

(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
2022年2月10日(10.02.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/030324 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) *H01L 21/60* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H05K 3/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/027862
- (22) 国際出願日: 2021年7月28日(28.07.2021)
- (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 2020-134395 2020年8月7日(07.08.2020) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 水口 創 (**MIZUGUCHI, Tsukuru**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 伊月直秀 (**ITSUKI, Naohide**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 田島いづみ (**TAJIMA, Izumi**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE, PRINTED WIRING BOARD, METHOD FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD, AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 導電ペースト、プリント配線板、プリント配線板の製造方法、プリント回路板の製造方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide electrically conductive paste which makes it possible to increase the strength of bonding to an electronic component without using a separate adhesive agent. Provided is electrically conductive paste containing an organic component and electrically conductive particles, wherein a dry film of the electrically conductive paste has a storage modulus G' at 100°C (P100) of 0.01 MPa or less, and has a storage modulus G' at 25°C (C25) of 0.01 MPa or more after heating at 140°C for 30 minutes.

(57) 要約: 本発明は、別途接着剤を用いずとも、電子部品との接合強度を高めることができる導電ペーストを提供することを目的とする。有機成分および導電性粒子を含有する導電ペーストであって、前記導電ペーストの乾燥膜の100°Cにおける貯蔵弾性率 G' (P100)が0.01 MPa以下であり、140°Cで30分間加熱した後の25°Cにおける貯蔵弾性率 G' (C25)が0.01 MPa以上である導電ペーストである。



WO 2022/030324 A1

明 細 書

発明の名称：

導電ペースト、プリント配線板、プリント配線板の製造方法、プリント回路板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電ペースト、プリント配線板、プリント配線板の製造方法、プリント回路板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子部品をプリント配線板へ実装する際には、半田付けによる手法が広く利用されていたが、電子機器の小型化に伴い、ワイヤボンディング方式やフリップチップ方式と呼ばれる実装方法が広く知られるようになった。特に、フリップチップ方式では、電子部品の電極とプリント配線板の電極とを、導電性バンプを用いて電氣的に接続することで、より小型の電子部品を実装することができる。

[0003] また、近年、マイクロLEDと呼ばれる $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 以下のLEDチップなどについても、ファインピッチでの実装が盛んに検討されており、フリップチップ方式におけるLEDチップのみならず、導電性バンプも更なる小型化が求められている。

[0004] マイクロLEDの実装方法としては、例えば、プリント配線板表面に導電性微粒子を添加した導電性フォトレジスト等を塗布したのち、露光、現像することにより、プリント配線板の電極上に導電性バンプを形成した後、導電性バンプとLED電極とを導電性を有する接着剤を介して接合させる方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2020-92159号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載された技術では、導電性バンプとLED電極とを接合させるには別途接着剤が必要であるため、工程数が増え、生産効率が悪いという問題があった。

[0007] そこで、本発明は、別途接着剤を用いずとも、低温低圧でLEDを実装でき、且つ導電性バンプとLED電極との接合強度を高めることができる導電ペースト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

[0008] 本発明は、前記課題を解決するため、主として以下の構成を有する。
有機成分および導電性粒子を含有する導電ペーストであって、前記導電ペーストの乾燥膜の100℃における貯蔵弾性率 G' (P100)が0.01MPa以下であり、140℃で30分間加熱した後の25℃における貯蔵弾性率 G' (C25)が0.01MPa以上である導電ペースト。

発明の効果

[0009] 本発明の導電ペーストは、別途接着剤を用いずとも、低温低圧で接合強度高く電子部品を実装することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明のプリント回路板の製造方法の一例を示す概略図である。
[図2]本発明のプリント回路板の製造方法の別の一例を示す概略図である。
[図3]実施例において用いたダイシェア強度測定用サンプルの断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の導電ペーストは、有機成分中に導電性粒子を分散させたものをいい、基板上に塗工後、溶剤を除去、樹脂を熱硬化させて用いる非感光性の導電ペーストと有機成分を調整して露光、現像プロセスによりパターン形成を可能にした感光性の導電ペーストも含む。

[0012] <導電ペースト>

本発明の導電ペーストは、有機成分および導電性粒子を含有する導電ペーストであって、前記導電ペーストの乾燥膜の100℃における貯蔵弾性率 G' (P100)が0.01MPa以下であり、140℃で30分間加熱した後の25℃における貯蔵弾性率 G' (C25)が0.01MPa以上である。また、前記導電ペーストの乾燥膜の25℃における貯蔵弾性率 G' (P25)が0.1MPa以上であると工程中の接触や外圧によつての形状変化を抑制することができるなど作業性が向上する。具体的数値としては乾燥膜の100℃における貯蔵弾性率 G' (P100)が0.00001~0.01MPaであり、25℃における貯蔵弾性率 G' (P25)が0.1~50000MPaであり、140℃で30分間加熱した後の25℃における貯蔵弾性率 G' (C25)が0.01~100000MPaであることで作業性と低温実装性を両立することができる。また、100℃における乾燥膜の貯蔵弾性率 G' (P100)が25℃における乾燥膜の貯蔵弾性率 G' (P25)の1/10以下であると作業性と低温実装性の両立がより可能になる。

- [0013] 上記条件を満たす導電ペーストとして有機成分にカルボキシル基含有ポリマー、光重合開始剤、エポキシ樹脂及びノボラック型フェノール樹脂を含有した導電ペーストがある。これら成分を含有する導電ペーストは実装後のダイシェア強度をより高めることができるだけでなく、乾燥膜への露光、現像処理を行うことにより微細なバンプ形成が可能になる。さらにエポキシ樹脂の硬化触媒を含有することでエポキシ樹脂の硬化反応を促進し、よりダイシェア強度も高くすることができる。
- [0014] さらに導電ペーストの乾燥膜にi線(波長365nm)の露光量500mJ/cm²で露光した後の膜の100℃における貯蔵弾性率 G' (E100)が25℃における貯蔵弾性率 G' (E25)の1/10以下であると微細加工性と低温実装性の両立がより可能になる。
- [0015] 本発明の導電ペーストの中で露光、現像によりパターン形成ができる導電ペーストは、感光性成分および導電性粒子を含有する感光性導電ペーストであって、前記感光性導電ペーストを100℃で30分間乾燥し、得られた乾

燥膜を i 線（波長 365 nm）の露光量 500 mJ/cm²で露光し、0.1 質量%の炭酸ナトリウム水溶液で30秒シャワー現像した後の膜の100℃における貯蔵弾性率 G'（D100）が0.01 MPa未満であり、前記現像後の膜を140℃で30分間加熱した後の25℃における貯蔵弾性率 G'（C25）が0.01 MPa以上である。

[0016] ここで「貯蔵弾性率 G'（D100）」とは、レオメーターにより現像後の膜の動的粘弾性測定（温度依存性）を行った場合の貯蔵弾性率 G' である。動的粘弾性とは、材料にある正弦周波数で剪断歪みを加えたときに、定常状態に達した場合に現れる剪断応力を歪みと位相の一致する成分（弾性的成分）と、歪みと位相が90°遅れた成分（粘性的成分）に分解して、材料の動的な力学特性を解析する手法である。

[0017] 剪断歪みに位相が一致する応力成分を剪断歪みで除したものが、貯蔵弾性率 G' である。貯蔵弾性率 G' は、各温度における動的な歪みに対する材料の弾性を表すものであり、現像後の膜の硬さに関連する。したがって、各測定温度における貯蔵弾性率 G' は、現像後の膜に関する以下のような特性に影響する。具体的には、G'（D100）は現像後の膜の、加熱時における流動性に影響し、G'（C25）は硬化後の膜の接合強度に影響する。

[0018] 上述した現像後の膜の G'（D100）が0.01 MPa未満であることにより、感光性導電ペーストを用いて形成されるバンプと、これに接合する電子部品との間の接合強度が向上する。これは、プリント配線板の電極上にバンプを形成した後、100℃以上で加熱しながら、電子部品の電極部と上記バンプとを加熱圧着することで、電子部品の電極形状に応じてバンプが素早く流動、変形するため、バンプと電極との間で高い密着力が得られるからである。G'（D100）は、0.007 MPa以下であることがより好ましい。

[0019] G'（D100）の下限値は、特に制限はないが、導電性バンプの加熱圧着時の流動性が高すぎると、隣り合う電子部品と電氣的に接続するショート不良が発生するため、これを防止する観点から0.002 MPa以上であるこ

とが好ましい。

[0020] 上述した硬化後の膜は、 G' (C 2 5)が0.01MPa以上であり、0.05MPa以上であることがより好ましい。これにより、加熱圧着時には流動性を有していたバンプが固定化されるため、電子部品とバンプとの接合強度が向上する。

[0021] G' (C 2 5)の上限値は、特に制限はないが、電子部品とプリント配線板とを接合した後に電子部品の動作不良が判明した際のリペアのし易さの観点から、 G' (C 2 5)は1.0MPa以下であることが好ましい。

[0022] 一般的な感光性導電ペーストの場合、 G' (D 1 0 0)も G' (C 2 5)も0.01MPa以上であることが多い。これに対し、本発明のように、 G' (C 2 5)を0.01MPa以上としつつ、 G' (D 1 0 0)を0.01MPa未満とする方法としては、例えば、ペースト中に、後述する光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂と、光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂とを含有させる方法などが挙げられる。

