

(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
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

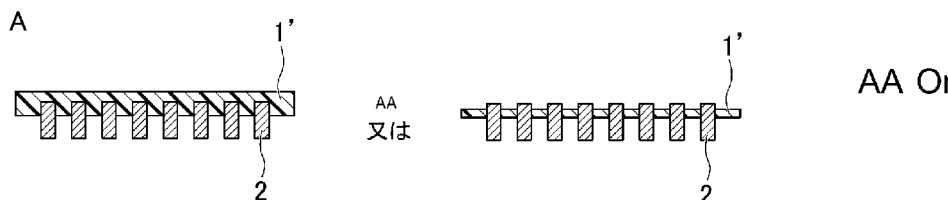
WO 2024/090403 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/60 (2006.01) *H01L 23/12* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) **CORPORATION** [US/US]; 486860994 ミシガン州ミッドランド ウェスト サルツバークロード 2200 Michigan (US).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038262 (72) 発明者: 山崎 亮介 (YAMAZAKI RYOSUKE); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 吉田 伸(YOSHIDA Shin); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 陳 翔銓 (CHEN HSIANG CHUAN); 10480 台北市松山区民生東路三段 2 号 5 - 2 楼 2 室 Taipei City (TW).
- (22) 国際出願日: 2023年10月24日(24.10.2023)
- (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 2022-169954 2022年10月24日(24.10.2022) JP
- (71) 出願人: ダウ・東レ株式会社(DOW TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目 2 番 2 4 号 Tokyo (JP). ダウ シリコンズ コーポレーション(DOW SILICONES (74) 代理人: 村山 靖彦, 外(MURAYAMA Yasuhiko et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).

(54) Title: CONDUCTIVE PILLAR MODULE PRECURSOR FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR, CONDUCTIVE PILLAR MODULE FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR, SEMICONDUCTOR OR SEMICONDUCTOR PRECURSOR, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体、半導体製造用導電性ピラーモジュール、半導体または半導体前駆体、並びにその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Conventionally, it was not possible to obtain a conductive pillar module that is for manufacturing a semiconductor, that can be used for laying a secondary wiring on a substrate of a flip chip package and forming a redistribution layer (RDL) in a chip-last (RDL-first) package, and that does not use a lithographic technique. Provided are: a conductive pillar module precursor that is for manufacturing a semiconductor, that has a structure in which a conductive pillar member is carried by a sheet-like cured resin, and that has durability, stress relaxation properties, and sufficient adhesiveness to a substrate; a semiconductor or a semiconductor precursor; and methods for manufacturing the same.

(57) 要約: 従来技術では、フリップチップパッケージの基板への二次配線や、チップラスト (RDLファースト) パッケージにおける再配置層 (RDL) 形成に利用することができ、リソグラフィ技術を使用しない半導体製造用導電性ピラーモジュールは得られていなかった。シート状の樹脂硬化物により導電性ピラー部材が担持された構造を備え、十分な基板への密着性、応力緩和性および耐久性を有する、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体、半導体または半導体前駆体及びそれらの製造方法を提供する。

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：

半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体、半導体製造用導電性ピラーモジュール、半導体または半導体前駆体、並びにその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体、半導体製造用導電性ピラーモジュール、半導体または半導体前駆体、並びにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体の製造において、チップと基板を接続するために、はんだバンプを使用するフリップチップパッケージ技術が約30年前から使用されている。近年では半導体装置等の小型化が進んでおり、その基板構造の微細化が顕著となってきているが、はんだバンプの使用は、ピッチの制約を受けてしまう。したがって、100 μ m以下の微細化においては、銅ピラー配線を使用して、高I/O（入出力）密度でより微細なピッチを可能にしている。

[0003] 特許文献1には、フリップチップパッケージ技術およびレジスト技術を使用して、銅ピラー配線を作成する方法が開示されている。

[0004] しかしながら、特許文献1に記載された方法は、フォトリソ層の形成および剥離のリソグラフィ技術が必要であり、製造時間が長くなり、工程数が増えるため、コストが高くなるという問題がある。

[0005] したがって、従来技術より簡便な製造方法により、製造工程および時間を短縮すること、および半導体製造のコストを低減することが求められている。

[0006] また、導電性ピラーモジュールに使用される樹脂には、金属との密着性がよく、ブラスト処理できる被膜が必要である。加えて、フリップチップパッケージにおいては、リフロー後の耐久性、別の半導体の製造方法であるファンアウトパッケージにおいては、RDL（再配置層）形成工程への適用性な

どの、用途に応じた次工程への適性が求められる。したがって、導電性ピラーモジュールに使用される樹脂には、様々な基板への密着性、応力緩和性、耐久性が求められる。

[0007] 一方、硬化性シリコン組成物は、硬化して、優れた耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、耐候性、撥水性、および透明性を有する硬化物を形成できることから、幅広い産業分野で利用されている。特に硬化性シリコン組成物の硬化物は一般的に、他の有機材料と比較して変色しにくく、また、物理的物性の経時低下が小さいため、半導体装置の封止剤としても適している。

[0008] 本出願人は、特許文献2および特許文献3において、成型用のホットメルト性の硬化性粒状シリコン組成物および反応性シリコン組成物を提案している。これらのシリコン組成物はそれらの性状を達成するために無機充填材が多量に入っており、その溶融粘度は比較的高い。

[0009] 近年の半導体装置の小型化に伴う微細化された基板を封止する場合、封止時には低い粘度が必要となる。また、近年の半導体装置の大面积化に伴い、封止剤としてはフィルム状、またはシート状のものが好ましいとされる傾向があり、導電性ピラーモジュールに使用される樹脂組成物においても同様である。上記の溶融粘度の比較的高い、成型用のホットメルト性の硬化性粒状シリコン組成物および反応性シリコン組成物では、導電性ピラーモジュールに使用される、シート状の樹脂組成物としては適さなかった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2017-17300号公報

特許文献2：国際公開第2016/136243号

特許文献3：国際公開第2019/078140号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] したがって、従来技術では、フリップチップパッケージの基板への二次配

線や、チップラスト（RDLファースト）パッケージにおける再配置層（RDL）形成に利用することができ、リソグラフィ技術を使用しない半導体製造用導電性ピラーモジュールは得られていなかった。

[0012] 本発明は、前記課題を解決すべくなされたものであり、十分な基板への密着性、応力緩和性および耐久性を有する、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体、半導体製造用導電性ピラーモジュール、半導体または半導体前駆体、並びにその製造方法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

[0013] 本発明者らは、前記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、シート状の樹脂硬化物により導電性ピラー部材が担持された構造を備える、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体によって達成される。

[0014] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体は、シート状の樹脂硬化物がシリコン硬化物であり、導電性ピラー部材が短径長50～500 μm 、長径長50～500 μm の導電性ピラーであることが好ましい。

[0015] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体は、シート状の樹脂硬化物がヒドロシリル化反応により硬化して得たシリコン硬化物であり、導電性ピラー部材が直径50～500 μm 、高さ50～2000 μm の円柱状銅ピラーであることが好ましい。

[0016] 本発明はまた、シート状の樹脂硬化物により導電性ピラー部材が担持され、かつ、当該導電性ピラー部材がシート状の樹脂硬化物の両面から露出した構造を備える、半導体製造用導電性ピラーモジュールにも関する。

[0017] 本発明はまた、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュールの少なくとも一部の導電性ピラー部材が、基板にはんだ付けされ、シート状の樹脂硬化物の反対側の面から露出した導電性ピラーが直接または導電層（再配置層）を介して半導体チップに接着された構造を有する、半導体または半導体前駆体にも関する。

[0018] 本発明の半導体または半導体前駆体は、基板、半導体チップおよび導電性

ピラー部材の間隙がモールドアンダーフィル材料により充填された構造を備えることが好ましい。

[0019] 本発明はまた、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体から露出した導電性ピラー部材を半導体チップまたは基板に接着する工程を含む、半導体または半導体前駆体の製造方法にも関する。

[0020] 本発明はまた、以下の工程（Ⅰ）～（Ⅳ）を含む、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法にも関する：

工程（Ⅰ）：導電性ピラー部材をモールド部材上に配置する工程、

工程（ⅠⅠ）：少なくとも１種の硬化性樹脂組成物および任意で剥離性ライナーを導電性ピラー部材上に配置する工程、

工程（ⅠⅠⅠ）：加熱および高エネルギー線の照射から選択される１種以上の硬化手段により、硬化性樹脂組成物をシート状に硬化させる工程、および

工程（Ⅳ）：任意で前記の剥離性ライナーを除去した後に、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体をモールド部材から分離する工程。

[0021] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法は、工程（ⅠⅠ）において使用する硬化性樹脂組成物が、加熱溶融性を備えた硬化性樹脂組成物のシートであり、かつ、当該硬化性樹脂組成物のシートを導電性ピラー部材上に配置した後に当該硬化性樹脂組成物のシートを加熱溶融させることにより導電性ピラーの少なくとも一部を硬化性樹脂組成物のシート内部に担持する工程であることを特徴とすることが好ましい。

[0022] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法は、工程（ⅠⅠ）において使用する硬化性樹脂組成物が、加熱溶融性を備えた、ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートであり、かつ、当該ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートを導電性ピラー部材上に配置した後に当該ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートを加熱溶融させることにより導電性ピラー部材の少なくとも一部を硬化性樹脂組成物のシート内部に担持する工程であることを特徴とし、かつ、

工程（ⅠⅠⅠ）が加熱および高エネルギー線の照射から選択される１種以

上の硬化手段により、ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートをシート状に硬化させる工程であることを特徴とすることが好ましい。

[0023] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法は、前記の工程（IV）の後、任意で露出した導電性ピラー部材を半導体用チップまたは基板に接着した後に、そのシート状の樹脂硬化物の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物の両面に導電性ピラー露出させる工程をさらに有することが好ましい。

[0024] 本発明はまた、以下の工程（I'）～（V'）を含む、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法にも関する：

工程（I'）：導電性ピラー部材を第1のモールド部材上に配置する工程、

工程（II'）：前記の導電性ピラー部材上に第2のモールド部材を配置する工程、

工程（III'）：導電性ピラー部材、第1のモールド部材および第2のモールド部材の間隙を硬化性樹脂組成物により充填する工程、

工程（IV'）：加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段により、前記の硬化性樹脂組成物をシート状に硬化させる工程、および

工程（V'）：半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体から、前記の第1のモールド部材および第2のモールド部材を分離する工程。

[0025] 本発明はまた、以下の工程（L1）～（L5）を含む、半導体または半導体前駆体の製造方法にも関する：

工程（L1）：本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を、キャリア部材上に密着させる工程、

工程（L2）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の、シート状の樹脂硬化物から露出した片面の導電性ピラー部材を半導体用チップに接着させる工程、

工程（L3）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体からキャリア部材を除去した後、シート状の樹脂硬化物の少なくとも片方の面を削り取

ることにより、シート状樹脂硬化物の表面に導電性ピラーを露出させる工程、

工程（L 4）：工程（L 3）で露出させた導電性ピラー部材を、基板にはんだ付けする工程、および

工程（L 5）：基板、半導体チップおよび導電性ピラー部材の間隙をモールドアンダーフィル材料により充填する工程。

[0026] 本発明はまた、以下の工程（L 1'）～（L 5'）を含む、半導体または半導体前駆体の製造方法にも関する：

工程（L 1'）：本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を、キャリア部材上に密着させる工程、

工程（L 2'）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の、シート状の樹脂硬化物から露出した片面の導電性ピラー部材を基板にはんだ付けにより接着する工程、

工程（L 3'）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体からキャリア部材を除去した後、シート状の樹脂硬化物の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物の表面に導電性ピラーを露出させる工程、

工程（L 4'）：工程（L 3'）で露出させた導電性ピラーを直接または導電層（再配置層）を介して半導体チップに接着する工程、および

工程（L 5'）：基板、半導体チップおよび導電性ピラーの間隙をモールドアンダーフィル材料により充填する工程。

発明の効果

[0027] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体又は半導体製造用導電性ピラーモジュールは、フリップチップパッケージの基板への二次配線や、チップラスト（RDLファースト）パッケージにおける再配置層（RDL）形成に利用することが可能であり、かつ、基板への密着性、応力緩和性および耐久性が優れるという特徴を有する。また、この導電性ピラーモジュールを使用した半導体または半導体前駆体を提供することができる。

[0028] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法、または半導体若しくは半導体前駆体の製造方法によれば、リソグラフィー技術を使用しない、工程数および時間の短縮された製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の一実施形態である。

[図2]本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュールの一実施形態である。

[図3]本発明の半導体または半導体前駆体の一実施形態である。

[図4]本発明の半導体または半導体前駆体の一実施形態である。

[図5]本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法の一実施形態である。

[図6]本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法により製造された導電性ピラーモジュール前駆体の一実施形態である。

[図7]本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法の一実施形態である。

[図8]フリップチップパッケージによる、本発明の半導体または半導体前駆体の製造方法の一実施形態である。

[図9]RDL（再配置層）を用いたチップラスタパッケージによる、本発明の半導体または半導体前駆体の製造方法の一実施形態である。

[図10]実施例で使用した硬化性シリコンシートの製造装置の全体構成（シート化を含む部全体）を表す図である。

[図11]実施例で得られた構造体を250℃に設定したオーブンに30秒入れた後に構造体の反りや導電性ピラーの移動を確認した結果を示すものである。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施す

ることができる。

[0031] 本発明において大気圧とは、本発明の硬化性シリコン組成物を実験室または工場等で取り扱う環境における大気圧をいい、特定の圧力に限定されないが、通常は、1気圧（1013.25hPa）に対してマイナス100hPaからプラス100hPaの範囲に入る気圧をいい、特に1気圧（1013.25hPa）をいう。

[0032] 本明細書において、室温とは、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を取り扱う者がいる環境の温度をいう。室温は、一般的には、0℃～40℃、特に15～30℃、とりわけ18℃～25℃をいう。

[0033] [半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体]

以下、まずは本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体について詳細に説明する。本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体は、シート状の樹脂硬化物により導電性ピラー部材が担持された構造を備えることを特徴とする。

[0034] 図1には、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体（A）の一実施形態を示す。本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体は、シート状の樹脂硬化物（1'）に複数の導電性ピラー部材（2）が担持された構造を備える。担持された構造とは、導電性ピラー部材（2）が、シート状の樹脂硬化物（1'）の少なくとも片面から、露出した構造をいう。

[0035] シート状の樹脂硬化物は、硬化性シリコン組成物の硬化物であってもよい。

[0036] 硬化性シリコン組成物は、（A）200℃下で1時間暴露した時の質量減少率が2.0質量%以下である、下記の（A1）成分および（A2）成分を20：80～90：10の質量比で含むオルガノポリシロキサン樹脂 100質量部、

（A1）分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、かつ、 $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない25℃において固体

のオルガノポリシロキサン樹脂、

(A2) 分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、かつ、 $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂、

(B) 炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を、分子内に少なくとも2個有し、25℃において液状のまたは可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサン 10~100質量部、

(C) 分子内に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：組成物全体に含まれるケイ素原子に結合したアルケニル基1個当りのケイ素原子に結合した水素原子の数が0.5~20.0個となる量、を含有してなり、組成物全体としてホットメルト性を有することを特徴とする硬化性シリコーン組成物であってもよい。

[0037] 本発明において、特に別段の記載がない限り、「ホットメルト性を有する」とは、組成物の軟化点が50~200℃の間にあり、組成物が100℃において1~500Pa・sの熔融粘度を有し、流動可能な性質を有することをいう。したがって、本明細書において、ホットメルト性を有する硬化性シリコーン組成物は、硬化性ホットメルトシリコーン組成物とも記す。

[0038] すなわち、硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、(A1) 200℃下で1時間暴露した時の質量減少率が2.0質量%以下であり、分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、かつ、 $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位（以下、「Q単位」という）を全シロキサン単位の20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂、および(A2) 200℃下で1時間暴露した時の質量減少率が2.0質量%以下であり、分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、かつ、Q単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂を、(A1) : (A2) = 20

