(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
2018年1月11日(11.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/008563 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01)　*C08L 27/18* (2006.01)
B29C 47/14 (2006.01)　*B29K 27/12* (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)　*B29L 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/024238

(22) 国際出願日：　2017年6月30日(30.06.2017)

(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 2016-132443　2016年7月4日(04.07.2016)　JP

(71) 出願人: 旭 硝 子 株 式 会 社 (**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 笠井 渉(**KASAI Wataru**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 政己(**SUZUKI Masami**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

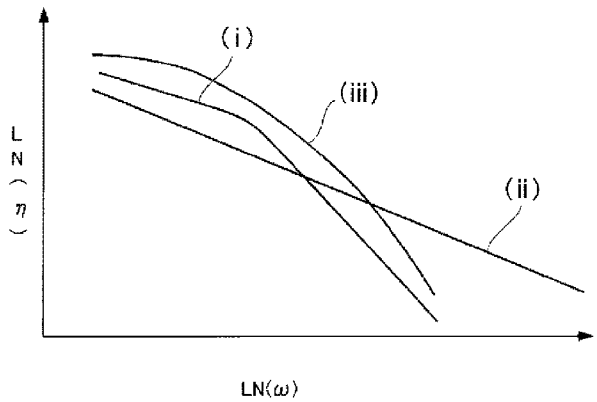
(74) 代理人: 泉 名 謙 治, 外 (**SENMYO Kenji** et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番地１ ＰＭＯ神田司町３階 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： フィルムおよびその製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** Provided are a film exhibiting excellent breakage resistance and uniform elongation, and a method for producing the same. A single-layer film comprising a blended resin of two types of resin which both belong to any one resin among ETFE, PFA, FEP, ECTFE, and PMP, the film being characterized in that the melt flow rate of the film is at least 6g/10 minutes and less than 20g/10 minutes, and the α of the film as measured using a prescribed measurement method is 0.99 or higher.

(57) 要約：耐破れ性および均一延伸性に優れたフィルムおよびその製造方法の提供。 単層のフィルムであって、ＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＣＴＦＥおよびＰＭＰのいずれか１つに共に属する樹脂２種のブレンド樹脂からなり、フィルムの溶融流量が６ｇ／１０分以上２０ｇ／１０分未満であり、かつ所定の測定方法で測定されるフィルムのαが０．９９以上であることを特徴とするフィルム。

WO 2018/008563 A1

[続葉有]

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.

(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 ： フィルムおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フィルムおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体チップは通常、外気からの遮断・保護のため、パッケージと呼ばれる容器に収容（封止）され、半導体素子として基板上に実装されている。パッケージには、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂が用いられている。

半導体素子の製造方法としては、たとえば、半導体チップ等を実装した基板を、金型内の所定の場所に位置するように配置し、金型内に硬化性樹脂を充填して硬化させる、いわゆるトランスファ成形法または圧縮成形法による方法が知られている。また、生産性向上のため、基板に複数の半導体チップ等を実装し、それらを硬化性樹脂で一括封止した後、複数の半導体チップ等が分離するようにパッケージおよび基板を切断、個片化することが行われている。

前記トランスファ成形法または圧縮成形法においては、金型とパッケージとの離型を容易にするために、金型の硬化性樹脂が接する面に離型フィルムを配置することがある。封止の際、離型フィルムは、真空吸引等により引き伸ばされ金型に追従させられるため、離型フィルムには一般に、離型性、金型追従性等が求められる。

[0003] 離型フィルムとして、たとえば以下のものが提案されている。

（１）熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂からなる群から選択される少なくとも１種の樹脂１００質量部に対し、所定の極限粘度および融点を有する４－メチル－１－ペンテン系重合体を０．０１～１０質量部含む樹脂組成物から得られる離型フィルム（特許文献１）。

（２）ＪＩＳ　Ａ硬度が７０以上、ビカット軟化温度が１００～１８０℃であるポリウレタン系エラストマー単独または該ポリウレタン系エラストマ

ーを主成分とする熱可塑性エラストマー組成物からなるフィルムに電離性放射線を照射してなる離型フィルム（特許文献２）。

（３）少なくとも一方の最表層に配置された、ポリブチレンテレフタレートを含むポリエステル樹脂層を含み、前記ポリエステル樹脂層が所定の結晶化度を有し、ＡＴＲ法により測定される２，９１０ｃｍ$^{-1}$～２，９３０ｃｍ$^{-1}$の領域の最大吸収ピーク強度Ｐａと２，９５０ｃｍ$^{-1}$～２，９７０ｃｍ$^{-1}$の領域の最大吸収ピーク強度Ｐｂとが所定の関係を満たす離型フィルム（特許文献３）。

（４）含フッ素樹脂からなる離型フィルムであって、所定の条件で測定される、フィルム長手方向の応力と幅方向の応力との差が１．８０ＭＰａ以下である離型フィルム（特許文献４）。

[0004] 近年、生産性向上のため、金型で一度に封止される面積（封止面積）が大型化する傾向がある。たとえば半導体チップ等が実装されて金型に配置される基板の大きさとしては、従来は２００ｍｍ×７０ｍｍ等が一般的であったが、近年は、たとえば角型では２００ｍｍ×２００ｍｍ、円形では直径１２インチ（３０．４８ｃｍ）等が採用されるようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１４－４０６０６号公報

特許文献2：特開２０１２－２０７１９５号公報

特許文献3：特開２０１４－２１３４９３号公報

特許文献4：特開２０１３－１４７０２６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 硬化性樹脂による封止の際、離型フィルムに局所的に負荷がかかることがある。たとえばトランスファ成形においては、流動中に硬化性樹脂が硬化しないように、硬化性樹脂を速く流す必要があり、その結果、金型のキャビテ

ィの角部において、離型フィルムに大きな衝撃がかかる。

本発明者らは、前記（１）～（３）の離型フィルムは、このような負荷がかかった部分が局所的に引き伸ばされたり、破れたりする問題があるのを知見した。離型フィルムが局所的に引き伸ばされると、離形フィルムに厚さの差が生じる。離型フィルムに局所的な厚さの差があると、その差がパッケージに転写されてパッケージの厚さが局所的に厚くなり、内部応力の不均等が起こり、パッケージ内部の半導体チップ等にダメージを与えるおそれがある。とりわけ、封止部の角部はフィルムが強く延伸されやすく、フィルムが薄くなりやすいため、その分パッケージが厚くなりやすい。角部のみが少し高くなり出っ張った形状となるため、この角部は「ツノ」と呼ばれ、ツノが高いほど、パッケージへのダメージを与えるおそれがある。

前記（４）の離型フィルムは、金型による成形時に延伸された際、不均一な伸びによる厚さムラがないとされているが、本発明者らは、その効果は充分とはいえないことを知見した。

[0007] 以上のように、離形フィルムとしては、封止面積が大きい場合等に、大きく延き伸ばされ、局所的に負荷がかかった時でも破れにくい耐破れ性と、延き伸ばされる際、局所的に強い負荷がかかっても全体的に均等に伸び、厚さが不均等になりにくい均一延伸性とを兼ね備えたフィルムが求められている。

本発明の目的は、耐破れ性および均一延伸性に優れたフィルムおよびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の［１］～［１１］の構成を有する、フィルムおよびその製造方法を提供する。

［１］単層のフィルムであって、以下のＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＣＴＦＥおよびＰＭＰのいずれか１つに共に属する樹脂２種のブレンド樹脂からなり、

以下の測定方法で測定されるフィルムの溶融流量が６ｇ／１０分以上２０

ｇ／１０分未満であり、かつ以下の測定方法で測定されるフィルムのαが０．９９以上であることを特徴とするフィルム。

ＥＴＦＥ：テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位とを含み、テトラフルオロエチレン単位／エチレン単位のモル比が６０／４０～４０／６０であり、テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計に対する他の単量体に基づく単位の割合が０～６モル％である共重合体。

ＰＦＡ：テトラフルオロエチレン単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位とを含み、テトラフルオロエチレン単位／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のモル比が９９／１～８５／１５であり、テトラフルオロエチレン単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位との合計に対する他の単量体に基づく単位の割合が０～５モル％である共重合体。

ＦＥＰ：テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位とを含み、テトラフルオロエチレン単位／ヘキサフルオロプロピレン単位のモル比が７５／２５～９５／５であり、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位との合計に対する他の単量体に基づく単位の割合が０～５モル％である共重合体。

ＥＣＴＦＥ：クロロトリフルオロエチレン単位とエチレン単位とを含み、クロロトリフルオロエチレン単位／エチレン単位のモル比が６０／４０～４０／６０であり、クロロトリフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計に対する他の単量体に基づく単位の割合が０～５モル％である共重合体。

ＰＭＰ：４－メチル－１－ペンテン単位８５～１００モル％と、エチレンおよび炭素数３～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも１種の単量体に基づく単位０～１５モル％とからなる重合体。

（フィルムの溶融流量の測定方法）

前記樹脂２種がＥＴＦＥの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ３１５９に準拠して荷重４９Ｎ、２９７℃にて測定し、ＰＦＡの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、３７２℃にて測定し、ＦＥＰの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１

２３８に準拠して荷重４９Ｎ、３７２℃にて測定し、ＥＣＴＦＥの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重２１．１６８Ｎ、温度２７１．５℃にて測定し、ＰＭＰの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、温度２６０℃にて測定する。

（フィルムのαの測定方法）

前記フィルムについて、ＩＳＯ　６７２１－１０：１９９９に準拠して、溶融粘弾性測定機を用い、前記溶融流量と同じ測定温度において、２０ｍｍの同軸平行円板を１ｍｍギャップで、以下の１５点それぞれの角周波数の正弦波を加えた際における複素せん断粘度（Ｐａ・ｓ）を、ひずみ制御方式においてひずみ１％の条件で測定する。

角周波数：０．３１、０．５２、０．８４、１．４、２．３、３．７、６．１、１０、１６、２７、４４、７３、１２０、２１０、３１０（ｒａｄ／ｓ）。

測定された複素せん断粘度をη、角周波数をωとし、それぞれの自然対数ＬＮ（η）を縦軸、ＬＮ（ω）を横軸にとったグラフにおいて、すべての点を含んだ近似二次関数を下記の手順に従い最小二乗法で求め、その際の決定係数R^2を下記の手順に従い求めてその値をαとする。

＜近似二次関数の求め方（最小二乗法）＞

（ｘ、ｙ）平面において、（ＬＮ（η_i）、ＬＮ（ω_i））をプロットし、以下の式

$$E=\Sigma\{LN(\eta_i)-a_2LN^2(\omega_i)-a_1LN(\omega_i)-a_0\}$$

をたてた際に、Ｅをそれぞれの係数で偏微分した式を０とした以下の三元連立方程式

$$\delta(E)/\delta a_2=0$$

$$\delta(E)/\delta a_1=0$$

$$\delta(E)/\delta a_0=0$$

をたて、これが成り立つa_2、a_1、a_0を求める。下付き文字ｉは、前記１５点の角周波数のうちｉ番目（ｉは１～１５の整数）の角周波数に対応するこ

とを示す。求めたa_2、a_1、a_0を係数として、$f(x)=a_2x^2+a_1x+a_0$を近似二次関数とする。

＜決定係数R^2の求め方＞

以下の式により決定係数R^2を求める。

$R^2=1-(\Sigma(y_i-f_i)^2/\Sigma(y_i-y_a)^2)$

式中、y_iは、$LN(\eta_i)$を示し、f_iは、前記近似二次関数による推定値を示し、y_aは、$LN(\eta_i)$の平均値を示す。

[0009] ［２］前記ブレンド樹脂が、容量流量が４～７ｇ／１０分である樹脂と容量流量が２０～５０ｇ／１０分である樹脂とのブレンド物である、［１］のフィルム。

［３］前記樹脂２種のうち、樹脂の溶融流量が２０～５０ｇ／１０分である樹脂の該溶融流量に対する、樹脂の溶融流量が４～７ｇ／１０分である樹脂の該溶融流量の比が、３～１２である、［２］のフィルム。