[0023] 電子部品とバンプとの接合強度は、例えば、ダイシエア強度により評価することができる。ここで「ダイシエア強度」とは、被接合部材に接合された接合部材に水平方向の力（剪断方向の力）を加えたときの接合強度を表す指標である。ダイシエア強度は、一般的なダイシエア強度測定装置を用いて測定することができる。

[0024] <感光性成分>

本発明の導電ペーストは、感光性成分を含有することが好ましい。感光性成分を含有することにより、プリント配線板の電極上に位置精度高く、微細な導電性バンプを形成することができる。感光性成分としては、例えば、光重合開始剤、不飽和二重結合を有する化合物、光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂等が挙げられる。

[0025] <光重合開始剤>

本発明の導電ペーストは、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン誘導体、チオキ

サントン誘導体、ベンジル誘導体、ベンゾイン誘導体、オキシム系化合物、 α -ヒドロキシケトン系化合物、 α -アミノアルキルフェノン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、アントロン化合物、アントラキノン化合物等が挙げられる。

[0026] 本発明の導電ペースト中における光重合開始剤の含有量は、光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂100重量部に対して、0.05~30重量部が好ましい。光重合開始剤の含有量が0.05重量部以上であると、露光部の硬化密度が上昇し、現像後の残膜率を高くすることができる。一方、光重合開始剤の含有量が30重量部以下であると、感光性導電ペーストを塗布して得られる塗布膜上部における光重合開始剤による過剰な光吸収による配線パターン太りを抑制し、微細加工性をより向上させることができる。

[0027] <不飽和二重結合を有する化合物>

本発明の導電ペーストは、不飽和二重結合を有する化合物を含有することが好ましい。ここで「不飽和二重結合を有する化合物」とは不飽和二重結合を有するモノマーを意味する。不飽和二重結合を含有することにより、露光時に露光部の架橋密度を向上させ、現像マージンを広くすることができ、微細加工性をより向上させることができる。

[0028] 不飽和二重結合を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化(10)ビスフェノールAジアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルのアクリ

ル酸付加物などの2官能モノマー；ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレートなどの3官能モノマー；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートなどの4官能モノマーが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0029] 本発明の導電ペーストにおける不飽和二重結合を有する化合物の含有量は、光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂100重量部に対して1~100重量部が好ましい。不飽和二重結合を有する化合物の含有量が1重量部以上であると、露光部の架橋密度が高まり、未露光部と露光部との現像液に対する溶解度差を大きくすることができ、微細加工性を向上させることができる。一方、不飽和二重結合を有する化合物の含有量が100重量部以下であると、G' (D100)をより低減させることができる。

[0030] <光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂>

本発明の導電ペーストは、感光性成分として光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂を含有することが好ましい。この樹脂がカルボキシル基を含有することで、アルカリ現像性を高め、フォトリソグラフィー法による微細加工性を高めることができる。また、この樹脂は光重合性基を有するため、現像後の膜に有機成分として残存する。そのため、現像時の膜減り（有機成分の減少）によって膜中の導電性粒子の割合が増加することでG' (D100)が増加する、という現象を抑制することができる。

[0031] 光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有アクリル系共重合体、カルボン酸変性エポキシ樹脂、カルボン酸変性フェノール樹脂、ポリアミック酸、カルボン酸変性シロキサンポリマーなどが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、紫外光透過率の高いカルボキシル基含有アクリル系共重合体またはカルボン酸

変性エポキシ樹脂が好ましく、カルボン酸変性エポキシ樹脂がより好ましい。
。

[0032] カルボキシル基含有アクリル系共重合体としては、アクリル系単官能モノマーと不飽和酸またはその酸無水物との共重合体が好ましい。

[0033] アクリル系単官能モノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソプロパンアクリレート、グリシジルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、チオフェノールアクリレート、ベンジルメルカプタンアクリレート、アクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、メタクリルフェノール、メタクリルアミドフェノール、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレ

ートなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。これらの中でも、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレートが好ましい。

[0034] 不飽和酸またはその酸無水物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸ビニルや、これらの酸無水物などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。不飽和酸の共重合比により、カルボキシル基含有アクリル系共重合体の酸価を調整することができる。

[0035] カルボン酸変性エポキシ樹脂としては、エポキシ化合物と不飽和酸または不飽和酸無水物との反応物が好ましい。ここで、カルボン酸変性エポキシ樹脂とは、エポキシ化合物のエポキシ基をカルボン酸またはカルボン酸無水物で変性したものであり、エポキシ基は含まれていない。

[0036] エポキシ化合物としては、例えば、グリシジルエーテル類、グリシジルアミン類、エポキシ樹脂などが挙げられる。より具体的には、グリシジルエーテル類としては、例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル、ビフェノールジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェノールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどが挙げられる。グリシジルアミン類としては、例えば、tert-ブチルグリシジルアミンなどが挙げられる。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂

、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0037] 前述のカルボキシル基含有アクリル系共重合体やカルボン酸変性エポキシ樹脂に、グリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和二重結合を有する化合物を反応させることにより、不飽和二重結合を導入することができる。カルボキシル基含有樹脂に不飽和二重結合を導入することにより、露光時に露光部の架橋密度を向上させ、現像マージンを広くすることができ、微細加工性をより向上させることができる。

[0038] 光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂の酸価は、例えば、カルボキシル基含有アクリル系共重合体の場合、構成成分中の不飽和酸の割合により、所望の範囲に調整することができる。カルボン酸変性エポキシ樹脂の場合、多塩基酸無水物を反応させることにより、所望の範囲に調整することができる。カルボン酸変性フェノール樹脂の場合、構成成分中の多塩基酸無水物の割合により、所望の範囲に調整することができる。

[0039] <エポキシ樹脂>

本発明の導電ペーストはエポキシ樹脂を含有することが好ましい。エポキシ樹脂を含有することで導電性バンプとLED電極などの電子部品との接合強度を高めることができる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型、ビスフェノールAノボラック型、ジシクロペンタジエン型、ナフタレン型などが挙げられ、中でも軟化点が30℃以上、100℃以下であるものが好ましい。軟化点が30℃以上であれば加熱圧着時の過剰流動による近傍バンプとのショート不良の発生を抑制することができ、100℃以下であれば、低温での部品実装が可能になる。より具体的には、DIC（株）製のEPICRON N-660（軟化点61～69℃）、EPICRON N-670（軟化点68～76℃）、EPICRON N-680（軟化点80～90℃）、EPICRON N-770（軟化点65～75℃）、EPICRON N-775（軟化点70～80℃）、EPICRON N-865（軟化点64～72℃）、EP

ICRON N-890 (軟化点75~90℃)、EPICRON HP-7200L (軟化点50~60℃)、EPICRON HP-7200 (軟化点57~68℃)、EPICRON HP-7200H (軟化点75~90℃)、EPICRON HP-4700 (軟化点85~98℃)、日本化薬(株)製のKAYARAD NC-3000 (軟化点53~63℃)、NC-3000H (軟化点65~75℃)、などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0040] <ノボラック型フェノール樹脂>

本発明の導電ペーストはノボラック型フェノール樹脂を含有することが好ましい。ノボラック型フェノール樹脂を含有することで導電性バンプとLED電極などの電子部品との接合強度を高めることができる。中でも軟化点が30℃以上、100℃以下であるものが好ましい。軟化点が30℃以上であれば加熱圧着時の過剰流動による近傍バンプとのショート不良の発生を抑制することができ、100℃以下であれば、低温での部品実装が可能になる。より具体的には、日本化薬(株)製のKAYARAD GPH-65 (軟化点63~69℃)、KAYARAD GPH-103、明和化成(株)H-4 (軟化点67~75℃)、HF-1M (軟化点82~86℃)、HF-3M (軟化点94~98℃)、MEHC-7800-4S (軟化点61~65℃)、MEHC-7800SS (軟化点63~67℃)、MEHC-7800S (軟化点72~78℃)、MEHC-7800M (軟化点78~84℃)、MEHC-7851-SS (軟化点64~69℃)、MEHC-7851-S (軟化点70~75℃)、MEHC-7851-M (軟化点74~79℃)、MEHC-7851-H (軟化点80~85℃)、MEHC-7841 (軟化点58~65℃)、などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0041] 本発明におけるエポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂の合計添加量としてはカルボキシル基含有ポリマー100重量部に対して1~100重量部が好ましい。エポキシ樹脂とノボラック型フェノール樹脂の合計添加量が

1重量部以上であれば導電性バンプとLED電極などの電子部品との接合強度を高めることができ、100重量部以下であると現像時の溶解性を高めることができ高解像度のパターニングが可能になる。エポキシ樹脂とノボラック型フェノール樹脂の割合は使用するエポキシ樹脂のエポキシ当量とノボラック型フェノール樹脂の水酸基当量の比率に合わせることが好ましい。

[0042] <硬化促進剤>

本発明の導電ペーストはエポキシ樹脂とノボラック型フェノール樹脂の硬化を促進させる硬化促進剤を含有することが好ましい。硬化促進剤を含有することで導電性バンプとLED電極などの電子部品との接合強度を高めることができる。より具体的には、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、4級アンモニウム塩、トリフェニルフォスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0043] 本発明における硬化促進剤の添加量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.01～5重量部が好ましい。硬化促進剤の添加量が0.01重量部以上であれば導電性バンプとLED電極などの電子部品との接合強度を高めることができ、5重量部以下であると加熱圧着時に過剰に硬化反応が進まず、加熱圧着時の温度マージンを広くすることができる。

