

(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  
2002年4月11日 (11.04.2002)

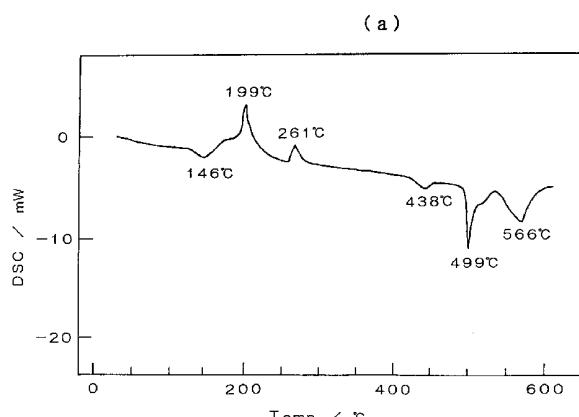
PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 02/28574 A1**

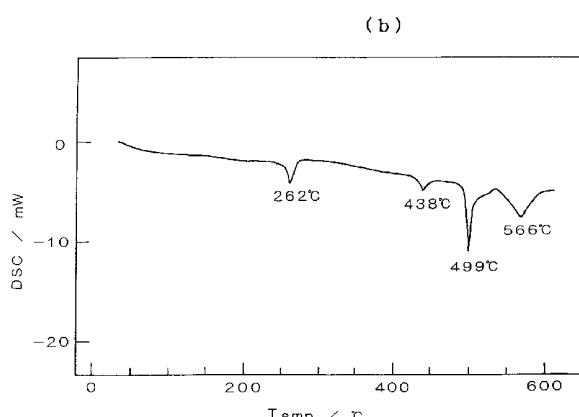
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **B22F 1/02** [JP/JP]: 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/08687
- (22) 国際出願日: 2001年10月2日 (02.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-301762 2000年10月2日 (02.10.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中田秀一 (NAKATA, Shuichi) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県富士市中丸119-15 Shizuoka (JP). 島村泰樹 (SHIMAMURA, Yasuki) [JP/JP]; 〒416-0909 静岡県富士市松岡1137-1 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 渡邊潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, [統葉有]

(54) Title: FUNCTIONAL ALLOY PARTICLES

(54) 発明の名称: 機能性合金粒子



(57) Abstract: An alloy particle, characterized in that it contains no lead, has a plurality of melting points including an initial minimum melting point (a) and an maximum melting point, has the initial minimum melting point (a) al least in a surface portion, and exhibits an elevated minimum melting point (a') higher than the initial minimum melting point (a) after it is heated to a temperature of the initial minimum melting point (a) or higher to melt it at least at the surface portion and then is cooled to room temperature to thereby solidify the molten portion.



**WO 02/28574 A1**

[統葉有]



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

---

(57) 要約:

実質的に鉛を含まない合金粒子であって、各合金粒子は、初期最低融点 (a) 及び最高融点を含む複数の融点を有し、少なくとも表面部分において該初期最低融点 (a) を示し、且つ各合金粒子を、該初期最低融点 (a) 又はそれ以上の温度で加熱し、その少なくとも表面部分を溶融せしめ、その後、各合金粒子を室温まで冷却させ、それによって各粒子の溶融部分を固化させると、加熱及び固化を経た各合金粒子は初期最低融点 (a) より高い上昇最低融点 (a') を示すことを特徴とする合金粒子。

## 明細書

## 機能性合金粒子

## 技術分野

本発明は機能性合金粒子に関する。さらに詳しくは、本発明は、実質的に鉛を含まない合金粒子であって、各合金粒子は、初期最低融点（a）及び最高融点を含む複数の融点を有し、少なくとも表面部分において該初期最低融点（a）を示し、且つ各合金粒子を、該初期最低融点（a）又はそれ以上の温度で加熱し、その少なくとも表面部分を溶融せしめ、その後、各合金粒子を室温まで冷却させ、それによって各合金粒子の溶融部分を固化させると、加熱及び固化を経た各合金粒子は初期最低融点（a）より高い上昇最低融点（a'）を示すことを特徴とする機能性合金粒子に関する。更に、本発明は該合金粒子の製造方法にも関する。