［４］前記ブレンド樹脂が、テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位と（ペルフルオロアルキル）エチレン単位とを含むＥＴＦＥから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＥＴＦＥのブレンド物である、［１］～［３］のいずれかのフィルム。

［５］前記ブレンド樹脂が、テトラフルオロエチレン単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位とを含むＰＦＡから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＰＦＡのブレンド物である、［１］～［３］のいずれかのフィルム。

［６］前記ブレンド樹脂が、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位とを含むＦＥＰから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＦＥＰのブレンド物である、［１］～［３］のいずれかのフィルム。

［７］前記ブレンド樹脂が、クロロトリフルオロエチレン単位とエチレン単位とを含むＥＣＴＦＥから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＥＣＴＦＥのブレンド物である、［１］～［３］のいずれかのフィルム。

［８］前記ブレンド樹脂が、４－メチル－１－ペンテン単位と１－オクタデセン単位とを含むＰＭＰから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＰＭＰのブレンド物である、［１］～［３］のいずれかのフィルム。

［９］半導体素子製造用離型フィルムである、［１］～［８］のいずれかのフィルム。

[0010] ［１０］前記［１］～［８］のいずれかのフィルムの製造方法であって、

前記ＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＣＴＦＥおよびＰＭＰのいずれか１つに共に属する樹脂２種であり、かつ、一方の樹脂の溶融流量が４～７ｇ／１０分であり、他方の樹脂の溶融流量が２０～５０ｇ／１０分である、樹脂２種を用い、

前記樹脂２種をブレンドし、フィルム状に成形することを特徴とするフィルムの製造方法。

［１１］スクリューおよび前記スクリューを収容するシリンダを備える溶融混練部と、前記シリンダの先端に接続されたダイを備える成形部とを有する押出成形装置を使用し、

前記樹脂２種を溶融混練する際の、以下の式により求められるスクリュー計量部でのせん断速度と（スクリュー計量部の長さとシリンダ口径との比）との積（$\gamma \times (L_1/D)$）を１００～３，０００s^{-1}としてフィルムを製造する、［１０］のフィルムの製造方法。

$\gamma \times (L_1/D) = \pi \times L_1 \times N/(60 \times h)$

ここで、γはせん断速度（s^{-1}）を示し、L_1はスクリュー計量部の長さ（ｍｍ）を示し、Ｄはシリンダ口径（ｍｍ）を示し、Ｎはスクリュー回転数（ｒｐｍ）を示し、ｈはスクリュー計量部の溝深さ（ｍｍ）を示す。

発明の効果

[0011] 本発明のフィルムは、耐破れ性および均一延伸性に優れる。

本発明のフィルムの製造方法によれば、耐破れ性および均一延伸性に優れたフィルムを製造できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]αについて説明する図である。

[図2]半導体素子の製造方法の一実施形態における工程１を説明する断面図である。

[図3]半導体素子の製造方法の一実施形態における工程２を説明する断面図である。

[図4]半導体素子の製造方法の一実施形態における工程４を説明する断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書における用語の意味は以下の通りである。

「単位」とは、単量体の重合により直接形成された、該単量体１分子に由来する原子団と、該原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。また、特定の単量体に基づく単位をその単量体名に「単位」を付して表すことがある（たとえば、テトラフルオロエチレンに基づく単位をテトラフルオロエチレン単位ともいう。）

ＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＣＴＦＥそれぞれにおける「他の単量体単位」は、各共重合体において必須の単量体単位（たとえばＥＴＦＥにおけるエチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位、ＰＦＡにおけるテトラフルオロエチレン単位およびペルフルオロ（アルキルビニルエーテル））以外の単量体単位を示す。各共重合体における全単位の合計に対して、必須の単量体単位と他の単量体単位との合計は１００モル％である。また、他の単量体単位となる単量体を「他の単量体」ともいう。

「フィルム」とは、樹脂をフィルム状に成形した成形体である。フィルムには、樹脂以外に、添加剤が含まれていてもよい。

算術平均粗さＲａは、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２０１３（ＩＳＯ ４２８７：１９９７，Ａｍｄ．１：２００９）に基づき測定される値である。粗さ曲線用の基準長さｌｒ（カットオフ値λｃ）は０．８ｍｍとする。

[0014] 〔フィルム〕

本発明のフィルムは、単層のフィルムであって、ＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥ

Ｐ、ＥＣＴＦＥおよびＰＭＰのいずれか１つに共に属する樹脂（以下、「同種の樹脂」ともいう。）２種のブレンド樹脂からなり、フィルムの溶融流量（以下、「フィルムのＭＦＲ」ともいう。）が６ｇ／１０分以上２０ｇ／１０分未満であり、かつフィルムのαが０．９９以上である。

本発明において、フィルムのＭＦＲとは、フィルムを折り重ね、常温（２０～２５℃）にてプレスで潰した後、細かく裁断してチップを得て、該チップをＭＦＲ測定機（東洋精機社製メルトインデクサーＧ－０１）のシリンダ内に入れて、５分間放置してから下記方法で測定して得られるＭＦＲを意味する。

なお、後述の「樹脂のＭＦＲ」とは、フィルム化する前の成形材料（樹脂のチップ、ビーズ、粉末等）について上記フィルムのＭＦＲと同様の方法で測定して得られるＭＦＲを意味する。「樹脂のＭＦＲ」を単に「ＭＦＲ」と記すこともある。

[0015] （フィルムのＭＦＲ）

フィルムのＭＦＲは、以下の方法で測定される。

前記樹脂２種がＥＴＦＥの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ３１５９に準拠して荷重４９Ｎ、２９７℃にて測定し、ＰＦＡの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、３７２℃にて測定し、ＦＥＰの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、３７２℃にて測定し、ＥＣＴＦＥの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重２１．１６８Ｎ、温度２７１．５℃にて測定し、ＰＭＰの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、温度２６０℃にて測定する。

[0016] フィルムのＭＦＲは、フィルムを形成する樹脂の分子量の目安であり、そのＭＦＲが大きいほど、分子量が小さい傾向がある。本発明のフィルムにおける、フィルムのＭＦＲは、通常、ブレンドされた同種の樹脂２種それぞれのＭＦＲの間の１つの値をとる。

本発明のフィルムにおける、フィルムのＭＦＲは、８～１８ｇ／１０分が好ましく、１０～１５ｇ／１０分が特に好ましい。

フィルムのＭＦＲが８ｇ／１０分以上であれば、耐破れ性が優れ、フィルムの成形性にも優れる。フィルムのＭＦＲが１８ｇ／１０分以下であれば、フィルムの均一延伸性が優れる。

フィルムのＭＦＲは、ブレンドする同種の樹脂２種それぞれのＭＦＲ（樹脂のＭＦＲ）、ブレンド比率等により調整できる。

[0017] 同種の樹脂２種としては、αを０．９９以上とする観点から、通常、原料樹脂のＭＦＲ（すなわち、樹脂のＭＦＲ）が異なる樹脂が組み合わされる。

同種の樹脂２種のうち、ＭＦＲの小さい方の樹脂（以下、「低ＭＦＲ樹脂」ともいう。）のＭＦＲは、４～７ｇ／１０分が好ましく、４～６ｇ／１０分が特に好ましい。低ＭＦＲ樹脂のＭＦＲが７ｇ／１０分以下であれば、フィルムの耐破れ性がより優れ、４ｇ／１０分以上であれば、均一にブレンドされる。

同種の樹脂２種のうち、ＭＦＲの大きい方の樹脂（以下、「高ＭＦＲ樹脂」ともいう。）のＭＦＲは、２０～５０ｇ／１０分が好ましく、２５～５０ｇ／１０分が特に好ましい。高ＭＦＲ樹脂のＭＦＲが５０ｇ／１０分以下であれば、均一にブレンドされ、２０ｇ／１０分以上であれば、フィルムの均一延伸性がより優れる。

[0018] 低ＭＦＲ樹脂のＭＦＲと高ＭＦＲ樹脂のＭＦＲとの比（高ＭＦＲ樹脂のＭＦＲ／低ＭＦＲ樹脂のＭＦＲ）は、３～１２が好ましく、４～１０が特に好ましい。ＭＦＲの比が３以上であれば、αが０．９９以上となりやすく、１２以下であれば、均一にブレンドされやすい。

[0019] （同種の樹脂２種のブレンド比率）

同種の樹脂２種のブレンド比率は、フィルムのＭＦＲが６ｇ／１０分以上２０ｇ／１０分未満およびαが０．９９以上となるように適宜設定される。たとえば低ＭＦＲ樹脂／高ＭＦＲ樹脂の質量比は、２０／８０～８０／２０が好ましく、３０／７０～７０／３０が特に好ましい。

[0020] （フィルムのαの測定方法）

フィルムのαは、以下の方法で測定される。

フィルムについて、溶融粘弾性測定機を用い、ＩＳＯ　６７２１－１０：１９９９に準拠して、前記フィルムのＭＦＲと同じ測定温度において、２０ｍｍの同軸平行円板を１ｍｍギャップで、以下の１５点それぞれの角周波数の正弦波を加えた際における複素せん断粘度（Ｐａ・ｓ）を、ひずみ制御方式においてひずみ１％の条件で測定する。

角周波数：０．３１、０．５２、０．８４、１．４、２．３、３．７、６．１、１０、１６、２７、４４、７３、１２０、２１０、３１０（ｒａｄ／ｓ）

測定された複素せん断粘度をη、角周波数をωとし、それぞれの自然対数ＬＮ（η）を縦軸、ＬＮ（ω）を横軸にとったグラフにおいて、すべての点を含んだ近似二次関数を下記の手順に従い最小二乗法で求め、その際の決定係数R^2を下記の手順に従い求めて、その値をαとする。

[0021] ＜近似二次関数の求め方（最小二乗法）＞

（ｘ、ｙ）平面において、（$LN(\eta_i)$、$LN(\omega_i)$）をプロットし、以下の式

$$E=\Sigma\{LN(\eta_i)-a_2LN^2(\omega_i)-a_1LN(\omega_i)-a_0\}$$

をたてた際に、Ｅをそれぞれの係数で偏微分した式を０とした以下の三元連立方程式

$$\delta(E)/\delta a_2=0$$

$$\delta(E)/\delta a_1=0$$

$$\delta(E)/\delta a_0=0$$

をたて、これが成り立つa_2、a_1、a_0を求める。下付き文字ｉは、前記１５点の角周波数のうちｉ番目（ｉは１～１５の整数）の角周波数に対応することを示す。求めたa_2、a_1、a_0を係数として、$f(x)=a_2x^2+a_1x+a_0$を近似二次関数とする。

[0022] ＜決定係数R^2の求め方＞

以下の式により決定係数R^2を求める。

$$R^2=1-(\Sigma(y_i-f_i)^2/\Sigma(y_i-y_a)^2)$$

式中、y_iは、ＬＮ（η_i）を示し、f_iは、前記近似二次関数による推定値を示し、y_aは、ＬＮ（η_i）の平均値を示す。

[0023] ＜αの意義＞

前記αは、フィルムを構成するブレンド樹脂の分子量分布の目安である。

αが０．９９以上であれば、フィルムの耐破れ性および均一延伸性が共に優れたものとなる。αは、０．９９０以上が好ましく、０．９９５以上が特に好ましい。αの上限は１である。

図１を用いて、αについて説明する。

ＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＣＴＦＥ等の場合、分子量分布を測定することは難しいが、ブレンドしていない単一の樹脂の場合、分子量分布において１つのピークを有する。その分子量分布が狭い場合は、後述の測定方法におけるＬＮ（η）を縦軸、ＬＮ（ω）を横軸にとったグラフが、図１中の（ｉ）に示すような変曲点をもった曲線となり、分子量分布が広くなるにつれて、図１中の（ｉｉ）に示すような一次関数曲線（すなわち、直線）に近づく。

すなわち、分子量分布の狭い樹脂の場合、緩和時間がそろった樹脂が集まっており、緩和時間より小さいせん断速度のひずみを加えた際にはニュートン流体の挙動を示すが、あるせん断速度を超えると、一斉に緩和できなくなるため、粘度が下がっていく。異なる緩和時間を持つ分子の集合になればなるほど、すなわち分子量分布が広くなればなるほど、ニュートン領域は見られなくなり、直線に近づいていく。

