成対象面に熱硬化性保護膜形成層用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、目的とする部位に熱硬化性保護膜形成層を形成できる。熱硬化性保護膜形成層用組成物中の、常温で気化しない成分同士の含有量の比率は、通常、熱硬化性保護膜形成層の前記成分同士の含有量の比率と同じとなる。

ここで、「常温」とは、先に説明したとおりである。

[0163] 熱硬化性保護膜形成層用組成物の塗工は、公知の方法で行えばよく、例え

ば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ロールナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ナイフコーター、スクリーンコーター、マイヤーバーコーター、キスコーター等の各種コーターを用いる方法が挙げられる。

[0164] 熱硬化性保護膜形成層用組成物の乾燥条件は、特に限定されないが、熱硬化性保護膜形成層用組成物は、後述する溶媒を含有している場合、加熱乾燥させることが好ましく、この場合、例えば、70～130℃で10秒間～5分間の条件で乾燥させることが好ましい。

[0165] <保護膜形成層用組成物(111-1)>

熱硬化性保護膜形成層用組成物としては、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保護膜形成層用組成物(111-1)(本明細書においては、「保護膜形成層用組成物(111-1)」と略記することがある)等が挙げられる。

[0166] [重合体成分(A)]

重合体成分(A)は、熱硬化性保護膜形成層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。

保護膜形成層用組成物(111-1)及び熱硬化性保護膜形成層が含有する重合体成分(A)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0167] 重合体成分(A)としては、例えば、アクリル系樹脂(例えば、(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(例えば、ウレタン結合を有する樹脂)、アクリルウレタン樹脂、シリコン系樹脂(例えば、シロキサン結合を有する樹脂)、ゴム系樹脂(例えば、ゴム構造を有する樹脂)、フェノキシ樹脂、熱硬化性ポリイミド等が挙げられ、アクリル系樹脂が好ましい。

[0168] 重合体成分(A)における前記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(Mw)は、10000～200000

0であることが好ましく、100000～1500000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前記下限値以上であることで、熱硬化性保護膜形成層の形状安定性（保管時の経時安定性）が向上する。また、アクリル系樹脂の重量平均分子量が前記上限値以下であることで、被着体の凹凸面へ熱硬化性保護膜形成層が追従し易くなり、被着体と熱硬化性保護膜形成層との間でボイド等の発生がより抑制される。

[0169] アクリル系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、 $-60\sim70^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $-30\sim50^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。アクリル系樹脂の T_g が前記下限値以上であることで、保護膜と支持シートとの接着力が抑制されて、支持シートの剥離性が向上する。また、アクリル系樹脂の T_g が前記上限値以下であることで、熱硬化性保護膜形成層及び保護膜の被着体との接着力が向上する。

本明細書において「ガラス転移温度」とは、示差走査熱量計を用いて、試料のDSC曲線を測定し、得られたDSC曲線の変曲点の温度で表される。

[0170] 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少なくとも2種のモノマーの共重合体等が挙げられる。

[0171] アクリル系樹脂を構成する前記（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とも

いう)、(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ともいう)、(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ともいう)、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(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ともいう)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、(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、(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。ここで、「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。

上記のなかでも、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸

グリシジル、及びアクリル酸 2-ヒドロキシエチル等が好ましい。

[0172] アクリル系樹脂は、例えば、前記（メタ）アクリル酸エステル以外に、さらに（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、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 種又は 2 種以上のモノマーが共重合してなるものでもよい。

[0173] アクリル系樹脂を構成するモノマーは、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよく、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。

[0174] 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、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り他の化合物と結合することで、保護膜形成用シート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。

[0175] 本発明においては、重合体成分（A）として、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）をアクリル系樹脂と併用してもよい。

前記熱可塑性樹脂を用いることで、保護膜の支持シートからの剥離性が向上したり、被着体の凹凸面へ熱硬化性保護膜形成層が追従し易くなり、被着体と熱硬化性保護膜形成層との間でボイド等の発生がより抑制されることがある。

[0176] 前記熱可塑性樹脂の重量平均分子量は 1000～100000 であることが好ましく、3000～80000 であることがより好ましい。

[0177] 前記熱可塑性樹脂のガラス転移温度（T_g）は、-30～150℃であることが好ましく、-20～120℃であることがより好ましい。

[0178] 前記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、ポリスチレン等が挙げられる。

[0179] 保護膜形成層用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性保護膜形成層が含有する前記熱可塑性樹脂は、１種のみでもよいし、２種以上でもよく、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。

[0180] 重合体成分（Ａ）の含有量は、重合体成分（Ａ）の種類によらず、保護膜形成層用組成物（ⅠⅠⅠ－１）を構成する溶媒以外の全ての成分の総質量に対して（すなわち、熱硬化性保護膜形成層の総質量に対して）、５～５０質量％であることが好ましく、１０～４０質量％であることがより好ましく、１５～３５質量％であることが特に好ましい。

[0181] 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。本発明においては、保護膜形成層用組成物（ⅠⅠⅠ－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、保護膜形成層用組成物（ⅠⅠⅠ－１）は、重合体成分（Ａ）及び熱硬化性成分（Ｂ）を含有するとみなす。

[0182] [熱硬化性成分（Ｂ）]

熱硬化性成分（Ｂ）は、熱硬化性保護膜形成層を硬化させて、硬質の保護膜を形成するための成分である。

保護膜形成層用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性保護膜形成層が含有する熱硬化性成分（Ｂ）は、１種のみでもよいし、２種以上でもよく、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。

[0183] 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、シリコン樹脂等が挙げられ、エポキシ系熱硬化性樹脂が好ましい。

[0184] （エポキシ系熱硬化性樹脂）

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。

保護膜形成層用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性保護膜形成層が含有するエポキシ系熱硬化性樹脂は、１種のみでもよいし、２種以上でもよく、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。

[0185] ・エポキシ樹脂（Ｂ１）

エポキシ樹脂（Ｂ１）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、２官能以上のエポキシ化合物が挙げられる。

上記のなかでも、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等が好ましい。

[0186] エポキシ樹脂（Ｂ１）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、保護膜形成用シートを用いて得られたパッケージの信頼性が向上する。

[0187] 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、エポキシ基へ（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、（メタ）アクリルアミド基等が挙げられ、アクリロイル基が好ましい。

[0188] エポキシ樹脂（Ｂ１）の数平均分子量は、特に限定されないが、熱硬化性保護膜形成層の硬化性、並びに硬化後の保護膜の強度及び耐熱性の点から、３００～３０００であることが好ましく、３００～１００００であること

がより好ましく、300～3000であることが特に好ましい。

本明細書において、「数平均分子量」は、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定される標準ポリスチレン換算の値で表される数平均分子量を意味する。エポキシ樹脂（B1）のエポキシ当量は、100～1100 g/eqであることが好ましく、150～1000 g/eqであることがより好ましい。

本明細書において、「エポキシ当量」とは1グラム当量のエポキシ基を含むエポキシ化合物のグラム数（g/eq）を意味し、JIS K 7236：2001の方法に従って測定することができる。

[0189] エポキシ樹脂（B1）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0190] ・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少なくとも2個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、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。

[0191] 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、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。

[0192] 熱硬化剤（B 2）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（B 2）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、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（B 2）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。

[0193] 熱硬化剤（B 2）としてフェノール系硬化剤を用いる場合には、保護膜の支持シートからの剥離性が向上する点から、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。

[0194] 熱硬化剤（B 2）は、常温では固形で、かつエポキシ樹脂（B 1）に対して硬化活性を示さず、一方で、加熱によって溶解し、かつエポキシ樹脂（B 1）に対して硬化活性を示す熱硬化剤（以下、「熱活性潜在性エポキシ樹脂硬化剤」と略記することがある）であることが好ましい。

前記熱活性潜在性エポキシ樹脂硬化剤は、常温では熱硬化性保護膜形成層において、エポキシ樹脂（B 1）中に安定して分散しているが、加熱によってエポキシ樹脂（B 1）と相溶し、エポキシ樹脂（B 1）と反応する。前記熱活性潜在性エポキシ樹脂硬化剤を用いることで、保護膜形成用シートの保存安定性が顕著に向上する。例えば、保護膜形成用フィルムから隣接する支持シートへのこの硬化剤の移動が抑制され、熱硬化性保護膜形成層の熱硬化性の低下が効果的に抑制される。そして、熱硬化性保護膜形成層の加熱による熱硬化度がより高くなるため、後述する保護膜付き半導体チップのピックアップ性がより向上する。

[0195] 前記熱活性潜在性エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、オニウム塩、二塩基酸ヒドラジド、ジシアンジアミド、硬化剤のアミン付加物等が挙げられる。

[0196] 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、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、300～30000であることが好ましく、400～10000であることがより好ましく、500～3000であることが特に好ましい。

熱硬化剤（B2）のうち、例えば、ビスフェノール、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。

[0197] 熱硬化剤（B2）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0198] 保護膜形成層用組成物（III-1）及び熱硬化性保護膜形成層において、熱硬化剤（B2）の含有量は、エポキシ樹脂（B1）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（B2）の前記含有量が前記下限値以上であることで、熱硬化性保護膜形成層の硬化がより進行し易くなる。また、熱硬化剤（B2）の前記含有量が前記上限値以下であることで、熱硬化性保護膜形成層の吸湿率が低減されて、保護膜形成用シートを用いて得られたパッケージの信頼性がより向上する。

[0199] 保護膜形成層用組成物（III-1）及び熱硬化性保護膜形成層において、熱硬化性成分（B）の含有量（例えば、エポキシ樹脂（B1）及び熱硬化剤（B2）の総含有量）は、重合体成分（A）の含有量100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、1.5～85質量部であることがより好ましく、2～70質量部であることが特に好ましい。熱硬化性成分（B）の前記含有量がこのような範囲であることで、保護膜と支持シートとの接着力が抑制されて、支持シートの剥離性が向上する。

別の側面として、保護膜形成層用組成物（III-1）及び熱硬化性保護膜形成層において、熱硬化性成分（B）の含有量は、保護膜形成層用組成物（III-1）の溶媒以外の全ての成分の総質量に対して（すなわち、熱硬化性保護膜形成層の総質量に対して）、1～90質量%が好ましく、10～

80質量%がより好ましく、30～70質量%がさらにより好ましい。

[0200] [硬化促進剤 (C)]

保護膜形成層用組成物 (I-I-1) 及び熱硬化性保護膜形成層は、硬化促進剤 (C) を含有していてもよい。硬化促進剤 (C) は、保護膜形成層用組成物 (I-I-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 (少なくとも1個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 (少なくとも1個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。

上記のなかでも、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾールが好ましい。

[0201] 保護膜形成層用組成物 (I-I-1) 及び熱硬化性保護膜形成層が含有する硬化促進剤 (C) は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0202] 硬化促進剤 (C) を用いる場合、保護膜形成層用組成物 (I-I-1) 及び熱硬化性保護膜形成層において、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) の前記含有量が前記下限値以上であることで、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る。また、硬化促進剤 (C) の含有量

が前記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保護膜形成層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、保護膜形成用シートを用いて得られたパッケージの信頼性がより向上する。

[0203] [充填材（D）]

保護膜形成層用組成物（I I I - 1）及び熱硬化性保護膜形成層は、充填材（D）を含有していてもよい。熱硬化性保護膜形成層が充填材（D）を含有することにより、熱硬化性保護膜形成層を硬化して得られた保護膜は、熱膨張係数の調整が容易となり、この熱膨張係数を保護膜の形成対象物に対して最適化することで、保護膜形成用シート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、熱硬化性保護膜形成層が充填材（D）を含有することにより、保護膜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。