本発明の合金粒子は、毒性の強い鉛を含まない安全性の高い導電性フィラーとして、導電性接着剤、異方導電性フィルム、及びはんだペースト等の製造に有利に使用できる。また、例えば、半導体素子又は電子部品等とプリント回路基板に代表される電子回路基板とを加熱処理にて電気的に接続（実装）する際に、本発明の合金粒子を導電性フィラーとして含む導電性接着剤又ははんだペーストを用いると、従来の温度

よりも低い温度での加熱処理でも半導体素子又は電子部品等と電子回路基板とを強固に接続することが可能になるのみならず、加熱処理により最低融点が上昇するため、得られた実装品を再度加熱処理に付しても接続部が溶融しないため、半導体素子又は電子部品等の位置ズレを防止することができる（即ち、導電性接着剤又ははんだペーストは耐熱信頼性に優れる）。更に、上記導電性接着剤又ははんだペーストは高温条件下に曝された場合においても半導体素子又は電子部品等と電子回路基板との間のスタンドオフ（stand-off）を保つことができる。また、本発明の合金粒子を含む異方導電性フィルムを、複数の電極の間に異方導電性フィルムが配置されてなる電子部品の製造に用いた場合、該電極に加熱処理にて異方導電性フィルムを接続する際に、従来より低い温度で加熱処理を行っても強固に接続することが可能になるだけでなく、ファインピッチで電極を配置しても高い電流密度及び導電性が得られるので、得られた電子部品を、例えば、液晶パネルの製造に用いると液晶パネルのカラー化、高密度化が可能になる。

#### 従来技術

近年、マルチチップモジュール（MCM）や、QFP（Quad Flat Package）の多ピン化、狭ピッチ化によるリード接続の欠点を改良するために、半導体素子や電子部品を電

子回路基板に実装する方式として、ポールグリッドアレイ（BGA）接続方式、チップサイズパッケージ（CSP）接続方式、さらに、導電性接着剤、異方導電性フィルム（ACF）、異方導電性ペースト（ACP）によるフリップチップ（FC）接続方式を用いることが提案されている。

これらの接続方式においても、それ以前の接続方式でも採用されていた、Sn/Pb共晶はんだ（組成：63重量%のSnと37重量%のPb）が主として用いられている。

Sn/Pb共晶はんだボールは、はんだ自体で通電と接続とを行うことができるため、BGA接続方式、CSP接続方式、FC接続方式に使われている。

BGA接続方式、CSP接続方式、FC接続方式において、Sn/Pb共晶はんだボールで接続する方法の例として、半導体素子が実装されたパッケージと電子回路基板との間にSn/Pb共晶はんだボールを設置し接続する方法、及び、半導体素子をインターポーザと称されるパッケージ用電子回路基板に直接Sn/Pb共晶はんだボールで接続する方法などが挙げられる。

Sn/Pb共晶はんだ自体は二元系共晶合金であり、その融点は該Sn/Pb共晶はんだの合金相図における固相線と液相線とが一致する183°Cであり、Sn/Pb共晶はんだ合金粒子は183°Cより高い温度において均一に溶融する。そのため、Sn/Pb共晶はんだボールを用いた上記2つの

方法は、比較的低温で半導体素子と回路基板とを強固に接続することができる。

しかし、その反面、Sn/Pb共晶はんだけは、融点より高い温度をかけると再溶融するので、例えば電子部品などを実装した基板に更に別の電子部品などを新たに加熱処理により実装する場合、既に実装した部品の位置ズレを起こす可能性が高いという意味で耐熱信頼性に劣る。