[0044] <光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂>

本発明の導電ペーストは、光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂を含有することが好ましい。光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂を含有することで、アルカリ現像性は保持したまま、現像後の膜の加熱時の柔軟性を高めることができる。その結果、 G' (C25)を0.01MPa以上に保ちつつ、 G' (D100)を0.01MPa未満に低下させるよう調製することが容易となる。

[0045] 光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有オリゴマーが挙げられる。より具体的には、BASFジャパン(株)製の固形のJONCRYL 67(ガラス転移点73℃)、JONC

RYL 678 (ガラス転移点85℃)、JONCRYL 611 (ガラス転移点50℃)、JONCRYL 693 (ガラス転移点84℃)、JONCRYL 682 (ガラス転移点56℃)、JONCRYL 690 (ガラス転移点102℃)、JONCRYL 819 (ガラス転移点57℃)、JONCRYL JDX-C3000A (ガラス転移点65℃)、JONCRYL JDX-C3080 (ガラス転移点134℃)、アルカリ水で溶解させたJONCRYL 52J (ガラス転移点56℃)、JONCRYL PDX-6157 (ガラス転移点84℃)、JONCRYL 60J (ガラス転移点85℃)、JONCRYL 63J (ガラス転移点73℃)、JONCRYL 70J (ガラス転移点102℃)、JONCRYL JDX-6180 (ガラス転移点134℃)、JONCRYL HPD-196 (ガラス転移点85℃)、JONCRYL HPD-96J (ガラス転移点102℃)、JONCRYL PDX-6137A (ガラス転移点102℃)、JONCRYL 6610 (ガラス転移点85℃)、JONCRYL JDX-6500 (ガラス転移点65℃)、JONCRYL PDX-6102B (ガラス転移点19℃)などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0046] これらの中でも、G' (D100)を低下させる観点から、ガラス転移点が110℃以下のものが好ましい。また、固形のカルボキシル基含有オリゴマーが好ましい。

[0047] なお、ガラス転移点は、例えば、示差走査熱量計 (DSC-60A plus; (株)島津製作所製)などを用いた、示差走査熱量分析 (DSC)により測定することができる。

[0048] 本発明の導電ペーストにおける光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂の含有量は、光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂100重量部に対して、1~50重量部が好ましい。光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂の含有量が1重量部以上であると、上述したG' (D100)をより低減することができ、電子部品と導電性バンプの密着力を高め、硬化後の

膜の接合強度を向上させることができる。光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂の含有量が50重量以下であると、現像時のパターン剥がれを抑制できる。光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂の含有量は5～40重量部がより好ましい。

[0049] <導電性粒子>

本発明の導電ペーストは、導電性粒子を含有する。導電性粒子としては、例えば、銀、金、銅、白金、鉛、スズ、ニッケル、アルミニウム、タングステン、モリブデン、クロム、チタン、インジウム、マグネシウム、コバルト、亜鉛、カリウム、リチウム、鉄、水銀、ベリリウム、カドミウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムやこれらの合金などの粒子が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、導電性の観点から、銀、金および銅から選ばれる金属の粒子が好ましく、コストおよび安定性の観点から銀粒子がより好ましい。また、導電性粒子は、樹脂や無機酸化物等の表面を被覆したものでもよい。樹脂粒子や無機酸化物粒子の表面を金属で被覆した導電性粒子は実装時に樹脂粒子による弾性反発があるため、金属粒子が好ましい。

[0050] 導電性粒子の長軸長を短軸長で除した値であるアスペクト比は、1.1～2.0が好ましい。ここで、導電性粒子のアスペクト比は、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて倍率15000倍で導電性粒子を観察し、無作為に選択した100個の導電性粒子の一次粒子について、それぞれの長軸長および短軸長を測定し、両者の平均値から算出することができる。

[0051] 導電性粒子の平均粒子径は、0.05～5.0 μm が好ましい。導電性粒子の平均粒子径が0.05 μm 以上であることにより、粒子間の相互作用を適度に抑制し、感光性導電ペースト中における導電性粒子の分散性を向上させることができる。導電性粒子の平均粒子径は、0.1 μm 以上がより好ましい。一方、導電性粒子の平均粒子径が5.0 μm 以下であることにより、得られる導電パターンの表面平滑度、パターン精度および寸法精度を向上さ

せることができる。導電性粒子の平均粒子径は、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ここで、導電性粒子の平均粒子径は、レーザー照射型の粒度分布計を用いて測定することができる。測定により得られた粒度分布のD50の値を導電性粒子の平均粒子径（D50）とする。

[0052] 本発明の導電ペーストにおける導電性粒子の含有量は、全固形分中30～90重量%が好ましい。導電性粒子の含有量が30重量%以上であると、加熱焼結時の導電性粒子同士の接触確率が向上し、導電性を向上させることができる。導電性粒子の含有量は50重量%以上がより好ましい。一方、導電性粒子の含有量が90重量%以下であると、露光工程における塗膜の透光性が向上し、微細加工性を向上させることができる。ここで全固形分とは、溶剤を除く、導電ペーストの全構成成分をいう。

[0053] <溶剤>

本発明の導電ペーストは、溶剤を含有することができる。溶剤としては、例えば、N，N-ジメチルアセトアミド（沸点 165°C ）、N，N-ジメチルホルムアミド（沸点 153°C ）、N-メチル-2-ピロリドン（沸点 204°C ）、ジメチルイミダゾリジノン（沸点 225°C ）、ジメチルスルホキシド（沸点 189°C ）、 γ -ブチロラクトン（沸点 204°C ）、乳酸エチル（沸点 154°C ）、1-メトキシ-2-プロパノール（沸点 120°C ）、1-エトキシ-2-プロパノール（沸点 132°C ）、ジアセトンアルコール（沸点 166°C ）、テトラヒドロフルフリルアルコール（沸点 178°C ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点 146°C ）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点 217°C ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 194°C ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点 230°C 、）、ジエチレングリコール（沸点 245°C ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（沸点 247°C 、）、2，2，4，-トリメチル-1，3-ペンタンジオールモノイソブチレート（沸点 253°C ）などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0054] 特に、20℃における水100gへの溶解度が80g以上であって、かつ沸点が200℃以上である溶剤を含有することが好ましい。具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールが好ましい。溶剤の20℃における水100gへの溶解度が80g以上であると、感光性導電ペーストの乾燥膜中の残存溶媒が現像時の現像液と置換されやすく現像後の膜中の残存溶剤を低減でき、加熱圧着時の残存溶剤の揮発を防ぐことで電子部品と導電性バンプの接着強度をより向上させることができる。また、沸点が200℃以上であると、溶剤の揮発が抑制され、感光性導電ペーストの増粘を抑制することができる。

[0055] 本発明の導電ペーストにおける溶剤の含有量は、全ペースト組成物中3～30重量%が好ましい。溶剤の含有量が3～30重量%であると、導電ペーストの粘度を印刷等の塗布に好適な範囲にすることができ、良好な塗布性が得られる。

[0056] <その他の成分>

本発明の導電ペーストは、その所望の特性を損なわない範囲であれば、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、シランカップリング剤、消泡剤、顔料等の添加剤を含有することができる。

[0057] 可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。

[0058] レベリング剤としては、例えば、特殊ビニル系重合体、特殊アクリル系重合体などが挙げられる。

[0059] シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0060] <プリント配線板>

本発明のプリント配線板は、本発明の導電ペーストの乾燥膜もしくは、乾燥膜を露光および現像した後の膜を備える。これにより、加熱時に柔らかくなり、加熱後に硬化することから、電子部品を接合させる際に別途接着剤を用いずとも、硬化後の電子部品との接合強度を高めることができる。

[0061] <導電ペースト、感光性導電ペーストの製造方法>

本発明の導電ペーストは、エポキシ樹脂やノボラック型のフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂成分や、露光光に反応する光重合開始剤、不飽和二重結合を有する化合物やカルボキシル基含有ポリマー、光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂、溶剤、添加剤を適宜混合した有機物中に導電性粒子を混ぜ合わせるにより製造することができる。混合装置としては、例えば、三本ローラーミル、ボールミル、遊星式ボールミル等の分散機や混練機などが挙げられる。

[0062] <プリント回路板の製造方法>

以下、図面を参照して、本発明のプリント回路板の製造方法の例示を説明する。なお、図面は模式的なものである。また、本発明は、以下に説明する例示によって限定されるものではない。

[0063] 本発明のプリント回路板の製造方法の一つは、プリント配線板上に、本発明の導電ペーストの乾燥膜を形成する工程と、前記乾燥膜を露光および現像し、前記プリント配線板の電極上に導電性バンプを形成する工程と、前記導電性バンプ上に電極を有する電子部品を加熱圧着する工程とを有する。

[0064] 図1は、本発明のプリント回路板の製造方法の一例を示す工程図である。まず、図1(a)に示す通り、プリント配線板2上に、本発明の導電ペーストの乾燥膜1を形成する。

[0065] プリント配線板上に、本発明の導電ペーストの乾燥膜を形成する工程において、塗布方法としては、例えば、スピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーターまたはバーコーターを用いた塗布などが挙げられる。