[0204] 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。

[0205] 保護膜形成層用組成物（I I I - 1）及び熱硬化性保護膜形成層が含有する充填材（D）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0206] 充填材（D）を用いる場合、保護膜形成層用組成物（I I I - 1）において、溶媒以外の全ての成分の総含有量（総質量）に対する充填材（D）の含有量（すなわち、熱硬化性保護膜形成層の充填材（D）の含有量）は、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。

[0207] [カップリング剤（E）]

保護膜形成層用組成物（I I I - 1）及び熱硬化性保護膜形成層は、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、熱硬化性保護膜形成層の被着体に対する接着性及び密着性を向上させることができる。また、カップリング剤（E）を用いることで、熱硬化性保護膜形成層を硬化して得られた保護膜は、耐熱性を損なうことなく、耐水性が向上する。

[0208] カップリング剤（E）は、重合体成分（A）、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。

好ましい前記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、イミダゾールシラン等が挙げられる。

[0209] 保護膜形成層用組成物（I I I - 1）及び熱硬化性保護膜形成層が含有す

るカップリング剤（E）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

- [0210] カップリング剤（E）を用いる場合、保護膜形成層用組成物（I-I-1）及び熱硬化性保護膜形成層において、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）の総含有量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特に好ましい。カップリング剤（E）の前記含有量が前記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、熱硬化性保護膜形成層の被着体との接着性の向上等、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）の前記含有量が前記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。

[0211] [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、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、保護膜形成層用組成物（I-I-1）及び熱硬化性保護膜形成層は、さらに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、熱硬化性保護膜形成層の初期接着力及び凝集力を調節できる。

- [0212] 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）、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。

- [0213] 前記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、後述するような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。また、「末端イソシアネートウレタンプレポリマー」とは「末端イソシアネートウレタンプレポリマー」とは、ウレタン結合を有するとともに、分子の末端部にイソシアネート基を有するプレポリマーを意味する。

[0214] 前記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。

[0215] 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トリ-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トリ-β-アジリジニルプロピオネート、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。

[0216] 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、熱硬化性保護膜形成層に架橋構造を簡便に導入できる。

[0217] 保護膜形成層用組成物（I I I - 1）及び熱硬化性保護膜形成層が含有する架橋剤（F）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0218] 架橋剤（F）を用いる場合、保護膜形成層用組成物（I I I - 1）において、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特に好ましい。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、熱硬化性保護膜形成層の支持シートとの接着力や、熱硬化性保護膜形成層の半導体ウエハ又は半導体チップとの接着力が、過度に低下することが抑制される。

本発明においては、架橋剤（F）を用いなくても、本発明の効果が十分に得られる。

[0219] [エネルギー線硬化性樹脂（G）]

保護膜形成層用組成物（I I I - 1）は、エネルギー線硬化性樹脂（G）を含有していてもよい。熱硬化性保護膜形成層は、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。

[0220] 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。

前記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。

- [0221] 前記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。
- [0222] 前記エネルギー線硬化性化合物の重量平均分子量は、100～30000であることが好ましく、300～10000であることがより好ましい。
- [0223] 重合に用いる前記エネルギー線硬化性化合物は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。
- [0224] 保護膜形成層用組成物（I-I-1）が含有するエネルギー線硬化性樹脂（G）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。
- [0225] 保護膜形成層用組成物（I-I-1）において、エネルギー線硬化性樹脂（G）の含有量は、保護膜形成層用組成物（I-I-1）の溶媒以外の全ての成分の総質量に対して、1～95質量%であることが好ましく、2～90質量%であることがより好ましく、3～85質量%であることが特に好ましい。

[0226] [光重合開始剤 (H)]

保護膜形成層用組成物 (111-1) は、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) の重合反応を効率よく進めるために、光重合開始剤 (H) を含有していてもよい。

[0227] 保護膜形成層用組成物 (111-1) における光重合開始剤 (H) としては、粘着剤組成物 (ii) における光重合開始剤と同じものが挙げられる。

[0228] 保護膜形成層用組成物 (111-1) が含有する光重合開始剤 (H) は、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよく、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。

[0229] 保護膜形成層用組成物 (111-1) 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特に好ましい。

[0230] [着色剤 (I)]

保護膜形成層用組成物 (111-1) 及び熱硬化性保護膜形成層は、着色剤 (I) を含有していてもよい。

着色剤 (I) としては、例えば、無機系顔料、有機系顔料、有機系染料等、公知のものが挙げられる。

[0231] 前記有機系顔料及び有機系染料としては、例えば、アミニウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、アズレニウム系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノン系色素、ピリリウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ナフトラクタム系色素、アゾ系色素、縮合アゾ系色素、インジゴ系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、ジオキサジン系色素、キナクリドン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、ピロール系色素、チオインジゴ系色素、金属錯体系色素 (金属錯塩染料)、ジチオール金属錯体系色素、インドールフェノール系色素、トリアリルメタン系色素、アントラキノン系色素、ナフトール系色素、アゾメチン系色素、ベンズイミダゾロン系色素、ピラ

ンスロン系色素及びスレン系色素等が挙げられる。

[0232] 前記無機系顔料としては、例えば、カーボンブラック、コバルト系色素、鉄系色素、クロム系色素、チタン系色素、バナジウム系色素、ジルコニウム系色素、モリブデン系色素、ルテニウム系色素、白金系色素、ITO（インジウムスズオキサイド）系色素、ATO（アンチモンズオキサイド）系色素等が挙げられる。

[0233] 保護膜形成層用組成物（I-I-1）及び熱硬化性保護膜形成層が含有する着色剤（I）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0234] 着色剤（I）を用いる場合、熱硬化性保護膜形成層の着色剤（I）の含有量は、目的に応じて適宜調節すればよい。例えば、保護膜はレーザー照射により印字が施される場合があり、熱硬化性保護膜形成層の着色剤（I）の含有量を調節し、保護膜の光透過性を調節することにより、印字視認性を調節できる。また、熱硬化性保護膜形成層の着色剤（I）の含有量を調節することで、保護膜の意匠性を向上させたり、半導体ウエハの裏面の研削痕を見えにくくすることもできる。この点を考慮すると、保護膜形成層用組成物（I-I-1）において、溶媒以外の全ての成分の総含有量（総質量）に対する着色剤（I）の含有量（すなわち、熱硬化性保護膜形成層の着色剤（I）の含有量）は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.1～7.5質量%であることがより好ましく、0.1～5質量%であることが特に好ましい。着色剤（I）の前記含有量が前記下限値以上であることで、着色剤（I）を用いたことによる効果がより顕著に得られる。また、着色剤（I）の前記含有量が前記上限値以下であることで、熱硬化性保護膜形成層の光透過性の過度な低下が抑制される。

[0235] [汎用添加剤（J）]

保護膜形成層用組成物（I-I-1）及び熱硬化性保護膜形成層は、本発明の効果を損なわない範囲内において、汎用添加剤（J）を含有していてもよい。

汎用添加剤（J）は、公知のものでよく、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されないが、好ましいものとしては、例えば、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、ゲッタリング剤等が挙げられる。

[0236] 保護膜形成層用組成物（I I I - 1）及び熱硬化性保護膜形成層が含有する汎用添加剤（I）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

保護膜形成層用組成物（I I I - 1）及び熱硬化性保護膜形成層の汎用添加剤（I）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。

[0237] [溶媒]

保護膜形成層用組成物（I I I - 1）は、さらに溶媒を含有することが好ましい。溶媒を含有する保護膜形成層用組成物（I I I - 1）は、取り扱い性が良好となる。

前記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、酢酸ブチル等のエステル；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。

保護膜形成層用組成物（I I I - 1）が含有する溶媒は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0238] 保護膜形成層用組成物（I I I - 1）が含有する溶媒は、保護膜形成層用組成物（I I I - 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。

溶媒の含有量は、前記保護膜形成用組成物の総質量に対して、前記保護膜形成用組成物の固形分濃度が10～80質量%となる量であることが好まし

く、20～70質量%となる量であることがより好ましく、30～65質量%となる量であることがさらに好ましい。

[0239] <<熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造方法>>

保護膜形成層用組成物（111-1）等の熱硬化性保護膜形成層用組成物は、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、撈拌子又は撈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。

[0240] ・エネルギー線硬化性保護膜形成層

エネルギー線硬化性保護膜形成層は、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、未硬化でかつ粘着性を有することがより好ましい。ここで、「エネルギー線」及び「エネルギー線硬化性」とは、先に説明したとおりである。

[0241] <<エネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物>>

エネルギー線硬化性保護膜形成層は、その構成材料を含有するエネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物から形成できる。例えば、エネルギー線硬化性保護膜形成層の形成対象面にエネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物を

塗工し、必要に応じて乾燥させることで、目的とする部位にエネルギー線硬化性保護膜形成層を形成できる。エネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物中の、常温で気化しない成分同士の含有量の比率は、通常、エネルギー線硬化性保護膜形成層の前記成分同士の含有量の比率と同じとなる。ここで、「常温」とは、先に説明したとおりである。

[0242] エネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物の塗工は、公知の方法で行えばよく、例えば、エアークリーナー、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ロールナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ナイフコーター、スクリーンコーター、マイヤーバーコーター、キスコーター等の各種コーターを用いる方法が挙げられる。

[0243] エネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物の乾燥条件は、特に限定されないが、エネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物は、後述する溶媒を含有している場合、加熱乾燥させることが好ましく、この場合、例えば、70～130℃で10秒間～5分間の条件で乾燥させることが好ましい。

[0244] <保護膜形成層用組成物（I V-1）>

エネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物としては、例えば、前記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保護膜形成層用組成物（I V-1）（本明細書においては、単に「保護膜形成層用組成物（I V-1）」と略記することがある）等が挙げられる。

[0245] [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保護膜形成層に造膜性や、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80000～2000000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100～80000の化合物（a2）が挙げられる。前記重合体（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。

[0246] (エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が80000～2000000の重合体(a1))

エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が80000～2000000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基を有するエネルギー線硬化性化合物(a12)と、が付加反応してなるアクリル系樹脂(a1-1)が挙げられる。

[0247] アクリル系重合体(a11)における他の化合物が有する基と反応可能な前記官能基としては、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)、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。

[0248] ・官能基を有するアクリル系重合体(a11)

前記官能基を有するアクリル系重合体(a11)としては、例えば、前記官能基を有するアクリル系モノマーと、前記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、前記アクリル系重合体(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。

[0249] 前記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、エポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

[0250] 前記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（すなわち、(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。

[0251] 前記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（すなわち、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（すなわち、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。

[0252] 前記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、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。

[0253] 前記アクリル系重合体(a 1 1)を構成する、前記官能基を有するアクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0254] 前記官能基を有しないアクリル系モノマーとしては、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好ましく、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ともいう)、(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ともいう)、(メタ) アクリル酸ヘプタデシル、(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ともいう) 等が挙げられる。

[0255] また、前記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。

[0256] 前記アクリル系重合体(a 1 1)を構成する、前記官能基を有しないアクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0257] 前記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。

前記アクリル系重合体(a 1 1)を構成する前記非アクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0258] 前記アクリル系重合体(a 1 1)において、前記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割合(含有量)は、前記アクリル系重合体(a 1 1)を構成する構成単位の総質量に対して、0.1～50質量%

