

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月29日(29.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/163568 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 3/00 (2006.01) *H01L 23/373* (2006.01)
B22F 5/00 (2006.01)

中山 秀一(NAKAYAMA Hidekazu); 〒1730001
東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテ
ック株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/004650

(22) 国際出願日: 2019年2月8日(08.02.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-029653 2018年2月22日(22.02.2018) JP

(71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板
橋区本町 2 3 番 2 3 号 Tokyo (JP).

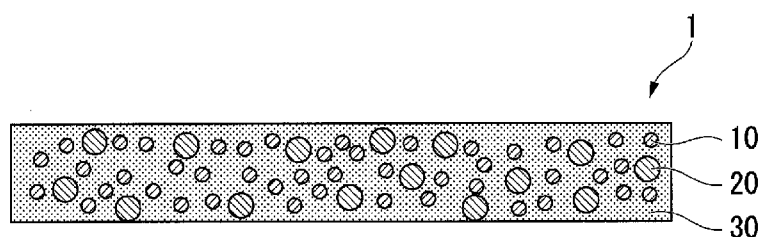
(72) 発明者: 森 剛志(MORI Takeshi); 〒1730001 東
京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック
株式会社内 Tokyo (JP). 市川 功(ICHIKAWA
Isao); 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番
2 3 号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi
et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一
丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: FILM-LIKE FIRING MATERIAL AND FILM-LIKE FIRING MATERIAL WITH SUPPORT SHEET

(54) 発明の名称: フィルム状焼成材料、及び支持シート付フィルム状焼成材料



(57) Abstract: A film-like firing material (1) which contains first metal particles (10), second metal particles (20) and a binder component (30), and which is configured such that: the first metal particles (10) have an average particle diameter of 100 nm or less and a maximum particle diameter of 250 nm or less; the second metal particles (20) have an average particle diameter of 1,000-7,000 nm, a minimum particle diameter of more than 250 nm and a maximum particle diameter of 10,000 nm or less; and the mass ratio expressed by (first metal particles)/(second metal particles) is 0.1 or more.

(57) 要約: 第1の金属粒子(10)、第2の金属粒子(20)及びバインダー成分(30)を含有するフィルム状焼成材料(1)であって、前記第1の金属粒子(10)の平均粒子径が100nm以下であり、かつ最大粒子径が250nm以下であり、前記第2の金属粒子(20)の平均粒子径が1000~7000nmであり、最小粒子径が250nm超であり、かつ最大粒子径が10000nm以下であり、第1の金属粒子/第2の金属粒子で表される質量比が0.1以上である、フィルム状焼成材料(1)。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

フィルム状焼成材料、及び支持シート付フィルム状焼成材料

技術分野

[0001] 本発明は、フィルム状焼成材料、及び支持シート付フィルム状焼成材料に関する。

本願は、2018年2月22日に、日本に出願された特願2018-29653号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、自動車、エアコン、パソコン等の、高電圧・高電流化に伴い、これらに搭載される電力用半導体素子（パワーデバイス）の需要が高まっている。電力用半導体素子は、高電圧・高電流下で使用されるという特徴から、半導体素子からの熱の発生が問題となりやすい。

従来、半導体素子から発生した熱の放熱のため、半導体素子の周りにヒートシンクが取り付けられる場合もある。しかし、ヒートシンクと半導体素子との間の接合部での熱伝導性が良好でなければ、効率的な放熱が妨げられてしまう。

[0003] 熱伝導性に優れた接合材料として、例えば、特許文献1には、特定の加熱焼結性金属粒子と、特定の高分子分散剤と、特定の揮発性分散媒が混合されたペースト状金属微粒子組成物が開示されている。当該組成物を焼結させると、熱伝導性の優れた固形状金属になるとされる。

また、特許文献2には、金属微粒子を60～98質量%含み、引張弾性率が10～3000MPaであり、大気雰囲気化で400℃まで昇温した後のエネルギー分散型X線分析により得られる炭素濃度が15質量%以下である加熱接合用シートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-111800号公報

特許文献2：特開2016-121329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、特許文献1のように焼成材料がペースト状の場合では、塗布されるペーストの厚さを均一化することが難しく、厚さ安定性に乏しい傾向にある。また、特許文献1に記載のペースト状金属微粒子組成物は熱伝導性に優れるものの、更なる熱伝導性の向上が求められている。

特許文献2に記載の加熱接合用シートは、厚さ安定性に優れるものの、必ずしも熱伝導性を十分に満足するものではなかった。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、厚さ安定性及び熱伝導性に優れ、焼成後に優れたせん断接着力を発揮するフィルム状焼成材料を提供することを目的とする。また、当該フィルム状焼成材料を備えた支持シート付フィルム状焼成材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討をした結果、焼結性金属粒子と非焼結性金属粒子を併用することで、焼成材料を焼結したときに非焼結性金属粒子が残存し、その結果、熱伝導性が向上することを見出した。しかし、熱伝導性を向上させるために、単に非焼結性金属粒子の配合量を増やすと、焼成後のせん断接着力が低下することが分かった。本発明者らは、焼結性金属粒子と非焼結性金属粒子との質量比を規定することで、熱伝導性とせん断接着力とのバランスに優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] 第1の金属粒子、第2の金属粒子及びバインダー成分を含有するフィルム状焼成材料であって、

前記第1の金属粒子の平均粒子径が100nm以下であり、かつ最大粒子径が250nm以下であり、

前記第2の金属粒子の平均粒子径が1000～7000nmであり、最小粒子径が250nm超であり、かつ最大粒子径が10000nm以下であり、

第1の金属粒子／第2の金属粒子で表される質量比が0.1以上である、フィルム状焼成材料。

〔2〕 〔1〕に記載のフィルム状焼成材料と、前記フィルム状焼成材料の少なくとも一方の側に設けられた支持シートと、を備えた支持シート付フィルム状焼成材料。

〔3〕 前記支持シートが、基材フィルム上に粘着剤層が設けられたものであり、

前記粘着剤層上に、前記フィルム状焼成材料が設けられている、〔2〕に記載の支持シート付フィルム状焼成材料。

発明の効果

〔0009〕 本発明によれば、厚さ安定性及び熱伝導性に優れ、焼成後に優れたせん断接着力を発揮するフィルム状焼成材料を提供できる。また、当該フィルム状焼成材料を備え、半導体素子等のチップの焼結接合に用いられる支持シート付フィルム状焼成材料を提供できる。

図面の簡単な説明

〔0010〕 〔図1〕本発明の一実施形態に係る、フィルム状焼成材料を模式的に示す断面図である。

〔図2〕本発明の一実施形態に係る、支持シート付フィルム状焼成材料がリングフレームに貼付された状態を模式的に示す断面図である。

〔図3〕本発明の一実施形態に係る、支持シート付フィルム状焼成材料がリングフレームに貼付された状態を模式的に示す断面図である。

〔図4〕本発明の一実施形態に係る、支持シート付フィルム状焼成材料がリングフレームに貼付された状態を模式的に示す斜視図である。

発明を実施するための形態

〔0011〕 以下、本発明の一実施形態について、適宜図面を参照し説明する。

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

[0012] 《フィルム状焼成材料》

本実施形態のフィルム状焼成材料は、第1の金属粒子、第2の金属粒子及びバインダー成分を含有するフィルム状焼成材料であって、第1の金属粒子の平均粒子径が100nm以下であり、かつ最大粒子径が250nm以下であり、第2の金属粒子の平均粒子径が1000～7000nmであり、最小粒子径が250nm超であり、かつ最大粒子径が10000nm以下であり、第1の金属粒子／第2の金属粒子で表される質量比が0.1以上である。

本発明において、フィルム状焼成材料とは、特に断らない限り、焼成前のものをいう。

図1は、本実施形態のフィルム状焼成材料を模式的に示す断面図である。フィルム状焼成材料1は、第1の金属粒子10、第2の金属粒子20及びバインダー成分30を含有している。

[0013] フィルム状焼成材料は1層（単層）からなるものでもよいし、2層以上の複数層、例えば、2層以上10層以下の層からなるものでもよい。フィルム状焼成材料が複数層からなる場合、これら複数層は互いに同一でも異なってもよく、これら複数層の組み合わせは、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、フィルム状焼成材料の場合に限らず、「複数層が互いに同一でも異なってもよい」とは、「すべての層が同一であってもよいし、すべての層が異なってもよく、一部の層のみが同一であってもよい」ことを意味し、さらに「複数層が互いに異なる」とは、「各層の構成材料、構成材料の配合比、及び厚さの少なくとも一つが互いに異なる」ことを意味する。

[0014] フィルム状焼成材料の焼成前の厚さは、特に制限されるものではないが、10～200μmが好ましく、20～150μmが好ましく、30～90μ

mがより好ましい。

ここで、「フィルム状焼成材料の厚さ」とは、フィルム状焼成材料全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなるフィルム状焼成材料の厚さとは、フィルム状焼成材料を構成するすべての層の合計の厚さを意味する。