本発明におけるブレンド樹脂の場合、単一の樹脂の場合とは異なり、前記グラフが、図１中の（ｉｉｉ）に示すような二次関数曲線またはそれに近い曲線となる。αは、グラフがどれだけ二次関数曲線に近いかを示すもので、αが１に近いほど二次関数曲線に近く、αが１の場合は二次関数曲線である。

[0024] αが０．９９以上になる（ＬＮ（η）を縦軸、ＬＮ（ω）を横軸にとったグラフが二次関数曲線またはそれに近い曲線になる）のは、ブレンド樹脂を

形成する同種の樹脂２種の分子量分布のピークに由来して、ブレンド樹脂の分子量分布が２つのピークを有すること、それらのピークの分離の程度、およびそれらのピークの広がり等が影響していると考えられる。

ブレンド樹脂を形成する同種の樹脂２種は、通常、分子量分布のピークの位置、ひいてはＭＦＲが異なる。そうした際に、ブレンドする同種の樹脂２種のＭＦＲの差、ブレンド比率（質量比）、ブレンド樹脂の溶融押出条件等によってαを調整できる。たとえば同種の樹脂２種のＭＦＲの差が大きいほど、αが１に近くなる傾向がある。また、ブレンド樹脂が溶融する際のせん断速度が高いほど、αは１に近くなる傾向がある。

[0025] フィルムがブレンドしていない単一の樹脂からなる場合、樹脂の分子量分布におけるピークの位置が低分子量側（高ＭＦＲ側）にあるほど、伸度が高くなって耐破れ性が向上するが、強度が低下して均一延伸性が低下する。前記ピークの位置が高分子量側（低ＭＦＲ側）にあるほど、強度が高くなって均一延伸性が向上するが、伸度が低下して耐破れ性が低下する傾向がある。分子量分布を広くして分布の幅を広くしても、この傾向は変化しない。そのため、ブレンドしていない単一の樹脂からなるフィルムの耐破れ性および均一延伸性を共に優れたものとすることは難しい。また、同種の樹脂２種をブレンドしたブレンド樹脂の場合でも、αが０．９９未満の場合は、単一の樹脂の場合と同様の傾向が見られる。

本発明におけるブレンド樹脂の場合、分子量分布が２つのピークを有しており、低分子量側（高ＭＦＲ側）のピークに対応する樹脂により耐破れ性の向上効果が得られ、高分子量側（低ＭＦＲ側）のピークに対応する樹脂により均一延伸性の向上効果が得られる。

[0026] （ＥＴＦＥ）

ＥＴＦＥは、テトラフルオロエチレン（以下、「ＴＦＥ」ともいう。）単位とエチレン単位（以下、「Ｅ単位」ともいう。）とを含み、ＴＦＥ単位／Ｅ単位のモル比が６０／４０～４０／６０であり、ＴＦＥ単位とＥ単位との合計に対する他の単量体単位の割合が０～６モル％である共重合体である。

[0027] ＥＴＦＥにおいて、ＴＦＥ単位／Ｅ単位のモル比は、耐熱性および機械的強度がより優れる点で、６０／４０～５０／５０が好ましい。

ＴＦＥ単位とＥ単位との合計に対する他の単量体単位の割合は、耐熱性および機械的強度がより優れる点で、０．１～４モル％が好ましい。

[0028] ＥＴＦＥにおける他の単量体は、ＴＦＥおよびエチレン以外の単量体である。

他の単量体としては、フッ素原子を有する単量体と、フッ素原子を有しない単量体とが挙げられる。

ＥＴＦＥが他の単量体単位を含む場合、他の単量体単位の種類や含有量によってＥＴＦＥの結晶化度を調整できる。たとえば他の単量体単位を、フッ素原子を有する単量体に基づく単位にすることで、結晶化度が低くなり、高温、特に１８０℃前後における引張強伸度が向上する。

[0029] フッ素原子を有する単量体としては、炭素数２または３のフルオロオレフィン（ただし、ＴＦＥを除く。）、式Ｘ（CF_2）$_n$ＣＹ＝CH_2（ただし、Ｘ、Ｙは、それぞれ独立に水素原子またはフッ素原子であり、ｎは２～８の整数である。）で表されるフルオロアルキルエチレン、フルオロビニルエーテル、脂肪族環構造を有する含フッ素単量体等が挙げられる。

[0030] 前記フルオロオレフィンの具体例としては、フルオロエチレン（トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン等）、フルオロプロピレン（ヘキサフルオロプロピレン（以下、「ＨＦＰ」ともいう。）、ヘキサフルオロイソブチレン、２－ヒドロペンタフルオロプロピレン等）が挙げられる。

[0031] 前記フルオロアルキルエチレンとしては、ｎが２～６の単量体が好ましく、ｎが２～４の単量体が特に好ましい。また、Ｘがフッ素原子、Ｙが水素原子である単量体、すなわち（ペルフルオロアルキル）エチレンが特に好ましい。

前記フルオロアルキルエチレンの具体例としては、CH_2＝ＣＨCF_2CF_3、CH_2＝ＣＨ$CF_2CF_2CF_2CF_3$（（ペルフルオロブチル）エチレン。以

下、「ＰＦＢＥ」ともいう。）、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2H$、$CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_2H$が挙げられる。

[0032] 前記フルオロビニルエーテルとしては、ペルフルオロビニルエーテルが好ましい。

前記フルオロビニルエーテルの具体例としては、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、「ＰＡＶＥ」ともいう。）、$CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$、$CF_2=CFO(CF_2)_2CF=CF_2$が挙げられる。なお、上記のうちジエンである単量体は、環化重合し得る単量体である。

ＰＡＶＥとしては、たとえば、式$CF_2=CFOR^f$（ただし、R^fは、エーテル性酸素原子を含んでもよい炭素数１～１０のペルフルオロアルキル基である。）で表される化合物が挙げられる。R^fにおけるペルフルオロアルキル基は、直鎖状でもよく分岐状でもよい。R^fの炭素数は１～３が好ましい。

式$CF_2=CFOR^f$で表される化合物の具体例としては、$CF_2=CFOCF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$（ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）。以下、「ＰＰＶＥ」ともいう。）、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$、$CF_2=CFO(CF_2)_8F$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2CF_3$、$CF_2=CFO(CF_2)_3O(CF_2)_2CF_3$、$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_2(CF_2)_2CF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2CF_3$が挙げられる。

[0033] 前記フルオロビニルエーテルは、官能基を有していてもよい。

前記官能基含有フルオロビニルエーテルの具体例としては、$CF_2=CFO(CF_2)_3CO_2CH_3$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3CO_2CH_3$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$が挙げられる。

前記脂肪族環構造を有する含フッ素単量体の具体例としては、ペルフルオロ（２，２－ジメチル－１，３－ジオキソール）、２，２，４－トリフルオロ－５－トリフルオロメトキシ－１，３－ジオキソール、ペルフルオロ（２

－メチレン－４－メチル－１，３－ジオキソラン）が挙げられる。

[0034] フッ素原子を有しない単量体としては、オレフィン、ビニルエステル、ビニルエーテル、不飽和酸無水物等が挙げられる。

前記オレフィンの具体例としては、プロピレン、イソブテンが挙げられる。

前記ビニルエステルの具体例としては、酢酸ビニルが挙げられる。

前記ビニルエーテルの具体例としては、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルが挙げられる。

前記不飽和酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ハイミック酸（５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物）が挙げられる。

[0035] 他の単量体は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

他の単量体としては、結晶化度を調整しやすい点、高温（特に１８０℃前後）における引張強伸度に優れる点から、式Ｘ（ＣＦ$_2$）$_n$ＣＹ＝ＣＨ$_2$で表されるフルオロアルキルエチレン、ＨＦＰ、ＰＰＶＥ、酢酸ビニルが好ましく、ＨＦＰ、ＰＰＶＥ、ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$、ＰＦＢＥがより好ましく、ＰＦＢＥが特に好ましい。すなわち、ＥＴＦＥとしては、ＴＦＥ単位とＥ単位とＰＦＢＥ単位とを含む共重合体が特に好ましい。

[0036] ブレンドする２種のＥＴＦＥにおけるＴＦＥ単位／Ｅ単位のモル比、他の単量体単位の種類および割合は同じでも異なってもよい。

[0037]（ＰＦＡ）

ＰＦＡは、ＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位とを含み、ＴＦＥ単位／ＰＡＶＥ単位のモル比が９９／１～８５／１５であり、ＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位との合計に対する他の単量体単位の割合が０～５モル％である共重合体である。

[0038] ＰＦＡにおいて、ＴＦＥ単位／ＰＡＶＥ単位のモル比は、耐熱性および機械的強度がより優れる点で、９９／１～９５／５が好ましい。

ＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位との合計に対する他の単量体単位の割合は、耐

熱性および機械的強度がより優れる点で、０～３モル％が好ましい。

[0039] ＰＡＶＥとしては前記と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

ＰＦＡにおける他の単量体は、ＴＦＥおよびＰＡＶＥ以外の単量体である。他の単量体としては、ＥＴＦＥにおける他の単量体として挙げた単量体（ただし、ＰＡＶＥを除く。）、エチレン等が挙げられ、ＨＦＰが好ましい。

他の単量体は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

ブレンドする２種のＰＦＡにおけるＴＦＥ単位／ＰＡＶＥ単位のモル比、他の単量体単位の種類および割合は同じでも異なってもよい。

[0040] （ＦＥＰ）

ＦＥＰは、ＴＦＥ単位とＨＦＰ単位とを含み、ＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位のモル比が７５／２５～９５／５であり、ＴＦＥ単位とＨＦＰ単位との合計に対する他の単量体単位の割合が０～５モル％である共重合体である。

[0041] ＦＥＰにおいて、ＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位のモル比は、耐熱性および機械的強度がより優れる点で、７５／２５～９３／７が好ましい。

ＴＦＥ単位とＨＦＰ単位との合計に対する他の単量体単位の割合は、耐熱性および機械的強度がより優れる点で、０～３モル％が好ましい。

[0042] ＦＥＰにおける他の単量体は、ＴＦＥおよびＨＦＰ以外の単量体である。他の単量体としては、ＥＴＦＥにおける他の単量体として挙げた単量体（ただし、ＦＥＰを除く。）、エチレン等が挙げられ、ＰＡＶＥが好ましい。

他の単量体は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

ブレンドする２種のＦＥＰにおけるＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位のモル比、他の単量体単位の種類および割合は同じでも異なってもよい。

[0043] （ＥＣＴＦＥ）

ＥＣＴＦＥは、クロロトリフルオロエチレン（以下、「ＣＴＦＥ」ともいう。）単位とＥ単位とを含み、ＣＴＦＥ単位／Ｅ単位のモル比が６０／４０～４０／６０であり、ＣＴＦＥ単位とＥ単位との合計に対する他の単量体単位の割合が０～５モル％である共重合体である。

[0044] ＥＣＴＦＥにおいて、ＣＴＦＥ単位／Ｅ単位のモル比は、耐熱性および機械的強度がより優れる点で、５５／４５～４５／５５が好ましい。

Ｅ単位とＣＴＦＥ単位との合計に対する他の単量体単位の割合は、耐熱性および機械的強度がより優れる点で、０～４モル％が好ましい。

[0045] ＥＣＴＦＥにおける他の単量体は、ＣＴＦＥおよびエチレン以外の単量体である。他の単量体としては、ＥＴＦＥにおける他の単量体として挙げたもの（ただし、ＣＴＦＥを除く。）、ＴＦＥ等が挙げられ、ＴＦＥ、ＨＦＰ、ヘキサフルオロイソブチレン、ペルフルオロビニルエーテル化合物、フッ化ビニリデン、オレフィン等が好ましい。

