

## 明 細 書

発明の名称：保護膜形成用シート

### 技術分野

[0001] 本発明は、保護膜形成用シートに関する。

本願は、2015年11月4日に、日本に出願された特願2015-217115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] 従来、MPUやゲートアレー等に用いる多ピンのLSIパッケージをプリント配線基板に実装する場合には、半導体チップとして、その接続パッド部に共晶ハンダ、高温ハンダ、金等からなる凸状電極（バンプ）が形成されたものを用い、所謂フェースダウン方式により、それらのバンプをチップ搭載用基板の相対応する端子部に対面、接触させ、熔融／拡散接合するフリップチップ実装方法が採用されてきた。

[0003] この実装方法で用いる半導体チップは、例えば、回路面にバンプが形成された半導体ウエハの、回路面とは反対側の面を研削したり、ダイシングして個片化することにより得られる。このような半導体チップを得る過程においては、通常、半導体ウエハの回路面及びバンプを保護する目的で、支持シート上に積層された硬化性樹脂フィルムをバンプ形成面に貼付し、このフィルムを硬化させて、バンプ形成面に保護膜を形成する。

[0004] このような硬化性樹脂フィルムとしては、加熱によって硬化する熱硬化性成分を含有するものが広く利用されており、このような熱硬化性樹脂層を備えた保護膜形成用シートとしては、前記フィルムに特定の熱弾性率を有する熱可塑性樹脂層が積層され、さらに前記熱可塑性樹脂層上の最上層に、25℃で非可塑性の熱可塑性樹脂層が積層されてなるものが開示されている（特許文献1参照）。そして、特許文献1によれば、この保護膜形成用シートは、保護膜のバンプ充填性、ウエハ加工性、樹脂封止後の電気接続信頼性等に優れるとされている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-028734号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の、支持シート上に熱硬化性樹脂層が積層されてなる保護膜形成用シートを用いて、バンプ形成面に保護膜を形成することを試みると、支持シートを剥離する際に、支持シートと熱硬化性樹脂層との界面でうまく剥がれない、無理やり剥がそうとすると基材／粘着剤層等の支持シート内の界面で剥がれてしまう、保護膜側に粘着剤が付着する等の剥離不良が多く観察される場合がある。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みて為されたものであり、支持シートと熱硬化性樹脂層との界面の易剥離性に優れた保護膜形成用シートを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、第1支持シート上に、熱硬化性樹脂層が積層されてなる保護膜形成用シートであって、前記熱硬化性樹脂層は、半導体ウエハのバンプを有する表面に貼付し、熱硬化させることによって、前記表面に保護膜を形成するための層であり、前記熱硬化性樹脂層の前記第1支持シート側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、前記第1支持シートの前記熱硬化性樹脂層側表面の表面自由エネルギーとの差が、 $10\text{ mJ/m}^2$ 以上であることを特徴とする保護膜形成用シートである。

保護膜形成用シートは、前記熱硬化性樹脂層の前記第1支持シート側表面の熱硬化前の水に対する接触角と、前記第1支持シートの前記熱硬化性樹脂層側表面の水に対する接触角との差が $30^\circ$ 以上であることが好ましい。

### 発明の効果

[0009] 本発明の保護膜形成用シートは、第1支持シートと熱硬化性樹脂層との界

面の易剥離性に優れる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の保護膜形成用シートの一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の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]本発明の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]バンプを有する半導体ウエハの一例を模式的に示す断面図である。

[図5]半導体ウエハのバンプを有する表面に、本発明の保護膜形成用シートを貼付した様子を模式的に示す断面図である。

[図6]本発明の保護膜形成用シートを用いて形成した保護膜を備えた半導体ウエハの一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

[0011] 本発明は、第1支持シート上に、熱硬化性樹脂層が積層されてなる保護膜形成用シートであって、前記熱硬化性樹脂層は、半導体ウエハのバンプを有する表面に貼付し、熱硬化させることによって、前記表面に保護膜を形成するための層であり、前記熱硬化性樹脂層の前記第1支持シート側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、前記第1支持シートの前記熱硬化性樹脂層側表面の表面自由エネルギーとの差が、 $10\text{ mJ/m}^2$ 以上であることを特徴とする保護膜形成用シートである。

[0012] それぞれの固体の表面自由エネルギー $\gamma_s^{\text{total}}$ は、分散力成分の表面自由エネルギー $\gamma_s^d$ 、極性成分の表面自由エネルギー $\gamma_s^p$ 、及び水素結合成分の表面自由エネルギー $\gamma_s^h$ のそれぞれの表面自由エネルギーが既知の液体、例えば、純水、ジヨードメタン、1-ブロモナフタレンについて、固体表面のそれぞれの接触角を測定することにより、下記式(2)について、分散力成分の表面自由エネルギー $\gamma_s^d$ 、極性成分の表面自由エネルギー $\gamma_s^p$ 、及び水素結合成分の表面自由エネルギー $\gamma_s^h$ に関する連立方程式を解き、下記式(

1) に代入して求めることができる。

$$\gamma_s^{\text{total}} = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h \quad \dots (1)$$

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2} \quad \dots (2)$$

[0013] 本発明の保護膜形成用シートは、その熱硬化性樹脂層を介して、半導体ウエハの bumps を有する表面に貼付して使用される。そして、貼付後の熱硬化性樹脂層は、加熱によって流動性が増大し、bumps を覆うようにして bumps 間に広がり、前記回路面と密着するとともに、bumps の表面、特に前記回路面近傍部位の表面を覆って、bumps を埋め込む。この状態の熱硬化性樹脂層は、さらに加熱によって熱硬化して最終的に第1保護膜を形成し、前記回路面において bumps をその表面に密着した状態で保護する。

例えば、保護膜形成用シートを貼付した後の半導体ウエハは、前記回路面とは反対側の面が研削された後、第1支持シートが取り除かれ、次いで、熱硬化性樹脂層の加熱によって、bumps の埋め込み及び第1保護膜の形成が行われ、最終的には、この第1保護膜を備えた状態で半導体装置に組み込まれる。

[0014] 本発明の保護膜形成用シートにおいては、前記熱硬化性樹脂層の前記第1支持シート側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、前記第1支持シートの前記熱硬化性樹脂層側表面の表面自由エネルギーとの差が、 $10 \text{ mJ/m}^2$  以上であることにより、両者の界面で成分の移行がなく、第1支持シートを取り除く際、第1支持シートと熱硬化性樹脂層との界面の易剥離性に優れる。前記熱硬化性樹脂層の前記第1支持シート側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、前記第1支持シートの前記熱硬化性樹脂層側表面の表面自由エネルギーとの差は、 $12 \sim 100 \text{ mJ/m}^2$  であることが好ましく、 $15 \sim 90 \text{ mJ/m}^2$  であることがより好ましく、 $18 \sim 85 \text{ mJ/m}^2$  であることが好ましく、 $20 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$  であることが特に好ましい。

[0015] また、前記熱硬化性樹脂層の前記第1支持シート側表面の熱硬化前の水に対する接触角と、前記第1支持シートの前記熱硬化性樹脂層側表面の水に対

する接触角との差が $30^{\circ}$ 以上であることにより、第1支持シートを取り除く際、第1支持シートと熱硬化性樹脂層との界面の易剥離性がより優れたものとなる。

[0016] なお、本発明の保護膜形成用シートにおいて、第1支持シートの熱硬化性樹脂層側の表面は、エネルギー線硬化性粘着剤、または非エネルギー線硬化性粘着剤からなることがあるが、エネルギー線硬化性粘着剤からなる場合、エネルギー線硬化前の前記表面自由エネルギーの差の値が上記範囲になることにより、エネルギー線硬化前の両者の界面で成分の移行がなく、エネルギー線硬化後に第1支持シートを取り除く際であっても、第1支持シートと熱硬化性樹脂層との界面の易剥離性に優れるものとなる。エネルギー線硬化後の前記表面自由エネルギーの差の値が上記範囲から外れることがあっても、エネルギー線硬化前の両者の界面での成分の移行には影響が少なく、第1支持シートを取り除く際の、第1支持シートと熱硬化性樹脂層との界面の易剥離性に影響は少ない。

[0017] 以下、本発明に係る保護膜形成用シートについて、図面を参照して詳細に説明する。

なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために、便宜上実際の保護膜形成用シートとは異ならせて示している場合がある。また、以下の説明において例示される材料、条件等は一例であって、本発明はそれに必ずしも限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0018] ◎第1支持シート

前記第1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、これら複数層の構成材料及び厚さは、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、本発明の効果を損なわない限り、特に限定されない。

なお、本明細書においては、第1支持シートの場合に限らず、「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、「各層の構成材料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。

[0019] 好ましい第1支持シートとしては、例えば、第1基材上に第1粘着剤層が積層されてなるもの、第1基材上に第1中間層が積層され、前記第1中間層上に第1粘着剤層が積層されてなるもの、第1基材のみからなるもの等が挙げられる。

[0020] 本発明の保護膜形成用シートの例を、このような第1支持シートの種類ごとに以下、図面を参照しながら説明する。

[0021] 図1は、本発明の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。ここに示す保護膜形成用シート1は、第1支持シート101として、第1基材上に第1粘着剤層13が積層されてなるものを用いたものである。すなわち、保護膜形成用シート1は、第1基材11上に第1粘着剤層13を備え、第1粘着剤層13上に熱硬化性樹脂層12を備えて、構成されている。第1支持シート101は、第1基材11及び第1粘着剤層13の積層体であり、第1支持シート101の一方の表面101a上、すなわち第1粘着剤層13の一方の表面13a上に、熱硬化性樹脂層12が設けられている。保護膜形成用シート1において、熱硬化性樹脂層12の第1支持シート101側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、第1粘着剤層13の熱硬化性樹脂層12側表面の表面自由エネルギーとの差が、 $10\text{ mJ/m}^2$ 以上であることにより、両者の界面で成分の移行がなく、接着力が安定して、第1支持シート101と熱硬化性樹脂層12との界面は易剥離性に優れるものとなる。熱硬化性樹脂層12の第1支持シート101側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、第1粘着剤層13の熱硬化性樹脂層12側表面の表面自由エネルギーとの差は、 $12\sim 100\text{ mJ/m}^2$ であることが好ましく、 $15\sim 90\text{ mJ/m}^2$ であることがより好ましく、 $18\sim 85\text{ mJ/m}^2$ であることが好ましく、 $20\sim 80\text{ mJ/m}^2$ であることが特に好ましい。

[0022] 図2は、本発明の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。

ここに示す保護膜形成用シート2は、第1支持シート102として、第1基材11上に第1中間層14が積層され、前記第1中間層14上に第1粘着剤層13が積層されてなるものを用いたものである。すなわち、保護膜形成用シート2は、第1基材11上に第1中間層14を備え、第1中間層14上に第1粘着剤層13を備え、第1粘着剤層13上に硬化性樹脂層12を備えて、構成されている。第1支持シート102は、第1基材11、第1中間層14及び第1粘着剤層13がこの順に積層されてなる積層体であり、第1支持シート102の一方の表面102a上、すなわち第1粘着剤層13の一方の表面13a上に、熱硬化性樹脂層12が設けられている。

保護膜形成用シート2は、換言すると、図1に示す保護膜形成用シート1において、第1基材11と第1粘着剤層13との界面に、さらに第1中間層14を備えたものである。

保護膜形成用シート2において、熱硬化性樹脂層12の第1支持シート102側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、第1粘着剤層13の熱硬化性樹脂層12側表面の表面自由エネルギーとの差が、 $10\text{ mJ/m}^2$ 以上であることにより、両者の界面で成分の移行がなく、接着力が安定して、第1支持シート102と熱硬化性樹脂層12との界面は易剥離性に優れるものとなる。熱硬化性樹脂層12の第1支持シート102側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、第1粘着剤層13の熱硬化性樹脂層12側表面の表面自由エネルギーとの差は、 $12\sim 100\text{ mJ/m}^2$ であることが好ましく、 $15\sim 90\text{ mJ/m}^2$ であることがより好ましく、 $18\sim 85\text{ mJ/m}^2$ であることが好ましく、 $20\sim 80\text{ mJ/m}^2$ であることが特に好ましい。