[0015] 本明細書において、「厚さ」は、任意の5箇所での厚さを測定した平均で表される値として、JIS K 7130に準じて、定圧厚さ測定器を用いて取得できる。

[0016] (剥離フィルム)

フィルム状焼成材料は、剥離フィルム上に積層された状態で提供することができる。使用する際には、剥離フィルムを剥がし、フィルム状焼成材料を焼結接合させる対象物上に配置すればよい。剥離フィルムはフィルム状焼成材料の損傷や汚れ付着を防ぐための保護フィルムとしての機能も有する。剥離フィルムは、フィルム状焼成材料の少なくとも一方の側に設けられていればよく、フィルム状焼成材料の両方の側に設けられてよい。両方に設けられる場合、一方は支持シートとして機能する。

[0017] 剥離フィルムとしては、例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルムなどの透明フィルムが用いられる。またこれらの架橋フィルムも用いられる。さらにこれらの積層フィルムであってもよい。また、これらを着色したフィルム、不透明フィルムなどを用いることができる。剥離剤としては、例えば、シリコーン系、フッ素系、オレフィン系、アルキッド系、長鎖アルキル基含有カルバメート等の剥離剤が挙げら

れる。

[0018] 剥離フィルムの厚さは、通常は $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $15 \sim 300 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度である。

[0019] <第1の金属粒子>

第1の金属粒子の平均粒子径は 100 nm 以下である。

平均粒子径が 100 nm 以下の金属粒子は焼結性を発揮する。すなわち、第1の金属粒子は、フィルム状焼成材料の焼成として金属粒子の融点以上の温度で加熱処理されることで粒子同士が溶融・結合して焼結体を形成可能な金属粒子である。焼結体を形成することで、フィルム状焼成材料とそれに接して焼成された物品とを焼結接合させることが可能である。具体的には、フィルム状焼成材料を介してチップと基板とを焼結接合させることが可能である。

本発明においては、第1の金属粒子を「焼結性金属粒子」ともいう。

[0020] フィルム状焼成材料が含む第1の金属粒子の平均粒子径は、 $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $0.5 \sim 80 \text{ nm}$ がより好ましく、 $1 \sim 60 \text{ nm}$ がさらに好ましい。第1の金属粒子の平均粒子径が上記上限値以下であることで、溶融性に優れ、低温での加熱焼結が可能となる。一方、第1の金属粒子の平均粒子径が上記下限値以上であることで、粒子自体の取扱いが容易となると共に、バインダー成分に配合する際の飛散を抑制できる。また、後述の焼成材料組成物中での分散状態がより良好となる。

[0021] また、フィルム状焼成材料が含む第1の金属粒子の最大粒子径は 250 nm 以下であり、 200 nm 以下が好ましく、 150 nm 以下がより好ましい。第1の金属粒子の最大粒子径が上記上限値以下であることで、溶解性により優れる。

また、フィルム状焼成材料が含む第1の金属粒子の最小粒子径は 0.01 nm 以上が好ましく、 0.1 nm 以上がより好ましく、 1 nm 以上がさらに好ましい。第1の金属粒子の最小粒子径が上記下限値以上であることで、粒子自体の取扱いがより容易となると共に、バインダー成分に配合する際の飛

散をより抑制できる。また、焼成材料組成物中での分散状態がより良好となる。

例えば、フィルム状焼成材料が含む第1の金属粒子の粒子径は、0.01 nm以上250 nm以下、0.01 nm以上200 nm以下、0.01 nm以上150 nm以下、0.1 nm以上250 nm以下、0.1 nm以上200 nm以下、0.1 nm以上150 nm以下、1 nm以上250 nm以下、1 nm以上200 nm以下、1 nm以上150 nm以下であってよい。

[0022] なお、本明細書において、「金属粒子の粒子径」とは、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）で観察された金属粒子の粒子径の、投影面積円相当径である。具体的には、第1の金属粒子の粒子径はTEMで測定し、第2の金属粒子の粒子径はSEMで測定する。

また、「平均粒子径」とは、特に断りのない限り、SEM撮影像またはTEM撮影像を利用した画像解析法によって求められた粒度分布曲線における、積算値50%での粒子径（ D_{50} ）を意味する。

「最小粒子径」とは、SEM撮影像またはTEM撮影像で観察された最も小さな粒子径を意味し、「最大粒子径」とはSEM撮影像またはTEM撮影像で観察された最も大きな粒子径を意味する。

[0023] 第1の金属粒子の金属種としては、銀、金、銅、鉄、ニッケル、アルミ、シリコン、パラジウム、白金、チタン、チタン酸バリウム、これらの酸化物又は合金等が挙げられ、銀及び酸化銀が好ましい。第1の金属粒子は、一種類のみが配合されていてもよく、2種類以上の組み合わせで配合されていてもよい。

第1の金属粒子としては、少量でも優れた熱伝導性を発現でき、コスト面でも有利なことから、銀粒子、銅粒子が好ましい。

[0024] 第1の金属粒子の表面には、有機物が被覆されていてもよい。有機物の被覆を有することで、バインダー成分との相溶性が向上し、粒子同士の凝集を防止でき、均一に分散することができる。特に、分散性や焼結後の塗膜充填性（パッキング性）に優れ、フィルム状焼成材料にクラックが生じにくく、

熱伝導性を良好に維持できることから、金属アルコキシドで化学結合した有機鎖を表面に修飾した金属粒子が好ましい。

第1の金属粒子の表面に有機物が被覆されている場合、第1の金属粒子の質量は、被覆物を含んだ値とする。

[0025] 第1の金属粒子はバインダー成分及び後述するその他の添加剤成分に混合する前に、あらかじめ凝集物の無い状態にするため、イソボルニルシクロヘキサノールや、デシルアルコールなどの沸点の高い高沸点溶媒に予め分散させてもよい。高沸点溶媒の沸点としては、例えば200～350℃であってもよい。この時、高沸点溶媒を用いると、これが常温で揮発することがほとんどないために第1の金属粒子の濃度が高くなることが防止され、作業性が向上される他、第1の金属粒子の再凝集なども防止され、品質的にも良好となる。分散法としてはニーダ、三本ロール、ビーズミル及び超音波などが挙げられる。

[0026] <第2の金属粒子>

第2の金属粒子の平均粒子径は1000～7000nmである。

平均粒子径が1000nm以上の金属粒子は焼結性を発揮しにくい、非焼結性の金属粒子である。よって、フィルム状焼成材料を焼成しても、焼結後のフィルム状焼成材料中に形状を維持して残存する。

本発明においては、第2の金属粒子を「非焼結性金属粒子」ともいう。

[0027] フィルム状焼成材料が含む第2の金属粒子の平均粒子径は、1000～7000nmであり、1250～6000nmが好ましく、1500～5000nmがより好ましい。第2の金属粒子の平均粒子径が上記上限値以下であることで、後述の焼成材料組成物中で第2の金属粒子が沈降したり、凝集したりしにくくなる。粒子同士が顕著に凝集すると、焼成材料組成物をフィルム状焼成材料に加工した際に凝集した金属粒子（凝集物）が視認される。加えて、金属粒子単体や凝集物により焼成材料の表面に凹凸が形成され、表面が不均一化しやすくなる。また、被着体（例えばチップ、基材など）との接着界面において金属粒子単体や凝集物が偏在することでせん断接着力が低下

することがある。第2の金属粒子の平均粒子径が上記上限値以下であれば、金属粒子単体や凝集物による焼成材料表面の不均一化を抑制できる。また、焼成後におけるせん断接着力が高まる。一方、第2の金属粒子の平均粒子径が上記下限値以上であることで、熱伝導性において優れる。

[0028] また、フィルム状焼成材料が含む第2の金属粒子の最小粒子径は250nm超であり、350nm以上が好ましく、450nm以上がより好ましい。第2の金属粒子の最小粒子径が上記下限値以上であることで、非溶融性により優れ、フィルム状焼成材料を焼成しても、焼結後のフィルム状焼成材料中に形状を維持して残存しやすくなる。

また、フィルム状焼成材料が含む第2の金属粒子の最大粒子径は10000nm以下であり、9000nm以下が好ましく、8000nm以下がより好ましい。第2の金属粒子の最大粒子径が上記上限値以下であることで、焼成材料組成物中でより沈降しにくくなり、焼成材料組成物をフィルム状焼成材料に加工した際に金属粒子単体や凝集物による焼成材料表面の不均一化をより一層抑制することができる。

例えば、フィルム状焼成材料が含む第2の金属粒子の粒子径は、250nm超10000nm以下、250nm超9000nm以下、250nm超8000nm以下、350nm以上10000nm以下、350nm以上9000nm以下、350nm以上8000nm以下、450nm以上10000nm以下、450nm以上9000nm以下、450nm以上8000nm以下であってよい。

