



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108138012 B

(45) 授权公告日 2021.08.10

(21) 申请号 201680060922.9

(22) 申请日 2016.11.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108138012 A

(43) 申请公布日 2018.06.08

(30) 优先权数据  
2015-217114 2015.11.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.04.18

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/082529 2016.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/078047 JA 2017.05.11

(73) 专利权人 琳得科株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 山岸正宪 佐藤明德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 王利波

(51) Int.Cl.

C09J 7/30 (2018.01)

B32B 27/00 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

H01L 21/56 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

审查员 徐晶

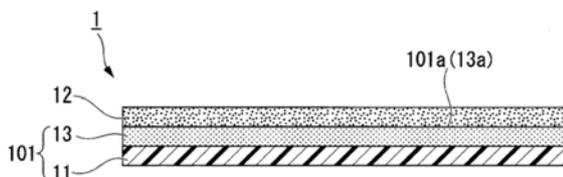
权利要求书1页 说明书48页 附图3页

(54) 发明名称

第1保护膜形成用片、第1保护膜形成方法及  
半导体芯片的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及第1保护膜形成用片,其是在第1  
基材上层叠第1粘合剂层、在上述第1粘合剂层上  
层叠固化性树脂层而成的,上述固化性树脂层是  
用于粘贴在半导体晶片的具有凸块的表面并通  
过进行固化而在上述表面形成第1保护膜的层,  
上述固化性树脂层的厚度与上述第1粘合剂层的  
厚度之和为110 μm以上,且上述固化性树脂层的  
厚度为20 μm~100 μm。



1. 一种片的用于制造粘贴于半导体晶片的具有凸块的表面而在所述表面形成第1保护膜的片形成用片的用途，

其中，所述片在第1基材上层叠有第1粘合剂层、并在所述第1粘合剂层上层叠有固化性树脂层，

所述固化性树脂层是用于粘贴在所述半导体晶片的具有凸块的表面并通过进行固化而在所述表面形成第1保护膜的层，

所述固化性树脂层的厚度与所述第1粘合剂层的厚度之和为110 $\mu\text{m}$ 以上，并且，

所述固化性树脂层的厚度为20 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ ，

所述固化性树脂层含有填充材料(D)，所述固化性树脂层中的填充材料(D)的含量为5~80质量%，

所述形成第1保护膜的工序包括以下工序：

将所述固化性树脂层粘贴在半导体晶片的具有凸块的表面的工序；

对所述固化性树脂层进行加热的工序；

对所述半导体晶片的电路面及凸块进行层压的工序；

使所述固化性树脂层固化而形成所述第1保护膜的工序；以及

将所述第1基材及第1粘合剂层剥离的工序，

所述固化性树脂层的厚度与所述第1粘合剂层的厚度之和相对于所述凸块的高度为55%~85%，且所述固化性树脂层的厚度相对于所述凸块的高度为10%~50%。

2. 根据权利要求1所述的用途，其中，所述固化性树脂层在温度70 $^{\circ}\text{C}$ 、载荷400gf及保持时间5秒钟下的润湿扩展性为110%~300%。

3. 根据权利要求1或2所述的用途，其中，所述第1粘合剂层的剪切弹性模量为 $1.0 \times 10^3 \text{Pa}$ ~ $1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 。

## 第1保护膜形成用片、第1保护膜形成方法及半导体芯片的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及第1保护膜形成用片、第1保护膜形成方法及半导体芯片的制造方法。

[0002] 本申请基于2015年11月4日在日本提出申请的日本特愿2015-217114号要求优先权,并将其内容援引于此。

### 背景技术

[0003] 以往,在将用于MPU、门阵列等的多引脚LSI封装体安装于印刷电路板的情况下,采用的是如下所述的倒装芯片安装方法:作为半导体芯片,使用在其连接焊盘部形成有由共晶焊料、高温焊料、金等制成的凸电极(凸块)的半导体芯片,通过所谓倒装方式,使这些凸块与芯片搭载用基板上的相应的端子部面对面地接触,并进行熔融/扩散接合。

[0004] 在该安装方法中使用的半导体芯片例如可通过对在电路面形成有凸块的半导体晶片的与电路面相反一侧的面进行磨削、或进行切割以制成单片而得到。在这样的得到半导体芯片的过程中,通常,为了保护半导体晶片的凸块形成面,通过在凸块形成面粘贴固化性树脂膜并使该膜固化,从而在凸块形成面上形成保护膜。作为这样的固化性树脂膜,已被广泛利用的是含有通过加热而固化的热固性成分的树脂膜。作为具备这样的热固性树脂膜的保护膜形成用片,已公开了在上述膜上层叠具有特定的高温弹性模量的热塑性树脂层、并进一步在上述热塑性树脂层上的最上层叠在25℃下为非塑性的热塑性树脂层而成的片材(例如,参见专利文献1)。

[0005] 另外,根据专利文献1,该保护膜形成用片的保护膜的凸块填充性、晶片加工性、树脂密封后的电连接可靠性等优异。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2005-028734号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 但是,使用现有的具备固化性树脂膜的保护膜形成用片来尝试在凸块形成面形成保护膜时,有时会观察到大量凸块顶部的露出不良。另外,由于固化性树脂对电路面或凸块周边的填充不良,有时会在保护膜中产生缝隙(也称为间隙)。如果保护膜中存在间隙,则会因此而导致凸块形成面与保护膜的密合性降低、或者对保护膜的电路面及凸块的保护能力降低等,从而有时不能充分地进行基于上述保护膜对电路面或凸块的保护、特别是对凸块基部的保护。另外,如果保护膜中存在间隙,则通过回流焊等而对该保护膜加热时,在间隙发生膨胀而使凸块形成面与保护膜的密合性降低、或者间隙发生了急剧膨胀的情况下,会导致保护膜破裂而使得保护膜与半导体芯片发生分离、或者以电路面及凸块等为首半导体芯片发生了破损。而且,专利文献1所公开的保护膜是否能够抑制间隙的产生并不确定。

[0011] 本发明鉴于上述情况而完成,其目的在于提供半导体晶片的凸块顶部的露出特性及第1保护膜中的间隙抑制性优异的第1保护膜形成用片。

[0012] 解决课题的方法

[0013] 本发明具有以下方面。

[0014] (1) 一种第1保护膜形成用片,其是在第1基材上层叠第1粘合剂层、在所述第1粘合剂层上层叠固化性树脂层而成的,所述固化性树脂层是用于粘贴在半导体晶片的具有凸块的表面并通过进行固化而在上述表面形成第1保护膜的层,

[0015] 所述固化性树脂层的厚度与所述第1粘合剂层的厚度之和为110 $\mu\text{m}$ 以上,并且,

[0016] 所述固化性树脂层的厚度为20 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 。

[0017] (2) 上述(1)所述的第1保护膜形成用片,其中,所述固化性树脂层在温度70 $^{\circ}\text{C}$ 、载荷400gf及保持时间5秒钟下的润湿扩展性为110%~300%。

[0018] (3) 上述(1)或(2)所述的第1保护膜形成用片,其中,所述第1粘合剂层的剪切弹性模量为 $1.0 \times 10^3 \text{Pa}$ ~ $1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 。

[0019] (4) 一种第1保护膜的的形成方法,其是对电路面形成有凸块的半导体晶片的电路面及凸块进行保护的,所述方法包括以下工序:

[0020] 将第1保护膜形成用片的固化性树脂层粘贴在半导体晶片的具有凸块的表面的工序,所述第1保护膜形成用片是在第1基材上层叠第1粘合剂层、在所述第1粘合剂层上层叠固化性树脂层而成的;

[0021] 对所述固化性树脂层进行加热的工序;

[0022] 对所述半导体晶片的电路面及凸块进行层压的工序;

[0023] 使所述固化性树脂层固化而形成所述第1保护膜的工序;以及

[0024] 将所述第1基材及第1粘合剂层剥离的工序,

[0025] 其中,所述固化性树脂层的厚度与所述第1粘合剂层的厚度之和相对于所述凸块的高度为55%以上,且所述固化性树脂层的厚度相对于所述凸块的高度为10%~50%。

[0026] (5) 上述(4)所述的第1保护膜的的形成方法,其中,所述固化性树脂层在温度70 $^{\circ}\text{C}$ 、载荷400gf及保持时间5秒钟下的润湿扩展性为110%~300%。

[0027] (6) 上述(4)或(5)所述的第1保护膜的的形成方法,其中,所述第1粘合剂层的剪切弹性模量为 $1.0 \times 10^3 \text{Pa}$ ~ $1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 。

[0028] (7) 一种半导体芯片的制造方法,所述方法包括以下工序:

[0029] 将第1保护膜形成用片的固化性树脂层粘贴于电路面形成有凸块的半导体晶片的具有凸块的表面的工序,所述第1保护膜形成用片是在第1基材上层叠第1粘合剂层、在所述第1粘合剂层上层叠固化性树脂层而成的;

[0030] 对所述固化性树脂层进行加热的工序;

[0031] 对所述半导体晶片的电路面及凸块进行层压的工序;

[0032] 使所述固化性树脂层固化而形成保护所述电路面及凸块的第1保护膜的工序;

[0033] 将所述第1基材及第1粘合剂层剥离的工序;以及,

[0034] 将所述半导体晶片与所述第1保护膜一起进行切割而形成单片的工序,

[0035] 其中,所述固化性树脂层的厚度与所述第1粘合剂层的厚度之和相对于所述凸块的高度为55%以上,且所述固化性树脂层的厚度相对于所述凸块的高度为10%~50%。

[0036] (8) 上述 (7) 所述的半导体芯片的制造方法,其中,所述固化性树脂层在温度70℃、载荷400gf及保持时间5秒钟下的润湿扩展性为110%~300%。或者,

[0037] (9) 上述 (7) 或 (8) 所述的半导体芯片的制造方法,其中,所述第1粘合剂层的剪切弹性模量为 $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^8 \text{Pa}$ 。

[0038] 发明的效果

[0039] 本发明的第1保护膜形成用片的凸块顶部的露出特性及第1保护膜中的间隙抑制性优异。

## 附图说明

[0040] [图1]是示意性地示出本发明的第1保护膜形成用片的一个实施方式的剖面图。

[0041] [图2]是使用本发明的第1保护膜形成用片形成第1保护膜的方法的工序图,该第1保护膜对电路面上形成有凸块的半导体晶片的电路面及凸块进行保护。

[0042] [图3]是示意性地示出具备第1保护膜的半导体晶片的一例的剖面图,所述第1保护膜是使用本发明的第1保护膜形成用片形成的。

[0043] [图4]是示意性地示出具备使用现有的保护膜形成用片形成的保护膜的半导体晶片的一例的剖面图。

[0044] 符号说明

[0045] 1...第1保护膜形成用片

[0046] 11...第1基材

[0047] 12...固化性树脂层(固化性树脂膜)

[0048] 12' ...第1保护膜

[0049] 13...第1粘合剂层

[0050] 13a...第1粘合剂层的表面

[0051] 101...第1支撑片

[0052] 101a...第1支撑片的表面

[0053] 90...半导体晶片

[0054] 90a...半导体晶片的电路面

[0055] 91...凸块

## 具体实施方式

[0056] 本发明的保护膜形成用片(也称为第1保护膜形成用片)通过其固化性树脂层(也称为固化性树脂膜)粘贴在半导体晶片的具有凸块的表面而使用。

[0057] 另外,粘贴后的固化性树脂层的流动性因加热而增大,以包覆凸块的形式在凸块间扩展,从而与上述电路面密合,同时,包覆凸块的表面、特别是上述电路面附近部位的表面,从而将凸块埋入。对于该状态的上述固化性树脂层而言,固化性树脂层为热固性树脂层的情况下,进一步通过加热而热固化,最终形成第1保护膜,在上述电路面中以与其表面密合的状态对凸块加以保护。粘贴了第1保护膜形成用片之后的半导体晶片的例如与上述电路面相反侧的面被磨削后,去除第1支撑片,并通过热固性树脂层的加热而将电路面及凸块进行层压,进行凸块的埋入及第1保护膜的形,最终以具备该第1保护膜的状态被组装于

半导体芯片。上述固化性树脂层为能量线固化性的情况下,可以通过能量线照射来进行固化性树脂层的固化,由此来代替利用加热进行的热固化。

[0058] 使用本发明的第1保护膜形成用片的情况下,最终第1保护膜也基本或完全不含间隙,因此,凸块形成面和第1保护膜的密合性也高,第1保护膜对于电路面及凸块的保护能力高等,第1保护膜可以充分地发挥其功能。另外,即使该第1保护膜通过回流焊等而被加热,也完全不发生间隙的膨胀,或者间隙的膨胀被抑制,因此,可抑制凸块形成面和第1保护膜的密合性降低、第1保护膜的破裂,可保持第1保护膜的保护能力,抑制半导体芯片的破损。这样,通过使用本发明的第1保护膜形成用片,可以利用第1保护膜对电路面、以及凸块的电路面附近的部位(即基部)充分地进行保护。

[0059] 以下,参照附图对本发明涉及的第1保护膜形成用片详细地进行说明。

[0060] 需要说明的是,在以下的说明所使用的图中,为了容易理解本发明的特征,有时为了方便而与实际的第1保护膜形成用片不同地示出。另外,在以下说明中所示例的材料、条件等只是一个例子,本发明并不限于该例子,可以在不改变其主旨的范围内适宜变更后实施。

[0061] 图1是示意性地示出本发明的第1保护膜形成用片的一个实施方式的剖面图。

[0062] 本发明的第1保护膜形成用片1如图1所示那样,是在第1基材11上层叠第1粘合剂层13、且在第1粘合剂层13上层叠固化性树脂层12而成的第1保护膜形成用片,其中,固化性树脂层12是用于通过粘贴于半导体晶片的具有凸块的表面并通过进行固化而在上述表面形成第1保护膜的层。是指以对半导体晶片中具有凸块的一侧的表面进行保护为目的的层,以下,称为第1保护膜、第1保护膜形成用片、第1基材、第1粘合剂层等。另外,将直至在第1基材11上层叠了第1粘合剂层13的部位为止的片称为第1支撑片101等。

[0063] ◎第1支撑片

[0064] 上述第1支撑片可以由一层(单层)构成,也可以由2层以上的多层构成。支撑片由多层构成的情况下,该多层的构成材料及厚度相互可以相同也可以不同,对于该多层的组合,在不破坏本发明效果的范围内没有特殊限定。

[0065] 需要说明的是,在本说明书中,不仅限于第1支撑片的情况,“多层相互可以相同也可以不同”是指“既可以全部层均相同,也可以全部层均不同,还可以仅部分层相同”,此外,“多层相互不同”是指“各层的构成材料及厚度中的至少一者相互不同”。

[0066] 作为优选的第1支撑片,可列举例如:在第1基材上层叠第1粘合剂层而成的片材;在第1基材上层叠第1中间层、并在第1中间层上层叠第1粘合剂层而成的片材;仅由第1基材构成的片材等,在本发明中,特别优选在第1基材上层叠第1粘合剂层而成的片材。

[0067] 使用本发明的第1保护膜形成用片的、电路面形成有凸块的半导体晶片的凸块的高度通常为 $180\mu\text{m}\sim 220\mu\text{m}$ 、更优选为 $190\mu\text{m}\sim 210\mu\text{m}$ 、特别优选为 $200\mu\text{m}$ ,在多个凸块中,相邻的凸块的中央的间距为 $380\mu\text{m}\sim 420\mu\text{m}$ 、更优选为 $400\mu\text{m}$ ,从电路面的法线方向观察到的凸块的直径为 $225\mu\text{m}\sim 275\mu\text{m}$ 、更优选为 $250\mu\text{m}$ 。固化性树脂层12的厚度与第1粘合剂层13之和(有时也称为固化性树脂层12与第1粘合剂层的总厚度)相对于上述凸块的高度优选为55%以上、更优选为55%~100%、进一步优选为55%~85%、特别优选为55%~70%。即,固化性树脂层12的厚度与第1粘合剂层13之和和优选为 $110\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $110\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $110\mu\text{m}\sim 170\mu\text{m}$ 、特别优选为 $110\mu\text{m}\sim 140\mu\text{m}$ 。

[0068] 如果固化性树脂层12的厚度与第1粘合剂层13之和为该范围,则在将第1保护膜形成用片1的固化性树脂层12粘贴于半导体晶片的具有凸块的表面并进行加热而对上述半导体晶片的电路面及凸块层压时,固化性树脂层12以包覆凸块的形式在凸块间扩展,从而与上述电路面密合,因此可以抑制第1保护膜中间隙的产生。

[0069] 另一方面,如果固化性树脂层12的厚度过厚,则上述凸块被埋入到固化性树脂层12中,上述凸块的凸块顶部的露出特性变差。因此,固化性树脂层12的厚度优选为 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、更优选为 $40\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $60\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。如果固化性树脂层12的厚度为该范围,则凸块顶部的露出特性良好。

[0070] 即,在本发明中,优选上述固化性树脂层12的厚度与第1粘合剂层13之和为上述范围、且固化性树脂层12的厚度为上述范围。

[0071] 在本说明书中,“凸块的高度”是指从半导体晶片的电路面到凸块的最高部的高度,具有多个凸块的情况下,用任意的5个凸块的高度的平均值来表示。凸块的高度可以如下测定:用垂直于电路面的平面将半导体晶片切断而得到截面,再利用显微镜对所得到的截面进行观察。“固化性树脂层12的厚度”、“第1粘合剂层13的厚度”、“凸块的中央的间距”及“凸块的直径”分别用任意的5个部位的值的平均值来表示。对于“固化性树脂层12的厚度”及“第1粘合剂层13的厚度”,可以如下测定:在任意的平面上放置第1保护膜形成用片,用垂直于上述平面的平面将上述第1保护膜形成用片切断而得到截面,再利用显微镜对所得到的截面进行观察。对于“凸块的中央的间距”及“凸块的直径”,可以通过利用显微镜从电路面的法线方向对具有凸块的半导体晶片进行观察来测定。作为上述显微镜,可以使用例如VHX-5000(Keyence公司制)。

[0072] 在本发明中,上述固化性树脂层12优选具有在温度 $70^{\circ}\text{C}$ 、载荷 $400\text{gf}$ 及保持时间5秒钟下的润湿扩展性为 $110\%\sim 300\%$ 、更优选为 $120\%\sim 250\%$ 、进一步优选为 $150\%\sim 200\%$ 、特别优选为 $150\%\sim 180\%$ 这样的特性。这里,所谓“润湿扩展性”是表示给定条件下的上述固化性树脂层12的硬度的指标,如果在上述范围,则在将第1保护膜形成用片1的固化性树脂层12粘贴于半导体晶片的具有凸块的表面并进行加热而对上述半导体晶片的电路面及凸块层压时,固化性树脂层12以包覆凸块的形式在凸块间扩展,从而与上述电路面密合,因此可以抑制第1保护膜中的间隙的产生,并且上述凸块的凸块顶部的露出特性良好。本说明书中的“润湿扩展性”可以通过后文叙述的方法来测定。