であることが好ましく、1～40質量%であることがより好ましく、3～30質量%であることが特に好ましい。前記割合がこのような範囲であることで、前記アクリル系重合体(a11)と前記エネルギー線硬化性化合物(a12)との共重合によって得られた前記アクリル系樹脂(a1-1)におけるエネルギー線硬化性基の含有量により保護膜の硬化の程度を好ましい範囲に容易に調節できる。

[0259] 前記アクリル系樹脂(a1-1)を構成する前記アクリル系重合体(a11)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0260] ・エネルギー線硬化性化合物(a12)

前記エネルギー線硬化性化合物(a12)は、前記アクリル系重合体(a11)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。前記エネルギー線硬化性化合物(a12)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(a11)のこの水酸基と容易に反応する。

[0261] 前記エネルギー線硬化性化合物(a12)は、1分子中に前記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。

[0262] 前記エネルギー線硬化性化合物(a12)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- α , α -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、前記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。

[0263] 前記アクリル系樹脂（a 1-1）を構成する前記エネルギー線硬化性化合物（a 1 2）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0264] アクリル系樹脂（a 1-1）の含有量は、保護膜形成層用組成物（I V-1）の溶媒以外の成分の総質量に対して、1～40質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましく、3～20質量%であることが特に好ましい。

[0265] 前記アクリル系樹脂（a 1-1）において、前記アクリル系重合体（a 1 1）に由来する前記官能基の含有量に対する、前記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%であることが特に好ましい。前記含有量の割合がこのような範囲であることで、硬化後の保護膜の接着力がより大きくなる。なお、前記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。

[0266] 前記重合体（a 1）の重量平均分子量（M_w）は、100000～2000000であることが好ましく、300000～1500000であることがより好ましい。

ここで、「重量平均分子量」とは、先に説明したとおりである。

[0267] 前記重合体（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、前記重合体（a 1）は、前記アクリル系重合体（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、前記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。

[0268] 保護膜形成層用組成物（I V-1）及びエネルギー線硬化性保護膜形成層が含有する前記重合体（a 1）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0269] （エネルギー線硬化性基を有する、分子量が100～80000の化合物（a 2））

エネルギー線硬化性基を有する、分子量が100～80000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、ビニル基等が挙げられる。

[0270] 前記化合物（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、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。

[0271] 前記化合物（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。

前記アクリレート系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-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-(2-(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-ヘキサンジオールジ(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-(2-(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、 ε -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。

[0272] 前記化合物(a2)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。このような樹脂は、後述する熱硬化性成分を構成する樹脂にも該当するが、本発明においては前記化合物（a 2）として取り扱う。

[0273] 前記化合物（a 2）は、重量平均分子量が100～30000であることが好ましく、300～10000であることがより好ましい。

[0274] 保護膜形成層用組成物（I V-1）及びエネルギー線硬化性保護膜形成層が含有する前記化合物（a 2）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0275] [エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）]

保護膜形成層用組成物（I V-1）及びエネルギー線硬化性保護膜形成層は、前記エネルギー線硬化性成分（a）として前記化合物（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。

前記重合体（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。

[0276] 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、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。

[0277] 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し、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。

[0278] 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、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。ここで、「置換アミノ基」とは、先に説明したとおりである。

[0279] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、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好ましく、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ともいう）、（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ともいう）、（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ともいう）、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（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）等が挙げられる。

[0280] 前記環状骨格を有する（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。

[0281] 前記グリシジル基含有(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、(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。

[0282] アクリル系重合体(b-1)を構成する前記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。

[0283] 少なくとも一部が架橋剤によって架橋された、前記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、前記重合体(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。

前記反応性官能基は、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、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、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。

[0284] 前記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、少なくとも前記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、前記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、前記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前記重合体（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。

[0285] 反応性官能基を有する前記重合体（b）において、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の割合（含有量）は、前記重合体（b）を構成する構成単位の総質量に対して、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、前記重合体（b）において、架橋の程度がより好ましい範囲となる。

[0286] 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_w）は、保護膜形成層用組成物（IV-1）の造膜性がより良好となる点から、10000～2000000であることが好ましく、100000～1500000であることがより好ましい。ここで、「重量平均分子量」とは、先に説明したとおりである。

[0287] 保護膜形成層用組成物（IV-1）及びエネルギー線硬化性保護膜形成層が含有する、エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、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。

[0288] 保護膜形成層用組成物（IV-1）としては、前記重合体（a1）及び前記化合物（a2）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、保護膜形成層用組成物（IV-1）は、前記化合物（a2）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、さらに前記（a 1）を含有することも好ましい。
また、保護膜形成層用組成物（I V-1）は、前記化合物（a 2）を含有せず、前記重合体（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。

[0289] 保護膜形成層用組成物（I V-1）が、前記重合体（a 1）、前記化合物（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、保護膜形成層用組成物（I V-1）において、前記化合物（a 2）の含有量は、前記重合体（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。

[0290] 保護膜形成層用組成物（I V-1）において、溶媒以外の成分の総含有量（総質量）に対する、前記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（すなわち、エネルギー線硬化性保護膜形成層の前記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、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%であることが特に好ましい。エネルギー線硬化性成分の含有量の前記割合がこのような範囲であることで、エネルギー線硬化性保護膜形成層のエネルギー線硬化性がより良好となる。

前記エネルギー線硬化性成分（a）の含有量は、保護膜形成層用組成物（I V-1）における溶媒以外の成分の総質量に対して、1～80質量%が好ましい。

前記エネルギー線硬化性成分（a 1）の含有量は、保護膜形成層用組成物（I V-1）における溶媒以外の成分の総質量に対して、1～80質量%が好ましい。

前記エネルギー線硬化性成分（a 2）の含有量は、保護膜形成層用組成物（I V-1）における溶媒以外の成分の総質量に対して、1～80質量%が好ましい。

前記エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の含有量は、保護膜形成層用組成物（I V - 1）における溶媒以外の成分の総質量に対して、1～80質量％が好ましい。

なお、上記成分（a 1）、成分（a 2）、成分（b）の合計含有量は、100質量％を超えない。

[0291] 保護膜形成層用組成物（I V - 1）は、前記エネルギー線硬化性成分以外に、さらに目的に応じて、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、着色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、前記エネルギー線硬化性成分及び熱硬化性成分を含有する保護膜形成層用組成物（I V - 1）を用いることにより、形成されるエネルギー線硬化性保護膜形成層は、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保護膜形成層から形成された保護膜の強度も向上する。

[0292] 保護膜形成層用組成物（I V - 1）における前記熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤、着色剤及び汎用添加剤としては、それぞれ、保護膜形成層用組成物（I I I - 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）、着色剤（I）及び汎用添加剤（J）と同じものが挙げられる。

[0293] 保護膜形成層用組成物（I V - 1）において、前記熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤、着色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種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

保護膜形成層用組成物（I V - 1）における前記熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤、着色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。

[0294] 保護膜形成層用組成物（I V - 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。

保護膜形成層用組成物（I V - 1）が含有する溶媒としては、例えば、保

護膜形成層用組成物（ⅠⅠⅠ－１）における溶媒と同じものが挙げられる。

保護膜形成層用組成物（ⅠⅤ－１）が含有する溶媒は、１種のみでもよいし、２種以上でもよい。

[0295] <<エネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物の製造方法>>

保護膜形成層用組成物（ⅠⅤ－１）等のエネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物は、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。

[0296] ○剥離フィルム

前記剥離フィルムは、上述の静止摩擦力の条件（２９Ｎ以下）を満たすものであれば、特に限定されない。好ましい剥離フィルムとしては、例えば、この分野で用いられる、剥離処理面を有する公知の剥離フィルム等が挙げられる。前記剥離処理面における剥離処理としては、アルキッド系、シリコーン系、フッ素系、不飽和ポリエステル系、ポリオレフィン系又はワックス系等の各種剥離剤による処理が挙げられる。前記剥離剤は、耐熱性を有する点では、アルキッド系、シリコーン系又はフッ素系の剥離剤が好ましい。

[0297] 剥離フィルムの厚さは、特に限定されないが、２０～８５μｍであることが好ましく、２５～７５μｍであることがより好ましい。剥離フィルムの厚

さが前記下限値以上であることで、目的とする段階での剥離フィルムの剥離がより容易となり、また、保護膜形成用シートを巻き取ってロールとした後に、巻き跡が剥離フィルムに付き難くなる。一方、剥離フィルムの厚さが前記上限値以下であることで、目的外の段階での剥離フィルムの剥離を抑制する効果がより高くなる。

[0298] 保護膜形成用シートにおいて、剥離フィルムの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（露出面）は、前記静止摩擦力が29 N以下である限り、平滑面及び凹凸面のいずれでもあってもよく、例えば、支持シートの保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（露出面）の表面粗さを考慮して、適宜選択すればよい。

[0299] 本発明に係る保護膜形成用シートにおいて、前記支持シートの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（露出面）と、前記剥離フィルムの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（露出面）と、の間における静止摩擦力は、上述のとおり29 N以下であり、25 N以下であることが好ましく、20 N以下であることがより好ましく、15 N以下であることがさらに好ましく、13 N以下であることが特に好ましく、例えば、10 N以下、8.5 N以下等とすることも可能である。

一方、前記静止摩擦力の下限値は特に限定されず、例えば、1 N、2 N、3 N等とすることができるが、これらに限定されない。

すなわち、前記静止摩擦力は、1 N～29 Nであればよく、1 N～25 Nが好ましく、2 N～20 Nがより好ましく、2 N～15 Nがよりさらに好ましく、3 N～13 Nが特に好ましい。

また、前記静止摩擦力は、5 N～12 Nであってもよく、5 N～7 Nであってもよい。

前記静止摩擦力は、例えば、支持シートの前記表面（露出面）の平滑度と、剥離フィルムの前記表面（露出面）の平滑度と、を考慮して、支持シート及び剥離フィルムの組み合わせを選択することで、調節できる。また、前記静止摩擦力は、支持シートの前記表面（露出面）の材質と、剥離フィルムの

前記表面（露出面）の材質と、を考慮して、支持シート及び剥離フィルムの組み合わせを選択することでも、調節できる。

[0300] <保護膜形成用シートの製造方法>

本発明に係る保護膜形成用シートは、例えば、前記支持シートの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下となるように、前記支持シートと前記保護膜形成層との積層構造を形成する工程（以下、「積層工程（P1）」と称することがある）と、前記支持シートの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、前記剥離フィルムの前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における静止摩擦係数が 2.9 以下となるように、前記保護膜形成層と前記剥離フィルムとの積層構造を形成する工程（以下、「積層工程（P2）」と称することがある）と、を含む製造方法により製造できる。

[0301] 支持シートが複数層からなる場合には、これら複数の層を積層して支持シートを製造すればよい。

基材上に他の層（例えば、粘着剤層、中間層、コーティング層等）が積層されてなる支持シートを製造する場合には、例えば、前記他の層を構成するための成分を含有する組成物（例えば、粘着剤組成物、中間層形成用組成物、コーティング組成物等）を、基材の表面に塗工して、必要に応じて乾燥させることで、基材に前記他の層を積層すればよい。また、基材上に他の層が積層されてなる支持シートを製造する場合には、例えば、前記他の層を構成するための成分を含有する組成物を、剥離材の剥離処理面に塗工して、必要に応じて乾燥させることで、剥離材上に前記他の層をあらかじめ形成した後、形成した前記他の層の表面（露出面）を前記基材の表面と貼り合わせることで、基材に前記他の層を積層してもよい。この場合、前記剥離材は、必要に応じて、例えば、前記他の層への保護膜形成層の積層時等、前記他の層に何らかの操作を行ときまでに取り除けばよい。