このような再加熱による再溶融を防止するために、日本国特開平10-6073号公報、日本国特開2000-210767号公報（EP 1 002 612に対応）などは、金属拡散現象を利用している。即ち、熱処理により比較的拡散が容易なSnやAuの合金を用い、接続箇所ごとに合金の組成を変化させて電気部品を接続することを試みている。しかし、上記の方法においては、熱拡散後に所望の組成を安定して得ることは困難である。また、安定化させることができた場合、熱拡散後は安定した組成比である金属間化合物が生成するため、上記の熱処理に用いた温度では溶融しない高融点部分ができる。しかし、最低融点は変わらないので、電気部品の接続後、再度、上記の熱処理に用いた温度で加熱するところなくとも一部が溶融する。したがって、やはり耐熱信頼性に劣る。

また、この方法においては、2種類の異なる金属、例えばSn、Auからなる接続箇所や、Sn/Au合金からなる接

続箇所を形成する必要がある。したがって、製造プロセスは複雑になる。

上記のような従来技術に欠ける耐熱信頼性を有する実用的な導電性接続材料は、まだ知られておらず、その開発が望まれている。

また、上記の Sn / Pb 共晶はんだボールは、接続時において、Sn / Pb 共晶はんだボールに荷重がかかると、ひしゃげてしまうので、半導体素子と電子回路基板とのスタンドオフ (stand-off) を保つことができず、更に隣接した Sn / Pb 共晶はんだボールと一体になってしまふので好ましくない。これは、接続時に Sn / Pb 共晶はんだボールは均一に溶融するので、その結果、ひしゃげやすくなるからである。

Sn / Pb 共晶はんだの欠点を補うために、Sn と Pb との組成比を変えて融点の高いはんだにすることが考えられる。しかし、この場合、接続時の温度が高くなるので、電子回路基板や電子部品に不必要的熱影響を与えることになり、電子回路基板や電子部品の機能を劣化させてしまう。そのため、実用上、250°C 以下で接続できるようなはんだであることが望ましい。

そこで、次の(1)～(3)項の要求を満たす導電性接続材料が望まれていた：

- (1) 耐熱信頼性を有すること、つまり、実装済みの部品の位置ズレを起こすことなく複数回実装できること；
- (2) 接続安定性を有すること、つまり、接続時にスタンド

オフを保つことができること；

(3) 接続する電子部品などに悪影響を与えない程度の比較的低い温度（約250°C以下）での加熱処理で強固な接続性を発揮すること。

上記従来技術の説明から明らかなように、上記(1)項の要求を満たす導電性接続材料はまだ知られていない。

Sn/Pb共晶はんだの欠点を補い、上記(2)または(3)項の要求を満たす導電性接続材料を得ようとする試みは、数多く提案されている。

その1つは、半導体素子と電子回路基板とのスタンドオフを保つために、Sn/Pb共晶はんだボールの代わりにAu、Ag、Cu等の微小な高融点金属球を挟み込み、半導体素子又は電子回路基板とこれら高融点金属球とが接触する部分はSn/Pb共晶はんだで接続を行うという方法である。しかし、この方法では、高融点金属粒子表面の酸化を防止する必要があり、そのためにはSn/Pb共晶はんだをめっきしたり、Sn/Pb共晶はんだをプリコートしたりしなければならなくななり、半導体素子や電子回路基板とのはんだ付け部分の機械的強度が弱くなってしまう。したがって、少しの衝撃や振動などにより荷重がかかると簡単に剥離してしまう。その上、高融点金属は高価であるため、経済的にも不利である。

また、複数回リフロー炉実装時の半導体素子と電子回路基

板とのスタンドオフを保つための試みとして、複数回リフロー炉実装時にも Sn / Pb 共晶はんだと溶解しない金属細線や金属粒子を Sn / Pb 共晶はんだペースト中に入れることができ提案されている。（例えば、日本国特開平2-134897号公報、日本国特開平7-171693号公報参照）。しかし、この方法では、金属細線や金属粒子を Sn / Pb 共晶はんだペースト中に均一に分布させることは困難であるので、スタンドオフを保つことは困難である。