[0029] 第2の金属粒子の金属種としては、第1の金属粒子の金属種として例示したものと同一ものが挙げられ、少量でも優れた熱伝導性を発現でき、コスト面でも有利なことから、銀粒子、銅粒子が好ましい。

[0030] 第2の金属粒子の表面には、有機物が被覆されていてもよい。有機物の被覆を有することで、バインダー成分との相溶性が向上し、粒子同士の凝集を防止でき、均一に分散することができる。特に、分散性や焼結後の塗膜充填性（パッキング性）に優れ、フィルム状焼成材料にクラックが生じにくく、

熱伝導性を良好に維持できることから、金属アルコキシドで化学結合した有機鎖を表面に修飾した金属粒子が好ましい。

第2の金属粒子の表面に有機物が被覆されている場合、第1の金属粒子の質量は、被覆物を含んだ値とする。

[0031] 第2の金属粒子はバインダー成分及び後述するその他の添加剤成分に混合する前に、あらかじめ凝集物の無い状態にするため、イソボルニルシクロヘキサノールや、デシルアルコールなどの沸点の高い高沸点溶媒に予め分散させてもよい。高沸点溶媒の沸点としては、例えば200～350℃であってもよい。この時、高沸点溶媒を用いると、これが常温で揮発することがほとんどないために第2の金属粒子の濃度が高くなることが防止され、作業性が向上される他、第2の金属粒子の再凝集なども防止され、品質的にも良好となる場合がある。分散法としてはニーダ、三本ロール、ビーズミル及び超音波などが挙げられる。

[0032] <バインダー成分>

バインダー成分が配合されることで、焼成材料をフィルム状に成形でき、焼成前のフィルム状焼成材料に粘着性を付与することができる。バインダー成分は、フィルム状焼成材料の焼成として加熱処理されることで熱分解される熱分解性であってよい。

バインダー成分は特に限定されるものではないが、バインダー成分の好適な一例として、樹脂が挙げられる。樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ乳酸、セルロース誘導体の重合体等が挙げられ、アクリル系樹脂が好ましい。アクリル系樹脂には、(メタ)アクリレート化合物の単独重合体、(メタ)アクリレート化合物の2種以上の共重合体、(メタ)アクリレート化合物と他の共重合性単量体との共重合体が含まれる。

[0033] バインダー成分を構成する樹脂において、(メタ)アクリレート化合物由来の構成単位の含有量は、構成単位の総質量(100質量%)に対して、50～100質量%であることが好ましく、80～100質量%であることがより好ましく、90～100質量%であることがさらに好ましい。

ここでいう「由来」とは、前記モノマーが重合するのに必要な構造の変化を受けたことを意味する。

[0034] (メタ) アクリレート化合物の具体例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレートなどのアルキル (メタ) アクリレート；

ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート；

フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなどのフェノキシアルキル (メタ) アクリレート；

2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、2-プロポキシエチル (メタ) アクリレート、2-ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2-メトキシブチル (メタ) アクリレートなどのアルコキシアルキル (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、エトキシジエチレン

グリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；

シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル（メタ）アクリレート；

ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフルル（メタ）アクリレート、などを挙げることができる。アルキル（メタ）アクリレート又はアルコキシアリル（メタ）アクリレートが好ましく、特に好ましい（メタ）アクリレート化合物として、ブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、及び2-エトキシエチル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

[0035] 本明細書において、「（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る。

アクリル樹脂としては、メタクリレートが好ましい。バインダー成分がメタクリレート由来の構成単位を含有することで、比較的低温で焼成することができ、焼結後に十分な接着強度を得るための条件を容易に満たすことができる。

[0036] バインダー成分を構成する樹脂において、メタクリレート由来の構成単位の含有量は、構成単位の総質量（100質量%）に対して、50～100質

量%であることが好ましく、80～100質量%であることがより好ましく、90～100質量%であることがさらに好ましい。

[0037] 他の共重合性単量体としては、上記（メタ）アクリレート化合物と共重合可能な化合物であれば特に制限はないが、例えば（メタ）アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、ビニルフタル酸などの不飽和カルボン酸類；ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレンなどのビニル基含有ラジカル重合性化合物が挙げられる。

[0038] バインダー成分を構成する樹脂の質量平均分子量（Mw）は、1,000～1,000,000であることが好ましく、10,000～800,000であることがより好ましい。樹脂の質量平均分子量が上記範囲内であることで、フィルムとして十分な膜強度を発現し、且つ柔軟性を付与することが容易となる。

なお、本明細書において、「質量平均分子量」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。

[0039] バインダー成分を構成する樹脂のガラス転移温度（T_g）は、-60～50℃であることが好ましく、-30～10℃であることがより好ましく、-20℃以上0℃未満であることがさらに好ましい。樹脂のT_gが上記上限値以下であることで、フィルム状焼成材料と被着体との焼成前の接着力が向上する。加えて、フィルム状焼成材料の柔軟性が高まる。一方、樹脂のT_gが上記下限値以上であることで、フィルム形状の維持が可能であり、支持シート等からのフィルム状焼成材料の引き離しがより容易となる。

本明細書において「ガラス転移温度（T_g）」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。

[0040] バインダー成分は、フィルム状焼成材料の焼成として加熱処理されることで熱分解される熱分解性であってよい。バインダー成分が熱分解されたこと

は、焼成によるバインダー成分の質量減少により確認できる。なお、バインダー成分として配合される成分は焼成によりほぼ熱分解されてよいが、バインダー成分として配合される成分の全質量が、焼成により熱分解されなくともよい。

バインダー成分は、焼成前のバインダー成分の総質量（１００質量％）に対し、焼成後の質量が１０質量％以下となるものであってよく、５質量％以下となるものであってよく、３質量％以下となるものであってよく、０質量％となるものであってもよい。

[0041] <その他の添加剤>

本実施形態のフィルム状焼成材料は、上記の第１の金属粒子、第２の金属粒子及びバインダー成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲内において、第１の金属粒子、第２の金属粒子及びバインダー成分に該当しないその他の添加剤を含有していてもよい。

[0042] 本実施形態のフィルム状焼成材料に含有されてもよいその他の添加剤としては、溶媒、分散剤、可塑剤、粘着付与剤、保存安定剤、消泡剤、熱分解促進剤、及び酸化防止剤などが挙げられる。添加剤は、１種のみ含有されてもよいし、２種以上含有されてもよい。これらの添加剤は、特に限定されるものではなく、この分野で通常用いられるものを適宜選択することができる。

[0043] <組成>

本実施形態のフィルム状焼成材料は、第１の金属粒子、第２の金属粒子、バインダー成分、及びその他の添加剤からなるものであってもよく、これらの含有量（質量％）の和は１００質量％となる。

[0044] フィルム状焼成材料において、第１の金属粒子／第２の金属粒子で表される質量比（第１の金属粒子／第２の金属粒子）は０．１以上であり、０．２以上が好ましく、０．４以上がより好ましい。第１の金属粒子の割合が少なすぎると、焼成後のフィルム状焼成材料中に空隙が生じやすくなり、熱伝導性やせん断接着力の低下の原因となる。第１の金属粒子／第２の金属粒子が上記下限値以上であることで、第１の金属粒子の含有量を十分に確保できる

。よって、焼成しても空隙が生じにくいフィルム状焼成材が得られ、熱伝導性やせん断接着力が高まる。

第1の金属粒子／第2の金属粒子は100以下が好ましく、50以下がより好ましく、25以下がさらに好ましい。

例えば、第1の金属粒子／第2の金属粒子は0.1以上100以下、0.1以上50以下、0.1以上25以下、0.2以上100以下、0.2以上50以下、0.2以上25以下、0.4以上100以下、0.4以上50以下、0.4以上25以下であってよい。

[0045] フィルム状焼成材料における溶媒以外の全ての成分（以下「固形分」と表記する。）の総質量（100質量％）に対する、第1の金属粒子及び第2の金属粒子の総含有量は、50～99質量％が好ましく、70～97質量％がより好ましく、80～95質量％がさらに好ましい。

[0046] フィルム状焼成材料における固形分の総質量（100質量％）に対するバインダー成分の含有量は、1～50質量％が好ましく、3～30質量％がより好ましく、5～20質量％がさらに好ましい。バインダー成分の含有量が上記上限値以下であることで、第1の金属粒子及び第2の金属粒子の含有量を十分に確保できるので、フィルム状焼成材料と被着体との接着力が向上する。一方、バインダー成分の含有量が上記下限値以上であることで、フィルム形状を維持できる。

[0047] フィルム状焼成材料には、第1の金属粒子、第2の金属粒子、バインダー成分及びその他の添加剤成分を混合する際に使用する前記した高沸点溶媒が含まれていてもよい。フィルム状焼成材料の総質量（100質量％）に対する、高沸点溶媒の含有量は、20質量％以下が好ましく、15質量％以下がより好ましく、10質量％以下がさらに好ましい。