他の単量体は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

ブレンドする２種のＥＣＴＦＥにおけるＣＴＦＥ単位／Ｅ単位のモル比、他の単量体単位の種類および割合は同じでも異なってもよい。

[0046] （ＰＭＰ）

ＰＭＰは、４－メチル－１－ペンテン（以下、「ＭＰ」ともいう。）単位の８５～１００モル％と、エチレンおよび炭素数３～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも１種の単量体に基づく単量体単位の０～１５モル％とからなる共重合体である。すなわち、ＭＰの単独重合体、またはＭＰと、エチレンおよび炭素数３～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも１種の単量体との共重合体である。

[0047] ＰＭＰにおけるＭＰ単位の割合は、ＰＭＰが含む全単位の合計に対し、９０～１００モル％が好ましい。

炭素数３～２０のα－オレフィンの具体例としては、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－テトラデセン、１－オクタデセンが挙げられる。

ブレンドする２種のＰＭＰにおけるＭＰ単位の割合（モル％）、ならびに、エチレンおよび炭素数３～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも１種の単量体に基づく単位の種類は同じでも異なってもよい。

[0048] ブレンド樹脂を構成する樹脂としては、本発明のフィルムを半導体素子製

造用離型フィルムとして用いる場合に離型性、金型追従性等に優れる点から、ＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰまたはＥＣＴＦＥが好ましく、ＥＴＦＥが特に好ましい。

[0049] 本発明のフィルムは、前記ブレンド樹脂のみからなるものでもよく、前記ブレンド樹脂に加えて、前記ブレンド樹脂以外の他の成分をさらに含んでもよい。他の成分の具体例としては、滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、可塑剤、離型剤、顔料等の各種の添加剤が挙げられる。これらの添加剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明のフィルムを半導体素子製造用離型フィルムとして用いる場合、本発明のフィルムは、金型やパッケージを汚しにくい点では、他の成分を含まないことが好ましい。

[0050] 本発明のフィルムの表面は平滑でもよく凹凸が形成されていてもよく、一方の表面が平滑で、他方の表面に凹凸が形成されていてもよい。

凹凸が形成されている場合の表面形状は、複数の凸部および凹部のうち一部または全部がランダムに分布した形状でもよく、複数の凸部および凹部のうち一部または全部が規則的に配列した形状でもよい。凸部および凹部の形状や大きさは、同じでもよく異なってもよい。

凸部としては、離型フィルムの表面に延在する長尺の凸条、点在する突起等が挙げられ、凹部としては、離型フィルムの表面に延在する長尺の溝、点在する穴等が挙げられる。

凸条または溝の形状としては、直線、曲線、折れ曲がり形状等が挙げられる。離型フィルム表面においては、複数の凸条または溝が平行に存在して縞状をなしていてもよい。凸条または溝の、長手方向に直交する方向の断面形状としては、三角形（Ｖ字形）等の多角形、半円形等が挙げられる。

突起または穴の形状としては、三角錐形、四角錐形、六角錐形等の多角錐形、円錐形、半球形、多面体形、その他各種不定形等が挙げられる。

[0051] 本発明のフィルムを半導体素子製造用離型フィルムとして用いる場合、本発明のフィルムの、樹脂封止部の形成時に金型と接する表面の算術平均粗さ

Ｒａは、０．２～２．５μｍが好ましく、０．２～２．０μｍが特に好ましい。前記算術平均粗さＲａが０．２μｍ以上であれば、前記表面と金型がブロッキングを起こしにくく、ブロッキングによるシワが生じにくい。また、フィルムの金型からの離型性がより優れる。前記算術平均粗さＲａが２．５μｍ以下であれば、離型フィルムにピンホールが開きにくい。

[0052] 本発明のフィルムの厚さは、４０～１００μｍが好ましく、４０～７５μｍが特に好ましい。本発明のフィルムの厚さが１００μｍ以下であれば、容易に変形可能であり、耐破れ性、金型追従性に優れる。本発明のフィルムの厚さが４０μｍ以上であれば、均一延伸性に優れる。また、フィルムの取り扱い（たとえばロール・トゥ・ロールでの扱い）が容易であり、本発明のフィルムを引っ張りながら金型のキャビティを覆うように配置する際に、シワが発生しにくい。

[0053] （フィルムの製造方法）

本発明のフィルムは、公知の方法を利用して製造でき、たとえば、前記同種の樹脂２種をブレンドし、フィルム状に成形してフィルムを得る方法が挙げられる。

[0054] フィルムの製造方法の具体例としては、同種の樹脂２種を溶融押出成形法によりフィルム状に成形する方法、同種の樹脂２種を溶剤に溶解して得られた溶液をキャスト法によりフィルム状に成形する方法が挙げられ、前者の方法が好ましい。溶融押出成形法によるフィルムの製造は、押出成形装置を用いて行うことが好ましい。

溶融押出成形法において、同種の樹脂２種をフィルム化する方法としては、たとえば以下の方法１～４が挙げられる。これらのうち、樹脂２種が均一に混ざりやすい点で、予め同種の樹脂２種を溶融ブレンドしてペレット化し、該ペレットを使用する方法３および方法４が好ましい。

方法１：ドライブレンドされた同種の樹脂２種を押出成形装置にそのまま投入してフィルム化する方法。

方法２：ドライブレンドされていない同種の樹脂２種を押出成形装置にそ

のまま投入してフィルム化する方法。

方法３：ドライブレンドされた同種の樹脂２種を溶融してペレットを作成し、該ペレットを押出成形装置に投入してフィルム化する方法。

方法４：ドライブレンドされていない同種の樹脂２種を溶融ブレンドしてペレットを作成し、該ペレットを押出成形装置に投入してフィルム化する方法。

方法１および３において、同種の樹脂２種とともに添加剤がドライブレンドされてもよく、ドライブレンドされた同種の樹脂２種と共に添加剤が押出成形装置に投入されてもよい。方法２および４において、ドライブレンドされていない同種の樹脂２種のいずれか一方または両方に予め添加剤がドライブレンドされていてもよく、該樹脂２種とともに添加剤が押出成形装置に投入されてもよい。方法３および４において、ペレットと共に添加剤が押出成形装置に投入されてもよい。

[0055] 本発明の製造方法においては、スクリューおよび前記スクリューを収容するシリンダを備える溶融混練部と、前記シリンダの先端に接続されたダイを備える成形部とを有する押出成形装置を使用してフィルムを製造することが好ましい。さらに、押出成形装置を使用して前記樹脂２種からフィルムを製造する際、以下の式により求められるスクリュー計量部におけるせん断速度と（スクリュー計量部の長さとシリンダ口径との比）との積（$\gamma \times (L_1/D)$）を１００～３，０００s^{-1}としてフィルムを製造することが好ましい。このようにしてフィルムを製造することで、得られるフィルムの耐破れ性および均一延伸性がより優れたものとなる。押出成形装置を使用したフィルムの製造は、前記の方法１～４のいずれの方法で行ってもよい。

$$\gamma \times (L_1/D) = \pi \times D \times N / (60 \times h) \times (L_1/D)$$
$$= \pi \times L_1 \times N / (60 \times h)$$

ここで、γはせん断速度（s^{-1}）を示し、L_1はスクリュー計量部の長さ（ｍｍ）を示し、Ｄはシリンダ口径（ｍｍ）を示し、Ｎはスクリュー回転数（ｒｐｍ）を示し、ｈはスクリュー計量部の溝深さ（ｍｍ）を示す。

[0056] 押出成形装置はスクリューおよび該スクリューを収容するシリンダを備える溶融混練部とシリンダの先端に接続されたダイを備える成形部とを有する。押出成形装置としては、公知の装置を用いることができる。

スクリューとしては、単軸スクリュー、二軸スクリュー等の公知のものを用いることができる。スクリューとシリンダとで構成される空間は、主に、流れ方向上流側から、導入部（供給部）、圧縮部（溶融部）および計量部の３つに分かれている。導入部は、供給された原材料を圧縮部に送り込む部分で、圧縮部は、原材料を圧縮、脱泡して溶融させる部分で、計量部は、溶融した原材料の一定量を押し出す部分である。せん断がかかるのは主に計量部である。

ダイとしては、フラットダイ（Ｔダイ）等が挙げられる。

冷却は、公知の方法により行うことができ、たとえば、押し出されたフィルム状の溶融混練物を、出口付近に配置された冷却ロールに引き取る方法が挙げられる。

ダイの出口付近に押し当てロールを配置し、溶融混練物を押し当てロールと冷却ロールとの間に通すようにしてもよい。この場合、押し当てロールおよび冷却ロールのいずれか一方または両方を、表面に凹凸が形成されたものとすれば、溶融混練物が押し当てロールと冷却ロールとの間を通る際に、溶融混練物の表面にロールの表面に形成された凹凸が連続的に転写され、片面または両面に凹凸が形成されたフィルムが得られる。

冷却後、必要に応じて、熱処理、コーティング加工等の処理を行ってもよい。

[0057] 積（$\gamma \times (L_1/D)$）は、スクリュー計量部で樹脂にかかるせん断速度とそのせん断がかかる時間の指標である。この積（$\gamma \times (L_1/D)$）が１００s^{-1}以上であれば、樹脂に充分なせん断が与えられ、均一に混練される。積（$\gamma \times (L_1/D)$）が３，０００s^{-1}以下であれば、過熱による樹脂の分解が少なく、分子量の分布が成形前と相似形に保存される。

積（$\gamma \times (L_1/D)$）は、１５０～２，０００s^{-1}が好ましく、３００～

２０００ｓ$^{-1}$が特に好ましい。

[0058] 溶融混練の際のスクリュー回転数Ｎは、４０～７５ｒｐｍが好ましく、４５～７０ｒｐｍが特に好ましい。スクリュー回転数Ｎが４０ｒｐｍ以上であれば、樹脂に充分なせん断が与えられ、均一に混練される。スクリュー回転数Ｎが７５ｒｐｍ以下であれば、樹脂過熱によるフィルムのＭＦＲの増加を避けられる。

[0059] スクリュー計量部の溝深さｈは、１～５ｍｍが好ましい。溝深さｈは、フライト（スクリュー軸から突出する山の部分）の高さと等しく、（スクリュー計量部でのスクリュー外径（ｍｍ）－スクリュー軸の直径（ｍｍ））／２で求められる。溝深さｈが１ｍｍ以上であれば、樹脂の過熱を防ぐことができ、５ｍｍ以下であれば、シリンダ内で充分に樹脂が混練される。

[0060] L_1／Ｄは６～８が好ましい。L_1／Ｄが前記範囲内であれば、溶融混練物の吐出量の変動が少なく、かつ溶融混練物に適切なせん断熱を与えられる。

[0061] 溶融混練の際の押出成形装置内の温度は、通常、樹脂２種が溶融する温度で行われ、樹脂２種それぞれの融点のうち、高い方の融点（以下、「Tm^h」ともいう。）以上が好ましく、（Tm^h＋１０℃）～（Tm^h＋１５０℃）がより好ましく、（Tm^h＋２０℃）～（Tm^h＋１００℃）が特に好ましい。押出成形装置内の温度が前記範囲の下限値以上であると、均質な溶融混練物が得られ、安定した押出成形が可能である。押出成形装置内の温度が前記の上限値以下であると、熱分解に伴う材料の劣化を抑えられる。ダイの温度の好ましい範囲も同様である。

[0062]（作用効果）

本発明のフィルムにあっては、ＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＣＴＦＥおよびＰＭＰのいずれか１つに共に属する樹脂２種のブレンド樹脂からなり、フィルムのＭＦＲが６ｇ／１０分以上２０ｇ／１０分未満であり、かつフィルムのαが０．９９以上であることにより、耐破れ性および均一延伸性に優れる。耐破れ性に優れることから、半導体素子製造用離型フィルムとして使用する際に封止面積が大きい場合等、大きく延き伸ばされ、局所的に負荷が

かかった時でも破れにくい。また、均一延伸性に優れることから、金型に追従させる際や硬化性樹脂を流した際に、全体的に均等に伸びる。そのため、封止の際、離型フィルムに局所的な厚さの差が生じにくい。パッケージの内部応力の不均等や反りを抑制し、パッケージによる半導体チップ等へのダメージを抑制することができ、製造される半導体素子の信頼性を高めることができる。