前記剥離材としては、この分野で公知のものをを用いればよく、例えば、本発明に係る保護膜形成用シートを構成する上述の剥離フィルムと同様のもの

を用いてもよい。

[0302] 例えば、一方又は両方の表面に前記他の層が既に積層されている基材に対して、目的とする組成物を直接塗工して、さらに他の層を形成することは、可能である。ただし、このような場合には、上述の様に、剥離材上であらかじめ形成された前記他の層を、基材又は基材上にすでに積層されている他の層と貼り合わせる方法を採用することが好ましい。

[0303] 前記積層工程（P 1）において、支持シートと保護膜形成層との積層構造は、例えば、支持シートの表面に保護膜形成層用組成物を塗工して、必要に応じて乾燥させて、保護膜形成層を形成することで形成できる（以下、本工程を特に「積層工程（P 1）－ 1 1」と称することがある）。ただし、本工程においては、支持シートの保護膜形成層用組成物を塗工しない面（非塗工面）の表面粗さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下となるように、支持シートでの保護膜形成層用組成物の塗工面を選択する。例えば、支持シートの一方の表面の表面粗さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、他方の表面の表面粗さが $0.5\ \mu\text{m}$ より大きい場合には、この表面粗さが $0.5\ \mu\text{m}$ より大きい表面を保護膜形成層用組成物の塗工面とする。一方、支持シートの両方の表面の表面粗さがともに $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である場合には、どちらの表面を保護膜形成層用組成物の塗工面としてもよい。

[0304] また、前記積層工程（P 1）において、支持シートと保護膜形成層との積層構造は、例えば、上述の複数層からなる支持シートの作製の場合と同様の方法でも形成できる。すなわち、剥離材の剥離処理面に保護膜形成層用組成物を塗工して、必要に応じて乾燥させることで、前記剥離材上に保護膜形成層をあらかじめ形成した後、形成したこの保護膜形成層の前記剥離材が設けられていない側の表面を、支持シートの表面と貼り合わせることで、支持シートと保護膜形成層との積層構造を形成できる（以下、本工程を特に「積層工程（P 1）－ 1 2」と称することがある）。ただし、本工程においては、支持シートの保護膜形成層を貼り合わせない側の表面（以下、「非貼合面」と略記することがある）の表面粗さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下となるように、支持

シートでの保護膜形成層の貼り合わせ面（以下、「貼合面」と略記することがある）を選択する。このときの、前記貼合面の選択は、上述の支持シートの表面に保護膜形成層用組成物を塗工する場合の塗工面の選択と同様に行えばよい。

本法での前記剥離材としては、この分野で公知のものを用いればよく、例えば、本発明に係る保護膜形成用シートを構成する上述の剥離フィルムと同様のものが好ましい。

[0305] 例えば、前記支持シートが基材の一方又は両方の表面に前記他の層が積層されてなるものである場合にも、保護膜形成層用組成物をこのような支持シート上に直接塗工して、保護膜形成層を形成することは、可能である。ただし、このような場合にも、積層工程（P 1）において上述の様に、剥離材上であらかじめ形成しておいた保護膜形成層を支持シートと貼り合わせる方法を採用することが好ましい。

[0306] 積層工程（P 1）として、上述の積層工程（P 1）－1 1を採用した場合には、前記積層工程（P 2）においては、保護膜形成層の支持シートが設けられていない側の表面に、前記剥離フィルムを貼り合わせればよい。ただし、本工程においては、支持シートの表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である露出面と、剥離フィルムの保護膜形成層を貼り合わせる側とは反対側の表面と、の間における静止摩擦力が 29N 以下となるように、剥離フィルムの種類を選択する。

[0307] 一方、積層工程（P 1）として、上述の積層工程（P 1）－1 2を採用した場合には、前記積層工程（P 2）においては、保護膜形成層の支持シートが設けられている側とは反対側の表面に設けられている剥離材を取り除いて、保護膜形成層の一方の表面を露出させた後、この保護膜形成層の露出面に、前記剥離フィルムを貼り合わせればよい。ただし、本工程においても、支持シートの表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である露出面と、剥離フィルムの保護膜形成層を貼り合わせる側とは反対側の表面と、の間における静止摩擦力が 29N 以下となるように、剥離フィルムの種類を選択する。

[0308] また、積層工程（P 1）として、上述の積層工程（P 1）－1 2を採用した場合には、保護膜形成層をあらかじめ形成する前記剥離材として、前記剥離フィルム（本発明に係る保護膜形成用シートを構成する剥離フィルム）を採用することで、この積層工程（P 1）－1 2は、前記積層工程（P 2）も兼ねるものとなる。この製造方法は、製造工程が簡略化できる点で好ましいものといえる。この製造方法での支持シートと保護膜形成層との積層構造を形成する工程を、以下、特に「積層工程（P 1'）」と称することがある。

すなわち、本発明に係る保護膜形成用シートは、前記保護膜形成層用組成物を用いて、前記剥離フィルムの剥離処理面上に保護膜形成層を形成し、形成した前記保護膜形成層の前記剥離フィルムが設けられていない側の表面を、前記支持シートの表面と貼り合わせる工程（積層工程（P 1'））を有し、前記支持シートの前記保護膜形成層を貼り合わせない側の表面の表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下となるように、前記支持シートの貼り合わせ面を選択し、前記支持シートの表面粗さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である前記表面と、前記剥離フィルムの剥離処理面とは反対側の表面と、の間における静止摩擦力が 2.9N 以下となるように、前記剥離フィルムを選択する製造方法でも製造できる。

[0309] 例えば、図7等に示すように、保護膜形成用シートを剥離フィルム側から見下ろして平面視したときに、保護膜形成層が粘着剤層よりも表面積が小さい保護膜形成用シートを製造する場合には、上述の製造方法において、あらかじめ所定の大きさ及び形状に切り出しておいた保護膜形成層を粘着剤層上に設けるようにすればよい。

[0310] 本発明に係る保護膜形成用シートの製造時において、例えば、保護膜形成層は、前記保護膜形成層用組成物を保護膜形成層の形成対象面に塗工して、好ましくは乾燥させることで形成できる。保護膜形成層用組成物の塗工は、公知の方法で行えばよく、例えば、エアーナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ロールナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ナイフコーター、スクリーンコーター、マイヤーバーコーター、キスコーター等の各種コーターを用いる方法

が挙げられる。

[0311] 保護膜形成層用組成物の乾燥条件は、特に限定されないが、保護膜形成層用組成物は加熱乾燥させることが好ましく、この場合、例えば、70～130℃で1～5分間の条件で乾燥させることが好ましい。

[0312] 本発明に係る保護膜形成用シートの製造時において、例えば、粘着剤層は、前記粘着剤組成物を粘着剤層の形成対象面に塗工して、好ましくは乾燥させることで形成できる。粘着剤組成物は、保護膜形成層用組成物の場合と同じ方法で塗工できる。

[0313] 塗工した粘着剤組成物は、加熱することで架橋させてもよく、この加熱による架橋は乾燥を兼ねて行ってもよい。加熱条件は、例えば、100～130℃で1～5分間とすることができ、これに限定されない。

[0314] 本発明に係る保護膜形成用シートの製造時において、例えば、コーティング層は、前記コーティング組成物をコーティング層の形成対象面に塗工して、好ましくは乾燥させ、必要に応じて塗工により形成した塗膜を硬化させることで形成できる。コーティング組成物は、保護膜形成層用組成物の場合と同じ方法で塗工できる。

[0315] コーティング組成物の乾燥条件は、特に限定されず、例えば、保護膜形成層用組成物の場合と同じ条件で乾燥させることが好ましい。

[0316] コーティング組成物から形成した前記塗膜の硬化条件は、特に限定されず、公知の方法で行えばよい。

エネルギー線の照射により硬化を行う場合には、例えば、紫外線を照射する場合であれば、紫外線源として高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ又はキセノンランプ等を用い、照射量を好ましくは100～500mJ/cm²として、照射すればよい。一方、電子線を照射する場合であれば、電子線加速器等によって電子線を発生させ、照射量を好ましくは150～350kVとして、照射すればよい。なかでもコーティング層の形成は、紫外線の照射により行うことが好ましい。

[0317] コーティング層が、基材等の凹凸面を被覆して、支持シートの表面の平滑

度を向上させる目的で形成される場合には、コーティング組成物を前記凹凸面に直接塗工して、コーティング層を形成することが好ましい。このようにすることで、コーティング層の表面と凹凸面との間において、空隙部の発生が抑制され、例えば、コーティング層の表面と凹凸面との界面における光の乱反射が抑制され、半導体チップの上述の赤外線検査をより良好に行うことができる。

前記空隙部の発生を抑制するためには、例えば、粘度が小さいコーティング組成物を用いることが好ましい。また、エネルギー線重合性化合物を含有するコーティング組成物は、通常、前記空隙部の発生を抑制するのに好適である。

[0318] 支持シートの表面の表面粗さを調節する必要がある場合には、公知の方法で調節すればよい。例えば、表面粗さの調節対象である層が、前記保護膜形成層用組成物、粘着剤組成物、コーティング組成物等の組成物を塗工することで形成する層である場合には、その表面粗さは、前記組成物の塗工面の表面粗さを調節することで調節できる。

また、表面粗さの調節対象である層が、その表面に加熱により溶融する充填材等の溶融成分を含有する場合には、この表面を加熱して、前記溶融成分を溶融させることで、表面粗さを低減できる。表面粗さの調節対象である層が、その表面に前記溶融成分を含有していない場合には、その表面全体を加熱によって平滑化させることにより、表面粗さを低減してもよい。

また、表面粗さの調節対象である層の表面に、上述のように、コーティング層を形成することでも、表面粗さを低減できる。

一方、表面粗さの調節対象である層に対して、サンドブラスト加工等によって表面粗化処理を行うことで、表面粗さを増大させることができる。

[0319] 前記静止摩擦力（静止摩擦係数ともいう）を調節するために、剥離フィルムの剥離処理面とは反対側の表面の表面粗さを調節する必要がある場合には、上記の支持シートの場合と同様に、公知の方法で調節すればよい。剥離フィルムの前記表面は、通常、平滑度が高いことが多いため、例えば、表面粗

さを増大させたい場合には、サンドブラスト加工等によって表面粗化処理を行えばよい。

ただし、通常は、支持シートの表面の方が剥離フィルムの前記表面よりも、表面粗さの調節を行うことが容易である。したがって、支持シートの表面の表面粗さを調節することで、前記静止摩擦力を調節することが好ましい。

[0320] 以下に、本発明に係る保護膜形成用シートのうち、一例として、図2に示す構成のものの製造方法として、前記積層工程（P1'）を有する製造方法について、図9を参照して説明する。なお、ここで説明する製造方法は、一例であり、図2に示す構成の保護膜形成用シートの他の製造方法や、他の保護膜形成用シートの製造方法が、以下で説明する工程と同じであるか又は類似する工程を有する場合には、このような工程も、以下で説明する工程と同様に行うことができる。

