

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6225389号  
(P6225389)

(45) 発行日 平成29年11月8日(2017.11.8)

(24) 登録日 平成29年10月20日(2017.10.20)

(51) Int.Cl.	F I	
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02	B
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	M
H01L 21/304 (2006.01)	H01L 21/304	622J
H01L 21/56 (2006.01)	H01L 21/56	R
請求項の数 9 (全 57 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-531638 (P2017-531638)  
 (86) (22) 出願日 平成28年11月2日(2016.11.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/082529  
 (87) 国際公開番号 W02017/078047  
 (87) 国際公開日 平成29年5月11日(2017.5.11)  
 審査請求日 平成29年6月12日(2017.6.12)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-217114 (P2015-217114)  
 (32) 優先日 平成27年11月4日(2015.11.4)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000102980  
 リンテック株式会社  
 東京都板橋区本町23番23号  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100108578  
 弁理士 高橋 詔男  
 (74) 代理人 100126882  
 弁理士 五十嵐 光永  
 (72) 発明者 山岸 正憲  
 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内  
 (72) 発明者 佐藤 明德  
 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第1保護膜形成用シート、第1保護膜形成方法及び半導体チップの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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、硬化性樹脂層が積層されてなる第1保護膜形成用シートであって、

前記硬化性樹脂層は、半導体ウエハの bumps を有する表面に貼付し、硬化させることによって、前記表面に第1保護膜を形成するための層であり、

前記硬化性樹脂層の厚さと前記第1粘着剤層の厚さとの和が110 μm以上であり、かつ、

前記硬化性樹脂層の厚さが20 μm ~ 100 μmであることを特徴とする第1保護膜形成用シート。

【請求項2】

前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性が、温度70 °C、荷重400 gf及び保持時間5秒間において、110% ~ 300%である請求項1に記載の第1保護膜形成用シート。

【請求項3】

前記第1粘着剤層のせん断弾性率が $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ である請求項1又は2に記載の第1保護膜形成用シート。

【請求項4】

回路面に bumps が形成された半導体ウエハの回路面及び bumps を保護する第1保護膜の形成方法であって、前記方法は、半導体ウエハの bumps を有する表面に、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、硬化性樹脂層が積層されてなる第1保護

膜形成用シートの硬化性樹脂層を貼付する工程、

前記硬化性樹脂層を加熱する工程、

前記半導体ウエハの回路面及びバンプをラミネートする工程、

前記硬化性樹脂層を硬化させて前記第1保護膜を形成する工程、及び

前記第1基材及び第1粘着剤層を剥離する工程、を含み、

前記硬化性樹脂層の厚さと前記第1粘着剤層の厚さとの和が、前記バンプの高さに対して、55%以上であり、かつ、前記硬化性樹脂層の厚さが、前記バンプの高さに対して、10%~50%であることを特徴とする前記第1保護膜の形成方法。

【請求項5】

前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性が、温度70℃、荷重400gf及び保持時間5秒間において、110%~300%である請求項4に記載の第1保護膜の形成方法。

10

【請求項6】

前記第1粘着剤層のせん断弾性率が $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ である請求項4又は5に記載の第1保護膜の形成方法。

【請求項7】

半導体チップの製造方法であって、前記方法は、回路面にバンプが形成された半導体ウエハのバンプを有する表面に、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、硬化性樹脂層が積層されてなる第1保護膜形成用シートの硬化性樹脂層を貼付する工程、

前記硬化性樹脂層を加熱する工程、

20

前記半導体ウエハの回路面及びバンプをラミネートする工程、

前記硬化性樹脂層を硬化させて、前記回路面及びバンプを保護する第1保護膜を形成する工程、

前記第1基材及び第1粘着剤層を剥離する工程、及び

前記半導体ウエハを前記第1保護膜とともにダイシングして個片化する工程、を含み、前記硬化性樹脂層の厚さと前記第1粘着剤層の厚さとの和が、前記バンプの高さに対して、55%以上であり、かつ、前記硬化性樹脂層の厚さが、前記バンプの高さに対して、10%~50%であることを特徴とする前記半導体チップの製造方法。

【請求項8】

前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性が、温度70℃、荷重400gf及び保持時間5秒間において、110%~300%である請求項7に記載の半導体チップの製造方法。

30

【請求項9】

前記第1粘着剤層のせん断弾性率が $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ である請求項7又は8に記載の半導体チップの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第1保護膜形成用シート、第1保護膜形成方法及び半導体チップの製造方法に関する。

本願は、2015年11月4日に、日本に出願された特願2015-217114号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

40

【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上の相対応する端子部に対面、接触させ、溶融/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

50

エ八の、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、半導体ウエハのバンプ形成面を保護する目的で、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。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フィルム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。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【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】

【0005】

しかしながら、従来の硬化性樹脂フィルムを備えた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、バンプ頂部の露出不良が多く観察される場合がある。また、回路面又はバンプ周辺への硬化性樹脂の充填不良により、保護膜中に隙間（ギャップともいう）が生じる場合がある。保護膜中にギャップが存在すると、それだけでバンプ形成面と保護膜との密着性が低下したり、保護膜の回路面及びバンプに対する保護能が低下してしまうなど、前記保護膜による回路面又はバンプ、特にバンプ基部の保護が十分に行えない場合がある。また、保護膜中にギャップが存在すると、はんだリフロー等によってこの保護膜が加熱されたときに、ギャップが膨張して、バンプ形成面と保護膜との密着性が低下したり、ギャップが急激に膨張した場合には、保護膜が破裂して、保護膜と半導体チップとが分離してしまったり、回路面やバンプ等をはじめとして半導体チップが破損してしまったりする。そして、特許文献1で開示されている保護膜は、ギャップの生成が抑制可能であるか定かではない。

20

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みて為されたものであり、半導体ウエハのバンプ頂部の露出特性及び第1保護膜中のギャップの抑制性に優れた、第1保護膜形成用シートを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の側面を有する。

(1) 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、硬化性樹脂層が積層されてなる第1保護膜形成用シートであって、前記硬化性樹脂層は、半導体ウエハのバンプを有する表面に貼付し、硬化させることによって、前記表面に第1保護膜を形成するための層であり、

40

前記硬化性樹脂層の厚さと前記第1粘着剤層の厚さとの和が110 $\mu$ m以上であり、かつ、

前記硬化性樹脂層の厚さが20 $\mu$ m～100 $\mu$ mであることを特徴とする第1保護膜形成用シート；

(2) 前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性が、温度70 $^{\circ}$ C、荷重400gf及び保持時間5秒間において、110%～300%である(1)に記載の第1保護膜形成用シート；

(3) 前記第1粘着剤層のせん断弾性率が1.0 $\times$ 10<sup>3</sup>Pa～1.0 $\times$ 10<sup>8</sup>Paである(1)又は(2)に記載の第1保護膜形成用シート；

(4) 回路面にバンプが形成された半導体ウエハの回路面及びバンプを保護する第1保護膜の形成方法であって、前記方法は、半導体ウエハのバンプを有する表面に、第1基材上

50

に第1粘着剤層が積層され、前記第1粘着剤層上に、硬化性樹脂層が積層されてなる第1保護膜形成用シートの硬化性樹脂層を貼付する工程、前記硬化性樹脂層を加熱する工程、前記半導体ウエハの回路面及びバンプをラミネートする工程、前記硬化性樹脂層を硬化させて前記第1保護膜を形成する工程、及び前記第1基材及び第1粘着剤層を剥離する工程、を含み、前記硬化性樹脂層の厚さと前記第1粘着剤層の厚さとの和が、前記バンプの高さに対して、55%以上であり、かつ、前記硬化性樹脂層の厚さが、前記バンプの高さに対して、10%~50%であることを特徴とする前記第1保護膜の形成方法；

(5) 前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性が、温度70℃、荷重400gf及び保持時間5秒間において、110%~300%である(4)に記載の第1保護膜の形成方法；

(6) 前記第1粘着剤層のせん断弾性率が $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ である(4)又は(5)に記載の第1保護膜の形成方法；

(7) 半導体チップの製造方法であって、前記方法は、回路面にバンプが形成された半導体ウエハのバンプを有する表面に、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、硬化性樹脂層が積層されてなる第1保護膜形成用シートの硬化性樹脂層を貼付する工程、前記硬化性樹脂層を加熱する工程、前記半導体ウエハの回路面及びバンプをラミネートする工程、

前記硬化性樹脂層を硬化させて、前記回路面及びバンプを保護する第1保護膜を形成する工程、前記第1基材及び第1粘着剤層を剥離する工程、及び前記半導体ウエハを前記第1保護膜とともにダイシングして個片化する工程、を含み、前記硬化性樹脂層の厚さと前記第1粘着剤層の厚さとの和が、前記バンプの高さに対して、55%以上であり、かつ、前記硬化性樹脂層の厚さが、前記バンプの高さに対して、10%~50%であることを特徴とする前記半導体チップの製造方法；

(8) 前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性が、温度70℃、荷重400gf及び保持時間5秒間において、110%~300%である(7)に記載の半導体チップの製造方法；又は(9)前記第1粘着剤層のせん断弾性率が $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ である(7)又は(8)に記載の半導体チップの製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明の第1保護膜形成用シートは、バンプ頂部の露出特性及び第1保護膜中のギャップの抑制性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の第1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】本発明の第1保護膜形成用シートを用いて、回路面にバンプが形成された半導体ウエハの回路面及びバンプを保護する第1保護膜を形成する方法の工程図である。

【図3】本発明の第1保護膜形成用シートを用いて形成した第1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。

【図4】従来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】

【0010】

本発明の保護膜形成用シート(第1保護膜形成用シートともいう)は、その硬化性樹脂層(硬化性樹脂フィルムともいう)を介して、半導体ウエハのバンプを有する表面に貼付して使用される。

そして、貼付後の硬化性樹脂層は、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。この状態の前記硬化性樹脂層は、硬化性樹脂層が熱硬化性樹脂層の場合、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バンプをその表面に密着した状態で保護する。第1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

10

20

30

40

50

後、第1支持シートが取り除かれ、熱硬化性樹脂層の加熱によって、回路面及びバンプをラミネートし、バンプの埋め込み及び第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チップに組み込まれる。前記硬化性樹脂層がエネルギー線硬化性である場合、加熱による熱硬化に代えて、エネルギー線照射によって硬化性樹脂層の硬化を行うことができる。