[0073] 另外,在本发明中,上述固化性树脂层12优选包含后文叙述的填充材料。

[0074] 此外,在本发明中,上述第1粘合剂层13优选具有剪切弹性模量为 $1.0\times 10^3\text{Pa}\sim 1.0\times 10^8\text{Pa}$ 、更优选为 $5.0\times 10^3\text{Pa}\sim 1.0\times 10^7\text{Pa}$ 、进一步优选为 $1.0\times 10^4\text{Pa}\sim 5.0\times 10^6\text{Pa}$ 、特别优选为 $1.0\times 10^6\text{Pa}\sim 5.0\times 10^6\text{Pa}$ 这样的特性。这里,所谓“剪切弹性模量”是表示上述第1粘合剂层13的应力相对于应变的大小的指标,上述第1粘合剂层13的剪切弹性模量过小或者过大均会对上述固化性树脂层12的间隙的抑制性及上述凸块顶部的露出特性、特别是对上述凸块顶部的露出特性带来不良影响。即,如果上述第1粘合剂层13的剪切弹性模量为上述范围内,则在将第1保护膜形成用片1的固化性树脂层12粘贴于半导体晶片的具有凸块的表面并进行加热而对上述半导体晶片的电路面及凸块层压时,固化性树脂层12以包覆凸块的形式在凸块间扩展,从而与上述电路面密合,因此可以抑制第1保护膜中的间隙的产生,并且上述凸块的凸块顶部的露出特性良好。本说明书中的“剪切弹性模量”可以通过后文叙

述的方法来测定。。

[0075] 图2是使用本发明的第1保护膜形成用片形成第1保护膜的方法的工序图,该第1保护膜对电路面上形成有凸块的半导体晶片的电路面及凸块进行保护。需要说明的是,在图2中,对于与图1所示的相同的构成要素,赋予了与图1的情况相同的符号,并省略了其详细说明。这在图3之后的图中也同样。

[0076] 如图2(a)所示,本发明的第1保护膜形成用片通过其固化性树脂层(固化性树脂膜)粘贴于半导体晶片的具有凸块的表面(凸块形成面)而使用。另外,如图2(b)所示,粘贴后的固化性树脂层的流动性因加热而增大,以包覆凸块的形式在凸块间扩展,从而与上述电路面密合,同时,包覆凸块的表面、特别是上述电路面附近部位的表面,从而将凸块埋入。该状态的固化性树脂层进一步通过加热或照射能量线而固化,最终形成第1保护膜,在上述电路面中以与其表面密合的状态对凸块加以保护。

[0077] 粘贴了第1保护膜形成用片之后的半导体晶片的例如与上述电路面相反侧的面被磨削后,如图2(c)所示,去除第1支撑片,并通过固化性树脂层的固化而进行凸块的埋入及第1保护膜的形成。并且,最终以具备该第1保护膜的状态被排入到半导体芯片中。

[0078] 通过使用本发明的固化性树脂膜,可利用第1保护膜对电路面、以及凸块的电路面附近的部位(即凸块的基部)充分地进行保护。

[0079] 图3是示意性地示出具备第1保护膜的半导体晶片的一例的剖面图,所述第1保护膜是使用本发明的第1保护膜形成用片形成的。

[0080] 在这里示出的半导体晶片90的电路面90a上,设置有多个凸块91。凸块91具有球的一部分被平面切下而形成的形状,相当于该切下而露出的部位的平面与半导体晶片90的电路面90a接触。

[0081] 第1保护膜12'由本发明的第1保护膜形成用片1的固化性树脂层形成,其包覆半导体晶片90的电路面90a,并且包覆着凸块91中除顶点及其附近以外的表面91a。像这样地,第1保护膜12'密合于凸块91的表面91a中的除凸块91的顶点及其附近以外的区域,同时还与半导体晶片90的电路面90a密合,从而将凸块91埋入。

[0082] 在本发明中,即使顶点及其附近被第1保护膜12'以凸块的顶点部的第1保护膜的厚度 $t$ 而包覆,在该第1保护膜通过回流焊等被加热而使上述半导体芯片与被粘附物(未图示)结合时,如果上述顶点部的包覆被破坏而发生了导通,则上述第1保护膜形成用片为本发明的范围内。这里,上述顶点部的第1保护膜的厚度 $t$ 只要为 $5\mu\text{m}$ 以下即可,更优选为 $0\mu\text{m}$ ,即,优选凸块的顶点部贯通上述第1保护膜12'而露出。

[0083] 优选在凸块91的上述表面91a与半导体晶片90的电路面90a之间、即在凸块形成面与第1保护膜12'之间不存在间隙,在第1保护膜12'的内部也不存在间隙。凸块91的这样的基本为球状的形状对于形成抑制了间隙产生的第1保护膜是特别有利的。

[0084] 另外,凸块91在与上述电路面90a平行的方向上的直径随着距凸块91的最下部(换言之,与上述电路面90a的接触部)的高度增高而增大,达到最大之后,转而减小。即,被凸块91的基部(上述电路面90a附近的部位)的表面91a和上述电路面90a夹持的空间在凸块形成面上的空间中尤其变得狭窄,随着与凸块91的最下部接近而变狭。在这样的空间中,难以填充第1保护膜、或者难以抽取出第1保护膜中的气泡,因此特别容易残留气泡、间隙。

[0085] 但是,通过使用本发明的热固性树脂膜,即使在这样的狭窄空间中也能够形成充

分地抑制了间隙产生的第1保护膜12'。因此,从在凸块91的基部可充分获得第1保护膜12'的保护作用这点出发,凸块91的上述这样的基本为球状的形状是特别有利的。

[0086] 需要说明的是,作为本发明的第1保护膜形成用片1的适用对象的半导体晶片并不限于图3所示,在不破坏本发明效果的范围内也可以变更、删除或追加部分构成。例如,图3示出的是上述那样的基本为球状的形状(球的一部分被平面切下而形成的形状)的凸块,但作为优选形状的凸块,还可以列举:将这样的基本为球状的形状沿高度方向(在图3中为相对于半导体晶片90的电路面90a正交的方向)拉长而成的形状,即,基本为长球形的旋转椭球体的形状(长球形的旋转椭球体的包含长轴方向的一端的部位被平面切下而形成的形状)的凸块;将如上所述的基本为球状的形状沿高度方向压扁而成的形状,即,基本为扁球形的旋转椭球体的形状(扁球形的旋转椭球体的包含短轴方向的一端的部位被平面切下而形成的形状)的凸块。这样的基本为旋转椭球体的形状的凸块也与上述的基本为球状的凸块同样地,对于形成抑制了间隙产生的第1保护膜是特别有利的。

[0087] 另一方面,图4是示意性地示出使用现有的保护膜形成用片在凸块形成面上形成第1保护膜的状态的一例的剖面图。需要说明的是,在图4中,对于与图3所示的相同的构成要素,赋予了与图3的情况相同的符号,并省略了其详细说明。

[0088] 这里示出的保护膜92'是使用现有的保护膜形成用片的固化性树脂膜而形成的。在保护膜92'的内部存在间隙80,并且在凸块91的上述表面91a或半导体晶片90的电路面90a、即凸块形成面与第1保护膜12'之间也存在间隙80。特别是,在凸块91的基部的表面91a与第1保护膜12'之间容易残留气泡8。另外,在被凸块91的基部的表面91a与上述电路面90a夹持的部位的保护膜92'中,容易产生间隙80。

[0089] 上述固化性树脂层为热固性的情况下,固化前的热固性树脂膜优选在粘贴于半导体晶片的凸块形成面之后边加压边使其热固化,更优选在通过加热使流动性增大(即软化)而将凸块埋入、进一步通过加热使其热固化而形成第1保护膜时同时进行加压。这样一来,通过在利用加热进行的固化时进行加压,抑制第1保护膜的间隙产生的效果进一步提高。

[0090] 上述热固性树脂膜通过加热而软化及固化时所施加的压力适宜调节即可,优选为0.1Pa以上、更优选为0.1~1MPa、进一步优选为0.2~0.8MPa、特别优选为0.4~0.6MPa。通过使上述压力为上述下限值以上,抑制第1保护膜的间隙产生的效果进一步提高,通过使上述压力为上述上限值以下,抑制半导体晶片的上述电路面的破损的效果提高。

[0091] 上述热固性树脂膜通过加热而软化及固化时,优选通过置于加压气氛下而进行加压。这样一来,可以容易地对热固性树脂膜进行加压。

[0092] 通过加热使上述热固性树脂膜软化及固化时的加热温度根据热固性树脂膜的种类等适宜调节即可,优选为60~200℃。

[0093] 上述固化性树脂层为能量线固化性的情况下,例如可以以230mW/cm<sup>2</sup>、380mJ/cm<sup>2</sup>进行UV照射而使其固化,从而形成第1保护膜。

[0094] 具备现有的热固性树脂膜的保护膜形成用片的加热固化通常需要长时间(例如在160℃下为1h~在130℃下为2h),因此希望缩短固化时间。如果能够将具备现有的热固性树脂膜的保护膜形成用片代替具备UV固化性的树脂膜的保护膜形成用片而使用,则可以谋求加热时间的缩短。

[0095] ○第1基材

[0096] 上述第1基材为片状或膜状,作为其构成材料,可列举例如各种树脂。

[0097] 作为上述树脂,可列举例如:低密度聚乙烯(LDPE)、直链低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)等聚乙烯;聚丙烯、聚丁烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯、降冰片烯树脂等聚乙烯以外的聚烯烃;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯-降冰片烯共聚物等乙烯类共聚物(使用乙烯作为单体而得到的共聚物);聚氯乙烯、氯乙烯共聚物等氯乙烯类树脂(使用氯乙烯作为单体而得到的树脂);聚苯乙烯;聚环烯烃;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯、全部构成单元具有芳香族环式基团的全芳香族聚酯等聚酯;两种以上上述聚酯的共聚物;聚(甲基)丙烯酸酯;聚氨酯;聚氨酯丙烯酸酯;聚酰亚胺;聚酰胺;聚碳酸酯;氟树脂;聚缩醛;改性聚苯醚;聚苯硫醚;聚砷;聚醚酮等。

[0098] 另外,作为上述树脂,还可列举例如:上述聚酯和除其以外的树脂的混合物等聚合物合金。就上述聚酯和除其以外的树脂的聚合物合金而言,优选聚酯以外的树脂的量为少量。

[0099] 另外,作为上述树脂,还可列举例如:此前示例出的上述树脂中的一种或两种以上交联而成的交联树脂;使用了此前示例出的上述树脂中的一种或两种以上的离聚物等改性树脂。

[0100] 需要说明的是,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”为包括“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”这两者的概念。关于与(甲基)丙烯酸类似的用语也同样,例如,“(甲基)丙烯酸酯”为包括“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者的概念,“(甲基)丙烯酰基”为包括“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”这两者的概念。

[0101] 构成第1基材的树脂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0102] 第1基材可以仅为一层(单层),也可以是两层以上的多层,为多层的情况下,该多层相互可以相同也可以不同,该多层的组合没有特殊限定。

[0103] 第1基材的厚度优选为5~1000 $\mu\text{m}$ 、更优选为10~500 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为15~300 $\mu\text{m}$ 、特别优选为20~150 $\mu\text{m}$ 。

[0104] 这里,“第1基材的厚度”表示第1基材整体的厚度,例如,由多层构成的第1基材的厚度是指构成第1基材的全部层的合计厚度。

[0105] 第1基材优选为厚度精度高的材料、即可不依赖于部位而抑制厚度的不均的材料。作为上述构成材料中的这样的能够用于构成第1基材的厚度精度高的材料,可列举例如:聚乙烯、除聚乙烯以外的聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。

[0106] 第1基材中除了上述树脂等主要的构成材料以外,还可以含有填充材料、着色剂、抗静电剂、抗氧剂、有机润滑剂、催化剂、软化剂(增塑剂)等公知的各种添加剂。

[0107] 第1基材可以是透明的也可以是不透明的,根据目的,可以是经过着色的,也可以蒸镀有其它层。

[0108] 在后文叙述的第1粘合剂层或固化性树脂层具有能量线固化性的情况下,第1基材优选为使能量线透过的材料。

[0109] 第1基材可利用公知的方法制造。例如,含有树脂的第1基材可通过将含有上述树脂的树脂组合物进行成型而制造。

[0110] ○第1粘合剂层

[0111] 上述第1粘合剂层为片状或膜状,其含有粘合剂。

[0112] 作为上述粘合剂,可列举例如:丙烯酸类树脂(由具有(甲基)丙烯酰基的树脂制成的粘合剂)、氨基甲酸酯类树脂(由具有氨基甲酸酯键的树脂制成的粘合剂)、橡胶类树脂(由具有橡胶结构的树脂制成的粘合剂)、有机硅类树脂(由具有硅氧烷键的树脂制成的粘合剂)、环氧类树脂(由具有环氧基的树脂制成的粘合剂)、聚乙烯基醚、聚碳酸酯等粘合性树脂,优选为丙烯酸类树脂。

[0113] 需要说明的是,在本发明中,“粘合性树脂”是包括具有粘合性的树脂和具有粘接性的树脂这两者的概念,不仅包括例如树脂自身具有粘合性的情况,还包括通过与添加剂等其它成分组合使用而显示粘合性的树脂、由于热或水等触发因子(trigger)的存在而显示粘接性的树脂等。

[0114] 第1粘合剂层可以仅为一层(单层),也可以是两层以上的多层,为多层的情况下,该多层相互可以相同也可以不同,该多层的组合没有特殊限定。

[0115] 第1粘合剂层的厚度优选为10~180 $\mu\text{m}$ 、更优选为60~150 $\mu\text{m}$ 、特别优选为60~90 $\mu\text{m}$ 。其中,上述固化性树脂层的厚度与第1粘合剂层的厚度之和优选为110 $\mu\text{m}$ 以上、更优选为110~200 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为110~170 $\mu\text{m}$ 、特别优选为110~140 $\mu\text{m}$ 。

[0116] 这里,“第1粘合剂层的厚度”表示第1粘合剂层整体的厚度,例如,由多层构成的第1粘合剂层的厚度是指构成第1粘合剂层的全部层的合计厚度。

[0117] 第1粘合剂层可以是使用能量线固化性粘合剂形成的层,也可以是使用非能量线固化性粘合剂形成的层。对于使用能量线固化性的粘合剂而形成的第1粘合剂层,能够容易地调节固化前及固化后的物性。

[0118] 在本发明中,“能量线”是指具有能量子的电磁波或带电粒子束,作为其例子,可列举紫外线、电子束等。

[0119] 紫外线例如可通过使用高压水银灯、熔融H灯或氙灯等作为紫外线源来进行照射。电子束可照射由电子束加速器等产生的射线。

[0120] 在本发明中,“能量线固化性”是指通过照射能量线而发生固化的性质,“非能量线固化性”是指即使照射能量线也不会发生固化的性质。

[0121] <<第1粘合剂组合物>>

[0122] 第1粘合剂层可使用含有粘合剂的第1粘合剂组合物而形成。例如,通过在第1粘合剂层的形成对象面涂敷第1粘合剂组合物、并根据需要而使其干燥,可以在目标的部位形成第1粘合剂层。对于第1粘合剂层的更为具体的形成方法,将在后文连同其它层的形成方法一起进行详细说明。第1粘合剂组合物中的常温下不发生气化的成分彼此间的含量比率通常与第1粘合剂层的上述成分彼此间的含量比率相同。需要说明的是,在本实施方式中,“常温”是指不发冷也不发热的温度、即平常的温度,可列举例如15~25 $^{\circ}\text{C}$ 的温度等。

[0123] 第1粘合剂组合物的涂敷利用公知的方法进行即可,可列举例如使用气刀涂布机、刮板涂布机、棒涂机、凹版涂布机、辊涂机、辊刀涂布机、帘流涂布机、模涂机、刮刀涂布机、丝网涂布机、迈耶棒涂机、吻合式涂布机等各种涂布机的方法。

[0124] 第1粘合剂组合物的干燥条件没有特殊限定,但在第1粘合剂组合物含有后文叙述的溶剂的情况下,优选对其进行加热干燥,此时,优选以例如于70~130 $^{\circ}\text{C}$ 进行10秒钟~5分

钟的条件进行干燥。

[0125] 第1粘合剂层为能量线固化性的情况下,作为含有能量线固化性粘合剂的第1粘合剂组合物、即能量线固化性的第1粘合剂组合物,可列举例如:含有非能量线固化性的粘合性树脂(I-1a)(以下也简记为“粘合性树脂(I-1a)”)和能量线固化性化合物的第1粘合剂组合物(I-1);含有在非能量线固化性的粘合性树脂(I-1a)的侧链导入有不饱和基团的能量线固化性的粘合性树脂(I-2a)(以下也简记为“粘合性树脂(I-2a)”)的第1粘合剂组合物(I-2);含有上述粘合性树脂(I-2a)和能量线固化性低分子化合物的第1粘合剂组合物(I-3)等。

[0126] <第1粘合剂组合物(I-1)>

[0127] 如上所述,上述第1粘合剂组合物(I-1)含有非能量线固化性的粘合性树脂(I-1a)和能量线固化性化合物。

[0128] [粘合性树脂(I-1a)]

[0129] 上述粘合性树脂(I-1a)优选为丙烯酸类树脂。

[0130] 作为上述丙烯酸类树脂,可列举例如:至少具有源自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的丙烯酸类聚合物。

[0131] 上述丙烯酸类树脂所具有的结构单元可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0132] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举例如构成烷基酯的烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸烷基酯,上述烷基优选为直链状或支链状。

[0133] 更具体而言,作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯)、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸棕榈酯)、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸硬脂酯)、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0134] 从提高第1粘合剂层的粘合力的观点出发,上述丙烯酸类聚合物优选具有源自上述烷基的碳原子数为4以上的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元。其中,上述烷基的碳原子数优选为4~12,从进一步提高第1粘合剂层的粘合力的观点出发,更优选为4~8。另外,上述烷基的碳原子数为4以上的(甲基)丙烯酸烷基酯优选为丙烯酸烷基酯。

[0135] 上述丙烯酸类聚合物优选除了源自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元以外,进一步具有源自含官能团的单体的结构单元。

[0136] 作为上述含官能团的单体,可列举例如:上述官能团通过与后文叙述的交联剂发生反应而能够成为交联的起点、或上述官能团通过与含不饱和基团的化合物中的不饱和基团发生反应而能够在丙烯酸类聚合物的侧链导入不饱和基团的化合物。

[0137] 作为含官能团的单体中的上述官能团,可列举例如:羟基、羧基、氨基、环氧基等。

[0138] 即,作为含官能团的单体,可列举例如:含羟基单体、含羧基单体、含氨基单体、及含环氧基单体等。

[0139] 作为上述含羟基单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;乙二醇、烯丙醇等非(甲基)丙烯酸类不饱和醇(不具有(甲基)丙烯酰基骨架的不饱和醇)等。

[0140] 作为上述含羧基单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸、巴豆酸等烯属不饱和一元羧酸(具有烯属不饱和键的一元羧酸);富马酸、衣康酸、马来酸、柠康酸等烯属不饱和二元羧酸(具有烯属不饱和键的二元羧酸);上述烯属不饱和二元羧酸的酸酐;甲基丙烯酸2-羧基乙酯等(甲基)丙烯酸羧基烷基酯等。

[0141] 含官能团的单体优选为含羟基单体或含羧基单体,更优选为含羟基单体。

[0142] 构成上述丙烯酸类聚合物的含官能团的单体可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0143] 在上述丙烯酸类聚合物中,相对于结构单元的总质量,源自含官能团的单体的结构单元的含量优选为1~35质量%、更优选为3~32质量%、特别优选为5~30质量%。