[0321] 本法では、熱硬化性保護膜形成層用組成物又はエネルギー線硬化性保護膜形成層用組成物を剥離フィルム15の剥離処理面15bに塗工して、図9（a）に示すように、保護膜形成層13を形成する。このとき、基材11の表面粗さが0.5 μm 以下である面（表面11b）と、剥離フィルム15における剥離処理面15bとは反対側の面（表面15a）と、の間における静止摩擦力が29N以下となるように、剥離フィルム15を選択する。なお、ここでは、保護膜形成用シート1Bとの比較が容易となるように、保護膜形成層13が剥離フィルム15よりも下層となるように配置されている例を示しているが、これは、保護膜形成組成物の塗工時における剥離フィルム15における剥離処理面15bの向きが、図9（a）に示すような下向きに限定されることを意味するものではなく、これとは反対の上向きでもよく、上向きであることが好ましい。

また、形成した保護膜形成層13における剥離フィルム15と接触している側とは反対側の表面（露出面）には、別途剥離材を貼り合わせておいてもよい（図示略）。ここで剥離材とは、後述する粘着剤組成物の塗工対象である剥離材と同じものが挙げられる。

[0322] 本法では、次いで、粘着剤組成物を剥離材 90 の剥離処理面 90 b に塗工して、図 9 (b) に示すように、粘着剤層 12 を形成する。ここでも、保護膜形成用シート 1 B との比較が容易となるように、粘着剤層 12 が剥離材 90 よりも下層となるように配置されている例を示しているが、これは、粘着剤組成物の塗工時における剥離材 90 の剥離処理面 90 b の向きが、図 9 (b) に示すような下向きに限定されることを意味するものではなく、これとは反対の上向きでもよく、上向きであることが好ましい。

[0323] 本法では、次いで、図 9 (c) に示すように、粘着剤層 12 における剥離材 90 と接触している側とは反対側の表面（露出面）に、基材 11 を貼り合わせる。このとき、基材 11 における粘着剤層 12 を貼り合わせない側の表面 11 b の表面粗さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下となるように、基材 11 において粘着剤層 12 の貼り合わせ面を選択する。

以上により、支持シート 10 が得られる。

[0324] 本法では、次いで、図 9 (d) に示すように、支持シート 10 における粘着剤層 12 に設けられている剥離材 90 を取り除くことによって露出された粘着剤層 12 の露出面と、保護膜形成層 13 の露出面とを貼り合わせることで、図 9 (e) に示すように、保護膜形成用シート 1 B が得られる。保護膜形成層 13 の剥離フィルム 15 と接触している側とは反対側の表面（露出面）に、上述の剥離材が別途貼り合わされている場合には、この剥離材を取り除いてから、保護膜形成層 13 の露出面と粘着剤層 12 の露出面とを貼り合わせればよい。

[0325] 次に、本発明に係る保護膜形成用シートのうち、図 1 に示す構成のものの製造方法について説明する（図示略）。

本法では、上記の保護膜形成用シート 1 B の製造方法が利用できる。

[0326] まず、治具用接着剤層 16 を形成するための接着テープの片面に剥離フィルム 15 が積層された積層シートを用い、接着テープの目的とする箇所に目的とする形状となるように切れ込みを形成する。ここで、目的とする形状とは、例えば、この積層シートの表面を見下ろすように平面視したときに円形

となる形状である。

次いで、この目的とする形状（例えば、前記平面視での円形）の接着テープを積層シートから取り除き、この接着テープが取り除かれた領域においては、前記剥離材が露出された状態の加工済み積層シートとする。すなわち、前記平面視にて円形の接着テープを取り除いた場合には、この加工済み積層シートは、目的とする箇所において接着テープが丸抜きされたものとなる。

次いで、上記で得られた保護膜形成用シート 1 B から、剥離フィルム 1 5 を取り除いて、保護膜形成層 1 3 の露出面と、この加工済み積層シートの接着テープと、を貼り合わせることで、図 1 に示す保護膜形成用シート 1 A が得られる。本法において、保護膜形成用シート 1 B として、ロール状に巻き取ったものを用いない場合には、前記加工済み積層シートの貼り合わせ対象として、剥離フィルム 1 5 に代えてこれ以外の公知の剥離材を備えた点以外は、保護膜形成用シート 1 B と同じ構成の保護膜形成用シートを用いてもよい。

[0327] ただし、上述の製造方法は一例であり、保護膜形成用シート 1 A の製造方法はこれに限定されない。

[0328] <保護膜形成用シートの使用方法>

本発明に係る保護膜形成用シートの使用方法は、例えば、以下に示すとおりである。

まず、保護膜形成層が熱硬化性である場合の保護膜形成用シートの使用方法について説明する。

この場合には、まず、保護膜形成用シートの保護膜形成層に半導体ウエハの裏面を貼付するとともに、保護膜形成用シートをダイシング装置に固定する。

次いで、保護膜形成層を加熱によって硬化させて保護膜とする。半導体ウエハの表面（電極形成面）にバックグラインドテープが貼付されている場合には、通常、このバックグラインドテープを半導体ウエハから取り除いてから、保護膜を形成する。

[0329] 次いで、半導体ウエハを保護膜とともにダイシングして半導体チップとする。保護膜を形成してからダイシングを行うまでの間においては、保護膜形成用シートの支持シート側から保護膜にレーザー光を照射して、保護膜の表面に印字（レーザー印字）を行うことができる。

本発明に係る保護膜形成用シートにおいては、その支持シートにおける保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（支持シートの裏面ともいう）の表面粗さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記表面（支持シートの裏面）が平面であるか、又は凹凸度が低い面となっている。したがって、ダイシングを行って得られた半導体チップについて、その半導体チップの裏面（半導体チップにおける保護膜形成用シートが貼付されている面）側から赤外線カメラ等によって観察した場合、支持シートの前記表面（裏面）における赤外線の散乱が抑制されるため、鮮明な検査画像を取得でき、上述の半導体チップの赤外線検査を良好に行うことができる。その結果、例えば、半導体チップの欠けや割れ等の破損の有無も容易に識別できる。

[0330] 次いで、支持シートから、半導体チップをその裏面に貼付されている切断後の保護膜とともに剥離してピックアップすることにより、保護膜付き半導体チップを得る。例えば、支持シートが基材及び粘着剤層が積層され多シートであり、前記粘着剤層がエネルギー線硬化性の層である場合には、エネルギー線の照射によって粘着剤層を硬化させ、この硬化後の粘着剤層から、半導体チップをその裏面に貼付されている保護膜とともにピックアップすることにより、より容易に保護膜付き半導体チップが得られる。

以降は従来法と同様の方法で、得られた保護膜付き半導体チップの半導体チップを基板の回路面にフリップチップ接続した後、全体を樹脂により封止することで、半導体パッケージとする。そして、この半導体パッケージを用いて、目的とする半導体装置を作製すればよい。

[0331] なお、ここまでは、保護膜形成層を硬化させて保護膜を形成してからダイシングを行う場合について説明したが、保護膜形成層を硬化させずにダイシングを行い、このダイシング後に保護膜形成層を硬化させて保護膜を形成し

てもよい。

また、ここまでは、ダイシング後の半導体チップに対して、赤外線検査を行う場合について説明したが、保護膜形成用シートが貼付された状態の、ダイシングを行う前の半導体ウエハに対して、赤外線検査を行ってもよい。そして、この場合の赤外線検査は、保護膜形成層を硬化させて保護膜を形成する前及び形成した後のいずれの段階で行ってもよい。

[0332] 次に、保護膜形成層がエネルギー線硬化性である場合の保護膜形成用シートの使用方法について説明する。

この場合には、まず、上述の保護膜形成層が熱硬化性である場合と同様に、保護膜形成用シートの保護膜形成層に半導体ウエハの裏面を貼付するとともに、保護膜形成用シートをダイシング装置に固定する。

次いで、保護膜形成層をエネルギー線の照射によって硬化させて保護膜とする。半導体ウエハの表面（電極形成面）にバックグラインドテープが貼付されている場合には、通常、このバックグラインドテープを半導体ウエハから取り除いてから、保護膜を形成する。

[0333] 次いで、半導体ウエハを保護膜とともにダイシングして半導体チップとする。保護膜を形成してからダイシングを行うまでの間においては、保護膜形成用シートの支持シート側から保護膜にレーザー光を照射して、保護膜の表面に印字を行うことができる。そして、この間、上述の保護膜形成層が熱硬化性である場合と同様に、ダイシングを行う前の半導体ウエハや、ダイシングを行って得られた半導体チップについて、赤外線カメラ等によって高精度に赤外線検査を行うことができる。

[0334] 次いで、支持シートから、半導体チップをその裏面に貼付されている切断後の保護膜とともに剥離させてピックアップすることにより、保護膜付き半導体チップを得る。

この方法は、例えば、保護膜形成用シートとして、支持シートが基材及び粘着剤層が積層されてなり、かつ前記粘着剤層がエネルギー線硬化性以外であるものを用いる場合に、特に好適である。

[0335] 例えば、支持シートが基材及び粘着剤層が積層されてなり、かつ前記粘着剤層がエネルギー線硬化性のものである保護膜形成用シートを用いる場合には、以下に説明する方法が好ましい。

すなわち、まず、上記の場合と同様に、保護膜形成用シートの保護膜形成層に半導体ウエハの裏面を貼付するとともに、保護膜形成用シートをダイシング装置に固定する。

次いで、必要に応じて保護膜形成用シートの支持シート側から保護膜形成層にレーザー光を照射して、保護膜形成層の表面に印字を行った後、半導体ウエハをダイシングして半導体チップとする。この間、上述の保護膜形成層が熱硬化性である場合と同様に、ダイシングを行う前の半導体ウエハや、ダイシングを行って得られた半導体チップについて、赤外線カメラ等によって高精度に赤外線検査を行うことができる。

[0336] 次いで、エネルギー線の照射によって、保護膜形成層を硬化させて保護膜とすると共に、粘着剤層を硬化させ、この硬化後の粘着剤層から、半導体チップをその裏面に貼付されている保護膜とともにピックアップすることにより、保護膜付き半導体チップが得られる。保護膜形成層の表面に施された印字は、保護膜においても同じ状態で維持される。

[0337] 以降は従来法と同様の方法で、得られた保護膜付き半導体チップの半導体チップを基板の回路面にフリップチップ接続した後、全体を樹脂により封止することで、半導体パッケージとする。そして、この半導体パッケージを用いて、目的とする半導体装置を作製すればよい。これは、保護膜形成層がエネルギー線硬化性である場合には、いずれの場合においても同様である。

[0338] なお、ここで説明した方法は、上述の保護膜形成層が熱硬化性である場合と同様に、変更を加えることができる。すなわち、ここまでは、保護膜形成層を硬化させて保護膜を形成してからダイシングを行う場合について説明したが、保護膜形成層を硬化させずにダイシングを行い、このダイシング後に保護膜形成層を硬化させて保護膜を形成してもよい。

また、ここまでは、ダイシング後の半導体チップに対して、赤外線検査を行

う場合について説明したが、保護膜形成用シートが貼付された状態の、ダイシングを行う前の半導体ウエハに対して、赤外線検査を行ってもよい。そして、この場合の赤外線検査は、保護膜形成層を硬化させて保護膜を形成する前及び形成した後のいずれの段階で行ってもよい。