#### 【0011】

本発明の第1保護膜形成用シートを用いた場合、最終的に第1保護膜もほぼ又は全くギャップを含有しないため、それだけでもバンプ形成面と第1保護膜との密着性が高く、第1保護膜の回路面及びバンプに対する保護能が高いなど、第1保護膜は十分にその機能を発揮できる。また、はんだリフロー等によってこの第1保護膜が加熱されても、ギャップの膨張が全く発生しないか又は抑制されるため、バンプ形成面と第1保護膜との密着性の低下や、第1保護膜の破裂が抑制され、第1保護膜の保護能が維持され、半導体チップの破損が抑制される。このように、本発明の第1保護膜形成用シートを用いることで、回路面と、バンプの回路面近傍の部位、すなわち基部とが、第1保護膜で十分に保護される。

以下、本発明に係る第1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、便宜上実際の第1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、本発明はそれら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。

#### 【0012】

図1は、本発明の第1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。

本発明の第1保護膜形成用シート1は、図1に示されるように、第1基材11上に第1粘着剤層13が積層され、第1粘着剤層13上に、硬化性樹脂層12が積層されてなる第1保護膜形成用シートであって、硬化性樹脂層12は、半導体ウエハのバンプを有する表面に貼付し、硬化させることによって、前記表面に第1保護膜を形成するための層である。半導体ウエハのうちバンプを有する側の表面を保護する目的であることを指して、以下、第1保護膜、第1保護膜形成用シート、第1基材、第1粘着剤層等という。また、第1基材11上に第1粘着剤層13が積層されているところまでのシートを、第1支持シート101などと称する。

#### 【0013】

##### 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いてもよく、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いてもよい」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いてもよく、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。

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が、本発明においては、第1基材上に第1粘着剤層が積層されてなるものが特に好ましい。

本発明の第1保護膜形成用シートが適用される、回路面にバンプが形成された半導体ウエハのバンプの高さは、通常、180 $\mu\text{m}$ ~220 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは190 $\mu\text{m}$ ~210 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは200 $\mu\text{m}$ であり、複数のバンプにおいて、隣接するバンプの中央のピッチは、380 $\mu\text{m}$ ~420 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは400 $\mu\text{m}$ であり、回路面の法線方向から見たバンプの直径は、225 $\mu\text{m}$ ~275 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは250 $\mu\text{m}$

である。前記バンプの高さに対して、硬化性樹脂層 12 の厚さと第 1 粘着剤層 13 との和（硬化性樹脂層 12 と第 1 粘着剤層との総厚という場合もある）が、55%以上が好ましく、55%~100%がより好ましく、55%~85%が更に好ましく、55%~70%が特に好ましい。すなわち、硬化性樹脂層 12 の厚さと第 1 粘着剤層 13 との和が、110  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、110  $\mu\text{m}$ ~200  $\mu\text{m}$ がより好ましく、110  $\mu\text{m}$ ~170  $\mu\text{m}$ が更に好ましく、110  $\mu\text{m}$ ~140  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

硬化性樹脂層 12 の厚さと第 1 粘着剤層 13 との和がこの範囲であれば、半導体ウエハのバンプを有する表面に、第 1 保護膜形成用シート 1 の硬化性樹脂層 12 を貼付し、加熱して、前記半導体ウエハの回路面及びバンプをラミネートする際に、硬化性樹脂層 12 が、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ので、第 1 保護膜中のギャップの生成を抑制できる。

10

一方、硬化性樹脂層 12 の厚さが厚すぎると前記バンプが硬化性樹脂層 12 に埋もれてしまい、前記バンプのバンプ頂部の露出特性が悪くなる。したがって、硬化性樹脂層 12 の厚さが、20  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ が好ましく、40  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ がより好ましく、60  $\mu\text{m}$ ~100  $\mu\text{m}$ が更に好ましい。硬化性樹脂層 12 の厚さがこの範囲であれば、バンプ頂部の露出特性がよい。

すなわち、本発明においては、前記硬化性樹脂層 12 の厚さと第 1 粘着剤層 13 との和が上記の範囲であり、かつ、硬化性樹脂層 12 の厚さが上記の範囲であることが好ましい。

本明細書において、「バンプの高さ」とは、半導体ウエハの回路面からバンプの最高部までの高さを意味し、複数のバンプを有する場合には、任意の 5 つのバンプの高さの平均値で表される。バンプの高さは、回路面に垂直な平面で半導体ウエハを切断した断面を顕微鏡で観察することで測定することができる。「硬化性樹脂層 12 の厚さ」、「第 1 粘着剤層 13 の厚さ」、「バンプの中央のピッチ」及び「バンプの直径」は、それぞれ任意の 5 箇所値の平均値で表される。「硬化性樹脂層 12 の厚さ」及び「第 1 粘着剤層 13 の厚さ」については、任意の平面に第 1 保護膜形成用シートを載置し、前記平面に垂直な平面で前記第 1 保護膜形成用シートを切断した断面を顕微鏡で観察することで測定することができる。「バンプの中央のピッチ」及び「バンプの直径」については、回路面の法線方向からバンプを有する半導体ウエハを顕微鏡で観察することで測定することができる。前記顕微鏡としては、前記顕微鏡としては、例えばVHX-5000（キーエンス社製）を使用することができる。

20

30

本発明において、前記硬化性樹脂層 12 は、温度 70℃、荷重 400 gf 及び保持時間 5 秒間における濡れ広がり性が 110%~300%、より好ましくは 120%~250%、更に好ましくは 150%~200%、特に好ましくは 150%~180%である特性を有することが好ましい。ここで、「濡れ広がり性」とは、所定の条件における前記硬化性樹脂層 12 の硬さを表す指標であり、前記範囲であれば、半導体ウエハのバンプを有する表面に、第 1 保護膜形成用シート 1 の硬化性樹脂層 12 を貼付し、加熱して、前記半導体ウエハの回路面及びバンプをラミネートする際に、硬化性樹脂層 12 が、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ので、第 1 保護膜中のギャップの生成を抑制でき、かつ前記バンプのバンプ頂部の露出特性がよい。本明細書における「濡れ広がり性」は、後述の方法によって測定することができる。

40

また、本発明において、前記硬化性樹脂層 12 は、後述の充填材を含むことが好ましい。

更に、本発明において、前記第 1 粘着剤層 13 は、せん断弾性率が  $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  ~  $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、より好ましくは  $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  ~  $1.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、更に好ましくは  $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  ~  $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、特に好ましくは  $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  ~  $5.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ である特性を有することが好ましい。ここで、「せん断弾性率」とは、前記第 1 粘着剤層 13 のひずみに対する応力の大きさを表す指標であり、前記第 1 粘着剤層 13 のせん断弾性率が小さすぎても、又は大きすぎても前記硬化性樹脂層 12 のギャップの抑制性及び前記バンプ頂部の露出特性、特に前記バンプ頂部の露出特性に悪影

50

響を与える。すなわち、前記第1粘着剤層13のせん断弾性率が上記範囲内であれば、半導体ウエハの bumps を有する表面に、第1保護膜形成用シート1の硬化性樹脂層12を貼付し、加熱して、前記半導体ウエハの回路面及び bumps をラミネートする際に、硬化性樹脂層12が、 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ので、保護膜中のギャップの生成を抑制でき、かつ前記 bumps の bumps 頂部の露出特性がよい。本明細書における「せん断弾性率」は、後述の方法によって測定することができる。

【0014】

図2は、本発明の第1保護膜形成用シートを用いて、回路面に bumps が形成された半導体ウエハの回路面及び bumps を保護する第1保護膜を形成する方法の工程図である。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。

10

【0015】

図2(a)に示すように、本発明の第1保護膜形成用シートは、その硬化性樹脂層(硬化性樹脂フィルム)を介して、半導体ウエハの bumps を有する表面(bumps 形成面)に貼付して使用される。そして、図2(b)に示すように、貼付後の硬化性樹脂層は、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、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。この状態の硬化性樹脂層は、さらに加熱又はエネルギー線の照射によって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。

【0016】

20

第1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、図2(c)に示すように、第1支持シートが取り除かれ、硬化性樹脂層の硬化によって、 bumps の埋め込み及び第1保護膜の形成が行われる。そして、最終的には、この第1保護膜を備えた状態で半導体チップに組み込まれる。

【0017】

本発明の硬化性樹脂フィルムを用いることで、回路面と、 bumps の回路面近傍の部位、すなわち bumps の基部とが、第1保護膜で十分に保護される。

【0018】

図3は、本発明の第1保護膜形成用シートを用いて形成した第1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。

30

ここに示す半導体ウエハ90の回路面90aには、複数個の bumps 91が設けられている。 bumps 91は、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。

第1保護膜12'は、本発明の第1保護膜形成用シート1の硬化性樹脂層から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 bumps 91のうち、頂上とその近傍以外の表面91aを被覆している。このように、第1保護膜12'は、 bumps 91の表面91aのうち、 bumps 91の頂上とその近傍以外の領域に密着するとともに、半導体ウエハ90の回路面90aにも密着して、 bumps 91を埋め込んでいる。

本発明においては、頂上とその近傍が第1保護膜12'によって、 bumps の頂上部の第1保護膜の厚さtで被覆されていても、はんだリフロー等によってこの第1保護膜が加熱され、かかる半導体チップと被着体(不図示)がボンディングされたときに、前記頂上部の被覆が破壊されて、導通を有するようになれば、かかる第1保護膜形成用シートは本発明の範囲内である。ここで、前記頂上部の第1保護膜の厚さtは、5 $\mu$ m以下であればよく、より好ましくは0 $\mu$ m、すなわち、 bumps の頂上部が前記第1保護膜12'を貫通して、露出していることが好ましい。

40

bumps 91の前記表面91aと半導体ウエハ90の回路面90a、すなわち bumps 形成面と、第1保護膜12'と、の間には、ギャップが存在せず、第1保護膜12'の内部にもギャップが存在しないことが好ましい。 bumps 91の、このようなほぼ球状という形状は、ギャップの生成が抑制された第1保護膜の形成に、特に有利である。