[0023] 図3は、本発明の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3は、第1支持シート103として、第1基材11のみからなるものを用いたものである。すなわち、保護膜形成用シート3は、第1基材11上に硬化性樹脂層12を備えて、構成されている。第1支持シート103は、第1基材11のみから構成され、第1支持シート103の一方の表面103a上、すなわち第1基材11の一方の表面11a上に、硬化性樹脂層12が直接接触して設けられている。

保護膜形成用シート3は、換言すると、図1に示す保護膜形成用シート1において、第1粘着剤層13が除かれてなるものである。保護膜形成用シート3において、熱硬化性樹脂層12の第1支持シート103側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、第1支持シート103の熱硬化性樹脂層12側表面の表面自由エネルギーとの差が、 $10\text{ mJ/m}^2$ 以上であることにより、両者の界面で成分の移行がなく、接着力が安定して、第1支持シート103と熱硬化性樹脂層12との界面は易剥離性に優れるものとなる。熱硬化性樹脂層12の第1支持シート103側表面の熱硬化前の表面自由エネルギーと、第1支持シート103の熱硬化性樹脂層12側表面の表面自由エネルギーとの差は、 $12\sim 100\text{ mJ/m}^2$ であることが好ましく、 $15\sim 90\text{ mJ/m}^2$ であることがより好ましく、 $18\sim 85\text{ mJ/m}^2$ であることが好ましく、 $20\sim 80\text{ mJ/m}^2$ であることが特に好ましい。

[0024] 図4は、バンプ91を有する半導体ウエハ90の一例を模式的に示す断面図である。ここに示す半導体ウエハ90の回路面90aには、複数個のバンプ91が設けられている。

バンプ91は、例えば、球の一部が平面によって切り取られた形状を有しており、その切り取られて露出した部位に相当する平面が、半導体ウエハ90の回路面90aに接触している。バンプの形状は当該図に示すような形状に限定されないが、本発明の効果（第1支持シートと熱硬化性樹脂層との界面の易剥離性）は、投影面が楕円状を含む球状のバンプにおいて特に効果を発揮する。

[0025] 図5は、半導体ウエハ90のバンプ91を有する表面に、本発明の保護膜形成用シートを貼付した様子を模式的に示す断面図である。貼付後の熱硬化性樹脂層12は、加熱によって流動性が増大し、バンプを覆うようにしてバンプ間に広がり、前記回路面と密着するとともに、バンプの表面、特に前記回路面近傍部位の表面を覆って、バンプを埋め込む。

熱硬化性樹脂層12の厚さをバンプ91の高さよりも薄く、硬化性樹脂層12及び第1粘着剤層13の合計の厚さをバンプ91の高さよりも厚く設定することにより、バンプ91の全体は、硬化性樹脂層12及び第1粘着剤層13によって覆われる。

[0026] 保護膜形成用シートを貼付した後の半導体ウエハは、例えば、前記回路面とは反対側の面が研削された後、第1支持シート101が取り除かれ、次いで、熱硬化性樹脂層12の加熱によって、第1保護膜12'の形成が行われ、最終的には、この第1保護膜12'を備えた状態で所定のサイズにチップカットされ、半導体装置に組み込まれる。

[0027] 図6は、本発明の保護膜形成用シート1を用いて形成した第1保護膜12'を備えた半導体ウエハ90の一例を模式的に示す断面図である。第1保護膜12'は、本発明の熱硬化性樹脂フィルムを用いて形成されたものであり、半導体ウエハ90の回路面90aを被覆し、さらにバンプ91の表面91aのうち、バンプ91の頂上911とその近傍以外の領域を被覆している。

[0028] 本発明の保護膜形成用シート1では、第1支持シート101と熱硬化性樹脂層12との界面の易剥離性、すなわち、第1粘着剤層13と熱硬化性樹脂層12との界面の易剥離性に優れるので、第1支持シート101を剥離して取り除く際に、剥離不良となることなく、図6に示すように、硬化後第1保護膜12'となる熱硬化性樹脂層12を残して、回路面及びバンプを保護することができる。

[0029] ○第1基材

前記第1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。前記基材が複数層からなる場合、これら複数層の

構成材料及び厚さは、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、本発明の効果を損なわない限り、特に限定されない。

なお、本明細書においては、基材の場合に限らず、「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、「各層の構成材料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。

[0030] 前記第1基材は、シート状又はフィルム状であり、その構成材料としては、例えば、各種樹脂が挙げられる。

前記樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）等のポリエチレン；ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ノルボルネン樹脂等のポリエチレン以外のポリオレフィン；エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン－ノルボルネン共重合体等のエチレン系共重合体（モノマーとしてエチレンを用いて得られた共重合体）；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂（モノマーとして塩化ビニルを用いて得られた樹脂）；ポリスチレン；ポリシクロオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン－2,6-ナフタレンジカルボキシレート、すべての構成単位が芳香族環式基を有する全芳香族ポリエステル等のポリエステル；2種以上の前記ポリエステルの共重合体；ポリ（メタ）アクリル酸エステル；ポリウレタン；ポリウレタンアクリレート；ポリイミド；ポリアミド；ポリカーボネート；フッ素樹脂；ポリアセタール；変性ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンスルフィド；ポリスルホン；ポリエーテルケトン等が挙げられる。

また、前記樹脂としては、例えば、前記ポリエステルとそれ以外の樹脂との混合物等のポリマーアロイも挙げられる。前記ポリエステルとそれ以外の

樹脂とのポリマーアロイは、ポリエステル以外の樹脂の量が比較的少量であるものが好ましい。

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

[0031] 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。

[0032] 第1基材を構成する樹脂は、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。

[0033] 第1基材は1層(単層)のみでもよいし、2層以上の複数層でもよく、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。

[0034] 第1基材の厚さは、5～1000 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10～500 $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、15～300 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、20～150 $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

ここで、「第1基材の厚さ」とは、第1基材全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる第1基材の厚さとは、第1基材を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0035] 第1基材は、厚さの精度が高いもの、すなわち、部位によらず厚さのばらつきが抑制されたものが好ましい。上述の構成材料のうち、このような厚さの精度が高い第1基材を構成するのに使用可能な材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリエチレン以外のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

[0036] 第1基材は、前記樹脂等の主たる構成材料以外に、充填材、着色剤、帯電

防止剤、酸化防止剤、有機滑剤、触媒、軟化剤（可塑剤）等の公知の各種添加剤を含有していてもよい。

[0037] 第1基材は、透明であってもよいし、不透明であってもよく、目的に応じて着色されていてもよいし、他の層が蒸着されていてもよい。

後述する第1粘着剤層又は硬化性樹脂層がエネルギー線硬化性を有する場合、第1基材はエネルギー線を透過させるものが好ましい。

[0038] 第1基材は、公知の方法で製造できる。例えば、樹脂を含有する第1基材は、前記樹脂を含有する樹脂組成物を成形することで製造できる。

[0039] ○第1粘着剤層

前記第1粘着剤層は、シート状又はフィルム状であり、粘着剤を含有する。

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

[0040] なお、本発明において、「粘着性樹脂」とは、粘着性を有する樹脂と、接着性を有する樹脂と、の両方を含む概念であり、例えば、樹脂自体が粘着性を有するものだけでなく、添加剤等の他の成分との併用により粘着性を示す樹脂や、熱又は水等のトリガーの存在によって接着性を示す樹脂等も含む。

[0041] 第1粘着剤層は1層（単層）のみでもよいし、2層以上の複数層でもよく、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。

[0042] 第1粘着剤層の厚さは、1～1000 $\mu$ mであることが好ましく、5～500 $\mu$ mであることがより好ましく、10～100 $\mu$ mであることが特に好ましい。

ここで、「第1粘着剤層の厚さ」とは、第1粘着剤層全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる第1粘着剤層の厚さとは、第1粘着剤層を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0043] 第1粘着剤層は、エネルギー線硬化性粘着剤を用いて形成されたものでもよいし、非エネルギー線硬化性粘着剤を用いて形成されたものでもよい。エネルギー線硬化性の粘着剤を用いて形成された第1粘着剤層は、硬化前及び硬化後での物性を、容易に調節できる。

本発明において、「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、ヒュージョンランプ、キセノンランプ、ブラックライト又はLED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。

本発明において、「エネルギー線硬化性」とは、エネルギー線を照射することにより硬化する性質を意味し、「非エネルギー線硬化性」とは、エネルギー線を照射しても硬化しない性質を意味する。

[0044] <<第1粘着剤組成物>>

第1粘着剤層は、粘着剤を含有する第1粘着剤組成物を用いて形成できる。例えば、第1粘着剤層の形成対象面に第1粘着剤組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、目的とする部位に第1粘着剤層を形成できる。第1粘着剤層のより具体的な形成方法は、他の層の形成方法とともに、後ほど詳細に説明する。第1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、第1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。

[0045] 第1粘着剤組成物の塗工は、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。

[0046] 第1粘着剤組成物の乾燥条件は、特に限定されないが、第1粘着剤組成物は、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～5分の条件で乾燥させることが好ましい。

[0047] 第1粘着剤層がエネルギー線硬化性である場合、エネルギー線硬化性粘着剤を含有する第1粘着剤組成物、すなわち、エネルギー線硬化性の第1粘着剤組成物としては、例えば、非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（I-1a）（以下、「粘着性樹脂（I-1a）」と略記することがある）と、エネルギー線硬化性化合物と、を含有する第1粘着剤組成物（I-1）；非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（I-1a）の側鎖に不飽和基が導入されたエネルギー線硬化性の粘着性樹脂（I-2a）（以下、「粘着性樹脂（I-2a）」と略記することがある）を含有する第1粘着剤組成物（I-2）；前記粘着性樹脂（I-2a）と、エネルギー線硬化性低分子化合物と、を含有する第1粘着剤組成物（I-3）等が挙げられる。

[0048] <第1粘着剤組成物（I-1）>

前記第1粘着剤組成物（I-1）は、上述の様に、非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（I-1a）と、エネルギー線硬化性化合物と、を含有する。

[0049] [粘着性樹脂（I-1a）]

前記粘着性樹脂（I-1a）は、アクリル系樹脂であることが好ましい。

前記アクリル系樹脂としては、例えば、少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位を有するアクリル系重合体が挙げられる。

前記アクリル系樹脂が有する構成単位は、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。

[0050] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アルキルエステルを構成するアルキル基の炭素数が1～20であるのものが挙げられ、前記アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして、より具体的には、（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）、（メタ）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸イコシル等が挙げられる。

[0051] 第1粘着剤層の粘着力が向上する点から、前記アクリル系重合体は、前記アルキル基の炭素数が4以上である（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位を有することが好ましい。そして、第1粘着剤層の粘着力がより向上する点から、前記アルキル基の炭素数は、4～12であることが好ましく、4～8であることがより好ましい。また、前記アルキル基の炭素数が4以上である（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、アクリル酸アルキルエステルであることが好ましい。

[0052] 前記アクリル系重合体は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位以外に、さらに、官能基含有モノマー由来の構成単位を有することが

好ましい。

前記官能基含有モノマーとしては、例えば、前記官能基が後述する架橋剤と反応することで架橋の起点となったり、前記官能基が不飽和基含有化合物中の不飽和基と反応することで、アクリル系重合体の側鎖に不飽和基の導入を可能とするものが挙げられる。