- [0066] 感光性導電ペーストの乾燥膜の膜厚は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。乾燥膜の膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以上であると、導電性バンプの抵抗値ばらつきの抑制や、プリント配線板と電子部品との接合強度を向上させることができる。一方、乾燥膜の膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以下であれば、露光時に光が乾燥膜の膜深部まで到達しやすくなり現像マージンを広げることができ、また実装時の導電性バンプの濡れ広がりによるショートも抑制できる。乾燥膜の膜厚は $2 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましい。なお、感光性導電ペーストの乾燥膜の膜厚は、例えば、“サーフコム（登録商標）” 1400（（株）東京精密製）などの触針式段差計を用いて測定することができる。より具体的には、ランダムな3つの位置の膜厚を触針式段差計（測長： 1mm 、走査速度： $0.3 \text{mm}/\text{sec}$ ）でそれぞれ測定し、その平均値を膜厚とする。
- [0067] 乾燥方法としては、例えば、オープン、ホットプレート、赤外線等による加熱乾燥や、真空乾燥などが挙げられる。乾燥温度は $50 \sim 180^\circ\text{C}$ が好ましく、乾燥時間は1分間～数時間が好ましい。
- [0068] 次に、図1（b）に示す通り、乾燥膜1を露光および現像し、上記プリント配線板2の電極3上に導電性バンプ4を形成する。
- [0069] 露光方法としては、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、LEDなどのi線（波長 365nm ）、h線（波長 405nm ）又はg線（波長 436nm ）を発する光源を使用し、真空吸着露光、プロキシ露光、プロジェクション露光、直描露光などの各種露光方法が挙げられる。
- [0070] また、露光時における露光光の照度比（波長 365nm における照度）：（波長 405nm における照度）が、 $1.1 \sim 1.9$ であることが好ましい。照度比が 1.1 以上であると過剰な光反応が起こらず、低温低圧条件で電子部品を加熱圧着することができ、照度比が 1.9 以下であると露光部の光反応が効率的に進行し、現像時のプロセスマージンを広くすることができる。
- [0071] 現像方法としては、例えば、露光した感光性導電ペーストの乾燥膜を有する基板を静置または回転させながら現像液を乾燥膜面にスプレーする方法、

露光した感光性導電ペーストの乾燥膜を有する基板を現像液中に浸漬する方法、露光した感光性導電ペーストの乾燥膜を有する基板を現像液中に浸漬しながら超音波をかける方法などが挙げられる。

[0072] 現像液としては、アルカリ性の水溶液が好ましく、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの水溶液が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。また、場合によっては、これらの水溶液に、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン等の極性溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；界面活性剤などを1種以上添加してもよい。

[0073] 現像後、リンス液によるリンス処理を施してもよい。リンス液としては、例えば、水、あるいは、水にエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類または乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類を添加した水溶液などが挙げられる。

[0074] 次に、図1(c)に示す通り、導電性バンプ4上に電極6を有する電子部品5を加熱圧着する。

[0075] 導電性バンプ上に電極を有する電子部品を加熱圧着する工程において、加熱温度は、60℃以上250℃以下が好ましく、60℃以上160℃以下がより好ましい。加熱温度を60℃以上にすることで室温での導電性バンプの貯蔵弾性率G'と、実装時の導電性バンプの貯蔵弾性率G'との差を大きくするための感光性導電ペースト設計が容易となる。また、加熱温度を250

℃以下にすることで、プリント配線板および電子部品の熱膨張や熱収縮を小さくすることができるため、実装の位置精度をより高めることができる。

[0076] 加熱圧着の方法としては、フリップチップボンダ用の加熱圧着ツールや真空ダイアフラム式ラミネータなどを使用することができる。加熱圧着時においてパターンに超音波を照射してもよい。超音波を照射することでより導電性バンプと各電極との硬化後の膜の接合強度をより向上させることができる。加熱圧着時においてパターンにレーザーを照射してもよい。レーザーを照射することで、導電性バンプの焼結が短時間で進み、生産効率を向上させることができる。レーザー光源としては、特に限定されないが、金属の吸収帯に合わせた波長に応じて適宜採用できる。レーザー光源としては、例えば、固体レーザー（ルビー、ガラス、YAGなど）、半導体レーザー（GaAs、InGaAsPなど）、液体レーザー（色素など）、気体レーザー（He-Ne、Ar、CO₂、エキシマーなど）が挙げられる。

[0077] 電子部品としては、例えば、少なくとも1つの接続用端子を有するLEDチップ、MiniLEDチップ、μLEDチップ、ICチップ、LSIチップ、抵抗チップ、コンデンサチップなどのチップ型電子部品などが挙げられる。中でもμLEDを実装したプリント回路板は高輝度、省電力、高応答速度と、優れたディスプレイ特性を有する。また、電極を有する電子部品の電極表面に0.5 μm以上の凹凸を有することが好ましい。0.5 μm以上の凹凸を有することで、実装時に凹凸部が導電性バンプに食い込み高い密着性が得られ硬化後の膜の接合強度が向上する。

[0078] 本発明のプリント回路板の製造方法の一つは、電極を有する電子部品の電極が存在している面上に、本発明の導電ペーストの乾燥膜を形成する工程と、前記乾燥膜を露光および現像し、前記電極を有する電子部品の電極上に導電性バンプを形成する工程と、前記導電性バンプ上に電極を有する電子部品を加熱圧着する工程とを有する。

[0079] 図2は、本発明のプリント回路板の製造方法の一例を示す工程図である。まず、図2(a)に示す通り、電極を有する電子部品5の電極6が存在して

いる面上に、本発明の導電ペーストの乾燥膜 1 を形成する。感光性導電ペーストの乾燥膜を形成する方法としては、上述した方法と同様な手法を用いることができる。

[0080] 次に、図 2 (b) に示す通り、乾燥膜 1 を露光および現像し、前記電極 6 を有する電子部品 5 の電極 6 上に導電性バンプ 4 を形成する。導電性バンプを形成する方法としては、上述した方法と同様な手法を用いることができる。

[0081] 次に、図 2 (c) に示す通り、プリント配線板 2 の電極 3 上に導電性バンプ 4 を加熱圧着する。これらを加熱圧着する方法としては、上述した方法と同様な手法を用いることができる。

実施例

[0082] 以下に本発明を実施例および比較例を挙げて詳細に説明するが、本発明の態様はこれらに限定されるものではない。

[0083] 各実施例における評価方法は、以下の通りである。

[0084] <乾燥膜の貯蔵弾性率 G' (P 25)、 G' (P 100)の測定方法 (1)>
膜厚 1 mm のガラス基板の上に実施例 1 ~ 21 および比較例 1 で得られた導電ペーストを、乾燥後の膜厚が 4 μ m になるように塗布し、塗布膜を 100 $^{\circ}$ C の温度の乾燥オーブン内で 10 分間乾燥し、ガラス基板の上に乾燥膜を形成し、以下の装置を使用し、25 $^{\circ}$ C と 100 $^{\circ}$ C の貯蔵弾性率をそれぞれ測定した。

[0085] 測定装置：Triboindenter T1950 (Hysitron 社製)

測定方法：ナノインデンテーション法

測定モード：連続合成測定法

測定周波数 100 Hz

使用圧子：サファイヤ製三角錘圧子 (Berkovich 圧子)

測定温度：25 $^{\circ}$ C、100 $^{\circ}$ C。

[0086] <露光後膜の貯蔵弾性率 G' (E 25)、 G' (E 100)の測定方法 (2)>

>

膜厚 1 mm のガラス基板の上に実施例 3 ~ 21 および比較例 1 で得られた感光性導電ペーストを、乾燥後の膜厚が 4 μm になるように塗布し、塗布膜を 100°C の温度の乾燥オーブン内で 10 分間乾燥して乾燥膜を得た後、さらに i 線 (波長 365 nm) の露光量 500 mJ/cm² で露光し、ガラス基板の上に露光膜を形成し、以下の装置を使用し、25°C と 100°C の貯蔵弾性率をそれぞれ測定した。

[0087] 測定装置: Triboindenter T1950 (Hysitron 社製)

測定方法: ナノインデンテーション法

測定モード: 連続合成測定法

測定周波数 100 Hz

使用圧子: サファイヤ製三角錘圧子 (Berkovich 圧子)

測定温度: 25°C、100°C。

[0088] <現像後膜の貯蔵弾性率 G' (D100)、キュア後の貯蔵弾性率 G' (C25) の測定方法 (3) >

膜厚 75 μm の PET フィルム “セラピール (登録商標)” (東レ (株) 製) の離型処理面に、実施例 3 ~ 21 および比較例 1 で得られた感光性導電ペーストを、乾燥後の膜厚が 50 μm になるようにダイコーターで塗布し、塗布膜を 100°C の温度の乾燥オーブン内で 30 分間乾燥し、PET フィルム上に乾燥膜を形成した。

[0089] その後、超高圧水銀ランプを有する露光装置 (PEM-6M; ユニオン光学 (株) 製) を用いて、PET フィルム上の乾燥膜全面に i 線 (波長 365 nm) の露光量 500 mJ/cm² で露光を行った。

[0090] 露光後、0.1 重量% の Na₂CO₃ 水溶液を用いて、30 秒間シャワー現像し、超純水によりリンス処理を行った。その後、現像後の膜を剥離し、直径 18 mm の円形に切り取り、以下の装置を使用し現像後膜の貯蔵弾性率 G' (D100) を測定した。

[0091] 上述した方法と同様に、膜厚 $75\mu\text{m}$ のPETフィルム“セラピール”の離型処理面に、実施例1～21および比較例1で得られた導電ペーストを、乾燥後の膜厚が $50\mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥、露光、現像を行った。その後、現像後の膜を 140°C の温度の乾燥オーブン内で30分間加熱し、キュア膜を形成した。その後、キュア膜を剥離し、直径 18mm の円形に切り取り、以下の装置を使用しキュア膜の 25°C での貯蔵弾性率 G' ($C25$)を測定した。