50

## 【0019】

また、バンプ91の、前記回路90aに対して平行な方向における径は、バンプ91の最下部（換言すると、前記回路90aとの接触部）からの高さが高くなるに従って増大し、最大となった後、減少に転じる。すなわち、バンプ91の基部（前記回路90aの近傍の部位）における表面91aと、前記回路90aと、で挟まれる空間は、バンプ形成面上の空間の中でもとりわけ狭くなっており、バンプ91の最下部に近づくに従って狭くなる。このような空間においては、第1保護膜を充填し難かったり、第1保護膜中の気泡が抜け難いことで、特に気泡やギャップが残存し易い。

しかし、本発明の熱硬化性樹脂フィルムを用いることで、このような狭い空間でも、十分にギャップの生成が抑制された第1保護膜12'を形成できる。したがって、バンプ91の上記のようなほぼ球状という形状は、バンプ91の基部において第1保護膜12'の保護作用が十分に得られるという点で、特に有利である。

10

## 【0020】

なお、本発明の第1保護膜形成用シート1の適用対象である半導体ウエハは、図3に示すものに限定されず、本発明の効果を損なわない範囲内において、一部の構成が変更、削除又は追加されたものであってもよい。例えば、図3では、バンプとして上記のようなほぼ球状の形状（球の一部が平面によって切り取られた形状）のものを示しているが、このようなほぼ球状の形状を、高さ方向（図3においては、半導体ウエハ90の回路90aに対して直交する方向）に引き伸ばしてなる形状、すなわち、ほぼ長球である回転楕円体の形状（長球である回転楕円体の長軸方向の一端を含む部位が平面によって切り取られた形状）のバンプや、上記のようなほぼ球状の形状を、高さ方向に押し潰してなる形状、すなわち、ほぼ扁球である回転楕円体の形状（扁球である回転楕円体の短軸方向の一端を含む部位が平面によって切り取られた形状）のバンプも、好ましい形状のバンプとして挙げられる。このような、ほぼ回転楕円体の形状のバンプも、上記のほぼ球状のバンプと同様に、ギャップの生成が抑制された第1保護膜の形成に、特に有利である。

20

## 【0021】

一方、図4は、従来の保護膜形成用シートを用いて、バンプ形成面に第1保護膜を形成した状態の一例を模式的に示す断面図である。なお、図4において、図3に示すものと同じ構成要素には、図3の場合と同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。

ここに示す保護膜92'は、従来の保護膜形成用シートの硬化性樹脂フィルムを用いて形成されたものである。保護膜92'の内部にはギャップ80が存在し、さらに、バンプ91の前記表面91a又は半導体ウエハ90の回路90a、すなわちバンプ形成面と、第1保護膜12'と、の間にもギャップ80が存在する。特に、バンプ91の基部における表面91aと、第1保護膜12'と、の間に、気泡8が残存し易い。また、バンプ91の基部における表面91aと、前記回路90aと、で挟まれた部位の保護膜92'には、ギャップ80が生成し易い。

30

## 【0022】

前記硬化性樹脂層が熱硬化性である場合、硬化前の熱硬化性樹脂フィルムは、半導体ウエハのバンプ形成面に貼付した後、加圧しながら熱硬化させることが好ましく、加熱によって流動性を増大（すなわち、軟化）させてバンプを埋め込み、さらに加熱によって熱硬化させて第1保護膜を形成するときに、ともに加圧することがより好ましい。このように、加熱による硬化時に加圧することで、第1保護膜のギャップの生成を抑制する効果がより高くなる。

40

## 【0023】

前記熱硬化性樹脂フィルムの加熱による軟化及び硬化時に加える圧力は、適宜調節すればよいが、0.1MPa以上であることが好ましく、0.1~1MPaであることがより好ましく、0.2~0.8MPaであることがさらに好ましく、0.4~0.6MPaであることが特に好ましい。前記圧力が前記下限値以上であることで、第1保護膜のギャップの生成を抑制する効果がより高くなり、前記圧力が前記上限値以下であることで、半導体ウエハの前記回路面の破損を抑制する効果が高くなる。

50



## 【 0 0 2 4 】

前記熱硬化性樹脂フィルムは、加熱による軟化及び硬化時に、加圧雰囲気下に置くことで、加圧することが好ましい。このようにすることで、熱硬化性樹脂フィルムを容易に加圧できる。

## 【 0 0 2 5 】

前記熱硬化性樹脂フィルムを加熱により軟化及び硬化させるときの加熱温度は、熱硬化性樹脂フィルムの種類等に応じて適宜調節すればよいが、60～200 であることが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

前記硬化性樹脂層がエネルギー線硬化性である場合、例えば、 $230\text{ mW/cm}^2$ 、 $380\text{ mJ/cm}^2$  にてUV照射して硬化させて、第1保護膜を形成することができる。

10

## 【 0 0 2 7 】

従来の熱硬化性樹脂フィルムを備えた保護膜形成用シートの加熱硬化には、通常長時間を要するため（例えば、160、1h～130、2h）、硬化時間の短縮が望まれている。従来の熱硬化性樹脂フィルムを備えた保護膜形成用シートを、UV硬化性の樹脂フィルムを備えた保護膜形成用シートに代えて利用できれば、加熱時間の短縮を図ることができる。

## 【 0 0 2 8 】

## 第1基材

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。

20

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。

30

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。

40

## 【 0 0 2 9 】

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。

## 【 0 0 3 0 】

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

50

場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

【0031】

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。

【0032】

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。

10

【0033】

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。

【0034】

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。

20

【0035】

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。

【0036】

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。

【0037】

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。

30

【0038】

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。

40

【0039】

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。

【0040】

第1粘着剤層の厚さは10～180 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、60～150 $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、60～90 $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。ただし、前記硬化性

50

樹脂層の厚さと第1粘着剤層の厚さとの和が、110 $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは110～200 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは110～170 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは110～140 $\mu\text{m}$ となることが好ましい。

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。

#### 【0041】

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又はキセノンランプ等を用いることで照射できる。電子線は、電子線加速器等によって発生させたものを照射できる。

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。

#### 【0042】

<<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。

#### 【0043】

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、エアナイフコーター、ブレードコーター、パーコーター、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、マイヤーパーコーター、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。

#### 【0044】

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。

#### 【0045】

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。

#### 【0046】

<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。

## 【 0 0 4 7 】

## [ 粘着性樹脂 ( I - 1 a ) ]

前記粘着性樹脂 ( I - 1 a ) 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。

## 【 0 0 4 8 】

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 s e c - ブチル、(メタ) アクリル酸 t e r t - 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。

## 【 0 0 4 9 】

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。

## 【 0 0 5 0 】

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。

## 【 0 0 5 1 】

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。

## 【 0 0 5 2 】

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

10

20

30

40

50

ルコール)等が挙げられる。

【0053】

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。

【0054】

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。

10

【0055】

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。

【0056】

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、構成単位の全質量に対して、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。

【0057】

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。

20

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。

【0058】

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。

【0059】

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(I-1a)として使用できる。

30

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(I-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。

【0060】

第1粘着剤組成物(I-1)が含有する粘着性樹脂(I-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。

40

【0061】

第1粘着剤組成物(I-1)において、粘着性樹脂(I-1a)の含有量は、第1粘着剤組成物(I-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。

【0062】

[エネルギー線硬化性化合物]

第1粘着剤組成物(I-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。

50

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。

10

#### 【0063】

第1粘着剤組成物(I-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。

#### 【0064】

前記第1粘着剤組成物(I-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(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。

20

#### 【0065】

##### [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。

#### 【0066】

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。

30

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。

#### 【0067】

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。

40

#### 【0068】

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。

#### 【0069】

##### [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

50

ギー線を照射しても、十分に硬化反応が進行する。

【0070】

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。

10

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。

【0071】

20

第1粘着剤組成物(I-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。

【0072】

第1粘着剤組成物(I-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。

【0073】

[その他の添加剤]

第1粘着剤組成物(I-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。

30

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(I-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(I-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。

【0074】

40

第1粘着剤組成物(I-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。

【0075】

第1粘着剤組成物(I-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。

【0076】

[溶媒]

第1粘着剤組成物(I-1)は、溶媒を含有していてもよい。第1粘着剤組成物(I-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。

【0077】

50

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。

【0078】

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ー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。

10

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

<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。

20

【0082】

[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。

【0083】

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-プロベニル基）等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

30

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。

【0084】

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。

【0085】

第1粘着剤組成物（I-2）が含有する粘着性樹脂（I-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。

40

【0086】

第1粘着剤組成物（I-2）において、粘着性樹脂（I-2a）の含有量は、第1粘着剤組成物（I-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。

【0087】

[架橋剤]

粘着性樹脂（I-2a）として、例えば、粘着性樹脂（I-1a）におけるものと同様

50



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(I-2)は、さらに架橋剤を含有していてもよい。

【0088】

第1粘着剤組成物(I-2)における前記架橋剤としては、第1粘着剤組成物(I-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(I-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。

【0089】

前記第1粘着剤組成物(I-2)において、架橋剤の含有量は、粘着性樹脂(I-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。

10

【0090】

[光重合開始剤]

第1粘着剤組成物(I-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(I-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。

【0091】

第1粘着剤組成物(I-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(I-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(I-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。

20

【0092】

第1粘着剤組成物(I-2)において、光重合開始剤の含有量は、粘着性樹脂(I-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。

【0093】

[その他の添加剤]

第1粘着剤組成物(I-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。

30

第1粘着剤組成物(I-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(I-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(I-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。

【0094】

第1粘着剤組成物(I-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。

【0095】

[溶媒]

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

40

第1粘着剤組成物(I-2)における前記溶媒としては、第1粘着剤組成物(I-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(I-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(I-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。

【0096】

<第1粘着剤組成物(I-3)>

前記第1粘着剤組成物(I-3)は、上述の様に、前記粘着性樹脂(I-2a)と、工

50

エネルギー線硬化性低分子化合物と、を含有する。

【0097】

第1粘着剤組成物(I-3)において、粘着性樹脂(I-2a)の含有量は、第1粘着剤組成物(I-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。

【0098】

[エネルギー線硬化性低分子化合物]

第1粘着剤組成物(I-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(I-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。

10

第1粘着剤組成物(I-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。

【0099】

前記第1粘着剤組成物(I-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(I-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。

【0100】

20

[光重合開始剤]

第1粘着剤組成物(I-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(I-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。