[0053] 官能基含有モノマー中の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、エポキシ基等が挙げられる。

すなわち、官能基含有モノマーとしては、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、エポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

[0054] 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((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。

[0055] 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(エチレン性不飽和結合を有するモノカルボン酸)；フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸(エチレン性不飽和結合を有するジカルボン酸)；前記エチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物；2-カルボキシエチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸カルボキシアルキルエステル等が挙げられる。

[0056] 官能基含有モノマーは、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。

[0057] 前記アクリル系重合体を構成する官能基含有モノマーは、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。

[0058] 前記アクリル系重合体において、官能基含有モノマー由来の構成単位の含有量は、構成単位の全量に対して、1～35質量%であることが好ましく、3～32質量%であることがより好ましく、5～30質量%であることが特に好ましい。

[0059] 前記アクリル系重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位、及び官能基含有モノマー由来の構成単位以外に、さらに、他のモノマー由来の構成単位を有していてもよい。

前記他のモノマーは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等と共重合可能なものであれば特に限定されない。

前記他のモノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。

[0060] 前記アクリル系重合体を構成する前記他のモノマーは、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。

[0061] 前記アクリル系重合体は、上述の非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂(1-1a)として使用できる。

一方、前記アクリル系重合体中の官能基に、エネルギー線重合性不飽和基(エネルギー線重合性基)を有する不飽和基含有化合物を反応させたものは、上述のエネルギー線硬化性の粘着性樹脂(1-2a)として使用できる。

なお、本発明において、「エネルギー線重合性」とは、エネルギー線を照射することにより重合する性質を意味する。

[0062] 第1粘着剤組成物(1-1)が含有する粘着性樹脂(1-1a)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。

[0063] 第1粘着剤組成物(1-1)において、粘着性樹脂(1-1a)の含有量

は、前記第1粘着剤組成物(1-1)の総質量に対して、5～99質量%であることが好ましく、10～95質量%であることがより好ましく、15～90質量%であることが特に好ましい。

[0064] [エネルギー線硬化性化合物]

第1粘着剤組成物(1-1)が含有する前記エネルギー線硬化性化合物としては、エネルギー線重合性不飽和基を有し、エネルギー線の照射により硬化可能なモノマー又はオリゴマーが挙げられる。

エネルギー線硬化性化合物のうち、モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(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(メタ)アクリレート等の多価(メタ)アクリレート；ウレタン(メタ)アクリレート；ポリエステル(メタ)アクリレート；ポリエーテル(メタ)アクリレート；エポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

エネルギー線硬化性化合物のうち、オリゴマーとしては、例えば、上記で例示したモノマーが重合してなるオリゴマー等が挙げられる。

エネルギー線硬化性化合物は、分子量が比較的大きく、第1粘着剤層の貯蔵弾性率を低下させにくいという点では、ウレタン(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が好ましい。

[0065] 第1粘着剤組成物(1-1)が含有す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。

[0066] 前記第1粘着剤組成物(1-1)において、前記エネルギー線硬化性化合物の含有量は、前記第1粘着剤組成物(1-1)の総質量に対して、1～95質量%であることが好ましく、5～90質量%であることがより好ましく、10～85質量%であることが特に好ましい。

[0067] [架橋剤]

粘着性樹脂（I-1a）として、（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位以外に、さらに、官能基含有モノマー由来の構成単位を有する前記アクリル系重合体を用いる場合、第1粘着剤組成物（I-1）は、さらに架橋剤を含有することが好ましい。

[0068] 前記架橋剤は、例えば、前記官能基と反応して、粘着性樹脂（I-1a）同士を架橋するものである。

架橋剤としては、例えば、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、キシリレンジイソシアネート、これらジイソシアネートのアダクト体等のイソシアネート系架橋剤（イソシアネート基を有する架橋剤）；エチレングリコールグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤（グリシジル基を有する架橋剤）；ヘキサ〔1-（2-メチル）-アジリジニル〕トリフオスファトリアジン等のアジリジン系架橋剤（アジリジニル基を有する架橋剤）；アルミニウムキレート等の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）；イソシアヌレート系架橋剤（イソシアヌル酸骨格を有する架橋剤）等が挙げられる。

粘着剤の凝集力を向上させて第1粘着剤層の粘着力を向上させる点、及び入手が容易である等の点から、架橋剤はイソシアネート系架橋剤であることが好ましい。

[0069] 第1粘着剤組成物（I-1）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。

[0070] 前記第1粘着剤組成物（I-1）において、架橋剤の含有量は、粘着性樹脂（I-1a）の含有量100質量部に対して、0.01～50質量部であることが好ましく、0.1～20質量部であることがより好ましく、1～10質量部であることが特に好ましい。

[0071] [光重合開始剤]

第1粘着剤組成物（I-1）は、さらに光重合開始剤を含有していてもよい。光重合開始剤を含有する第1粘着剤組成物（I-1）は、紫外線等の比

較的低エネルギーのエネルギー線を照射しても、十分に硬化反応が進行する。

[0072] 前記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール等のベンゾイン化合物；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、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等のアセトフェノン化合物；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド化合物；ベンジルフェニルスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド化合物；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の $\alpha$ -ケトール化合物；、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；チタノセン等のチタノセン化合物；チオキサントン等のチオキサントン化合物；パーオキサイド化合物；ジアセチル等のジケトン化合物；ベンジル、ジベンジル、ベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、1,2-ジフェニルメタン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン、2-クロロアントラキノン等が挙げられる。

また、前記光重合開始剤としては、例えば、1-クロロアントラキノン等のキノン化合物；アミン等の光増感剤等を用いることもできる。

[0073] 第1粘着剤組成物(1-1)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。

[0074] 第1粘着剤組成物(1-1)において、光重合開始剤の含有量は、前記エネルギー線硬化性化合物の含有量100質量部に対して、0.01~20質量部であることが好ましく、0.03~10質量部であることがより好ましく、0.05~5質量部であることが特に好ましい。

## [0075] [その他の添加剤]

第1粘着剤組成物(1-1)は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上述のいずれの成分にも該当しない、その他の添加剤を含有していてもよい。

前記その他の添加剤としては、例えば、帯電防止剤、酸化防止剤、軟化剤(可塑剤)、充填材(フィラー)、防錆剤、着色剤(顔料、染料)、増感剤、粘着付与剤、反応遅延剤、架橋促進剤(触媒)等の公知の添加剤が挙げられる。

なお、反応遅延剤とは、例えば、第1粘着剤組成物(1-1)中に混入している触媒の作用によって、保存中の第1粘着剤組成物(1-1)において、目的としない架橋反応が進行するのを抑制するものである。反応遅延剤としては、例えば、触媒に対するキレートによってキレート錯体を形成するものが挙げられ、より具体的には、1分子中にカルボニル基( $-C(=O)-$ )を2個以上有するものが挙げられる。

[0076] 第1粘着剤組成物(1-1)が含有するその他の添加剤は、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。

[0077] 第1粘着剤組成物(1-1)において、その他の添加剤の含有量は特に限定されず、その種類に応じて適宜選択すればよい。

## [0078] [溶媒]

第1粘着剤組成物(1-1)は、溶媒を含有していてもよい。第1粘着剤組成物(1-1)は、溶媒を含有していることで、塗工対象面への塗工適性が向上する。

[0079] 前記溶媒は有機溶媒であることが好ましく、前記有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン；酢酸エチル等のエステル(カルボン酸エステル)；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；シクロヘキサン、n-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；1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール等が

挙げられる。

[0080] 前記溶媒としては、例えば、粘着性樹脂（I-1a）の製造時に用いたものを粘着性樹脂（I-1a）から取り除かずに、そのまま第1粘着剤組成物（I-1）において用いてもよいし、粘着性樹脂（I-1a）の製造時に用いたものと同一又は異なる種類の溶媒を、第1粘着剤組成物（I-1）の製造時に別途添加してもよい。

[0081] 第1粘着剤組成物（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。

[0082] 第1粘着剤組成物（I-1）において、溶媒の含有量は特に限定されず、適宜調節すればよい。

[0083] <第1粘着剤組成物（I-2）>

前記第1粘着剤組成物（I-2）は、上述の様に、非エネルギー線硬化性の粘着性樹脂（I-1a）の側鎖に不飽和基が導入されたエネルギー線硬化性の粘着性樹脂（I-2a）を含有する。

[0084] [粘着性樹脂（I-2a）]

前記粘着性樹脂（I-2a）は、例えば、粘着性樹脂（I-1a）中の官能基に、エネルギー線重合性不飽和基を有する不飽和基含有化合物を反応させることで得られる。

[0085] 前記不飽和基含有化合物は、前記エネルギー線重合性不飽和基以外に、さらに粘着性樹脂（I-1a）中の官能基と反応することで、粘着性樹脂（I-1a）と結合可能な基を有する化合物である。

前記エネルギー線重合性不飽和基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基（エテニル基）、アリル基（2-プロペニル基）等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

粘着性樹脂（I-1a）中の官能基と結合可能な基としては、例えば、水酸基又はアミノ基と結合可能なイソシアネート基及びグリシジル基、並びにカルボキシ基又はエポキシ基と結合可能な水酸基及びアミノ基等が挙げられ

る。

[0086] 前記不飽和基含有化合物としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0087] 第1粘着剤組成物(1-2)が含有する粘着性樹脂(1-2a)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。

[0088] 第1粘着剤組成物(1-2)において、粘着性樹脂(1-2a)の含有量は、前記第1粘着剤組成物(1-2)の総質量に対して、5~99質量%であることが好ましく、10~95質量%であることがより好ましく、10~90質量%であることが特に好ましい。

[0089] [架橋剤]

粘着性樹脂(1-2a)として、例えば、粘着性樹脂(1-1a)におけるものと同様な、官能基含有モノマー由来の構成単位を有する前記アクリル系重合体を用いる場合、第1粘着剤組成物(1-2)は、さらに架橋剤を含有していてもよい。

[0090] 第1粘着剤組成物(1-2)における前記架橋剤としては、第1粘着剤組成物(1-1)における架橋剤と同じものが挙げられる。

第1粘着剤組成物(1-2)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。

[0091] 前記第1粘着剤組成物(1-2)において、架橋剤の含有量は、粘着性樹脂(1-2a)の含有量100質量部に対して、0.01~50質量部であることが好ましく、0.1~20質量部であることがより好ましく、1~10質量部であることが特に好ましい。

[0092] [光重合開始剤]

第1粘着剤組成物(1-2)は、さらに光重合開始剤を含有していてもよい。光重合開始剤を含有する第1粘着剤組成物(1-2)は、紫外線等の比

較的低エネルギーのエネルギー線を照射しても、十分に硬化反応が進行する。

[0093] 第1粘着剤組成物(1-2)における前記光重合開始剤としては、第1粘着剤組成物(1-1)における光重合開始剤と同じものが挙げられる。

第1粘着剤組成物(1-2)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。

[0094] 第1粘着剤組成物(1-2)において、光重合開始剤の含有量は、粘着性樹脂(1-2a)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、0.03~10質量部であることがより好ましく、0.05~5質量部であることが特に好ましい。

[0095] [その他の添加剤]

第1粘着剤組成物(1-2)は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上述のいずれの成分にも該当しない、その他の添加剤を含有していてもよい。

第1粘着剤組成物(1-2)における前記その他の添加剤としては、第1粘着剤組成物(1-1)におけるその他の添加剤と同じものが挙げられる。

第1粘着剤組成物(1-2)が含有するその他の添加剤は、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。

[0096] 第1粘着剤組成物(1-2)において、その他の添加剤の含有量は特に限定されず、その種類に応じて適宜選択すればよい。

[0097] [溶媒]