[0144] 上述丙烯酸类聚合物中除了源自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元及源自含官能团的单体的结构单元以外,还可以进一步具有源自其它单体的结构单元。

[0145] 上述其它单体只要是能够与(甲基)丙烯酸烷基酯等共聚的单体则没有特殊限定。

[0146] 作为上述其它单体,可列举例如:苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酰胺等。

[0147] 构成上述丙烯酸类聚合物的上述其它单体可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0148] 可以使用上述丙烯酸类聚合物作为上述的非能量线固化性的粘合性树脂(I-1a)。

[0149] 另一方面,作为上述的能量线固化性的粘合性树脂(I-2a),可以使用使具有能量线聚合性不饱和基团(能量线聚合性基团)的含不饱和基团的化合物与上述丙烯酸类聚合物中的官能团反应而成的聚合物。

[0150] 需要说明的是,在本发明中,“能量线聚合性”是指通过照射能量线而发生聚合的性质。

[0151] 第1粘合剂组合物(I-1)中含有的粘合性树脂(I-1a)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0152] 在第1粘合剂组合物(I-1)中,相对于第1粘合剂组合物(I-1)的总质量,粘合性树脂(I-1a)的含量优选为5~99质量%、更优选为10~95质量%、特别优选为15~90质量%。

[0153] [能量线固化性化合物]

[0154] 作为第1粘合剂组合物(I-1)中含有的上述能量线固化性化合物,可列举:具有能量线聚合性不饱和基团、能够通过照射能量线而发生固化的单体或低聚物。

[0155] 作为能量线固化性化合物中的单体,可列举例如:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯等多元(甲基)丙烯酸酯;氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯;聚酯(甲基)丙烯酸酯;聚醚(甲基)丙烯酸酯;环氧(甲基)丙烯酸

酯等。

[0156] 作为能量线固化性化合物中的低聚物,可列举例如:上述中示例出的单体经聚合而成的低聚物等。

[0157] 从分子量较大、不易导致第1粘合剂层的储能模量降低的观点出发,能量线固化性化合物优选为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。

[0158] 第1粘合剂组合物(I-1)中含有的上述能量线固化性化合物可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0159] 在上述第1粘合剂组合物(I-1)中,相对于第1粘合剂组合物(I-1)的总质量,上述能量线固化性化合物的含量优选为1~95质量%、更优选为5~90质量%、特别优选为10~85质量%。

[0160] [交联剂]

[0161] 作为粘合性树脂(I-1a),在使用除具有源自(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元以外进一步具有源自含官能团的单体的结构单元的上述丙烯酸类聚合物的情况下,第1粘合剂组合物(I-1)中优选进一步含有交联剂。

[0162] 上述交联剂是例如与上述官能团反应而将粘合性树脂(I-1a)彼此间交联的成分。

[0163] 作为交联剂,可列举例如:甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、这些二异氰酸酯的加合物等异氰酸酯类交联剂(具有异氰酸酯基的交联剂);乙二醇缩水甘油基醚等环氧类交联剂(具有缩水甘油基的交联剂);六[1-(2-甲基)氮丙啶基]三磷杂三嗪等氮丙啶类交联剂(具有氮丙啶基的交联剂);铝螯合物等金属螯合物类交联剂(具有金属螯合物结构的交联剂);异氰脲酸酯类交联剂(具有异氰脲酸骨架的交联剂)等。

[0164] 从使粘合剂的凝聚力提高从而提高第1粘合剂层的粘合力的观点、及容易获取等观点出发,交联剂优选为异氰酸酯类交联剂。

[0165] 第1粘合剂组合物(I-1)中含有的交联剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0166] 上述第1粘合剂组合物(I-1)中,相对于粘合性树脂(I-1a)的含量100质量份,交联剂的含量优选为0.01~50质量份、更优选为0.1~20质量份、特别优选为1~10质量份。

[0167] [光聚合引发剂]

[0168] 第1粘合剂组合物(I-1)也可以进一步含有光聚合引发剂。含有光聚合引发剂的第1粘合剂组合物(I-1)即使照射紫外线等较低能量的能量线,其固化反应也会充分地进行。

[0169] 作为上述光聚合引发剂,可列举例如:苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻苯甲酸、苯偶姻苯甲酸甲酯、苯偶姻二甲缩酮等苯偶姻化合物;苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮等苯乙酮化合物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等酰基氧化膦化合物;苄基苯基硫醚、四甲基秋兰姆单硫化物等硫化合物;1-羟基环己基苯基酮等 $\alpha$ -酮醇化合物;偶氮二异丁腈等偶氮化合物;二茂钛等二茂钛化合物;噻吨酮等噻吨酮化合物;过氧化物化合物;丁二酮等二酮化合物;联苯酰、联苄、二苯甲酮、2,4-二乙基噻吨酮、1,2-二苯基甲烷、2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮、2-氯蒽醌等。

[0170] 另外,作为上述光聚合引发剂,还可以使用例如:1-氯蒽醌等醌化合物;胺等光敏

剂等。

[0171] 第1粘合剂组合物(I-1)中含有的光聚合引发剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0172] 在第1粘合剂组合物(I-1)中,相对于上述能量线固化性化合物的含量100质量份,光聚合引发剂的含量优选为0.01~20质量份、更优选为0.03~10质量份、特别优选为0.05~5质量份。

[0173] [其它添加剂]

[0174] 第1粘合剂组合物(I-1)也可以在不破坏本发明效果的范围内含有不属于上述中的任意成分的其它添加剂。

[0175] 作为上述其它添加剂,可列举例如:抗静电剂、抗氧剂、软化剂(增塑剂)、填充材料(填料)、防锈剂、着色剂(颜料、染料)、增感剂、增粘剂、反应抑制剂、交联促进剂(催化剂)等公知的添加剂。

[0176] 需要说明的是,反应抑制剂是指抑制例如在混入到第1粘合剂组合物(I-1)中的催化剂的作用下在保存中的第1粘合剂组合物(I-1)中发生非目标的交联反应的添加剂。作为反应抑制剂,可列举例如:通过与催化剂螯合而形成螯合络合物的物质,更具体而言,可列举1分子中具有2个以上羰基(-C(=O)-)的反应抑制剂。

[0177] 第1粘合剂组合物(I-1)中含有的其它添加剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0178] 在第1粘合剂组合物(I-1)中,其它添加剂的含量没有特殊限定,根据其种类适当选择即可。

[0179] [溶剂]

[0180] 第1粘合剂组合物(I-1)中也可以含有溶剂。第1粘合剂组合物(I-1)通过含有溶剂,相对于涂敷对象面的涂敷适应性提高。

[0181] 上述溶剂优选为有机溶剂,作为上述有机溶剂,可列举例如:甲乙酮、丙酮等酮;乙酸乙酯等酯(羧酸酯);四氢呋喃、二噁烷等醚;环己烷、正己烷等脂肪烃;甲苯、二甲苯等芳香烃;1-丙醇、2-丙醇等醇等。

[0182] 作为上述溶剂,例如也可以不将在制造粘合性树脂(I-1a)时使用的溶剂从粘合性树脂(I-1a)中除去,而是直接在第1粘合剂组合物(I-1)中使用,另外,也可以在制造第1粘合剂组合物(I-1)时另外添加与在粘合性树脂(I-1a)的制造时使用的溶剂相同种类或不同种类的溶剂。

[0183] 第1粘合剂组合物(I-1)中含有的溶剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0184] 在第1粘合剂组合物(I-1)中,溶剂的含量没有特殊限定,适当调节即可。

[0185] <第1粘合剂组合物(I-2)>

[0186] 如上所述,上述第1粘合剂组合物(I-2)中含有在非能量线固化性的粘合性树脂(I-1a)的侧链导入有不饱和基团的能量线固化性的粘合性树脂(I-2a)。

[0187] [粘合性树脂(I-2a)]

[0188] 上述粘合性树脂(I-2a)例如可通过使具有能量线聚合性不饱和基团的含不饱和基团的化合物与粘合性树脂(I-1a)中的官能团反应而得到。

[0189] 含不饱和基团的化合物是除了具有上述能量线聚合性不饱和基团以外还进一步具有可通过与粘合性树脂(I-1a)中的官能团反应而与粘合性树脂(I-1a)结合的基团的化合物。

[0190] 作为上述能量线聚合性不饱和基团,可列举例如:(甲基)丙烯酰基、乙烯基(vinyl group、ethenyl group)、烯丙基(2-丙烯基)等,优选为(甲基)丙烯酰基。

[0191] 作为能够与粘合性树脂(I-1a)中的官能团结合的基团,可列举例如:能够与羟基或氨基结合的异氰酸酯基及缩水甘油基、以及能够与羧基或环氧基结合的羟基及氨基等。

[0192] 作为含不饱和基团的化合物,可列举例如:(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰异氰酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0193] 第1粘合剂组合物(I-2)中含有的粘合性树脂(I-2a)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0194] 在第1粘合剂组合物(I-2)中,相对于第1粘合剂组合物(I-2)的总质量,粘合性树脂(I-2a)的含量优选为5~99质量%、更优选为10~95质量%、特别优选为10~90质量%。

[0195] [交联剂]

[0196] 作为粘合性树脂(I-2a),在使用与粘合性树脂(I-1a)中的相同的具有源自含官能团的单体的结构单元的上述丙烯酸类聚合物的情况下,第1粘合剂组合物(I-2)中也可以进一步含有交联剂。

[0197] 作为第1粘合剂组合物(I-2)中的上述交联剂,可列举与第1粘合剂组合物(I-1)中的交联剂相同的那些。

[0198] 第1粘合剂组合物(I-2)中含有的交联剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0199] 在上述第1粘合剂组合物(I-2)中,相对于粘合性树脂(I-2a)的含量100质量份,交联剂的含量优选为0.01~50质量份、更优选为0.1~20质量份、特别优选为1~10质量份。

[0200] [光聚合引发剂]

[0201] 第1粘合剂组合物(I-2)中也可以进一步含有光聚合引发剂。含有光聚合引发剂的第1粘合剂组合物(I-2)即使照射紫外线等较低能量的能量线,其固化反应也会充分地地进行。

[0202] 作为第1粘合剂组合物(I-2)中的上述光聚合引发剂,可列举与第1粘合剂组合物(I-1)中的光聚合引发剂相同的那些。

[0203] 第1粘合剂组合物(I-2)中含有的光聚合引发剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0204] 在第1粘合剂组合物(I-2)中,相对于粘合性树脂(I-2a)的含量100质量份,光聚合引发剂的含量优选为0.01~20质量份、更优选为0.03~10质量份、特别优选为0.05~5质量份。

[0205] [其它添加剂]

[0206] 第1粘合剂组合物(I-2)也可以在不破坏本发明效果的范围内含有不属于上述中的任意成分的其他添加剂。

[0207] 作为第1粘合剂组合物(I-2)中的上述其它添加剂,可列举例如与第1粘合剂组合物(I-1)中的其它添加剂相同的那些。

[0208] 第1粘合剂组合物(I-2)中含有的其它添加剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0209] 在第1粘合剂组合物(I-2)中,其它添加剂的含量没有特殊限定,根据其种类适当选择即可。

[0210] [溶剂]

[0211] 出于与第1粘合剂组合物(I-1)的情况同样的目的,在第1粘合剂组合物(I-2)中也可以含有溶剂。

[0212] 作为第1粘合剂组合物(I-2)中的上述溶剂,可列举与第1粘合剂组合物(I-1)中的溶剂相同的那些。

[0213] 第1粘合剂组合物(I-2)中含有的溶剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0214] 在第1粘合剂组合物(I-2)中,溶剂的含量没有特殊限定,适当调节即可。

[0215] <第1粘合剂组合物(I-3)>

[0216] 如上所述,上述第1粘合剂组合物(I-3)含有上述粘合性树脂(I-2a)、和能量线固化性低分子化合物。

[0217] 在第1粘合剂组合物(I-3)中,相对于第1粘合剂组合物(I-3)的总质量,粘合性树脂(I-2a)的含量优选为5~99质量%、更优选为10~95质量%、特别优选为15~90质量%。

[0218] [能量线固化性低分子化合物]

[0219] 作为第1粘合剂组合物(I-3)中含有的上述能量线固化性低分子化合物,可列举能量线聚合性不饱和基团、能够通过照射能量线而发生固化的单体及低聚物,可列举与第1粘合剂组合物(I-1)中含有的能量线固化性化合物相同的那些。

[0220] 第1粘合剂组合物(I-3)中含有的上述能量线固化性低分子化合物可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0221] 在上述第1粘合剂组合物(I-3)中,相对于粘合性树脂(I-2a)的含量100质量份,上述能量线固化性低分子化合物的含量优选为0.01~300质量份、更优选为0.03~200质量份、特别优选为0.05~100质量份。

[0222] [光聚合引发剂]

[0223] 第1粘合剂组合物(I-3)也可以进一步含有光聚合引发剂。含有光聚合引发剂的第1粘合剂组合物(I-3)即使照射紫外线等较低能量的能量线,其固化反应也会充分地进行。

[0224] 作为第1粘合剂组合物(I-3)中的上述光聚合引发剂,可列举与第1粘合剂组合物(I-1)中的光聚合引发剂相同的那些。

[0225] 第1粘合剂组合物(I-3)中含有的光聚合引发剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0226] 在第1粘合剂组合物(I-3)中,相对于粘合性树脂(I-2a)及上述能量线固化性低分子化合物的总含量100质量份,光聚合引发剂的含量优选为0.01~20质量份、更优选为0.03~10质量份、特别优选为0.05~5质量份。

[0227] [其它添加剂]

[0228] 第1粘合剂组合物(I-3)也可以在不破坏本发明效果的范围内含有不属于上述中的任意成分的其它添加剂。

[0229] 作为上述其它添加剂,可列举与第1粘合剂组合物(I-1)中的其它添加剂相同的那些。

[0230] 第1粘合剂组合物(I-3)中含有的其它添加剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0231] 在第1粘合剂组合物(I-3)中,其它添加剂的含量没有特殊限定,根据其种类适当选择即可。

[0232] [溶剂]

[0233] 出于与第1粘合剂组合物(I-1)的情况同样的目的,第1粘合剂组合物(I-3)中也可以含有溶剂。

[0234] 作为第1粘合剂组合物(I-3)中的上述溶剂,可列举与第1粘合剂组合物(I-1)中的溶剂相同的那些。

[0235] 第1粘合剂组合物(I-3)中含有的溶剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0236] 在第1粘合剂组合物(I-3)中,溶剂的含量没有特殊限定,适当调节即可。

[0237] <第1粘合剂组合物(I-1)~(I-3)以外的第1粘合剂组合物>

[0238] 在此,主要针对第1粘合剂组合物(I-1)、第1粘合剂组合物(I-2)及第1粘合剂组合物(I-3)进行了说明,但在除了这3种第1粘合剂组合物以外的普遍的第1粘合剂组合物(在本说明书中,称为“第1粘合剂组合物(I-1)~(I-3)以外的第1粘合剂组合物”)中,作为这些组合物的含有成分所说明的成分也同样可以使用。

[0239] 作为第1粘合剂组合物(I-1)~(I-3)以外的第1粘合剂组合物,除了能量线固化性的第1粘合剂组合物以外,还可列举非能量线固化性的第1粘合剂组合物。

[0240] 作为非能量线固化性的粘合剂组合物,可列举例如含有丙烯酸类树脂(具有(甲基)丙烯酰基的树脂)、氨基甲酸酯类树脂(具有氨基甲酸酯键的树脂)、橡胶类树脂(具有橡胶结构的树脂)、有机硅类树脂(具有硅氧烷键的树脂)、环氧类树脂(具有环氧基的树脂)、聚乙烯基醚、或聚碳酸酯等粘合性树脂的组合物,优选为含有丙烯酸类树脂的组合物。

[0241] 第1粘合剂组合物(I-1)~(I-3)以外的第1粘合剂组合物优选含有一种或两种以上的交联剂,其含量可以与上述的第1粘合剂组合物(I-1)等的情况相同。

[0242] <<第1粘合剂组合物的制造方法>>

[0243] 第1粘合剂组合物(I-1)~(I-3)等上述第1粘合剂组合物可通过配合上述粘合剂、和根据需要而使用上述粘合剂以外的成分等用于构成第1粘合剂组合物的各成分而得到。

[0244] 配合各成分时的添加顺序没有特殊限定,也可以将两种以上成分同时添加。

[0245] 使用溶剂的情况下,可以通过将溶剂与溶剂以外的任意配合成分混合而将该配合成分预先稀释后使用,也可以不对溶剂以外的任意配合成分预先进行稀释,而是通过将溶剂与这些配合成分混合而使用。

[0246] 对于配合时将各成分混合的方法没有特殊限定,从使搅拌子或搅拌桨等旋转而进行混合的方法、使用混合器进行混合的方法、施加超声波进行混合的方法等公知的方法中适当选择即可。

[0247] 各成分的添加及混合时的温度及时间只要在不导致各配合成分劣化的情况下则没有特殊限定,适当调节即可,但优选温度为15~30℃。

[0248] ○第1中间层

[0249] 上述第1中间层为片状或膜状,其构成材料根据目的而适当选择即可,没有特殊限定。

[0250] 例如,在以通过使覆盖半导体表面的保护膜反映出存在于半导体表面的凸块的形状从而抑制保护膜发生变形为目的的情况下,作为上述第1中间层的优选的构成材料,从进一步提高第1中间层的粘贴性的观点出发,可列举氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0251] 第1中间层可以仅为一层(单层),也可以是两层以上的多层,为多层的情况下,该多层相互可以相同也可以不同,该多层的组合没有特殊限定。

[0252] 第1中间层的厚度可根据作为保护对象的半导体表面的凸块的高度而适当调节,但从对于高度较高的凸块的影响也能够容易地吸收的观点出发,优选为50~600 $\mu\text{m}$ 、更优选为70~500 $\mu\text{m}$ 、特别优选为80~400 $\mu\text{m}$ 。

[0253] 这里,所述“第1中间层的厚度”表示第1中间层整体的厚度,例如,由多层构成的第1中间层的厚度是指构成第1中间层的全部层的合计厚度。

[0254] <<第1中间层形成用组合物>>

[0255] 第1中间层可使用含有其构成材料的第1中间层形成用组合物而形成。

[0256] 例如,通过在第1中间层的形成对象面涂敷第1中间层形成用组合物并根据需要而使其干燥、或通过照射能量线而使其固化,能够在目标的部位形成第1中间层。对于第1中间层的更为具体的形成方法,将在后文连同其它层的形成方法一起进行详细说明。第1中间层形成用组合物中的常温下不发生气化的成分彼此间的含量比率通常与第1中间层的上述成分彼此间的含量比率相同。这里,所述“常温”如前文所述。

[0257] 第1中间层形成用组合物的涂敷利用公知的方法进行即可,可列举例如使用气刀涂布机、刮板涂布机、棒涂机、凹版涂布机、辊涂机、辊刀涂布机、帘流涂布机、模涂机、刮刀涂布机、丝网涂布机、迈耶棒涂机、吻合式涂布机等各种涂布机的方法。

[0258] 第1中间层形成用组合物的干燥条件没有特殊限定,但在第1中间层形成用组合物含有后文叙述的溶剂的情况下,优选对其进行加热干燥,此时,优选以例如于70~130 $^{\circ}\text{C}$ 进行10秒钟~5分钟的条件进行干燥。