【0101】

第1粘着剤組成物(I-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(I-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(I-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。

【0102】

30

第1粘着剤組成物(I-3)において、光重合開始剤の含有量は、粘着性樹脂(I-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。

【0103】

[その他の添加剤]

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

40

第1粘着剤組成物(I-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。

【0104】

第1粘着剤組成物(I-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。

【0105】

[溶媒]

第1粘着剤組成物(I-3)は、第1粘着剤組成物(I-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(I-3)における前記溶媒としては、第1粘着剤組成物(I-1)

50

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(I-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(I-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。

#### 【0106】

<第1粘着剤組成物(I-1)～(I-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(I-1)、第1粘着剤組成物(I-2)及び第1粘着剤組成物(I-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(I-1)～(I-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。

10

#### 【0107】

第1粘着剤組成物(I-1)～(I-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。

20

#### 【0108】

第1粘着剤組成物(I-1)～(I-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(I-1)等の場合と同様とすることができる。

#### 【0109】

<<第1粘着剤組成物の製造方法>>

第1粘着剤組成物(I-1)～(I-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。

30

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。

#### 【0110】

##### 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パ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。

#### 【0111】

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

40

50

は特に限定されない。

【0112】

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 μmであることが好ましく、70～500 μmであることがより好ましく、80～400 μm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。

【0113】

<<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。

【0114】

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、エアーナイフコーター、ブレードコーター、パーコーター、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、マイヤーパーコーター、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。

【0115】

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。

【0116】

第1中間層形成用組成物としては、例えば、ウレタン(メタ)アクリレート含有する第1中間層形成用組成物(II-1)等が挙げられる。

【0117】

<第1中間層形成用組成物(II-1)>

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

【0118】

[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(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であってもよいが、少なくとも単官能のものを用いることが好ましい。

【0119】

第1中間層形成用組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

10

20

30

40

50

にイソシアネート基を有するプレポリマーを意味する。

【0120】

第1中間層形成用組成物(II-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。

【0121】

(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。

10

【0122】

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。

【0123】

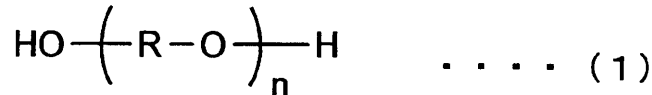
・ポリエーテル型ポリオール

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。

20

【0124】

【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。)

30

【0125】

式中、nは、一般式「-R-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。

【0126】

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。

【0127】

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。

40

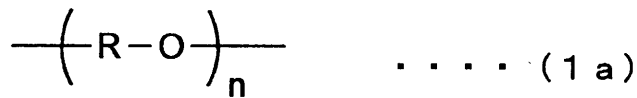
【0128】

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。

50

【 0 1 2 9 】

【 化 2 】



(式中、R及びnは前記と同じである。)

【 0 1 3 0 】

・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。

【 0 1 3 1 】

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。

【 0 1 3 2 】

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。

【 0 1 3 3 】

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。

【 0 1 3 4 】

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。

【 0 1 3 5 】

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。

【 0 1 3 6 】

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、ジブチルスズオキシド、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。

【 0 1 3 7 】

・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。

【0138】

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。

$$[\text{ポリオール化合物の数平均分子量}] = [\text{ポリオール化合物の官能基数}] \times 56.11 \times 1000 / [\text{ポリオール化合物の水酸基価 (単位: mg KOH / g)}]$$

【0139】

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。

【0140】

(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。

【0141】

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、ジシクロヘキシルメタン-1,3'-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。

【0142】

((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。

【0143】

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-フェニルオキシプロピル、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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0144】

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。

10

#### 【0145】

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。

#### 【0146】

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。

20

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。

#### 【0147】

##### [重合性モノマー]

第1中間層形成用組成物(II-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。

30

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。

#### 【0148】

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。

40

#### 【0149】

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

50



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基、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル((メタ)アクリル酸パルミチルともいう)、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル((メタ)アクリル酸ステアリルともいう)、(メタ)アクリル酸イソオクタデシル((メタ)アクリル酸イソステアリルともいう)、(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。

【0150】

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。

【0151】

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<sub>2</sub>)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。

【0152】

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。

【0153】

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。

【0154】

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。

【0155】

10

20

30

40

50

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。

【0156】

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。

【0157】

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。

10

【0158】

第1中間層形成用組成物(II-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。

【0159】

第1中間層形成用組成物(II-1)において、重合性モノマーの含有量は、第1中間層形成用組成物(II-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。

20

【0160】

[光重合開始剤]

第1中間層形成用組成物(II-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(II-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。

【0161】

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；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シド等のアシルフォスフィンオキシド化合物；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ケトン化合物；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；パーオキシド化合物；ジアセチル等のジケトン化合物；ジベンジル等が挙げられる。

30

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。

40

【0162】

第1中間層形成用組成物(II-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(I-1)における光重合開始剤と同じものが挙げられる。

【0163】

第1中間層形成用組成物(II-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。

【0164】

第1中間層形成用組成物(II-1)において、光重合開始剤の含有量は、前記ウレタ

50

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。

【0165】

[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(II-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(II-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。

【0166】

[その他の添加剤]

第1中間層形成用組成物(II-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。

【0167】

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。

【0168】

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。

【0169】

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。

【0170】

[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。

【0171】

<<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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0172】

##### 硬化性樹脂層

前記硬化性樹脂層は、半導体表面の bumps を保護するためのシート状又はフィルム状の層であり、エネルギー線硬化性樹脂層及び熱硬化性樹脂層のいずれでもよい。前記硬化性樹脂層は、硬化により第1保護膜を形成する。

前記エネルギー線硬化性樹脂層は、エネルギー線硬化性成分(a)を含有する。

エネルギー線硬化性成分(a)は、未硬化であることが好ましく、粘着性を有することが好ましく、未硬化でかつ粘着性を有することがより好ましい。ここで、「エネルギー線」及び「エネルギー線硬化性」とは、先に説明したとおりである。

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、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。

#### 【0173】

前記硬化性樹脂層は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もよく、これら複数層の組み合わせは特に限定されない。

#### 【0174】

前記硬化性樹脂層の好ましい厚さは、前記のとおりであるが、ここで、「硬化性樹脂層の厚さ」とは、硬化性樹脂層全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる硬化性樹脂層の厚さとは、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。

#### 【0175】

前記熱硬化性樹脂層は、70～90での溶融時における平均粘度が1～20000 Pa・sであり、23での表面自由エネルギーが35～40 mJ/m<sup>2</sup>のものが好ましい。

また、前記熱硬化性樹脂層は、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。

したがって、前記熱硬化性樹脂層の前記平均粘度及び表面自由エネルギーは、熱硬化性樹脂層形成用組成物の含有成分の種類及び量のいずれか一方又は両方を調節することで、調節できる。

本明細書において、熱硬化性樹脂層の「70～90での溶融時における平均粘度」は、熱硬化性樹脂層を、例えば、厚さ20 μmの熱硬化性樹脂フィルムとし、その熱硬化性樹脂フィルムの温度を70から90まで変化させ、このとき、70、71、72、・・・、88、89、90と、熱硬化性樹脂フィルムの温度1ごとに熱硬化性樹脂フィルムの溶融粘度を測定し、得られた21個の測定値の平均値を算出することで求められる。前記溶融粘度は、例えば、細管式レオメータ(フローテスタ、島津製作所製「CFT-100D」)を用いて測定することができる。

本明細書において、熱硬化性樹脂層の「23での表面自由エネルギー」は、例えば、熱硬化性樹脂層を、厚さ20 μmの熱硬化性樹脂フィルムとし、23の前記熱硬化性樹脂フィルムに対する、水、1-プロモナフタレン及びジヨードメタンの接触角を測定し、その測定値を用いて、北崎・畑法を適用することにより、求めることができる。前記接触角の測定は、例えば、測定対象の熱硬化性樹脂フィルムを23の環境下に置いて、その温度で安定させた後、行うことができる。前記接触角は、例えば、接触角測定装置(全自動接触角計、協和界面科学社製「DM-701」)を用いて測定することができ、本明細

10

20

30

40

50

書においては、前記接触角の測定は、上記のいずれの溶媒（水、1-プロモナフタレン、ジヨードメタン）についても、それぞれ5回行い、得られた5つの測定値の平均値をその溶媒の接触角として採用することができる。

熱硬化性樹脂層形成用組成物及びその製造方法については、後ほど詳しく説明する。

#### 【0176】

例えば、熱硬化性樹脂層形成用組成物の含有成分のうち、特に粘度を増大させる成分の前記組成物中での含有量を低減することで、より容易に前記平均粘度を好ましい範囲に調節できる。前記粘度を増大させる成分としては、例えば、後述する充填材（D）等が挙げられるが、これに限定されない。

また、例えば、熱硬化性樹脂層形成用組成物の含有成分のうち、特に粘度を低減する成分の前記組成物中での含有量を増大させることで、より容易に前記平均粘度を好ましい範囲に調節できる。前記粘度を低減する成分としては、例えば、後述する熱可塑性樹脂等が挙げられるが、これに限定されない。

また、例えば、熱硬化性樹脂層形成用組成物の含有成分のうち、特に熱硬化剤の前記組成物中での含有量を低減したり、熱硬化剤としてその効果が穏やかなものを用いることで、より容易に前記平均粘度を好ましい範囲に調節できる。前記熱硬化剤は、例えば、後述する熱硬化剤（B2）等から適宜選択できるが、これに限定されない。

#### 【0177】

<<硬化性樹脂層形成用組成物>>

硬化性樹脂層は、その構成材料に含有する硬化性樹脂層形成用組成物を用いて形成できる。例えば、エネルギー線硬化性樹脂層の形成対象面にエネルギー線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、目的とする部位にエネルギー線硬化性樹脂層を形成できる。エネルギー線硬化性樹脂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、エネルギー線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】

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、パーコーター、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、マイヤーパーコーター、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】

樹脂層形成用組成物の乾燥条件は、特に限定されないが、エネルギー線硬化性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】

<エネルギー線樹脂層形成用組成物（IV-1）>

エネルギー線硬化性樹脂層形成用組成物としては、例えば、前記エネルギー線硬化性成分（a）を含有するエネルギー線硬化性樹脂層形成用組成物（IV-1）（本明細書においては、単に「樹脂層形成用組成物（IV-1）」と略記することがある）等が挙げられる。