[0048] 上記の本実施形態のフィルム状焼成材料によれば、フィルム状であるため、厚さ安定性に優れる。また、本実施形態のフィルム状焼成材料は焼結性金属粒子である第1の金属粒子と、非焼結性金属粒子である第2の金属粒子とを特定の質量比で含むため、焼成後のフィルム状焼成材料中に空隙が生じに

くく、熱伝導性やせん断接着力に優れる。更に、本実施形態のフィルム状焼成材料に含まれる第2の金属粒子の平均粒子径が、100nm超10000nm以下であるため、第2の金属粒子が凝集しにくく、均一に分散できる。よって、本実施形態のフィルム状焼成材料は、焼成後に優れたせん断接着力を発揮できる。

上記の本実施形態のフィルム状焼成材料によれば、300W/(m・K)以上の熱伝導率を発現しやすい。また、本実施形態のフィルム状焼成材料によれば、25MPa以上のせん断接着力を発現しやすい。熱伝導率及びせん断接着力の測定方法は、後述する実施例に記載のとおりである。

[0049] フィルム状焼成材料は、少なくとも一方の側（表面）に支持シートが設けられた、支持シート付フィルム状焼成材料とすることができる。

支持シート付フィルム状焼成材料の詳細は、後述する。

[0050] 《フィルム状焼成材料の製造方法》

フィルム状焼成材料は、その構成材料を含有する焼成材料組成物を用いて形成できる。例えば、フィルム状焼成材料の形成対象面に、フィルム状焼成材料を構成するための各成分及び溶媒を含む焼成材料組成物を塗工又は印刷し、必要に応じて溶媒を揮発させることで、目的とする部位にフィルム状焼成材料を形成できる。

フィルム状焼成材料の形成対象面としては、剥離フィルムの表面が挙げられる。

[0051] 焼成材料組成物を塗工する場合、溶媒としては沸点が200℃未満のものが好ましく、例えばn-ヘキサン（沸点：68℃）、酢酸エチル（沸点：77℃）、2-ブタノン（沸点：80℃）、n-ヘプタン（沸点：98℃）、メチルシクロヘキサン（沸点：101℃）、トルエン（沸点：111℃）、アセチルアセトン（沸点：138℃）、n-キシレン（沸点：139℃）及びジメチルホルムアミド（沸点：153℃）などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また組み合わせて使用してもよい。

[0052] 焼成材料組成物の塗工は、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、コンマコーター（登録商標）、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。

[0053] 焼成材料組成物を印刷する場合、溶媒としては印刷後に揮発乾燥することができるものであればよく、沸点が65～350℃であることが好ましい。このような溶媒としては、先に例示した沸点が200℃未満の溶媒や、イソホロン（沸点：215℃）、ブチルカルビトール（沸点：230℃）、1-デカノール（沸点：233℃）、ブチルカルビトールアセタート（沸点：247℃）、イソボルニルシクロヘキサノール（沸点：318℃）などが挙げられる。

沸点が350℃を上回ると、印刷後の揮発乾燥にて溶媒が揮発しにくくなり、所望の形状を確保することが困難となったり、焼成時に溶媒がフィルム内に残存してしまい、接合接着性を劣化させたりする可能性がある。沸点が65℃を下回ると印刷時に揮発してしまい、厚さの安定性が損なわれてしまう恐れがある。沸点が200～350℃の溶媒を用いれば、印刷時の溶媒の揮発による粘度上昇を抑えることができ、印刷適性を得ることができる。

[0054] 焼成材料組成物の印刷は、公知の印刷方法で行うことができ、例えば、フレキソ印刷等の凸版印刷、グラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平板印刷、シルクスクリーン印刷やロータリースクリーン印刷等のスクリーン印刷、インクジェットプリンタ等の各種プリンタによる印刷などの方法が挙げられる。

[0055] フィルム状焼成材料の形状は、焼結接合の対象の形状に合わせて適宜設定すればよく、円形又は矩形が好ましい。円形は半導体ウエハの形状に対応した形状である。矩形はチップの形状に対応した形状である。対応した形状とは、焼結接合の対象の形状と同形状又は略同形状であってよい。

フィルム状焼成材料が円形である場合、円の面積は、3.5～1,600 cm²であってよく、85～1,400 cm²であってよい。フィルム状焼成

材料が矩形である場合、矩形の面積は、 $0.01 \sim 25 \text{ cm}^2$ であってよく、 $0.25 \sim 9 \text{ cm}^2$ であってよい。

[0056] 所望の形状に加工しやすいことから、フィルム状焼成材料は、焼成材料組成物を用い、印刷により製造されることが好ましく、特に、スクリーン印刷により製造されることがより好ましい。

[0057] 焼成材料組成物の乾燥条件は、特に限定されないが、焼成材料組成物が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 $70 \sim 250^\circ\text{C}$ 、例えば $80 \sim 180^\circ\text{C}$ で、 $10 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 分間}$ の条件で乾燥させることが好ましい。

[0058] 本実施形態のフィルム状焼成材料は、第1の金属粒子、第2の金属粒子及びバインダー成分を含有するフィルム状焼成材料であって、前記第1の金属粒子の平均粒子径が 100 nm 以下であり、かつ最大粒子径が 250 nm 以下であり、前記第2の金属粒子の平均粒子径が $1000 \sim 7000 \text{ nm}$ であり、最小粒子径が 250 nm 超であり、かつ最大粒子径が 10000 nm 以下であり、第1の金属粒子／第2の金属粒子で表される質量比が 0.1 以上である、フィルム状焼成材料であるが、前記第1の金属粒子の平均粒子径が $0.5 \sim 80 \text{ nm}$ であり、最大粒子径が 250 nm 以下であり、かつ最小粒子径が 0.5 nm 以上であり、前記第2の金属粒子の平均粒子径が $1500 \sim 5000 \text{ nm}$ であり、最大粒子径が 10000 nm 以下であり、かつ最小粒子径が 450 nm 以上であり、第1の金属粒子／第2の金属粒子で表される質量比が 0.2 以上 25 以下である、フィルム状焼成材料が好ましい。

また、本実施形態のフィルム状焼成材料は、フィルム状焼成材料における固形分の総質量（ $100 \text{ 質量}\%$ ）に対する、第1の金属粒子及び第2の金属粒子の総含有量が $80 \sim 95 \text{ 質量}\%$ であり、バインダー成分の含有量が $5 \sim 20 \text{ 質量}\%$ である、フィルム状焼成材料が好ましい。

[0059] 《支持シート付フィルム状焼成材料》

本実施形態の支持シート付フィルム状焼成材料は、上述したフィルム状焼成材料と、前記フィルム状焼成材料の少なくとも一方の側（表面）に設けら

れた支持シートと、を備える。前記支持シートは、基材フィルム上の全面もしくは外周部に粘着剤層が設けられたものであり、前記粘着剤層上に、前記フィルム状焼成材料が設けられていることが好ましい。前記フィルム状焼成材料は、粘着剤層に直接接触して設けられてもよく、基材フィルムに直接接触して設けられてもよい。本形態をとることで、半導体ウエハをチップに個片化する際に使用するダイシングシートとして使用することができる。且つブレード等を用いて半導体ウエハと一緒に個片化することでチップと同形のフィルム状焼成材料として加工することができ、且つフィルム状焼成材料付チップを製造することができる。

[0060] 以下、支持シート付フィルム状焼成材料の一実施形態について説明する。図2及び図3に、本実施形態の支持シート付フィルム状焼成材料の概略断面図を示す。図2、図3に示すように、本実施形態の支持シート付フィルム状焼成材料100a, 100bは、外周部に粘着部を有する支持シート2の内周部に、フィルム状焼成材料1が剥離可能に仮着されてなる。支持シート2は、図2に示すように、基材フィルム3の上面に粘着剤層4を有する粘着シートであり、該粘着剤層4の内周部表面が、フィルム状焼成材料に覆われて、外周部に粘着部が露出した構成になる。また、図3に示すように、支持シート2は、基材フィルム3の外周部にリング状の粘着剤層4を有する構成であってもよい。

[0061] フィルム状焼成材料1は、支持シート2の内周部に、貼付されるワーク（半導体ウエハ等）と略同形状に形成されてなる。支持シート2の外周部には粘着部を有する。好ましい態様では、支持シート2よりも小径のフィルム状焼成材料1が、円形の支持シート2上に同心円状に積層されている。外周部の粘着部は、図示したように、リングフレーム5の固定に用いられる。

[0062] （基材フィルム）

基材フィルム3としては、特に限定されず、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）、エチレン・プロピレン共重合体、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、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）アクリル酸メチル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エチル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリウレタンフィルム、アイオノマー等からなるフィルムなどが用いられる。なお、本明細書において「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両者を含む意味で用いる。