: 80~90 : 10、35 : 65~90 : 10、50 : 50~90 : 10の質量比で組み合わせたもの（成分（A））および25℃において液状のまたは可塑性を有する炭素-炭素二級結合含有直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサン（成分（B））を主成分とし、架橋剤としてオルガノハイドロジェンポリシロキサン（成分（C））を含有する、ヒドロシリル化反応を用いて熱硬化可能なシリコーン組成物である。また、硬化性ホットメルトシリコーン組成物には、任意選択によってヒドロシリル化反応遅延剤いわゆる硬化遅延剤を用いてもよいが、その場合、沸点が200℃以上、特に沸点が1気圧下（1013.25 hPa）で200℃以上の硬化遅延剤を使用することが好ましい。さらに、硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、本発明が目的とする特性を維持できる範囲で、当分野で公知のその他の添加剤を添加してもよい。

[0039] [硬化性シリコーン組成物のホットメルト性および構成]

硬化性シリコーン組成物は、組成物全体としてホットメルト性を有し、加熱条件下で流動可能であることを特徴とする。特に、硬化性シリコーン組成物はその軟化点が50℃以上であり、150℃において溶融粘度（好適には、後述の高化式フローテスターにより測定される値で200 Pa·s未満の溶融粘度）を有することが好ましい。なお、本発明では、組成物全体としてホットメルト性を有していればよく、当該組成物を構成する個別の成分（特に（A）成分）はホットメルト性を有しない。

[0040] [成分（A）]

本組成物を硬化してなる硬化生成物の表面のべたつき（表面タック）を可能な限り低減し、および、高温下における硬化物の弾性率の変化を抑制するため、成分（A）の200℃下で1時間暴露した時の質量減少率が2.0質量%以下とする必要がある。

[0041] 硬化性シリコーン組成物は、成分（A）として、炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、Q単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を示さない、25℃で固体のオルガ

ノポリシロキサン樹脂と、炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、Q単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を示さない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂との20:80~90:10、35:65~90:10、50:50~90:10の質量比の組み合わせ物を含む。当該オルガノポリシロキサン樹脂は、さらに、 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ (Rはそれぞれ独立して、一価有機基、特に炭素数1~10の一価炭化水素基を表す) で表されるシロキサン単位や、 $R^2O_{1/2}$ (R^2 は水素原子または1~10個の炭素原子を有するアルキル基) で表される水酸基またはアルコキシ基を含んでもよいが、好適には、全シロキサン単位の20モル%以上、好ましくは40モル%以上、特に、40~90モル%の範囲でQ単位を含むものである。Q単位の含有量が20モル%未満では、たとえオルガノポリシロキサン樹脂がその他の分岐シロキサン単位 (たとえば、 $RSiO_{3/2}$) を多量に含んでいても、本発明の技術的効果を達成できない場合がある。

[0042] このような (A) オルガノポリシロキサン樹脂は、

(A1) 分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、かつ、Q単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂、および

(A2) 分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、かつ、Q単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂を20:80~90:10、35:65~90:10、50:50~90:10 (成分(A1):成分(A2))の質量比で含むオルガノポリシロキサン樹脂の混合物である。ここで、硬化反応性とは、成分(C)のオルガノハイドロジェンシロキサンとヒドロシリル化反応をすることができ、それによって組成物全体が硬化可能であることを意味し、アルケニル基、アクリロキシ基等の分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を意味する

。

[0043] 上記の (A) 成分はそれ単独ではホットメルト性を示さないが、後述する (B) 成分と所定の量比の範囲内で併用することで、組成物全体としてホットメルト性を有するようにすることができる。

[0044] [硬化反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン樹脂 (A 1)]

上記成分 (A 1) は、本組成物の主剤の一つであり、Q 単位を 20 モル% 以上含有し、単独ではホットメルト性を有さず、また、分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン樹脂である。

[0045] 成分 (A 1) は、分子内に炭素-炭素二重結合を有する硬化反応性基を有することが必要である。このような硬化反応性基は、ヒドロシリル化反応性の官能基であり、成分 (C) とのヒドロシリル化架橋反応によって、硬化物を形成しうる。このような硬化反応性基は、特にアルケニル基であってよく、例えば、ビニル基、ヘキセニル基などの炭素数 2~10 のアルケニル基が挙げられる。

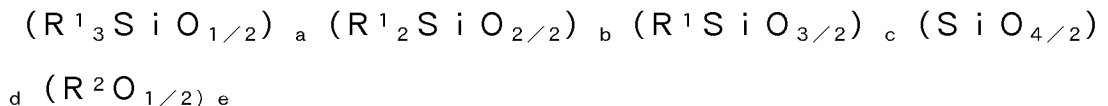
[0046] 成分 (A 1) は、それ単独ではホットメルト性を有さず、無溶媒の状態では固体状のオルガノポリシロキサン樹脂である。ここで、ホットメルト性を有しないとは、成分 (A 1) であるオルガノポリシロキサン樹脂がそれ単独では 200℃ 以下において加熱溶融挙動を示さないということであり、具体的には、200℃ 以下において軟化点および溶融粘度を有さないことを意味する。成分 (A 1) がこのような物性を示すためには、オルガノポリシロキサン樹脂中の官能基が炭素原子数 1~10 の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数 1~10 のアルキル基から選ばれる官能基であり、フェニル基等のアリール基を実質的に含まないこと、例えば全ケイ素結合有機基に占めるアリール基の割合が 5 モル% 以下、2 モル% 以下であってよく、アリール基を全く含まないことが好ましい。成分 (A 1) が有機基としてフェニル基等のアリール基を大量に含む場合、当該成分はそれ単独でホットメルト性となる場合があり、かつ、Q 単位に由来する硬化生成物を補強する効果が低下

する場合がある。

[0047] 好適には、成分（A 1）のオルガノポリシロキサン樹脂のケイ素原子に結合した官能基は、メチル基およびビニル基等のアルケニル基から選ばれる基であり、全てのケイ素原子に結合した有機基の70モル～99モル%がメチル基であってよい、その他のケイ素原子に結合した有機基がビニル基等のアルケニル基であってよい。かかる範囲において、成分（A 1）はそれ単独ではホットメルト性ではなく、硬化性シリコーン組成物から得られる硬化物の高温下における耐着色性等に特に優れた成分として有用である。なお、当該成分（A 1）のオルガノポリシロキサン樹脂は、少量の水酸基またはアルコキシ基を含んでいてもよい。

[0048] 成分（A 1）は、無溶媒の状態で固体状のオルガノポリシロキサン樹脂であり、好適には、成分（A 1）は、

（A 1 - 1）下記平均単位式：



（式中、各R¹は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、但し1分子中の全R¹の1～12モル%がアルケニル基であり；各R²は水素原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり；a、b、c、dおよびeは、以下を満たす数である：0.10 ≤ a ≤ 0.60、0 ≤ b ≤ 0.70、0 ≤ c ≤ 0.80、0.20 ≤ d ≤ 0.65、0 ≤ e ≤ 0.05、但し、0.20 ≤ c + d、かつ a + b + c + d = 1）

で表される、それ単独ではホットメルト性を有しない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂である。

[0049] 上記の平均単位式において、各R¹は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基、例えば、メチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基である。更に、1分子中の全R¹の1～12モル%がアルケニル基であり、1分子中の全R¹の2～10モル%がアルケニル基、特に好ましくはビニル基である。アルケニル基の含有量が前記範囲

の下限未満では、得られる硬化物の機械的強度（硬度等）が不十分となる場合がある。他方、アルケニル基の含有量が前記範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。

[0050] 上記式中、 R^2 は水素原子または1～10個の炭素原子を有するアルキル基である。 R^2 のアルキル基として、メチル基が例示できる。当該 R^2 を含む基 $R^2O_{1/2}$ は、成分（A）のオルガノポリシロキサン樹脂が有する水酸基またはアルコキシ基に該当する。

[0051] 上記式中、 a は一般式： $R^1_3SiO_{1/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 a は、 $0.1 \leq a \leq 0.60$ 、 $0.15 \leq a \leq 0.55$ を満たす。 a が前記の範囲の下限以上であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。他方、 a が前記範囲の上限以下であれば、硬化性シリコン組成物を硬化させて得られる硬化物の機械的強度（硬度、伸び率等）が低くなりすぎない。

[0052] 上記式中、 b は一般式： $R^1_2SiO_{2/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 b は、 $0 \leq b \leq 0.70$ 、 $0 \leq b \leq 0.60$ を満たす。 b が前記の範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。

[0053] 上記式中、 c は、一般式： $R^3SiO_{3/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 c は、 $0 \leq c \leq 0.80$ 、 $0 \leq c \leq 0.75$ を満たす。 c が前記の範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない、低タックまたはタックフリーの組成物を得ることができる。本発明において、 c は0であってよく、かつ好ましい。

[0054] 上記式中、 d は、 Q 単位の割合を示す数であり、 $0.20 \leq d \leq 0.65$ 、 $0.25 \leq d \leq 0.65$ であってよい。 d が前記の数値範囲内であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現で

き、組成物を硬化させて得られる硬化物が比較的硬く、かつ、実用上十分な柔軟性を有することができる。

[0055] 上記式中、 e は一般式： $R^2O_{1/2}$ の単位の割合を示す数であり、同単位はオルガノポリシロキサン樹脂中に含まれうる、ケイ素原子に結合した水酸基またはアルコキシ基を意味する。 e は、 $0 \leq e \leq 0.05$ であり、好ましくは $0 \leq e \leq 0.03$ を満たす。 e が範囲の上限以下であれば、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現する材料を得ることができる。なお、上記式中、各シロキサン単位の総和である a 、 b 、 c および d の合計は1に等しい。

[0056] 成分(A1)は、上記の特徴を有するオルガノポリシロキサン樹脂であるが、室温においては固体であるため、後述する成分(B)と物理的に混合するためにはトルエン、キシレン、およびメシチレン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフランおよびジプロピルエーテル等のエーテル類；ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、およびデカメチルテトラシロキサン等のシリコーン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、および酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、およびメチルイソブチルケトン等のケトン類などからなる群から選択される溶剤または溶剤混合物に溶かした状態で使用してよい。ここで使用する溶剤は、後述する工程において効率良く除去することが可能である。

[0057] [成分(A2)]

成分(A2)は、本組成物の主剤の一つであり、それ単独ではホットメルト性を有しない、硬化反応性の官能基を含有しない、25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂であり、前記の成分(A1)および成分(B)と所定の量的範囲内で併用することで、硬化性シリコーン組成物全体としてのホットメルト性および硬化性シリコーン組成物を硬化させて得られる硬化物の優れた応力緩和性を実現するための成分である。

[0058] 成分(A2)は、それ単独ではホットメルト性を有さず、無溶媒の状態では固体状のオルガノポリシロキサン樹脂である。ホットメルト性を有しない場

合の成分（A 2）の挙動、フェニル基等のアリール基を含まないことが好ましいことは、成分（A 1）と同様である。

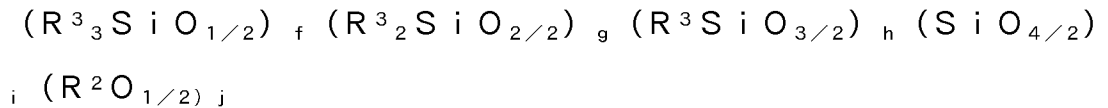
[0059] 成分（A 2）は、成分（A 1）同様に25℃において固体状であり、Q単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂であるが、分子内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有しないことを特徴とする。すなわち、成分（A 2）はオルガノポリシロキサン樹脂中の官能基としてビニル基等のアルケニル基を含まないことを特徴とする。成分（A 2）のオルガノポリシロキサン樹脂が有する基としては炭素原子数1~10の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数1~10のアルキル基が挙げられ、このオルガノポリシロキサン樹脂はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないこと、例えば全ケイ素結合有機基に占めるアリール基の割合が5モル%以下、2モル%以下であってよく、アリール基を全く含まないことが好ましい。

[0060] 好適には、成分（A 2）中のケイ素原子に結合した官能基は、メチル基等の炭素原子数1~10のアルキル基であり、全てのケイ素原子に結合した有機基の70モル~100モル%がメチル基であってよい。かかる範囲において、成分（A 2）はそれ単独ではホットメルト性を示さず、かつ、 $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を含む硬化物の補強効果に特に優れる成分であることができる。なお、当該成分（A 2）のオルガノポリシロキサン樹脂は、少量の水酸基またはアルコキシ基を含んでいてもよい。

[0061] 成分（A 2）は、分子内に炭素-炭素二重結合を有する硬化反応性官能基を有しないので、それ自体では、成分（C）のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと組み合わせても硬化物を形成しないが、硬化性シリコーン組成物全体としてのホットメルト性の改善や硬化性シリコーン組成物を硬化して得られる硬化物に対する補強効果を有する。また、必要に応じて、硬化反応性官能基を有する成分（A 1）と併用することで、得られる硬化性シリコーン組成物の加熱溶融特性、および組成物の硬化後の物性などを調節することができる。

[0062] 成分(A2)は、無溶媒の状態で25℃において固体状のオルガノポリシロキサン樹脂であり、分子内に分岐シロキサン単位であるQ単位を全シロキサン単位の20モル%以上含有することを特徴とする。好適には、成分(A2)のオルガノポリシロキサンは、Q単位が、全シロキサン単位の40モル%以上であり、50モル%以上、特に、50~65モル%の範囲である。

[0063] 好適には、成分(A2)は、下記平均単位式：



(式中、各R³は独立して1~10個の炭素原子を有し、炭素-炭素二重結合を含まない一価炭化水素基；R²は水素原子または1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり；f、g、h、iおよびjは、以下を満たす数である：
 $0.35 \leq f \leq 0.55$ 、 $0 \leq g \leq 0.20$ 、 $0 \leq h \leq 0.20$ 、 $0.45 \leq i \leq 0.65$ 、 $0 \leq j \leq 0.05$ 、かつ $f + g + h + i = 1$)

で表される、それ単独ではホットメルト性を有しないオルガノポリシロキサン樹脂である。

[0064] 上記の平均単位式において、各R³は独立して1~10個の炭素原子を有し、炭素-炭素二重結合を含まない一価炭化水素基、例えば、メチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基からなる群から選択される基である。ここで、1分子中の全R³の70モル%以上がメチル基等の炭素原子数1~10のアルキル基、特にメチル基であることが、工業生産上および発明の技術的効果の見地から、特に好ましい。一方、R³はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等のアリール基を大量に含む場合、成分(A2)自体がホットメルト性を有することになって、本発明の技術的効果を達成できなくなる場合があるほか、硬化性シリコーン組成物を硬化して得られる硬化物の高温下での耐着色性が悪化する場合がある。

[0065] 上記式中、R²は上述したとおりであるが、R²がアルキル基である場合、メチル基が例示できる。

- [0066] 上記式中、 f は、一般式： $R^{3.3}SiO_{1.2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 f は、 $0.35 \leq f \leq 0.55$ 、 $0.40 \leq f \leq 0.50$ を満たす。 f が前記範囲の下限以上であれば、本成分を含む硬化性シリコーン組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。他方、 f が前記範囲の上限以下であれば、得られる硬化物の機械的強度（硬度等）が低くなりすぎない。
- [0067] 上記式中、 g は、一般式： $R^{3.2}SiO_{2.2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 g は、 $0 \leq g \leq 0.20$ 、 $0 \leq g \leq 0.10$ を満たす。 g が範囲の上限以下であれば、本成分を含む硬化性シリコーン組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。本発明において、 g は0であってよい。
- [0068] 上記式中、 h は、一般式： $R^3SiO_{3.2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 h は、 $0 \leq h \leq 0.20$ 、 $0 \leq h \leq 0.10$ を満たす。 h が範囲の上限以下であれば、本成分を含む硬化性シリコーン組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。本発明において、 h は0であってよい。
- [0069] 上記式中、 i は、 Q 単位の割合を示す数であり、 $0.45 \leq i \leq 0.65$ 、 $0.50 \leq i \leq 0.65$ であってよい。 i が当該数値範囲内において、本成分を含む硬化性シリコーン組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、硬化性シリコーン組成物を硬化させて得られる硬化物の機械的強度に優れ、かつ、組成物全体としてべたつきのない、取扱作業性の良好な組成物が実現できる。
- [0070] 上記式中、 j は一般式： $R^2O_{1.2}$ の単位の割合を示す数であり、同単位はオルガノポリシロキサン樹脂中に含まれるケイ素原子に結合した水酸基またはアルコキシ基を意味する。 j は、 $0 \leq j \leq 0.05$ 、 $0 \leq j \leq 0.03$ を満たす。 j が前記の範囲の上限以下であれば、硬化性シリコーン組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。なお、上記式中、各シロキサン単位の総和である f 、 g 、 h 、および i の合計は1に等しい。