#### 【0181】

[エネルギー線硬化性成分（a）]

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

エネルギー線硬化性成分（a）としては、例えば、エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が80000～2000000の重合体（a1）、及びエネルギー線硬化性基を有する、分子量が100～80000の化合物（a2）が挙げられる。前記重合体（a1）は、その少なくとも一部が架橋剤によって架橋されたものであってもよいし、架橋されていないものであってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0182】

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

エネルギー線硬化性基を有する、重量平均分子量が80000~2000000の重合体(a1)としては、例えば、他の化合物が有する基と反応可能な官能基を有するアクリル系重合体(a11)と、前記官能基と反応する基、及びエネルギー線硬化性二重結合等のエネルギー線硬化性基を有するエネルギー線硬化性化合物(a12)と、が重合してなるアクリル系樹脂(a1-1)が挙げられる。

## 【0183】

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

これらの中でも、前記官能基は、水酸基であることが好ましい。

## 【0184】

・官能基を有するアクリル系重合体(a11)

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

また、前記アクリル系重合体(a11)は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

## 【0185】

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

## 【0186】

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。

## 【0187】

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。

## 【0188】

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

## 【0189】

前記アクリル系重合体(a11)を構成する、前記官能基を有するアクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

## 【0190】

10

20

30

40

50

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

10

## 【0191】

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

20

## 【0192】

前記アクリル系重合体(a11)を構成する、前記官能基を有しないアクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

## 【0193】

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

30

前記アクリル系重合体(a11)を構成する前記非アクリル系モノマーは、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

## 【0194】

前記アクリル系重合体(a11)において、これを構成する構成単位の全質量に対する、前記官能基を有するアクリル系モノマーから誘導された構成単位の量の割合(含有量)は、0.1~50質量%であることが好ましく、1~40質量%であることがより好ましく、3~30質量%であることが特に好ましい。前記割合がこのような範囲であることで、前記アクリル系重合体(a11)と前記エネルギー線硬化性化合物(a12)との共重合によって得られた前記アクリル系樹脂(a1-1)において、エネルギー線硬化性基の含有量は、第1保護膜の硬化の程度を好ましい範囲に容易に調節可能となる。

40

## 【0195】

前記アクリル系樹脂(a1-1)を構成する前記アクリル系重合体(a11)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

## 【0196】

樹脂層形成用組成物(IV-1)において、アクリル系樹脂(a1-1)の含有量は、樹脂層形成用組成物(IV-1)の総質量に対して、1~40質量%であることが好ましく、2~30質量%であることがより好ましく、3~20質量%であることが特に好ましい。

50

## 【0197】

・エネルギー線硬化性化合物 ( a 1 2 )

前記エネルギー線硬化性化合物 ( a 1 2 ) は、前記アクリル系重合体 ( a 1 1 ) が有する官能基と反応可能な基として、イソシアネート基、エポキシ基及びカルボキシ基からなる群より選択される1種又は2種以上を有するものが好ましく、前記基としてイソシアネート基を有するものがより好ましい。前記エネルギー線硬化性化合物 ( a 1 2 ) は、例えば、前記基としてイソシアネート基を有する場合、このイソシアネート基が、前記官能基として水酸基を有するアクリル系重合体 ( a 1 1 ) のこの水酸基と容易に反応する。

## 【0198】

前記エネルギー線硬化性化合物 ( a 1 2 ) は、1分子中に前記エネルギー線硬化性基を1～5個有することが好ましく、1～2個有することがより好ましい。

10

## 【0199】

前記エネルギー線硬化性化合物 ( a 1 2 ) としては、例えば、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、メタ - イソプロペニル - ， - ジメチルベンジルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、アリルイソシアネート、1, 1 - (ビスアクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート；

ジイソシアネート化合物又はポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアネート化合物；

ジイソシアネート化合物又はポリイソシアネート化合物と、ポリオール化合物と、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアネート化合物等が挙げられる。

20

これらの中でも、前記エネルギー線硬化性化合物 ( a 1 2 ) は、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートであることが好ましい。

## 【0200】

前記アクリル系樹脂 ( a 1 - 1 ) を構成する前記エネルギー線硬化性化合物 ( a 1 2 ) は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

## 【0201】

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

30

## 【0202】

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

40

ここで、「重量平均分子量」とは、先に説明したとおりである。

## 【0203】

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

## 【0204】

50



樹脂層形成用組成物（IV-1）及びエネルギー線硬化性樹脂層が含有する前記重合体（a1）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。

【0205】

（エネルギー線硬化性基を有する、分子量が100～80000の化合物（a2））

エネルギー線硬化性基を有する、分子量が100～80000の化合物（a2）が有するエネルギー線硬化性基としては、エネルギー線硬化性二重結合を含む基が挙げられ、好ましいものとしては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。

【0206】

前記化合物（a2）は、上記の条件を満たすものであれば、特に限定されないが、エネルギー線硬化性基を有する低分子量化合物、エネルギー線硬化性基を有するエポキシ樹脂、エネルギー線硬化性基を有するフェノール樹脂等が挙げられる。

10

【0207】

前記化合物（a2）のうち、エネルギー線硬化性基を有する低分子量化合物としては、例えば、多官能のモノマー又はオリゴマー等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基を有するアクリレート系化合物が好ましい。

前記アクリレート系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル]プロパン、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-（（メタ）アクリロキシジエトキシ）フェニル]プロパン、9,9-ビス[4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレン、2,2-ビス[4-（（メタ）アクリロキシポリプロポキシ）フェニル]プロパン、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス[4-（（メタ）アクリロキシエトキシ）フェニル]プロパン、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ（メタ）アクリロキシプロパン等の2官能（メタ）アクリレート；

20

30

トリス（2-（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス（2-（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；

40

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー等の多官能（メタ）アクリレートオリゴマー等が挙げられる。

【0208】

前記化合物（a2）のうち、エネルギー線硬化性基を有するエポキシ樹脂、エネルギー線硬化性基を有するフェノール樹脂としては、例えば、「特開2013-194102号公報」の段落0043等に記載されているものを用いることができる。このような樹脂は、後述する硬化性成分を構成する樹脂にも該当するが、本発明においては前記化合物（a2）として取り扱う。

【0209】

50

前記化合物 ( a 2 ) は、重量平均分子量が 1 0 0 ~ 3 0 0 0 0 であることが好ましく、  
3 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であることがより好ましい。

【 0 2 1 0 】

樹脂層形成用組成物 ( I V - 1 ) 及びエネルギー線硬化性樹脂層が含有する前記化合物  
( a 2 ) は、1 種のみでもよいし、2 種以上でもよく、2 種以上である場合、それらの組  
み合わせ及び比率は任意に選択できる。

【 0 2 1 1 】

[ エネルギー線硬化性基を有しない重合体 ( b ) ]

樹脂層形成用組成物 ( I V - 1 ) 及びエネルギー線硬化性樹脂層は、前記エネルギー線  
硬化性成分 ( a ) として前記化合物 ( a 2 ) を含有する場合、さらにエネルギー線硬化性  
基を有しない重合体 ( b ) も含有することが好ましい。

前記重合体 ( b ) は、その少なくとも一部が架橋剤によって架橋されたものであっても  
よいし、架橋されていないものであってもよい。

【 0 2 1 2 】

エネルギー線硬化性基を有しない重合体 ( b ) としては、例えば、アクリル系重合体、  
フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、ゴム系樹脂、アクリルウレタン樹脂等が  
挙げられる。

これらの中でも、前記重合体 ( b ) は、アクリル系重合体 ( 以下、「アクリル系重合体  
( b - 1 ) 」と略記することがある ) であることが好ましい。

【 0 2 1 3 】

アクリル系重合体 ( b - 1 ) は、公知のものでよく、例えば、1 種のアクリル系モノマ  
ーの単独重合体であってもよいし、2 種以上のアクリル系モノマーの共重合体であっても  
よいし、1 種又は 2 種以上のアクリル系モノマーと、1 種又は 2 種以上のアクリル系モノ  
マー以外のモノマー ( 非アクリル系モノマー ) と、の共重合体であってもよい。

【 0 2 1 4 】

アクリル系重合体 ( b - 1 ) を構成する前記アクリル系モノマーとしては、例えば、(メ  
タ)アクリル酸アルキルエステル、環状骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル、グリ  
シジル基含有(メタ)アクリル酸エステル、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、  
置換アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。ここで、「置換アミノ基  
」とは、先に説明したとおりである。

【 0 2 1 5 】

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 s e c - ブチル、(メタ)アクリル酸 t e r t - ブチル、(メタ)アクリル  
酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アク  
リル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 n -  
オクチル、(メタ)アクリル酸 n - ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)ア  
クリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル ( (メタ  
)アクリル酸ラウリルともいう )、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸  
テトラデシル ( (メタ)アクリル酸ミリスチルともいう )、(メタ)アクリル酸ペンタデ  
シル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル ( (メタ)アクリル酸パルミチルともいう )、(メ  
タ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル ( (メタ)アクリル酸  
ステアリルともいう ) 等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が 1 ~ 1  
8 の鎖状構造である(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

【 0 2 1 6 】

前記環状骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリ  
ル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル等の(メタ)アクリル酸シク  
ロアルキルエステル；

(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸アラルキルエステル；

10

20

30

40

50

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

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

【0217】

前記グリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられる。

前記水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

10

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

【0218】

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

【0219】

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

20

前記反応性官能基は、架橋剤の種類等に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。例えば、架橋剤がポリイソシアネート化合物である場合には、前記反応性官能基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基等が挙げられ、これらの中でも、イソシアネート基との反応性が高い水酸基が好ましい。また、架橋剤がエポキシ系化合物である場合には、前記反応性官能基としては、カルボキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられ、これらの中でもエポキシ基との反応性が高いカルボキシ基が好ましい。ただし、半導体ウエハや半導体チップの回路の腐食を防止するという点では、前記反応性官能基はカルボキシ基以外の基であることが好ましい。