[0092] 測定装置 : 粘度・粘弾性測定装置 H A A K E M A R S I I I (T h e r m o F i s h e r S C I E N T I F I C 製)

測定条件 : O S C 温度依存測定

ジオメトリー : 平行円板型 (20mm)

角周波数 : 1Hz

角速度 : 6.2832rad/秒

温度範囲 : $25\sim150^\circ\text{C}$ (現像後膜の貯蔵弾性率測定時は 25°C に設定)

昇温速度 : 0.08333°C/秒 (キュア膜の貯蔵弾性率測定時のみ設定)

サンプル形状 : 円形 (直径 18mm)

サンプル厚さ : $50\mu\text{m}$ 。

[0093] <ダイシェア強度の測定方法>

ガラス基板の上に、実施例1～2で得られた導電ペーストを、乾燥後の膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようにスクリーン印刷で塗布し、塗布膜を 100°C の温度の乾燥オーブン内で10分間乾燥し、ガラス基板の上に乾燥膜を形成した。

[0094] その後、 0.7mm 厚のシリコンウェハを 2mm 角にカットしたウェハチップを導電性膜上に載せ、真空ダイアフラム式ラミネータ (M V L P 5 0 0 / 6 0 0 ; (株) 名機試作所製) を用いて実装した後、 140°C の温度の乾燥オーブン内で30分間加熱し図3に示すダイシェア強度測定用サンプルを得た。実装条件は、温度 120°C 、加圧圧力 1MPa 、加圧時間 60 秒間と

した。そして、ダイシエア強度測定装置（D a g eシリーズ4000；D a g e社製）を用いてダイシエア強度を測定した。測定は25℃にて、剪断速度200μm／秒で行った。

[0095] 実施例3～21および比較例1で得られた感光性導電ペーストについては、ガラス基板上に乾燥後の膜厚が3μmになるようにスクリーン印刷で塗布し、塗布膜を100℃の温度の乾燥オーブン内で10分間乾燥し、ガラス基板上に乾燥膜を形成した。

[0096] その後、超高压水銀ランプを有する露光装置（P E M－6 M；ユニオン光学（株）製）を用いて、ガラス基板上的乾燥膜全面にi線（波長365nm）の露光量500mJ／cm²で露光を行った。

[0097] 露光後、0.1重量%のN a₂C O₃水溶液を用いて、30秒間シャワー現象し、超純水によりリンス処理を行い、ガラス基板上に導電性膜を形成した。

[0098] その後、0.7mm厚のシリコンウェハを2mm角にカットしたウェハチップを導電性膜上に載せ、真空ダイアフラム式ラミネータ（M V L P 5 0 0／6 0 0；（株）名機試作所製）を用いて実装した後、140℃の温度の乾燥オーブン内で30分間加熱し図3に示すダイシエア強度測定用サンプルを得た。実装条件は、温度120℃、加圧圧力1MP a、加圧時間60秒間とした。そして、ダイシエア強度測定装置（D a g eシリーズ4000；D a g e社製）を用いてダイシエア強度を測定した。測定は25℃にて、剪断速度200μm／秒で行った。

[0099] 図3はダイシエア強度測定用サンプルの断面模式図である。図3において、ガラス基板8に形成された導電性膜9上にウェハチップ10が接合されている。

[0100] <実装可能温度の測定方法>

ガラス基板上に、実施例1～2の導電ペーストを、乾燥後の膜厚が3μmになるようにスクリーン印刷で塗布し、塗布膜を100℃の温度の乾燥オーブン内で10分間乾燥し、ガラス基板上に乾燥膜を形成した。

- [0101] その後、0.7 mm厚のシリコンウェハを2 mm角にカットしたウェハチップを乾燥膜上に載せ、真空ダイアフラム式ラミネータ（MVL P 500 / 600 ; (株) 名機試作所製）を用いて実装し、図3に示すダイシェア強度測定用サンプルを得た。実装条件は、加圧圧力1 MP a、加圧時間60秒間とし、加熱温度を70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃の各条件で実施した。得られた基板を140℃の温度の乾燥オーブン内で30分間加熱して、ダイシェア強度測定装置（D a g eシリーズ4000 ; D a g e社製）を用いてダイシェア強度を測定した。測定は25℃にて、剪断速度200 μ m / 秒で行った。ダイシェア強度の値が5 N / m m²以上となる最低加熱温度を実装可能温度とした。
- [0102] 実施例3～21および比較例1で得られた感光性導電ペーストについては乾燥後の膜厚が3 μ mになるようにスクリーン印刷で塗布し、塗布膜を100℃の温度の乾燥オーブン内で10分間乾燥し、ガラス基板上に乾燥膜を形成した。
- [0103] その後、超高压水銀ランプを有する露光装置（P E M - 6 M ; ユニオン光学（株）製）を用いて、ガラス基板上の乾燥膜全面にi線（波長365 nm）の露光量500 m J / c m²で露光を行った。
- [0104] 露光後、0.1重量%のN a₂ C O₃水溶液を用いて、30秒間シャワー現像し、超純水によりリンス処理を行い、ガラス基板上に現像後膜を形成した。
- [0105] その後、0.7 mm厚のシリコンウェハを2 mm角にカットしたウェハチップを現像後膜上に載せ、真空ダイアフラム式ラミネータ（MVL P 500 / 600 ; (株) 名機試作所製）を用いて実装し、図3に示すダイシェア強度測定用サンプルを得た。実装条件は、加圧圧力1 MP a、加圧時間60秒間とし、加熱温度を70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃の各条件で実施した。得られた基板を140℃の温度の乾燥オーブン内で30分間加熱して、ダイシェア強度測定装置（D a g eシリーズ4000 ; D a g e社製）を用いてダイシェア強度を測定した。測定は25℃にて、剪

断速度 $200 \mu\text{m}/\text{秒}$ で行った。ダイシエア強度の値が $5 \text{N}/\text{mm}^2$ 以上となる最低加熱温度を実装可能温度とした。

[0106] 実施例、比較例で用いた材料は以下の通りである。

[0107] [感光性成分]

(合成例) 不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体 (A)

窒素雰囲気中の反応容器中に、 150g のジエチレングリコールモノブチルエーテル (以下、「DGME」) を仕込み、オイルバスを用いて 80°C まで昇温した。これに、 20g のエチルアクリレート (以下、「EA」)、 40g のメタクリル酸2-エチルヘキシル (以下、「2-EHMA」)、 20g のn-ブチルアクリレート (以下、「BA」)、 15g のN-メチロールアクリルアミド (以下、「MAA」)、 0.8g の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルおよび 10g のDGMEからなる混合物を、1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 80°C で6時間加熱して重合反応を行った。その後、 1g のヒドロキノンモノメチルエーテルを添加して、重合反応を停止した。引き続き、 5g のグリシジルメタクリレート (以下、「GMA」)、 1g のトリエチルベンジルアンモニウムクロライドおよび 10g のDGMEからなる混合物を、 0.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに2時間加熱して付加反応を行った。得られた反応溶液をメタノールで精製することにより未反応不純物を除去し、さらに24時間真空乾燥することにより、共重合比率 (質量基準) : EA/2-EHMA/BA/GMA/AA = $20/40/20/5/15$ の、不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体 (A) を得た。

[0108] [光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂]

- ・ JONCRYL 67 (BASFジャパン (株) 製)
- ・ JONCRYL 678 (BASFジャパン (株) 製)
- ・ JONCRYL 611 (BASFジャパン (株) 製)
- ・ JONCRYL 693 (BASFジャパン (株) 製)

- ・ JONCRYL 682 (BASFジャパン (株) 製)
- ・ JONCRYL 819 (BASFジャパン (株) 製)
- ・ JONCRYL JDX-C3000A (BASFジャパン (株) 製)
- ・ JONCRYL JDX-C3080 (BASFジャパン (株) 製)。

[0109] [光重合開始剤]

- ・ “IRGACURE” OXE04 (BASFジャパン (株) 製) (以下、OXE04と称す)。

[0110] [不飽和二重結合を有する化合物]

- ・ “ライトアクリレート (登録商標)” BP-4EA (共栄社化学 (株) 製) (以下、BP-4EAと称す)。

[0111] [導電性粒子]

- ・ 粒子径 (D50) 0.7 μm 、アスペクト比 1.1 の Ag 粒子 (以下、Ag 粒子と称す)
- ・ 粒子径 (D50) 0.7 μm 、アスペクト比 1.1 の樹脂コア Ag 被覆粒子 (樹脂コア粒子の平均粒子径 0.65 μm)。

[0112] [エポキシ樹脂]

- ・ “EPICLON (登録商標)” 840 (DIC (株) 製) (以下、「840」と称す)、エポキシ当量 185 g/e q、液状
- ・ “EPICLON” HP-7200L (DIC (株) 製) (以下、HP-7200Lと称す)、エポキシ当量 250 g/e q、軟化点 55°C。

[0113] [ノボラック型フェノール樹脂]

- ・ スタンダードタイプ H-4 (明和化成 (株) 製) (以下、H-4と称す)、水酸基当量 105 g/e q、軟化点 72°C
- ・ 高耐熱、高剛性タイプ MEH-7600-4H (明和化成 (株) 製) (以下、MEH-7600と称す)、水酸基当量 100 g/e q、軟化点 155°C。