[0063] 〔半導体素子の製造方法〕

前述の本発明のフィルムは、たとえば以下のような、半導体素子の製造方法において用いられる半導体素子製造用離型フィルム（以下、「離型フィルム」ともいう。）として有用である。

金型の硬化性樹脂が接する面に、半導体素子製造用離型フィルムを配置する工程と、

半導体チップと前記半導体チップが実装された基板とを備える構造体を前記金型内に配置し、前記金型内の空間に硬化性樹脂を満たして硬化させ、樹脂封止部を形成することにより、前記構造体と前記樹脂封止部とを有する封止体を得る工程と、

前記封止体を前記金型から離型する工程と、を含む半導体素子の製造方法。

[0064] かかる製造方法において、離型フィルムは、たとえば、樹脂封止部を形成する際に、該樹脂封止部の形状に対応する形状のキャビティ（空間）を有する金型の前記キャビティを形成する面（以下、「キャビティ面」ともいう。）を覆うように配置され、形成した樹脂封止部と金型のキャビティ面との間に配置されることによって、得られた封止体の金型からの離型を容易にする。

樹脂封止部を形成する際、離型フィルムが半導体チップの表面の少なくとも一部に密着してもよい。これにより、その部分への硬化性樹脂の入り込みを防ぐことができ、半導体チップの一部が露出した半導体素子を得ることができる。

[0065] 半導体素子としては、トランジスタ、ダイオード等を集積した集積回路、発光素子を有する発光ダイオード等が挙げられる。

集積回路のパッケージ形状としては、集積回路全体を覆うものでも集積回路の一部を覆う（集積回路の一部を露出させる）ものでもよく、具体例としては、ＢＧＡ（Ｂａｌｌ　Ｇｒｉｄ　Ａｒｒａｙ）、ＱＦＮ（Ｑｕａｄ　Ｆｌａｔ　Ｎｏｎ－ｌｅａｄｅｄ　ｐａｃｋａｇｅ）、ＳＯＮ（Ｓｍａｌｌ　Ｏｕｔｌｉｎｅ　Ｎｏｎ－ｌｅａｄｅｄ　ｐａｃｋａｇｅ）が挙げられる。

半導体素子としては、生産性の点から、一括封止およびシンギュレーションを経て製造されるものが好ましく、具体例としては、封止方式がＭＡＰ（Ｍｏｌｄｉｅｄ　Ａｒｒａｙ　Ｐａｃｋａｇｉｎｇ）方式、またはＷＬ（Ｗａｆｅｒ　Ｌｅｂｅｌ　ｐａｃｋａｇｉｎｇ）方式である集積回路が挙げられる。

半導体素子としては、本発明の有用性の点から、樹脂封止部の厚さが厚いもの、つまり金型のキャビティの深さが深いものが好ましく、たとえば、ＮＡＮＤ型フラッシュメモリ、パワーデバイス、センサが挙げられる。樹脂封止部の厚さは、０．５～３．０ｍｍが好ましい。

[0066] 半導体素子の製造方法としては、公知の製造方法を採用できる。製造条件も、公知の半導体素子の製造方法における条件と同じ条件とすればよい。

樹脂封止部の形成方法としては、トランスファ成形法または圧縮成形法が好ましい。この際に使用する装置としては、公知のトランスファ成形装置または圧縮成形装置を用いることができる。

[0067] 図２～４を用いて、トランスファ成形法による半導体素子の製造方法の第１実施形態を説明する。

本実施形態の半導体素子の製造方法は下記の工程１～工程５を含む。

工程１：上型５０と下型５２とを有する金型において、離型フィルム１が上型５０のキャビティ５４を覆うように離型フィルム１を配置し、上型５０のキャビティ面５６側に真空吸引し、別途、基板１０表面に複数の半導体チップ１２が実装された組立体（構造体）の基板１０を下型５２の基板設置

部５８に配置する工程（図２）。

工程２：金型を型締めし、下型５２の樹脂配置部６２のプランジャ６４を押し上げて、樹脂配置部６２に予め配置された硬化性樹脂４０を、上型５０の樹脂導入部６０を通じてキャビティ５４内に充填する工程（図３）。

工程３：キャビティ５４内に充填された硬化性樹脂４０を硬化させて樹脂封止部１４を形成することにより一括封止体１１０を得る工程。

工程４：金型から一括封止体１１０を取り出す工程（図４）。

工程５：前記一括封止体１１０を、複数の半導体チップ１２が分離するように切断（個片化）することにより、複数の半導体素子を得る工程。

[0068] 離型フィルム１としては、前述の本発明のフィルムが用いられる。

工程４において、金型から取り出された一括封止体１１０の樹脂封止部１４には、樹脂導入部６０内で硬化性樹脂４０が硬化した硬化物１９が付着している。硬化物１９は通常、切除される。

半導体素子の製造方法において、封止面積は、特に限定されないが、生産性の点からは、１４，０００ｍｍ^{2}以上が好ましい。封止面積の上限は、通常２５０，０００ｍｍ^{2}である。なお、封止面積は、金型のキャビティの大きさであり、本実施形態では、基板１０表面に対して垂直方向上方からの平面視における樹脂封止部１４の面積である。

[0069] 離型フィルム１の均一延伸性が良好である場合、一括封止体の角部の位置で離型フィルム１が急激に伸びて薄くなることが抑制されるため、ツノ高さは低くなる。

離型フィルム１を用いて封止した際の一括封止体のツノ高さは、前記ツノによる半導体素子の内部へのダメージが軽減され、信頼性試験での信頼性が高まる点から、樹脂封止部１４の平均厚さに対し３％以下が好ましく、２％以下がより好ましく、０％である（つまり、ツノを有さない）ことが特に好ましい。

[0070] 半導体素子の製造方法は上記実施形態に限定されない。上記実施形態における各構成およ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

しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。

離型フィルム１と一括封止体とを剥離するタイミングは、金型から一括封止体を取り出す際に限定されない。たとえば金型から離型フィルムとともに一括封止体を取り出し、その後、一括封止体から離型フィルムを剥離してもよい。

一括封止する複数の半導体素子各々の間の距離は均一でも不均一でもよい。封止を均質にでき、複数の半導体素子各々にかかる負荷が均一になる（負荷が最も小さくなる）点から、複数の半導体素子各々の間の距離を均一にすることが好ましい。

金型としては、図２～４に示すものに限定されず、トランスファ成形法に用いる金型として公知のものを使用できる。

工程５の前または後に、必要に応じて、樹脂封止部１４の表面に、インクを用いてインク層を形成する工程を行ってもよい。ただし、半導体素子として発光ダイオードを製造する場合、樹脂封止部はレンズ部としても機能するため、通常、樹脂封止部の表面にはインク層は形成されない。

半導体素子の製造方法に用いる成形法はトランスファ成形法に限定されず、他の成形法、たとえば圧縮成形法を用いてもよい。

製造される半導体素子は、上記実施形態に示すものに限定されない。製造する半導体素子によっては工程５を行わなくてもよい。樹脂封止部に封止される半導体素子は１つでも複数でもよい。樹脂封止部の形状は、図４に示すような断面略矩形状のものに限定されず、段差等があってもよい。樹脂封止部がレンズ部である場合、樹脂封止部の形状は、略半球型、砲弾型、フレネルレンズ型、蒲鉾型、略半球レンズアレイ型等の各種のレンズ形状が採用できる。

実施例

[0071] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。

後述する例１～１８のうち、例１～９は実施例であり、例１０～１８は比較例である。

各例で使用した評価方法および材料を以下に示す。

[0072] 〔評価方法〕

（厚さ）

フィルムの厚さ（μｍ）は、ＩＳＯ　４５９１：１９９２（ＪＩＳ　Ｋ７１３０：１９９９のＢ１法、プラスチックフィルムまたはシートから採った試料の質量法による厚さの測定方法）に準拠して測定した。

[0073] （ＭＦＲ）

樹脂（ブレンド樹脂も含む。）のＭＦＲは、ＭＦＲ測定機（東洋精機社製メルトインデクサーＧ－０１）のシリンダ内に樹脂を入れて、５分間放置してから下記の条件で測定した。フィルムのＭＦＲは、フィルムを折り重ね、常温（２０～２５℃）にてプレスで潰した後、細かく裁断してチップを得て、該チップを用いて以下の条件で測定した。

ＭＦＲは、樹脂がＥＴＦＥの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ３１５９に準拠して荷重４９Ｎ、２９７℃にて測定し、ＰＦＡの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、３７２℃にて測定し、ＦＥＰの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、３７２℃にて測定し、ＥＣＴＦＥの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重２１．１６８Ｎ、温度２７１．５℃にて測定し、ＰＭＰの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、温度２６０℃にて測定した。

[0074] （α（決定係数R^2））

フィルムについて、ＩＳＯ　６７２１－１０：１９９９に準拠して、溶融粘弾性測定機（Ｍａｒｖｅｒｎ社製、製品名：Ｂｏｈｌｉｎ　Ｇｅｍｉｎｉ　ＩＩ）を用い、前記溶融流量と同じ測定温度において、２０ｍｍの同軸平行円板を１ｍｍギャップで、以下の１５点それぞれの角周波数の正弦波を加えた際における複素せん断粘度（Ｐａ・ｓ）を、ひずみ制御方式においてひずみ１％の条件で測定した。

角周波数：０．３１、０．５２、０．８４、１．４、２．３、３．７、６．１、１０、１６、２７、４４、７３、１２０、２１０、３１０（ｒａｄ／ｓ）。

測定された複素せん断粘度をη、角周波数をωとし、それぞれの自然対数ＬＮ（η）を縦軸、ＬＮ（ω）を横軸にとったグラフにおいて、すべての点を含んだ近似二次関数を下記の手順に従い最小二乗法で求め、その際の決定係数R^2を下記の手順に従い求めてその値をαとした。

[0075] ＜近似二次関数の求め方（最小二乗法）＞

（ｘ、ｙ）平面において、（ＬＮ（η_i）、ＬＮ（ω_i）） をプロットし、以下の式

$$E=\Sigma\{LN(\eta_i)-a_2LN^2(\omega_i)-a_1LN(\omega_i)-a_0\}$$

をたてた際に、Ｅをそれぞれの係数で偏微分した式を０とした以下の三元連立方程式

$$\delta(E)/\delta a_2=0$$

$$\delta(E)/\delta a_1=0$$

$$\delta(E)/\delta a_0=0$$

をたて、これが成り立つa_2、a_1、a_0を求めた。下付き文字ｉは、前記１５点の角周波数のうちｉ番目（ｉは１～１５の整数）の角周波数に対応することを示す。求めたa_2、a_1、a_0を係数として、$f(x)=a_2x^2+a_1x+a_0$を近似二次関数とした。

[0076] ＜決定係数R^2の求め方＞

以下の式により決定係数R^2を求めた。

$$R^2=1-(\Sigma(y_i-f_i)^2/\Sigma(y_i-y_a)^2)$$

式中、y_iは、ＬＮ（η_i）を示し、f_iは、前記近似二次関数による推定値を示し、y_aは、ＬＮ（η_i）の平均値を示す。

[0077] （離型性（剥離試験））

フィルムを離型フィルムとして用い、以下の手順で一括封止体を得た。

３００ｍｍ×１００ｍｍの角形の基板上に９００個の半導体チップが実装

された構造体を用意し、圧縮成形装置を使用し、上述の方法に従って硬化性樹脂により半導体チップを封止する樹脂封止部（硬化性樹脂の硬化物）を０．５ｍｍの厚さで形成し、一括封止体を得た。成形後の型が開く際に、離型フィルムと樹脂封止部との剥離状態を目視で確認し、以下の基準で評価した。

〇（良好）：正常に剥離した。

△（可）：離型フィルムが樹脂封止部に軽く貼りつき、伸びながら剥離した。

×（不良）：離型フィルムが封止体に接着し、剥離しなかった。

[0078]（耐破れ性（ピンホール確認試験））

剥離試験において一括封止体を得た際に、金型からフィルムを回収し、フィルムの角部のピンホールの有無および硬化性樹脂の漏れの有無を目視で観察し、以下の基準で評価した。