また支持シートに対してより高い耐熱性が求められる場合には、基材フィルム3としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィンフィルム等が挙げられる。また、これらの架橋フィルムや放射線・放電等による改質フィルムも用いることができる。基材フィルムは上記フィルムの積層体であってもよい。

[0063] また、これらのフィルムは、2種類以上を積層したり、組み合わせて用いたりすることもできる。さらに、これらフィルムを着色したもの、あるいは印刷を施したもの等も使用することができる。また、フィルムは熱可塑性樹脂を押出形成によりシート化したものであってもよく、延伸されたものであってもよく、硬化性樹脂を所定手段により薄膜化、硬化してシート化したものが使われてもよい。

[0064] 基材フィルムの厚さは特に限定されず、好ましくは30～300 μm 、より好ましくは50～200 μm である。基材フィルムの厚さを上記範囲とすることで、ダイシングによる切り込みが行われても基材フィルムの断裂が起こりにくい。また、支持シート付フィルム状焼成材料に十分な可とう性が付与されるため、ワーク（例えば半導体ウエハ等）に対して良好な貼付性を示す。

[0065] 基材フィルムは、表面に剥離剤を塗布して剥離処理を施すことで得ることもできる。剥離処理に用いられる剥離剤としては、アルキッド系、シリコーン系、フッ素系、不飽和ポリエステル系、ポリオレフィン系、ワックス系などが用いられるが、特にアルキッド系、シリコーン系、フッ素系の剥離剤が

耐熱性を有するので好ましい。

[0066] 上記の剥離剤を用いて基材フィルムの表面を剥離処理するためには、剥離剤をそのまま無溶剤で、又は溶剤希釈やエマルジョン化して、グラビアコーター、メイヤーバーコーター、エアーナイフコーター、ロールコーターなどにより塗布して、剥離剤が塗布された基材フィルムを常温下又は加熱下に供するか、又は電子線により硬化させたり、ウェットラミネーションやドライラミネーション、熱溶融ラミネーション、溶融押出ラミネーション、共押出加工などで積層体を形成したりすればよい。

[0067] (粘着剤層)

支持シート2は、少なくともその外周部に粘着部を有する。粘着部は、支持シート付フィルム状焼成材料100a、100bの外周部において、リングフレーム5を一時的に固定する機能を有し、所要の工程後にはリングフレーム5が剥離可能であることが好ましい。したがって、粘着剤層4には、弱粘着性のものを使用してもよいし、エネルギー線照射により粘着力が低下するエネルギー線硬化性のものを使用してもよい。再剥離性粘着剤層は、公知の種々の粘着剤（例えば、ゴム系、アクリル系、シリコーン系、ウレタン系、ポリビニルエーテル系などの汎用粘着剤、表面凹凸のある粘着剤、エネルギー線硬化型粘着剤、熱膨張成分含有粘着剤等）により形成できる。

[0068] 支持シート2は、図2に示すように、基材フィルム3の上側全面に粘着剤層4を有する通常の構成の粘着シートであり、該粘着剤層4の内周部表面が、フィルム状焼成材料に覆われて、外周部に粘着部が露出した構成であってもよい。この場合、粘着剤層4の外周部は、上記したリングフレーム5の固定に使用され、内周部には、フィルム状焼成材料が剥離可能に積層される。粘着剤層4としては、上記と同様に、弱粘着性のものを使用してもよいし、またエネルギー線硬化性粘着剤を使用してもよい。

[0069] また、図3に示した構成では、基材フィルム3の外周部にリング状の粘着剤層4を形成し、粘着部とする。この際、粘着剤層4は、上記粘着剤からなる単層粘着剤層であってもよく、上記粘着剤からなる粘着剤層を含む両面粘

着テープを環状に切断したものであってもよい。

[0070] 弱粘着剤としては、アクリル系、シリコン系が好ましく用いられる。また、フィルム状焼成材料の剥離性を考慮して、粘着剤層4の23℃でのSUS板への粘着力は、30～120mN/25mmであることが好ましく、50～100mN/25mmであることがさらに好ましく、60～90mN/25mmであることがより好ましい。この粘着力が低すぎると、リングフレームが脱落することがある。また粘着力が高過ぎると、リングフレームからの剥離が困難となり、リングフレームを再利用しにくくなる。

[0071] 図2の構成の支持シートにおいて、エネルギー線硬化性の再剥離性粘着剤層を用いる場合、フィルム状焼成材料が積層される領域に予めエネルギー線照射を行い、粘着性を低減させておいてもよい。この際、他の領域はエネルギー線照射を行わず、例えばリングフレーム5への接着を目的として、粘着力を高いまま維持しておいてもよい。他の領域のみにエネルギー線照射を行わないようにするには、例えば基材フィルムの他の領域に対応する領域に印刷等によりエネルギー線遮蔽層を設け、基材フィルム側からエネルギー線照射を行えばよい。また、図2の構成の支持シートでは、基材フィルム3と粘着剤層4との接着を強固にするため、基材フィルム3の粘着剤層4が設けられる面には、所望により、サンドブラストや溶剤処理などによる凹凸化処理、あるいはコロナ放電処理、電子線照射、プラズマ処理、オゾン・紫外線照射処理、火炎処理、クロム酸処理、熱風処理などの酸化処理などを施すことができる。また、プライマー処理を施すこともできる。

[0072] 粘着剤層4の厚さは特に限定されないが、好ましくは1～100μm、さらに好ましくは2～80μm、特に好ましくは3～50μmである。

[0073] (支持シート付フィルム状焼成材料)

支持シート付フィルム状焼成材料は、外周部に粘着部を有する支持シートの内周部にフィルム状焼成材料が剥離可能に仮着されてなる。図2で示した構成例では、支持シート付フィルム状焼成材料100aは、基材フィルム3と粘着剤層4とからなる支持シート2の内周部にフィルム状焼成材料1が剥

離可能に積層され、支持シート2の外周部に粘着剤層4が露出している。この構成例では、支持シート2よりも小径のフィルム状焼成材料1が、支持シート2の粘着剤層4上に同心円状に剥離可能に積層されていることが好ましい。

[0074] 上記構成の支持シート付フィルム状焼成材料100aは、支持シート2の外周部に露出した粘着剤層4において、リングフレーム5に貼付される。

[0075] また、リングフレームに対する糊しろ（粘着シートの外周部における露出した粘着剤層）上に、さらに環状の両面テープ若しくは粘着剤層を別途設けてもよい。両面テープは粘着剤層／芯材／粘着剤層の構成を有し、両面テープにおける粘着剤層は特に限定されず、たとえばゴム系、アクリル系、シリコン系、ポリビニルエーテル等の粘着剤が用いられる。粘着剤層は、後述するチップ付基板を製造する際に、その外周部においてリングフレームに貼付される。両面テープの芯材としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、液晶ポリマーフィルム等が好ましく用いられる。

[0076] 図3で示した構成例では、基材フィルム3の外周部にリング状の粘着剤層4を形成し、粘着部とする。図4に、図3で示す支持シート付フィルム状焼成材料100bの斜視図を示す。この際、粘着剤層4は、上記粘着剤からなる単層粘着剤層であってもよく、上記粘着剤からなる粘着剤層を含む両面粘着テープを環状に切断したものであってもよい。フィルム状焼成材料1は、粘着部に囲繞された基材フィルム3の内周部に剥離可能に積層される。この構成例では、支持シート2よりも小径のフィルム状焼成材料1が、支持シート2の基材フィルム3上に同心円状に剥離可能に積層されていることが好ましい。

[0077] 支持シート付フィルム状焼成材料には、使用に供するまでの間、フィルム状焼成材料及び粘着部のいずれか一方又はその両方の表面に、外部との接触を避けるための表面保護を目的として剥離フィルムを設けてもよい。

[0078] 表面保護フィルム（剥離フィルム）としては、先に挙げたポリエチレン、

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート及びポリプロピレンなどの基材フィルム表面に、剥離剤を用いて上述した剥離処理を施すことで得ることもできる。剥離処理に用いられる剥離剤としては、基材フィルムの説明において先に例示した剥離剤が挙げられる。

[0079] 支持シート付フィルム状焼成材料の厚さは、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

ここで、「支持シート付フィルム状焼成材料の厚さ」とは、支持シート付フィルム状焼成材料全体の厚さを意味し、例えば、複数層からなる支持シート付フィルム状焼成材料の厚さとは、支持シート付フィルム状焼成材料を構成するすべての層の厚さを意味する。