第1粘着剤組成物(1-2)は、第1粘着剤組成物(1-1)の場合と同様の目的で、溶媒を含有していてもよい。

第1粘着剤組成物(1-2)における前記溶媒としては、第1粘着剤組成物(1-1)における溶媒と同じものが挙げられる。

第1粘着剤組成物(1-2)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。

第1粘着剤組成物(1-2)において、溶媒の含有量は特に限定されず、適宜調節すればよい。

[0098] <第1粘着剤組成物(1-3)>

前記第1粘着剤組成物(1-3)は、上述の様に、前記粘着性樹脂(1-2a)と、エネルギー線硬化性低分子化合物と、を含有する。

[0099] 第1粘着剤組成物(1-3)において、粘着性樹脂(1-2a)の含有量は、前記第1粘着剤組成物(1-3)の総質量に対して、5~99質量%であることが好ましく、10~95質量%であることがより好ましく、15~90質量%であることが特に好ましい。

[0100] [エネルギー線硬化性低分子化合物]

第1粘着剤組成物(1-3)が含有する前記エネルギー線硬化性低分子化合物としては、エネルギー線重合性不飽和基を有し、エネルギー線の照射により硬化可能なモノマー及びオリゴマーが挙げられ、第1粘着剤組成物(1-1)が含有するエネルギー線硬化性化合物と同じものが挙げられる。

第1粘着剤組成物(1-3)が含有する前記エネルギー線硬化性低分子化合物は、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。

[0101] 前記第1粘着剤組成物(1-3)において、前記エネルギー線硬化性低分子化合物の含有量は、粘着性樹脂(1-2a)の含有量100質量部に対して、0.01~300質量部であることが好ましく、0.03~200質量部であることがより好ましく、0.05~100質量部であることが特に好ましい。

[0102] [光重合開始剤]

第1粘着剤組成物(1-3)は、さらに光重合開始剤を含有していてもよい。光重合開始剤を含有する第1粘着剤組成物(1-3)は、紫外線等の比較的低エネルギーのエネルギー線を照射しても、十分に硬化反応が進行する

。

[0103] 第1粘着剤組成物(1-3)における前記光重合開始剤としては、第1粘着剤組成物(1-1)における光重合開始剤と同じものが挙げられる。

第1粘着剤組成物(1-3)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。

[0104] 第1粘着剤組成物(1-3)において、光重合開始剤の含有量は、粘着性樹脂(1-2a)及び前記エネルギー線硬化性低分子化合物の総含有量100質量部に対して、0.01~20質量部であることが好ましく、0.03~10質量部であることがより好ましく、0.05~5質量部であることが特に好ましい。

[0105] [その他の添加剤]

第1粘着剤組成物(1-3)は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上述のいずれの成分にも該当しない、その他の添加剤を含有していてもよい。

前記その他の添加剤としては、第1粘着剤組成物(1-1)におけるその他の添加剤と同じものが挙げられる。

第1粘着剤組成物(1-3)が含有するその他の添加剤は、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。

[0106] 第1粘着剤組成物(1-3)において、その他の添加剤の含有量は特に限定されず、その種類に応じて適宜選択すればよい。

[0107] [溶媒]

第1粘着剤組成物(1-3)は、第1粘着剤組成物(1-1)の場合と同様の目的で、溶媒を含有していてもよい。

第1粘着剤組成物(1-3)における前記溶媒としては、第1粘着剤組成物(1-1)における溶媒と同じものが挙げられる。

第1粘着剤組成物(1-3)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。

第1粘着剤組成物(1-3)において、溶媒の含有量は特に限定されず、適宜調節すればよい。

[0108] <第1粘着剤組成物(1-1)～(1-3)以外の第1粘着剤組成物>

ここまでは、第1粘着剤組成物(1-1)、第1粘着剤組成物(1-2)及び第1粘着剤組成物(1-3)について主に説明したが、これらの含有成分として説明したものは、これら3種の第1粘着剤組成物以外の全般的な第1粘着剤組成物(本明細書においては、「第1粘着剤組成物(1-1)～(1-3)以外の第1粘着剤組成物」と称する)でも、同様に用いることができる。

[0109] 第1粘着剤組成物(1-1)～(1-3)以外の第1粘着剤組成物としては、エネルギー線硬化性の粘着剤組成物以外に、非エネルギー線硬化性の粘着剤組成物も挙げられる。

非エネルギー線硬化性の粘着剤組成物としては、例えば、アクリル系樹脂((メタ)アクリロイル基を有する樹脂)、ウレタン系樹脂(ウレタン結合を有する樹脂)、ゴム系樹脂(ゴム構造を有する樹脂)、シリコーン系樹脂(シロキサン結合を有する樹脂)、エポキシ系樹脂(エポキシ基を有する樹脂)、ポリビニルエーテル、又はポリカーボネート等の粘着性樹脂を含有するものが挙げられ、アクリル系樹脂を含有するものが好ましい。

[0110] 第1粘着剤組成物(1-1)～(1-3)以外の第1粘着剤組成物は、1種又は2種以上の架橋剤を含有することが好ましく、その含有量は、上述の第1粘着剤組成物(1-1)等の場合と同様とすることができる。

[0111] <<第1粘着剤組成物の製造方法>>

第1粘着剤組成物(1-1)～(1-3)等の前記第1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、第1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。

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。

[0112] ○第1中間層

前記第1中間層は、シート状又はフィルム状であり、その構成材料は目的に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。

例えば、半導体表面を覆う保護膜に、半導体表面に存在するバンプの形状が反映されることによって、保護膜が変形してしまうことの抑制を目的とする場合、前記第1中間層の好ましい構成材料としては、第1中間層の貼付性がより向上する点から、ウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0113] 第1中間層は1層（単層）のみでもよいし、2層以上の複数層でもよく、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。

[0114] 第1中間層の厚さは、保護対象となる半導体表面のバンプの高さに応じて適宜調節できるが、比較的高さが高いバンプの影響も容易に吸収できる点から、50～600  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、70～500  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、80～400  $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

ここで、「第1中間層の厚さ」とは、第1中間層全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる第1中間層の厚さとは、第1中間層を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0115] <<第1中間層形成用組成物>>

第1中間層は、その構成材料を含有する第1中間層形成用組成物を用いて形成できる。

例えば、第1中間層の形成対象面に第1中間層形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させたり、エネルギー線の照射によって硬化させることで、目的とする部位に第1中間層を形成できる。第1中間層のより具体的な形成方法は、他の層の形成方法とともに、後ほど詳細に説明する。第1中間層形成用組成物中の、常温で気化しない成分同士の含有量の比率は、通常、第1中間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。

[0116] 第1中間層形成用組成物の塗工は、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。

[0117] 第1中間層形成用組成物の乾燥条件は、特に限定されないが、第1中間層形成用組成物は、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～5分の条件で乾燥させることが好ましい。

第1中間層形成用組成物は、エネルギー線硬化性を有する場合、乾燥後に、さらにエネルギー線の照射により硬化させることが好ましい。

[0118] 第1中間層形成用組成物としては、例えば、ウレタン（メタ）アクリレートを含む第1中間層形成用組成物（I-I-1）等が挙げられる。

[0119] <第1中間層形成用組成物（I-I-1）>

第1中間層形成用組成物（I-I-1）は、上述の様に、ウレタン（メタ）アクリレートを含む。

[0120] [ウレタン（メタ）アクリレート]

ウレタン（メタ）アクリレートは、1分子中に少なくとも（メタ）アクリ

ロイル基及びウレタン結合を有する化合物であり、エネルギー線重合性を有する。

ウレタン（メタ）アクリレートは、単官能のもの（1分子中に（メタ）アクリロイル基を1個のみ有するもの）であってもよいし、二官能以上のもの（1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するもの）、すなわち多官能のものであってもよいが、少なくとも単官能のものをを用いることが好ましい。

[0121] 第1中間層形成用成物が含有する前記ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリオール化合物と、多価イソシアネート化合物と、を反応させて得られた、末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、さらに水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル系化合物を反応させて得られたものが挙げられる。ここで、「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。

[0122] 第1中間層形成用組成物（11-1）が含有するウレタン（メタ）アクリレートは、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。

[0123] （ポリオール化合物）

前記ポリオール化合物は、1分子中に水酸基を2個以上有する化合物であれば、特に限定されない。

前記ポリオール化合物は、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。

[0124] 前記ポリオール化合物としては、例えば、アルキレンジオール、ポリエーテル型ポリオール、ポリエステル型ポリオール、ポリカーボネート型ポリオール等が挙げられる。

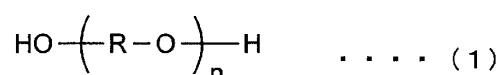
前記ポリオール化合物は、2官能のジオール、3官能のトリオール、4官能以上のポリオール等のいずれであってもよいが、入手が容易であり、汎用

性及び反応性等に優れる点では、ジオールが好ましい。

[0125] ・ ポリエーテル型ポリオール

前記ポリエーテル型ポリオールは、特に限定されないが、ポリエーテル型ジオールであることが好ましく、前記ポリエーテル型ジオールとしては、例えば、下記一般式（１）で表される化合物が挙げられる。

[0126] [化1]



（式中、 $n$ は2以上の整数であり； $R$ は2価の炭化水素基であり、複数個の $R$ は互いに同一であっても異なってもよい。）

[0127] 式中、 $n$ は、一般式「 $-\text{R}-\text{O}-$ 」で表される基の繰り返し単位数を表し、2以上の整数であれば特に限定されない。なかでも、 $n$ は、10～250であることが好ましく、25～205であることがより好ましく、40～185であることが特に好ましい。

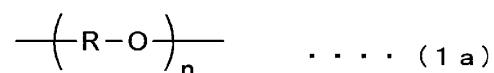
[0128] 式中、 $R$ は、2価の炭化水素基であれば特に限定されないが、アルキレン基であることが好ましく、炭素数1～6のアルキレン基であることがより好ましく、エチレン基、プロピレン基又はテトラメチレン基であることがさらに好ましく、プロピレン基又はテトラメチレン基であることが特に好ましい。

[0129] 前記式（１）で表される化合物は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールであることが好ましく、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールであることがより好ましい。

[0130] 前記ポリエーテル型ジオールと、前記多価イソシアネート化合物と、を反応させることにより、前記末端イソシアネートウレタンプレポリマーとして、下記一般式（1a）で表されるエーテル結合部を有するものが得られる。そして、このような前記末端イソシアネートウレタンプレポリマーを用いることで、前記ウレタン（メタ）アクリレートは、前記エーテル結合部を有す

るもの、すなわち、前記ポリエーテル型ジオールから誘導された構成単位を有するものとなる。

[0131] [化2]



(式中、R及びnは前記と同じである。)

[0132] ・ ポリエステル型ポリオール

前記ポリエステル型ポリオールは、特に限定されないが、例えば、多塩基酸又はその誘導体を用いて、エステル化反応を行うことで得られたもの等が挙げられる。なお、本明細書において「誘導体」とは、特に断りのない限り、元の化合物の1個以上の基がそれ以外の基（置換基）で置換されてなるものを意味する。ここで、「基」とは、複数個の原子が結合してなる原子団だけでなく、1個の原子も包含するものとする。

[0133] 前記多塩基酸及びその誘導体としては、ポリエステルの製造原料として通常使用される多塩基酸及びその誘導体が挙げられる。

前記多塩基酸としては、例えば、飽和脂肪族多塩基酸、不飽和脂肪族多塩基酸、芳香族多塩基酸等が挙げられ、これらのいずれかに該当するダイマー酸を用いてもよい。

[0134] 前記飽和脂肪族多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族二塩基酸等が挙げられる。