[0259] 在第1中间层形成用组合物具有能量线固化性的情况下,优选在干燥后进一步通过照射能量线而使其固化。

[0260] 作为第1中间层形成用组合物,可列举例如:含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的第1中间层形成用组合物(II-1)等。

[0261] <第1中间层形成用组合物(II-1)>

[0262] 如上所述,第1中间层形成用组合物(II-1)含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0263] [氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯]

[0264] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是在1分子中至少具有(甲基)丙烯酰基及氨基甲酸酯键的化合物,其具有能量线聚合性。

[0265] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯既可以是单官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(在1分子中仅具有1个(甲基)丙烯酰基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯),也可以是双官能以上的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)、即多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,但优选至少使用单官能的氨基甲酸酯

(甲基)丙烯酸酯。

[0266] 作为第1中间层形成用组合物中含有的上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:使由多元醇化合物和多异氰酸酯化合物反应得到的末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物进一步与具有羟基及(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸类化合物反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。这里,“末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物”是指,具有氨基甲酸酯键、同时在分子末端部具有异氰酸酯基的预聚物。

[0267] 第1中间层形成用组合物(II-1)中含有的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0268] (多元醇化合物)

[0269] 上述多元醇化合物只要是在1分子中具有2个以上羟基的化合物则没有特殊限定。

[0270] 上述多元醇化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。作为上述多元醇化合物而组合使用两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

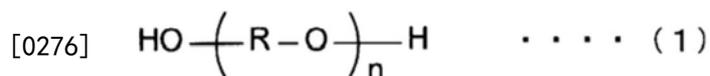
[0271] 作为上述多元醇化合物,可列举例如:亚烷基二醇、聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、聚碳酸酯型多元醇等。

[0272] 上述多元醇化合物可以是双官能的二元醇、三官能的三元醇、四官能以上的多元醇等中的任意化合物,从容易获取、通用性及反应性等优异的观点出发,优选为二元醇。

[0273] • 聚醚型多元醇

[0274] 上述聚醚型多元醇没有特殊限定,但优选为聚醚型二元醇,作为上述聚醚型二元醇,可列举例如下述通式(1)所示的化合物。

[0275] [化学式1]



[0277] (式中,n为2以上的整数;R为2价烃基,多个R相互可以相同也可以不同。)

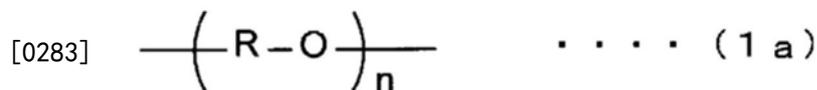
[0278] 式中,n表示通式“-R-O-”所示的基团的重复单元数,只要是2以上的整数则没有特殊限定。其中,n优选为10~250、更优选为25~205、特别优选为40~185。

[0279] 式中,R只要为2价烃基则没有特殊限定,但优选为亚烷基,更优选为碳原子数1~6的亚烷基,进一步优选为亚乙基、亚丙基或四亚甲基,特别优选为亚丙基或四亚甲基。

[0280] 上述式(1)所示的化合物优选为聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇,更优选为聚丙二醇或聚四亚甲基二醇。

[0281] 通过使上述聚醚型二元醇和上述多异氰酸酯化合物反应,作为上述末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物,可得到具有下述通式(1a)所示的醚键部的预聚物。进而,通过使用上述这样的末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物,上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯成为具有上述醚键部的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,即具有由上述聚醚型二元醇衍生的结构单元的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0282] [化学式2]



[0284] (式中,R及n与上述相同。)

[0285] • 聚酯型多元醇

[0286] 上述聚酯型多元醇没有特殊限定,可列举例如通过使用多元酸或其衍生物进行酯化反应而得到的多元醇。需要说明的是,本说明书中的所述“衍生物”,在没有特殊说明的情况下,表示原化合物的1个以上基团被除其以外的基团(取代基)取代而成的化合物。这里,所述“基团”不只包括由多个原子键合而成的原子团,还包括1个原子。

[0287] 作为上述多元酸及其衍生物,可列举通常被用作聚酯的制造原料的多元酸及其衍生物。

[0288] 作为上述多元酸,可列举例如:饱和脂肪族多元酸、不饱和脂肪族多元酸、芳香族多元酸等,也可以使用与这些中的任意多元酸对应的二聚酸。

[0289] 作为上述饱和脂肪族多元酸,可列举例如:草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等饱和脂肪族二元酸等。

[0290] 作为上述不饱和脂肪族多元酸,可列举例如:马来酸、富马酸等不饱和脂肪族二元酸等。

[0291] 作为上述芳香族多元酸,可列举例如:邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等芳香族二元酸;偏苯三酸等芳香族三元酸;均苯四甲酸等芳香族四元酸等。

[0292] 作为上述多元酸的衍生物,可列举例如:上述的饱和脂肪族多元酸、不饱和脂肪族多元酸及芳香族多元酸的酸酐、以及氢化二聚酸等。

[0293] 上述多元酸或其衍生物均既可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,组合使用两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0294] 从适于形成具有适当硬度的涂膜的观点出发,上述多元酸优选为芳香族多元酸。

[0295] 在用于获得聚酯型多元醇的酯化反应中,也可以根据需要而使用公知的催化剂。

[0296] 作为上述催化剂,可列举例如:二丁基氧化锡、辛酸亚锡等锡化合物;钛酸四丁酯、钛酸四丙酯等烷氧基钛等。

[0297] • 聚碳酸酯型多元醇

[0298] 聚碳酸酯型多元醇没有特殊限定,可列举例如使与上述式(1)所示的化合物相同的二醇和碳酸亚烷基酯反应而得到的多元醇等。

[0299] 这里,二醇及碳酸亚烷基酯均既可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,组合使用两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0300] 由上述多元醇化合物的羟值计算出的数均分子量优选为1000~10000、更优选为2000~9000、特别优选为3000~7000。通过使上述数均分子量为1000以上,可抑制氨基甲酸酯键的过量生成,从而使第1中间层的粘弹性特性的控制变得更为容易。另外,通过使上述数均分子量为10000以下,可抑制第1中间层的过度软化。

[0301] 由多元醇化合物的羟值计算出的上述数均分子量是由下式计算出的值。

[0302] [多元醇化合物的数均分子量]=[多元醇化合物的官能团数] $\times$ 56.11 $\times$ 1000/[多元醇化合物的羟值(单位:mgKOH/g)]

[0303] 上述多元醇化合物优选为聚醚型多元醇,更优选为聚醚型二元醇。

[0304] (多异氰酸酯化合物)

[0305] 与多元醇化合物反应的上述多异氰酸酯化合物只要是具有2个以上异氰酸酯基的化合物则没有特殊限定。

[0306] 多异氰酸酯化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,组合使用两

种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0307] 作为上述多异氰酸酯化合物,可列举例如:四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等链状脂肪族二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、 $\omega$ , $\omega'$ -二异氰酸酯二甲基环己烷等环状脂肪族二异氰酸酯;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、四亚甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯等。

[0308] 这些中,从操作性方面考虑,多异氰酸酯化合物优选为异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯或苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0309] ((甲基)丙烯酸类化合物)

[0310] 与上述末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物反应的上述(甲基)丙烯酸类化合物只要是在1分子中至少具有羟基及(甲基)丙烯酰基的化合物则没有特殊限定。

[0311] 上述(甲基)丙烯酸类化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,将两种以上组合使用的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0312] 作为上述(甲基)丙烯酸类化合物,可列举例如:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基环己酯、(甲基)丙烯酸5-羟基环辛酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯;N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等含羟基的(甲基)丙烯酰胺;使乙烯醇、乙烯基苯酚或双酚A二缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸反应而得到的反应物等。

[0313] 这些中,上述(甲基)丙烯酸类化合物优选为含羟基的(甲基)丙烯酸酯、更优选为含羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯、特别优选为(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0314] 上述末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物与上述(甲基)丙烯酸类化合物的反应也可以根据需要而使用溶剂、催化剂等进行。

[0315] 对于使上述末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物和上述(甲基)丙烯酸类化合物反应时的条件,进行适当调节即可,例如,反应温度优选为60~100℃,反应时间优选为1~4小时。

[0316] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可以是低聚物、聚合物、以及低聚物及聚合物的混合物中的任意情况,优选为低聚物。

[0317] 例如,上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的重均分子量优选为1000~100000、更优选为3000~80000、特别优选为5000~65000。通过使上述重均分子量为1000以上,在氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯与后文叙述的聚合性单体形成的聚合物中,基于源自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的结构彼此间的分子间力,容易使第1中间层的硬度达到最优化。

[0318] 需要说明的是,在本实施方式中,重均分子量在没有特殊说明的情况下,是利用凝胶渗透色谱(GPC)法测定的聚苯乙烯换算值。

[0319] [聚合性单体]

[0320] 从进一步提高成膜性的观点出发,第1中间层形成用组合物(II-1)中除了上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外还可以含有聚合性单体。

[0321] 上述聚合性单体优选为具有能量线聚合性、除重均分子量为1000以上的低聚物及聚合物以外的在1分子中具有至少1个(甲基)丙烯酸基的化合物。

[0322] 作为上述聚合性单体,可列举例如:构成烷基酯的烷基是碳原子数为1~30的链状烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯;具有羟基、酰胺基、氨基或环氧基等官能团的含官能团的(甲基)丙烯酸类化合物;具有脂肪族环式基团的(甲基)丙烯酸酯;具有芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯;具有杂环式基团的(甲基)丙烯酸酯;具有乙烯基的化合物;具有烯丙基的化合物等。

[0323] 作为具有碳原子数为1~30的链状烷基的上述(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯)、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸棕榈酯)、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸硬脂酯)、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸异硬脂酯)、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0324] 作为上述含官能团的(甲基)丙烯酸衍生物,可列举例如:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺及其衍生物;具有氨基的(甲基)丙烯酸酯(以下也称为“含氨基的(甲基)丙烯酸酯”);具有氨基的1个氢原子被氢原子以外的基团取代而成的单取代氨基的(甲基)丙烯酸酯(以下也称为“含单取代氨基的(甲基)丙烯酸酯”);具有氨基的2个氢原子被氢原子以外的基团取代而成的双取代氨基的(甲基)丙烯酸酯(以下也称为“含双取代氨基的(甲基)丙烯酸酯”);(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯等具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯(以下也称为“含环氧基的(甲基)丙烯酸酯”)等。

[0325] 这里,“含氨基的(甲基)丙烯酸酯”是指(甲基)丙烯酸酯的1个或2个以上氢原子被氨基(-NH<sub>2</sub>)取代而成的化合物。同样地,“含单取代氨基的(甲基)丙烯酸酯”是指(甲基)丙烯酸酯的1个或2个以上氢原子被单取代氨基取代而成的化合物,“含双取代氨基的(甲基)丙烯酸酯”是指(甲基)丙烯酸酯的1个或2个以上氢原子被双取代氨基取代而成的化合物。

[0326] 作为“单取代氨基”及“双取代氨基”中的取代氢原子的氢原子以外的基团(即取代基),可列举例如烷基等。

[0327] 作为上述具有脂肪族环式基团的(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯等。

[0328] 作为上述具有芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸苯基羟

基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯等。

[0329] 上述具有杂环式基团的(甲基)丙烯酸酯中的杂环式基团可以是芳香族杂环式基团及脂肪族杂环式基团中的任意基团。

[0330] 作为具有上述杂环式基团的(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酰吗啉等。

[0331] 作为上述具有乙烯基的化合物,可列举例如:苯乙烯、羟基乙基乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等。

[0332] 作为上述具有烯丙基的化合物,可列举例如:烯丙基缩水甘油基醚等。

[0333] 从与上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的相容性良好这方面考虑,上述聚合性单体优选具有体积较大的基团,作为这样的聚合性单体,可列举具有脂肪族环式基团的(甲基)丙烯酸酯、具有芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯、及具有杂环式基团的(甲基)丙烯酸酯,更优选为具有脂肪族环式基团的(甲基)丙烯酸酯。

[0334] 第1中间层形成用组合物(II-1)中含有的聚合性单体可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0335] 在第1中间层形成用组合物(II-1)中,相对于第1中间层形成用组合物(II-1)的总质量,聚合性单体的含量优选为10~99质量%、更优选为15~95质量%、进一步优选为20~90质量%、特别优选为25~80质量%。

[0336] [光聚合引发剂]

[0337] 第1中间层形成用组合物(II-1)中除了上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及聚合性单体以外,还可以含有光聚合引发剂。含有光聚合引发剂的第1中间层形成用组合物(II-1)即使照射紫外线等较低能量的能量线,其固化反应也会充分地进行。

[0338] 作为上述光聚合引发剂,可列举例如:苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻苯甲酸、苯偶姻苯甲酸甲酯、苯偶酰二甲缩酮等苯偶姻化合物;2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮等苯乙酮化合物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦化合物;苄基苯基硫醚、四甲基秋兰姆单硫化物等硫醚化合物;1-羟基环己基苯基酮等 $\alpha$ -酮醇化合物;偶氮二异丁腈等偶氮化合物;二茂钛等二茂钛化合物;噻吨酮等噻吨酮化合物;过氧化物化合物;丁二酮等二酮化合物;联苄等。

[0339] 另外,作为上述光聚合引发剂,还可以使用例如:1-氯蒽醌等醌化合物;胺等光敏剂等。

[0340] 作为第1中间层形成用组合物(II-1)中的上述光聚合引发剂,可以举出与第1粘合剂组合物(I-1)中的光聚合引发剂相同的那些。

[0341] 第1中间层形成用组合物(II-1)中含有的光聚合引发剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0342] 在第1中间层形成用组合物(II-1)中,相对于上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及聚合性单体的总含量100质量份,光聚合引发剂的含量优选为0.01~20质量份、更优选为0.03~10质量份、特别优选为0.05~5质量份。

[0343] [氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外的树脂成分]

[0344] 第1中间层形成用组合物(II-1)也可以在不破坏本发明效果的范围内含有上述氨

基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以外的树脂成分。

[0345] 上述树脂成分的种类及其在第1中间层形成用组合物(II-1)中的含量根据目的而适当选择即可,没有特殊限定。

[0346] [其它添加剂]

[0347] 第1中间层形成用组合物(II-1)也可以在不破坏本发明效果的范围内含有不属于上述中的任意成分的其他添加剂。

[0348] 作为上述其它添加剂,可列举例如:交联剂、抗静电剂、抗氧剂、链转移剂、软化剂(增塑剂)、填充材料、防锈剂、着色剂(颜料、染料)等公知的添加剂。

[0349] 例如,作为上述链转移剂,可列举在1分子中具有至少1个硫羟基(巯基)的硫醇化合物。

[0350] 作为上述硫醇化合物,可列举例如:壬硫醇、1-十二烷硫醇、1,2-乙二硫醇、1,3-丙二硫醇、三嗪硫醇、三嗪二硫醇、三嗪三硫醇、1,2,3-丙三硫醇、四乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四硫代甘醇酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、三[(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。

[0351] 第1中间层形成用组合物(II-1)中含有的其它添加剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0352] 在第1中间层形成用组合物(II-1)中,其它添加剂的含量没有特殊限定,根据其种类适当选择即可。

[0353] [溶剂]

[0354] 第1中间层形成用组合物(II-1)中也可以含有溶剂。第1中间层形成用组合物(II-1)通过含有溶剂,相对于涂敷对象面的涂敷适应性提高。

[0355] <<第1中间层形成用组合物的制造方法>>

[0356] 第1中间层形成用组合物(II-1)等上述第1中间层形成用组合物可通过将用于构成其的各成分配合而得到。

[0357] 配合各成分时的添加顺序没有特殊限定,也可以将两种以上成分同时添加。

[0358] 使用溶剂的情况下,可以通过将溶剂与溶剂以外的任意配合成分混合而将该配合成分预先稀释后使用,也可以不对溶剂以外的任意配合成分预先进行稀释,而是通过将溶剂与这些配合成分混合而使用。

[0359] 对于配合时将各成分混合的方法没有特殊限定,从使搅拌子或搅拌桨等旋转而进行混合的方法、使用混合器进行混合的方法、施加超声波进行混合的方法等公知的方法中适当选择即可。

[0360] 各成分的添加及混合时的温度及时间只要在不导致各配合成分劣化的情况下则没有特殊限定,适当调节即可,但优选温度为15~30℃。

[0361] ◎固化性树脂层

[0362] 上述固化性树脂层是用于保护半导体表面的凸块的片状或膜状的层,可以是能量线固化性树脂层及热固性树脂层中的任意树脂层。上述固化性树脂层通过固化而形成第1保护膜。

[0363] 上述能量线固化性树脂层含有能量线固化性成分(a)。

[0364] 能量线固化性成分(a)优选为未固化,优选具有粘合性,更优选为未固化且具有粘合性。这里,“能量线”及“能量线固化性”如前文所述。

[0365] 作为优选的热固性树脂层,可列举例如含有聚合物成分(A)及热固性成分(B)的热固性树脂层。聚合物成分(A)是被视为由聚合性化合物经聚合反应而形成的成分。另外,热固性成分(B)是能够进行固化(聚合)反应的成分。需要说明的是,在本发明中,聚合反应也包括缩聚反应。

[0366] 上述固化性树脂层可以仅为一层(单层),也可以是两层以上的多层,为多层的情况下,该多层相互可以相同也可以不同,该多层的组合没有特殊限定。

[0367] 上述固化性树脂层的优选厚度如上所述,其中,“固化性树脂层的厚度”是指固化性树脂层整体的厚度,例如,由多层构成的固化性树脂层的厚度是指构成固化性树脂层的全部层的总厚度。

[0368] 上述热固性树脂层优选在70~90℃下熔融时的平均粘度为1~20000

[0369] Pa·s、且在23℃下的表面自由能为35~40mJ/m<sup>2</sup>。

[0370] 另外,上述热固性树脂层可以使用包含其构成材料的热固性树脂层形成用组合物来形成。

[0371] 因此,上述热固性树脂层的上述平均粘度及表面自由能可以通过调节热固性树脂层形成用组合物的含有成分的种类及量中的任意一者或两者来进行调节。

[0372] 在本说明书中,热固性树脂层的“在70~90℃下熔融时的平均粘度”可以如下求出:将热固性树脂层制成例如厚度20μm的热固性树脂膜,使其热固性树脂膜的温度从70℃变化至90℃,此时,在70℃、71℃、72℃、…、88℃、89℃、90℃这样的热固性树脂膜每隔1℃温度下测定热固性树脂膜的熔融粘度,将所得到的21个测定值计算出平均值。上述熔融粘度例如可以使用毛细管流变仪(流速检测器、株式会社岛津制作所制“CFT-100D”)来进行测定。

[0373] 在本说明书中,热固性树脂层的“在23℃下的表面自由能”例如可以将热固性树脂层制成厚度20μm的热固性树脂膜,并在23℃下测定水、1-溴化萘及二碘甲烷对上述热固性树脂膜的接触角,使用其测定值并应用北崎·畑法而求出。例如,可以将测定对象的热固性树脂膜置于23℃的环境下,在其温度下稳定后而进行上述接触角的测定。上述接触角例如可以使用接触角测定装置(全自动接触角测量仪、协和界面科学株式会社制“DM-701”)来进行测定,在本说明书中,上述接触角的测定可以如下进行:对于上述的任意的溶剂(水、1-溴化萘、二碘甲烷)分别进行5次,采用所得到的5个测定值的平均值作为该溶剂的接触角。