[0071] 成分(A2)は、上記の特徴を有するオルガノポリシロキサン樹脂であり、取り扱い性に関しては前述の成分(A1)と同様である。すなわち、成分(A2)は室温(例えば25℃)において固体であるため、成分(A1)と同様、成分(B)と混合するためには上述した溶剤または溶剤混合物に溶かした状態で使用し、その後、溶媒を除去して硬化性シリコーン組成物を調製できる。

[0072] [成分(A)における揮発性の低分子量成分の除去]

成分(A1)や成分(A2)については、それぞれの生産工程において、揮発性の低分子量成分が生成する。揮発性低分子量成分は、具体的には M_4Q の構造体であり、Mユニット($R^3_3SiO_{1/2}$)とQユニット($SiO_{4/2}$)からなるオルガノポリシロキサン樹脂を重合するときに副生成物として現れる。本構造体は、硬化性シリコーン組成物から得られる硬化物の硬度を著しく下げる効果がある。成分(A1)および成分(A2)のオルガノポリシロキサン樹脂はこれらと相溶性の高い有機溶剤の存在下で原料モノマーの重合反応によって製造され、その有機溶剤を減圧乾燥等により取り除くことで固体状のオルガノポリシロキサン樹脂を得ることができるが、 M_4Q の構造体はオルガノポリシロキサン樹脂との相溶性が高く、有機溶剤を取り除くような乾燥条件では除去することは困難である。 M_4Q 構造体はそれを含むオルガノポリシロキサン樹脂を200℃以上の温度に短時間暴露することによって除去できる事は知られていたが、 M_4Q 構造体を含む硬化性シリコーン組成物を半導体等の基材と一体成型した後に、高温に暴露して M_4Q 構造体を除去すると、硬化性シリコーン組成物から生じる硬化物の体積減少並びに顕著な硬度上昇が起こり、成型物の寸法が変化し、反りなどが発生してしまうおそれがある。さらに、本 M_4Q 構造体は得られる硬化物に粘着性を付与する効果も併せ持っているため、本質的に硬化物の表面タック性を上げる効果がある。硬化物の使用用途が基板を保護する封止剤、特に片面保護を目的とする封止剤である場合、表面のタック性をできるだけ低減する必要がある場合があり、 M_4Q 構造体の存在が問題となることがある。また、本 M_4Q 構造体が組成物

または硬化物中に多量に残存していると、両面接着を目的とする接着層または封止層においても顕著な硬度上昇が起き、弾性率が大きく変化する場合があります。このため、硬化性シリコン組成物を半導体等の基材と積層させる用途に適用するためには基材と積層して硬化性シリコン組成物を硬化させる成型工程の前、できれば、硬化性シリコン組成物を調製する前の原料の時点でオルガノポリシロキサン樹脂からM₄Q構造体を除去しておくことが好ましい。

[0073] M₄Q構造体をオルガノポリシロキサン樹脂から除去する方法としては、オルガノポリシロキサン樹脂の製造工程において、粒子状のオルガノポリシロキサン樹脂を得た後に、それをオープンなどで乾燥してM₄Q構造体を取り除く方法や後述する二軸混練機にて前述した有機溶剤と一緒に取り除く方法などが挙げられる。

[0074] より具体的には、成分(A1)や成分(A2)は有機溶剤の存在下で製造され、製造工程中にM₄Q構造体等の揮発成分は副生成物として現れる。得られた粗原料であるオルガノポリシロキサン樹脂を、200℃程度の高温で短時間処理することで揮発成分は除去できるので、200℃以上の温度に設定した二軸混練機などで成分(A1)や成分(A2)から有機溶剤とM₄Q構造体等の揮発成分とを同時に除去することが可能である。硬化性ホットメルトシリコン組成物を効率的に生産するという観点から、有機溶剤に溶解した成分(A2)もしくは成分(A1)と成分(A2)の混合物に、後述する成分(B)を添加して液体の状態で混合したものを200℃以上に設定した二軸押出機にフィードし、有機溶剤と一緒にM₄Q構造体等の揮発成分を取り除くという工程を行うことが好ましい。この方法によりホットメルト性の成分(A)と成分(B)の混合物を得ることができ、これを後述する工程において、硬化性シリコン組成物を構成する残りの成分との混練に使用できる。

[0075] [成分(A)における成分(A1)と成分(A2)の質量比]

本組成物全体としてホットメルト性を有するようにするために、成分(A2)、または成分(A1)と成分(A2)の混合物を、後述の成分(B)と

所定の比率で混ぜ合わせる必要があるが、成分（A 1）と成分（A 2）の比率は20：80～90：10の範囲であってよく、35：65～90：10の範囲、50：50～90：10であってよい。成分（A 2）は、それ自体は硬化反応性官能基を有さないで硬化性を有しないが、本組成物においては成分（A 2）を成分（A 1）と組み合わせて使用することで、本硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物の貯蔵弾性率、損失弾性率、およびこれらの比から計算される $\tan \delta$ をある程度調節することが可能であり、それによって硬化物の好適な弾性率、柔軟性、および応力緩和性を達成することが可能である。また、成分（A 1）なしに成分（A 2）を成分（B）と組み合わせても、所望する特性の硬化性ホットメルトシリコーン組成物を調製することができる。

[0076] [成分（B）]

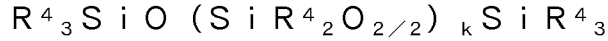
成分（B）は、本硬化性シリコーン組成物の主剤の一つであり、25℃において液状のまたは可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであって、炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を、分子内に少なくとも2個有するものである。このような硬化反応性の鎖状オルガノポリシロキサンは、前述の成分（A）の固体状オルガノポリシロキサン樹脂と混合することで、組成物全体としてホットメルト特性を発現できる。

[0077] 成分（B）は、分子内に炭素-炭素二重結合を有する硬化反応性官能基を有することが必要である。このような硬化反応性官能基は、ヒドロシリル化反応性を有しており、他の成分との架橋反応によって、硬化物を形成する。このような硬化反応性官能基は、成分（A 1）が有するものと同様のアルケニル基が例示され、特にビニル基またはヘキセニル基であってよい。

[0078] 成分（B）は、25℃（室温）において液状のまたは可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであり、室温で固体状の成分（A）と混合することで、組成物全体としてホットメルト特性を発現することができる。成分（B）のオルガノポリシロキサンの化学構造は、直鎖状であっても、あるいは少数の分岐のシロキサン単位（例えば、一般式： R^4SiO

$_{3/2}$ で表されるT単位（ R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基）または $SiO_{4/2}$ で表されるQ単位）を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであってもよいが、好適には、

(B1) 下記構造式：



(式中、各 R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、但し1分子中の R^4 の少なくとも2個はアルケニル基であり、 k は20～5,000の数である)

で表される直鎖状ジオルガノポリシロキサンである。好適には、分子鎖両末端に各々1個ずつアルケニル基、特にビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンが好ましい。

[0079] 上記式中、各 R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基、例えばメチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基からなる群から選択される基である。更に、1分子中の R^4 の少なくとも2個がアルケニル基、特にビニル基が例示される。また、各 R^4 は、メチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基、並びにビニル基およびヘキセニル基等のアルケニル基からなる群から選ばれる官能基であってよく、全ての R^4 のうち、1分子あたり少なくとも2個がアルケニル基であり、残りの R^4 がメチル基であってよい。なお、発明の技術的効果の観点から、 R^4 はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等のアリール基を大量に含む場合、硬化性シリコーン組成物から得られる硬化物の高温下での耐着色性が悪化する場合がある。特に好適には、分子鎖両末端の一つずつビニル基等のアルケニル基を有し、他の R^4 がメチル基であってよい。

[0080] 上記式中、 k は、20～5,000、30～3,000、45～800の数である。 k が前記の範囲の下限以上であれば、室温でべたつきの少ない硬化性シリコーン組成物を得ることができる。他方、 k が前記の範囲の上限以下であれば、硬化性シリコーン組成物全体として良好なホットメルト性能を

実現できる。

[0081] ここで、組成物全体としてホットメルト性を示すようにするためには、オルガノポリシロキサン樹脂である成分(A) 100質量部に対し、直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンである成分(B)は、10~100質量部の範囲であり、10~70質量部の範囲、15~50質量部の範囲であってよい。成分(B)の含有量が前記の範囲内であれば、得られる硬化性シリコーン組成物は、良好なホットメルト性を示し、かつ、硬化性シリコーン組成物を硬化させて得られる硬化物の機械的強度を増大することができ、かつ、得られる硬化性シリコーン組成物の室温でのべたつきを低減することができ、それによって組成物の取扱作業性が改善される。

[0082] [成分(C)]

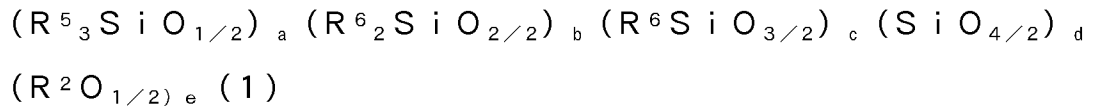
成分(C)は、上記の成分(A)および成分(B)に含まれる炭素-炭素二重結合とヒドロシリル化反应用触媒の存在下で架橋可能な一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、組成物を硬化させる成分である。

[0083] 架橋剤であるオルガノヒドロジェンポリシロキサンの構造は特に限定されず、直鎖状、分岐鎖状、環状または樹脂状であってよい。すなわち、(C)成分は、 $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるヒドロジェンオルガノシロキシ単位(M^H単位、Rは独立に一価有機基)や、 $\text{HRSiO}_{2/2}$ で表されるヒドロジェンオルガノシロキシ単位(D^H単位、Rは独立に一価有機基)を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンであってよい。

[0084] 一方、本硬化性シリコーン組成物を成形工程に使用する場合、本組成物中の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性官能基の含有量が少ないので、硬化速度およびその成形性および硬化性の見地から、オルガノヒドロジェンポリシロキサンは $\text{RSiO}_{3/2}$ で表されるモノオルガノシロキシ単位(T単位、Rは一価有機基またはケイ素原子結合水素原子)または $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキシ単位(Q単位)である分岐単位を含み、かつ、分子内に少なくとも2個の $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるヒドロジェンジオルガノシロキシ単位(

M^H単位、Rは独立に一価有機基)を有する、分子末端にM^H単位を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂であってよい。

[0085] 特に好適なオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、
下記平均組成式(1)、



(式中、R⁵はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～12の脂肪族不飽和結合を含まない非置換のまたは置換された一価炭化水素基であり、R⁶はそれぞれ独立に炭素数1～12の脂肪族不飽和結合を含まない非置換のまたは置換された一価炭化水素基であり、全R⁵中少なくとも2個は水素原子であり、a、b、c、およびdは、0、0.01 ≤ a ≤ 0.6、0 ≤ b、0 ≤ c ≤ 0.9、0 ≤ d ≤ 0.9、および、a + b + c + d = 1かつc + d ≥ 0.2の条件を満たす数である。)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。なお、任意で、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、大気圧下で100℃に1時間暴露した後の暴露前に対する質量減少率が10質量%以下であるという特徴を有するものであってもよい。

[0086] 上記式中、各R⁵はそれぞれ同じかまたは異なる、脂肪族不飽和炭素結合を有さない炭素原子数1～12の一価炭化水素基もしくは水素原子であり、但し、一分子中、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個のR⁵は水素原子である。水素原子以外のR⁵である一価炭化水素基は、例えば、メチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基からなる群から選択される基である。工業的見地からは、R⁵が表す一価炭化水素基は、独立に、メチル基またはフェニル基であってよい。

[0087] 式中、R⁶は脂肪族不飽和炭素結合を有さない炭素原子数1～12の一価炭化水素基であり、上述したR⁵の一価炭化水素基と同様の基が例示される。R⁶は、メチル基およびフェニル基から選択される基であってよい。

[0088] 式中、a、b、c、およびdは以下の条件：0.01 ≤ a ≤ 0.6、0 ≤

b、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.9$ 、および、 $a + b + c + d = 1$ かつ $c + d \geq 0.2$ 、を満たす数である。具体的な例としては、M^HMT樹脂、M^HT樹脂、M^HMTQ樹脂、M^HMQ樹脂、M^HDQ樹脂、およびM^HQ樹脂等が挙げられる。前記樹脂の表記中、M、D、T、QはそれぞれM単位、D単位、T単位、およびQ単位を表し、M^Hは水素原子を有するM単位を表す。

[0089] 上記式(1)中、R²は水素原子または1~10個の炭素原子を有するアルキル基である。R²のアルキル基として、メチル基等が例示できる。当該R²を含む基R²O_{1/2}は、成分(C)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが有する水酸基またはアルコキシ基に該当する。

[0090] 上記式中、eは一般式：R²O_{1/2}の単位の割合を示す数であり、同単位はオルガノポリシロキサン樹脂中に含まれるケイ素原子に結合した水酸基またはアルコキシ基を意味する。eは、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $0 \leq e \leq 0.03$ を満たす。なお、上述のとおり、上記式(1)中、各シロキサン単位の総和であるa、b、c、およびdの合計は1に等しい。

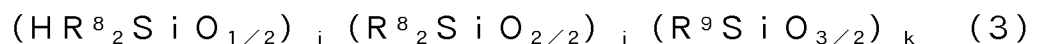
[0091] 成分(C)は下記平均組成式(2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが例示される。



式(2)中、R⁷はそれぞれ独立に炭素数1~12の脂肪族不飽和結合を含まない非置換のまたは置換された一価炭化水素基であり、f、g、およびhは、 $0.01 \leq f \leq 0.6$ 、 $0 \leq g \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq h \leq 0.9$ 、および $f + g + h = 1$ の条件を満たす数である。

この一価炭化水素基の具体例は、上記平均組成式(1)においてR⁵が表す一価炭化水素基の具体例として示したものと同一である。R⁷は、それぞれ独立に、メチル基およびフェニル基から選択される基であってよい。

[0092] また、成分(C)は下記平均式(3)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが例示される。



式(3)中、R⁸およびR⁹はそれぞれ独立に炭素数1~12の脂肪族不飽

和結合を含まない非置換のまたは置換された一価炭化水素基であり、全ての R^9 のうち 10 モル%以上はアリール基であり、かつ、 i 、 j 、および k は、 $0.01 \leq i \leq 0.6$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq k \leq 0.9$ 、および、 $i + j + k = 1$ の条件を満たす数である。

この一価炭化水素基の具体例は、上記平均組成式 (1) において R^5 が表す一価炭化水素基の具体例として示したものと同一である。 R^9 は、全ての R^9 のうち 10 モル%以上がフェニル基であることを条件として、それぞれ独立に、メチル基およびフェニル基から選択される基であってよい。

[0093] 上記平均組成式 (2) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンと平均組成式 (3) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、それぞれ単独で用いても、併用してもよい。

[0094] 硬化性シリコーン組成物中の成分 (C) のオルガノヒドロジェンポリシロキサンの含有量は、硬化性シリコーン組成物を硬化させるのに十分な量であり、成分 (A) と成分 (B) 中の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性官能基 (例えば、ビニル基等のアルケニル基) に対して、成分 (C) のオルガノヒドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子の量が、硬化性シリコーン組成物全体に含まれるケイ素原子に結合したアルケニル基に対してアルケニル基 1 個当りのケイ素原子結合水素原子の数 (以下、「 $S i H / V i$ 比」という) が 0.5 ~ 20.0 個となる量、特に 1.0 ~ 10 個の範囲となる量であってよい。

[0095] [揮発性成分の除去]