【0220】

30

前記反応性官能基を有する、エネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)としては、例えば、少なくとも前記反応性官能基を有するモノマーを重合させて得られたものが挙げられる。アクリル系重合体(b-1)の場合であれば、これを構成するモノマーとして挙げた、前記アクリル系モノマー及び非アクリル系モノマーのいずれか一方又は両方として、前記反応性官能基を有するものを用いればよい。例えば、反応性官能基として水酸基を有する前記重合体(b)としては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを重合して得られたものが挙げられ、これ以外にも、先に挙げた前記アクリル系モノマー又は非アクリル系モノマーにおいて、1個又は2個以上の水素原子が前記反応性官能基で置換されてなるモノマーを重合して得られたものが挙げられる。

【0221】

40

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

【0222】

エネルギー線硬化性基を有しない重合体(b)の重量平均分子量(Mw)は、樹脂層形成用組成物(IV-1)の造膜性がより良好となる点から、10000~2000000であることが好ましく、100000~1500000であることがより好ましい。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

50

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。

【0223】

樹脂層形成用組成物（IV-1）及びエネルギー線硬化性樹脂層が含有する、エネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

【0224】

樹脂層形成用組成物（IV-1）としては、前記重合体（a1）及び前記化合物（a2）のいずれか一方又は両方を含有するものが挙げられる。そして、樹脂層形成用組成物（IV-1）は、前記化合物（a2）を含有する場合、さらにエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）も含有することが好ましく、この場合、さらに前記（a1）を含有することも好ましい。また、樹脂層形成用組成物（IV-1）は、前記化合物（a2）を含有せず、前記重合体（a1）、及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）をともに含有していてもよい。

10

【0225】

樹脂層形成用組成物（IV-1）が、前記重合体（a1）、前記化合物（a2）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）を含有する場合、樹脂層形成用組成物（IV-1）において、前記化合物（a2）の含有量は、前記重合体（a1）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の総含有量100質量部に対して、10～400質量部であることが好ましく、30～350質量部であることがより好ましい。

【0226】

樹脂層形成用組成物（IV-1）において、溶媒以外の成分の総含有量に対する、前記エネルギー線硬化性成分（a）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の合計含有量の割合（すなわち、エネルギー線硬化性樹脂層の前記エネルギー線硬化性成分（a）及びエネルギー線硬化性基を有しない重合体（b）の合計含有量）は、5～90質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましく、20～70質量%であることが特に好ましい。エネルギー線硬化性成分の含有量の前記割合がこのような範囲であることで、エネルギー線硬化性樹脂層のエネルギー線硬化性がより良好となる。

20

【0227】

樹脂層形成用組成物（IV-1）は、前記エネルギー線硬化性成分以外に、目的に応じて、熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤及び汎用添加剤からなる群より選択される1種又は2種以上を含有していてもよい。例えば、前記エネルギー線硬化性成分及び熱硬化性成分を含有する樹脂層形成用組成物（IV-1）を用いることにより、形成されるエネルギー線硬化性樹脂層は、加熱によって被着体に対する接着力が向上し、このエネルギー線硬化性樹脂層から形成された第1保護膜の強度も向上する。

30

【0228】

[熱硬化性成分（B）]

樹脂層形成用組成物（IV-1）及び硬化性樹脂層は、熱硬化性成分（B）を含有していてもよい。硬化性樹脂層が熱硬化性成分（B）を含有することにより、熱硬化性成分（B）は、加熱によって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。

樹脂層形成用組成物（IV-1）及び硬化性樹脂層が含有する熱硬化性成分（B）の説明は、樹脂層形成用組成物（III-1）が含有する熱硬化性成分（B）の説明と同様である。

40

【0229】

[光重合開始剤（H）]

樹脂層形成用組成物（IV-1）は、光重合開始剤（H）を含有していてもよい。

【0230】

樹脂層形成用組成物（IV-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。

【0231】

樹脂層形成用組成物（IV-1）が含有する光重合開始剤（H）は、1種のみでもよい

50

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。

【0232】

樹脂層形成用組成物(IV-1)において、光重合開始剤(H)の含有量は、エネルギー硬化性成分(a)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。

【0233】

[充填材(D)]

樹脂層形成用組成物(IV-1)及び硬化性樹脂層は、充填材(D)を含有していてもよい。硬化性樹脂層の充填材(D)の含有量を調整することにより、前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性を調整することができる。すなわち、充填材(D)の含有量を増加させることにより、前記濡れ広がり性を減少させ、充填材(D)の含有量を低減することにより、前記濡れ広がり性を増加させることができる。また、硬化性樹脂層が充填材(D)を含有することにより、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、第1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、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。

【0234】

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。より具体的には、エポキシ基で修飾された球状シリカ等が挙げられる。

これらの中でも、無機充填材は、シリカ、アルミナ又は表面改質されたシリカであることが好ましい。また、前記無機充填材としては、平均粒子径が5nm~800nm、より好ましくは10nm~300nm、更に好ましくは30nm~100nm、特に好ましくは40nm~60nmであることが好ましい。ここで、平均粒子径は動的光散乱法(DLS)により求めることができ、例えば、Nanotracker Wave(マイクロトラック・ベル社製)等の粒度分布計によって測定することができる。

【0235】

樹脂層形成用組成物(IV-1)及び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。

【0236】

充填材(D)を用いる場合、樹脂層形成用組成物(IV-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、硬化性樹脂層の充填材(D)の含有量)は、5~80質量%であることが好ましく、7~60質量%であることがより好ましく、18~45質量%が更に好ましく、18~25質量%が特に好ましい。充填材(D)の含有量がこのような範囲であることで前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性を適切に調整することができる。

【0237】

[カップリング剤(E)]

樹脂層形成用組成物(IV-1)及び硬化性樹脂層は、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、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、硬化性樹脂層

10

20

30

40

50

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。

【0238】

カップリング剤(E)は、エネルギー線硬化性成分(a)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。

10

【0239】

樹脂層形成用組成物(IV-1)及び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。

20

【0240】

カップリング剤(E)を用いる場合、樹脂層形成用組成物(IV-1)及び硬化性樹脂層において、カップリング剤(E)の含有量は、エネルギー線硬化性成分(a)、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、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。

30

【0241】

[架橋剤(F)]

エネルギー線硬化性成分(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(IV-1)及び硬化性樹脂層は、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、硬化性樹脂層の初期接着力及び凝集力を調節できる。

【0242】

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。

40

【0243】

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

50

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。

【0244】

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うち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。

10

【0245】

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-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-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。

20

【0246】

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、硬化性樹脂層に架橋構造を簡便に導入できる。

【0247】

樹脂層形成用組成物(IV-1)及び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。

30

【0248】

架橋剤(F)を用いる場合、樹脂層形成用組成物(IV-1)において、架橋剤(F)の含有量は、エネルギー線硬化性成分(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。

40

【0249】

[汎用添加剤(I)]

樹脂層形成用組成物(IV-1)及び硬化性樹脂層は、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)、ゲッターリング剤等が挙げられる。

【0250】

樹脂層形成用組成物(IV-1)及び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

50

率は任意に選択できる。

樹脂層形成用組成物（I V - 1）及び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。

【0251】

[溶媒]

樹脂層形成用組成物（I V - 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（I V - 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。

10

樹脂層形成用組成物（I V - 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。

【0252】

樹脂層形成用組成物（I V - 1）が含有する溶媒は、樹脂層形成用組成物（I V - 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。

【0253】

樹脂層形成用組成物（I V - 1）において、前記熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤及び汎用添加剤は、それぞれ、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、2種以上を併用する場合、それらの組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

20

樹脂層形成用組成物（I V - 1）における前記熱硬化性成分、光重合開始剤、充填材、カップリング剤、架橋剤及び汎用添加剤の含有量は、目的に応じて適宜調節すればよく、特に限定されない。

【0254】

樹脂層形成用組成物（I V - 1）は、希釈によってその取り扱い性が向上することから、さらに溶媒を含有するものが好ましい。

30

樹脂層形成用組成物（I V - 1）が含有する溶媒は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。

【0255】

<<熱硬化性樹脂層形成用組成物>>

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、常温で気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。

40

【0256】

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。

【0257】

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加熱乾燥させることが好ましく、この場合、例えば、70～130 で1～5分の条件で乾燥させることが好ましい。

50



## 【0258】

<熱硬化性樹脂層形成用組成物(III-1)>

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。

## 【0259】

[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等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。

10

## 【0260】

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。

## 【0261】

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。

20

アクリル系樹脂の重量平均分子量(Mw)は、10000~2000000であることが好ましく、100000~1500000であることがより好ましい。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り、被着体と熱硬化性樹脂層との間でボイド等の発生がより抑制される。

## 【0262】

アクリル系樹脂のガラス転移温度(Tg)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Tg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(粘着剤層)との接着力が抑制されて、第1支持シート(粘着剤層)の剥離性が向上する。また、アクリル系樹脂のTg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。

30

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

## 【0263】

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。

40

## 【0264】

アクリル系樹脂を構成する前記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル((メタ)アクリル酸ラウリルともいう)、(メタ)アクリル酸トリデシル、(

50

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рилともいう)等の、アルキルエステルを構成するアルキル基が、炭素数が1~18の鎖状構造である(メタ)アクリル酸アルキルエステル;

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

(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸アラルキルエステル;

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

10

(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。

20

#### 【0265】

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。

#### 【0266】

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。

#### 【0267】

30

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、第1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。

#### 【0268】

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(粘着剤層)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り、被着体と熱化性樹脂層との間でポイド等の発生がより抑制されることがある。

40

#### 【0269】

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

#### 【0270】

前記熱可塑性樹脂のガラス転移温度(Tg)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。

#### 【0271】

50

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。

【0272】

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。

【0273】

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。

10

【0274】

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。

【0275】

[熱硬化性成分（B）]

樹脂層形成用組成物（III-1）及び熱硬化性樹脂層は、熱硬化性成分（B）を含有する。熱硬化性樹脂層が熱硬化性成分（B）を含有することにより、熱硬化性成分（B）は、加熱によって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。

20

樹脂層形成用組成物（IV-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。

【0276】

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。

【0277】

(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。

30

【0278】

・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、中でも、多官能系エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等が好ましい。

40

【0279】

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、第1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。

【0280】

50

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、エチニル基（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。

#### 【0281】

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、300～30000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。

本明細書において、「数平均分子量」は、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定される標準ポリスチレン換算の値で表される数平均分子量を意味する。

エポキシ樹脂（B1）のエポキシ当量は、100～1000 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。