[0374] 对于热固性树脂层形成用组合物及其制造方法,在后文详细说明。

[0375] 例如通过减少热固性树脂层形成用组合物的含有成分中特别是使粘度增加的成分在上述组合物中的含量,可以更容易地将上述平均粘度调节为优选的范围。作为上述使粘度增加的成分,可以举出例如后文叙述的填充材料(D)等,但并不限定于此。

[0376] 另外,例如通过增加热固性树脂层形成用组合物的含有成分中特别是使粘度降低的成分在上述组合物中的含量,可以更容易地将上述平均粘度调节为优选的范围。作为上述使粘度降低的成分,可以举出例如后文叙述的热塑性树脂等,但并不限定于此。

[0377] 另外,例如通过降低热固性树脂层形成用组合物的含有成分中特别是热固化剂在

上述组合物中的含量、或者使用作为热固化剂的效果稳定的物质,可以更容易地将上述平均粘度调节为优选的范围。上述热固化剂例如可以从后文叙述的热固化剂(B2)等中适宜选择,但并不限于此。

[0378] <<固化性树脂层形成用组合物>>

[0379] 固化性树脂层可以使用在其构成材料中含有的固化性树脂层形成用组合物而形成。例如,通过在能量线固化性树脂层的形成对象面涂敷能量线固化性树脂层形成用组合物、并根据需要使其干燥,可以在目标部位形成能量线固化性树脂层。能量线固化性树脂层形成用组合物中的常温下不发生气化的成分彼此间的含量比率通常与能量线固化性树脂层的上述成分彼此间的含量比率相同。这里,“常温”如前文所述。

[0380] 固化性树脂层形成用组合物的涂敷利用公知的方法进行即可,可列举例如使用气刀涂布机、刮板涂布机、棒涂机、凹版涂布机、辊涂机、辊刀涂布机、帘流涂布机、模涂机、刮刀涂布机、丝网涂布机、迈耶棒涂机、吻合式涂布机等各种涂布机的方法。

[0381] 树脂层形成用组合物的干燥条件没有特殊限定,但在能量线固化性树脂层形成用组合物含有后文叙述的溶剂的情况下,优选对其进行加热干燥,此时,优选以例如于70~130℃进行10秒钟~5分钟的条件进行干燥。

[0382] <能量线树脂层形成用组合物(IV-1)>

[0383] 作为能量线固化性树脂层形成用组合物,可列举例如含有上述能量线固化性成分(a)的能量线固化性树脂层形成用组合物(IV-1)(在本说明书中,有时简记为“树脂层形成用组合物(IV-1)”)等。

[0384] [能量线固化性成分(a)]

[0385] 能量线固化性成分(a)是通过照射能量线而发生固化的成分,也是用于对能量线固化性树脂层赋予成膜性、挠性等的成分。

[0386] 作为能量线固化性成分(a),可列举例如:具有能量线固化性基团的重均分子量为80000~2000000的聚合物(a1)、及具有能量线固化性基团的分子量为100~80000的化合物(a2)。上述聚合物(a1)可以是其至少一部分通过交联剂而发生了交联的聚合物,也可以是未发生交联的聚合物。

[0387] (具有能量线固化性基团的重均分子量为80000~2000000的聚合物(a1))

[0388] 作为具有能量线固化性基团的重均分子量为80000~2000000的聚合物(a1),可列举例如:由具有能够与其它化合物所具有的基团反应的官能团的丙烯酸类聚合物(a11)、和具有与上述官能团反应的基团及能量线固化性双键等能量线固化性基团的能量线固化性化合物(a12)聚合而成的丙烯酸类树脂(a1-1)。

[0389] 作为能够与其它化合物所具有的基团反应的上述官能团,可列举例如:羟基、羧基、氨基、取代氨基(氨基的1个或2个氢原子被氢原子以外的基团取代而成的基团)、环氧基等。其中,从防止半导体晶片、半导体芯片等的电路腐蚀的观点出发,优选上述官能团为羧基以外的基团。

[0390] 这些当中,上述官能团优选为羟基。

[0391] • 具有官能团的丙烯酸类聚合物(a11)

[0392] 作为具有上述官能团的丙烯酸类聚合物(a11),可列举例如:由具有上述官能团的丙烯酸类单体和不具有上述官能团的丙烯酸类单体共聚而成的聚合物,也可以是除了这些

单体以外进一步共聚丙烯酸类单体以外的单体(非丙烯酸类单体)而得到的共聚物。

[0393] 另外,上述丙烯酸类聚合物(a11)可以是无规共聚物,也可以是嵌段共聚物。

[0394] 作为具有上述官能团的丙烯酸类单体,可列举例如:含羟基单体、含羧基单体、含氨基单体、含取代氨基单体、含环氧基单体等。

[0395] 作为上述含羟基单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;乙烯醇、烯丙醇等非(甲基)丙烯酸类不饱和醇(不具有(甲基)丙烯酰基骨架的不饱和醇)等。

[0396] 作为上述含羧基单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸、巴豆酸等烯属不饱和一元羧酸(具有烯属不饱和键的一元羧酸);富马酸、衣康酸、马来酸、柠康酸等烯属不饱和二元羧酸(具有烯属不饱和键的二元羧酸);上述烯属不饱和二元羧酸的酸酐;甲基丙烯酸2-羧基乙酯等(甲基)丙烯酸羧基烷基酯等。

[0397] 具有上述官能团的丙烯酸类单体优选为含羟基单体、含羧基单体,更优选为含羟基单体。

[0398] 构成上述丙烯酸类聚合物(a11)的具有上述官能团的丙烯酸类单体可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0399] 作为不具有上述官能团的丙烯酸类单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯)、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸棕榈酯)、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸硬脂酯)等构成烷基酯的烷基为碳原子数为1~18的链状结构的(甲基)丙烯酸烷基酯等。

[0400] 另外,作为不具有上述官能团的丙烯酸类单体,还可列举例如:(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等含烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯;包括(甲基)丙烯酸苯酯等(甲基)丙烯酸芳基酯等的具有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯;非交联性的(甲基)丙烯酰胺及其衍生物;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯等具有非交联性的叔氨基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0401] 构成上述丙烯酸类聚合物(a11)的不具有上述官能团的丙烯酸类单体可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0402] 作为上述非丙烯酸类单体,可列举例如:乙烯、降冰片烯等烯烃;乙酸乙烯酯;苯乙烯等。

[0403] 构成上述丙烯酸类聚合物(a11)的上述非丙烯酸类单体可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0404] 在上述丙烯酸类聚合物(a11)中,相对于构成该聚合物的结构单元的总质量,由具

有上述官能团的丙烯酸类单体衍生的结构单元的量的比例(含量)优选为0.1~50质量%、更优选为1~40质量%、特别优选为3~30质量%。通过使上述比例为这样的范围,在由上述丙烯酸类聚合物(a11)和上述能量线固化性化合物(a12)的共聚而得到的上述丙烯酸类树脂(a1-1)中,能量线固化性基团的含量能够容易地将第1保护膜的固化程度调节至优选的范围。

[0405] 构成上述丙烯酸类树脂(a1-1)的上述丙烯酸类聚合物(a11)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0406] 在树脂层形成用组合物(IV-1)中,相对于树脂层形成用组合物(IV-1)的总质量,丙烯酸类树脂(a1-1)的含量优选为1~40质量%,更优选为2~30质量%,特别优选为3~20质量%。

[0407] • 能量线固化性化合物(a12)

[0408] 上述能量线固化性化合物(a12)优选具有选自异氰酸酯基、环氧基及羧基中的一种或两种以上作为能够与上述丙烯酸类聚合物(a11)所具有的官能团反应的基团,更优选具有异氰酸酯基作为上述基团。上述能量线固化性化合物(a12)例如在具有异氰酸酯基作为上述基团的情况下,该异氰酸酯基容易与上述具有羟基作为官能团的丙烯酸类聚合物(a11)的该羟基发生反应。

[0409] 上述能量线固化性化合物(a12)优选在1分子中具有1~5个上述能量线固化性基团,更优选具有1~2个。

[0410] 作为上述能量线固化性化合物(a12),可列举例如:2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、间异丙烯基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酰异氰酸酯、异氰酸烯丙酯、1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯;

[0411] 由二异氰酸酯化合物或多异氰酸酯化合物、和(甲基)丙烯酸羟基乙酯经反应而得到的丙烯酰基单异氰酸酯化合物;

[0412] 由二异氰酸酯化合物或多异氰酸酯化合物、多元醇化合物及(甲基)丙烯酸羟基乙酯经反应而得到的丙烯酰基单异氰酸酯化合物等

[0413] 这些化合物中,上述能量线固化性化合物(a12)优选为2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯。

[0414] 构成上述丙烯酸类树脂(a1-1)的上述能量线固化性化合物(a12)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0415] 在上述丙烯酸类树脂(a1-1)中,相对于来自上述丙烯酸类聚合物(a11)的上述官能团的含量,来自上述能量线固化性化合物(a12)的能量线固化性基团的含量的比例优选为20~120摩尔%、更优选为35~100摩尔%、特别优选为50~100摩尔%。通过使上述含量的比例为这样的范围,固化后的第1保护膜的粘接力进一步增大。需要说明的是,在上述能量线固化性化合物(a12)为单官能(1分子中具有1个上述基团的)化合物的情况下,上述含量的比例的上限值为100摩尔%,但在上述能量线固化性化合物(a12)为多官能(1分子中具有2个以上上述基团的)化合物的情况下,上述含量的比例的上限值有时超过100摩尔%。

[0416] 上述聚合物(a1)的重均分子量( $M_w$ )优选为100000~2000000、更优选为300000~1500000。

[0417] 这里,所述“重均分子量”如前文所述。

[0418] 上述聚合物(a1)为其至少一部分通过交联剂而发生了交联的聚合物的情况下,上述聚合物(a1)可以是由不属于作为构成上述丙烯酸类聚合物(a11)的单体而进行了说明的上述单体中的任一者、且具有与交联剂反应的基团的单体经聚合而以与上述交联剂反应的基团交联而成的化合物,也可以是来自上述能量线固化性化合物(a12)的与上述官能团反应的基团交联而成的化合物。

[0419] 树脂层形成用组合物(IV-1)及能量线固化性树脂层中含有的上述聚合物(a1)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0420] (具有能量线固化性基团的分子量为100~80000的化合物(a2))

[0421] 作为具有能量线固化性基团的分子量为100~80000的化合物(a2)所具有的能量线固化性基团,可列举包含能量线固化性双键的基团,可优选列举(甲基)丙烯酰基、或乙烯基等。

[0422] 上述化合物(a2)只要是满足上述条件的化合物则没有特殊限定,可列举:具有能量线固化性基团的低分子量化合物、具有能量线固化性基团的环氧树脂、具有能量线固化性基团的酚醛树脂等。

[0423] 作为上述化合物(a2)中的具有能量线固化性基团的低分子量化合物,可列举例如多官能的单体或低聚物等,优选具有(甲基)丙烯酰基的丙烯酸酯类化合物。

[0424] 作为上述丙烯酸酯类化合物,可列举例如:2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-((甲基)丙烯酰氧基多乙氧基)苯基]丙烷、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-((甲基)丙烯酰氧基二乙氧基)苯基]丙烷、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-((甲基)丙烯酰氧基多丙氧基)苯基]丙烷、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-((甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二(甲基)丙烯酰氧基丙烷等双官能(甲基)丙烯酸酯;

[0425] 三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、 $\epsilon$ -己内酯改性三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯;

[0426] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物等。

[0427] 作为上述化合物(a2)中的具有能量线固化性基团的环氧树脂、具有能量线固化性基团的酚醛树脂,可使用例如在“日本特开2013-194102号公报”的第0043段等中记载的树脂。这样的树脂也对应于构成后面叙述的固化性成分的树脂,但在本发明中,作为上述化合物(a2)处理。

[0428] 上述化合物(a2)的重均分子量优选为100~30000、更优选为300~10000。

[0429] 树脂层形成用组合物(IV-1)及能量线固化性树脂层中含有的上述化合物(a2)可

以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0430] [不具有能量线固化性基团的聚合物(b)]

[0431] 树脂层形成用组合物(IV-1)及能量线固化性树脂层在含有上述化合物(a2)作为上述能量线固化性成分(a)的情况下,优选还进一步含有不具有能量线固化性基团的聚合物(b)。

[0432] 上述聚合物(b)可以是其至少一部分通过交联剂而发生了交联的聚合物,也可以是未发生交联的聚合物。

[0433] 作为不具有能量线固化性基团的聚合物(b),可列举例如:丙烯酸类聚合物、苯氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯、橡胶类树脂、丙烯酸氨基甲酸酯树脂等。

[0434] 这些聚合物中,上述聚合物(b)优选为丙烯酸类聚合物(以下也简称为“丙烯酸类聚合物(b-1)”)。

[0435] 丙烯酸类聚合物(b-1)可以是公知的那些,例如可以是一种丙烯酸类单体的均聚物,也可以是两种以上丙烯酸类单体的共聚物,还可以是一种或两种以上丙烯酸类单体和一种或两种以上丙烯酸类单体以外的单体(非丙烯酸类单体)的共聚物。

[0436] 作为构成丙烯酸类聚合物(b-1)的上述丙烯酸类单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸烷基酯、具有环状骨架的(甲基)丙烯酸酯、含缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯、含羟基的(甲基)丙烯酸酯、及含取代氨基的(甲基)丙烯酸酯等。这里,所述“取代氨基”如前文所述。

[0437] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯)、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸棕榈酯)、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、及(甲基)丙烯酸十八烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸硬脂酯)等构成烷基酯的烷基为碳原子数为1~18的链状结构的(甲基)丙烯酸烷基酯等。

[0438] 作为上述具有环状骨架的(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯等(甲基)丙烯酸环烷基酯;

[0439] (甲基)丙烯酸苜酯等(甲基)丙烯酸芳烷基酯;

[0440] (甲基)丙烯酸二环戊烯酯等(甲基)丙烯酸环烯基酯;

[0441] (甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸环烯氧基烷基酯等。

[0442] 作为上述含缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0443] 作为上述含羟基的(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。

[0444] 作为上述含取代氨基的(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸N-甲基氨基乙酯等。

[0445] 作为构成丙烯酸类聚合物(b-1)的上述非丙烯酸类单体,可列举例如:乙烯、降冰片烯等烯烃;乙酸乙烯酯;苯乙烯等。

[0446] 作为至少一部分通过交联剂而发生了交联的上述不具有能量线固化性基团的聚合物(b),可列举例如:上述聚合物(b)中的反应性官能团与交联剂反应而成的聚合物。

[0447] 上述反应性官能团根据交联剂的种类等适当选择即可,没有特殊限定。例如,交联剂为多异氰酸酯化合物的情况下,作为上述反应性官能团,可列举羟基、羧基、氨基等,在这些官能团中,优选为与异氰酸酯基的反应性高的羟基。另外,交联剂为环氧类化合物的情况下,作为上述反应性官能团,可列举羧基、氨基、酰胺基等,在这些官能团中,优选为与环氧基的反应性高的羧基。其中,从防止半导体晶片、半导体芯片等的电路腐蚀的观点出发,上述反应性官能团优选为羧基以外的基团。

[0448] 作为具有上述反应性官能团的不具有能量线固化性基团的聚合物(b),可列举例如:至少使具有上述反应性官能团的单体聚合而得到的聚合物。如果是丙烯酸类聚合物(b-1)的情况,则使用具有上述反应性官能团的单体作为以构成该聚合物的单体而列举的上述丙烯酸类单体及非丙烯酸类单体中的任意一者或两者即可。例如,作为具有羟基作为反应性官能团的上述聚合物(b),可列举例如由含羟基的(甲基)丙烯酸酯聚合而得到的聚合物,除此以外,还可列举由前述列举的上述丙烯酸类单体或非丙烯酸类单体中的1个或2个以上氢原子被上述反应性官能团取代而成的单体聚合而得到的聚合物。

[0449] 在具有反应性官能团的上述聚合物(b)中,相对于构成该聚合物的结构单元的总质量,由具有反应性官能团的单体衍生的结构单元的量的比例(含量)优选为1~20质量%、更优选为2~10质量%。通过使上述比例为这样的范围,上述聚合物(b)中的交联的程度会达到更优选的范围。

[0450] 从能量线固化性树脂组合物(IV-1)的成膜性变得更为良好的观点出发,不具有能量线固化性基团的聚合物(b)的重均分子量(Mw)优选为10000~2000000、更优选为100000~1500000。需要说明的是,在本说明书中,重均分子量在没有特殊说明的情况下,是利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算值。

[0451] 树脂层形成用组合物(IV-1)及能量线固化性树脂层中含有的不具有能量线固化性基团的聚合物(b)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0452] 作为树脂层形成用组合物(IV-1),可列举含有上述聚合物(a1)及上述化合物(a2)中的任意一者或两者的组合物。并且,在树脂层形成用组合物(IV-1)含有上述化合物(a2)的情况下,优选还进一步含有不具有能量线固化性基团的聚合物(b),此时,还优选进一步含有上述(a1)。另外,树脂层形成用组合物(IV-1)也可以不含上述化合物(a2)、而同时含有上述聚合物(a1)及不具有能量线固化性基团的聚合物(b)。

[0453] 树脂层形成用组合物(IV-1)含有上述聚合物(a1)、上述化合物(a2)及不具有能量线固化性基团的聚合物(b)的情况下,在树脂层形成用组合物(IV-1)中,相对于上述聚合物(a1)及不具有能量线固化性基团的聚合物(b)的总含量100质量份,上述化合物(a2)的含量优选为10~400质量份、更优选为30~350质量份。

[0454] 在能量线固化性树脂组合物(IV-1)中,上述能量线固化性成分(a)及不具有能量线固化性基团的聚合物(b)的合计含量相对于溶剂以外的成分的总含量的比例(即,能量线

固化性树脂层的上述能量线固化性成分(a)及不具有能量线固化性基团的聚合物(b)的合计含量)优选为5~90质量%、更优选为10~80质量%、特别优选为20~70质量%。通过使能量线固化性成分的含量的上述比例为这样的范围,能量线固化性树脂层的能量线固化性会变得更为良好。

[0455] 树脂层形成用组合(IV-1)中除了上述能量线固化性成分以外,还可以根据目的而含有选自热固性成分、光聚合引发剂、填充材料、偶联剂、交联剂及通用添加剂中的一种或两种以上。例如,通过使用含有上述能量线固化性成分及热固性成分的树脂层形成用组合(IV-1),所形成的能量线固化性树脂层的相对于被粘附物的粘接力通过加热而提高,由该能量线固化性树脂层形成的第1保护膜的程度也提高。

[0456] [热固性成分(B)]

[0457] 树脂层形成用组合(IV-1)及固化性树脂层也可以含有热固性成分(B)。通过使固化性树脂层含有热固性成分(B),热固性成分(B)通过加热使固化性树脂层固化,形成硬质的第1保护膜。

[0458] 树脂层形成用组合(IV-1)及固化性树脂层中含有的热固性成分(B)的说明与树脂层形成用组合(III-1)中含有的热固性成分(B)的说明相同。

[0459] [光聚合引发剂(H)]