[0080] 《支持シート付フィルム状焼成材料の製造方法》

前記支持シート付フィルム状焼成材料は、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。

例えば、基材フィルム上に粘着剤層又はフィルム状焼成材料を積層する場合には、剥離フィルム上に、これを構成するための成分及び溶媒を含有する粘着剤組成物又は焼成材料組成物を塗工又は印刷し、必要に応じて乾燥させ溶媒を揮発させてフィルム状とすることで、剥離フィルム上に粘着剤層又はフィルム状焼成材料をあらかじめ形成しておき、この形成済みの粘着剤層又はフィルム状焼成材料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、基材フィルムの表面と貼り合わせればよい。このとき、粘着剤組成物又は焼成材料組成物は、剥離フィルムの剥離処理面に塗工又は印刷することが好ましい。剥離フィルムは、積層構造の形成後、必要に応じて取り除けばよい。粘着剤組成物又は焼成材料組成物における、これを構成するための各成分の含有量は各成分の合計で $50 \sim 99$ 質量%、溶媒の含有量は $1 \sim 50$ 質量%であってよい。

[0081] 例えば、基材フィルム上に粘着剤層が積層され、前記粘着剤層上にフィルム状焼成材料が積層されてなる支持シート付フィルム状焼成材料（支持シ

トが基材フィルム及び粘着剤層の積層物である支持シート付フィルム状焼成材料)を製造する場合には、上述の方法で、基材フィルム上に粘着剤層を積層しておき、別途、剥離フィルム上にフィルム状焼成材料を構成するための成分及び溶媒を含有する焼成材料組成物を塗工又は印刷し、必要に応じて乾燥させ溶媒を揮発させてフィルム状とすることで、剥離フィルム上にフィルム状焼成材料を形成しておき、このフィルム状焼成材料の露出面を、基材上に積層済みの粘着剤層の露出面と貼り合わせて、フィルム状焼成材料を粘着剤層上に積層することで、支持シート付フィルム状焼成材料が得られる。剥離フィルム上にフィルム状焼成材料を形成する場合も、焼成材料組成物は、剥離フィルムの剥離処理面に塗工又は印刷することが好ましく、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。

[0082] このように、支持シート付フィルム状焼成材料を構成する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、支持シート付フィルム状焼成材料を製造すればよい。

[0083] なお、支持シート付フィルム状焼成材料は、必要な層をすべて設けた後、その支持シートとは反対側の最表層の表面に、剥離フィルムが貼り合わされた状態で保管されてよい。

[0084] 《チップ付基板の製造方法》

次に本発明に係る支持シート付フィルム状焼成材料の利用方法について、該焼成材料をチップ付基板の製造に適用した場合を例にとって説明する。

[0085] 本発明の一実施形態として、支持シート付フィルム状焼成材料を用いたチップ付基板の製造方法は、支持シート付フィルム状焼成材料の剥離フィルムを剥離し、半導体ウエハ(ワーク)の裏面に、支持シート付フィルム状焼成材料を貼付し、以下の工程(1)～(2)を、(1)、(2)の順で行ってもよく、以下の工程(1)～(4)を、(1)、(2)、(3)、(4)の順で行ってもよい。

[0086] 工程（１）：支持シート、フィルム状焼成材料、及び半導体ウエハ（ワーク）がこの順に積層された積層体の、半導体ウエハ（ワーク）とフィルム状焼成材料とをダイシングする工程、

工程（２）：フィルム状焼成材料と、支持シートとを剥離し、フィルム状焼成材料付チップを得る工程、

工程（３）：基板の表面に、フィルム状焼成材料付チップを貼付する工程、

工程（４）：フィルム状焼成材料を焼成し、チップと基板とを接合する工程。

[0087] 以下、上記工程（１）～（４）を行う場合について説明する。

半導体ウエハはシリコンウエハ及びシリコンカーバイドウエハであってもよく、またガリウム・砒素などの化合物半導体ウエハであってもよい。半導体ウエハの表面には、回路が形成されていてもよい。ウエハ表面への回路の形成はエッチング法、リフトオフ法などの従来汎用されている方法を含む様々な方法により行うことができる。次いで、半導体ウエハの回路面の反対面（裏面）を研削する。研削法は特に限定はされず、グラインダーなどを用いた公知の手段で研削してもよい。裏面研削時には、表面の回路を保護するために回路面に、表面保護シートと呼ばれる粘着シートを貼付する。裏面研削は、ウエハの回路面側（すなわち表面保護シート側）をチャックテーブル等により固定し、回路が形成されていない裏面側をグラインダーにより研削する。ウエハの研削後の厚さは特に限定はされないが、通常は $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度である。その後、必要に応じ、裏面研削時に生じた破砕層を除去する。破砕層の除去は、ケミカルエッチングや、プラズマエッチングなどにより行われる。

[0088] 次いで、半導体ウエハの裏面に、上記支持シート付フィルム状焼成材料のフィルム状焼成材料を貼付する。その後、工程（１）～（４）を（１）、（２）、（３）、（４）の順で行う。

[0089] 半導体ウエハ／フィルム状焼成材料／支持シートの積層体を、ウエハ表面

に形成された回路毎にダイシングし、チップ／フィルム状焼成材料／支持シートの積層体を得る。ダイシングは、半導体ウエハとフィルム状焼成材料とともに切断するように行われる。本実施形態の支持シート付フィルム状焼成材料によれば、ダイシング時においてフィルム状焼成材料と支持シートの間で粘着力が発揮されるため、チップングやチップ飛びを防止することができ、ダイシング適性に優れる。ダイシングは特に限定はされず、一例として、半導体ウエハのダイシング時には支持シートの周辺部（支持体の外周部）をリングフレームにより固定した後、ダイシングブレードなどの回転丸刃を用いるなどの公知の手法により半導体ウエハの個片化を行う方法などが挙げられる。ダイシングによる支持シートへの切り込み深さは、フィルム状焼成材料を完全に切断してよく、フィルム状焼成材料と支持シートとの界面から0～30 μm とすることが好ましい。支持シートへの切り込み量を小さくすることで、ダイシングブレードの摩擦による支持シートを構成する粘着剤層や基材フィルムの溶融や、バリ等の発生を抑制することができる。

なお、表面に回路が形成された半導体ウエハを個片化したもの（チップ）を特に、素子又は半導体素子ともいう。

[0090] その後、上記支持シートをエキスパンドしてもよい。支持シートの基材フィルムとして、伸張性に優れたものを選択した場合は、支持シートは、優れたエキスパンド性を有する。ダイシングされたフィルム状焼成材料付チップをコレット等の汎用手段によりピックアップすることで、フィルム状焼成材料と支持シートとを剥離する。この結果、裏面にフィルム状焼成材料を有するチップ（フィルム状焼成材料付チップ）が得られる。

[0091] 続いて、基板の表面に、フィルム状焼成材料付チップを貼付する。基板には、リードフレームやヒートシンクなども含まれる。

次いでフィルム状焼成材料を焼成し、基板とチップとを焼結接合する。このとき、フィルム状焼成材料付チップのフィルム状焼成材料の露出面を、基板に貼付けておけば、フィルム状焼成材料を介してチップと前記基板とを焼結接合できる。

- [0092] フィルム状焼成材料を焼成する加熱温度は、フィルム状焼成材料の種類等を考慮して適宜定めればよいが、 $100\sim600^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $150\sim550^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $250\sim500^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。加熱時間は、フィルム状焼成材料の種類等を考慮して適宜定めればよいが、 $1\sim60$ 分間が好ましく、 $1\sim30$ 分間がより好ましく、 $1\sim10$ 分間がさらに好ましい。
- [0093] フィルム状焼成材料の焼成は、フィルム状焼成材料に圧をかけて焼成する加圧焼成を行ってもよい。加圧条件は、一例として、 $1\sim50\text{MPa}$ 程度とすることができる。
- [0094] 本実施形態のチップ付基板の製造方法によれば、厚さの均一性の高いフィルム状焼成材料を、チップ裏面に簡便に形成でき、ダイシング工程やパッケージングの後のクラックが発生しにくくなる。また、本実施形態のチップ付基板の製造方法によれば、個別化されたチップ裏面に、フィルム状焼成材料を個別に貼り付けることなくフィルム状焼成材料付チップを得ることができ、製造工程の簡略化が図れる。そして、フィルム状焼成材料付チップを、所望の基板上に配置して焼成することでフィルム状焼成材料を介してチップと基板とが焼結接合されたチップ付基板を製造することができる。
- [0095] 一実施形態として、チップと、本発明のフィルム状焼成材料とを備える、フィルム状焼成材料付チップが得られる。フィルム状焼成材料付チップは、一例として、上記のチップ付基板の製造方法により製造できる。
- [0096] なお、上記実施形態では、フィルム状焼成材料のチップとその基板との焼結接合について例示したが、フィルム状焼成材料の焼結接合対象は、上記に例示したものに限定されず、フィルム状焼成材料と接触して焼結させた種々の物品に対し、焼結接合が可能である。
- [0097] また、上記実施形態では、ブレード等を用いて半導体ウエハと一緒に個片化することでチップと同形のフィルム状焼成材料として加工することができ、且つフィルム状焼成材料付チップを製造することができる。すなわち、フィルム状焼成材料付チップにおいて、フィルム状焼成材料の接触面とチップ