[0339] 一方、長尺の保護膜形成用シートを巻き取る場合には、通常、保護膜形成層における支持シートが備えられた面とは反対側の露出面上に剥離フィルム（例えば、図1～8においては剥離フィルム15）が積層された状態の保護膜形成用シートが使用される。そして、本発明に係る保護膜形成用シートは、如何なる構成であっても（例えば、図1～8に示す保護膜形成用シートのいずれであっても）、保護膜形成用シートをロール状に巻き取るに従って、支持シート、保護膜形成層及び剥離フィルムがこの順に積層されている積層単位が、ロールの径方向に順次積み重ねられていく。その結果、ロールの径方向において互いに接触している積層単位同士の間では、一方の積層単位の剥離フィルムの表面（剥離フィルムにおける保護膜形成層が設けられている側とは反対側の面）と、他方の積層単位の支持シートの表面（支持シートにおける保護膜形成層が設けられている面とは反対側の面）とが接触し、押圧された状態となり、この状態のまま、保護膜形成用シートのロールは保存される。しかし、本発明に係る保護膜形成用シートは、このように接触している剥離フィルムの前記表面と、支持シートの前記表面と、の間における静止摩擦力が29N以下であることにより、積層単位同士の間でブロッキングが抑制され、ロールから良好に繰り出すことができる。

[0340] [半導体装置の製造方法]

以上のように、本発明に係る保護膜形成用シートは、半導体装置の製造時において使用するのに好適なものである。すなわち、本発明に係る保護膜形成用シートを用いた半導体装置の製造方法の一実施形態としては、例えば、前記保護膜形成用シートから前記剥離フィルムを取り除いた後、前記保護膜形成層を、半導体ウエハの回路が設けられている面とは反対側の裏面に貼付する工程と、前記半導体ウエハに貼付後の前記保護膜形成層を硬化させて、

保護膜を形成する工程と、前記保護膜が形成された半導体ウエハをダイシングして半導体チップを形成する工程と、前記保護膜形成用シートの前記支持シート側から前記半導体チップに赤外線を照射して、前記半導体チップを検査する工程と、前記支持シートから、前記半導体チップをその裏面に貼付されている保護膜とともに剥離させることにより、保護膜付き半導体チップを得る工程と、前記保護膜付き半導体チップの半導体チップを基板の回路面にフリップチップ接続する工程と、を含む、半導体装置の製造方法が挙げられる。

- [0341] 本発明の1実施形態である保護膜形成用シートの1つの側面は、本発明の支持シート上に保護膜形成層を備え、前記保護膜形成層上に剥離フィルムを備えてなり、前記支持シートにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが $0 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $0.01 \sim 0.35 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、かつ

前記支持シートにおける前記表面と、前記剥離フィルムにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における、JIS K 7125に準拠して測定された静止摩擦力が、 $1 \text{ N} \sim 29 \text{ N}$ 、好ましくは $1 \text{ N} \sim 25 \text{ N}$ 、より好ましくは $2 \text{ N} \sim 20 \text{ N}$ 、さらにより好ましくは $2 \text{ N} \sim 15 \text{ N}$ 、特に好ましくは $3 \text{ N} \sim 13 \text{ N}$ であり、又は $5 \text{ N} \sim 12 \text{ N}$ であってもよく、 $5 \text{ N} \sim 7 \text{ N}$ であってもよい、保護膜形成用シートである。

実施例

- [0342] 以下、具体的実施例により、本発明についてより詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に、何ら限定されるものではない。

- [0343] 保護膜形成層用組成物の製造に用いた原料を以下に示す。

[重合体成分(A)]

(A) - 1 : アクリル酸n-ブチル10質量部、アクリル酸メチル70質

量部、メタクリル酸グリシジル5質量部及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル15質量部を共重合してなるアクリル系樹脂（重量平均分子量40000、ガラス転移温度-1℃）

[熱硬化性成分（B）]

・エポキシ樹脂（B1）

（B1）-1：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製「JER 828」、エポキシ当量183～194 g/e q、数平均分子量370）

（B1）-2：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製「JER 1055」、エポキシ当量800～900 g/e q、数平均分子量1600）

（B1）-3：ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（DIC社製「エピクロンHP-7200HH」、エポキシ当量274～286 g/e q）

・熱硬化剤（B2）

（B2）-1：ジシアンジアミド（熱活性潜在性エポキシ樹脂硬化剤、ADEKA社製「アデカハードナーEH-3636AS」、活性水素量21 g/e q）

[硬化促進剤（C）]

（C）-1：2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール（四国化成工業社製「キュアゾール2PHZ」）

[充填材（D）]

（D）-1：シリカフィラー（アドマテックス社「SC2050MA」、エポキシ系化合物で表面修飾されたもの、平均粒子径0.5 μm）

[カップリング剤（E）]

（E）-1：3-グリシド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トリメトキシシラン）（シランカップリング剤、信越化学工業社製「KBM403」）

[着色剤（I）]

（I）-1：カーボンブラック（三菱化学社製「MA600B」、平均粒

子径 28 nm)

[0344] 支持シートの製造時に用いた基材を以下に示す。

基材 (r1) : 一方の表面が、表面粗さ (Ra) が 0.1 μm の平滑面で、他方の表面が、表面粗さ (Ra) が 0.3 μm のマット処理面である、ポリプロピレン製基材 (グンゼ社製、厚さ 80 μm)

基材 (r2) : 両面が、表面粗さ (Ra) が 0.03 μm の平滑面である、ポリ塩化ビニル製基材 (アキレス社製、厚さ 80 μm)

基材 (r3) : 一方の表面が、表面粗さ (Ra) が 0.1 μm の平滑面で、他方の表面が、表面粗さ (Ra) が 0.6 μm のマット処理面である、エチレン・メタクリル酸共重合体製基材 (三井・デュポンポリケミカル社製、厚さ 80 μm)

基材 (r4) : 一方の表面が、表面粗さ (Ra) が 0.1 μm の平滑面で、他方の表面が、表面粗さ (Ra) が 1.0 μm のマット処理面である、ポリプロピレン製基材 (三菱樹脂社製、厚さ 80 μm)

[0345] 保護膜形成用シートの製造時に各工程で用いた剥離フィルムを以下に示す。

剥離フィルム (s1) : 一方の表面が剥離処理され、他方の表面が剥離処理されていない平滑面であるポリエチレンテレフタレート製剥離フィルム (リンテック社製「SP-PET382150」、厚さ 38 μm)

剥離フィルム (s2) : 一方の表面が剥離処理され、他方の表面が剥離処理されていない平滑面であるポリエチレンテレフタレート製剥離フィルム (リンテック社製「SP-PET381130」、厚さ 38 μm)

剥離フィルム (s3) : 一方の表面が剥離処理され、他方の表面が剥離処理されていないマット処理面であるポリエチレンテレフタレート製剥離フィルム (リンテック社製「SP-PMF381031H」、厚さ 38 μm)

[0346] なお、前記基材の表面粗さ (Ra)、及び、前記基材と前記剥離フィルムとの間における静止摩擦力は、それぞれ以下の方法で測定した。

[0347] (表面粗さの測定)

前記基材の表面粗さ (R_a) は、JIS B 0601:2001に準拠して、接触式表面形状測定装置 (Mitsutoyo社製「SURFTES TSV-3000」) を用いて、カットオフ値 λ_c を $0.8\ \mu\text{m}$ 、評価長さ L_n を 10mm として、測定した。

結果を表1に示す。

[0348] (静止摩擦力の測定)

前記静止摩擦力を、万能材料試験機 (エー・アンド・デイ社製「RTG-1225」) を用いて、JIS K7125に準拠して、下記方法で測定した。

すなわち、前記剥離フィルムを $10\text{cm} \times 20\text{cm}$ の大きさに切り出し、前記基材を $6\text{cm} \times 10\text{cm}$ の大きさに切り出して、それぞれ試験片とした。

剥離フィルム試験片を、平板状の静止摩擦力測定用治具にテープを用いて固定した。このとき、剥離フィルム試験片の剥離処理面を前記治具の固定面側に向けて、剥離フィルム試験片にしわが生じないように固定した。そして、この状態の前記治具を、前記万能材料試験機にセットした。

大きさが $6\text{cm} \times 10\text{cm} \times 2\text{cm}$ であり、重さが 1kg である金属錘の、 $6\text{cm} \times 10\text{cm}$ の面に、基材試験片を固定した。このとき、基材試験片の静止摩擦力の測定対象面とは反対側の面に両面テープを貼付し、この両面テープを介して、基材試験片を前記金属錘に固定した。

次いで、固定済みの剥離フィルム試験片の、静止摩擦力の測定対象面 (剥離処理面とは反対側の面) に、基材試験片の静止摩擦力の測定対象面が直接接触するようにして、金属錘に固定済みの基材試験片を載置して、剥離フィルム試験片、基材試験片及び金属錘をこの順に積層した。そして、水平方向、すなわち剥離フィルム試験片の、静止摩擦力の測定対象面に対して平行な方向に、金属錘を $10\text{mm}/\text{分}$ の速度で移動させ、このときの金属錘の移動開始直前における荷重 (ピーク試験力) を測定して、静止摩擦力とした。

結果を表1に示す。

[0349] [実施例 1]

<保護膜形成用シートの製造>

(熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造)

表 1 に示すように、重合体成分 (A) - 1 (150 質量部)、エポキシ樹脂 (B 1) - 1 (60 質量部)、エポキシ樹脂 (B 1) - 2 (10 質量部)、エポキシ樹脂 (B 1) - 3 (30 質量部)、熱硬化剤 (B 2) - 1 (2 質量部)、硬化促進剤 (C) - 1 (2 質量部)、充填材 (D) - 1 (320 質量部)、カップリング剤 (E) - 1 (2 質量部)、及び着色剤 (I) - 1 (1.2 質量部) を混合し、さらにメチルエチルケトンを混合して、23℃で 60 分間攪拌することにより、固形分の含有量が 53.0 質量%である保護膜形成層用組成物 (I I I - 1) を得た。なお、ここと表 1 に示すメチルエチルケトン以外の成分の配合量は、すべて固形分量である。

[0350] (保護膜形成層の形成)

剥離フィルム (s 1) の剥離処理面上に、ナイフコーターによって、上記で得られた保護膜形成層用組成物 (I I I - 1) を塗工し、110℃で 2 分間乾燥させることにより、厚さが 25 μm である保護膜形成層を形成した。さらに、この保護膜形成層の剥離フィルム (s 1) が設けられている側とは反対側の露出面に、剥離フィルム (s 2) の剥離処理面を貼り合わせた。

[0351] (粘着剤組成物の製造)

(メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体 (重量平均分子量 400000、ガラス転移温度 -1℃) (100 質量部)、及び 3 官能キシリレンジイソシアネート系架橋剤 (三井武田ケミカル社製「タケネート D 110N」) (5 質量部) を混合し、さらにメチルエチルケトンを混合して、23℃で 30 分間攪拌することにより、固形分の含有量が 30.0 質量%である粘着剤組成物 (i i i) を得た。ここで、前記 (メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体は、メタクリル酸メチル (30 質量部)、アクリル酸 2-エチルヘキシル (60 質量部) 及びアクリル酸 2-ヒドロキシエチル (10 質量部) を共重合してなるものである。なお、ここに示すメチルエチルケトン以

外の成分の配合量は、すべて固形分量である。

[0352] (粘着剤層の形成、支持シートの製造)