一方で、これらのオルガノヒドロジェンポリシロキサンはどのような構造のものであっても、大気圧下、特に 1 気圧 (1013.25 hPa) 下で 100°C 程度では揮発しにくい成分であることが好ましい。これは後述する硬化性ホットメルトシリコーンシートまたはフィルムの生産工程において、ボイド等を含有しないシートまたはフィルムを得るためには減圧下 50 ~ 150°C の温度範囲で硬化性シリコーン組成物の各成分、さらにそれから得られる組成物を溶融混練することが必要だからであり、各成分を用いることに

よって、ボイド等を含まないシートまたはフィルムを製造できる。各成分が減圧下所定の温度にさらされるのはごく短時間であるが、この混練条件下で有効成分が多量に揮発してしまうと設計通りの特性の組成物を得ることができないという問題が生じる。特に、架橋剤であるオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、硬化性シリコン組成物の全質量に対して添加量が少ないのでそれらの成分の揮発により組成物の特性（硬化特性、硬化物の物性等）が、意図した値から大きく変わってしまう。このため、成分（C）は揮発しにくいものを使用する必要がある、具体的には大気圧下で100℃に1時間暴露した後の暴露前に対する質量減少率が10質量%以下であってよく、用途に応じては、好ましい。

[0096] さらに、硬化性シリコン組成物は、成分（D）炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性基と成分（C）のヒドロシリル化反応を促進する触媒、および/または（E）充填剤または顔料を含んでもよい。

[0097] [成分（D）]

成分（D）は、炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性基と成分（C）のヒドロシリル化反応を促進する触媒であって、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒、イリジウム系触媒、ルテニウム系触媒、および鉄系触媒が例示され、好ましくは、白金系触媒である。この白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体等の白金系化合物が例示され、特に白金のアルケニルシロキサン錯体が好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、

1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させることができることから、この錯体に1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジアリル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加することが好ましく、特に、アルケニルシロキサンを添加することが好ましい。加えて、取扱作業性および組成物のポットライフの改善の見地から、これらのヒドロシリル化反応触媒は、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂中に分散あるいはカプセル化した触媒である、ヒドロシリル化反応触媒含有熱可塑性樹脂微粒子、特に、白金含有ヒドロシリル化反応触媒を含む熱可塑性樹脂微粒子であってもよい。なお、ヒドロシリル化反応を促進する触媒としては、鉄、ルテニウム、鉄／コバルトなどの非白金系金属触媒を用いてもよい。

[0098] 硬化性シリコーン組成物の生産時の安定性、取扱作業性および組成物のポットライフの改善の見地から、成分(D)の少なくとも一部が、(D1)白金含有ヒドロシリル化反応触媒を含む熱可塑性樹脂微粒子であってよく、白金系ヒドロシリル化反応触媒が熱可塑性樹脂の中に溶解または分散している微粒子、あるいは熱可塑性樹脂の殻の中に白金系触媒が核として含有されている構造のマイクロカプセル微粒子のいずれであってもよい。白金系触媒としては、前記同様の白金のアルケニルシロキサン錯体等が例示される。また、熱可塑性樹脂は白金系触媒を少なくとも硬化性シリコーン組成物の生産中および貯蔵中には実質的に透過させず、かつ、硬化性シリコーン組成物の主成分のオルガノポリシロキサンに実質的に溶解しなければ特に限定されないが、この熱可塑性樹脂は軟化点あるいはガラス転移点が80℃以上が好ましく、120℃以上であることがより好ましい。具体的には、シリコーン樹脂

、ポリシラン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メチルセルロースポリカーボネート樹脂が好適に使用できる。この軟化点は樹脂が自重または自身の表面張力で流動開始する温度であり、一定速度で昇温しながら顕微鏡で粉碎粒子を観察する方法によって測定することができる。また、このガラス転移点はDSC（デファレンシャル・スキャンニング・カロリメーター）により測定することができる。本発明では、軟化点とガラス転移点のどちらかが120℃以上であることが好ましい。これは、熱可塑性樹脂の軟化点あるいはガラス転移点が120℃未満であると、後述する硬化性シリコーン組成物を均一混合する工程で白金成分が溶出し始める懸念があるからである。また、この白金系触媒含有熱可塑性微粒子の平均粒子径は限定されないが、好ましくは0.1～500μmの範囲内であり、より好ましくは0.3～100μmの範囲内である。これは、平均粒子径が上記範囲の下限未満である白金系触媒含有熱可塑性樹脂微粒子を調製することが困難であるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、硬化性シリコーン組成物中への分散性が低下するからである。

[0099] このような白金含有ヒドロシリル化反応触媒を含む熱可塑性樹脂微粒子を調製する方法は限定されず、従来公知の界面重合法や*in-situ*重合法などの化学的方法、コアセルベーション法や液中乾燥法などの物理的・機械的方法が例示される。特に、狭い粒径分布のマイクロカプセル微粒子が比較的容易に得られることから、液中乾燥法と、スプレードライヤー等を用いる気相乾燥法が望ましい。これらの方法によって得られた微粒子は、そのまま用いることもできるが、これを適切な洗浄剤によって洗浄してその表面に付着した白金系触媒を除去することが、貯蔵安定性に優れた組成物を得るためには望ましい。ここで適切な洗浄剤とは、熱可塑性樹脂を溶解しないが、白金系触媒を溶解する性質を有するものである。このような洗浄剤として、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、ヘキサメチルジシロキサンなどの低分子量オルガノポリシロキサン類などが挙げられる。ヒドロシリル化反応用触媒の熱可塑性樹脂に対する比率は、粒状物

の製造方法により大きく変わるので、特に限定することはできないが、熱可塑性樹脂に対する白金系触媒の含有量が0.01質量%以上となることが好ましい。これは、白金系触媒の含有量が0.01質量%未満であると、硬化性シリコン組成物に占める白金系触媒含有熱可塑性樹脂微粒子を多量に含有しなければ、硬化性シリコン組成物により硬化物の物性が損われるからである。

[0100] 成分(D)であるヒドロシリル化反応用触媒の添加量は、触媒量であり、組成物(固形分)全体に対して、金属原子が質量単位で0.01~500ppmの範囲内となる量、0.01~100ppmの範囲内となる量、あるいは、0.01~50ppmの範囲内となる量であることが好ましい。

[0101] 成分(D)は、その一部または全部が、高エネルギー線の照射がないと活性を示さないが、高エネルギー線の照射により組成物中で活性を示すヒドロシリル化反応用触媒、いわゆる高エネルギー線活性化触媒または光活性化触媒であってもよい。このような成分(D)を使用することで、組成物全体として、高エネルギー線の照射をトリガーとして低温でも硬化が可能であり、保存安定性に優れ、かつ、反応のコントロールが容易であるため、取り扱い作業性に優れるという特性を実現することができる。

[0102] 高エネルギー線は、紫外線、ガンマ線、X線、 α 線、電子線等が挙げられる。特に、紫外線、X線、および、市販の電子線照射装置から照射される電子線が挙げられ、これらのうちでも紫外線が触媒活性化の効率の点から好ましく、波長280~380nmの範囲の紫外線が工業的利用の見地から好ましい。また、照射量は、高エネルギー線活性型触媒の種類により異なるが、紫外線の場合は、波長365nmでの積算照射量が100mJ/cm²~1000J/cm²の範囲内であることが好ましい。

[0103] 成分(D)の具体例としては、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(シクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(シクロペンタジエニル)ジメチルエチル白金(IV)、(シクロ

ペンタジエニル)ジメチルアセチル白金(IV)、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(メトキシカルボニルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)、(ジメチルフェニルシリルシクロペンタジエニル)トリメチルシクロペンタジエニル白金(IV)、トリメチル(アセチルアセトナト)白金(IV)、トリメチル(3,5-ヘプタンジオネート)白金(IV)、トリメチル(メチルアセトアセテート)白金(IV)、ビス(2,4-ペンタンジオナト)白金(II)、ビス(2,4-ヘキサジオナト)白金(II)、ビス(2,4-ヘプタンジオナト)白金(II)、ビス(3,5-ヘプタンジオナト)白金(II)、ビス(1-フェニル-1,3-ブタンジオナト)白金(II)、ビス(1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト)白金(II)、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)白金(II)が挙げられ、これらのうちでも(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV)とビス(2,4-ペンタンジオナト)白金(II)が汎用性と入手の容易さの点から好ましい。

[0104] 成分(D)である高エネルギー線活性化触媒の使用量は、有効量であり、特に制限されるものではないが、組成物の硬化を促進する量であれば特に限定されない。具体的には、組成物(固形分)全体に対して、この触媒中の金属原子が質量単位で0.01~1,000ppm、好適には成分(D)中の白金金属原子が、0.1~500ppmの範囲内となる量である。

[0105] (E)成分は、充填材または顔料であり、白色または有色の充填材、特に、白色または有色の無機充填材を含むことが好ましく、その一部として蛍光体等の波長変換成分を含んでもよく、導電性、熱伝導性等のその他の機能を有する微粒子を含んでもよい。

[0106] 成分(E)である充填材または顔料の機能は特に制限されるものではないが、得られる硬化生成物を白色または着色することが可能である他、その機械的強度や硬度を向上することも期待でき、波長変換等の光学的機能、熱伝導性や電気伝導性等のその他の機能を付与するものであってよい。これらの成分(E)としては、白色顔料、黒色顔料、蛍光体、金属粉やその他の機能

性フィラーが例示され、特に、白色または着色した硬化生成物を与える成分であることが好ましい。なお、成分（E）である充填材または顔料の形状は特に制限されるものではなく、球状、紡錘状、扁平状、針状、不定形等であってよい。

[0107] 白色顔料は硬化物に白色度を付与し、光反射性を向上させることができる成分である。この白色顔料としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物；ガラスバルーン、ガラスビーズ等の中空フィラー；その他、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、チタン酸バリウム、窒化アルミニウム、ボロンナイトライド、酸化アンチモンが例示される。光反射率と隠蔽性が高いことから、酸化チタンが好ましく例示される。また、UV領域の光反射率が高いことから、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、チタン酸バリウムが好ましく例示される。この白色顔料の平均粒径や形状は限定されないが、平均粒径は0.05～10.0 μmの範囲内、あるいは0.1～5.0 μmの範囲内であることが好ましく例示される。また、この白色顔料をシランカップリング剤、シリカ、酸化アルミニウム等で表面処理してもよい。

[0108] 黒色顔料は硬化物に黒色度を付与し、硬化物に光遮蔽性を付与することができる成分であるが、カーボンブラックやグラフェンに代表されるように導電性等のその他の機能を併有してもよいことは言うまでもない。この黒色顔料には、より具体的には、カーボンブラック、黒鉛、活性炭、グラフェン等の炭素系黒色顔料；酸化鉄、マグネタイト、クロム鉄酸化物、クロム鉄ニッケル酸化物、クロム酸銅、クロム鉄鉱、マンガンフェライト、ニッケルマンガン鉄酸化物、〈鉄、コバルト、銅から選ばれる1種類以上の金属〉を含む複合金属酸化物等の無機黒色顔料；アニリンブラック、シアニンブラック、ペリレンブラック等の有機黒色顔料が例示される。

[0109] 蛍光体は、硬化物を波長変換材料に用いる場合に、光源（光半導体素子）からの発光波長を変換するために配合される成分である。この蛍光体としては、特に制限はなく、発光ダイオード（LED）に広く利用されている、酸

化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体等からなる黄色、赤色、緑色、および青色発光蛍光体が例示される。

[0110] 本組成物は前記以外の無機充填剤を含んでいてもよく、例えば硬化物の機械的強度を改善するためにシリカなどに代表される補強性フィラー、熱伝導性フィラー、導電性フィラーなどが挙げられる。さらに、成分(E)は、本組成物中に安定的に配合する目的等で、シラン、シラザン等の低分子量有機ケイ素化合物、有機ケイ素ポリマーまたはオリゴマー、その他の公知の表面処理剤から選ばれる1種類以上により表面処理が成されていてもよい。表面処理剤の使用量は特に制限されないが、成分(E)全体の質量に対して、0.1~2.0質量%の範囲が一般的である。さらに、成分(E)は、その他の成分(A)~(D)と事前にコンパウンドすることにより、マスターバッチ化した状態で配合してもよい。

[0111] 成分(E)の含有量は(A)~(D)成分の総和(100質量部)に対して0.1~100質量部の範囲内、0.5~90質量部の範囲内、0.5~80質量部の範囲内、あるいは1.0~50質量部の範囲内であってよい。前記範囲以下の添加量であると着色効果が十分に出ないという問題が発生し、前記範囲以上であると得られるホットメルト性組成物の熔融粘度が高すぎると問題が発生すると同時に後述の方法により生産したときに、全体を均一に混練しにくくなったり、製造装置の摩耗が発生しやすくなり、得られる組成物に色落ちが発生したり、狙った色味を出せない場合がある。

[0112] 硬化性シリコーン組成物は、上記の成分(A)~(E)に加えて、実用上および保存安定性をさらに向上させる見地から、硬化遅延剤(F)を含有してもよい。

[0113] 硬化遅延剤の構造は特に限定されないが、その沸点が大気圧下で200℃以上であることが好ましい。これは、後述する硬化性シリコーン組成物シーートの生産工程において減圧下で原料を熔融混練する際に、沸点が低い化合物を遅延硬化剤として使用すると、組成物の生産工程中に硬化遅延剤の一部ま

たは全部が揮発してしまい、硬化性シリコーン組成物に対する目標とした硬化遅延効果が得られなくなるおそれがあるからである。

[0114] 硬化遅延剤は特に限定されないが、例えば、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニル基含有低分子量シロキサン；メチルトリシラン（1,1-ジメチルプロピニルオキシ）シラン、ビニルトリシラン（1,1-ジメチルプロピニルオキシ）シラン等のアルキニルオキシシランが例示される。これらのうち、大気圧下で沸点が200℃以上の化合物（例えば、ビニルトリシラン（1,1-ジメチルプロピニルオキシ）シラン等）を用いることが特に好ましい。硬化性シリコーン組成物中の硬化遅延剤の含有量は特に限定されないが、組成物に対して、質量単位で、1～10000ppmの範囲内であってよい。

[0115] [接着付与剤]

また、組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、公知の接着性付与剤を含有してもよい。接着性付与剤は、本組成物を硬化させてなる硬化生成物の基材に対する接着性を改善する成分である限り、特に制限されないが、一例として、本件出願人が、国際特許出願（PCT/JP2020/12027）において好適に例示している成分である、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物；オルガノシロキサンオリゴマー；アルキルシリケート；特公昭52-8854号公報や特開平10-195085号公報に開示されたアミノ基含有オルガノアルコキシシランとエポキシ基含有オルガノアルコキシシランとの反応混合物；1分子中にケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合アルケニル基を有するカルバシラトラン誘導体；アルコキシシリル基含有有機基を有するシラ

トラン誘導体；1，6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン等のジシラルカン化合物などが好適に利用でき、これらから選ばれる2種類以上の成分を組み合わせて用いてもよい。この接着性付与剤の含有量は限定されないが、本組成物の合計100質量部に対して0.01～10質量部の範囲内で使用することが例示できる。

[0116] [その他の添加剤]

硬化性ホットメルトシリコン組成物には、上述した成分に加えて、シリコン組成物に用いてもよい添加剤として当分野で公知の材料を添加してもよい。例えば、本組成物には、その他任意の成分として、酸化鉄（ベンガラ）、酸化セリウム、セリウムジメチルシラノレート、脂肪酸セリウム塩、水酸化セリウム、ジルコニウム化合物等の耐熱剤；その他、染料、白色以外の顔料、難燃性付与剤等を含むもよい。

[0117] [樹脂硬化物]

本発明の樹脂硬化物は、上記硬化性シリコン組成物を加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段によって硬化することによって得られてもよい。

[0118] 加熱温度は、50℃～180℃、好ましくは80℃～160℃の範囲内であることが好ましい。加熱時間は、30分から5時間、より好ましくは、30分から2時間である。

[0119] 高エネルギー線は、紫外線、ガンマ線、X線、 α 線、電子線等が挙げられる。特に、紫外線、X線、および、市販の電子線照射装置から照射される電子線が挙げられ、これらのうちでも紫外線が触媒活性化の効率の点から好ましく、波長280～380nmの範囲の紫外線が工業的利用の見地から好ましい。また、照射量は、高エネルギー線活性型触媒の種類により異なるが、紫外線の場合は、波長365nmでの積算照射量が100mJ/cm²～1000J/cm²の範囲内であることが好ましい。