[0460] 树脂层形成用组合(IV-1)也可以含有光聚合引发剂(H)。

[0461] 作为树脂层形成用组合(IV-1)中的上述光聚合引发剂(H),可列举与第1粘合剂组合(I-1)中的光聚合引发剂相同的那些。

[0462] 树脂层形成用组合(IV-1)中含有的光聚合引发剂(H)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0463] 在树脂层形成用组合(IV-1)中,相对于能量线固化性成分(a)的含量100质量份,光聚合引发剂(H)的含量优选为0.1~20质量份,更优选为1~10质量份,特别优选为2~5质量份。

[0464] [填充材料(D)]

[0465] 树脂层形成用组合(IV-1)及固化性树脂层可以含有填充材料(D)。通过调整固化性树脂层的填充材料(D)的含量,可以调整上述固化性树脂层的润湿扩展性。即,通过使填充材料(D)的含量增加,可以减少上述润湿扩展性,通过降低填充材料(D)的含量,可以增加上述润湿扩展性。另外,通过使固化性树脂层含有填充材料(D),固化性树脂层固化而得到的第1保护膜的热膨胀系数的调整变得容易,可通过相对于第1保护膜的形成为对象物而优化该热膨胀系数,从而进一步提高使用第1保护膜形成用片而得到的封装体的可靠性。另外,通过使固化性树脂层含有填充材料(D),还可以降低第1保护膜的吸湿率、提高放热性。

[0466] 填充材料(D)可以是有机填充材料及无机填充材料中的任意材料,但优选为无机填充材料。

[0467] 作为优选的无机填充材料,可列举例如:二氧化硅、氧化铝、滑石、碳酸钙、钛白、铁红、碳化硅、氮化硼等粉末;将这些无机填充材料制成球形而成的珠粒;这些无机填充材料的表面改性品;这些无机填充材料的单晶纤维;玻璃纤维等。更具体地,可以举出经环氧基修饰的球状二氧化硅等。

[0468] 这些当中,无机填充材料优选二氧化硅、氧化铝或经过了表面改性的二氧化硅。另

外,作为上述无机填充材料,优选平均粒径为5nm~800nm、更优选为10nm~300nm、进一步优选为30nm~100nm、特别优选为40nm~60nm。这里,平均粒径可以通过动态光散射法(DLS)求出,例如可以通过Nanotracc Wave (Microtracc BEL公司制)等粒度分布仪来进行测定。

[0469] 树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层中含有的填充材料(D)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0470] 使用填充材料(D)的情况下,在树脂层形成用组合物(IV-1)中,相对于溶剂以外的全部成分的总含量,填充材料(D)的含量的比例(即,固化性树脂层的填充材料(D)的含量)优选为5~80质量%、更优选为7~60质量%、进一步优选为18~45质量%、特别优选为18~25质量%。通过使填充材料(D)的含量为这样的范围,可以适宜地调整上述固化性树脂层的润湿扩展性。

[0471] [偶联剂(E)]

[0472] 树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层也可以含有偶联剂(E)。通过使用具有能够与无机化合物或有机化合物反应的官能团的化合物作为偶联剂(E),可使固化性树脂层相对于被粘附物的粘接性及密合性提高。另外,通过使用偶联剂(E),不会导致通过使固化性树脂层固化而得到的第1保护膜的耐热性受损,可提高耐水性。

[0473] 偶联剂(E)优选为具有能够与能量线固化性成分(a)等所具有的官能团反应的官能团的化合物,更优选为硅烷偶联剂。

[0474] 作为优选的上述硅烷偶联剂,可列举例如:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-苯胺基丙基三甲氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、咪唑硅烷等。

[0475] 树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层中含有的偶联剂(E)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0476] 使用偶联剂(E)的情况下,在树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层中,相对于能量线固化性成分(a)、聚合物成分(A)及热固性成分(B)的总含量100质量份,偶联剂(E)的含量优选为0.03~20质量份,更优选为0.05~10质量份,特别优选为0.1~5质量份。通过使偶联剂(E)的上述含量为上述下限值以上,可显著地获得填充材料(D)在树脂中的分散性的提高、固化性树脂层与被粘附物的粘接性的提高等使用偶联剂(E)带来的效果。

[0477] 另外,通过使偶联剂(E)的上述含量为上述上限值以下,可进一步抑制脱气(outgas)的发生。

[0478] [交联剂(F)]

[0479] 作为能量线固化性成分(a),在使用上述的丙烯酸类树脂等具有能够与其它化合物键合的乙烯基、(甲基)丙烯酰基、氨基、羟基、羧基、异氰酸酯基等官能团的成分的情况下,树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层也可以含有用于使上述官能团与其它化合物键合而发生交联的交联剂(F)。通过使用交联剂(F)进行交联,可以对固化性树脂层的初

期粘接力及凝聚力进行调节。

[0480] 作为交联剂(F),可列举例如:有机多异氰酸酯化合物、有机多亚胺化合物、金属螯合物类交联剂(具有金属螯合物结构的交联剂)、氮丙啶类交联剂(具有氮丙啶基的交联剂)等。

[0481] 作为上述有机多异氰酸酯化合物,可列举例如:芳香族多异氰酸酯化合物、脂肪族多异氰酸酯化合物及脂环族多异氰酸酯化合物(以下也将这些化合物统一简称为“芳香族多异氰酸酯化合物等”);上述芳香族多异氰酸酯化合物等三聚物、异氰脲酸酯体及加合物;使上述芳香族多异氰酸酯化合物等和多元醇化合物反应而得到的末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物等。上述“加合物”表示上述芳香族多异氰酸酯化合物、脂肪族多异氰酸酯化合物或脂环族多异氰酸酯化合物与乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷或蓖麻油等低分子含活泼氢化合物的反应物,作为其例子,可列举如后文所述的三羟甲基丙烷的苯二亚甲基二异氰酸酯加成物等。另外,所述“末端异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物”如前文所述。

[0482] 作为上述有机多异氰酸酯化合物,更具体地,可列举例如:2,4-甲苯二异氰酸酯;2,6-甲苯二异氰酸酯;1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯;1,4-二甲苯二异氰酸酯;二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯;二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯;3-甲基二苯基甲烷二异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯;二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯;二环己基甲烷-2,4'-二异氰酸酯;三羟甲基丙烷等多元醇的全部或部分羟基上加成有甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯及苯二亚甲基二异氰酸酯中的任意一种或两种以上而成的化合物;赖氨酸二异氰酸酯等。

[0483] 作为上述有机多亚胺化合物,可列举例如:N,N'-二苯基甲烷-4,4'-双(1-氮丙啶甲酰胺)、三羟甲基丙烷-三-β-氮丙啶基丙酸酯、四羟甲基甲烷-三-β-氮丙啶基丙酸酯、N,N'-甲苯-2,4-双(1-氮丙啶甲酰胺)三亚乙基三聚氰胺等。

[0484] 在使用有机多异氰酸酯化合物作为交联剂(F)的情况下,作为聚合物成分(A),优选使用含羟基的聚合物。在交联剂(F)具有异氰酸酯基、聚合物成分(A)具有羟基的情况下,可通过交联剂(F)与聚合物成分(A)的反应而简便地向固化性树脂层导入交联结构。

[0485] 树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层中含有的交联剂(F)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0486] 使用交联剂(F)的情况下,在树脂层形成用组合物(IV-1)中,相对于能量线固化性成分(a)的含量100质量份,交联剂(F)的含量优选为0.01~20质量份、更优选为0.1~10质量份、特别优选为0.5~5质量份。通过使交联剂(F)的上述含量在上述下限值以上,可更显著地获得使用交联剂(F)而带来的效果。另外,通过使交联剂(F)的上述含量在上述上限值以下,可抑制交联剂(F)的过量使用。

[0487] [通用添加剂(I)]

[0488] 树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层也可以在不破坏本发明效果的范围内含有通用添加剂(I)。

[0489] 通用添加剂(I)可以是公知的添加剂,可根据目的而任意选择,没有特殊限定,作为优选的添加剂,可列举例如:增塑剂、抗静电剂、抗氧剂、着色剂(染料、颜料)、吸气剂等。

[0490] 树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层中含有的通用添加剂(I)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0491] 树脂层形成用组合物(IV-1)及固化性树脂层的通用添加剂(I)的含量没有特殊限定,根据目的而适当选择即可。

[0492] [溶剂]

[0493] 树脂层形成用组合物(IV-1)优选进一步含有溶剂。含有溶剂的树脂层形成用组合物(IV-1)的操作性变得良好。

[0494] 上述溶剂没有特殊限定,作为优选的溶剂,可列举例如:甲苯、二甲苯等烃;甲醇、乙醇、2-丙醇、异丁醇(2-甲基丙烷-1-醇)、1-丁醇等醇;乙酸乙酯等酯;丙酮、甲乙酮等酮;四氢呋喃等醚;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺(具有酰胺键的化合物)等。

[0495] 树脂层形成用组合物(IV-1)中含有的溶剂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0496] 从能够使树脂层形成用组合物(IV-1)中的含有成分更为均匀地混合的观点出发,树脂层形成用组合物(IV-1)中含有的溶剂优选为甲乙酮等。

[0497] 在树脂层形成用组合物(IV-1)中,上述热固性成分、光聚合引发剂、填充材料、偶联剂、交联剂及通用添加剂分别既可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,在组合使用两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0498] 树脂层形成用组合物(IV-1)中的上述热固性成分、光聚合引发剂、填充材料、偶联剂、交联剂及通用添加剂的含量根据目的而适当调节即可,没有特殊限定。

[0499] 树脂层形成用组合物(IV-1)由于通过稀释而使其操作性提高,因而优选进一步含有溶剂。

[0500] 树脂层形成用组合物(IV-1)所含有的溶剂可以仅为一种,也可以为2种以上。

[0501] <<热固性树脂层形成用组合物>>

[0502] 热固性树脂层可使用含有其构成材料的热固性树脂层形成用组合物而形成。例如,通过在热固性树脂层的形成对象面涂敷热固性树脂层形成用组合物并根据需要而使其干燥,可以在目标部位形成热固性树脂层。热固性树脂层形成用组合物中的常温下不生成气化的成分彼此间的含量比率通常与热固性树脂层的上述成分彼此间的含量比率相同。这里,“常温”如前文所述。

[0503] 热固性树脂层形成用组合物的涂敷利用公知的方法进行即可,可列举例如使用气刀涂布机、刮板涂布机、棒涂机、凹版涂布机、辊涂机、辊刀涂布机、帘流涂布机、模涂机、刮刀涂布机、丝网涂布机、迈耶棒涂机、吻合式涂布机等各种涂布机的方法。

[0504] 热固性树脂层形成用组合物的干燥条件没有特殊限定,但优选对热固性树脂层形成用组合物进行加热干燥,此时,优选以例如于70~130℃进行1~5分钟的条件进行干燥。

[0505] <热固性树脂层形成用组合物(III-1)>

[0506] 作为热固性树脂层形成用组合物,可列举例如含有聚合物成分(A)及热固性成分(B)的热固性树脂层形成用组合物(III-1)(在本说明书中,有时简记为“树脂层形成用组合物(III-1)”)等。

[0507] [聚合物成分(A)]

[0508] 聚合物成分(A)是用于为热固性树脂层赋予成膜性、挠性等的聚合物化合物。

[0509] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层中含有的聚合物成分(A)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0510] 作为聚合物成分(A),可列举例如:丙烯酸类树脂(具有(甲基)丙烯酸基的树脂)、聚酯、氨基甲酸酯类树脂(具有氨基甲酸酯键的树脂)、丙烯酸氨基甲酸酯树脂、有机硅类树脂(具有硅氧烷键的树脂)、橡胶类树脂(具有橡胶结构的树脂)、苯氧树脂、热固性聚酰亚胺等,优选为丙烯酸类树脂。

[0511] 作为聚合物成分(A)中的上述丙烯酸类树脂,可列举公知的丙烯酸聚合物。

[0512] 丙烯酸类树脂的重均分子量(Mw)优选为10000~2000000、更优选为100000~1500000。通过使丙烯酸类树脂的重均分子量在上述下限值以上,热固性树脂层的形状稳定性(保管时的经时稳定性)提高。另外,通过使丙烯酸类树脂的重均分子量在上述上限值以下,热固性树脂层容易追随被粘附物的凹凸面,在被粘附物与热固性树脂层之间空隙等的产生被进一步抑制。

[0513] 丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为-60~70℃、更优选为-30~50℃。通过使丙烯酸类树脂的Tg在上述下限值以上,第1保护膜与第1支撑片(粘合剂层)之间的粘接力得到抑制,第1支撑片(粘合剂层)的剥离性提高。另外,通过使丙烯酸类树脂的Tg在上述上限值以下,与热固性树脂层及第1保护膜的被粘附物之间的粘接力提高。

[0514] 在本说明书中,使用差示扫描量热仪测定试料的DSC曲线,由所得到的DSC曲线的拐点的温度表示“玻璃化转变温度”。

[0515] 作为丙烯酸类树脂,可列举例如:一种或两种以上(甲基)丙烯酸酯的聚合物;选自(甲基)丙烯酸、衣康酸、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯及N-羟甲基丙烯酰胺等中的两种以上单体的共聚物等。

[0516] 作为构成丙烯酸类树脂的上述(甲基)丙烯酸酯,可列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯)、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸棕榈酯)、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯(也称为(甲基)丙烯酸硬脂酯)等构成烷基酯的烷基是碳原子数为1~18的链状结构的(甲基)丙烯酸烷基酯;

[0517] (甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯等(甲基)丙烯酸环烷基酯;

[0518] (甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸芳烷基酯;

[0519] (甲基)丙烯酸二环戊烯酯等(甲基)丙烯酸环烯基酯;

[0520] (甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸环烯氧基烷基酯;

[0521] (甲基)丙烯酸酰亚胺;

[0522] (甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯;

[0523] (甲基)丙烯酸羟甲基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯;

[0524] (甲基)丙烯酸N-甲基氨基乙酯等含取代氨基的(甲基)丙烯酸酯等。这里,“取代氨

基”是指氨基的1个或2个氢原子被氢原子以外的基团取代而成的基团。

[0525] 丙烯酸类树脂例如也可以是由上述(甲基)丙烯酸酯、及除其以外的选自(甲基)丙烯酸、衣康酸、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯、N-羟甲基丙烯酰胺等中的一种或两种以上单体共聚而成的。

[0526] 构成丙烯酸类树脂的单体可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0527] 丙烯酸类树脂也可以具有乙烯基、(甲基)丙烯酰基、氨基、羟基、羧基、异氰酸酯基等能够与其它化合物键合的官能团。丙烯酸类树脂的上述官能团可以经由后文叙述的交联剂(F)而与其它化合物键合,也可以不经由交联剂(F)而与其它化合物键合。通过使丙烯酸类树脂利用上述官能团与其它化合物键合,使用第1保护膜形成用片而得到的封装体的可靠性存在提高的倾向。

[0528] 在本发明中,作为聚合物成分(A),可以不使用丙烯酸类树脂而单独使用丙烯酸类树脂以外的热塑性树脂(以下也简称为“热塑性树脂”),也可以将丙烯酸类树脂以外的热塑性树脂与丙烯酸类树脂组合使用。通过使用上述热塑性树脂,有时可提高第1保护膜相对于第1支撑片(粘合剂层)的剥离性,或使得热固性树脂层容易追随被粘附物的凹凸面,被粘附物与热固性树脂层之间的空隙等的产生得到进一步抑制。

[0529] 上述热塑性树脂的重均分子量优选为1000~100000、更优选为3000~80000。

[0530] 上述热塑性树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为-30~150℃、更优选为-20~120℃。

[0531] 作为上述热塑性树脂,可列举例如:聚酯、聚氨酯、苯氧树脂、聚丁烯、聚丁二烯、聚苯乙烯等。

[0532] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层中含有的上述热塑性树脂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0533] 在树脂层形成用组合物(III-1)中,聚合物成分(A)的含量相对于溶剂以外的全部成分的总含量的比例(即,热固性树脂层的聚合物成分(A)的含量)不依赖于聚合物成分(A)的种类,优选为5~85质量%,更优选为5~80质量%。

[0534] 聚合物成分(A)有时也相当于热固性成分(B)。在本发明中,在树脂层形成用组合物(III-1)含有这样的相当于聚合物成分(A)及热固性成分(B)这两者的成分的情况下,视为树脂层形成用组合物(III-1)中含有聚合物成分(A)及热固性成分(B)。

[0535] [热固性成分(B)]

[0536] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层含有热固性成分(B)。通过使热固性树脂层含有热固性成分(B),热固性成分(B)因加热而使热固性树脂层固化,从而形成硬质的第1保护膜。

[0537] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层中含有的热固性成分(B)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0538] 作为热固性成分(B),可列举例如:环氧类热固性树脂、热固性聚酰亚胺、聚氨酯、不饱和聚酯、有机硅树脂等,优选为环氧类热固性树脂。

[0539] (环氧类热固性树脂)

[0540] 环氧类热固性树脂包含环氧树脂(B1)及热固化剂(B2)。

[0541] 树脂层形成用组合(III-1)及热固性树脂层中含有的环氧类热固性树脂可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0542] • 环氧树脂(B1)

[0543] 作为环氧树脂(B1),可列举公知的环氧树脂,可列举例如:多官能类环氧树脂、联苯化合物、双酚A二缩水甘油醚及其加氢产物、邻甲酚酚醛清漆环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、亚苯基骨架型环氧树脂等双官能以上的环氧化合物,其中,优选多官能类环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、双酚F型环氧树脂等。

[0544] 作为环氧树脂(B1),也可以使用具有不饱和烃基的环氧树脂。与不具有不饱和烃基的环氧树脂相比,具有不饱和烃基的环氧树脂与丙烯酸类树脂的相容性更高。因此,通过使用具有不饱和烃基的环氧树脂,使用第1保护膜形成用片而得到的封装体的可靠性提高。

[0545] 作为具有不饱和烃基的环氧树脂,可列举例如:多官能类环氧树脂的环氧基的一部分被转换为具有不饱和烃基的基团而成的化合物。这样的化合物例如可通过使(甲基)丙烯酸或其衍生物与环氧基进行加成反应而得到。

[0546] 另外,作为具有不饱和烃基的环氧树脂,可列举例如:具有不饱和烃基的基团直接键合于构成环氧树脂的芳环等而成的化合物等。

[0547] 不饱和烃基是具有聚合性的不饱和基团,作为其具体例,可列举乙烯基(vinyl group、ethenyl group)、2-丙烯基(烯丙基)、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基等,优选为丙烯酰基。

[0548] 环氧树脂(B1)的数均分子量没有特殊限定,但从热固性树脂层的固化性、以及固化后的第1保护膜的强度及耐热性方面考虑,优选为300~30000,更优选为400~10000,特别优选为500~3000。

[0549] 在本说明书中,“数均分子量”在没有特殊说明的情况下,是利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算值。

[0550] 环氧树脂(B1)的环氧当量优选为100~1000g/eq、更优选为300~800g/eq。

[0551] 在本说明书中,“环氧当量”表示含有1克当量的环氧基的环氧化合物的克数(g/eq),可以按照JIS K 7236:2001的方法进行测定。

[0552] 环氧树脂(B1)可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,在组合使用两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0553] • 热固化剂(B2)