[0114] [硬化促進剤]

- ・ “キュアゾール (登録商標)” C11Z-A (四国化成 (株) 製) (以

下、C11Z-Aと称す)。

[0115] (実施例1)

100mLクリーンボトルに、15gの「840」、8.51gのH-4、5gのJONCRYL 67、6gのDGMEを入れ、自転-公転真空ミキサー“あわとり錬太郎(登録商標)”ARE-310((株)シンキー製)を用いて混合して、34.51gの樹脂溶液を得た。

[0116] 得られた34.51gの樹脂溶液と、Ag粒子66.52gを混ぜ合わせ、3本ローラー(EXAKT M-50; EXAKT社製)を用いて混練し、101.03gの導電ペーストを得た。表1に導電ペーストの組成を示す。

[0117] 得られた導電ペーストを用いて、各貯蔵弾性率 G' 、実装可能温度およびダイシェア強度をそれぞれ前述の方法により評価した。評価結果を表2に示す。

[0118] (実施例2)

100mLクリーンボトルに、15gの「840」、8.51gのH-4、5gのJONCRYL 67、1.18gのC11Z-A、6gのDGMEを入れ、自転-公転真空ミキサー“あわとり錬太郎(登録商標)”ARE-310((株)シンキー製)を用いて混合して、35.69gの樹脂溶液を得た。

[0119] 得られた35.69gの樹脂溶液と、Ag粒子69.28gを混ぜ合わせ、3本ローラー(EXAKT M-50; EXAKT社製)を用いて混練し、104.97gの導電ペーストを得た。表1に導電ペーストの組成を示す。

[0120] 得られた導電ペーストを用いて、各貯蔵弾性率 G' 、実装可能温度およびダイシェア強度をそれぞれ前述の方法により評価した。評価結果を表2に示す。

[0121] (実施例3)

100mLクリーンボトルに、13.59gの不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体(A)、4.08gのJONCRYL 67、0.60gのOXE04、2.00gのBP-4EA、5.66g

のDGMEを入れ、自転-公転真空ミキサー“あわとり錬太郎（登録商標）”ARE-310（（株）シンキー製）を用いて混合して、25.93gの樹脂溶液を得た。

[0122] 得られた25.93gの樹脂溶液と、Ag粒子60.46gを混ぜ合わせ、3本ローラーミルを用いて混練し、86.39gの感光性導電ペーストを得た。表1に感光性導電ペーストの組成を示す。

[0123] 得られた感光性導電ペーストを用いて、各貯蔵弾性率G'、実装可能温度およびダイシェア強度をそれぞれ前述の方法により評価した。評価結果を表2に示す。

[0124] （実施例4～10）

表1に示す組成の感光性導電ペーストを実施例1と同じ方法で作製し、実施例3と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0125] （実施例11）

100mLクリーンボトルに、13.59gの不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体（A）、0.68のJONCRYL 819、0.60gのOXE04、2.00gのBP-4EA、4.93gのDGMEを入れ、自転-公転真空ミキサー“あわとり錬太郎（登録商標）”ARE-310（（株）シンキー製）を用いて混合して、21.80gの樹脂溶液を得た。

[0126] 得られた21.80gの樹脂溶液と、Ag粒子50.79gを混ぜ合わせ、3本ローラーミル（EXAKT M-50；EXAKT社製）を用いて混練し、72.59gの感光性導電ペーストを得た。得られた感光性導電ペーストを用いて、実施例3と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0127] （実施例12）

100mLクリーンボトルに、13.59gの不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体（A）、2.04gのJONCRYL 819、0.60gのOXE04、2.00gのBP-4EA、5.23

gのDGMEを入れ、自転-公転真空ミキサー“あわとり錬太郎（登録商標）”ARE-310（（株）シンキー製）を用いて混合して、23.46gの樹脂溶液を得た。

[0128] 得られた23.46gの樹脂溶液と、Ag粒子54.73gを混ぜ合わせ、3本ローラーミル（EXAKT M-50；EXAKT社製）を用いて混練し、78.18gの感光性導電ペーストを得た。得られた感光性導電ペーストを用いて、実施例3と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0129] （実施例13）

100mLクリーンボトルに、13.59gの不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体（A）、4.08のJONCRYL 819、0.60gのOXE04、2.00gのBP-4EA、5.66gのジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（20℃における水100gへの溶解度が6.5g）を入れ、自転-公転真空ミキサー“あわとり錬太郎（登録商標）”ARE-310（（株）シンキー製）を用いて混合して、25.93gの樹脂溶液を得た。

[0130] 得られた25.93gの樹脂溶液と、Ag粒子60.46gを混ぜ合わせ、3本ローラーミル（EXAKT M-50；EXAKT社製）を用いて混練し、86.39gの感光性導電ペーストを得た。得られた感光性導電ペーストを用いて、実施例3と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0131] （実施例14）

実施例13の露光条件を光学フィルターを用いてi線（波長365nm）露光量500mJ/cm²で露光した際にh線（波長405nm）の露光量が2000mJ/cm²になるよう調整して実施例3と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。上記のとおり分光特性を調整することで、露光部を適度に光反応させ、現像後膜の貯蔵弾性率G'（D100）を低く抑えることができ、実装性を高め、実装可能温度下げることができた。

[0132] (実施例15)

100mLクリーンボトルに、15.00gの不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体(A)、0.66gのOXE04、3.82gの「840」、2.17gのH-4、1.53gのDGMEを入れ、自転-公転真空ミキサー“あわとり鍊太郎(登録商標)”ARE-310((株)シンキー製)を用いて混合して、23.18gの樹脂溶液を得た。

[0133] 得られた23.18gの樹脂溶液と、粒子径(D50)0.7 μ m、アスペクト比1.1のAg粒子50.52gを混ぜ合わせ、3本ローラーミル(EXAKT M-50; EXAKT社製)を用いて混練し、73.70gの感光性導電ペーストを得た。得られた感光性導電ペーストを用いて、実施例3と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0134] (実施例16~21)

表1に示す組成の感光性導電ペーストを実施例1と同じ方法で作製し、実施例3と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0135] (比較例1)

100mLクリーンボトルに、13.59gの不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体(A)、0.60gのOXE04、2.00gのBP-4EA、4.78gのDGMEを入れ、自転-公転真空ミキサー“あわとり鍊太郎(登録商標)”ARE-310((株)シンキー製)を用いて混合して、20.96gの樹脂溶液を得た。

[0136] 得られた20.96gの樹脂溶液と、粒子径(D50)0.7 μ m、アスペクト比1.1のAg粒子48.97gを混ぜ合わせ、3本ローラーミル(EXAKT M-50; EXAKT社製)を用いて混練し、69.93gの感光性導電ペーストを得た。得られた感光性導電ペーストを用いて、実施例3と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0137]

[表1-1]

[表1-1]

	ベスト組成											
	感光性成分		光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂			不飽和二重結合を有するモノマー			光重合開始剤		導電性粒子	
	種類	種類	ガラス転移点(°C)	含有量(*1)	種類	含有量(*1)	種類	含有量(*1)	種類	含有量(*1)	種類	含有量(*2)
実施例1	-	JONCRYL 67	73	100	-	-	-	-	-	-	Ag粒子	70
実施例2	-	JONCRYL 67	73	100	-	-	-	-	-	-	Ag粒子	70
実施例3	A	JONCRYL 67	73	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例4	A	JONCRYL 67.8	85	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例5	A	JONCRYL 61.1	50	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例6	A	JONCRYL 69.3	84	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例7	A	JONCRYL 68.2	56	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例8	A	JONCRYL 81.9	57	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例9	A	JONCRYL JDX-C300.0A	65	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例10	A	JONCRYL JDX-C308.0	134	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例11	A	JONCRYL 81.9	57	5.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例12	A	JONCRYL 81.9	57	15.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例13	A	JONCRYL 81.9	57	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例14	A	JONCRYL 81.9	57	30.0	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例15	A	-	-	-	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例16	A	-	-	-	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例17	A	-	-	-	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例18	A	-	-	-	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例19	A	-	-	-	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例20	A	-	-	-	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70
実施例21	A	-	-	-	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	樹脂コア被覆粒子	70
比較例1	A	-	-	-	BP-4EA	14.7	OXE04	4.4	Ag粒子	4.4	Ag粒子	70

* 1 : 光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂100重量部に対する重量部、実施例1~2については光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂100重量部に対する重量部。

* 2 : 固形分中の重量%

* 3 : ベースト組成物中の重量%

* 4 : エポキシ樹脂100重量部に対する重量部

[表1-2]

【表 1-2】

	ベスト組成							
	エポキシ樹脂		ノボラック型フェノール樹脂		硬化促進剤		溶剤	
	種類	含有量 (*1)	種類	含有量 (*1)	種類	含有量 (*4)	種類	含有量 (*3)
実施例 1	「840」	300	H-4	170.2	—	5	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.94
実施例 2	「840」	300	H-4	170.2	C11Z-A	5	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.71
実施例 3	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.6
実施例 4	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.6
実施例 5	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.6
実施例 6	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.6
実施例 7	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.6
実施例 8	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.6
実施例 9	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.6
実施例 10	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.6
実施例 11	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.8
実施例 12	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.7
実施例 13	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
実施例 14	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
実施例 15	「840」	25.47	H-4	14.47	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
実施例 16	HP-7200L	28.13	H-4	11.8	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
実施例 17	「840」	25.47	H-4	14.47	C11Z-A	5	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
実施例 18	「840」	25.93	MEH-7500H	14.1	C11Z-A	5	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
実施例 19	HP-7200L	28.53	MEH-7500H	11.4	C11Z-A	5	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
実施例 20	HP-7200L	28.13	H-4	11.8	C11Z-A	5	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
実施例 21	HP-7200L	28.13	H-4	11.8	C11Z-A	5	ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	6.6
比較例 1	—	—	—	—	—	—	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6.8