〇（良好）：ピンホールが確認されなかった。

△（可）：ピンホールが確認されたが、硬化性樹脂は漏れていなかった。

×（不良）：ピンホールが確認され、硬化性樹脂が漏れていた。

ただし、離型試験の評価結果が不良であったものは、耐破れ性の評価を行わなかった。

[0079]（ツノ高さ）

上記離型試験の評価で得た一括封止体について、樹脂封止部の中心の厚さおよび端部の厚さをそれぞれマイクロゲージで測定し、端部の厚さから中心部の厚さを減じて、樹脂封止部の厚さ差（μｍ）を算出した。その値を中心部の厚さ（μｍ）で割った値をツノ高さ（％）とした。なお、ツノ高さが低いほど、均一延伸性に優れる。

ただし、離型試験およびピンホール確認試験の評価結果が不良であったものは、ツノ高さの評価を行わなかった。

[0080]（信頼性（熱サイクル試験））

上記離型試験の評価で得た一括封止体をダイシングし、９００個の半導体

素子を得た。それらに対し、以下の熱サイクル試験を行った。

熱サイクル試験は、ＩＥＣ６００６８－２－１４（２００９）（「試験Ｎａ：規定時間で移し換える温度急変試験」）に準拠して行った。冷熱衝撃試験器ＴＳＡシリーズ（エスペック社製）を使用し、低温は－４０℃とし、高温は１２０℃とした。低温側から高温側および高温側から低温側への移行時間は１０分とし、各温度でのさらし時間は３時間、サイクル数は５サイクルとした。

熱サイクル試験後、各半導体素子を目視で観察し、封止部と基板の剥離の有無を確認し、以下の基準で半導体素子の信頼性を評価した。

〇（良好）：樹脂封止部と基板とが剥離した半導体素子が０個であった。

△（可）：樹脂封止部と基板とが剥離した半導体素子が１個以上３個以下であった。

×（不良）：樹脂封止部と基板とが剥離した半導体素子が４個以上であった。

ただし、離型試験およびピンホール確認試験の評価結果が不良であったものは、信頼性の評価を行わなかった。

[0081] 〔使用材料〕

（ＥＴＦＥ）

ＥＴＦＥ１：ＴＦＥ単位／Ｅ単位／ＰＦＢＥ単位＝５４／４６／１．５（モル比）の共重合体（後述の製造例１で製造した合成品）、ＭＦＲ４ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ２：ＴＦＥ単位／Ｅ単位／ＰＦＢＥ単位＝５４／４６／１．５（モル比）の共重合体（後述の製造例２で製造した合成品）、ＭＦＲ４０ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ３：ＴＦＥ単位／Ｅ単位／ＰＦＢＥ単位＝５４／４６／１．５（モル比）の共重合体（後述の製造例３で製造した合成品）、ＭＦＲ６ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ４：ＴＦＥ単位／Ｅ単位／ＰＦＢＥ単位＝５４／４６／１．５（

モル比）の共重合体（後述の製造例４で製造した合成品）、ＭＦＲ２０ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ５：ＴＦＥ単位／Ｅ単位／ＰＦＢＥ単位＝５４／４６／１．５（モル比）の共重合体（後述の製造例５で製造した合成品）、ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ６：ＴＦＥ単位／Ｅ単位／ＰＦＢＥ単位＝５４／４６／１．５（モル比）の共重合体（後述の製造例６で製造した合成品）、ＭＦＲ８ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ７：ＴＦＥ単位／Ｅ単位／ＰＦＢＥ単位＝５４／４６／１．５（モル比）の共重合体（後述の製造例７で製造した合成品）、ＭＦＲ１３ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

[0082] ＥＴＦＥ８：ＥＴＦＥ１／ＥＴＦＥ２＝２／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ９：ＥＴＦＥ３／ＥＴＦＥ４＝１．５／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ１０：ＥＴＦＥ１／ＥＴＦＥ２＝１．５／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ１５ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ１１：ＥＴＦＥ１／ＥＴＦＥ２＝１／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ２０ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

ＥＴＦＥ１２：ＥＴＦＥ６／ＥＴＦＥ７＝１／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ２６０℃。

[0083] （ＰＦＡ）

ＰＦＡ１：ＴＦＥ単位／ＰＰＶＥ単位＝９８．５／１．５（モル比）の共重合体（後述の製造例８で製造した合成品）、ＭＦＲ４ｇ／１０分、Ｔｍ３０５℃。

ＰＦＡ２：ＴＦＥ単位／ＰＰＶＥ単位＝９８．５／１．５（モル比）の共重合体（後述の製造例９で製造した合成品）、ＭＦＲ４０ｇ／１０分、Ｔｍ３０５℃。

ＰＦＡ３：ＰＦＡ１／ＰＦＡ２＝２／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ３０５℃。

[0084] （ＦＥＰ）

ＦＥＰ１：ＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位／ＰＰＶＥ単位＝９０／９／１（モル比）の共重合体。ダイキン工業社製、商品名「ネオフロン（登録商標、以下同様）ＮＰ－３０」。ＭＦＲ４ｇ／１０分、Ｔｍ２７０℃。

ＦＥＰ２：ＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位／ＰＰＶＥ単位＝９０／９／１（モル比）の共重合体。ダイキン工業社製、商品名「ネオフロンＮＰ－１０２」。ＭＦＲ３０ｇ／１０分、Ｔｍ２７０℃。

ＦＥＰ３：ＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位／ＰＰＶＥ単位＝９０／９／１（モル比）の共重合体。ダイキン工業社製、商品名「ネオフロンＮＰ－１２０」。ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ２７０℃。

ＦＥＰ４：ＦＥＰ１／ＦＥＰ２＝２／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ２７０℃。

[0085] （ＥＣＴＦＥ）

ＥＣＴＦＥ１：ＣＴＦＥ単位／Ｅ単位＝５０／５０（モル比）の共重合体。Ｓｏｌｖａｙ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ社製、商品名「ヘイラー（Ｈａｌａｒ）（登録商標、以下同様）３５０」。ＭＦＲ４ｇ／１０分、Ｔｍ２４０℃。

ＥＣＴＦＥ２：ＣＴＦＥ単位／Ｅ単位＝５０／５０（モル比）の共重合体。Ｓｏｌｖａｙ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ社製、商品名「ヘイラー１４５０」。ＭＦＲ４０ｇ／１０分、Ｔｍ２４０℃。

ＥＣＴＦＥ３：ＣＴＦＥ単位／Ｅ単位＝５０／５０（モル比）の共重合体。Ｓｏｌｖａｙ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ社製、商品名「ヘイラー５００」。ＭＦＲ１５ｇ／１０分、Ｔｍ２４０℃。

ＥＣＴＦＥ４：ＥＣＴＦＥ１／ＥＣＴＦＥ２＝２／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ２４０℃。

[0086] （ＰＭＰ）

ＰＭＰ１：ＭＰ単位／１－オクタデセン単位＝９５／５（モル比）の共重

合体。三井化学社製、商品名「ＴＰＸ（登録商標、以下同様）　ＤＸ８４５」。ＭＦＲ４ｇ／１０分、Ｔｍ２３０℃。

ＰＭＰ２：ＭＰ単位／１－オクタデセン単位＝９５／５（モル比）の共重合体。三井化学社製、商品名「ＴＰＸ　ＲＴ１８」。ＭＦＲ４０ｇ／１０分、Ｔｍ２３０℃。

ＰＭＰ３：ＰＭＰ１／ＰＭＰ２＝２／１（質量比）のブレンド樹脂、ＭＦＲ１０ｇ／１０分、Ｔｍ２３０℃。

[0087] ブレンド樹脂は、後述のブレンド樹脂の製造方法によって各樹脂を上記の質量比でブレンドして得た。

[0088] 〔製造例１：ＥＴＦＥ１の製造〕

内容積が１．３Ｌの撹拌機付き重合槽を脱気して、１－ヒドロトリデカフルオロヘキサンの９５４．９ｇ、１，３－ジクロロ－１，１，２，２，３－ペンタフルオロプロパン（商品名「ＡＫ２２５ｃｂ」旭硝子社製。以下、「ＡＫ２２５ｃｂ」ともいう。）の２６７．８ｇ、ＰＦＢＥの７．０ｇを仕込み、ＴＦＥの１６５．２ｇ、エチレンの９．８ｇを圧入し、重合槽内を６６℃に昇温し、重合開始剤溶液としてターシャリーブチルパーオキシピバレート（以下、「ＰＢＰＶ」ともいう。）の１質量％のＡＫ２２５ｃｂ溶液の７．７ｍＬを仕込み、重合を開始させた。重合中圧力が一定になるようにＴＦＥ／エチレン＝５４／４６（モル比）の単量体の混合ガスを連続的に仕込んだ。また、前記混合ガスの仕込みに合わせて、ＴＦＥとエチレンの合計モル数に対して１．４モル％に相当する量のＰＦＢＥを連続的に仕込んだ。重合開始から２．９時間後、前記混合ガスの１００ｇを仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに重合槽の圧力を常圧までパージして重合を終了した。その後、得られたスラリをガラスフィルタで吸引ろ過し、固形分を回収して１５０℃で１５時間乾燥することにより、ＥＴＦＥ１の１０７ｇを得た。

[0089] 〔製造例２～７：ＥＴＦＥ２～７の製造〕

重合槽内を昇温する前の各成分の仕込み量を表１に示すとおりに変更した

以外は、製造例１と同様にして、ＥＴＦＥ２～７を得た。

[0090] [表1]

製造例	1	2	3	4	5	6	7
1－ヒドロトリデカフルオロヘキサン(g)	954.9	654.9	934.9	754.9	884.9	914.9	864.9
AK225cb(g)	267.8	567.8	287.8	467.8	337.8	307.8	357.8
PFBE(g)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
TFE(g)	165.2	165.2	165.2	165.2	165.2	165.2	165.2
E(g)	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
得られたETFEの種類	ETFE1	ETFE2	ETFE3	ETFE4	ETFE5	ETFE6	ETFE7
ETFEの収量(g)	107	107	107	107	107	107	107
樹脂のMFR（g／10分）	4	40	6	20	10	8	13

[0091] 〔製造例８：ＰＦＡ１の製造〕

内容積が１．３Ｌの撹拌機付き重合槽を脱気して、窒素置換を行ったイオン交換水の６８２．８ｇ、ＡＫ２２５ｃｂの３７７．５ｇ、ＰＰＶＥの２８ｇ、メタノールの４１ｇを仕込み、ＴＦＥの１０５ｇを圧入し、重合槽内を６６℃に昇温し、重合開始剤溶液として、０．０５質量％のヘプタフルオロブチロイルパーオキサイド（以下、「ＰＦＢ」ともいう。）のＡＫ２２５ｃｂ溶液の３．８ｍＬを仕込み、重合を開始させた。重合中圧力が一定になるようにＴＦＥを連続的に仕込んだ。また、重合速度が一定となるように、０．０５質量％のＰＦＢと２質量％のＰＰＶＥのＡＫ２２５ｃｂ溶液２４ｍＬを連続的に仕込んだ。重合開始から３．４時間後、ＴＦＥの１６０ｇを仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに重合槽の圧力を常圧までパージして重合を終了した。その後、得られたスラリをガラスフィルタで吸引ろ過し、固形分を回収して１５０℃で１５時間乾燥することにより、ＰＦＡ１の１７０ｇを得た。

[0092] 〔製造例９：ＰＦＡ２の製造〕

重合槽内を昇温する前の各成分の仕込み量を表２に示すとおりに変更した以外は製造例８と同様にしてＰＦＡ２を得た。

[0093] [表2]

製造例	8	9
イオン交換水(g)	682.8	562.8
AK225cb(g)	377.5	377.5
PPVE(g)	28	28
メタノール(g)	41	161
TFE(g)	105	105
得られたPFAの種類	PFA1	PFA2
PFAの収量(g)	170	170
樹脂のMFR(g／10分)	4	40

[0094] 〔ブレンド樹脂ペレットの製造方法〕

シリンダ口径Ｄ＝１５ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝３０の二軸押出機を使用して、２種類の樹脂ペレットを所定の質量比で混合して供給し、溶融押出にてブレンド樹脂ペレットを製造した。Ｌはスクリューの全長を示す。