[0554] 热固化剂(B2)作为环氧树脂(B1)的固化剂而发挥功能。

[0555] 作为热固化剂(B2),可列举例如:在1分子中具有2个以上能够与环氧基反应的官能团的化合物。作为上述官能团,可列举例如:酚羟基、醇羟基、氨基、羧基、酸基经酸酐化而成的基团等,优选为酚羟基、氨基、或酸基经酸酐化而成的基团,更优选为酚羟基或氨基。

[0556] 作为热固化剂(B2)中的具有酚羟基的酚类固化剂,可列举例如:多官能酚醛树脂、联苯酚、酚醛清漆型酚醛树脂、双环戊二烯类酚醛树脂、芳烷基酚醛树脂等。

[0557] 作为热固化剂(B2)中的具有氨基的胺类固化剂,可列举例如:双氰胺(以下也简称为“DICY”)等。

[0558] 热固化剂(B2)也可以是具有不饱和烃基的热固化剂。

[0559] 作为具有不饱和烃基的热固化剂(B2),可列举例如:酚醛树脂的羟基的一部分被具有不饱和烃基的基团取代而成的化合物、具有不饱和烃基的基团直接键合于酚醛树脂的芳环而成的化合物等。

[0560] 热固化剂(B2)中的上述不饱和烃基是与上述具有不饱和烃基的环氧树脂中的不饱和烃基相同的基团。

[0561] 使用酚类固化剂作为热固化剂(B2)的情况下,从提高第1保护膜相对于第1粘合剂层的剥离性的观点出发,热固化剂(B2)优选为软化点或玻璃化转变温度高的热固化剂。

[0562] 热固化剂(B2)中的例如多官能酚醛树脂、酚醛清漆型酚醛树脂、双环戊二烯类酚醛树脂、芳烷基酚醛树脂等树脂成分的数均分子量优选为300~30000、更优选为400~10000、特别优选为500~3000。

[0563] 热固化剂(B2)中的例如联苯酚、双氰胺等非树脂成分的分子量没有特殊限定,但优选为例如60~500。

[0564] 作为热固化剂(B2),优选例如酚醛清漆型酚醛树脂等。

[0565] 热固化剂(B2)可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,在组合使用两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0566] 在树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层中,相对于环氧树脂(B1)的含量100质量份,热固化剂(B2)的含量优选为0.1~500质量份、更优选为1~200质量份。通过使热固化剂(B2)的上述含量为上述下限值以上,热固性树脂层的固化会变得更加容易进行。另外,通过使热固化剂(B2)的上述含量为上述上限值以下,热固性树脂层的吸湿率降低,使用第1保护膜形成用片而得到的封装体的可靠性进一步提高。

[0567] 在树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层中,相对于聚合物成分(A)的含量100质量份,热固性成分(B)的含量(例如,环氧树脂(B1)及热固化剂(B2)的总含量)优选为50~1000质量份、更优选为100~900质量份、特别优选为150~800质量份。通过使热固性成分(B)的上述含量在这样的范围内,第1保护膜与第1粘合剂层之间的粘接力得到抑制,第1粘合剂层的剥离性提高。

[0568] [能量线固化性树脂(G)]

[0569] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层也可以含有能量线固化性树脂(G)。通过使热固性树脂层含有能量线固化性树脂(G),通过能量线的照射使热固性树脂层,是用于形成第1保护膜的成分。

[0570] 能量线固化性树脂(G)是使能量线固化性化合物聚合(固化)而得到的树脂。

[0571] 作为上述能量线固化性化合物,可列举例如:分子内至少具有1个聚合性双键的化合物,优选为具有(甲基)丙烯酰基的丙烯酸酯类化合物。

[0572] 作为上述丙烯酸酯类化合物,可列举例如:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等含链状脂肪族骨架的(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯;低聚酯(甲基)丙烯酸酯;氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物;环氧改性(甲基)丙烯酸酯;上述聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯以外的聚醚(甲基)丙烯酸酯;衣康酸低聚物等。

[0573] 上述能量线固化性化合物的重均分子量优选为100~30000、更优选为300~10000。

[0574] 用于聚合的上述能量线固化性化合物可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0575] 树脂层形成用组合物(III-1)中含有的能量线固化性树脂(G)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0576] 在树脂层形成用组合物(III-1)中,相对于树脂层形成用组合物(III-1)的总质量,能量线固化性树脂(G)的含量优选为1~95质量%,更优选为5~90质量%,特别优选为10~85质量%。

[0577] [固化促进剂(C)]

[0578] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层也可以含有固化促进剂(C)。固化促进剂(C)是用于调整树脂层形成用组合物(III-1)的固化速度的成分。

[0579] 作为优选的固化促进剂(C),可列举例如:三亚乙基二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三(二甲基氨基甲基)苯酚等叔胺;2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、2-苄基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等咪唑类(1个以上氢原子被氢原子以外的基团取代而成的咪唑);三丁基磷、二苄基磷、三苄基磷等有机磷类(1个以上氢原子被有机基团取代而成的磷);四苯基磷、四苯基硼酸盐、三苄基磷四苯基硼酸盐等四苯基硼酸盐等,其中,优选2-苄基-4,5-二羟基甲基咪唑等。

[0580] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层中含有的固化促进剂(C)可以仅为一种,也可以是两种以上,为两种以上的情况下,它们的组合及比率可以任意选择。

[0581] 使用固化促进剂(C)的情况下,在树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层中,相对于热固性成分(B)的含量100质量份,固化促进剂(C)的含量优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。通过使固化促进剂(C)的上述含量为上述下限值以上,可更显著地获得使用固化促进剂(C)所带来的效果。另外,通过使固化促进剂(C)的含量为上述上限值以下,例如对于高极性的固化促进剂(C)在高温/高湿条件下在热固性树脂层中向与被粘附物的粘接界面侧移动而发生偏析的抑制效果提高,使用第1保护膜形成用片而得到的封装体的可靠性进一步提高。

[0582] [填充材料(D)]

[0583] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层可以含有填充材料(D)。通过调整固化性树脂层的填充材料(D)的含量,可以调整上述固化性树脂层的润湿扩展性。即,通过使填充材料(D)的含量增加,可以减少上述润湿扩展性,通过降低填充材料(D)的含量,可以增加上述润湿扩展性。另外,通过使热固性树脂层含有填充材料(D),热固性树脂层固化而得到的第1保护膜的热膨胀系数的调整变得容易,可通过相对于第1保护膜的形成为对象物而优化该热膨胀系数,从而进一步提高使用第1保护膜形成用片而得到的封装体的可靠性。另外,通过使热固性树脂层含有填充材料(D),还可以降低第1保护膜的吸湿率、提高放热性。

[0584] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层所含有的填充材料(D)的说明与树脂层形成用组合物(IV-1)所含有的填充材料(D)的说明相同。

[0585] [偶联剂(E)]

[0586] 树脂层形成用组合物(III-1)及热固性树脂层也可以含有偶联剂(E)。通过使用具

有能够与无机化合物或有机化合物反应的官能团的化合物作为偶联剂(E),可使热固性树脂层相对于被粘附物的粘接性及密合性提高。另外,通过使用偶联剂(E),不会导致使热固性树脂层固化而得到的第1保护膜的耐热性受损,可提高耐水性。

[0587] 树脂层形成用组合(III-1)及热固性树脂层中含有的偶联剂(E)的说明与树脂层形成用组合(IV-1)中含有的偶联剂(E)的说明相同。

[0588] [交联剂(F)]

[0589] 作为聚合物成分(A),在使用上述的丙烯酸类树脂等具有能够与其它化合物键合的乙烯基、(甲基)丙烯酰基、氨基、羟基、羧基、异氰酸酯基等官能团的成分的情况下,树脂层形成用组合(III-1)及热固性树脂层也可以含有用于使上述官能团与其它化合物键合而发生交联的交联剂(F)。通过使用交联剂(F)进行交联,可以对热固性树脂层的初期粘接力及凝聚力进行调节。

[0590] 树脂层形成用组合(III-1)及热固性树脂层中含有的交联剂(F)的说明与树脂层形成用组合(IV-1)中含有的交联剂(F)的说明相同。

[0591] [光聚合引发剂(H)]

[0592] 树脂层形成用组合(III-1)及热固性树脂层含有能量线固化性树脂(G)的情况下,为了使能量线固化性树脂(G)的聚合反应有效地进行,也可以含有光聚合引发剂(H)。

[0593] 作为树脂层形成用组合(III-1)及热固性树脂层中的上述光聚合引发剂(H),可列举与第1粘合剂组合(I-1)中的光聚合引发剂相同的那些。

[0594] [通用添加剂(I)]

[0595] 树脂层形成用组合(III-1)及热固性树脂层也可以在不破坏本发明效果的范围内含有通用添加剂(I)。

[0596] 树脂层形成用组合(III-1)及热固性树脂层中含有的通用添加剂(I)的说明与树脂层形成用组合(IV-1)中含有的通用添加剂(I)的说明相同。

[0597] [溶剂]

[0598] 树脂层形成用组合(III-1)优选进一步含有溶剂。含有溶剂的树脂层形成用组合(III-1)的操作性变得良好。

[0599] 树脂层形成用组合(III-1)中含有的溶剂的说明与树脂层形成用组合(IV-1)中含有的溶剂的说明相同。

[0600] 在本发明的一个方面中,本发明的第1保护膜形成用片具有固化性树脂层,该固化性树脂层含有:

[0601] 作为聚合物成分(A)的丙烯酸丁酯(50~60质量份、优选为55质量份)、丙烯酸甲酯(8~12质量份、优选为10质量份)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(18~22质量份、优选为20质量份)和丙烯酸2-羟基乙酯(13~17质量份、优选为15质量份)共聚而得到的丙烯酸类树脂(90~110质量份、优选为100质量份);

[0602] 作为热固性成分(B)的双酚F型环氧树脂(120~150质量份、优选为135质量份)、多官能芳香族型环氧树脂(80~100质量份、优选为90质量份)及双环戊二烯型环氧树脂(135~165质量份、优选为150质量份);

[0603] 作为热固化剂(B2)的酚醛清漆型酚醛树脂(160~200质量份、优选为180质量份);

[0604] 作为固化促进剂(C)的2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑(0.9~1.1质量份、优选为1质

量份);以及

[0605] 作为填充材料(D)的经环氧基修饰的球状二氧化硅(平均粒径50nm)(140~600质量份、优选为160~540质量份)。

[0606] <<固化性树脂层形成用组合物的制造方法>>

[0607] 热固性树脂层形成用组合物(III-1)、能量线固化性树脂层形成用组合物(IV-1)等固化性树脂层形成用组合物可通过将用于构成其的各成分配合而得到。

[0608] 配合各成分时的添加顺序没有特殊限定,也可以将两种以上成分同时添加。

[0609] 使用溶剂的情况下,可以通过将溶剂与溶剂以外的任意配合成分混合而将该配合成分预先稀释后使用,也可以不对溶剂以外的任意配合成分预先进行稀释,而是通过将溶剂与这些配合成分混合而使用。

[0610] 对于配合时将各成分混合的方法没有特殊限定,从使搅拌子或搅拌桨等旋转而进行混合的方法、使用混合器进行混合的方法、施加超声波进行混合的方法等公知的方法中适当选择即可。

[0611] 各成分的添加及混合时的温度及时间只要在不导致各配合成分劣化的情况下则没有特殊限定,适当调节即可,但优选温度为15~30℃。

[0612] ◇第1保护膜形成用片的制造方法

[0613] 上述第1保护膜形成用片可通过将上述的各层以成为对应的位置关系的方式依次层叠而制造。各层的形成方法如前述说明。

[0614] 例如,在制造第1保护膜形成用片时,在第1基材上层叠第1粘合剂层或第1中间层的情况下,可通过在第1基材上涂敷上述的第1粘合剂组合物或第1中间层形成用组合物并根据需要进行干燥或照射能量线来层叠第1粘合剂层或第1中间层。

[0615] 另一方面,例如在已层叠于第1基材上的第1粘合剂层上进一步层叠固化性树脂层的情况下,可以在第1粘合剂层上涂敷固化性树脂层形成用组合物而直接形成固化性树脂层。同样地,在于已层叠于第1基材上的第1中间层上进一步层叠第1粘合剂层的情况下,可以在第1中间层上涂敷第1粘合剂组合物而直接形成第1粘合剂层。这样,在使用任意的组合物来形成连续两层的层叠结构的情况下,可以在由上述组合物形成的层上进一步涂敷组合物而新形成层。其中,优选使用上述组合物另一剥离膜上预先形成这两层中的后层叠的层,并将该已形成的层的与上述剥离膜接触一侧的相反侧的露出面和已形成的其余层的露出面贴合,从而形成连续两层的层叠结构。此时,优选将上述组合物涂敷在剥离膜的剥离处理面。剥离膜在形成层叠结构后根据需要而去除即可。

[0616] 例如,要制造在第1基材上层叠第1粘合剂层、在上述第1粘合剂层上层叠固化性树脂层而成的第1保护膜形成用片(该第1保护膜形成用片是第1基材及第1粘合剂层的层叠物)的情况下,通过在第1基材上涂敷第1粘合剂组合物并根据需要进行干燥,从而在第1基材上层叠第1粘合剂层,另外地通过在剥离膜上涂敷固化性树脂层形成用组合物并根据需要进行干燥,从而在剥离膜上形成固化性树脂层,将该固化性树脂层的露出面与已层叠在第1基材上的第1粘合剂层的露出面贴合,将固化性树脂层层叠在第1粘合剂层上,由此可得到第1保护膜形成用片。

[0617] 另外,例如要制造在第1基材上层叠第1中间层、在上述第1中间层上层叠第1粘合剂层而成的第1保护膜形成用片的情况下,通过在第1基材上涂敷第1中间层形成用组合物

并根据需要而进行干燥或照射能量线,从而在第1基材上层叠第1中间层,另外地通过在剥离膜上涂敷第1粘合剂组合物并根据需要而进行干燥,在剥离膜上形成第1粘合剂层,将该第1粘合剂层的露出面与已层叠在第1基材上的第1中间层的露出面贴合,将第1粘合剂层层叠在第1中间层上,由此可得到第1保护膜形成用片。该情况下,例如进一步另外地在剥离膜上涂敷固化性树脂层形成用组合物并根据需要进行干燥,在剥离膜上形成固化性树脂层,将该固化性树脂层的露出面与已层叠在第1中间层上的第1粘合剂层的露出面贴合,将固化性树脂层层叠在第1粘合剂层上,由此可得到第1保护膜形成用片。

[0618] 需要说明的是,要在第1基材上层叠第1粘合剂层或第1中间层的情况下,如上所述,也可以代替在第1基材上涂敷第1粘合剂组合物或第1中间层形成用组合物的方法,通过在剥离膜上涂敷第1粘合剂组合物或第1中间层形成用组合物并根据需要而进行干燥或照射能量线,从而预先在剥离膜上形成第1粘合剂层或第1中间层、并将这些层的露出面与第1基材的一侧表面贴合,从而将第1粘合剂层或第1中间层叠合在第1基材上。

[0619] 在任意方法中,均可以在形成了目标的层叠结构之后的任意时间点将剥离膜除去。

[0620] 这样,构成第1保护膜形成用片的第1基材以外的层均可以利用预先形成在剥离膜上、并贴合于目标的层的表面的方法而进行层叠,因此,只要根据需要而适当选择采用这样的工序的层来制造第1保护膜形成用片即可。

[0621] 需要说明的是,第1保护膜形成用片通常以在与其基材相反一侧的最表层(例如,固化性树脂层)的表面贴合有剥离膜的状态保管。因此,通过在该剥离膜(优选为其剥离处理面)上涂敷固化性树脂层形成用组合物等用于形成构成最表层的层的组合物、并根据需要进行干燥,从而预先在剥离膜上形成构成最表层的层,在该层的与剥离膜接触一侧的相反侧的露出面上利用上述中的任意方法层叠其余的各层,形成为不去除剥离膜而保持贴合的状态,由此也可得到第1保护膜形成用片。

[0622] 本发明的一个方面涉及一种第1保护膜形成用片,其是在第1基材上层叠第1粘合剂层、在所述第1粘合剂层上层叠固化性树脂层而成的,

[0623] 上述固化性树脂层是用于粘贴在半导体晶片的具有凸块的表面并通过进行固化而在上述表面形成第1保护膜的层,

[0624] 上述固化性树脂层的厚度与上述第1粘合剂层的厚度之和为 $110\mu\text{m}\sim 170\mu\text{m}$ ,

[0625] 上述固化性树脂层的厚度为 $60\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ,

[0626] 上述固化性树脂层在温度 $70^\circ\text{C}$ 、载荷 $400\text{gf}$ 及保持时间5秒钟下的润湿扩展性为 $150\%\sim 180\%$ ,并且,

[0627] 上述第1粘合剂层的剪切弹性模量为 $1.0\times 10^6\text{Pa}\sim 5.0\times 10^6\text{Pa}$ 。

[0628] <<半导体芯片的制造方法>>

[0629] 对于使用本发明的第1保护膜形成用片来形成对电路面形成有凸块的半导体晶片的电路面及凸块进行保护的,第1保护膜的方法,可以适用前面所记载的方法。

[0630] 本发明的半导体芯片的制造方法是进一步包含将形成有上述第1保护膜的半导体晶片与上述第1保护膜一起进行切割而制成单片的工序的方法。

[0631] 切割可以通过使用本领域中通常使用的切割刀将上述半导体晶片与上述第1保护膜一起进行切割而制成单片来进行。

[0632] 在上述切割工序之前,也可以包括对上述半导体晶片的背面、即与形成有凸块的电路面相反侧的面进行磨削的工序。另外,在上述切割工序之前,优选在上述半导体晶片的背面粘贴切割带等。切割带、切割带的粘贴装置、其它的用于单片化的技术可以应用其本身公知的技术。

[0633] 实施例

[0634] 以下,通过具体的实施例对本发明进一步详细地进行说明,但本发明并不受以下示出的实施例的任何限定。

[0635] 热固性树脂层形成用组合物的制造中使用的成分如下所示。

[0636] • 聚合物成分

[0637] 聚合物成分(A)-1:使丙烯酸丁酯(以下简记为“BA”) (55质量份)、丙烯酸甲酯(以下简记为“MA”) (10质量份)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(以下简记为“GMA”) (20质量份)及丙烯酸2-羟基乙酯(以下简记为“HEA”) (15质量份)共聚而成的丙烯酸类树脂(重均分子量800000、玻璃化转变温度-28℃)。

[0638] • 环氧树脂

[0639] 环氧树脂(B1)-1:液态双酚F型环氧树脂(三菱化学株式会社制“YL983U”)

[0640] 环氧树脂(B1)-2:多官能芳香族型环氧树脂(日本化药株式会社制“EPPN-502H”)

[0641] 环氧树脂(B1)-3:双环戊二烯型环氧树脂(DIC公司制“EPICLON HP-7200”)

[0642] • 热固化剂

[0643] 热固化剂(B2)-1:酚醛清漆型酚醛树脂(昭和电工株式会社制“BRG-556”)

[0644] • 固化促进剂

[0645] 固化促进剂(C)-1:2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑(四国化成工业株式会社制“Curezol 2PHZ-PW”)

[0646] • 填充材料

[0647] 填充材料(D)-1:经环氧基修饰的球状二氧化硅(平均粒径50nm)(Admatechs株式会社制“Adamano YA050C-MKK”)