の接触面の大きさ（面積）は同じであるが、これらは異なってもよい。例えば、フィルム状焼成材料の接触面がチップの接触面よりも大きい状態で、基板とチップとをフィルム状焼成材料を介して貼り合せてもよい。具体的には、基板に所望の大きさのフィルム状焼成材料を配置しておき、該フィルム状焼成材料よりも接触面が小さいチップをフィルム状焼成材料上に貼り付けてもよい。

実施例

[0098] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0099] 《実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 2》

＜焼成材料組成物の製造＞

下記表 1 に示す種類の第 1 の金属粒子及び第 2 の金属粒子を合計で 95 質量部と、バインダー成分（2-エチルヘキシルメタクリレート重合体、質量平均分子量 260,000、 $M_w/M_n = 1.0818$ 、日本合成化学社製、MEK 希釈品、固形分 58.4 質量%、 $T_g: -10^\circ\text{C}$ ）を固形分換算で 5 質量部混合し、溶媒（ブチルカルビトール）で固形分濃度が 75 質量%になるまで希釈し、焼成材料組成物を得た。

第 1 の金属粒子と第 2 の金属粒子とは、第 1 の金属粒子／第 2 の金属粒子で表される質量比が表 1 に示す値となるように混合した。

なお、第 1 の金属粒子の粒子径は TEM で測定し、第 2 の金属粒子の粒子径は SEM で測定した。

[0100] ＜フィルム状焼成材料の製造＞

片面に剥離処理を施したポリエチレンテレフタレート系フィルムである剥離フィルム（厚さ $38\ \mu\text{m}$ 、SP-PET381031、リンテック社製）の片面に、上記で得られた焼成材料組成物を塗工し、 110°C 10 分間乾燥させることで、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のフィルム状焼成材料を得た。

[0101] ＜フィルム状焼成材料からの第 1 の金属粒子及び第 2 の金属粒子と、これらを除いた成分との分離方法＞

焼成前のフィルム状焼成材料と、重量で約 10 倍量の有機溶媒とを混合した後にこれを第 1 の金属粒子及び第 2 の金属粒子が沈降するまで、約 30 分間、静置した。この上澄み液をシリンジで抜き取り、120℃10 分間乾燥した後の残留物を回収することで、フィルム状焼成材料から第 1 の金属粒子及び第 2 の金属粒子を除いた成分を分取した。また上記シリンジで上澄み液を抜き取った後の第 1 の金属粒子及び第 2 の金属粒子が含まれる液に対して、再び、フィルム状焼成材料の約 10 倍量の有機溶媒を混合した後にこれを第 1 の金属粒子及び第 2 の金属粒子が沈降するまで、約 30 分間、静置し、上澄み液をシリンジで抜き取った。この有機溶媒の混合と静置および上澄み液の抜き取りを 5 回繰り返した後、残った液を 120℃10 分間乾燥した後、残留物を回収することで、第 1 の金属粒子及び第 2 の金属粒子を分取した。

[0102] <焼成材料組成物及びフィルム状焼成材料の測定・評価>

上記で得られた焼成材料組成物及びフィルム状焼成材料について、下記項目を測定及び評価した。

[0103] (分散状態の確認)

焼成材料組成物及びフィルム状焼成材料を目視にて観察し、凝集物の有無を確認した。

焼成材料組成物及びフィルム状焼成材料のいずれにも凝集物が認められない場合を「○：分散状態良好」と判断した。焼成材料組成物及びフィルム状焼成材料の少なくとも一方に凝集物が認められた場合を「×：分散状態不良」と判断した。結果を表 1 に示す。

[0104] (厚さの測定)

JIS K 7130 に準じて、定圧厚さ測定器（テクロック社製、製品名「PG-02」）を用いて測定した。

[0105] (熱伝導率の測定)

フィルム状焼成材料の焼成後の熱伝導率は、以下の方法により測定した。

上記で得られたフィルム状焼成材料を 10 mm × 10 mm にカットしたも

のを、焼成後の厚さが $150\mu\text{m}$ 前後となるよう複数枚積層し、積層体（１）を得た。得られた積層体（１）の両面に、厚さ $100\mu\text{m}$ 、面積 $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ のアルミシートを貼付し、積層体（２）を得た。得られた積層体（２）を直径 10mm の断面を持つ高さ 5mm の円柱体形状の銅片と、直径 5mm の断面を持つ高さ 2mm の円柱体形状の銅片とで挟み、窒素雰囲気下で 350°C 、 10MPa の条件にて３分間加圧焼成し、２枚のアルミシートで挟まれた焼成体を得た。次いで、焼成体から２枚のアルミシートを剥がし、熱伝導率測定用の試験片を得た。なお、焼成前のフィルム状焼成材料の積層後の厚さは、フィルム状焼成材料中の金属粒子の体積割合によりおおよそ決まり、 $150\mu\text{m}$ をフィルム状焼成材料中の金属粒子の体積割合で割った値が、焼成前のフィルム状焼成材料の積層後の厚さの目安となる。

次いで、熱伝導率測定装置（株式会社アイフェイズ製 製品名「アイフェイズ・モバイル１u」）を用いて、試験片の熱拡散率を測定し、その後、試験片の比熱と比重から試験片の熱伝導率を算出した。測定は複数回実施し、標準偏差が平均値の半分以下となるように、他の値に比べて大きく異なるものを除外したものの中から５点以上を選択し、それらの平均値をフィルム状焼成材料の焼成後の熱伝導率とした。結果を表１に示す。

[0106] （せん断接着力の測定）

フィルム状焼成材料の焼成後のせん断接着力は、以下の方法により測定した。

上記で得られたフィルム状焼成材料を $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ にカットし、これを直径 10mm の断面を持つ高さ 5mm の、円柱体形状の銅被着体の上面に貼付し、その上に直径 5mm の断面を持つ高さ 2mm の、円柱体形状の銅被着体を載せて、窒素雰囲気下で 350°C 、 10MPa の条件にて３分間加圧焼成し、接合接着力測定用試験片を得た。常温で、この試験片の接着面に対して $6\text{mm}/\text{分}$ の速度でせん断方向から力を加え、接着状態が破壊するときの強度を測定し、これをせん断接着力とした。結果を表１に示す。

[0107]

[表1]

(表 1)		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
第 1 の金属粒子	金属種	銀	銀	銀	銀	銀	銀	銀
	平均粒子径 [nm]	40	40	40	65	40	40	40
	最小粒子径 [nm]	20	20	20	35	20	20	20
第 2 の金属粒子	最大粒子径 [nm]	95	95	95	210	95	95	95
	金属種	銅	銅	銅	銅	銀	銅	銅
	平均粒子径 [nm]	3500	3500	3500	5000	3500	15000	3500
質量比 (第 1 の金属粒子/第 2 の金属粒子)	最小粒子径 [nm]	500	500	500	900	700	3500	500
	最大粒子径 [nm]	7000	7000	7000	8900	6500	45000	7000
		0.2	3.0	8.5	3.0	3.0	3.0	0.08
評価	分散状態	○	○	○	○	○	×	×
	熱伝導率 [W/(m·K)]	310	330	300	290	330	120	110
	せん断接着力 [MPa]	43	66	75	56	61	21	20

[0108] 表 1 から明らかなように、実施例 1～5 のフィルム状焼成材料は、比較例 1～2 のフィルム状焼成材料と比較し、熱伝導性に優れ、せん断接着力が高いものであった。

[0109] 各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。また、本発明は各実施形態によって限定されることはなく、

請求項（クレーム）の範囲によってのみ限定される。

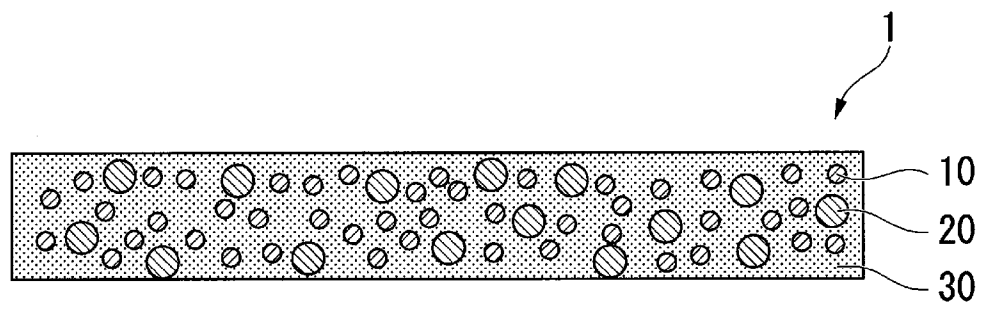
符号の説明

- [0110] 1 フィルム状焼成材料
- 2 支持シート
- 3 基材フィルム
- 4 粘着剤層
- 5 リングフレーム
- 1 0 第1の金属粒子
- 2 0 第2の金属粒子
- 3 0 バインダー成分
- 1 0 0 a 支持シート付フィルム状焼成材料
- 1 0 0 b 支持シート付フィルム状焼成材料