前記不飽和脂肪族多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸等の不飽和脂肪族二塩基酸等が挙げられる。

前記芳香族多塩基酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族二塩基酸；トリメリット酸等の芳香族三塩基酸；ピロメリット酸等の芳香族四塩基酸等が挙げられる。

[0135] 前記多塩基酸の誘導体としては、例えば、上述の飽和脂肪族多塩基酸、不

飽和脂肪族多塩基酸及び芳香族多塩基酸の酸無水物、並びに水添ダイマー酸等が挙げられる。

[0136] 前記多塩基酸又はその誘導体は、いずれも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。

[0137] 前記多塩基酸は、適度な硬度を有する塗膜の形成に適している点では、芳香族多塩基酸であることが好ましい。

[0138] ポリエステル型ポリオールを得るためのエステル化反応においては、必要に応じて公知の触媒を用いてもよい。

前記触媒としては、例えば、ジブチルスズオキサイド、オクチル酸第一スズ等のスズ化合物；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のアルコキシチタン等が挙げられる。

[0139] ・ポリカーボネート型ポリオール

ポリカーボネート型ポリオールは、特に限定されないが、例えば、前記式(1)で表される化合物と同様のグリコールと、アルキレンカーボネートと、を反応させて得られたもの等が挙げられる。

ここで、グリコール及びアルキレンカーボネートは、いずれも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。

[0140] 前記ポリオール化合物の水酸基価から算出した数平均分子量は、1000～10000であることが好ましく、2000～9000であることがより好ましく、3000～7000であることが特に好ましい。前記数平均分子量が1000以上であることで、ウレタン結合の過剰な生成が抑制されて、第1中間層の粘弾性特性の制御がより容易となる。また、前記数平均分子量が10000以下であることで、第1中間層の過度な軟化が抑制される。

ポリオール化合物の水酸基価から算出した前記数平均分子量とは、下記式から算出された値である。

$$[\text{ポリオール化合物の数平均分子量}] = [\text{ポリオール化合物の官能基数}]$$

$\times 56.11 \times 1000 / [\text{ポリオール化合物の水酸基価 (単位: mg KOH/g)}]$

[0141] 前記ポリオール化合物は、ポリエーテル型ポリオールであることが好ましく、ポリエーテル型ジオールであることがより好ましい。

[0142] (多価イソシアネート化合物)

ポリオール化合物と反応させる前記多価イソシアネート化合物は、イソシアネート基を2個以上有するものであれば、特に限定されない。

多価イソシアネート化合物は、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。

[0143] 前記多価イソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、ノルボルナ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、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン等の環状脂肪族ジイソシアネート；4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、テトラメチレンキシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。

これらの中でも、多価イソシアネート化合物は、取り扱い性の点から、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はキシリレンジイソシアネートであることが好ましい。

[0144] ((メタ) アクリル系化合物)

前記末端イソシアネートウレタンプレポリマーと反応させる、前記((メタ) アクリル系化合物は、1分子中に少なくとも水酸基及び((メタ) アクリロイル基を有する化合物であれば、特に限定されない。

前記((メタ) アクリル系化合物は、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。

- [0145] 前記(メタ)アクリル系化合物としては、例えば、(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、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシシクロオクチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニロキシプロピル、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル；N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の水酸基含有(メタ)アクリルアミド；ビニルアルコール、ビニルフェノール又はビスフェノールAジグリシジルエーテルに(メタ)アクリル酸を反応させて得られた反応物等が挙げられる。

これらの中でも、前記(メタ)アクリル系化合物は、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルであることが好ましく、水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルであることがより好ましく、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルであることが特に好ましい。

- [0146] 前記末端イソシアネートウレタンプレポリマーと前記(メタ)アクリル系化合物との反応は、必要に応じて、溶媒、触媒等を用いて行ってもよい。

- [0147] 前記末端イソシアネートウレタンプレポリマーと前記(メタ)アクリル系化合物とを反応させるときの条件は、適宜調節すればよいが、例えば、反応温度は60～100℃であることが好ましく、反応時間は1～4時間であることが好ましい。

- [0148] 前記ウレタン(メタ)アクリレートは、オリゴマー、ポリマー、並びにオリゴマー及びポリマーの混合物のいずれであってもよいが、オリゴマーであることが好ましい。

例えば、前記ウレタン（メタ）アクリレート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く、5000～65000であることが特に好ましい。前記重量平均分子量が1000以上であることで、ウレタン（メタ）アクリレートと後述する重合性モノマーとの重合物において、ウレタン（メタ）アクリレート由来の構造同士の分子間力に起因して、第1中間層の硬さの最適化が容易となる。

なお、本明細書において、重量平均分子量とは、特に断りのない限り、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により測定されるポリスチレン換算値である。

[0149] [重合性モノマー]

第1中間層形成用組成物（I-1）は、製膜性をより向上させる点から、前記ウレタン（メタ）アクリレート以外に、重合性モノマーを含有していてもよい。

前記重合性モノマーは、エネルギー線重合性を有し、重量平均分子量が1000以上であるオリゴマー及びポリマーを除くものであって、1分子中に少なくとも1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物であることが好ましい。

[0150] 前記重合性モノマーとしては、例えば、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が1～30で鎖状のものである（メタ）アクリル酸アルキルエステル；水酸基、アミド基、アミノ基又はエポキシ基等の官能基を有する官能基含有（メタ）アクリル系化合物；脂肪族環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル；芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル；複素環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル；ビニル基を有する化合物；アリル基を有する化合物等が挙げられる。

[0151] 炭素数が1～30の鎖状アルキル基を有する前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソ

プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(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)、(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)、(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)、(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)、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸イコシル等が挙げられる。

[0152] 前記官能基含有(メタ)アクリル酸誘導体としては、例えば、(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)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド及びその誘導体；アミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル(以下、「アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル」と称することがある)；アミノ基の1個の水素原子が水素原子以外の基で置換されてなる1置換アミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル(以下、「1置換アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル」と称することがある)；アミノ

基の2個の水素原子が水素原子以外の基で置換されてなる2置換アミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル(以下、「2置換アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル」と称することがある) ; (メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジル等のエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル(以下、「エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル」と称することがある)等が挙げられる。

[0153] ここで、「アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル」とは、(メタ)アクリル酸エステルの1個又は2個以上の水素原子がアミノ基( $-NH_2$ )で置換されてなる化合物を意味する。同様に、「1置換アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル」とは、(メタ)アクリル酸エステルの1個又は2個以上の水素原子が1置換アミノ基で置換されてなる化合物を意味し、「2置換アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル」とは、(メタ)アクリル酸エステルの1個又は2個以上の水素原子が2置換アミノ基で置換されてなる化合物を意味する。

「1置換アミノ基」及び「2置換アミノ基」における、水素原子が置換される水素原子以外の基(すなわち、置換基)としては、例えば、アルキル基等が挙げられる。

[0154] 前記脂肪族環式基を有する(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テニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等が挙げられる。

[0155] 前記芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸フェニルヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル等が挙げられる。

[0156] 前記複素環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルにおける複素環式基は、芳香族複素環式基及び脂肪族複素環式基のいずれでもよい。

前記複素環式基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

[0157] 前記ビニル基を有する化合物としては、例えば、スチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

[0158] 前記アリル基を有する化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0159] 前記重合性モノマーは、前記ウレタン（メタ）アクリレートとの相溶性が良好である点から、比較的嵩高い基を有するものが好ましく、このようなものとしては、脂肪族環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル、芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル、複素環式基を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられ、脂肪族環式基を有する（メタ）アクリル酸エステルがより好ましい。

[0160] 第1中間層形成用組成物（I-1）が含有する重合性モノマーは、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。

[0161] 第1中間層形成用組成物（I-1）において、重合性モノマーの含有量は、前記第1中間層形成用組成物（I-1）の総質量に対して、10～99質量%であることが好ましく、15～95質量%であることがより好ましく、20～90質量%であることがさらに好ましく、25～80質量%であることが特に好ましい。

[0162] [光重合開始剤]

第1中間層形成用組成物（I-1）は、前記ウレタン（メタ）アクリレート及び重合性モノマー以外に、光重合開始剤を含有していてもよい。光重合開始剤を含有する第1中間層形成用組成物（I-1）は、紫外線等の比較的低エネルギーのエネルギー線を照射しても、十分に硬化反応が進行する

。

[0163] 第1中間層形成用組成物(11-1)における前記光重合開始剤としては、第1粘着剤組成物(1-1)における光重合開始剤と同じものが挙げられる。

[0164] 第1中間層形成用組成物(11-1)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。

[0165] 第1中間層形成用組成物(11-1)において、光重合開始剤の含有量は、前記ウレタン(メタ)アクリレート及び重合性モノマーの総含有量100質量部に対して、0.01~20質量部であることが好ましく、0.03~10質量部であることがより好ましく、0.05~5質量部であることが特に好ましい。

[0166] [ウレタン(メタ)アクリレート以外の樹脂成分]

第1中間層形成用組成物(11-1)は、本発明の効果を損なわない範囲内において、前記ウレタン(メタ)アクリレート以外の樹脂成分を含有していてもよい。

前記樹脂成分の種類と、その第1中間層形成用組成物(11-1)における含有量は、目的に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。

[0167] [その他の添加剤]

第1中間層形成用組成物(11-1)は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上述のいずれの成分にも該当しない、その他の添加剤を含有していてもよい。

前記その他の添加剤としては、例えば、架橋剤、帯電防止剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、軟化剤(可塑剤)、充填材、防錆剤、着色剤(顔料、染料)等の公知の添加剤が挙げられる。

例えば、前記連鎖移動剤としては、1分子中に少なくとも1個のチオール基(メルカプト基)を有するチオール化合物が挙げられる。

[0168] 前記チオール化合物としては、例えば、ノニルメルカプタン、1-ドデカ

ンチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、テトラエチレングリコール-ビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグルコレート、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス[(3-メルカプトプロピオニロキシ)-エチル]-イソシアヌレート、1, 4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン等が挙げられる。

[0169] 第1中間層形成用組成物(ⅠⅠ-1)が含有するその他の添加剤は、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。

[0170] 第1中間層形成用組成物(ⅠⅠ-1)において、その他の添加剤の含有量は特に限定されず、その種類に応じて適宜選択すればよい。

[0171] [溶媒]

第1中間層形成用組成物(ⅠⅠ-1)は、溶媒を含有していてもよい。第1中間層形成用組成物(ⅠⅠ-1)は、溶媒を含有していることで、塗工対象面への塗工適性が向上する。

[0172] <<第1中間層形成用組成物の製造方法>>

第1中間層形成用組成物(ⅠⅠ-1)等の前記第1中間層形成用組成物は、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。

[0173] ◎熱硬化性樹脂層

前記熱硬化性樹脂層は、半導体ウエハの回路面、及びこの回路面上に設けられたバンプを保護するための層であり、硬化により第1保護膜を形成する。

[0174] 好ましい熱硬化性樹脂層としては、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。

[0175] 前記熱硬化性樹脂層は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いるもよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

[0176] 前記熱硬化性樹脂層の厚さは、1～100  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～75  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、5～50  $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。熱硬化性樹脂層の厚さが前記下限値以上であることで、保護能がより高い第1保護膜を形成できる。また、熱硬化性樹脂層の厚さが前記上限値以下であることで、第1保護膜の気泡の含有を抑制する効果がより高くなる。

ここで、「熱硬化性樹脂層の厚さ」とは、熱硬化性樹脂層全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる熱硬化性樹脂層の厚さとは、熱硬化性樹脂層を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