[0648] [制造例1]

[0649] (粘合性树脂(I-2a)的制造)

[0650] 将丙烯酸2-乙基己酯(以下简记为“2EHA”) (80质量份)、HEA (20质量份)作为共聚物的原料进行聚合反应,由此得到了丙烯酸类聚合物。各成分的配合比如表1所示。

[0651] 向该丙烯酸类聚合物中加入2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(以下简记为“MOI”) (22质量份、相对于HEA约为80摩尔%),在空气气流中于50℃进行48小时加成反应,由此得到了目标的粘合性树脂(I-2a)。各成分的配合比如表1所示。

[0652] [实施例1]

[0653] <第1保护膜形成用片的制造>

[0654] (热固性树脂层形成用组合物的制造)

[0655] 将聚合物成分(A)-1、环氧树脂(B1)-1、环氧树脂(B1)-2、环氧树脂(B1)-3、热固化剂(B2)-1、固化促进剂(C)-1及填充材料(D)-1溶解或分散于甲乙酮,并使得它们相对于溶剂以外的全部成分的总含量的含量比例达到表1所示的值(在表1中记载为“含量比例”),于23℃进行搅拌,由此得到了作为热固性树脂组合物的固体成分浓度为55质量%的热固性树

脂组合物(III-1)。需要说明的是,表1中的含有成分一栏中的“—”的记载是指热固性树脂层形成用组合物不含该成分的意思。

[0656] (第1粘合剂组合物的制造)

[0657] 相对于制造例1得到的粘合性树脂(I-2a)(100质量份)加入作为异氰酸酯类交联剂的三羟甲基丙烷的甲苯二异氰酸酯三聚物加成物(东曹株式会社制“Coronate L”)(0.5质量份),于23℃进行搅拌,由此得到了作为第1粘合剂组合物的固体成分浓度为30质量%的第1粘合剂组合物(I-2)。需要说明的是,该“第1粘合剂组合物的制造”中的配合份数均为固体成分换算值。

[0658] (第1保护膜形成用片的制造)

[0659] 在对聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜的单面通过有机硅处理而进行了剥离处理的剥离膜(琳得科株式会社制“SP-PET381031”、厚度38μm)的上述剥离处理面涂敷上述得到的第1粘合剂组合物,于120℃进行2分钟加热干燥,由此形成了厚度60μm的第1粘合剂层。

[0660] 接着,在该第1粘合剂层的露出面贴合作为第1基材的依次层叠聚烯烃膜(厚度25μm)、粘接剂层(厚度2.5μm)、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度50μm)、粘接剂层(厚度2.5μm)及聚烯烃膜(厚度25μm)而成的厚度105μm的层叠膜,由此得到了第1支撑片。

[0661] 在对聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜的单面通过有机硅处理而进行了剥离处理的剥离膜(琳得科株式会社制“SP-PET381031”、厚度38μm)的上述剥离处理面涂敷上述得到的热固性树脂层形成用组合物,于120℃进行2分钟加热干燥,由此制作了厚度80μm的固化性树脂膜(固化性树脂层)。

[0662] 接着,从上述得到的第1支撑片的第1粘合剂层将剥离膜去除,在该第1粘合剂层的露出面贴合作上述得到的固化性树脂膜的露出面,得到了由第1基材、第1粘合剂层、固化性树脂膜及剥离膜在它们的厚度方向上依次层叠而成的第1保护膜形成用片。

[0663] [实施例2~5、比较例1~3]

[0664] 使固化性树脂层形成用组合物的填充材料(D)-1的含量如表1所示、且使粘接剂层的厚度及固化性树脂层的厚度如表2所示那样进行了制备,除此以外,与实施例1同样地制造第1保护膜形成用片,并对固化性树脂层及第1保护膜进行了评价。

[0665] 其结果如表2所示。

[0666] <固化性树脂层的评价>

[0667] (润湿扩展性的测定)

[0668] 使用上述得到的热固性树脂层形成用组合物来制造固化性树脂层,将所制造的固化性树脂层裁切成直径1.5mm的圆形,作为样品。将上述样品层压在玻璃片上,用玻璃片和5mm见方的玻璃芯片夹持上述样品,用焊头在温度70℃下加热5秒钟,同时施加载荷400gf的负载,将初始值(直径1.5mm的圆形)设为100%,计算出此时扩展的比例。

[0669] 其结果如表2所示。

[0670] <第1保护膜的评价>

[0671] (第1保护膜的间隙抑制效果的确认)

[0672] (1)准备了下面的凸块芯片。

[0673] 芯片厚度…250μm

[0674] 芯片尺寸…6.0mm×6.0mm

- [0675] 凸块高度…200 $\mu\text{m}$
- [0676] 凸块间距…400 $\mu\text{m}$
- [0677] 电极…焊料凸块SAC305
- [0678] (2) 将该凸块芯片载置于层压装置 (RAD-3510F/12 (琳得科株式会社制)), 将上述得到的第1保护膜形成用片的剥离膜剥离, 将能量线固化性树脂层一侧以下述条件层压于凸块芯片上。
- [0679] 台温度…70 $^{\circ}\text{C}$
- [0680] 台高度…-250 $\mu\text{m}$
- [0681] 辊温度…常温
- [0682] 辊压力…0.5MPa
- [0683] 辊速度…2mm/秒
- [0684] (3) 层压后, 将凸块芯片去除, 凸块芯片恢复至常温后 (约5分钟左右后)、通过RAD-2010m/12在照度230mW/cm<sup>2</sup>、380mJ/cm<sup>2</sup>条件下照射了UV。
- [0685] (4) 凸块芯片恢复至常温后, 将第1支撑片从凸块芯片剥离。
- [0686] (5) 按照使粘贴有第1保护膜的面朝上的方式将被第1保护膜保护的凸块芯片设置于SEM测定试样用样品台。
- [0687] (6) 通过SEM (VE-9700; Keyence公司制) 从相对于第1保护膜的垂直方向对粘贴有第1保护膜的凸块芯片进行了观察, 其结果如表2所示。
- [0688] 未确认到间隙…○
- [0689] 虽未确认到大的间隙, 但可确认到空隙…△
- [0690] 确认到大的间隙…×
- [0691] (凸块顶部的露出特性的确认)
- [0692] 与上述同样地制作被第1保护膜保护的凸块芯片, 与上述同样地利用SEM (VE-9700; Keyence公司制) 对凸块顶部进行了观察, 其结果如表2所示。
- [0693] 可以确认凸块的露出部…○
- [0694] 在凸块上可确认到透过凸块的表面形状看到的薄的残渣…△
- [0695] 在凸块上确认到厚的残渣…×
- [0696] <第1粘合剂层的评价>
- [0697] (剪切弹性模量的测定)
- [0698] 对于第1粘合剂层, 使用动态粘弹性测定装置 (ARES; TA Instruments公司制) 在频率1Hz下测定了剪切弹性模量, 其结果如表2所示。

[0699]

[表1]

热固性树脂层形成用组合物的含有成分 (含量的比例(质量份))		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
		(A) - 1	100	100	100	100	100	100	100
聚合物成分		135	135	135	135	135	135	135	135
环氧树脂	(B1) - 1	90	90	90	90	90	90	90	90
	(B1) - 2	150	150	150	150	150	150	150	150
	(B1) - 3	180	180	180	180	180	180	180	180
热固化剂	(B2) - 1	1	1	1	1	1	1	1	1
固化促进剂	(C) - 1	160	160	160	160	540	160	160	160
填充剂	(D) - 1								-

[0700]

[表2]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
粘合剂层的厚度(μm)	60	60	60	90	60	60	150	60
固化性树脂层的厚度(μm)	80	60	100	40	80	40	40	80
凸块的高度(μm)	200	200	200	200	200	200	200	200
固化性树脂层的厚度与上述粘合剂层的厚度之和相对于凸块的高度的比率(%)	70	60	80	65	70	50	95	70
粘合剂层的剪切弹性模量(Pa)	$3.0 \times 10^6$							
固化性树脂层的润湿扩展性(%)	160	160	160	160	120	160	160	190
保护膜中的间隙	△	○	○	○	○	×	○	×
凸块顶部的露出特性	○	○	○	○	△	○	×	○

[0701] 基于上述结果,对实施例1~4和比较例1进行比较可知,虽然固化性树脂层的润湿扩展性、第1粘合剂层的剪切弹性模量相同,但固化性树脂层的厚度与上述第1粘合剂层的

厚度之和相对于凸块的高度的比率不同。固化性树脂层的厚度与上述第1粘合剂层的厚度之和相对于凸块的高度的比率为50%的比较例1在第1保护膜中产生了间隙,由此可以理解,固化性树脂层的厚度与上述第1粘合剂层的厚度之和相对于凸块的高度的比率与第1保护膜中的间隙产生的抑制性相关。

[0702] 对实施例1~4和比较例2进行比较可知,固化性树脂层的润湿扩展性、第1粘合剂层的剪切弹性模量相同,固化性树脂层的厚度与实施例4相同,但第1粘合剂层的厚度不同。第1粘合剂层的厚度为150 $\mu\text{m}$ (第1粘合剂层的厚度相对于凸块的高度的比率为75%)的比较例2的凸块顶部的露出特性差,由此可以理解,第1粘合剂层的厚度与凸块顶部的露出特性相关。

[0703] 对实施例1、实施例5和比较例3进行比较可知,仅固化性树脂层的润湿扩展性不同。第1保护膜中的间隙产生的抑制性和凸块顶部的露出特性根据固化性树脂层的润湿扩展性的值而不同,由此可以理解,固化性树脂层的润湿扩展性与第1保护膜中的间隙产生的抑制性及凸块顶部的露出特性相关。可知如果固化性树脂层的润湿扩展性变小(即,固化性树脂层变硬),则第1保护膜中的间隙产生的抑制性得到改善,存在未必对凸块顶部的露出特性有利地发挥作用的倾向。另一方面,可知如比较例3那样固化性树脂层的润湿扩展性增大时,有时会对第1保护膜中的间隙产生的抑制性带来不良影响。

[0704] 工业实用性

[0705] 本发明能够应用于在倒装芯片安装方法中使用的在连接焊盘部具有凸块的半导体芯片等的制造。

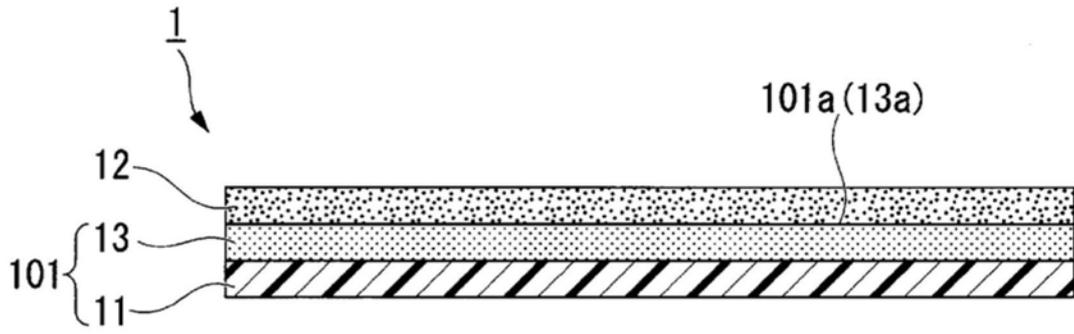


图1

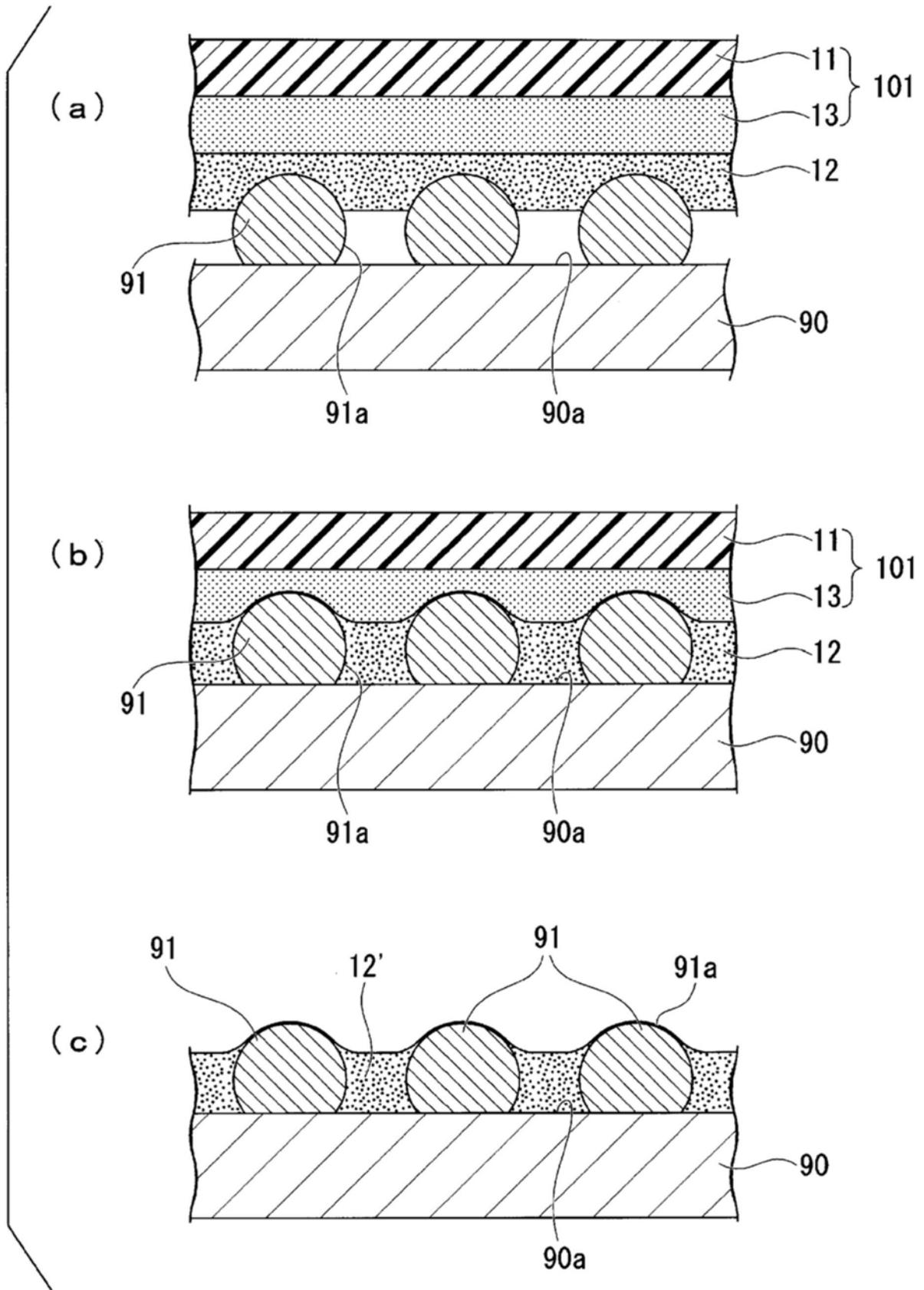


图2

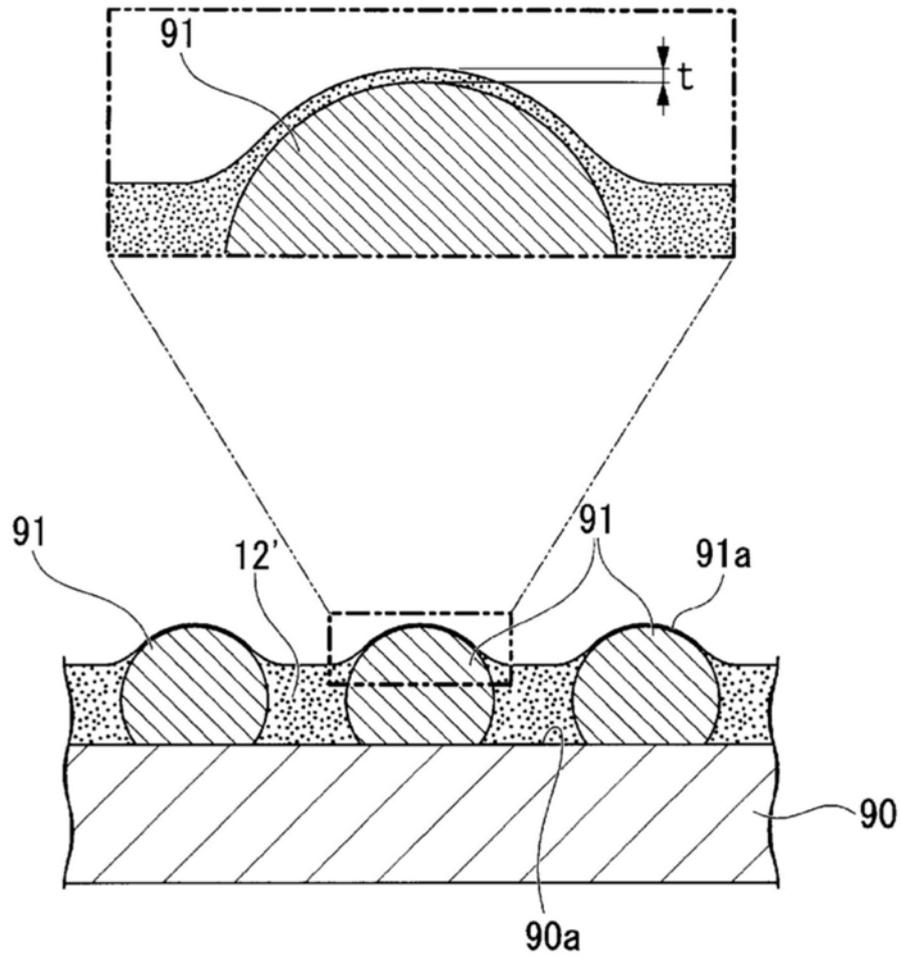


图3

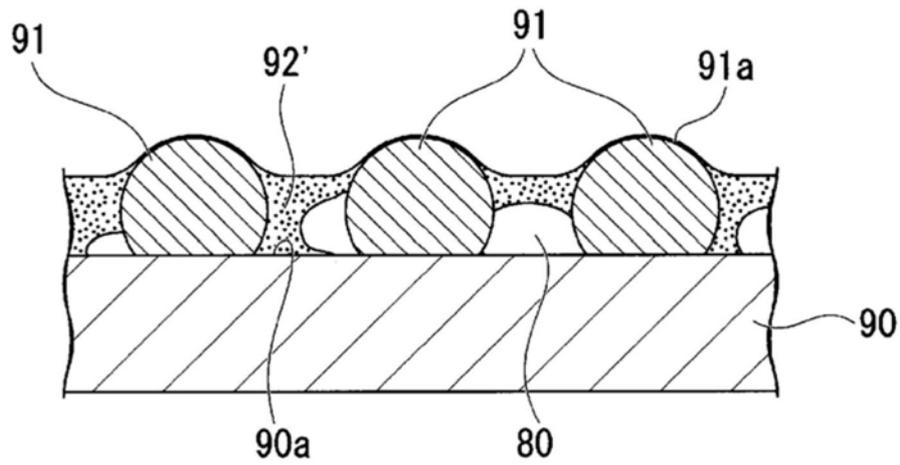


图4