剥離フィルム (s 1) の剥離処理面上に、ナイフコーターによって、上記で得られた粘着剤組成物 (i i i) を塗工し、110℃で2分間乾燥させることにより、厚さが10 μmである粘着剤層を形成した。

次いで、この粘着剤層の剥離フィルム (s 1) が設けられている側とは反対側の露出面に、基材 (r 1) の平滑面を貼り合わせて、支持シートを得た。

[0353] (保護膜形成用シートの製造)

上記で得られた保護膜形成層の一方の表面から剥離フィルム (s 2) を取り除き、また、支持シートの粘着剤層に設けられている剥離フィルム (s 1) を取り除いて、保護膜形成層の露出面と、粘着剤層の露出面とをラミネートすることで、基材 (r 1)、前記粘着剤層、前記保護膜形成層及び剥離フィルム (s 1) がこの順に積層されてなり、支持シートの前記粘着剤層が設けられている側とは反対側の表面 (露出面) が基材 (r 1) のマット処理面であり、剥離フィルムの保護膜形成層が設けられている側とは反対側の表面 (露出面) が平滑面である、図2に示す構成の保護膜形成用シートを得た。

[0354] <保護膜形成用シートの評価>

(ロールからの繰り出し性)

上記で得られた幅0.4 m、長さ100 mの長尺の保護膜形成用シートを巻き取ってロールとした。このようなロールを10個作製し、これらロールを23℃で30日間保存した後、保護膜形成用シートを繰り出すことを試みた。そして、保護膜形成用シートをすべてのロールにおいて問題なく繰り出した場合をAと判定し、実用上問題ない範囲内で保護膜形成用シートを円滑に繰り出せなかったロールが1個又は2個存在した場合にはBと判定し、すべてのロールにおいて、ブロッキングが発生することにより、保護膜形成用シートを繰り出せなかったり、保護膜形成用シートを繰り出すときに剥離フィルムが剥がれる等の何らかの異常が認められた場合をCと判定した。結果

を表 1 に示す。

[0355] (赤外線検査性)

上記で得られた保護膜形成用シートから剥離フィルム (s 1) を取り除き、テープマウンター (リンテック社製「A d w i l l R A D - 2 7 0 0」) を用いて、シリコンウエハ (200mm 径、厚さ 350 μ m) の #2000 研磨面に、保護膜形成用シート中の保護膜形成層を 70°C に加熱しながら貼付した。さらに、保護膜形成層を 130°C で 2 時間加熱して硬化させて保護膜を形成した。以上により、支持シート (基材及び粘着剤層の積層シート)、保護膜及びシリコンウエハがこの順に積層されてなる積層体を得た。

次いで、赤外線顕微鏡 (オリンパス社製「B X - 5 1」) を用いて、得られた積層体をその支持シート側から観察し、支持シート及び保護膜を介してシリコンウエハの前記研磨面における研削痕を視認できた場合を A と判定し、視認できなかった場合を B と判定した。結果を表 1 に示す。

[0356] なお、表 1 中の「-」との記載は、その項目が未測定又は未評価であることを意味する。

[0357] [実施例 2]

<保護膜形成用シートの製造>

(熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造、粘着剤組成物の製造)

実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成層用組成物 (i i i - 1) 及び粘着剤組成物 (i i i) を製造した。

[0358] (保護膜形成層の形成)

剥離フィルム (s 3) の剥離処理面上に、ナイフコーターによって、上記で得られた保護膜形成層用組成物 (i i i - 1) を塗工し、110°C で 2 分間乾燥させることにより、厚さが 25 μ m である保護膜形成層を形成した。さらに、この保護膜形成層の剥離フィルム (s 3) が設けられている側とは反対側の露出面に、剥離フィルム (s 2) の剥離処理面を貼り合わせた。

[0359] (粘着剤層の形成、支持シートの製造)

剥離フィルム (s 1) の剥離処理面上に、ナイフコーターによって、上記

で得られた粘着剤組成物（*i i i*）を塗工し、 110°C で2分間乾燥させることにより、厚さが $10\mu\text{m}$ である粘着剤層を形成した。

次いで、この粘着剤層の剥離フィルム（*s 1*）が設けられている側とは反対側の露出面に、基材（*r 2*）の一方の平滑面を貼り合わせて、支持シートを得た。

[0360] （保護膜形成用シートの製造）

上記で得られた保護膜形成層の一方の表面から剥離フィルム（*s 2*）を取り除き、また、支持シートの粘着剤層に設けられている剥離フィルム（*s 1*）を取り除いて、保護膜形成層の露出面と、粘着剤層の露出面とをラミネートすることで、基材（*r 2*）、前記粘着剤層、前記保護膜形成層及び剥離フィルム（*s 3*）がこの順に積層されてなり、支持シートの前記粘着剤層が設けられている側とは反対側の表面（露出面）が基材（*r 2*）の他方の平滑面であり、剥離フィルムの保護膜形成層が設けられている側とは反対側の表面（露出面）がマット処理面である保護膜形成用シートを得た。

[0361] ＜保護膜形成用シートの評価＞

上記で得られた保護膜形成用シートについて、実施例1と同じ方法で評価を行った。結果を表1に示す。

[0362] [実施例3]

＜保護膜形成用シートの製造＞

（熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造、粘着剤組成物の製造）

実施例1と同じ方法で、保護膜形成層用組成物（*l l l - 1*）及び粘着剤組成物（*i i i*）を製造した。

[0363] （保護膜形成層の形成）

剥離フィルム（*s 3*）の剥離処理面上に、ナイフコーターによって、上記で得られた保護膜形成層用組成物（*l l l - 1*）を塗工し、 110°C で2分間乾燥させることにより、厚さが $25\mu\text{m}$ である保護膜形成層を形成した。さらに、この保護膜形成層の剥離フィルム（*s 3*）が設けられている側とは反対側の露出面に、剥離フィルム（*s 2*）の剥離処理面を貼り合わせた。

[0364] (粘着剤層の形成、支持シートの製造)

剥離フィルム (s 1) の剥離処理面上に、ナイフコーターによって、上記で得られた粘着剤組成物 (i i i) を塗工し、110℃で2分間乾燥させることにより、厚さが10 μmである粘着剤層を形成した。

次いで、この粘着剤層の剥離フィルム (s 1) が設けられている側とは反対側の露出面に、基材 (r 3) のマット処理面を貼り合わせて、支持シートを得た。

[0365] (保護膜形成用シートの製造)

上記で得られた保護膜形成層の一方の表面から剥離フィルム (s 2) を取り除き、また、支持シートの粘着剤層に設けられている剥離フィルム (s 1) を取り除いて、保護膜形成層の露出面と、粘着剤層の露出面とをラミネートすることで、基材 (r 3)、前記粘着剤層、前記保護膜形成層及び剥離フィルム (s 3) がこの順に積層されてなり、支持シートの前記粘着剤層が設けられている側とは反対側の表面 (露出面) が基材 (r 3) の平滑面であり、剥離フィルムの保護膜形成層が設けられている側とは反対側の表面 (露出面) がマット処理面である保護膜形成用シートを得た。

[0366] <保護膜形成用シートの評価>

上記で得られた保護膜形成用シートについて、実施例1と同じ方法で評価を行った。結果を表1に示す。

[0367] [実施例4]

<保護膜形成用シートの製造>

(熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造、保護膜形成層の形成、粘着剤組成物の製造)

実施例1と同じ方法で、保護膜形成層用組成物 (i i i - 1) を製造し、一方の表面に剥離フィルム (s 1) を備え、他方の表面に剥離フィルム (s 2) を備えた保護膜形成層を得た。

また、実施例1と同じ方法で、粘着剤組成物 (i i i) を製造した。

[0368] (粘着剤層の形成、支持シートの製造)

実施例 1 と同じ方法で、剥離フィルム (s 1) の剥離処理面上に、厚さが 10 μ m である粘着剤層を形成した。

次いで、この粘着剤層の剥離フィルム (s 1) が設けられている側とは反対側の露出面に、基材 (r 4) のマット処理面を貼り合わせて、支持シートを得た。

[0369] (保護膜形成用シートの製造)

上記で得られた保護膜形成層の一方の表面から剥離フィルム (s 2) を取り除き、また、支持シートの粘着剤層に設けられている剥離フィルム (s 1) を取り除いて、保護膜形成層の露出面と、粘着剤層の露出面とをラミネートすることで、基材 (r 4)、前記粘着剤層、前記保護膜形成層及び剥離フィルム (s 1) がこの順に積層されてなり、支持シートの前記粘着剤層が設けられている側とは反対側の表面 (露出面) が基材 (r 4) の平滑面であり、剥離フィルムの保護膜形成層が設けられている側とは反対側の表面 (露出面) が平滑面である保護膜形成用シートを得た。

[0370] <保護膜形成用シートの評価>

上記で得られた保護膜形成用シートについて、実施例 1 と同じ方法で評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0371] [比較例 1]

<保護膜形成用シートの製造>

(熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造、保護膜形成層の形成、粘着剤組成物の製造)

実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成層用組成物 (i i i - 1) を製造し、一方の表面に剥離フィルム (s 1) を備え、他方の表面に剥離フィルム (s 2) を備えた保護膜形成層を得た。

また、実施例 1 と同じ方法で、粘着剤組成物 (i i i) を製造した。

[0372] (粘着剤層の形成、支持シートの製造)

実施例 1 と同じ方法で、剥離フィルム (s 1) の剥離処理面上に、厚さが 10 μ m である粘着剤層を形成した。

次いで、この粘着剤層の剥離フィルム（s 1）が設けられている側とは反対側の露出面に、基材（r 4）の平滑面を貼り合わせて、支持シートを得た。

[0373] （保護膜形成用シートの製造）

上記で得られた保護膜形成層の一方の表面から剥離フィルム（s 2）を取り除き、また、支持シートの粘着剤層に設けられている剥離フィルム（s 1）を取り除いて、保護膜形成層の露出面と、粘着剤層の露出面とをラミネートすることで、基材（r 4）、前記粘着剤層、前記保護膜形成層及び剥離フィルム（s 1）がこの順に積層されてなり、支持シートの前記粘着剤層が設けられている側とは反対側の表面（露出面）が基材（r 4）のマット処理面であり、剥離フィルムの保護膜形成層が設けられている側とは反対側の表面（露出面）が平滑面である保護膜形成用シートを得た。

[0374] ＜保護膜形成用シートの評価＞

上記で得られた保護膜形成用シートについて、実施例 1 と同じ方法で評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0375] [比較例 2]

＜保護膜形成用シートの製造＞

（熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造、保護膜形成層の形成、粘着剤組成物の製造）

実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成層用組成物（i i i - 1）を製造し、一方の表面に剥離フィルム（s 1）を備え、他方の表面に剥離フィルム（s 2）を備えた保護膜形成層を得た。

また、実施例 1 と同じ方法で、粘着剤組成物（i i i）を製造した。

[0376] （粘着剤層の形成）

実施例 1 と同じ方法で、剥離フィルム（s 1）の剥離処理面上に、厚さが 10 μ m である粘着剤層を形成した。

[0377] （コーティング組成物の製造）

（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体（重量平均分子量 4000

00、ガラス転移温度 -1°C) (100質量部)、及び3官能キシリレンジイソシアネート系架橋剤(三井武田ケミカル社製「タケネートD110N」)(40質量部)を混合し、さらにメチルエチルケトンを混合して、 23°C で30分間攪拌することにより、固形分の含有量が30.0質量%であるコーティング組成物を得た。ここで、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体は、メタクリル酸メチル(30質量部)、アクリル酸2-エチルヘキシル(60質量部)及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル(10質量部)を共重合してなるものである。なお、ここに示すメチルエチルケトン以外の成分の配合量は、すべて固形分量である。