## [0177] &lt;&lt;熱硬化性樹脂層形成用組成物&gt;&gt;

熱硬化性樹脂層は、その構成材料を含有する熱硬化性樹脂層形成用組成物を用いて形成できる。例えば、熱硬化性樹脂層の形成対象面に熱硬化性樹脂層形成用組成物を塗工し、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樹脂層を形成できる。熱硬化性樹脂層形成用組成物中の、常温で固化しない成分同士の含有量の比率は、通常、熱硬化性樹脂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。

[0178] 熱硬化性樹脂層形成用組成物の塗工は、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。

[0179] 熱硬化性樹脂層形成用組成物の乾燥条件は、特に限定されないが、熱硬化性樹脂層形成用組成物は、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～5分の条件で乾燥させることが好ましい。

## [0180] &lt;樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）&gt;

熱硬化性樹脂層形成用組成物としては、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樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）（本明細書においては、単に「樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）」と略記することがある）等が挙げられる。

## [0181] [重合体成分（A）]

重合体成分（A）は、熱硬化性樹脂層に造膜性や可撓性を付与するための重合体化合物である。

樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂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。

[0182] 重合体成分（A）としては、例えば、アクリル系樹脂（（メタ）アクリロイル基を有する樹脂）、ポリエステル、ウレタン系樹脂（ウレタン結合を有する樹脂）、アクリルウレタン樹脂、シリコーン系樹脂（シロキサン結合を有する樹脂）、ゴム系樹脂（ゴム構造を有する樹脂）、フェノキシ樹脂、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。

[0183] 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（M<sub>w</sub>）は、10000～200000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、熱硬化性樹脂層の形状安定性（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樹脂層が追従し易くなる。

[0184] アクリル系樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、－60～70℃であることが好ましく、－30～50℃であることがより好ましい。アクリル系樹脂のT<sub>g</sub>が前記下限値以上であることで、第1保護膜と第1支持シートとの接着力が抑制されて、第1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<sub>g</sub>が前記上限値以下であることで、熱硬化性樹脂層及び第1保護膜の被着体との接着力が向上する。

[0185] アクリル系樹脂としては、例えば、1種又は2種以上の（メタ）アクリル酸エステルの重合体；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン及びN－メチロールアクリルアミド等から選択される2種以上のモノマーの共重合体等が挙げられる。

[0186] 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)、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル((メタ)アクリル酸ミリスチル)、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル((メタ)アクリル酸パルミチル)、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル((メタ)アクリル酸ステアリル)等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が1~18の鎖状構造である(メタ)アクリル酸アルキルエステル；

(メタ)アクリル酸イソボルニル、(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。

[0187] 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、（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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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、アクリル系樹脂を用いずに単独で用いてもよいし、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、第1保護膜の第1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樹脂層が追従し易くなる。

[0191] 前記熱可塑性樹脂の重量平均分子量は1000～10000であることが好ましく、3000～8000であることがより好ましい。

[0192] 前記熱可塑性樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）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。

[0193] 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。

[0194] 樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂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。

[0195] 樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）において、溶媒以外の全ての成分の総含有量に対する重合体成分（Ａ）の含有量の割合（すなわち、熱硬化性樹脂層の重合体成分（Ａ）の含有量）は、重合体成分（Ａ）の種類によらず、５～８５質量％であることが好ましく、５～８０質量％であることがより好ましい。

[0196] 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、樹脂層形成用組成物（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、樹脂層形成用組成物（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。

[0197] [熱硬化性成分（Ｂ）]

熱硬化性成分（Ｂ）は、熱硬化性樹脂層を硬化させて、硬質の第１保護膜を形成するための成分である。

樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂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。

[0198] 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。

[0199] （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。

樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂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。

[0200] ・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。

[0201] 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。

[0202] 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。

[0203] エポキシ樹脂（Ｂ１）の数平均分子量は、特に限定されないが、熱硬化性樹脂層の硬化性、並びに硬化後の第１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、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。

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、100～1000 g／eqであることが好ましく、300～800 g／eqであることがより好ましい。

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。

[0204] 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。

[0205] ・熱硬化剤（B2）

熱硬化剤（B2）は、エポキシ樹脂（B1）に対する硬化剤として機能する。

熱硬化剤（B2）としては、例えば、1分子中にエポキシ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物が挙げられる。前記官能基としては、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、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。

[0206] 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。

[0207] 熱硬化剤（B2）は、不飽和炭化水素基を有するものでもよい。

不飽和炭化水素基を有する熱硬化剤（B2）としては、例えば、フェノー

ル樹脂の水酸基の一部が、不飽和炭化水素基を有する基で置換されてなる化合物、フェノール樹脂の芳香環に、不飽和炭化水素基を有する基が直接結合してなる化合物等が挙げられる。

熱硬化剤（Ｂ２）における前記不飽和炭化水素基は、上述の不飽和炭化水素基を有するエポキシ樹脂における不飽和炭化水素基と同様のものである。

[0208] 熱硬化剤（Ｂ２）としてフェノール系硬化剤を用いる場合には、第１保護膜の第１支持シートからの剥離性が向上する点から、熱硬化剤（Ｂ２）は軟化点又はガラス転移温度が高いものが好ましい。

[0209] 熱硬化剤（Ｂ２）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。

[0210] 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。

[0211] 樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂層において、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、熱硬化性樹脂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、熱硬化性樹脂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。

[0212] 樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂層において、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、５０～１０００質量部であることが好ましく、１００～９００質量部であることがより好ましく、１５０～８００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、第１保護膜と第１支持シートとの接着力が抑制されて、第１支持シートの剥離性が向上する。

[0213] [硬化促進剤（Ｃ）]

樹脂層形成用組成物（１１１－１）及び熱硬化性樹脂層は、硬化促進剤（Ｃ）を含有していてもよい。硬化促進剤（Ｃ）は、樹脂層形成用組成物（１１１－１）の硬化速度を調整するための成分である。

好ましい硬化促進剤（Ｃ）としては、例えば、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の第３級アミン；２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類（１個以上の水素原子が水素原子以外の基で置換されたイミダゾール）；トリブチルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類（１個以上の水素原子が有機基で置換されたホスフィン）；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等が挙げられる。

[0214] 樹脂層形成用組成物（１１１－１）及び熱硬化性樹脂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。

[0215] 硬化促進剤（Ｃ）を用いる場合、樹脂層形成用組成物（１１１－１）及び熱硬化性樹脂層において、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樹脂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。

[0216] [充填材（D）]

樹脂層形成用組成物（I-I-1）及び熱硬化性樹脂層は、充填材（D）を含有してもよい。熱硬化性樹脂層が充填材（D）を含有することにより、熱硬化性樹脂層を硬化して得られた第 1 保護膜は、熱膨張係数の調整が容易となり、この熱膨張係数を第 1 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、熱硬化性樹脂層が充填材（D）を含有することにより、第 1 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。

[0217] 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。

[0218] 樹脂層形成用組成物（I-I-1）及び熱硬化性樹脂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。

[0219] 充填材（D）を用いる場合、樹脂層形成用組成物（I-I-1）において

、溶媒以外の全ての成分の総含有量に対する充填材（D）の含有量の割合（すなわち、熱硬化性樹脂層の充填材（D）の含有量）は、5～35質量%であることが好ましく、7～25質量%であることがより好ましい。

[0220] [カップリング剤（E）]

樹脂層形成用組成物（I-I-1）及び熱硬化性樹脂層は、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、熱硬化性樹脂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、熱硬化性樹脂層を硬化して得られた第1保護膜は、耐熱性を損なうことなく、耐水性が向上する。

[0221] 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。

[0222] 樹脂層形成用組成物（I-I-1）及び熱硬化性樹脂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。

- [0223] カップリング剤（E）を用いる場合、樹脂層形成用組成物（I-I-1）及び熱硬化性樹脂層において、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、熱硬化性樹脂層の被着体との接着性の向上など、カップリング剤（E）を用いたことによる効果がより顕著に得られる。また、カップリング剤（E）の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。

[0224] [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、樹脂層形成用組成物（I-I-1）及び熱硬化性樹脂層は、前記官能基を他の化合物と結合させて架橋するための架橋剤（F）を含有していてもよい。架橋剤（F）を用いて架橋することにより、熱硬化性樹脂層の初期接着力及び凝集力を調節できる。

- [0225] 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。

- [0226] 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、先に説明したとおりである。

[0227] 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。

[0228] 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。

[0229] 架橋剤(F)として有機多価イソシアネート化合物を用いる場合、重合体

成分（A）としては、水酸基含有重合体を用いることが好ましい。架橋剤（F）がイソシアネート基を有し、重合体成分（A）が水酸基を有する場合、架橋剤（F）と重合体成分（A）との反応によって、熱硬化性樹脂層に架橋構造を簡便に導入できる。

[0230] 樹脂層形成用組成物（I I I - 1）及び熱硬化性樹脂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。

[0231] 架橋剤（F）を用いる場合、樹脂層形成用組成物（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、架橋剤（F）の過剰使用が抑制される。

[0232] [エネルギー線硬化性樹脂（G）]

樹脂層形成用組成物（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。熱硬化性樹脂層は、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。

[0233] 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。

[0234] 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。

[0235] 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。

[0236] 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。

[0237] 樹脂層形成用組成物（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。

[0238] 樹脂層形成用組成物（I-I-1）において、エネルギー線硬化性樹脂（G）の含有量は、前記樹脂層形成用組成物（I-I-1）の総質量に対して、1～95質量%であることが好ましく、5～90質量%であることがより好ましく、10～85質量%であることが特に好ましい。

[0239] [光重合開始剤（H）]

樹脂層形成用組成物（I-I-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。

[0240] 樹脂層形成用組成物（I-I-1）における前記光重合開始剤（H）としては、第1粘着剤組成物（I-1）における光重合開始剤と同じものが挙げ

られる。

[0241] 樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－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。

[0242] 樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－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。

[0243] [汎用添加剤（Ⅰ）]

樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂層は、本発明の効果を損なわない範囲内において、汎用添加剤（Ⅰ）を含有していてもよい。

汎用添加剤（Ⅰ）は、公知のものでよく、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されないが、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、着色剤（染料、顔料）、ゲッタリング剤等が挙げられる。

[0244] 樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂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。

樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）及び熱硬化性樹脂層の汎用添加剤（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。

[0245] [溶媒]

樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－１）は、さらに溶媒を含有することが好ましい。溶媒を含有する樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ－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。

樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ-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。

[0246] 樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ-1）が含有する溶媒は、樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ-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。

[0247] <<熱硬化性樹脂層形成用組成物の製造方法>>

樹脂層形成用組成物（ⅠⅠⅠ-1）等の熱硬化性樹脂層形成用組成物は、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。

[0248] ◇保護膜形成用シートの製造方法

前記保護膜形成用シートは、上述の各層を対応する位置関係となるように順次積層することで製造できる。各層の形成方法は、先に説明したとおりである。

例えば、第1支持シートを製造するときに、第1基材上に第1粘着剤層又

は第1中間層を積層する場合には、第1基材上に上述の第1粘着剤組成物又は第1中間層形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させるか、又はエネルギー線を照射することで、第1粘着剤層又は第1中間層を積層できる。

[0249] 一方、例えば、第1基材上に積層済みの第1粘着剤層の上に、さらに熱硬化性樹脂層を積層する場合には、第1粘着剤層上に熱硬化性樹脂層形成用組成物を塗工して、熱硬化性樹脂層を直接形成することが可能である。同様に、第1基材上に積層済みの第1中間層の上に、さらに第1粘着剤層を積層する場合には、第1中間層上に第1粘着剤組成物を塗工して、第1粘着剤層を直接形成することが可能である。このように、いずれかの組成物を用いて、連続する2層の積層構造を形成する場合には、前記組成物から形成された層の上に、さらに組成物を塗工して新たに層を形成することが可能である。ただし、これら2層のうちの後から積層する層は、別の剥離フィルム上に前記組成物を用いてあらかじめ形成しておき、この形成済みの層の前記剥離フィルムと接触している側とは反対側の露出面を、既に形成済みの残りの層の露出面と貼り合わせることで、連続する2層の積層構造を形成することが好ましい。このとき、前記組成物は、剥離フィルムの剥離処理面に塗工することが好ましい。剥離フィルムは、積層構造の形成後、必要に応じて取り除けばよい。