* 1 : 光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂 100 重量部に対する重量部。実施例 1~2 については光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂 100 重量部に対する重量部。
 * 2 : 固形分中の重量%
 * 3 : ベスト組成物中の重量%
 * 4 : エポキシ樹脂 100 重量部に対する重量部

[0139]

[表2]

	評価結果									
	測定方法 (1) (乾燥膜)		測定方法 (2) (露光後膜)		測定方法 (3) (現像後膜、キュア膜)		ダイシエ強度 [N/mm ²]	実装可能温度 [°C]		
	100°C	25°C	100°C	25°C	現像後100°C	キュア膜25°C				
	G' (P100) [MPa]	G' (P25) [MPa]	G' (E100) [MPa]	G' (E25) [MPa]	G' (D100) [MPa]	G' (C25) [MPa]				
実施例 1	0.002	50	-	-	-	1500	21.1	100		
実施例 2	0.002	50	-	-	-	5000	32.4	100		
実施例 3	0.003	0.05	0.006	0.07	0.005	0.14	11.4	120		
実施例 4	0.003	0.05	0.007	0.07	0.006	0.14	9.5	120		
実施例 5	0.002	0.04	0.005	0.06	0.004	0.13	12.9	120		
実施例 6	0.003	0.05	0.007	0.07	0.006	0.14	9.8	120		
実施例 7	0.002	0.04	0.005	0.06	0.004	0.13	13.1	120		
実施例 8	0.002	0.05	0.004	0.07	0.003	0.14	14.8	120		
実施例 9	0.002	0.04	0.005	0.06	0.004	0.13	13.9	120		
実施例 10	0.004	0.04	0.009	0.06	0.008	0.15	6.2	120		
実施例 11	0.003	0.05	0.006	0.07	0.005	0.14	11.2	120		
実施例 12	0.002	0.04	0.005	0.06	0.004	0.13	12.2	120		
実施例 13	0.002	0.04	0.004	0.06	0.003	0.13	10.3	120		
実施例 14	0.002	0.04	0.003	0.03	0.002	0.13	19.1	110		
実施例 15	0.001	200	0.004	500	0.008	2500	24.2	80		
実施例 16	0.001	800	0.004	1600	0.005	3000	27.5	70		
実施例 17	0.001	200	0.004	500	0.008	7000	39.8	80		
実施例 18	0.003	500	0.005	800	0.009	7500	37.8	90		
実施例 19	0.002	1100	0.006	2100	0.007	8000	38.1	90		
実施例 20	0.001	800	0.004	1600	0.005	8000	45.9	70		
実施例 21	0.001	800	0.004	1600	0.005	8000	15.7	90		
比較例 1	0.090	5	0.210	9	0.030	0.17	1.2	-		

[0140] 実施例 1 ~ 21 の乾燥膜の 100°C における貯蔵弾性率 G' (P100) はいずれも 0.01 MPa 以下であり、加熱圧着時の導電性膜とウェハチップ

プとの密着力が向上し、硬化後の膜の接合強度が向上した結果、ダイシエア強度はいずれも 6.0 N/mm^2 以上で良好であった。実施例10は、光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂としてガラス転移点が比較的高いものを用いた影響で、ダイシエア強度が低下したが、許容範囲内であった。

[0141] 実施例3～21の現像後の膜の G' (D100)はいずれも 0.01 MPa 未満であり、加熱圧着時の導電性膜とウェハチップとの密着力が向上し、硬化後の膜の接合強度が向上した結果、ダイシエア強度はいずれも 6.0 N/mm^2 以上で良好であった。

[0142] 比較例1は、 G' (D100)が 0.01 MPa 未満にならず、導電性膜とウェハチップの密着性が劣り、その結果、実施例3～21と比較してダイシエア強度が著しく低下した。

符号の説明

- [0143] 1 : 導電ペーストの乾燥膜
2 : プリント配線板
3 : プリント配線板の電極
4 : 導電性バンプ
5 : 電子部品
6 : 電子部品の電極
7 : プリント回路板
8 : ガラス基板
9 : 導電性膜
10 : ウェハチップ

請求の範囲

- [請求項1] 有機成分および導電性粒子を含有する導電ペーストであって、前記導電ペーストの乾燥膜の100℃における貯蔵弾性率 G' (P100)が0.01MPa以下であり、140℃で30分間加熱した後の25℃における貯蔵弾性率 G' (C25)が0.01MPa以上である導電ペースト。
- [請求項2] 前記導電ペーストの乾燥膜の25℃における貯蔵弾性率 G' (P25)が0.1MPa以上である請求項1に記載の導電ペースト。
- [請求項3] 前記導電ペーストの乾燥膜の100℃における貯蔵弾性率 G' (P100)が0.00001~0.01MPaであり、25℃における貯蔵弾性率 G' (P25)が0.1MPa~50000MPaであり、140℃で30分間加熱した後の25℃における貯蔵弾性率 G' (C25)が0.01MPa~100000MPaである請求項1又は2に記載の導電ペースト。
- [請求項4] 前記有機成分がカルボキシル基含有ポリマー、光重合開始剤、エポキシ樹脂及びノボラック型フェノール樹脂を含有する請求項1~3のいずれかに記載の導電ペースト。
- [請求項5] エポキシ樹脂の硬化促進剤を含有する請求項4に記載の導電ペースト。
- [請求項6] 前記導電ペーストの乾燥膜の100℃における貯蔵弾性率 G' (P100)が25℃における貯蔵弾性率 G' (P25)の1/10以下である請求項1~5のいずれかに記載の導電ペースト。
- [請求項7] 前記導電ペーストの乾燥膜にi線(波長365nm)の露光量500mJ/cm²で露光した後の膜の100℃における貯蔵弾性率 G' (E100)が25℃における貯蔵弾性率 G' (E25)の1/10以下である請求項1~6のいずれかに記載の導電ペースト。
- [請求項8] 前記有機成分が感光性成分であり、前記導電ペーストを100℃で30分間乾燥し、得られた乾燥膜をi線(波長365nm)の露光量500mJ/cm²で露光し、0.1質量%の炭酸ナトリウム水溶液で

30秒シャワー現像した後の膜の100℃における貯蔵弾性率 G' （D100）が0.01MPa未満であり、前記現像後の膜を140℃で30分間加熱した後の25℃における貯蔵弾性率 G' （C25）が0.01MPa以上である請求項1～3のいずれかに記載の導電ペースト。

- [請求項9] 光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂を含有する請求項8に記載の導電ペースト。
- [請求項10] 前記光重合性基を有さないカルボキシル基含有樹脂のガラス転移温度が110℃以下である請求項9に記載の導電ペースト。
- [請求項11] 前記感光性成分として、光重合性基を有するカルボキシル基含有樹脂を含有する請求項8～10のいずれかに記載の導電ペースト。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載の導電ペーストの乾燥膜を露光および現像した後の膜を備えたプリント配線板。
- [請求項13] プリント配線板上に、請求項1～11のいずれかに記載の導電ペーストの乾燥膜を形成する工程と、
前記乾燥膜を露光および現像し、前記プリント配線板の電極上に導電性バンプを形成する工程と、を有する、導電性バンプ付きプリント配線板の製造方法であって、
前記露光時における露光光の照度比（波長365nmにおける露光光の照度）：（波長405nmにおける露光光の照度）が、1：1～1：9である導電性バンプ付きプリント配線板の製造方法。
- [請求項14] プリント配線板上に、請求項1～11のいずれかに記載の導電ペーストの乾燥膜を形成する工程と、
前記乾燥膜を露光および現像し、前記プリント配線板の電極上に導電性バンプを形成する工程と、
前記導電性バンプ上に電極を有する電子部品を加熱圧着する工程と、
を有する、プリント回路板の製造方法。
- [請求項15] 電極を有する電子部品の前記電極が存在している面上に、請求項1～

11のいずれかに記載の導電ペーストの乾燥膜を形成する工程と、前記乾燥膜を露光および現像し、前記電極を有する電子部品の電極上に導電性バンプを形成する工程と、前記導電性バンプ上にプリント配線板を加熱圧着する工程と、を有する、プリント回路板の製造方法。

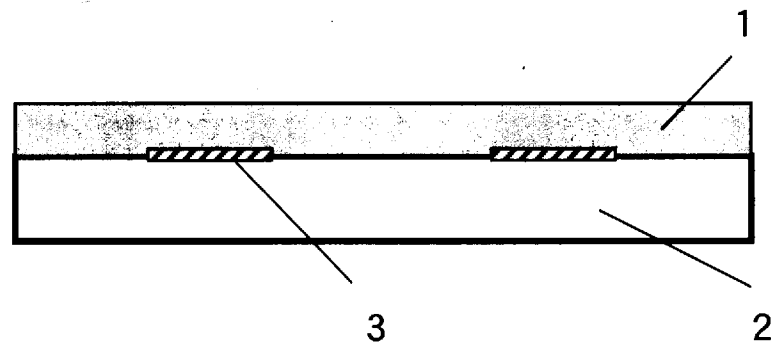
[請求項16] 前記電極を有する電子部品の電極表面に $0.5\mu\text{m}$ 以上の凹凸を有する請求項14又は15記載のプリント回路板の製造方法。