#### 【0282】

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。

#### 【0283】

##### ・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。

#### 【0284】

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、ピフェノール、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。

#### 【0285】

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。

#### 【0286】

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粘着剤層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。

10

20

30

40

50

## 【0287】

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。

熱硬化剤（B2）としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂等が好ましい。

## 【0288】

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。

## 【0289】

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、第1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。

## 【0290】

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粘着剤層との接着力が抑制されて、第1粘着剤層の剥離性が向上する。

## 【0291】

## [エネルギー線硬化性樹脂（G）]

樹脂層形成用組成物（III-1）及び熱硬化性樹脂層は、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、熱硬化性樹脂層を硬化させて、第1保護膜を形成するための成分である。

## 【0292】

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。

## 【0293】

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；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。

10

20

30

40

50

## 【0294】

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。

## 【0295】

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。

## 【0296】

樹脂層形成用組成物（III-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。

10

## 【0297】

樹脂層形成用組成物（III-1）において、エネルギー線硬化性樹脂（G）の含有量は、樹脂層形成用組成物（III-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。

## 【0298】

## [硬化促進剤（C）]

樹脂層形成用組成物（III-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（III-1）の硬化速度を調整するための成分である。

20

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、中でも、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が好ましい。

30

## 【0299】

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。

## 【0300】

硬化促進剤（C）を用いる場合、樹脂層形成用組成物（III-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、第1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。

40

## 【0301】

## [充填材（D）]

樹脂層形成用組成物（III-1）及び熱硬化性樹脂層は、充填材（D）を含有していてもよい。硬化性樹脂層の充填材（D）の含有量を調整することにより、前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性を調整することができる。すなわち、充填材（D）の含有量を増加させ

50

ることにより、前記濡れ広がり性を減少させ、充填材(D)の含有量を低減することにより、前記濡れ広がり性を増加させることができる。また、熱硬化性樹脂層が充填材(D)を含有することにより、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、第1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することもできる。

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充填材(D)の説明は、樹脂層形成用組成物(IV-1)が含有する充填材(D)の説明と同様である。

#### 【0302】

##### [カップリング剤(E)]

樹脂層形成用組成物(III-1)及び熱硬化性樹脂層は、カップリング剤(E)を含有してもよい。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。

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カップリング剤(E)の説明は、樹脂層形成用組成物(IV-1)が含有するカップリング剤(E)の説明と同様である。

#### 【0303】

##### [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(III-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。

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架橋剤(F)の説明は、樹脂層形成用組成物(IV-1)が含有する架橋剤(F)の説明と同様である。

#### 【0304】

##### [光重合開始剤(H)]

樹脂層形成用組成物(III-1)及び熱硬化性樹脂層は、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)を含有してもよい。

樹脂層形成用組成物(III-1)及び熱硬化性樹脂層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。

#### 【0305】

##### [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)を含有してもよい。

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)の説明は、樹脂層形成用組成物(IV-1)が含有する汎用添加剤(I)の説明と同様である。

#### 【0306】

##### [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。

樹脂層形成用組成物(III-1)が含有する溶媒の説明は、樹脂層形成用組成物(I

10

20

30

40

50

V - 1) が含有する溶媒の説明と同様である。

本発明の1つの側面において、本発明の第1保護膜形成用シートは、重合体成分(A)として、アクリル酸ブチル(50~60質量部、好ましくは55質量部)と、アクリル酸メチル(8~12質量部、好ましくは10質量部)と、メタクリル酸グリシジル(18~22質量部、好ましくは20質量部)と、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(13~17質量部、好ましくは15質量部)と、が共重合したアクリル系樹脂(90~110質量部、好ましくは100質量部)と；熱硬化性成分(B)として、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(120~150質量部、好ましくは135質量部)、多官能芳香族型エポキシ樹脂(80~100質量部、好ましくは90質量部)及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(135~165質量部、好ましくは150質量部)と；熱硬化剤(B2)として、ノボラック型フェノール樹脂(160~200質量部、好ましくは180質量部)と；硬化促進剤(C)として、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール(0.9~1.1質量部、好ましくは1質量部)と；充填材(D)として、エポキシ基で修飾された球状シリカ(平均粒子径50nm)(140~600質量部、好ましくは160~540質量部)と、を含有する硬化性樹脂層を有する。

#### 【0307】

<<硬化性樹脂層形成用組成物の製造方法>>

熱硬化性樹脂層形成用組成物(III-1)、エネルギー線硬化性樹脂層形成用組成物(IV-1)等の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。

#### 【0308】

第1保護膜形成用シートの製造方法

前記第1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保護膜形成用シートを製造するとき、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。

#### 【0309】

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、さらに硬化性樹脂層を積層する場合には、第1粘着剤層上に硬化性樹脂層形成用組成物を塗工して、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

10

20

30

40

50



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。

【0310】

例えば、第1基材上に第1粘着剤層が積層され、前記第1粘着剤層上に硬化性樹脂層が積層されてなる第1保護膜形成用シート（第1基材及び第1粘着剤層の積層物である第1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、剥離フィルム上に硬化性樹脂層を形成しておき、この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、硬化性樹脂層を第1粘着剤層上に積層することで、第1保護膜形成用シートが得られる。

10

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保護膜形成用シートが得られる。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、剥離フィルム上に硬化性樹脂層を形成しておき、この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、硬化性樹脂層を第1粘着剤層上に積層することで、第1保護膜形成用シートが得られる。

20

【0311】

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。

30

【0312】

このように、第1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、第1保護膜形成用シートを製造すればよい。

【0313】

なお、第1保護膜形成用シートは、通常、その基材とは反対側の最表層（例えば、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、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、第1保護膜形成用シートが得られる。

40

本発明の1つの側面は、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、硬化性樹脂層が積層されてなる第1保護膜形成用シートであって、

前記硬化性樹脂層は、半導体ウエハの bumps を有する表面に貼付し、硬化させることによって、前記表面に第1保護膜を形成するための層であり、

前記硬化性樹脂層の厚さと前記第1粘着剤層の厚さとの和が  $110\ \mu\text{m} \sim 170\ \mu\text{m}$  で

50

あり、

前記硬化性樹脂層の厚さが  $60\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  であり、

前記硬化性樹脂層の濡れ広がり性が、温度  $70^\circ\text{C}$ 、荷重  $400\ \text{gf}$  及び保持時間 5 秒間において、 $150\% \sim 180\%$  であり、かつ

前記第 1 粘着剤層のせん断弾性率が  $1.0 \times 10^6\ \text{Pa} \sim 5.0 \times 10^6\ \text{Pa}$  である第 1 保護膜形成用シートである。

<< 半導体チップの製造方法 >>

本発明の第 1 保護膜形成用シートを用いて、回路面にバンプが形成された半導体ウエハの回路面及びバンプを保護する第 1 保護膜を形成する方法については、先に記載した方法が適用できる。

本発明の半導体チップの製造方法は、前記第 1 保護膜が形成された半導体ウエハを前記第 1 保護膜とともにダイシングして個片化する工程を更に含む方法である。

ダイシングは、当該技術分野で通常用いられるダイシングブレードにより、前記半導体ウエハを前記第 1 保護膜とともにダイシングして個片化することにより行うことができる。

前記ダイシング工程に先立ち、前記半導体ウエハの裏面、すなわち、バンプが形成された回路面とは逆の面、を研削する工程を含んでいてもよい。また、前記ダイシング工程に先立ち、前記半導体ウエハの裏面にダイシングテープ等を貼付することが好ましい。ダイシングテープ、ダイシングテープの貼付装置、その他の個片化のための技術は、それ自体公知のものが適用できる。

【実施例】

【0314】

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。

【0315】

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  $800000$ 、ガラス転移温度  $-28^\circ\text{C}$ )。

・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 (平均粒子径  $50\ \text{nm}$ ) (アドマテックス社製「アドマナノ YA050C-MKK」)

【0316】

[ 製造例 1 ]

(粘着性樹脂 (I - 2 a) の製造)

アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル (以下、「2 E H A」と略記する) (80 質量部)、H E A (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。各成分の配合比を表 1 に示す。

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、「M O I」と略記する) (22 質量部、H E A 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 - 2 a) を得た。各成分の配合比を表 1 に示す。

【0317】

[実施例 1]

< 第 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、エポキシ樹脂 (B 1) - 1、エポキシ樹脂 (B 1) - 2、エポキシ樹脂 (B 1) - 3、熱硬化剤 (B 2) - 1、硬化促進剤 (C) - 1、及び充填材 (D) - 1 を、溶媒以外の全ての成分の総含有量に対する含有量の割合が表 1 に示す値 (表 1 中において「含有量の割合」と記載している) となるようにメチルエチルケトンに溶解又は分散させて、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 (I I I - 1) を得た。なお、表 1 中の含有成分の欄の「-」との記載は、熱硬化性樹脂層形成用組成物がその成分を含有していないことを意味する。

【0318】

(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 (I - 2 a) (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」) (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 (I - 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。

【0319】

(第 1 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「S P - P E T 3 8 1 0 3 1」、厚さ 38  $\mu\text{m}$ ) 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、120 で 2 分間加熱乾燥させることにより、厚さ 60  $\mu\text{m}$  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 25  $\mu\text{m}$ )、接着剤層 (厚さ 2.5  $\mu\text{m}$ )、ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ 50  $\mu\text{m}$ )、接着剤層 (厚さ 2.5  $\mu\text{m}$ ) 及びポリオレフィンフィルム (厚さ 25  $\mu\text{m}$ ) がこの順に積層されてなる、厚さ 105  $\mu\text{m}$  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。

【0320】

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「S P - P E T 3 8 1 0 3 1」、厚さ 38  $\mu\text{m}$ ) 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 80  $\mu\text{m}$  の硬化性樹脂フィルム (硬化性樹脂層) を作製した。

【0321】

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、上記で得られた硬化性樹脂フィルムの露出面を貼り合わせて、第 1 基材、第 1 粘着剤層、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第 1 保護膜形成用シートを得た。

[実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 3]

10

20

30

40

50

硬化性樹脂層形成用組成物の充填材(D)-1の含有量を表1に示すとおりとし、接着剤層の厚さ及び硬化性樹脂層の厚さを表2に示したように調製した点以外は、実施例1と同様に、第1保護膜形成用シートを製造し、硬化性樹脂層及び第1保護膜を評価した。