[0095] 〔フィルムの製造方法〕

押出成形装置を用い、表３に記載する３つの製造条件Ａ～Ｃのうちの１つの条件を選択してフィルムを製造した。フィルムの製造は、具体的には、押出成形装置で樹脂（単一の樹脂またはブレンド樹脂）を溶融混練し、その溶融混練物をダイを通してフィルム状に押し出し、冷却することにより行った。

[0096] ＜押出条件＞

溶融混練部のシリンダ口径Ｄ：６５ｍｍ

スクリュー：フルフライトタイプ、全長Ｌ

ダイ：７００ｍｍ幅コートハンガーダイ

リップ開度：０．７ｍｍ

[0097] 製造条件Ａ～Ｃにおけるせん断速度と（スクリュー計量部の長さとシリンダ口径との比）との積（$\gamma \times (L_1/D)$）を下式により求めた。得られた値を表３に併記する。

$\gamma \times (L_1/D) = \pi \times L_1 \times N / (60 \times h)$

$\gamma = \pi \cdot D \times N / (60 \cdot h)$

ここで、γはせん断速度（s^{-1}）を示し、L_1はスクリュー計量部の長さ（ｍｍ）を示し、Ｄはシリンダ口径（ｍｍ）を示し、Ｎはスクリュー回転数（ｒｐｍ）を示し、ｈはスクリュー計量部の溝深さ（ｍｍ）を示す。

[0098] [表3]

	製造条件		
	A	B	C
スクリューL／D	27	32	22
スクリュー計量部のみの長さL_1／D	7	9	5
スクリュー計量部溝深さ(mm)	3	2	4
スクリュー回転数(rpm)	60	80	35
せん断速度(s^{-1})	94	188	41
γ×(L_1／D)	658	1,692	205

[0099] 〔例１〕

押出成形装置の溶融混練部および成形部の温度（以下、「押出温度」という。）を３００℃とし、押出成形装置にＥＴＦＥ８のペレットを投入し、製造条件Ａで厚さ５０μｍのフィルムを製造した。

[0100] 〔例２～１８〕

押出温度、樹脂の種類ならびに製造条件を表４～５に示すようにした以外は例１と同様にして、厚さ５０μｍのフィルムを製造した。

[0101] 各例で得られたＥＴＦＥフィルムについて、フィルムのＭＦＲ、α、離型性、耐破れ性、ツノ高さ、信頼性の評価結果を表４～５に示す。

[0102]

[表4]

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂	ETFE8	ETFE9	ETFE10	PFA3	FEP4	PMP3	ECTFE4	ETFE8	ETFE8
押出温度(℃)	300	300	300	350	330	280	300	300	300
製造条件	A	A	A	A	A	A	A	B	C
フィルム厚さ(μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
フィルムMFR(g／10min)	11	11	16	11	11	16	11	16	10
α	0.999	0.995	0.999	0.999	0.999	0.99	0.999	0.999	0.99
離型性	○	○	○	○	○	△	○	○	○
耐破れ性	○	○	○	○	○	△	○	○	△
ツノ高さ(%)	1	1	2.5	1	1	2.5	1	2.5	1
信頼性	○	○	△	○	○	△	○	△	○

[0103] [表5]

例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
樹脂	ETFE1	ETFE5	ETFE2	ETFE11	ETFE12	PFA2	FEP3	PMP1	ECTFE3
押出機温度(℃)	300	300	300	300	300	350	330	280	300
製造条件	A	A	A	A	A	A	A	A	A
フィルム厚さ(μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
フィルムMFR(g／10min)	4	10	40	20	10	40	11	11	16
α	0.5	0.5	0.5	0.99	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5
離型性	○	○	○	○	○	○	○	△	○
耐破れ性	×	×	○	○	×	○	×	×	×
ツノ高さ(%)	-	—	5	4	—	5	—	—	—
信頼性	—	—	×	×	—	×	—	—	—

[0104] 例１～９のフィルムは、離型性、耐破れ性に優れていた。また、ツノ高さが３％以下であることから、均一延伸性に優れていることが確認できた。

また、製造条件以外は同じである例１、８、９を対比すると、溶融混練の際のスクリュー計量部のせん断速度と（スクリュー計量部の長さとシリンダ口径の比）の積（$\gamma \times (L_1/D)$）が、３００～２，０００s^{-1}（特に好ましい範囲）にある例１、８においては、該積（$\gamma \times (L_1/D)$）が３００s^{-1}未満の例９よりも充分に混練されるのでαが向上し、耐破れ性に優れていた。特に例１では、例８よりも成形時にＭＦＲが高くならないので、ツノ高さが低く、均一延伸性がより優れていた。

[0105] 一方、ブレンドしていない樹脂を用いたか、ブレンド樹脂を用いても、αが０．９９未満またはＭＦＲが６ｇ／１０分未満もしくは２０ｇ／１０分以上であった例１０～１８のフィルムは、耐破れ性および均一延伸性のいずれか一方または両方が不良であった。

たとえばブレンドしていないＥＴＦＥを用いた例１１のフィルムは、ＭＦＲが例１、２と同等であるが、αが０．５と低かった。評価においても、耐破れ性が不良であった。ブレンドしていないＥＴＦＥを用い、例１１よりもＭＦＲを低くした例１０のフィルムでは、ＭＦＲが低いため強度は高いが、αが０．５と低いため、伸度が悪く、耐破れ性が不良であった。ブレンドしていないＥＴＦＥを用い、例１１よりもＭＦＲを高くした例１２のフィルムでは、ＭＦＲが高いため伸度は高いが、αが０．５と低いため、強度が低く、均一延伸性が悪かった。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明のフィルムの用途は特に限定されず、たとえば半導体素子製造用離型フィルム、農業ハウス用フィルム、テント膜等の建造物用フィルム、薬品保管袋用フィルム等が挙げられる。

本発明のフィルムは、伸度および強度に優れ、耐破れ性および均一延伸性に優れることから、半導体素子製造用離型フィルムとしての有用性が高く、特にトランスファ成形法または圧縮成形法による半導体素子製造用離型フィ

ルムとして好適である。

なお、２０１６年０７月０４日に出願された日本特許出願２０１６－１３２４４３号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0107] １　離型フィルム、１０　基板、１２　半導体チップ、１４　樹脂封止部、１９　硬化物、４０　硬化性樹脂、５０　上型、５２　下型、５４　キャビティ、５６　キャビティ面、５８　基板設置部、６０　樹脂導入部、６２　樹脂配置部、６４　プランジャ、１１０　一括封止体

請求の範囲

[請求項1] 単層のフィルムであって、

以下のＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＣＴＦＥおよびＰＭＰのいずれか１つに共に属する樹脂２種のブレンド樹脂からなり、

以下の測定方法で測定されるフィルムの溶融流量が６ｇ／１０分以上２０ｇ／１０分未満であり、かつ以下の測定方法で測定されるフィルムのαが０．９９以上であることを特徴とするフィルム。

ＥＴＦＥ：テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位とを含み、テトラフルオロエチレン単位／エチレン単位のモル比が６０／４０～４０／６０であり、テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計に対する他の単量体に基づく単位の割合が０～６モル％である共重合体。

ＰＦＡ：テトラフルオロエチレン単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位とを含み、テトラフルオロエチレン単位／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のモル比が９９／１～８５／１５であり、テトラフルオロエチレン単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位との合計に対する他の単量体に基づく単位の割合が０～５モル％である共重合体。

ＦＥＰ：テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位とを含み、テトラフルオロエチレン単位／ヘキサフルオロプロピレン単位のモル比が７５／２５～９５／５であり、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位との合計に対する他の単量体に基づく単位の割合が０～５モル％である共重合体。

ＥＣＴＦＥ：クロロトリフルオロエチレン単位とエチレン単位とを含み、クロロトリフルオロエチレン単位／エチレン単位のモル比が６０／４０～４０／６０であり、クロロトリフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計に対する他の単量体に基づく単位の割合が０～５モル％である共重合体。

ＰＭＰ：４－メチル－１－ペンテン単位８５～１００モル％と、エチレンおよび炭素数３～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも１種の単量体に基づく単位０～１５モル％とからなる重合体。

（フィルムの溶融流量の測定方法）

前記樹脂２種がＥＴＦＥの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ３１５９に準拠して荷重４９Ｎ、２９７℃にて測定し、ＰＦＡの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、３７２℃にて測定し、ＦＥＰの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、３７２℃にて測定し、ＥＣＴＦＥの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重２１．１６８Ｎ、温度２７１．５℃にて測定し、ＰＭＰの場合は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に準拠して荷重４９Ｎ、温度２６０℃にて測定する。

（フィルムのαの測定方法）

前記フィルムについて、ＩＳＯ　６７２１－１０：１９９９に準拠して、溶融粘弾性測定機を用い、前記溶融流量と同じ測定温度において、２０ｍｍの同軸平行円板を１ｍｍギャップで、以下の１５点それぞれの角周波数の正弦波を加えた際における複素せん断粘度（Ｐａ・ｓ）を、ひずみ制御方式においてひずみ１％の条件で測定する。

角周波数：０．３１、０．５２、０．８４、１．４、２．３、３．７、６．１、１０、１６、２７、４４、７３、１２０、２１０、３１０（ｒａｄ／ｓ）。

測定された複素せん断粘度をη、角周波数をωとし、それぞれの自然対数ＬＮ（η）を縦軸、ＬＮ（ω）を横軸にとったグラフにおいて、すべての点を含んだ近似二次関数を下記の手順に従い最小二乗法で求め、その際の決定係数R^2を下記の手順に従い求めてその値をαとする。

＜近似二次関数の求め方（最小二乗法）＞

（ｘ、ｙ）平面において、（ＬＮ（η_i）、ＬＮ（ω_i））　をプロ

ットし、以下の式

$E=\Sigma\{LN(\eta_i)-a_2LN^2(\omega_i)-a_1LN(\omega_i)-a_0\}$

をたてた際に、Ｅをそれぞれの係数で偏微分した式を０とした以下の三元連立方程式

$\delta(E)/\delta a_2=0$

$\delta(E)/\delta a_1=0$

$\delta(E)/\delta a_0=0$

をたて、これが成り立つa_2、a_1、a_0を求める。下付き文字ｉは、前記１５点の角周波数のうちｉ番目（ｉは１～１５の整数）の角周波数に対応することを示す。求めたa_2、a_1、a_0を係数として、$f(x)=a_2x^2+a_1x+a_0$を近似二次関数とする。

＜決定係数R^2の求め方＞

以下の式により決定係数R^2を求める。

$R^2=1-(\Sigma(y_i-f_i)^2/\Sigma(y_i-y_a)^2)$

式中、y_iは、$LN(\eta_i)$を示し、f_iは、前記近似二次関数による推定値を示し、y_aは、$LN(\eta_i)$の平均値を示す。

[請求項2] 前記ブレンド樹脂が、容量流量が４～７ｇ／１０分である樹脂と容量流量が２０～５０ｇ／１０分である樹脂とのブレンド物である、請求項１に記載のフィルム。

[請求項3] 前記樹脂２種のうち、樹脂の溶融流量が２０～５０ｇ／１０分である樹脂の該溶融流量に対する、樹脂の溶融流量が４～７ｇ／１０分である樹脂の該溶融流量の比が、３～１２である、請求項２に記載のフィルム。

[請求項4] 前記ブレンド樹脂が、テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位と（ペルフルオロアルキル）エチレン単位とを含むＥＴＦＥから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＥＴＦＥのブレンド物である、請求項１～３のいずれか一項に記載のフィルム。

[請求項5] 前記ブレンド樹脂が、テトラフルオロエチレン単位とペルフルオロ

（アルキルビニルエーテル）単位とを含むＰＦＡから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＰＦＡのブレンド物である、請求項１～３のいずれか一項に記載のフィルム。

[請求項6] 前記ブレンド樹脂が、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位とを含むＦＥＰから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＦＥＰのブレンド物である、請求項１～３のいずれか一項に記載のフィルム。