[0120] [シート]

本発明のシート状の樹脂硬化物は、上記硬化性シリコン組成物が、シー

ト状に成形され、硬化されて形成されてもよい。例えば、平均厚みが10～1000 μm の硬化性シリコン組成物からなるシートは、ホットメルト性を有し、かつ高温下で加熱硬化性を有するので、取扱作業性および熔融特性に優れており、特にコンプレッション成型等に用いるのに有利である。この場合、成分(F)を含めて、成分(A)～(F)の全てを含有する組成物をシート状に成形してよい。

[0121] この様なシート状の硬化性シリコン組成物は、全成分を一軸または二軸の連続混練機を使用して均一な混合物とした後に、その混合物を2本ロールなどを通して所定の厚みのシートまたはフィルムに成形することができる。また、後述の粒状の硬化性ホットメルトシリコン組成物を一旦得てから、必要な場合には成分(F)を添加した後に、それらを混練機で混練して均一にしてから2本ロールなどの成型機を通して、所望の厚みに調節されたシートまたはフィルムを製造してもよい。

[0122] 上記のシート状の硬化性シリコン組成物は、オルガノポリシロキサン樹脂微粒子を原料として製造してもよく(方法A)、室温で固体状のオルガノポリシロキサン樹脂、および、任意で鎖状のジオルガノポリシロキサンを有機溶剤中に分散させ、有機溶剤を除去した後のホットメルト性の固形分を原料として製造(ホットメルトバルク法)してもよい(方法B)。

[0123] 具体的には、前者(方法A)は以下の工程：

工程1：オルガノポリシロキサン樹脂微粒子、硬化剤および任意選択により場合によっては機能性フィラーを混合する工程；

工程2：工程1で得た混合物を、120 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で加熱熔融しながら混練する工程；

工程3：工程2で得た加熱熔融し混練した後の混合物を、それぞれが少なくとも1の剥離面を備えた2枚のフィルム間に積層して積層体を形成する工程；

工程4：工程3で得た積層体中の混合物をロール間で延伸し、特定の膜厚を有する硬化性ホットメルトシリコンシートを成型する工程、

を含む製造方法である。

[0124] 一方、後者（方法B）は、以下の工程：

工程1：有機溶剤中に、室温で固体状のオルガノポリシロキサン樹脂、および、任意で鎖状のジオルガノポリシロキサンを分散乃至溶解させた溶液から、150℃以上の温度で有機溶剤の除去を行い、ホットメルト性の固形分を得る工程；

工程2：工程1で得たホットメルト性の固形分に、すべての硬化剤を加えた後、その混合物を120℃以下の温度で加熱溶融しながら混練する工程；

工程3：工程2で得た加熱溶融後の混合物を、それぞれが少なくとも1の剥離面を備えた2枚のフィルム間に積層して積層体を形成する工程；

工程4：工程3で得た積層体中の混合物をロール間で延伸し、特定の膜厚を有する硬化性ホットメルトシリコンシートを成型する工程

を含む製造方法である。

[0125] また、工程3および工程4は連続的かつ一体化した工程であってよく、例えば、工程2で得た加熱溶融後の混合物は、ロール間の直下において、少なくとも1の剥離面を備えたフィルム間に吐出乃至塗布されることで積層され、それと同時にロール間の間隙調整により、特定の膜厚に延伸成型されてもよい。このように、工程3および工程4が実質的に統合された工程を有する製造方法も、上記の製造方法の範囲内に含まれる。

すなわち、工程3および工程4は、工程2で得た混合物を2枚の剥離フィルムの間へ吐出乃至塗布して2枚の剥離フィルム間、例えば2枚の長尺の剥離フィルム間に前記の混合物を挟む工程と、それによって得られる2枚の剥離フィルムおよびそれらの間に介装された前記の混合物からなる積層体を続けてロール間に通して剥離フィルム間の混合物を延伸成型し、所定の膜厚に調節して、目的とする積層体を得る工程とを連続して一体的に行ってもよい。このような工程3と工程4を一体的に行う方法も上述した製造方法に含まれる。

[0126] また、上記の方法Aまたは方法Bにおける工程3において、加熱溶融後の

混合物をフィルム間に積層する工程は特に制限されず、(i) 剥離面を備えた第一の剥離フィルム上に工程 2 からの加熱溶融後の混合物を吐出乃至塗布した後、同混合物の第一の剥離フィルムと接する面とは反対側の面に対して第二の剥離フィルムを接触させて第一の剥離フィルムと第二の剥離フィルム間に加熱溶融後の混合物を介装する、すなわち挟む工程であってもよく、あるいは(ii) 剥離面を備えた第一の剥離フィルムおよび第二の剥離フィルム間に工程 2 からの加熱溶融後の混合物を吐出乃至塗布することで、両剥離フィルム間に加熱溶融後の混合物を介装する工程であってもよい。(ii)は、第一および第二の剥離フィルムを適切な手段、たとえば 2 ロールなどにより接近させ、2 つの剥離フィルムが接近した箇所に工程 2 からの混合物を吐出乃至塗工して、混合物を同時乃至ほぼ同時に 2 枚の剥離フィルム間の間に挟む方法が例示できる。上記工程 3 および 4 は、連続的な工程であってよい。

[0127] なお、これらの製造方法については、本出願人は日本国への特願 2019-167832、日本国への特願 2019-167833、およびこれらの優先権主張出願（国際特許出願含む）において硬化性シリコンシートの製造方法およびそれに用いる製造装置等のプロセス全体を提案しており、本発明においても、硬化性ホットメルトシリコン組成物のシート化またはフィルム化にあたり、当該方法および製造装置を適用することができる。

[0128] 硬化性シリコン組成物は高温・高圧下で（すなわち例えば上述した積層体の製造工程において）温度の上昇とともに急激に粘度が低下する傾向があり、硬化性シリコン組成物を取り扱うための有用な溶融粘度の値としては、実際に硬化性シリコン組成物を使用するときの条件と同様の高温・高圧下で測定した値を用いてよい。従って、硬化性シリコン組成物の溶融粘度はレオメーターなどの回転粘度計で測定するよりも高化式フローテスター（島津製作所（株）製）を用いて高圧下測定してよい。具体的には硬化性シリコン組成物は、高化式フローテスターを使用して測定して 100℃の溶融粘度が 1～500 Pa・s の範囲、1～300 Pa・s の範囲であってよい。これは、溶融粘度が前記範囲内であると硬化性シリコン組成物がホット

メルト時に良好なギャップフィル性を示すからである。

[0129] [導電性ピラー部材]

導電性ピラー部材は、導電性を有するピラーであって、金、銀、銅、ニッケルなどの金属ピラーが好ましく、より好ましくは、銅ピラーである。導電性ピラー部材は、短径長50～500 μm 、長径長50～500 μm の導電性ピラーであることが好ましく、より好ましくは短径長100～400 μm 、長径長100～400 μm である。また、導電性ピラー部材は、直径50～500 μm 、高さ50～2000 μm の円柱状であることが好ましく、より好ましくは直径100～400 μm 、高さ100～1000 μm の円柱状である。

[0130] 一実施形態において、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体は、シート状の樹脂硬化物がシリコン硬化物であり、導電性ピラー部材が短径長50～500 μm 、長径長50～500 μm の導電性ピラーであることが好ましい。

[0131] 一実施形態において、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体は、シート状の樹脂硬化物がヒドロシリル化反応により硬化して得たシリコン硬化物であり、導電性ピラー部材が直径50～500 μm 、高さ50～2000 μm の円柱状銅ピラーであることが好ましい。

[0132] [半導体製造用導電性ピラーモジュール]

本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュールは、シート状の樹脂硬化物により導電性ピラー部材が担持され、かつ、当該導電性ピラー部材がシート状の樹脂硬化物の両面から露出した構造を備えるという特徴を有する。

[0133] 図2には、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュールの一実施形態を示す。本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュールは、シート状の樹脂硬化物(1')に複数の導電性ピラー部材(2)が担持され、導電性ピラー部材がシート状の樹脂硬化物の両面から露出した構造を備えている。

[0134] [半導体または半導体前駆体]

本発明の半導体または半導体前駆体は、本発明の半導体製造用導電性ピラ

一モジュールの少なくとも一部の導電性ピラー部材が、基板にはんだ付けされ、シート状の樹脂硬化物の反対側の面から露出した導電性ピラーが直接または導電層（再配置層）を介して半導体チップに接着された構造を有するという特徴を有する。

[0135] 図3には、本発明の半導体または半導体前駆体の一実施形態を示す。本発明の半導体または半導体前駆体は、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール（A）の少なくとも一部の導電性ピラー部材（2）が、基板（3）にはんだ付けされ、シート状の樹脂硬化物（1'）の反対側の面から露出した導電性ピラー（2）が、直接または導電層（再配置層）（5）を介して半導体チップ（4）に接着された構造を備える。

[0136] 基板は、具体的には、リジット基板、フレキ基板、リジットフレキ基板、メタルベース基板などの、当技術分野で通常使用される基板が適用されてもよい。また、再配置層は、当技術分野で通常使用される材料が適用されてもよく、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ベンゾシクロブテンなどの絶縁層中に、銅線が配置されたものであってもよい。半導体チップおよび再配置層は、当技術分野で通常使用される材料を使用してもよい。

[0137] 一実施形態において、本発明の半導体または半導体前駆体は、基板、半導体チップおよび導電性ピラー部材の間隙がモールドアンダーフィル材料により充填された構造を備えることが好ましい。

[0138] 図4には、本発明の半導体または半導体前駆体の一実施形態を示す。本発明の半導体または半導体前駆体は、基板（3）、半導体チップ（4）および導電性ピラー部材（A）の間隙がモールドアンダーフィル材料（6）により充填された構造を備える。

[0139] モールドアンダーフィル材料は、当技術分野で通常使用される材料を使用してもよく、シリコン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0140] [半導体または半導体前駆体の製造方法]

本発明の半導体または半導体前駆体の製造方法は、本発明の半導体製造用

導電性ピラーモジュール前駆体から露出した導電性ピラー部材を半導体チップまたは基板に接着する工程を含むことを特徴とする。

[0141] [半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法]

本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法は、以下の工程(Ⅰ)～(Ⅳ)を含むことを特徴とする：

工程(Ⅰ)：導電性ピラー部材をモールド部材上に配置する工程、

工程(ⅠⅠ)：少なくとも1種の硬化性樹脂組成物および任意で剥離性ライナーを導電性ピラー部材上に配置する工程、

工程(ⅠⅠⅠ)：加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段により、硬化性樹脂組成物をシート状に硬化させる工程、および

工程(Ⅳ)：任意で前記の剥離性ライナーを除去した後に、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体をモールド部材から分離する工程。

[0142] 図5には、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法の一実施形態を示す。まず、導電性ピラー部材(2)をモールド部材(7)上に配置し(工程(Ⅰ))、次に、硬化性樹脂組成物(1)および任意で剥離性ライナー(8)を導電性ピラー部材(2)上に配置し(工程(ⅠⅠ))、さらに、50～150℃の範囲の加温下で、0.01～2.00MPaの範囲の圧力を加えながら、ラミネーションを行い、その後または同時に、加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段により、硬化性樹脂組成物(1)をシート状に硬化させ(1') (工程(ⅠⅠⅠ))、剥離性ライナーを除去した後に、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体をモールド部材(7)から分離する工程(工程(Ⅳ))を含む。図5に示す写真は、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を上から写したものである。

[0143] 工程(ⅠⅠ)または(ⅠⅠⅠ)において、前記の硬化性樹脂組成物の表面には剥離性ライナーが積層されていてもよく、硬化性樹脂組成物の表面が均一化されていてもよい。最終的に剥離性ライナーは半導体製造用ピラーモジュール前駆体の表面から取り除かれる。

[0144] 任意で、いずれかの工程で、半導体製造用ピラーモジュール前駆体は、小片にダイシングしてもよい

[0145] 硬化性樹脂組成物は、前記硬化性シリコン組成物であってもよい。

[0146] 一実施形態において、工程（11）において使用する硬化性樹脂組成物が、加熱溶融性を備えた硬化性樹脂組成物のシートであり、かつ、当該硬化性樹脂組成物のシートを導電性ピラー部材上に配置した後に当該硬化性樹脂組成物のシートを加熱溶融させることにより導電性ピラーの少なくとも一部を硬化性樹脂組成物のシート内部に担持する工程であることを特徴とすることが好ましい。

[0147] 硬化性樹脂組成物のシートは、前記硬化性シリコン組成物の積層体から形成されてもよい。

[0148] [積層体]

硬化性シリコン組成物の積層体は、剥離層を備える2枚のフィルム状基材間に、上記の硬化性シリコン組成物からなるシート状材料が介装された構造を有する積層体であってもよい。この剥離層を備えたフィルム状基材（一般に剥離フィルムという）は、硬化性シリコン組成物からなるシート状材料を用いるときに、シート状材料から剥離することができる。以下では、この積層体を剥離性積層体ともいう。

[0149] 上述した剥離性積層体の製造方法は特に制限されないが、一例として、以下の工程：

工程1：上記の硬化性シリコン組成物の構成成分を混合する工程、

工程2：工程1で得た混合物を、加熱溶融しながら混練する工程、

工程3：工程2で得た加熱溶融後の混合物を、少なくとも1の剥離面を備えた2つの剥離フィルム間に、前記の混合物が剥離面と接するように積層して積層体を形成する工程、

工程4：工程3で得た積層体をロール間で加圧し、2つの剥離フィルム間に介装された上記混合物を圧延して、特定の膜厚を有する硬化性シリコン組成物シートを形成する工程

を含む方法を挙げることができる。さらに、任意選択により工程4において、冷却または温度調節機能を有するロールを使用してもよい。また、工程4の後に、得られた硬化性シリコン組成物シートを含む積層体を裁断する工程を加えてもよい。

なおこの剥離フィルムの厚さは特に制限がなく、したがって、一般的にフィルムとよばれるものに加えてシートとよばれるものも含まれる。しかし、本明細書では、その厚さに関係なく剥離フィルムという。

[0150] 上記工程1の混合工程の温度は特に限定されないが、各成分が十分に混合されるように、必要に応じて加熱してもよく、加熱温度は例えば50℃以上であることができる。

[0151] 剥離性積層体から剥離フィルムを剥離することによって、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシートが得られる。シートはその厚さが10～1000μmであってよく、シートが平坦であってよい。平坦とは、得られたシートまたはフィルムの厚さが±100μm以下の範囲内、好ましくは、±50μm以下の範囲内、さらに好ましくは±30μm以下の範囲内であることを意味する。

[0152] 剥離性積層体を構成する剥離フィルムの基材の材料の種類は特に限定されないが、例えば、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、またはアクリルフィルム等を適宜使用することができる。シート状基材は非多孔性であってよい。剥離フィルムはそのような材料からなるフィルムの片面または両面に剥離性を付与する処理をすることによって形成される剥離層を有するフィルムであって、そのような処理は当分野で公知である。

[0153] 剥離フィルム表面に付与された剥離性を有する層を剥離層というが、剥離層は、硬化性シリコン組成物からなるシートまたはフィルムを、フィルム状基材から容易に剥離することができるようにするための構成であり、剥離性ライナー、セパレーター、離型層あるいは剥離コーティング層と呼ばれることもある。好適には、剥離層は、シリコン系剥離剤、フッ素系剥離剤、

アルキド系剥離剤、または、フルオロシリコン系剥離剤等の剥離コーティング能を有する剥離層として形成することができる。あるいはフィルム状基材表面に物理的に微細な凹凸を形成させて硬化性シリコン組成物との密着力を低下させてもよく、または本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物またはその硬化物からなる層と付着しにくい材料からなる基材であってもよい。特に本発明の積層体においては、剥離層として、フルオロシリコン系剥離剤を硬化させてなる剥離層の使用が好ましい。