その結果を表2に示す。

【0322】

<硬化性樹脂層の評価>

(濡れ広がり性の測定)

上記で得られた熱硬化性樹脂層形成用組成物を用いて、硬化性樹脂層を製造し、製造した硬化性樹脂層を直径1.5mmの円形に断裁してサンプルとした。前記サンプルをスライドガラス上にラミネートした後、前記サンプルをスライドガラスと5スクエアmmのガラスチップで挟み、ボンディングヘッドで、5秒間、温度70で加熱しつつ荷重400gfの負荷をかけ、初期値(直径1.5mmの円形)を100%としたときの広がった割合を計算した。

10

結果を表2に示す。

【0323】

<第1保護膜の評価>

(第1保護膜のギャップ抑制効果の確認)

(1)次のバンプチップを準備した。

Chip Thickness...250µm

Chip Size...6.0mm×6.0mm

20

Bump height...200µm

Bump pitch...400µm

Electrode...Solder Bump SAC305

(2)このバンプチップをラミネート装置(RAD-3510F/12(リンテック(株)製))に載せ、上記で得られた第1保護膜形成用シートの剥離フィルムを剥がして、硬化性樹脂層の側を、次の条件でバンプチップにラミネートさせた。

ステージ温度...70

ステージ高さ...250µm

ローラー温度...常温

ローラー圧力...0.5MPa

30

ローラー速度...2mm/sec

(3)ラミネート後、バンプチップを取り出し、バンプチップが常温に戻ってから(約5分程度後)、RAD-2010m/12にて230mW/cm<sup>2</sup>、380mJ/cm<sup>2</sup>条件でUVを照射した。

(4)バンプチップが常温に戻ってから、バンプチップから第1支持シートを剥がした。

(5)第1保護膜で保護されたバンプチップを、第1保護膜が貼付された面を上向きになるように、SEM測定試料用のサンプル台にセットした。

(6)SEM(VE-9700;キーエンス社製)にて第1保護膜が貼られたバンプチップを、第1保護膜に対して垂直方向から観察した。結果を表2に示す。

ギャップが認められないもの...

40

大きなギャップは認められないが、ボイド後が認められるもの...

大きなギャップが認められるもの...x

【0324】

(バンプ頂部の露出特性の確認)

上記と同様に第1保護膜で保護されたバンプチップを作製し、上記と同様にバンプ頂部をSEM(VE-9700;キーエンス社製)にて観察した。結果を表2に示す。

バンプの露出部が確認できるもの...

バンプ上に、バンプの表面形状が透けて見える薄い残渣が認められるもの...

バンプ上に厚い残渣が認められるもの...x

<第1粘着剤層の評価>

50

(せん断弾性率の測定)

第1粘着剤層については、動的粘弾性測定装置(ARES; TA Instruments社製)を用いて周波数1Hzでせん断弾性率を測定した。その結果を表2に示す。

【0325】

【表1】

熱硬化性樹脂層形成用組成物の含有成分(含有量の割合(質量部))		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
重合体成分	(A) - 1	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B1) - 1	135	135	135	135	135	135	135	135
エポキシ樹脂	(B1) - 2	90	90	90	90	90	90	90	90
	(B1) - 3	150	150	150	150	150	150	150	150
熱硬化剤	(B2) - 1	180	180	180	180	180	180	180	180
硬化促進剤	(C) - 1	1	1	1	1	1	1	1	1
充填剤	(D) - 1	160	160	160	160	540	160	160	-

【0326】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
粘着剤層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	60	60	60	90	60	60	150	60
硬化性樹脂層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	80	60	100	40	80	40	40	80
パンプの高さ ( $\mu\text{m}$ )	200	200	200	200	200	200	200	200
パンプの高さに対する、硬化性樹脂層の厚さと前記粘着剤層の厚さとの和の比率 (%)	70	60	80	65	70	50	95	70
粘着剤層のせん断弾性率 (Pa)	$3.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$
硬化性樹脂層の濡れ広がり性 (%)	160	160	160	160	120	160	160	190
保護膜中のギャップ	△	○	○	○	○	×	○	×
パンプ頂部の露出特性	○	○	○	○	△	○	×	○

10

20

30

40

## 【0327】

上記の結果、実施例 1 ~ 4 と比較例 1 とを比較すると、硬化性樹脂層の濡れ広がり性や第 1 粘着剤層のせん断弾性率が同じであるが、パンプの高さに対する、硬化性樹脂層の厚さと前記第 1 粘着剤層の厚さとの和の比率が異なっている。パンプの高さに対する、硬化性樹脂層の厚さと前記第 1 粘着剤層の厚さとの和の比率が 50% である比較例 1 の第 1 保護膜中にはギャップが生成していることから、パンプの高さに対する、硬化性樹脂層の厚さと前記第 1 粘着剤層の厚さとの和の比率は、第 1 保護膜中のギャップの生成の抑制性に

50

関与していると理解できる。

実施例 1 ~ 4 と比較例 2 とを比較すると、硬化性樹脂層の濡れ広がり性や第 1 粘着剤層のせん断弾性率が同じであり、硬化性樹脂層の厚さが実施例 4 と同じであるが、第 1 粘着剤層の厚さが異なっている。第 1 粘着剤層の厚さが 150 μm (パンプの高さに対する第 1 粘着剤層の厚さの比率が 75%) である比較例 2 のパンプ頂部の露出特性が悪いことから、第 1 粘着剤層の厚さはパンプ頂部の露出特性に関与していると理解できる。

実施例 1 と実施例 5 と比較例 3 とを比較すると、硬化性樹脂層の濡れ広がり性のみが異なっている。硬化性樹脂層の濡れ広がり性の値によって、第 1 保護膜中のギャップの生成の抑制性とパンプ頂部の露出特性が異なることから、硬化性樹脂層の濡れ広がり性は、第 1 保護膜中のギャップの生成の抑制性とパンプ頂部の露出特性に関与していると理解できる。硬化性樹脂層の濡れ広がり性が小さくなると(すなわち、硬化性樹脂層が硬くなると)、第 1 保護膜中のギャップの生成の抑制性が改善され、パンプ頂部の露出特性には必ずしも有利に働かない傾向があることが理解できる。一方、比較例 3 のように硬化性樹脂層の濡れ広がり性が大きくなると、第 1 保護膜中のギャップの生成の抑制性に悪影響を与える場合があることが理解できる。

10

【産業上の利用可能性】

【0328】

本発明は、フリップチップ実装方法で使用される、接続パッド部にパ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】

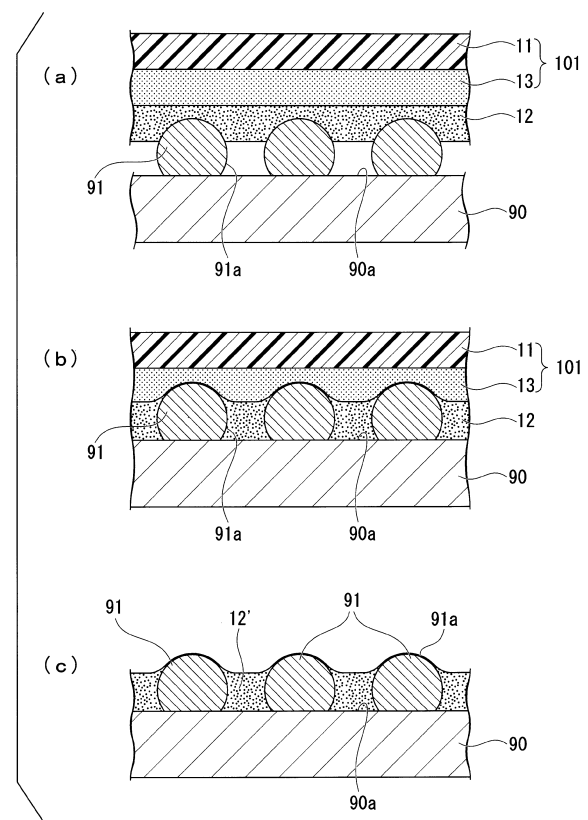
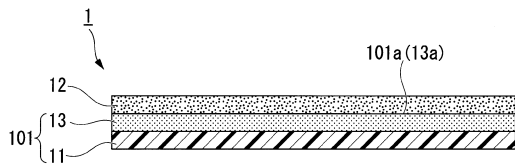
20

【0329】

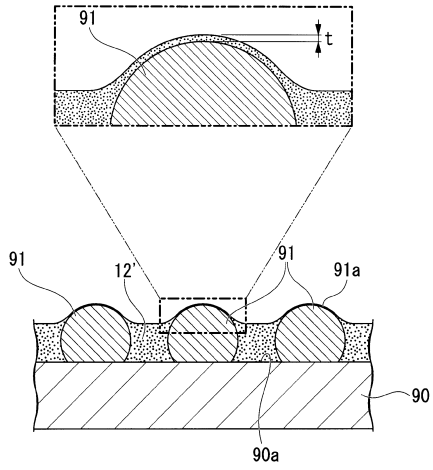
1・・・第 1 保護膜形成用シート、11・・・第 1 基材、12・・・硬化性樹脂層(硬化性樹脂フィルム)、12'・・・第 1 保護膜、13・・・第 1 粘着剤層、13a・・・第 1 粘着剤層の表面、101・・・第 1 支持シート、101a・・・第 1 支持シートの表面、90・・・半導体ウエハ、90a・・・半導体ウエハの回路面、91・・・パンプ

【図 1】

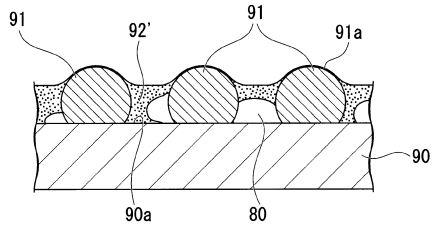
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】





---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 23/29 (2006.01) H 0 1 L 23/30 D  
H 0 1 L 23/31 (2006.01)

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 特開2012-169484(JP,A)  
特開2012-169482(JP,A)  
国際公開第2015/145807(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J  
B 3 2 B 2 7 / 0 0  
H 0 1 L 2 1 / 5 6  
H 0 1 L 2 3 / 2 9  
H 0 1 L 2 3 / 3 1