[0250] 例えば、第1基材上に第1粘着剤層が積層され、前記第1粘着剤層上に熱硬化性樹脂層が積層されてなる保護膜形成用シート（第1支持シートが第1基材及び第1粘着剤層の積層物である保護膜形成用シート）を製造する場合には、第1基材上に第1粘着剤組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、第1基材上に第1粘着剤層を積層しておき、別途、剥離フィルム上に熱硬化性樹脂層形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、剥離フィルム上に熱硬化性樹脂層を形成しておき、この熱硬化性樹脂層の露出面を、第1基材上に積層済みの第1粘着剤層の露出面と貼り合わせて、熱硬化性樹脂層を第1粘着剤層上に積層することで、保護膜形成用シートが得られる。

また、例えば、第1基材上に第1中間層が積層され、前記第1中間層上に第1粘着剤層が積層されてなる第1支持シートを製造する場合には、第1基材上に第1中間層形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させるか、又はエネルギー線を照射することで、第1基材上に第1中間層を積層しておき、別途、剥離フィルム上に第1粘着剤組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、剥離フィルム上に第1粘着剤層を形成しておき、この第1粘着剤層の露出面を、第1基材上に積層済みの第1中間層の露出面と貼り合わせて、第1粘着剤層を第1中間層上に積層することで、第1支持シートが得られる。この場合、例えば、さらに別途、剥離フィルム上に熱硬化性樹脂層形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、剥離フィルム上に熱硬化性樹脂層を形成しておき、この熱硬化性樹脂層の露出面を、第1中間層上に積層済みの第1粘着剤層の露出面と貼り合わせて、熱硬化性樹脂層を第1粘着剤層上に積層することで、保護膜形成用シートが得られる。

[0251] なお、第1基材上に第1粘着剤層又は第1中間層を積層する場合には、上述の様に、第1基材上に第1粘着剤組成物又は第1中間層形成用組成物を塗工する方法に代えて、剥離フィルム上に第1粘着剤組成物又は第1中間層形成用組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させるか、又はエネルギー線を照射することで、剥離フィルム上に第1粘着剤層又は第1中間層を形成しておき、これら層の露出面を、第1基材の一方の表面と貼り合わせることで、第1粘着剤層又は第1中間層を第1基材上に積層してもよい。

いずれの方法においても、剥離フィルムは目的とする積層構造を形成後の任意のタイミングで取り除けばよい。

[0252] このように、保護膜形成用シートを構成する第1基材以外の層はいずれも、剥離フィルム上にあらかじめ形成しておき、目的とする層の表面に貼り合わせる方法で積層できるため、必要に応じてこのような工程を採用する層を適宜選択して、保護膜形成用シートを製造すればよい。

[0253] なお、保護膜形成用シートは、通常、その第1支持シートとは反対側の最表層（例えば、熱硬化性樹脂層）の表面に剥離フィルムが貼り合わされた状

態で保管される。したがって、この剥離フィルム（好ましくはその剥離処理面）上に、熱硬化性樹脂層形成用組成物等の、最表層を構成する層を形成するための組成物を塗工し、必要に応じて乾燥させることで、剥離フィルム上に最表層を構成する層を形成しておき、この層の剥離フィルムと接触している側とは反対側の露出面上に残りの各層を上述のいずれかの方法で積層し、剥離フィルムを取り除かずに貼り合わせた状態のままとすることでも、保護膜形成用シートが得られる。

### 実施例

[0254] 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。

[0255] 熱硬化性樹脂層形成用組成物の製造に用いた成分を以下に示す。

#### ・重合体成分

重合体成分（A）－１：アクリル酸ブチル（以下、「BA」と略記する）（５５質量部）、アクリル酸メチル（以下、「MA」と略記する）（１０質量部）、メタクリル酸グリシジル（以下、「GMA」と略記する）（２０質量部）及びアクリル酸－２－ヒドロキシエチル（以下、「HEA」と略記する）（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８００００、ガラス転移温度－２８℃）。

#### ・エポキシ樹脂

エポキシ樹脂（B１）－１：液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂（三菱化学社製「YL983U」）

エポキシ樹脂（B１）－２：多官能芳香族型エポキシ樹脂（日本化薬社製「EPPN-502H」）

エポキシ樹脂（B１）－３：ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（DIC社製「EPICLON HP-7200」）

#### ・熱硬化剤

熱硬化剤（B２）－１：ノボラック型フェノール樹脂（昭和電工社製「BRG-556」）

・硬化促進剤

硬化促進剤 (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-PW」)

・充填材

充填材 (D) - 1 : エポキシ基で修飾された球状シリカ (アドマテックス社製「アドマナノ YAO50C-MKK」)

[0256] [製造例 1]

(粘着性樹脂 (I-2a) の製造)

アクリル酸-2-エチルヘキシル (以下、「2EHA」と略記する) (80質量部)、HEA (20質量部) を共重合体の原料として、重合反応を行うことで、アクリル系重合体を得た。

このアクリル系重合体に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (以下、「MOI」と略記する) (22質量部、HEA に対して約 80 モル%) を加え、空気気流中において 50℃ で 48 時間付加反応を行うことで、目的とする粘着性樹脂 (I-2a) を得た。

[0257] [製造例 2]

(粘着性樹脂 (I-2a) の製造)

アクリル酸ブチル (以下、「BA」と略記する) (52質量部)、メタクリル酸メチル (以下、「MMA」と略記する) (20質量部)、HEA (28質量部) を共重合体の原料として、重合反応を行うことで、アクリル系重合体を得た。

このアクリル系重合体に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (以下、「MOI」と略記する) (28質量部、HEA に対して約 90 モル%) を加え、空気気流中において 50℃ で 48 時間付加反応を行うことで、目的とする粘着性樹脂 (I-2a) を得た。

[0258] [製造例 3]

(粘着性樹脂 (I-2a) の製造)

ラウリルアクリレート (以下、「LA」と略記する) (80質量部)、H

EA（20質量部）を共重合体の原料として、重合反応を行うことで、アクリル系重合体を得た。

HEA中の水酸基の総モル数に対して、MOI中のイソシアネート基の総モル数が0.8倍となるように、このアクリル系重合体に、MOIを加えて、空気気流中において50℃で48時間付加反応を行うことで、目的とする粘着性樹脂（1-2a）を得た。

[0259] [製造例4]

（粘着性樹脂（1-2a）の製造）

2EHA（40質量部）、酢酸ビニル（以下、「VAc」と略記することがある）（40質量部）、HEA（20質量部）を共重合体の原料として、重合反応を行うことで、アクリル系重合体を得た。

HEA中の水酸基の総モル数に対して、MOI中のイソシアネート基の総モル数が0.8倍となるように、このアクリル系重合体に、MOIを加えて、空気気流中において50℃で48時間付加反応を行うことで、目的とする粘着性樹脂（1-2a）を得た。

[0260] [製造例5]

（粘着性樹脂（1-2a）の製造）

2EHA（80質量部）、HEA（20質量部）を共重合体の原料として、重合反応を行うことで、アクリル系重合体を得た。

HEA中の水酸基の総モル数に対して、MOI中のイソシアネート基の総モル数が0.8倍となるように、このアクリル系重合体に、MOIを加えて、空気気流中において50℃で48時間付加反応を行うことで、目的とする粘着性樹脂（1-2a）を得た。

[0261] [実施例1]

<保護膜形成用シートの製造>

（熱硬化性樹脂層形成用組成物の製造）

重合体成分（A）-1（100質量部）、エポキシ樹脂（B1）-1（135質量部）、エポキシ樹脂（B1）-2（90質量部）、エポキシ樹脂（

B 1) - 3 (150質量部)、硬化促進剤(C) - 1 (180質量部)、硬化促進剤(G) - 1 (1質量部)、及び充填材(D) - 1 (160質量部)を、メチルエチルケトンに溶解させて、23℃で攪拌することで、熱硬化性樹脂層形成用組成物として、固形分濃度が55質量%である樹脂層形成用組成物(111-1)を得た。

[0262] (第1粘着剤組成物の製造)

製造例1で得られた粘着性樹脂(1-2a) (100質量部)に対して、イソシアネート系架橋剤として、トリメチロールプロパンのトリレンジソシアネート三量体付加物(東ソー社製「コロネートL」) (0.5質量部)を加えて23℃で攪拌することで、第1粘着剤組成物として、固形分濃度が30質量%である第1粘着剤組成物(1-2)を得た。なお、この「第1粘着剤組成物の製造」における配合部数は、すべて固形分換算値である。

[0263] (保護膜形成用シートの製造)

ポリエチレンテレフタレート製フィルムの片面がシリコーン処理により剥離処理された剥離フィルム(リンテック社製「SP-PET381031」、厚さ38μm)の前記剥離処理面に、上記で得られた第1粘着剤組成物を塗工し、110℃で1分間加熱乾燥させることにより、剥離フィルム上に厚み30μmの第1粘着剤層を形成した。

次いで、この第1粘着剤層の露出面に、第1基材として、ポリオレフィンフィルム(厚さ25μm)、接着剤層(厚さ2.5μm)、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ50μm)、接着剤層(厚さ2.5μm)及びポリオレフィンフィルム(厚さ25μm)がこの順に積層されてなる、厚さ105μmの積層フィルムを貼り合わせるにより、第1支持シートを得た。

[0264] ポリエチレンテレフタレート製フィルムの片面がシリコーン処理により剥離処理された剥離フィルム(リンテック社製「SP-PET381031」、厚さ38μm)の前記剥離処理面に、上記で得られた熱硬化性樹脂層形成用組成物を塗工し、100℃で2分間乾燥させることにより、厚さ40μm

の熱硬化性樹脂層を作製した。

[0265] 次いで、上記で得られた第1支持シートの第1粘着剤層から剥離フィルムを取り除き、この第1粘着剤層の露出面に、上記で得られた熱硬化性樹脂層の露出面を貼り合わせて、第1基材、第1粘着剤層、熱硬化性樹脂層及び剥離フィルムが、これらの厚さ方向においてこの順に積層されてなる保護膜形成用シートを得た。

[0266] [比較例1]

(第1粘着剤組成物の製造)

製造例2で得られた粘着性樹脂(1-2a)(100質量部)に対して、イソシアネート系架橋剤として、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート三量体付加物(東ソー社製「コロネートL」)(1.0質量部)を加えて23℃で攪拌することで、第1粘着剤組成物として、固形分濃度が30質量%である第1粘着剤組成物(1-2')を得た。なお、この「第1粘着剤組成物の製造」における配合部数は、すべて固形分換算値である。

[0267] (保護膜形成用シートの製造)

実施例1で説明された第1粘着剤組成物を、上記で得られた比較例1の第1粘着剤組成物に変更した他は、実施例1と同様にして、第1支持シートを得た。

[0268] ポリエチレンテレフタレート製フィルムの片面がシリコーン処理により剥離処理された剥離フィルム(リンテック社製「SP-PET381031」、厚さ38μm)の前記剥離処理面に、上記で得られた熱硬化性樹脂層形成用組成物を塗工し、100℃で2分間乾燥させることにより、厚さ40μmの熱硬化性樹脂層を作製した。