[0154] 上記の積層体は、例えば、積層体を構成する2枚の剥離フィルム的一方を剥離した後、剥離フィルムと接していない硬化性シリコン組成物からなる未硬化のシートを被着体に適用した後、当該未硬化状態のシートまたはフィルム状部材を、もう一つのフィルム状基材、すなわち剥離フィルムから剥離するようにして使用することができる。

[0155] 硬化性シリコン組成物は、室温において、シート状またはフィルム状の形態で取り扱うことができ、25℃において非流動性の固体である。ここで、非流動性とは、外力がない状態で変形および／または流動しないことを意味し、好適には、硬化シリコン組成物は、ペレットまたはタブレット等に成形した場合に、25℃かつ外力がない状態で変形および／または流動しないものである。このような非流動性は、例えば、25℃のホットプレート上に成形した本組成物を置き、組成物に対して外力がない状態または一定の加重をかけても、実質的に組成物が変形および／または流動しないことにより評価可能である。25℃において非流動性であると、該温度での組成物の形状保持性が良好で、その表面粘着性が低いので、組成物が未硬化状態でも容易に取り扱うことができる。

[0156] また、硬化性シリコン組成物の軟化点は100℃以下であることが好ましい。このような軟化点は、ホットプレート上で、高さ22mmの組成物を100グラム重の荷重で上から10秒間押し続け、荷重を取り除いた後、組成物の変形量を測定したときに、高さ方向の変形量が1mm以上となる温度を意味する。

[0157] 一実施形態において、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法は、工程（ⅠⅠ）において使用する硬化性樹脂組成物が、加熱溶解性を備えた、ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートであり、かつ、当該ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートを導電性ピラー部材上に配置した後に当該ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートを加熱溶解させることにより導電性ピラー部材の少なくとも一部を硬化性樹脂組成物シート内部に担持する工程であることを特徴とし、かつ、

工程（ⅠⅠⅠ）が加熱および高エネルギー線の照射から選択される１種以上の硬化手段により、ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートをシート状に硬化させる工程であることを特徴とすることが好ましい。

[0158] ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートの加熱溶解温度は、 50°C ～ 150°C 、あるいは $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。

[0159] ヒドロシリル化反応性硬化性シリコンシートの硬化のための加熱温度及び時間並びに高エネルギー線の種類及び照射量は上記のとおりである。好ましくは、高エネルギー線を照射した後に、加熱することが好ましい。

[0160] 一実施態様において、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法は、前記の工程（ⅠⅤ）の後、任意で露出した導電性ピラー部材を半導体用チップまたは基板に接着した後に、そのシート状の樹脂硬化物の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物の両面に導電性ピラー露出させる工程をさらに有することが好ましい。

[0161] 図6には、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法により製造された導電性ピラーモジュール前駆体の一実施形態を示す。シート状の樹脂硬化物（1'）に複数の導電性ピラー部材（2）が担持され、導電性ピラー部材がシート状の樹脂硬化物の両面から露出した構造を備えている。

[0162] また、別の実施態様として、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法は、以下の工程（Ⅰ'）～（Ⅴ'）を含むことを特徴とする：

工程（1'）：導電性ピラ一部分材を第1のモールド部材上に配置する工程、
工程（11'）：前記の導電性ピラ一部分材上に第2のモールド部材を配置する工程、
工程（111'）：導電性ピラ一部分材、第1のモールド部材および第2のモールド部材の間隙を硬化性樹脂組成物により充填する工程、
工程（1V'）：加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段により、前記の硬化性樹脂組成物をシート状に硬化させる工程、および
工程（V'）：半導体製造用導電性ピラ一部分材から、前記の第1のモールド部材および第2のモールド部材を分離する工程。

[0163] 図7には、本発明の半導体製造用導電性ピラ一部分材の製造方法の一実施形態を示す。まず、導電性ピラ一部分材（2）を第1のモールド部材（7）上に配置し（工程（1'））、次に、導電性ピラ一部分材（2）上に第2のモールド部材（7）を配置し（工程（11'））、さらに、導電性ピラ一部分材（2）、第1のモールド部材（7）及び第2のモールド部材（7）の間隙を硬化性樹脂組成物（1）により充填し（工程（111'））、また、加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段により、硬化性樹脂組成物（1）をシート状に硬化させ（1'）（工程（1V'））、最後に半導体製造用導電性ピラ一部分材（A）から、第1および第2のモールド部材（7）を分離する工程（工程（V'））を含む。

[0164] 硬化性樹脂組成物またはそのシートは、保存安定性に加えて、高温下で流動性に優れかつ低粘度となるホットメルト性を有するため、最終硬化前に、組成物又はシートを加熱することで、柔軟化乃至流動化し、例えば、被着体の被着面に微細な凹凸や間隙あっても、隙間なくその凹凸や間隙を充填して、被着体との接着面を形成することができる。

[0165] [半導体または半導体前駆体の製造方法]

本発明の半導体または半導体前駆体の製造方法は、以下の工程（L1）～（L5）を含むことを特徴とする：

工程（L 1）：本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を、キャリア部材上に密着させる工程、

工程（L 2）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の、シート状の樹脂硬化物から露出した片面の導電性ピラー部材を半導体用チップに接着させる工程、

工程（L 3）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体からキャリア部材を除去した後、シート状の樹脂硬化物の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物の表面に導電性ピラーを露出させる工程、

工程（L 4）：工程（L 3）で露出させた導電性ピラー部材を、基板にはんだ付けする工程、および

工程（L 5）：基板、半導体チップおよび導電性ピラー部材の間隙をモールドアンダーフィル材料により充填する工程。

[0166] 図8には、フリップチップパッケージによる、本発明の半導体または半導体前駆体の製造方法の一実施形態を示す。まず、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体（A）を、キャリア部材（9）上に密着させ（工程（L 1））、次に、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体（A）の、シート状の樹脂硬化物（1'）から露出した片面の導電性ピラー部材（2）を半導体用チップ（4）に、好ましくは熱圧着により、接着させ（工程（L 2））、さらに、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体（A）からキャリア部材（9）を除去した後、シート状の樹脂硬化物（1'）の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状の樹脂硬化物（1'）の表面に導電性ピラー部材（2）を露出させ（工程（L 3））、加えて、工程（L 3）で露出させた導電性ピラー部材（2）を、基板（3）にはんだ付けし（工程（L 4））、最後に、基板（3）、半導体チップ（4）および導電性ピラー部材（2）の間隙をモールドアンダーフィル材料（6）により充填する工程（工程（L 5））を含む。

[0167] また、別の実施態様として、本発明の半導体または半導体前駆体の製造方

法は、以下の工程（L 1'）～（L 5'）を含むことを特徴とする：

工程（L 1'）：本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を、キャリア部材上に密着させる工程、

工程（L 2'）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の、シート状の樹脂硬化物から露出した片面の導電性ピラー部材を基板にはんだ付けにより接着する工程、

工程（L 3'）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体からキャリア部材を除去した後、シート状の樹脂硬化物の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物の表面に導電性ピラーを露出させる工程、

工程（L 4'）：工程（L 3'）で露出させた導電性ピラーを直接または導電層（再配置層）を介して半導体チップに接着する工程、および

工程（L 5'）：基板、半導体チップおよび導電性ピラーの間隙をモールドアンダーフィル材料により充填する工程。

[0168] 図9には、RDL（再配置層）を用いたチップラスタパッケージによる、本発明の半導体または半導体前駆体の製造方法の一実施形態を示す。まず、本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体（A）を、キャリア部材（9）上に密着させ（工程（L 1'））、次に、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体（A）の、シート状の樹脂硬化物（1'）から露出した片面の導電性ピラー部材（2）を基板（3）にはんだ付けを用いたリフローによって、接着させ（工程（L 2'））、さらに、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体（A）からキャリア部材（9）を除去した後、シート状の樹脂硬化物（1'）の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物（1'）の表面に導電性ピラー（2）を露出させ（工程（L 3'））、加えて、工程（L 3'）で露出させた導電性ピラー（2）上に、導電層（再配置層）（5）を接着させ、さらにその上に半導体チップ（4）を接着させ（工程（L 4'））、最後に、基板（3）、半導体チップ（4）および導電性ピラー（2）の間隙をモールドアンダーフィル材料（6）により充填する工程（

工程（L5'）を含む。

[0169] 以下、本発明に関して実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらによって限定されるものではない。

実施例

[0170] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法およびその特性を実施例により、以下において詳細に説明する。なお、以下の記載において、平均単位式中のMe、Vi、Phは、それぞれメチル基、ビニル基、フェニル基を表す。また、各実施例の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体について、その接着特性および前駆体の信頼特性を以下の方法で測定した。結果を表1に示した。

[0171] [フィルムサンプルの接着特性]

200 μ m厚のシリコンフィルム、160 μ m厚のPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、150 μ m厚のポリイミドフィルムをそれぞれ1cm \times 1cmにカットし、銅板2枚により挟んで銅・サンプルフィルム・銅の三層からなる積層構造を形成した。PETフィルム及びポリイミドフィルムに関してはそれぞれ、100 $^{\circ}$ C及び120 $^{\circ}$ Cの温度に設定した熱プレスで30MPaの圧力で押しつぶすことで一体化物を作成した。シリコンフィルムに関してはラミネーションの後、波長365nmの紫外線を照射量が10J/cm 2 のなるように照射してから120 $^{\circ}$ Cにて1時間硬化させた。得られた接着試験体を引張試験により接着試験を行い、接着力を測定した。また、接着特性の信頼性を確認するために得られた接着試験体を85 $^{\circ}$ C・湿度85%のチャンバーにて336時間のエージングおよび40 $^{\circ}$ C \times 30分 \leftrightarrow 125 $^{\circ}$ C \times 30分を500サイクル実施した後に再度接着力を測定した。

[0172] [半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の熱的安定性]

チップ移載装置により各サンプルフィルムに銅からなる導電性ピラー設置した。シリコンフィルムは室温にて移載工程を実施したが、PETおよびポリイミドフィルムはそれぞれ100 $^{\circ}$ C特に120 $^{\circ}$ Cにステージを加熱しながら本工程を実施した。シリコンフィルムと導電性ピラーからなる構造体

のみ、本工程の後、波長365nmの紫外線を照射量が10J/cm²のなるように照射してから120℃にて1時間暴露することでシリコンフィルムを硬化させた。得られた構造体を250℃に設定したオーブンに30秒入れた後に構造体の反りや導電性ピラーの移動を目視で確認した。

[0173] [軟化点]

硬化性のサンプルフィルム組成物（シリコンフィルムのみ該当）をφ14mm×22mmの円柱状のペレットに成型した。このペレットを25℃～100℃に設定したホットプレート上に置き、100グラム重の荷重で上から10秒間押し続け、荷重を取り除いた後、該ペレットの変形量を測定した。高さ方向の変形量が1mm以上となった温度を軟化点とした。

[0174] [硬化特性]

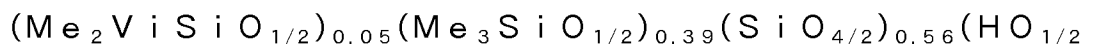
硬化性のサンプルフィルム組成物（シリコンフィルムのみ該当）を、JIS K 6300-2:2001「未加硫ゴム—物理特性—第2部：振動式加硫試験機による加硫特性の求め方」で規定される方法に従い、キュラストメーター（登録商標）（アルファテクノロジーズ社製のPREMIERMDR）を用いて、成型温度（160℃）において600秒間加硫して硬化特性を測定した。なお、測定は、硬化性ホットメルトシリコン組成物の塊を約5g計量し、厚みが50μmのPETフィルムで挟んだ後、下側ダイスに載せ、上側ダイスが閉まった時点を測定開始とした。なお、ゴム用R型ダイスを用い、振幅角度は0.53°、振動数は100回/分、トルクレンジを最大の230kgf・cmにして測定した。測定結果としてトルク値1dNmを超えるまでに必要とする時間（t_{s-1}）を秒の単位で読み取った。

[0175] [シリコンフィルムの生産]

以下、参考例1に示す方法で、オルガノポリシロキサン樹脂と直鎖状のオルガノポリシロキサンとのホットメルト性を有する混合物を調製した。

[0176] [参考例1：ホットメルト性の混合物1]

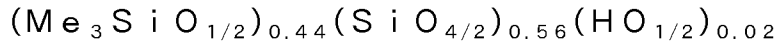
25℃において白色固体状で、平均単位式：



)_{0.02}

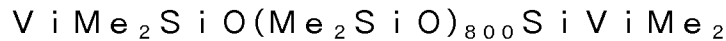
で表されるオルガノポリシロキサン樹脂（ビニル基の含有量＝1.9質量％）
2.40kg、

25℃において白色固体状で、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン樹脂（ビニル基の含有量＝0質量％）

4.46kg、式：



で表される、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基の含有量＝0.09質量％）
2.69kg、

をペール缶内でスリーワンモーターを用いて4.00kgのキシレンに溶解した。得られた溶液を、最高到達温度を230℃に設定した二軸押出機にフィードし、真空度－0.08MPaの条件でキシレンおよび低分子量のオルガノポリシロキサン成分の除去を行ったところ、ホットメルト性の混合物1が得られた。混合物1をずん胴ペール缶に受けてそのまま冷却し固体化させた。

[0177] [製造例1]

参考例1で得られたホットメルト性の混合物1を、ずん胴ペール缶用のホットメルター（ノードソン社製のVersaPailメルター）により170℃にて二軸押出機に図10に示すライン11から9.55kg/hrの量でフィードした。

次に、

式：

(PhSiO_{3/2})_{0.4}(HMe₂SiO_{1/2})_{0.6}で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン（大気圧下100℃のオープンにて1時間エージングした時の揮発分量、すなわち質量減少率は3.4質量％だった）
0.30kg/hr、

メチルトリス－1，1－ジメチル－2－プロピニロキシシラン（沸点＝2

45°C (1012.35 hPa)) 本組成物全体に対して300 ppmとなる量、

からなる混合物を図10に示すライン13-aからフィードした。投入部の設定温度は150°Cであった。

[0178] 続いて、



で表される、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン (ビニル基の含有量=0.09質量%) 0.15 kg/hr、および

(メチルシクロペンタジエニル)トリメチル白金(IV) (本組成物全体に対して白金金属として質量単位で6.0 ppmとなる量)、からなる混合物を図10のライン13-bからフィードし (投入部の設定温度は80°C)、押出機内の真空度は-0.08 MPaで、脱気熔融混練を行った。

二軸押出機の出口温度は80°Cとし、混合物は半固体状の軟化物の形態であり、幅330 mm、125 μm厚の剥離フィルム (株式会社タカラインコーポレーション社製、FL2-01) を1.0 m/分の速度で搬送しながら、供給量5 kg/hrとなるように、剥離フィルム上に混合物を供給し、混合物を2枚の剥離フィルム間に剥離フィルムの剥離面が混合物と接するように介装して積層体とした。続いて、当該積層体を、90°Cに温度制御されたロール間で加圧して前記の混合物を剥離フィルムの間で延伸することで、厚さ300 μmの硬化性ホットメルトシリコン組成物フィルムが2枚の剥離フィルム間に介装された積層体を形成させ、続いて空冷により積層体全体を冷却した。当該製造装置の構成を、図10に示す。得られた積層体から剥離フィルムを剥がしたところ、泡がなく平坦で均質なタックフリーの透明な硬化性ホットメルトシリコン組成物フィルムを得ることができ、その軟化温度は85°Cであった。得られた硬化性ホットメルトシリコン組成物フィルムに波長365 nmの紫外線を照射量が10 J/cm²となるように照射したあと100°Cにおける硬化性を前述の方法にて測定したところ、その t s - 1

は59秒であった。

[0179] 実施例1

製造例1にて得たホットメルトシリコン組成物フィルム（以下、「シリコンフィルム」）を用いて前述の接着特性および導電性ピラーモジュール前駆体の熱的安定性を評価した。その結果を表1に示す。得られた構造体を250℃に設定したオープンに30秒入れた後に構造体の反りや導電性ピラーの移動を目視で確認した結果を図11に示す。

[0180] 実施例2

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを用いて前述の接着特性および導電性ピラーモジュール前駆体の熱的安定性を評価した。その結果を表1に示す。得られた構造体を250℃に設定したオープンに30秒入れた後に構造体の反りや導電性ピラーの移動を目視で確認した結果を図11に示す。