[請求項17] 前期電極を有する電子部品が μLED である請求項14～16のいずれかに記載のプリント回路板の製造方法。

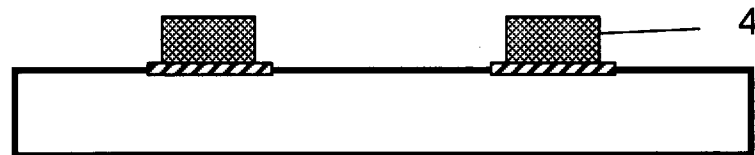
[図1]

【図1】

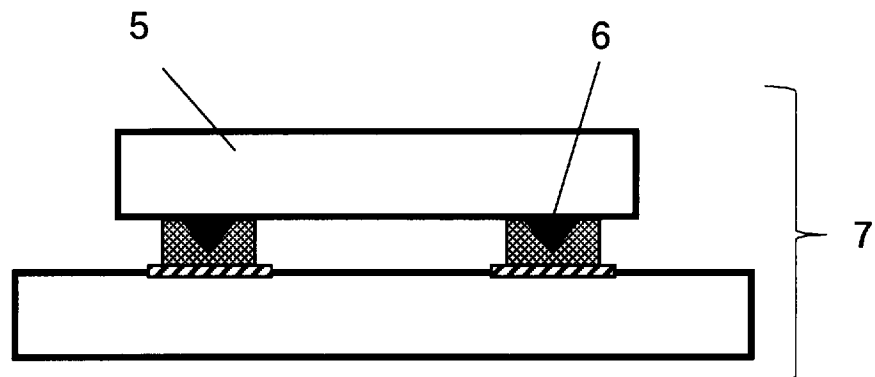
(a)



(b)



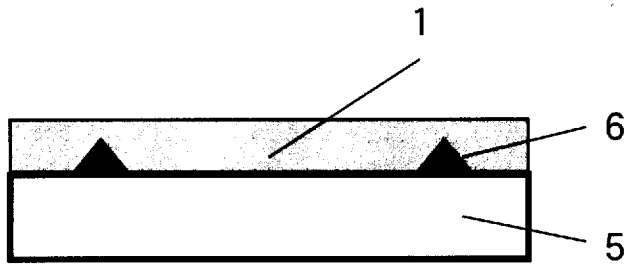
(c)



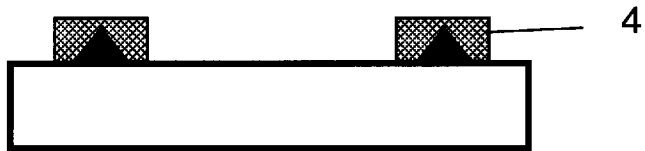
[図2]

【図2】

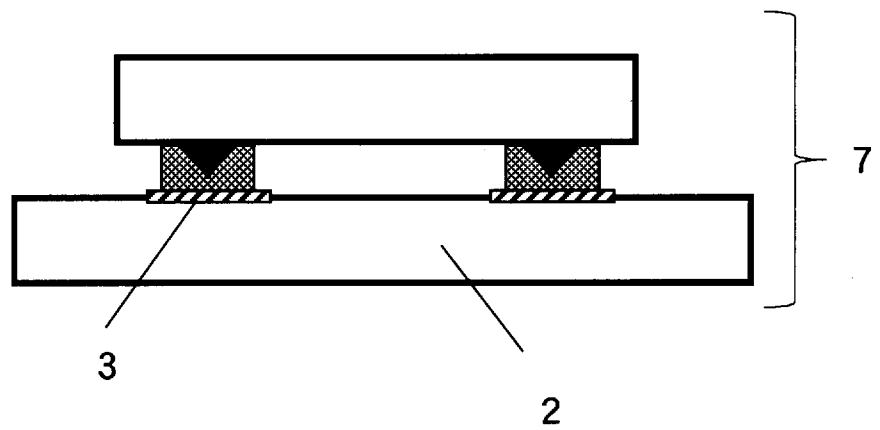
(a)



(b)

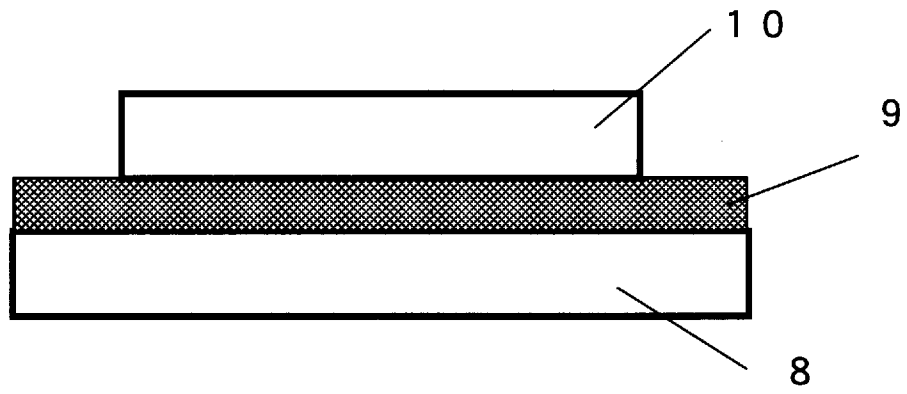


(c)



[図3]

【図 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/027862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/033</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/038</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/60</i> (2006.01)i; <i>H05K 3/32</i> (2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/033; G03F7/038 501; H05K3/32 B; H01L21/60 311S; H01B1/22 A		
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) G03F7/004; G03F7/033; G03F7/038; H01B1/22; H01L21/60; H05K3/32		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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	WO 2019/202889 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 October 2019 (2019-10-24) paragraphs [0015], [0087]-[0147], examples 91-106	1-3, 6-12
A		4-5, 13-17
X	JP 2011-116968 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 16 June 2011 (2011-06-16) paragraphs [0134], [0135], [0225]-[0267], examples	1-3
A		4-17
A	WO 2019/073926 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 April 2019 (2019-04-18) examples	1-17
A	JP 2008-089921 A (TOYO GOSEI KOGYO KK) 17 April 2008 (2008-04-17) examples	1-17
<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 28 September 2021		Date of mailing of the international search report 12 October 2021
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/JP2021/027862

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/202889	A1	24 October 2019	TW 201945476	A
JP	2011-116968	A	16 June 2011	US 2012/0248632	A1
				paragraphs [0146], [0147], [0247]-[0317], examples	
WO	2019/073926	A1	18 April 2019	US 2020/0278609	A1
				examples	
				CN 111149056	A
				KR 10-2020-0060358	A
				TW 201923453	A
JP	2008-089921	A	17 April 2008	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; H01B 1/22(2006.01)i; H01L 21/60(2006.01)i; H05K 3/32(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/033; G03F7/038 501; H05K3/32 B; H01L21/60 311S; H01B1/22 A</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F7/004; G03F7/033; G03F7/038; H01B1/22; H01L21/60; H05K3/32</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>WO 2019/202889 A1（東レ株式会社）24.10.2019（2019 - 10 - 24） [0015], [0087] - [0147], 実施例91 - 106</td> <td>1-3, 6-12 4-5, 13-17</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2011-116968 A（日立化成工業株式会社）16.06.2011（2011 - 06 - 16） [0134] - [0135], [0225] - [0267], 実施例</td> <td>1-3 4-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/073926 A1（東レ株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 実施例</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-089921 A（東洋合成工業株式会社）17.04.2008（2008 - 04 - 17） 実施例</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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	WO 2019/202889 A1（東レ株式会社）24.10.2019（2019 - 10 - 24） [0015], [0087] - [0147], 実施例91 - 106	1-3, 6-12 4-5, 13-17	X A	JP 2011-116968 A（日立化成工業株式会社）16.06.2011（2011 - 06 - 16） [0134] - [0135], [0225] - [0267], 実施例	1-3 4-17	A	WO 2019/073926 A1（東レ株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 実施例	1-17	A	JP 2008-089921 A（東洋合成工業株式会社）17.04.2008（2008 - 04 - 17） 実施例	1-17	* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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	WO 2019/202889 A1（東レ株式会社）24.10.2019（2019 - 10 - 24） [0015], [0087] - [0147], 実施例91 - 106	1-3, 6-12 4-5, 13-17																											
X A	JP 2011-116968 A（日立化成工業株式会社）16.06.2011（2011 - 06 - 16） [0134] - [0135], [0225] - [0267], 実施例	1-3 4-17																											
A	WO 2019/073926 A1（東レ株式会社）18.04.2019（2019 - 04 - 18） 実施例	1-17																											
A	JP 2008-089921 A（東洋合成工業株式会社）17.04.2008（2008 - 04 - 17） 実施例	1-17																											
* 引用文献のカテゴリー	“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																												
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																												
“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	“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																												
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																												
“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																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.09.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.10.2021</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>塚田 剛士 2H 8359</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3231</p>																												

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/JP2021/027862

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/202889 A1	24.10.2019	TW 201945476 A	
JP 2011-116968 A	16.06.2011	US 2012/0248632 A1 [0146]-[0147], [0247]- [0317], Examples	
WO 2019/073926 A1	18.04.2019	US 2020/0278609 A1 Examples CN 111149056 A KR 10-2020-0060358 A TW 201923453 A	
JP 2008-089921 A	17.04.2008	(ファミリーなし)	