[0269] 次いで、上記で得られた第1支持シートの第1粘着剤層から剥離フィルムを取り除き、この第1粘着剤層の露出面に、上記で得られた実施例1と同じ熱硬化性樹脂層の露出面を貼り合わせて、第1基材、第1粘着剤層、熱硬化性樹脂層及び剥離フィルムが、これらの厚さ方向においてこの順に積層されてなる比較例1の保護膜形成用シートを得た。

## [0270] [実施例 2]

## (第 1 粘着剤組成物の製造)

製造例 3 で得られた粘着性樹脂 (1-2a) (100 質量部) に対して、イソシアネート系架橋剤として、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート三量体付加物 (東ソー社製製「コロネート L」) (1.0 質量部) を加えて 23℃ で攪拌することで、第 1 粘着剤組成物として、固形分濃度が 30 質量%である第 1 粘着剤組成物 (1-2) を得た。なお、この「第 1 粘着剤組成物の製造」における配合部数は、すべて固形分換算値である。

## [0271] (保護膜形成用シートの製造)

実施例 1 で説明された第 1 粘着剤組成物を、上記で得られた実施例 2 の第 1 粘着剤組成物に変更した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の保護膜形成用シートを得た。

## [0272] [実施例 3]

## (第 1 粘着剤組成物の製造)

製造例 4 で得られた粘着性樹脂 (1-2a) (100 質量部) に対して、イソシアネート系架橋剤として、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート三量体付加物 (東ソー社製製「コロネート L」) (1.0 質量部) を加えて 23℃ で攪拌することで、第 1 粘着剤組成物として、固形分濃度が 30 質量%である第 1 粘着剤組成物 (1-2) を得た。なお、この「第 1 粘着剤組成物の製造」における配合部数は、すべて固形分換算値である。

## [0273] (保護膜形成用シートの製造)

実施例 1 で説明された第 1 粘着剤組成物を、上記で得られた実施例 3 の第 1 粘着剤組成物に変更した他は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の保護膜形成用シートを得た。

## [0274] [実施例 4]

## (第 1 粘着剤組成物の製造)

製造例 5 で得られた粘着性樹脂 (1-2a) (100 質量部) に対して、イソシアネート系架橋剤として、トリメチロールプロパンのトリレンジイソ

シアネート三量体付加物（東ソー社製「コロネートL」）（1.0質量部）を加えて23℃で攪拌することで、第1粘着剤組成物として、固形分濃度が30質量%である第1粘着剤組成物（1-2）を得た。なお、この「第1粘着剤組成物の製造」における配合部数は、すべて固形分換算値である。

[0275] （保護膜形成用シートの製造）

実施例1で説明された第1粘着剤組成物を、上記で得られた実施例3の第1粘着剤組成物に変更した他は、実施例1と同様にして、実施例4の保護膜形成用シートを得た。

[0276] <保護膜形成用シートの評価>

実施例1及び比較例1で得られた熱硬化性樹脂層及び第1粘着剤層について、温度23℃、湿度50%の環境下で、純水、ジヨードメタン、1-ブロマナフタレンの接触角を求め、これらから、分散力成分 $\gamma_s^d$ 、極性成分 $\gamma_s^p$ 、水素結合成分 $\gamma_s^h$ のそれぞれの表面自由エネルギーを求め、それぞれの和から、それぞれの層表面の、表面自由エネルギー $\gamma_s^{total}$ を求めた。

結果を表1に示す。

実施例1、比較例1の各保護膜形成用シートにおける、熱硬化性樹脂層の $\gamma_s^{total}$ と第1粘着剤層の $\gamma_s^{total}$ との差は表1に示される通りである。

実施例1、比較例1の各保護膜形成用シートにおける、熱硬化性樹脂層の水に対する接触角と第1粘着剤層の水に対する接触角との差も表1に示される通りである。

[0277]

[表1]

|  | 熱硬化性樹脂層 | 第1粘着剤層 |      |       |       |       |
|--|---------|--------|------|-------|-------|-------|
|  |         | 実施例1   | 比較例1 | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  |
|  |         | 115.8  | 92.1 | 111.8 | 103.0 | 102.5 |
|  |         | 91.1   | 52.6 | 69.9  | 69.3  | 69.7  |
|  |         | 57.5   | 63.7 | 59.4  | 46.8  | 58.4  |
|  |         | 18     | 20.2 | 23.5  | 28.1  | 25.5  |
|  |         | 0      | 25.5 | 0     | 0     | 0     |
|  |         | 0      | 0.6  | 0     | 0     | 0     |
|  |         | 18     | 46.3 | 23.5  | 28.1  | 25.5  |
|  |         | 22.1   | 6.2  | 16.6  | 12.0  | 14.6  |
|  |         | 48.1   | 24.4 | 44.1  | 35.3  | 34.8  |
|  |         | ○      | ×    | ○     | ○     | ○     |
|  |         | 評価結果   |      |       |       |       |

[0278] 実施例1～4及び比較例1で得られた第1粘着剤層について、UV照射装置（リンテック社製 RAD-2000m/8）にて、照度230mW/cm<sup>2</sup>、光量760mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射後、23℃、湿度50%の環境下で、純水、ジヨードメタン、1-ブロモナフタレンの接触角を求め、これらから、分散力成分 $\gamma_s^d$ 、極性成分 $\gamma_s^p$ 、水素結合成分 $\gamma_s^h$ のそれぞれの

表面自由エネルギーを求め、それぞれの和から、それぞれの層表面の、表面自由エネルギー  $\gamma_{s}^{total}$  を求めた。

結果を、未硬化の熱硬化性樹脂層の結果と共に、表 2 に示す。

実施例 1、比較例 1 の各保護膜形成用シートにおける、熱硬化性樹脂層の  $\gamma_{s}^{total}$  と UV 硬化後の第 1 粘着剤層の  $\gamma_{s}^{total}$  との差は表 2 に示される通りである。

実施例 1、比較例 1 の各保護膜形成用シートにおける、熱硬化性樹脂層の水に対する接触角と UV 硬化後の第 1 粘着剤層の水に対する接触角との差も表 2 に示される通りである。

[0279]

[表2]

|                                                                                               | 熱硬化性樹脂層                           | UV硬化後の第1粘着剤層 |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                                               |                                   | 実施例 1        | 比較例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
| [°]<br>接触角                                                                                    | H <sub>2</sub> O                  | 86.9         | 89.4  | 108.1 | 89.7  | 91.7  |
|                                                                                               | CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>    | 49.3         | 43.7  | 70.0  | 46.7  | 48.5  |
|                                                                                               | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br | 42.2         | 30.8  | 59.8  | 40.0  | 43.0  |
| [mJ/m <sup>2</sup> ]<br>表面エネルギー                                                               | $\gamma_s^d$                      | 32.9         | 38.1  | 24.2  | 33.7  | 32.3  |
|                                                                                               | $\gamma_s^p$                      | 1.9          | 0.6   | 0     | 2.4   | 2.8   |
|                                                                                               | $\gamma_s^h$                      | 0.8          | 0.2   | 0     | 0.3   | 0.2   |
|                                                                                               | $\gamma_s^{total}$                | 35.6         | 38.9  | 24.2  | 36.4  | 35.3  |
| 熱硬化性樹脂層の $\gamma_s^{total}$ と<br>UV硬化後の第1粘着剤層の $\gamma_s^{total}$ との差<br>[mJ/m <sup>2</sup> ] |                                   | 4.5          | 1.2   | 15.9  | 3.7   | 4.8   |
| 熱硬化性樹脂層の水に対する接触角とUV硬化後の第1粘着剤層の水に対する接触角との差<br>[°]                                              |                                   | 19.2         | 21.7  | 40.4  | 22.0  | 24.0  |

[0280] <UV硬化後の剥離性評価>

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 の保護膜形成用シートを作成してから、1 週間

後に下記手順にてUV硬化後の剥離性を評価した。

6インチサイズのバンブ付き半導体ウエハの回路面上に保護膜形成用シートを70℃熱ラミネートにて貼付した。

貼付後常温に戻してから、(約5分程度後)、UV照射装置(リンテック社製 RAD-2000m/8)にて、照度230mW/cm<sup>2</sup>、光量760mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射し、第1粘着剤層を硬化させた。その後、熱硬化性樹脂層から第1支持シートを剥がそうとしたところ、実施例1～4の保護膜形成用シートでは、第1基材及び第1粘着剤層からなる第1支持シートを熱硬化性樹脂層との界面にて容易に剥がすことができた(剥離性「良」)が、比較例1の保護膜形成用シートでは、第1粘着剤層が熱硬化性樹脂層に接着したまま、第1基材が剥がれてしまったり、第1粘着剤層が部分的に凝集破壊を起こし熱硬化性樹脂層の表面に残ってしまった(剥離性「不良」)。

[0281] 熱硬化性樹脂層の $\gamma_s^{\text{total}}$ とUV硬化後の第1粘着剤層の $\gamma_s^{\text{total}}$ との差や、熱硬化性樹脂層の水に対する接触角とUV硬化後の第1粘着剤層の水に対する接触角との差は、表2に示すように大きな差がないにもかかわらず、第1支持シートと熱硬化性樹脂層との剥離性に大きな差となって表れた。すなわち、UV硬化後ではなく、UV硬化前の、熱硬化性樹脂層の $\gamma_s^{\text{total}}$ と第1粘着剤層の $\gamma_s^{\text{total}}$ との差、或いは、UV硬化前の、熱硬化性樹脂層の水に対する接触角と第1粘着剤層の水に対する接触角との差が、第1支持シートと熱硬化性樹脂層との剥離性に大きく影響している。

[0282] 実施例1～4及び比較例1の保護膜形成用シートでは、熱硬化性樹脂層においてアクリル酸ブチル(BA)を主成分とする重合体成分(A)-1を用いているところ、実施例1～4の第1粘着剤層では、アクリル酸-2-エチルヘキシル(2EHA)又はラウリルアクリレート(LA)を主成分とする粘着性樹脂(1-2a)を用いているので、上記表面自由エネルギーの差を、10mJ/m<sup>2</sup>以上とすることができているのに対して、比較例1の第1粘着剤層では、熱硬化性樹脂層と同じくアクリル酸ブチル(BA)を主成分と

する粘着性樹脂（１－２ a）を用いているので、上記表面自由エネルギーの差が小さくなっている。

- [0283] 保護膜形成用シートを作製して、粘着力などの品質が安定するまで、約１週間を要すると考えられる。このため、熱硬化性樹脂層の表面自由エネルギーと第１支持シートの表面自由エネルギーとの差が小さい比較例１の保護膜形成用シートでは、両者の界面で成分の移行が生じて接着力が異常に上昇し、結果的に剥離不良になったと考えられる。

熱硬化性樹脂層の表面自由エネルギーと第１支持シートの表面自由エネルギーとの差が大きい実施例１の保護膜形成用シートでは、両者の界面で成分の移行がなく、接着力が安定して、第１支持シートと熱硬化性樹脂層との界面の易剥離性が優れるものになったと考えられる。

#### 産業上の利用可能性

- [0284] 本発明は、フリップチップ実装方法で使用される、接続パッド部にバンプを有する半導体チップ等の製造に利用可能である。

#### 符号の説明

- [0285] １，２，３・・・保護膜形成用シート、１１・・・第１基材、１１・・・第１基材の熱硬化性樹脂層側表面、１２・・・硬化性樹脂層、１２'・・・第１保護膜、１３・・・第１粘着剤層、１３ a・・・第１粘着剤層の表面、１４・・・第１中間層、１０１，１０２，１０３・・・第１支持シート、１０１ a，１０２ a，１０３ a・・・第１支持シートの表面、９０・・・半導体ウエハ、９０ a・・・半導体ウエハの回路面、９１・・・バンプ、９１ a・・・バンプの表面、９１１・・・バンプの頂上