[0181] 実施例3

ポリアミド（PI）フィルムを用いて前述の接着特性および導電性ピラーモジュール前駆体の熱的安定性を評価した。その結果を表1に示す。得られた構造体を250℃に設定したオープンに30秒入れた後に構造体の反りや導電性ピラーの移動を目視で確認した結果を図11に示す。

[0182] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3
フィルムサンプルの接着特性	初期	9.4 MPa	17.6MPa	13.3MPa
	85℃・湿度85% 36時間	10.6 MPa	15.8MPa	13.6MPa
	-40℃⇔125℃ 500サイクル	10.2 MPa	8.4MPa	9.3MPa
半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の熱的安定性	[図11] 初期⇒250℃×30秒暴露後の結果	250℃に暴露後、導電性ピラーの移動はなく、シリコンフィルムに反りも見られなかった	250℃に暴露後導電性ピラーが移動していることが確認でき、PETフィルムに反りが見られた	250℃に暴露後、導電性ピラーの移動はなかったが、PIフィルムに反りが見られた

[0183] 表1の結果からシリコンフィルムは湿度エージングや冷熱サイクルを行っても銅に対する接着特性を失わないが、PETやポリイミドは耐久試験後に銅に対する接着力が低下することが分かった。また、表1及び図11の結果から、シリコンフィルム、PETフィルム、ポリイミドフィルムのいずれを用いても半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を製造できることが分かったが、リフロー工程でかかる温度と同程度の温度（250℃）に短時間暴露したところ、PETフィルムではピラーが移動しており、フィルムに反りが見られ、ポリイミドフィルムではピラーの移動はなかったがフィルムに反りが見られた。以上の結果から半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の作成にはシリコンフィルムが最も適していることが分かった。

産業上の利用可能性

[0184] 本発明の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体は、半導体製造における、フリップチップパッケージの基板への二次配線や、チップラスト（RDLファースト）パッケージにおける再配置層（RDL）形成に利用することが可能である。

符号の説明

[0185] A . . . 半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体
1 . . . 硬化性樹脂組成物
1' . . . 樹脂硬化物
2 . . . 導電性ピラー部材
3 . . . 基板
4 . . . 半導体チップ
5 . . . 導電層（再配置層）
6 . . . モールドアンダーフィル
7 . . . モールド部材
8 . . . 剥離性ライナー
9 . . . キャリア部材
11 . . . ホットメルター

- 1 2 . . . 押出機
- 1 3 - a . . . 粉体フィーダー
- 1 3 - b . . . ポンプ
- 1 3 - c . . . ポンプ
- 1 4 - a . . . 剥離シート
- 1 4 - b . . . 剥離シート
- 1 5 - a . . . 延伸ロール（任意で温度調節機能をさらに備えてもよい）
- 1 5 - b . . . 延伸ロール（任意で温度調節機能をさらに備えてもよい）
- 1 6 . . . 膜厚計
- 1 7 - a . . . 冷却ロール
- 1 7 - b . . . 冷却ロール
- 1 8 . . . シートカッター
- 1 9 . . . 異物検査機

請求の範囲

- [請求項1] シート状の樹脂硬化物により導電性ピラー部材が担持された構造を備える、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体。
- [請求項2] シート状の樹脂硬化物がシリコン硬化物であり、導電性ピラー部材が短径長50～500 μm 、長径長50～500 μm の導電性ピラーである、請求項1に記載の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体。
- [請求項3] シート状の樹脂硬化物がヒドロシリル化反応により硬化して得たシリコン硬化物であり、導電性ピラー部材が直径50～500 μm 、高さ50～2000 μm の円柱状銅ピラーである、請求項1に記載の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体。
- [請求項4] シート状の樹脂硬化物により導電性ピラー部材が担持され、かつ、当該導電性ピラー部材がシート状の樹脂硬化物の両面から露出した構造を備える、半導体製造用導電性ピラーモジュール。
- [請求項5] 請求項4に記載の半導体製造用導電性ピラーモジュールの少なくとも一部の導電性ピラー部材が基板にはんだ付けされ、シート状の樹脂硬化物の反対側の面から露出した導電性ピラーが直接または導電層（再配置層）を介して半導体チップに接着された構造を有する、半導体または半導体前駆体。
- [請求項6] さらに、基板、半導体チップおよび導電性ピラー部材の間隙がモールドアンダーフィル材料により充填された構造を備える、請求項5に記載の半導体または半導体前駆体。
- [請求項7] 請求項1に記載の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体から露出した導電性ピラー部材を半導体チップまたは基板に接着する工程を含む、半導体または半導体前駆体の製造方法。
- [請求項8] 以下の工程（I）～（IV）を含む、請求項1に記載の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法：
工程（I）：導電性ピラー部材をモールド部材上に配置する工程、

工程（ⅠⅠ）：少なくとも1種の硬化性樹脂組成物および任意で剥離性ライナーを前記の導電性ピラー部材上に配置する工程、

工程（ⅠⅠⅠ）：加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段により、前記の硬化性樹脂組成物をシート状に硬化させる工程、および

工程（ⅠⅤ）：任意で前記の剥離性ライナーを除去した後に、半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を前記のモールド部材から分離する工程。

[請求項9] 請求項8に記載の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法であって、

工程（ⅠⅠ）において使用する硬化性樹脂組成物が、加熱溶融性を備えた硬化性樹脂組成物のシートであり、かつ、当該硬化性樹脂組成物のシートを導電性ピラー部材上に配置した後に当該硬化性樹脂組成物のシートを加熱溶融させることにより導電性ピラーの少なくとも一部を硬化性樹脂組成物のシート内部に担持する工程であることを特徴とする、製造方法。

[請求項10] 請求項8に記載の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の製造方法であって、

前記の工程（ⅠⅠ）において使用する硬化性樹脂組成物が、加熱溶融性を備えた、ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートであり、かつ、当該ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートを導電性ピラー部材上に配置した後に当該ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートを加熱溶融させることにより導電性ピラー部材の少なくとも一部を硬化性樹脂組成物シート内部に担持する工程であることを特徴とし、かつ、

前記の工程（ⅠⅠⅠ）が加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段により、ヒドロシリル化反応硬化性シリコンシートをシート状に硬化させる工程であることを特徴とする、製

造方法。

[請求項11] 前記の工程（I V）の後、任意で露出した導電性ピラ一部材を半導体用チップまたは基板に接着した後に、そのシート状の樹脂硬化物の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物の両面に導電性ピラ露出させる工程をさらに有する、請求項8に記載の半導体製造用導電性ピラモジュール前駆体の製造方法。

[請求項12] 以下の工程（I'）～（V'）を含む、請求項1に記載の半導体製造用導電性ピラモジュール前駆体の製造方法：

工程（I'）：導電性ピラ一部材を第1のモールド部材上に配置する工程、

工程（II'）：前記の導電性ピラ一部材上に第2のモールド部材を配置する工程、

工程（III'）：導電性ピラ一部材、第1のモールド部材および第2のモールド部材の間隙を硬化性樹脂組成物により充填する工程、

工程（IV'）：加熱および高エネルギー線の照射から選択される1種以上の硬化手段により、前記の硬化性樹脂組成物をシート状に硬化させる工程、および

工程（V'）：半導体製造用導電性ピラモジュール前駆体から、前記の第1のモールド部材および第2のモールド部材を分離する工程。

[請求項13] 以下の工程（L1）～（L5）を含む、半導体または半導体前駆体の製造方法：

工程（L1）：請求項1に記載の半導体製造用導電性ピラモジュール前駆体を、キャリア部材上に密着させる工程、

工程（L2）：当該半導体製造用導電性ピラモジュール前駆体の、シート状の樹脂硬化物から露出した片面の導電性ピラ一部材を半導体用チップに接着させる工程、

工程（L3）：当該半導体製造用導電性ピラモジュール前駆体からキャリア部材を除去した後、シート状の樹脂硬化物の少なくとも片方

の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物の表面に導電性ピラーを露出させる工程、

工程（L 4）：工程（L 3）で露出させた導電性ピラー部材を、基板にはんだ付けする工程、および

工程（L 5）：基板、半導体チップおよび導電性ピラー部材の間隙をモールドアンダーフィル材料により充填する工程。

[請求項14]

以下の工程（L 1'）～（L 5'）を含む、半導体または半導体前駆体の製造方法：

工程（L 1'）：請求項1に記載の半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体を、キャリア部材上に密着させる工程、

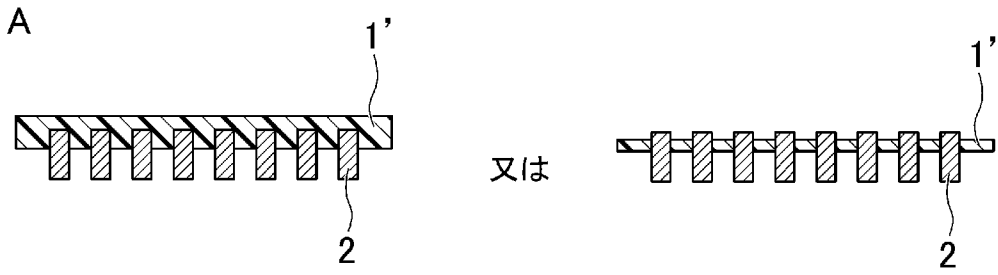
工程（L 2'）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体の、シート状の樹脂硬化物から露出した片面の導電性ピラー部材を基板にはんだ付けにより接着する工程、

工程（L 3'）：当該半導体製造用導電性ピラーモジュール前駆体からキャリア部材を除去した後、シート状の樹脂硬化物の少なくとも片方の面を削り取ることにより、シート状樹脂硬化物の表面に導電性ピラーを露出させる工程、

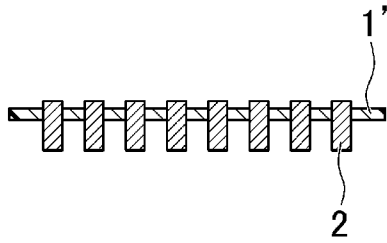
工程（L 4'）：工程（L 3'）で露出させた導電性ピラーを直接または導電層（再配置層）を介して半導体チップに接着する工程、および

工程（L 5'）：基板、半導体チップおよび導電性ピラーの間隙をモールドアンダーフィル材料により充填する工程。

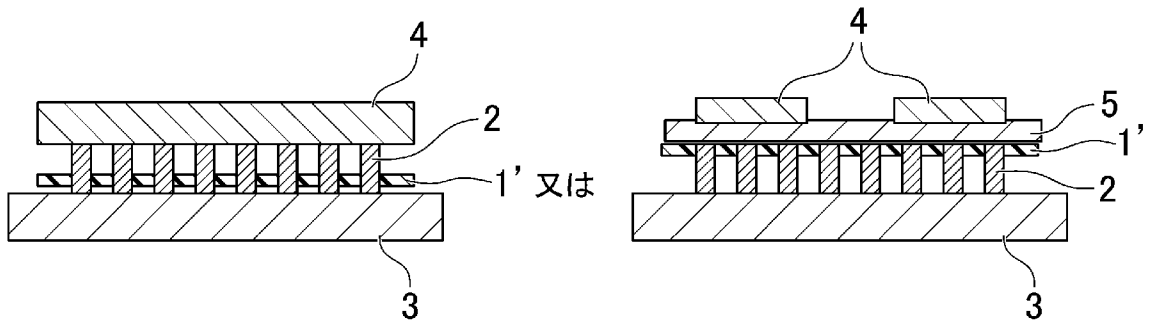
[図1]



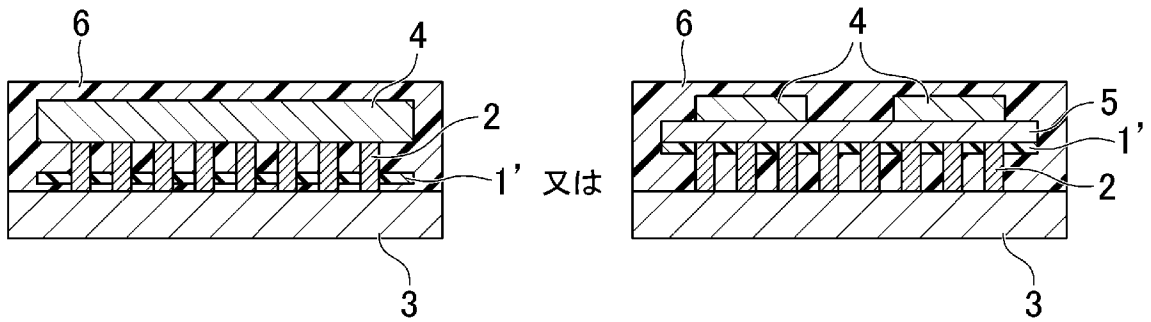
[図2]



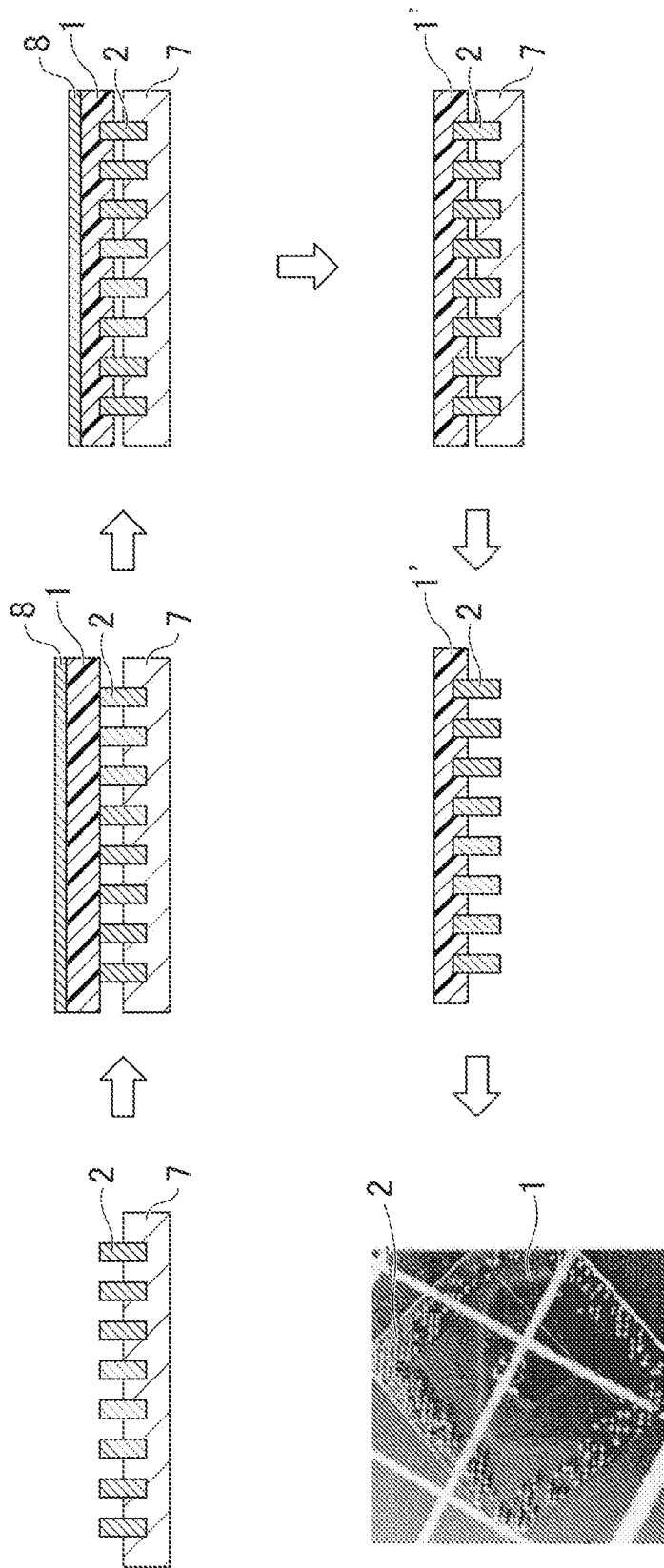
[図3]