[請求項7] 前記ブレンド樹脂が、クロロトリフルオロエチレン単位とエチレン単位とを含むＥＣＴＦＥから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＥＣＴＦＥのブレンド物である、請求項１～３のいずれか一項に記載のフィルム。

[請求項8] 前記ブレンド樹脂が、４－メチル－１－ペンテン単位と１－オクタデセン単位とを含むＰＭＰから選ばれる、樹脂の容量流量が異なる２種のＰＭＰのブレンド物である、請求項１～３のいずれか一項に記載のフィルム。

[請求項9] 半導体素子製造用離型フィルムである、請求項１～８のいずれか一項に記載のフィルム。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか一項に記載のフィルムの製造方法であって、

前記ＥＴＦＥ、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＣＴＦＥおよびＰＭＰのいずれか１つに共に属する樹脂２種であり、かつ、一方の樹脂の溶融流量が４～７ｇ／１０分であり、他方の樹脂の溶融流量が２０～５０ｇ／１０分である、樹脂２種を用い、

前記樹脂２種をブレンドし、フィルム状に成形することを特徴とするフィルムの製造方法。

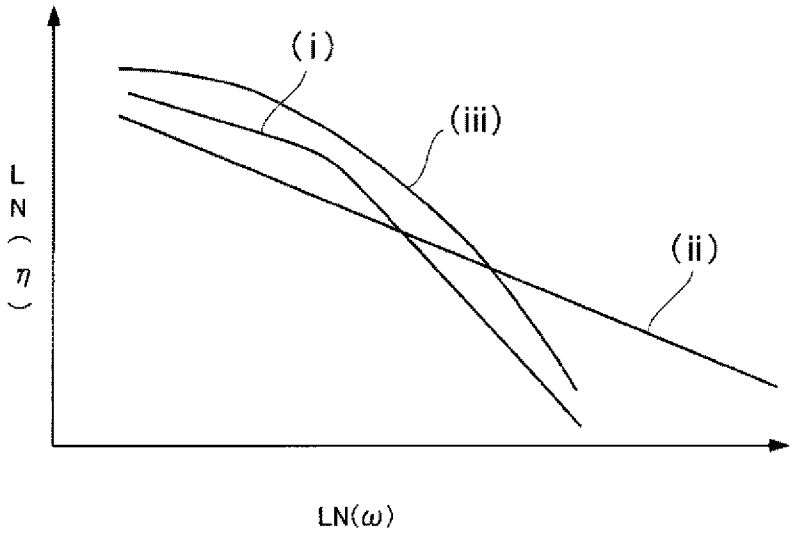
[請求項11] スクリューおよび前記スクリューを収容するシリンダを備える溶融混練部と、前記シリンダの先端に接続されたダイを備える成形部とを有する押出成形装置を使用し、

前記樹脂２種を溶融混練する際の、以下の式により求められるスクリュー計量部でのせん断速度と（スクリュー計量部の長さとシリンダ口径との比）との積（$\gamma \times (L_1/D)$）を１００～３，０００s^{-1}としてフィルムを製造する、請求項１０に記載のフィルムの製造方法。

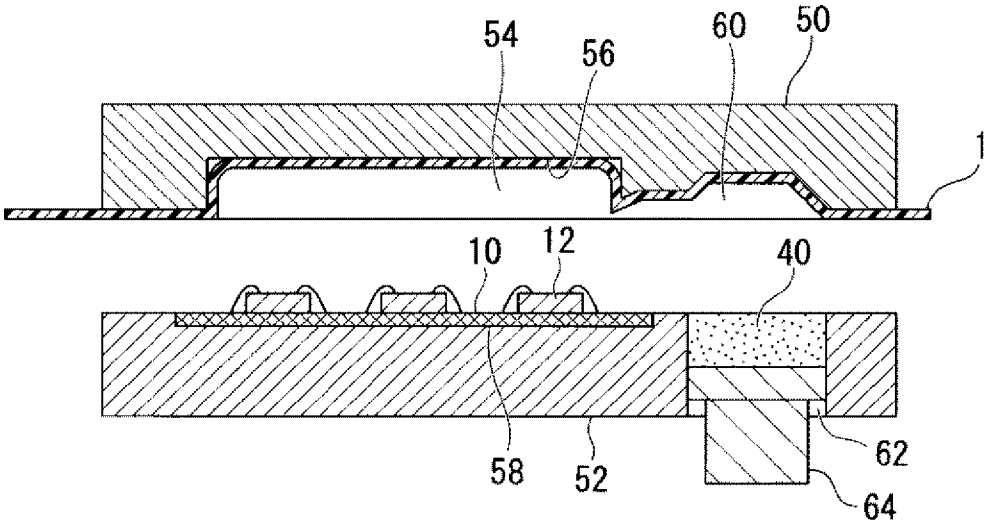
$\gamma \times (L_1/D) = \pi \times L_1 \times N / (60 \times h)$

ここで、γはせん断速度（s^{-1}）を示し、L_1はスクリュー計量部の長さ（ｍｍ）を示し、Ｄはシリンダ口径（ｍｍ）を示し、Ｎはスクリュー回転数（ｒｐｍ）を示し、ｈはスクリュー計量部の溝深さ（ｍｍ）を示す。

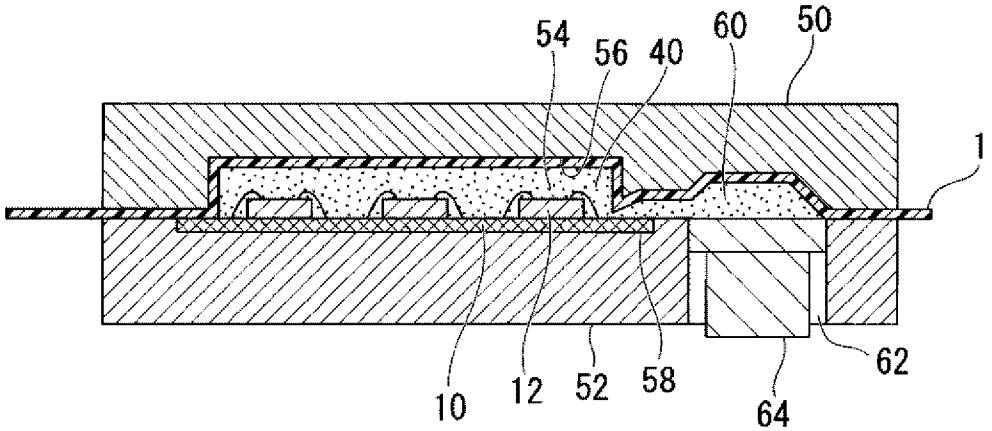
[図1]


(i)
(iii)
(ii)
LN(η)
LN(ω)

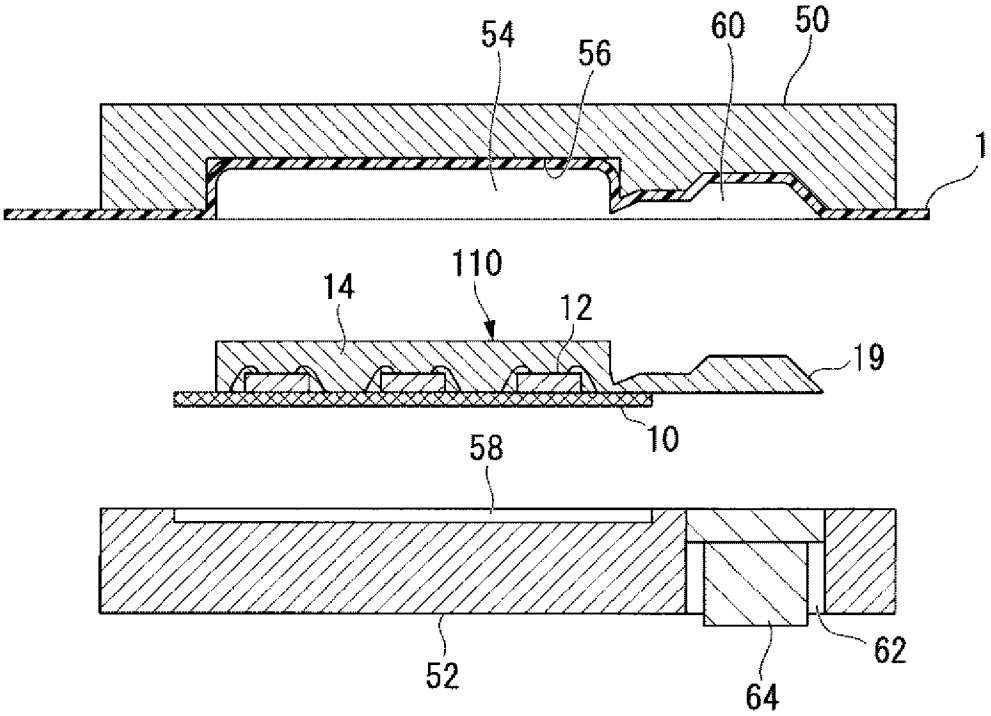
[図2]


54
56
60
50
1
10
12
40
58
52
62
64

[図3]


54
56
40
60
50
1
10
12
52
58
62
64

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/024238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/18(2006.01)i, *B29C47/14*(2006.01)i, *C08L23/20*(2006.01)i, *C08L27/18*(2006.01)i, *B29K27/12*(2006.01)n, *B29L7/00*(2006.01)n

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)
C08J5/18, B29C47/14, C08L23/20, C08L27/18, B29K27/12, B29L7/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	JP 2005-307059 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims; paragraph [0017]; examples (Family: none)	1-4,6,8-10 7,11
X Y A	WO 2015/095746 A1 (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 25 June 2015 (25.06.2015), claims; page 21, line 1 to page 24, line 11; examples & JP 2017-503052 A	1-3,5-6,10 9 7,11
Y A	JP 2013-147026 A (Daikin Industries, Ltd.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims; examples & TW 201341145 A	9 7,11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 September 2017 (01.09.17)	12 September 2017 (12.09.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/024238

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-110722 A (Nitto Denko Corp.), 12 April 2002 (12.04.2002), claims; examples (Family: none)	9 7,11
E,X	JP 2017-119741 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 July 2017 (06.07.2017), claims; examples (Family: none)	1-3,5
A	JP 2005-47132 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 February 2005 (24.02.2005), (Family: none)	1-11
A	JP 2015-52123 A (3M Innovative Properties Co.), 19 March 2015 (19.03.2015), & US 2003/0138580 A1	1-11
A	JP 2001-270969 A (Ausimont S.p.A.), 02 October 2001 (02.10.2001), & US 2001/0027236 A1	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２４２３８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/18(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, C08L23/20(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i, B29K27/12(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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.　C08J5/18, B29C47/14, C08L23/20, C08L27/18, B29K27/12, B29L7/00

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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 A	JP 2005-307059 A（三井化学株式会社）2005.11.04, 請求の範囲,段落 0017,実施例（ファミリーなし）	1-4,6,8-10 ７，１１
X Y A	WO 2015/095746 A1 (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2015.06.25, 請求の範囲,２１頁１行-２４頁１１行,実施例 & JP 2017-503052 A	1-3,5-6,10 9 ７，１１
Y A	JP 2013-147026 A（ダイキン工業株式会社）2013.08.01, 請求の範囲,実施例 & TW 201341145 A	9 ７，１１

☑　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	国際調査報告の発送日
０１．０９．２０１７	１２．０９．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｆ　９８４３
加賀　直人
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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 Ａ	JP 2002-110722 A（日東電工株式会社）2002.04.12，請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	９ ７，１１
Ｅ，Ｘ	JP 2017-119741 A（旭硝子株式会社）2017.07.06，請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	1-3,5
Ａ	JP 2005-47132 A（三菱樹脂株式会社）2005.02.24，（ファミリーなし）	１－１１
Ａ	JP 2015-52123 A（スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー）2015.03.19，& US 2003/0138580 A1	１－１１
Ａ	JP 2001-270969 A（オーシモント　エス．ビー．エー．）2001.10.02，& US 2001/0027236 A1	１－１１