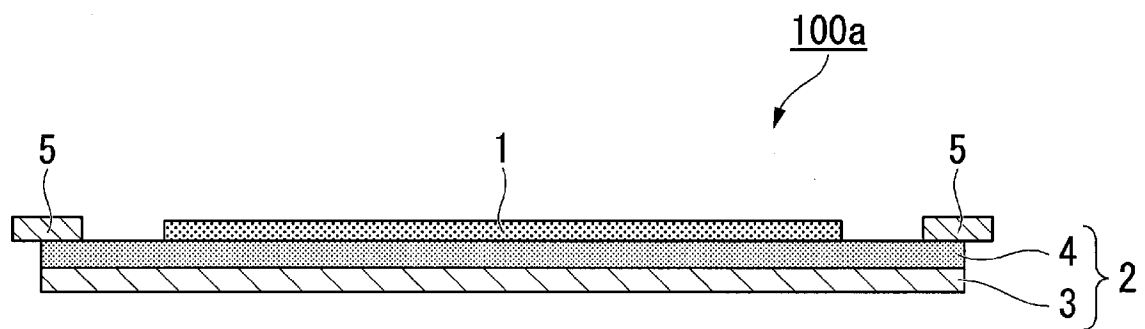
請求の範囲

- [請求項1] 第1の金属粒子、第2の金属粒子及びバインダー成分を含有するフィルム状焼成材料であって、
- 前記第1の金属粒子の平均粒子径が100nm以下であり、かつ最大粒子径が250nm以下であり、
- 前記第2の金属粒子の平均粒子径が1000～7000nmであり、最小粒子径が250nm超であり、かつ最大粒子径が10000nm以下であり、
- 第1の金属粒子／第2の金属粒子で表される質量比が0.1以上である、フィルム状焼成材料。
- [請求項2] 請求項1に記載のフィルム状焼成材料と、前記フィルム状焼成材料の少なくとも一方の側に設けられた支持シートと、を備えた支持シート付フィルム状焼成材料。
- [請求項3] 前記支持シートが、基材フィルム上に粘着剤層が設けられたものであり、
- 前記粘着剤層上に、前記フィルム状焼成材料が設けられている、請求項2に記載の支持シート付フィルム状焼成材料。

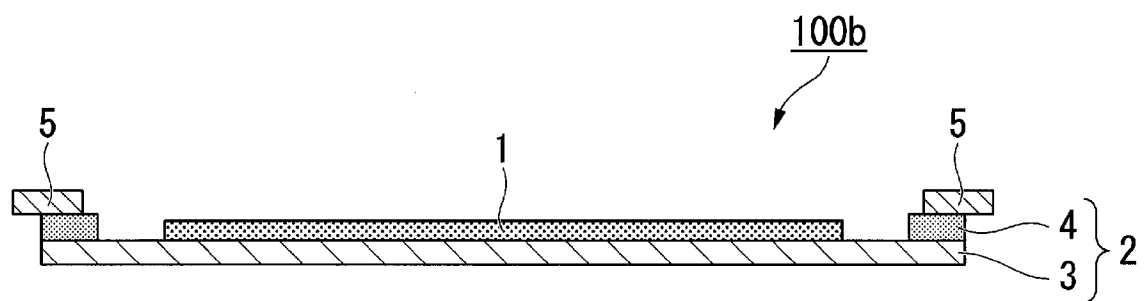
[図1]



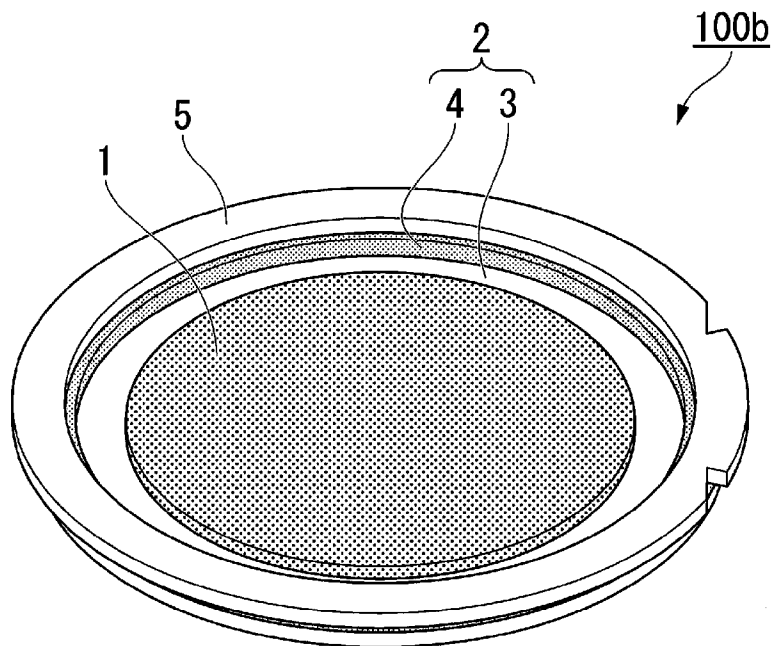
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B22F3/00 (2006.01) i, B22F5/00 (2006.01) i, H01L23/373 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. B22F3/00, B22F5/00, H01L23/373

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-130417 A (NITTO DENKO CORP.) 16 July 2015, claims 1, 11, paragraphs [0001]-[0004], [0018], [0019], [0043]-[0046], [0053], [0054], [0063]-[0082], [0095]-[0100], [0146]-[0165], table 1, fig. 3, 4 (Family: none)	1-3
Y	JP 2016-121329 A (NITTO DENKO CORP.) 07 July 2016, paragraphs [0001], [0041], [0042]-[0044], [0096]-[0101], table 1, fig. 1, 2 & US 2017/0369744 A1, paragraphs [0001], [0061]-[0064], [0128]-[0148], table 1, fig. 1, 2 & EP 3239258 A1 & CN 107109146 A	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25.02.2019

Date of mailing of the international search report
12.03.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-069558 A (NITTO DENKO CORP.) 06 April 2017, paragraphs [0001], [0073], [0131]-[0141], table 1, fig. 1, 2 (Family: none)	1-3
Y	JP 2010-118280 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 27 May 2010, paragraphs [0001], [0015], [0029], [0032], [0046]-[0048], [0062]-[0064], table 5 & CN 101952902 A	1-3
Y	JP 2002-016345 A (HITACHI, LTD.) 18 January 2002, paragraphs [0001], [0011]-[0015], [0043]-[0046] (Family: none)	1-3
Y	JP 2016-164864 A (NORITAKE CO., LTD.) 08 September 2016, paragraphs [0006], [0040], [0056]-[0069], table 1, fig. 2 (Family: none)	1-3
Y	JP 2017-179551 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 05 October 2017, paragraphs [0009], [0082]-[0096], table 1 (Family: none)	1-3
Y	JP 2000-038608 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 08 February 2000, paragraphs [0004], [0009], [0026]-[0043] (Family: none)	1-3
Y	JP 2013-199686 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 03 October 2013, paragraph [0055] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F3/00(2006.01)i, B22F5/00(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F3/00, B22F5/00, H01L23/373

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-130417 A（日東電工株式会社） 2015.07.16, 請求項1, 11、段落[0001]-[0004], [0018], [0019], [0043]-[0046], [0053], [0054], [0063]-[0082], [0095]-[0100], [0146]-[0165], 表1, 図3, 4, (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.02.2019

国際調査報告の発送日

12.03.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

荒木 英則

4E

1191

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-121329 A (日東電工株式会社) 2016.07.07, 段落[0001], [0041], [0042]-[0044], [0096]-[0101], 表 1, 図 1, 2 & US 2017/0369744 A1 段落[0001], [0061]-[0064], [0128]-[0148], 表 1, 図 1, 2 & EP3239258 A1 & CN 107109146 A	1-3
Y	JP 2017-069558 A (日東電工株式会社) 2017.04.06, 段落[0001], [0073], [0131]-[0141], 表 1, 図 1, 2 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2010-118280 A (住友電気工業株式会社) 2010.05.27, 段落[0001], [0015], [0029], [0032], [0046]-[0048], [0062]-[0064], 表 5 & CN 101952902 A	1-3
Y	JP 2002-016345 A (株式会社日立製作所) 2002.01.18, 段落[0001], [0011]-[0015], [0043]-[0046] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2016-164864 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2016.09.08, 段落[0006], [0040], [0056]-[0069], 表 1, 図 2 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2017-179551 A (新日鉄住金化学株式会社) 2017.10.05, 段落[0009], [0082]-[0096], 表 1 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2000-038608 A (日亜化学工業株式会社) 2000.02.08, 段落[0004], [0009], [0026]-[0043] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2013-199686 A (東邦チタニウム株式会社) 2013.10.03, 段落[0055] (ファミリーなし)	1-3