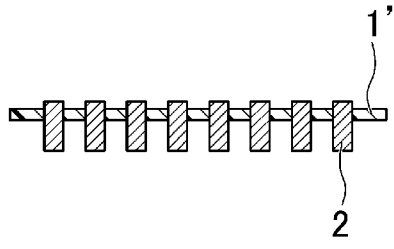
[図4]



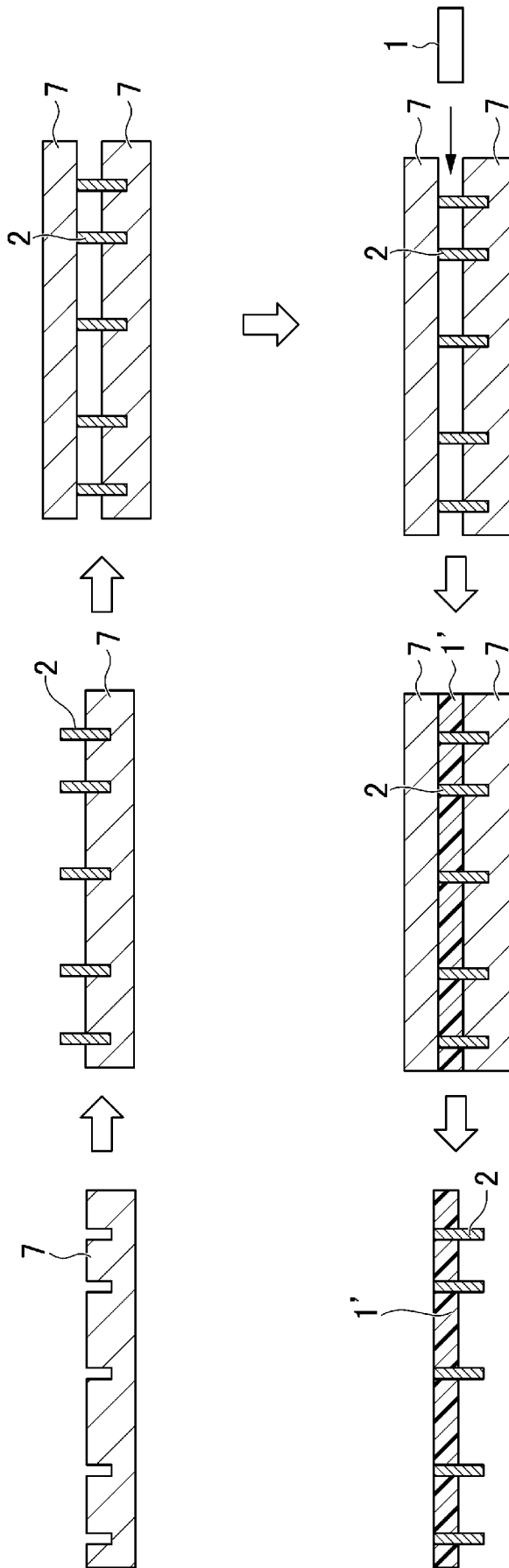
[図5]



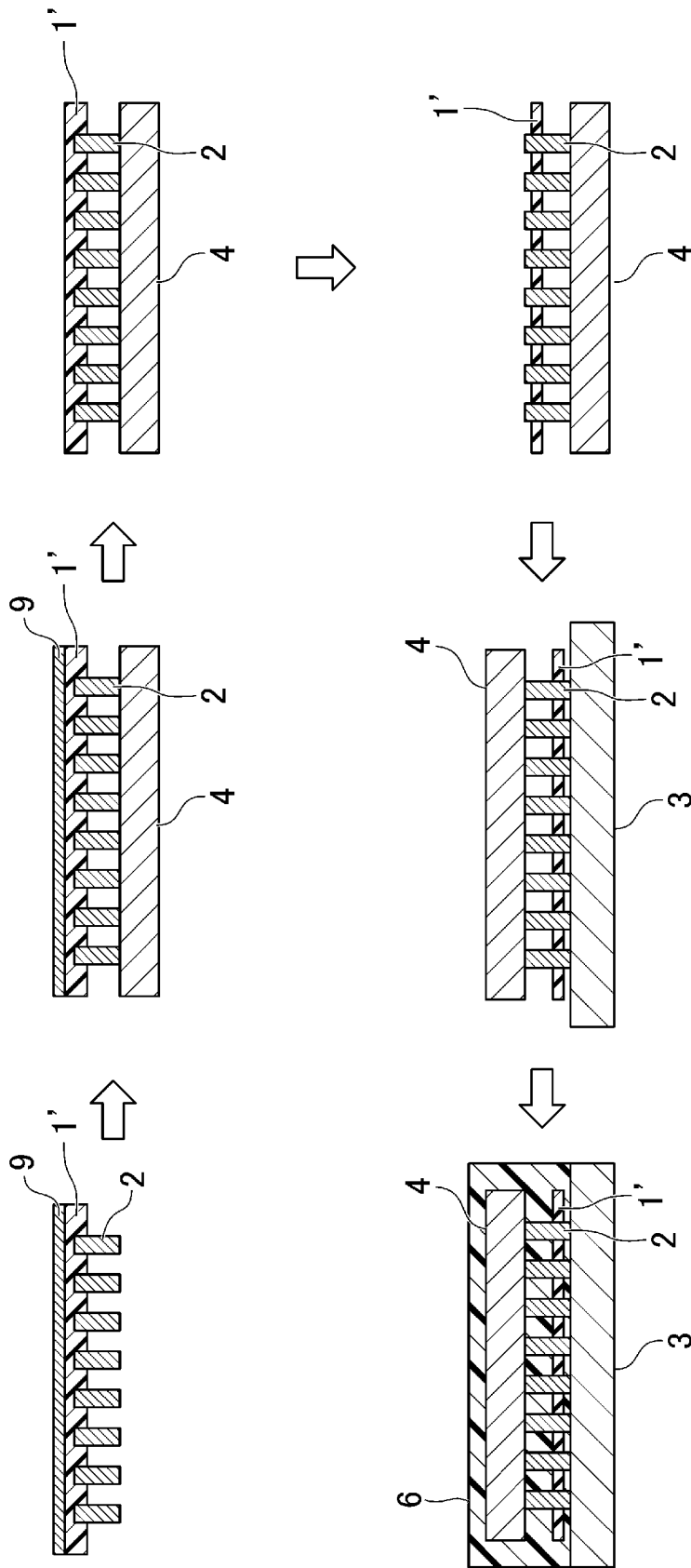
[図6]



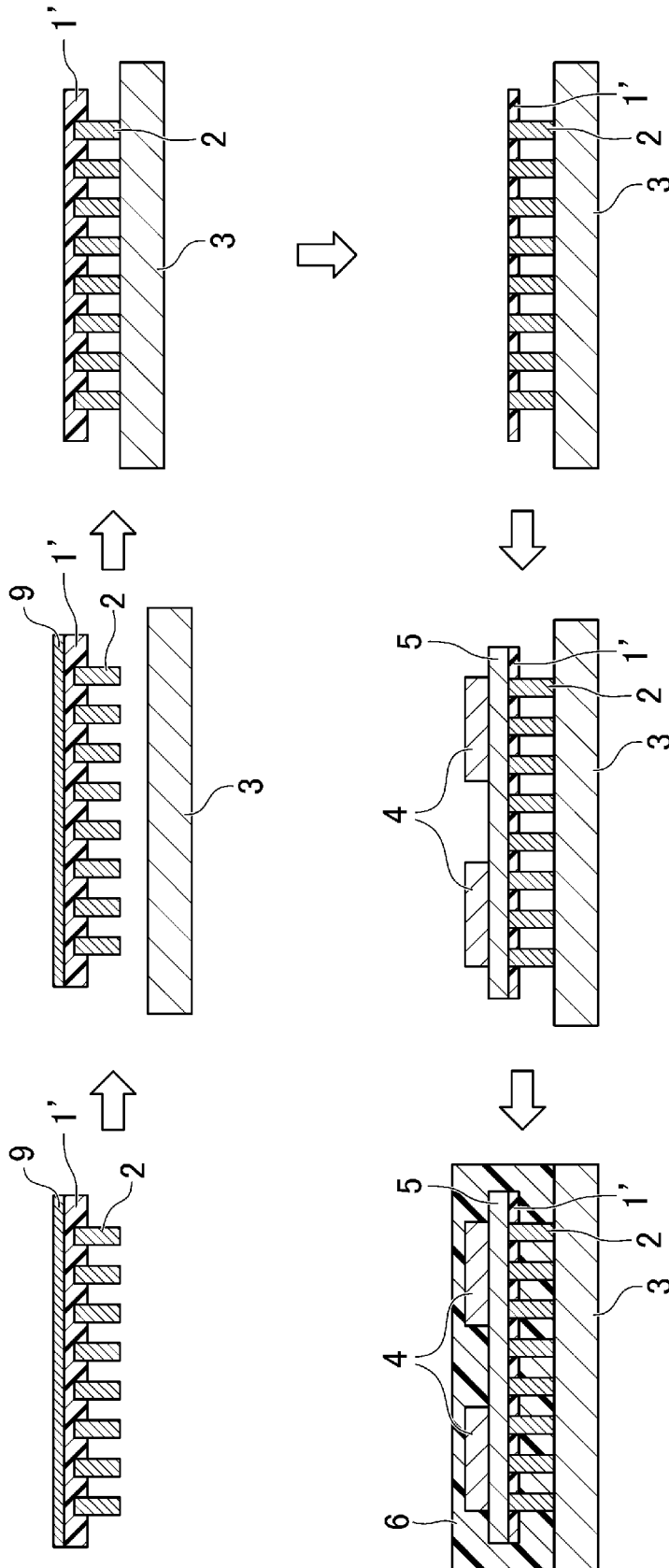
[図7]



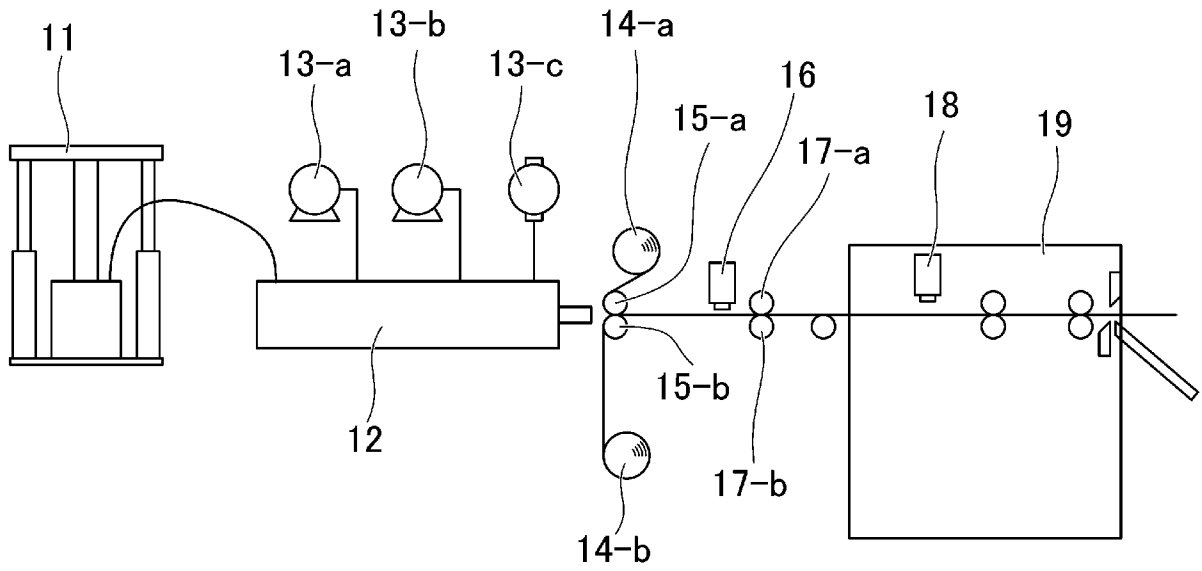
[図8]



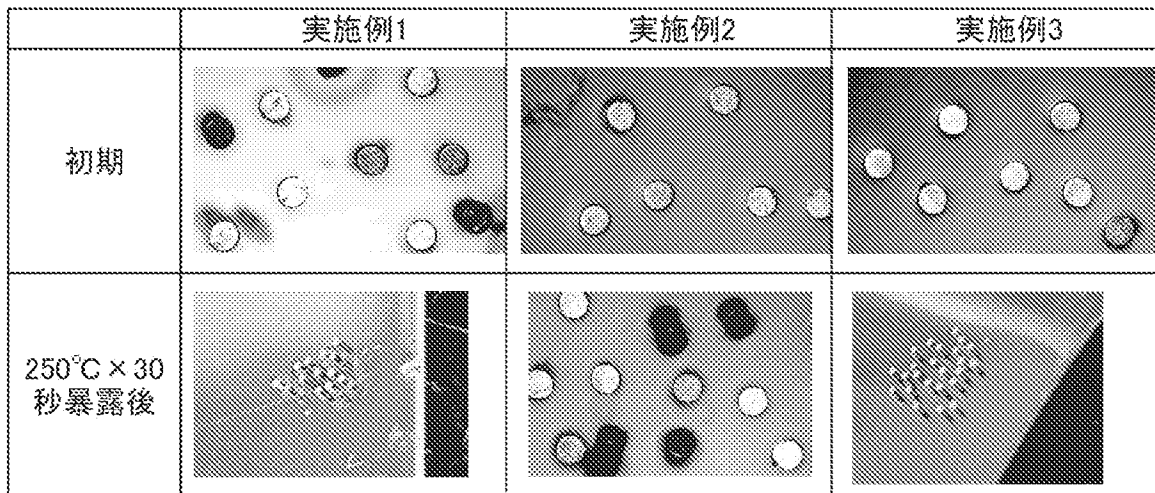
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 21/60</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H01L 23/12</i> (2006.01)i FI: H01L21/60 311Q; H01L23/12 501P; H01B1/22 B		
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) H01L21/60; H01B1/22; H01L23/12		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	JP 2009-140869 A (FUJIFILM CORP.) 25 June 2009 (2009-06-25) paragraphs [0002], [0026], [0050]-[0053], fig. 4(E)-4(G)	1-2, 4, 7-9
Y		3, 10
A		6, 11-14
X	JP 2002-76056 A (YUKEN INDUSTRY CO., LTD.) 15 March 2002 (2002-03-15) paragraphs [0017], [0021], [0036], [0037], fig. 1(a), 1(c), 2, 3	1, 4-5, 7
A		6, 11-14
Y	WO 2019/003995 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 03 January 2019 (2019-01-03) paragraphs [0005], [0042], [0049]	3, 10
A		6, 11-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 26 December 2023		Date of mailing of the international search report 16 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/038262

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-140869 A	25 June 2009	(Family: none)	
JP 2002-76056 A	15 March 2002	(Family: none)	
WO 2019/003995 A1	03 January 2019	US 2020/0115603 A1 paragraphs [0008], [0054], [0062] EP 3648149 A1 KR 10-2020-0010425 A CN 110832627 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/60(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01L 23/12(2006.01)i FI: H01L21/60 311Q; H01L23/12 501P; H01B1/22 B		
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）） H01L21/60; H01B1/22; H01L23/12 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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
X Y A	JP 2009-140869 A (富士フイルム株式会社) 25.06.2009 (2009-06-25) 段落0002、0026、0050-0053、図4 (E) - 4 (G)	1-2, 4, 7-9 3, 10 6, 11-14
X A	JP 2002-76056 A (ユケン工業株式会社) 15.03.2002 (2002-03-15) 段落0017、0021、0036-0037、図1 (a)、1 (c)、2-3	1, 4-5, 7 6, 11-14
Y A	WO 2019/003995 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 03.01.2019 (2019-01-03) 段落0005、0042、0049	3, 10 6, 11-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	26. 12. 2023	国際調査報告の発送日 16. 01. 2024
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀江 義隆 5F 9172 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/038262

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-140869 A	25.06.2009	(ファミリーなし)	
JP 2002-76056 A	15.03.2002	(ファミリーなし)	
WO 2019/003995 A1	03.01.2019	US 2020/0115603 A1 段落0008、0054、 0062 EP 3648149 A1 KR 10-2020-0010425 A CN 110832627 A	