[0378] (コーティング層の形成、支持シートの製造)

基材(r1)のマット処理面に、ナイフコーターによって、上記で得られたコーティング組成物を塗工し、 110°C で2分間乾燥させることにより、厚さが $10\mu\text{m}$ であるコーティング層を形成した。

次いで、上記で得られた粘着剤層の剥離フィルム(s1)が設けられている側とは反対側の露出面に、基材(r1)のコーティング層が設けられている側とは反対側の平滑面を貼り合わせて、支持シートを得た。

[0379] (保護膜形成用シートの製造)

上記で得られた保護膜形成層の一方の表面から剥離フィルム(s2)を取り除き、また、支持シートの粘着剤層に設けられている剥離フィルム(s1)を取り除いて、保護膜形成層の露出面と、粘着剤層の露出面とをラミネートすることで、前記コーティング層、基材(r1)、前記粘着剤層、前記保護膜形成層及び剥離フィルム(s1)がこの順に積層されてなり、支持シートの前記粘着剤層が設けられている側とは反対側の表面(露出面)がコーティング層の表面であり、剥離フィルムの保護膜形成層が設けられている側とは反対側の表面(露出面)が平滑面である保護膜形成用シートを得た。

[0380] <保護膜形成用シートの評価>

上記で得られた保護膜形成用シートについて、実施例1と同じ方法で評価を行った。結果を表1に示す。

[0381] [比較例 3]

<保護膜形成用シートの製造>

(熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造、保護膜形成層の形成、粘着剤組成物の製造)

実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成層用組成物 (i i i - 1) を製造し、一方の表面に剥離フィルム (s 1) を備え、他方の表面に剥離フィルム (s 2) を備えた保護膜形成層を得た。

また、実施例 1 と同じ方法で、粘着剤組成物 (i i i) を製造した。

[0382] (粘着剤層の形成、支持シートの製造)

剥離フィルム (s 1) の剥離処理面上に、ナイフコーターによって、上記で得られた粘着剤組成物 (i i i) を塗工し、110℃で2分間乾燥させることにより、厚さが10 μmである粘着剤層を形成した。

次いで、この粘着剤層の剥離フィルム (s 1) が設けられている側とは反対側の露出面に、基材 (r 2) の一方の平滑面を貼り合わせて、支持シートを得た。

[0383] (保護膜形成用シートの製造)

上記で得られた保護膜形成層の一方の表面から剥離フィルム (s 2) を取り除き、また、支持シートの粘着剤層に設けられている剥離フィルム (s 1) を取り除いて、保護膜形成層の露出面と、粘着剤層の露出面とをラミネートすることで、基材 (r 2) 、前記粘着剤層、前記保護膜形成層及び剥離フィルム (s 1) がこの順に積層されてなり、支持シートの前記粘着剤層が設けられている側とは反対側の表面 (露出面) が基材 (r 2) の他方の平滑面であり、剥離フィルムの保護膜形成層が設けられている側とは反対側の表面 (露出面) が平滑面である保護膜形成用シートを得た。

[0384] <保護膜形成用シートの評価>

上記で得られた保護膜形成用シートについて、実施例 1 と同じ方法で評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0385] [比較例 4]

＜保護膜形成用シートの製造＞

（熱硬化性保護膜形成層用組成物の製造、保護膜形成層の形成、粘着剤組成物の製造）

実施例 1 と同じ方法で、保護膜形成層用組成物（ⅠⅠⅠ－１）を製造し、一方の表面に剥離フィルム（s 1）を備え、他方の表面に剥離フィルム（s 2）を備えた保護膜形成層を得た。

また、実施例 1 と同じ方法で、粘着剤組成物（ⅰⅰⅰ）を製造した。

[0386] （粘着剤層の形成、支持シートの製造）

剥離フィルム（s 1）の剥離処理面上に、ナイフコーターによって、上記で得られた粘着剤組成物（ⅰⅰⅰ）を塗工し、110℃で2分間乾燥させることにより、厚さが10μmである粘着剤層を形成した。

次いで、この粘着剤層の剥離フィルム（s 1）が設けられている側とは反対側の露出面に、基材（r 3）のマット処理面を貼り合わせて、支持シートを得た。

[0387] （保護膜形成用シートの製造）

上記で得られた保護膜形成層の一方の表面から剥離フィルム（s 2）を取り除き、また、支持シートの粘着剤層に設けられている剥離フィルム（s 1）を取り除いて、保護膜形成層の露出面と、粘着剤層の露出面とをラミネートすることで、基材（r 3）、前記粘着剤層、前記保護膜形成層及び剥離フィルム（s 1）がこの順に積層されてなり、支持シートの前記粘着剤層が設けられている側とは反対側の表面（露出面）が基材（r 3）の平滑面であり、剥離フィルムの保護膜形成層が設けられている側とは反対側の表面（露出面）が平滑面である保護膜形成用シートを得た。

[0388] ＜保護膜形成用シートの評価＞

上記で得られた保護膜形成用シートについて、実施例 1 と同じ方法で評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0389]

[表1]

	支持シートの露出面 (Ra (μm))	剥離フィルムの 露出面	静止 摩擦力 (N)	評価結果	
				ロールからの 繰り出し性	赤外線 検査性
実施例 1	基材のマット処理面 (0.3)	平滑面	5	A	A
実施例 2	基材の平滑面 (0.03)	マット処理面	7	A	A
実施例 3	基材の平滑面 (0.1)	マット処理面	5	A	A
実施例 4	基材の平滑面 (0.1)	平滑面	12	B	A
比較例 1	基材のマット処理面 (1.0)	平滑面	5	A	B
比較例 2	基材のマット処理面を被 覆したコーティング層の 表面 (—)	平滑面	30	C	A
比較例 3	基材の平滑面 (0.03)	平滑面	33	C	A
比較例 4	基材の平滑面 (0.1)	平滑面	34	—	A

[0390] 上記結果から明らかなように、実施例1～4の保護膜形成用シートでは、支持シートにおける保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（露出面）の表面粗さが0.3 μm以下と小さいことにより、半導体チップの赤外線検査を良好に行うことができ、また、支持シートの前記表面（露出面）と、剥離フィルムにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面（露出面）と、の間における静止摩擦力が12 N以下と小さいことにより、ロールからの繰り出しを良好に行うことができた。

これらの結果から明らかなように、支持シートの前記露出面を平滑面又は凹凸度が低い凹凸面とし、剥離フィルムの前記露出面を平滑面又は凹凸面として、これら露出面同士の組み合わせを調節することで、前記静止摩擦力を低減して、ロールからの繰り出しを良好に行うことが可能であることが確認された。

[0391] これに対して、比較例1の保護膜形成用シートでは、前記静止摩擦力が小さいことにより、ロールからの繰り出しを良好に行うことができたものの、

前記表面粗さが大きいことにより、半導体チップの赤外線検査を正常に行えなかった。

また、比較例2の保護膜形成用シートでは、半導体チップの赤外線検査を良好に行うことができたものの、ロールからの繰り出しに異常が見られた。これは、基材のマット処理面を被覆したコーティング層の表面の表面粗さが未測定ではあるが、十分に小さいと推測されるのに対し、このコーティング層の材質が適切でなかったために、剥離フィルムの前記露出面が平滑面であったにも拘わらず、前記静止摩擦力が大きくなってしまったためであると推測される。

また、比較例3の保護膜形成用シートでは、前記表面粗さが小さいことにより、半導体チップの赤外線検査を良好に行うことができたものの、前記静止摩擦力が大きいことにより、ロールからの繰り出しに異常が見られた。

比較例4の保護膜形成用シートでは、前記表面粗さが小さいことにより、半導体チップの赤外線検査を良好に行うことができたものの、前記静止摩擦力が大きいことにより、比較例3の場合と同様に、ロールからの繰り出しに異常が見られると推測される。

産業上の利用可能性

[0392] 本発明は、裏面が保護膜で保護された半導体チップ等の製造に利用可能であるので産業上極めて重要である。

符号の説明

[0393] 1 A, 1 B, 1 C, 1 D, 1 E, 1 F, 1 G, 1 H・・・保護膜形成用シート、1 O・・・支持シート、1 O a・・・支持シートの表面、1 O b・・・支持シートの裏面（露出面）、1 1・・・基材、1 1 a・・・基材の表面、1 1 b・・・基材の裏面、1 2・・・粘着剤層、1 2 a・・・粘着剤層の表面、1 3, 2 3・・・保護膜形成層、1 3 a, 2 3 a・・・保護膜形成層の表面、1 4・・・コーティング層、1 4 a・・・コーティング層の表面、1 4 b・・・コーティング層の裏面、1 5・・・剥離フィルム、1 5 a・・・剥離フィルムの表面

請求の範囲

- [請求項1] 支持シート上に保護膜形成層を備え、前記保護膜形成層上に剥離フィルムを備えてなり、
前記支持シートにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、
前記支持シートにおける前記表面と、前記剥離フィルムにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における、 $JIS\ K7125$ に準拠して測定された静止摩擦力が 2.9 N 以下である、保護膜形成用シート。
- [請求項2] 前記支持シートが基材を備え、前記基材の表面に、サンドブラスト処理による凹凸化処理が施されている、請求項1に記載の保護膜形成用シート。
- [請求項3] 前記支持シートが、基材上に粘着剤層が積層されてなるものである、請求項1に記載の保護膜形成用シート。
- [請求項4] 前記支持シートが、前記基材上に粘着剤層が積層されてなるものである、請求項2に記載の保護膜形成用シート。
- [請求項5] 前記粘着剤層の厚さが $1\sim 100\ \mu\text{m}$ である、請求項3又は4に記載の保護膜形成用シート。
- [請求項6] 保護膜形成用シートの製造方法であって、
前記保護膜形成用シートは、請求項1～5のいずれか一項に記載の保護膜形成用シートであり、
前記支持シートにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面の表面粗さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下となるように、前記支持シートと前記保護膜形成層との積層構造を形成する工程と、
前記支持シートにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、前記剥離フィルムにおける前記保護膜形成層を備えている側とは反対側の表面と、の間における、 $JIS\ K7125$ に準拠して測定された静止摩擦力が 2.9 N 以下となるように、前記保護膜形

成層と前記剥離フィルムとの積層構造を形成する工程と、を含む、保護膜形成用シートの製造方法。

[請求項7]

請求項1～4のいずれか一項に記載の保護膜形成用シートから前記剥離フィルムを取り除いた後、前記保護膜形成層を、半導体ウエハの回路が設けられている面とは反対側の裏面に貼付する工程と、

前記半導体ウエハに貼付後の前記保護膜形成層を硬化させて、保護膜を形成する工程と、

前記保護膜が形成された半導体ウエハをダイシングして半導体チップを形成する工程と、

前記保護膜形成用シートの前記支持シート側から前記半導体チップに赤外線を照射して、前記半導体チップを検査する工程と、

前記支持シートから、前記半導体チップをその裏面に貼付されている保護膜とともに剥離させることにより、保護膜付き半導体チップを得る工程と、

前記保護膜付き半導体チップの半導体チップを基板の回路面にフリップチップ接続する工程と、を含む、半導体装置の製造方法。