また、複数回リフロー炉実装時の半導体素子と電子回路基板とのスタンドオフを保つための試みとして、Sn / Pb 共晶はんだペースト内に複数の単体金属粒子或いは合金粒子を導電性フィラーとして使用し、金属のイオン化傾向の差を利用して実装リフロー炉加熱条件下で合金化する方法も考えられる。例えば、日本国特開平9-295182号公報は、単体金属として Sn、Ag、Bi、In、Cu、Zn を用い、合金として Sn / Ag 合金、Sn / Cu 合金、Sn / Bi 合金、Sn / Zn 合金、Sn / In 合金を得ている。

複数回リフロー炉実装時の半導体素子と電子回路基板とのスタンドオフを保つための試みとしては、さらに、Sn / Pb 共晶はんだペースト内に、加熱処理前に複数の融点を示し、且つリフロー炉加熱時に单一融点を示す合金粉をフィラーとして使用する方法なども知られている。

しかし、これらの方法では、Sn / Pb 共晶はんだペース

ト内にフィラーを均一分散させることが難しく、さらに各種金属或いは合金粒子の比重差による組成の不均一化も生ずる。さらに、溶融後の金属組成安定性（均一性）や再現性の問題もある。したがって、これら的方法は、実際に使用するには非常に問題が多い。

一般に、合金相図の固相線と液相線とが一致している場合は、合金は共晶組成であり、実質的に温度幅のない单一の融点を有する。したがって、そのような合金は融点において一様に溶融する。たとえば、上記の Sn / Pb 共晶はんだの場合でいえば、上記したように Sn / Pb 共晶はんだは融点である 183°C において均一に溶融する。合金相図の固相線と液相線とが一致しない場合は、温度幅のある融点を有する（溶け始める温度と溶け終わる温度とが異なる）ときと、複数の融点を有するときがある。

複数の融点を有する合金を用いた例としては、日本国特開平 9-174278 号公報、日本国特開平 9-206983 号公報を挙げることができる。これらは、鉛を含まないはんだ合金の融点を下げることを目的としている。しかし、鉛を含まない上記はんだ合金の最高融点は通常の実装温度である 230 ~ 250°C より低いので、上記はんだ合金は、実装時にスタンドオフを保てない。

接続強度を向上させる目的で、日本国特開平 11-214575 号公報では、導電性ペーストによってバイアホール導

体を形成する際に、Sn／In合金などからなる低融点合金層を一定の厚みで形成させ、この低融点合金層と導電性ペースト内の高融点導電性フィラーや電極との金属間化合物を形成させている。しかし、上記低融点合金層は一定の融点を有するので、上記低融点合金層を形成する際の加熱温度と同一の温度で再加熱すると溶融する。即ち耐熱信頼性に劣る。

このように、従来の技術では、上記（1）～（3）項の要求を満たす導電性接続材料を得ることはできなかった。

なお、Sn／Pb共晶はんだを含め、鉛を含むはんだは次のような重大な欠点がある。はんだに含まれる鉛は毒性が強いので人体に有害である。さらに、鉛は $\alpha$ 線を出す性質があるため、鉛を含むはんだを半導体素子の極近傍に設置すると半導体素子を誤動作させる可能性があるので、実装場所に工夫をする。

このような次第で、Sn／Pb共晶はんだの欠点を補う、鉛を実質的に含まない、上記の（1）～（3）の要求を満たす導電性接続材料を開発することが望まれていた。

なお、最近の導電性接着剤においては、微細な回路の導電性や、接着剤としての使用時におけるリワーク性（例えば、電子部品などを既に実装した基板から電子部品など取り除いた基板のリサイクル性）も要求されてきている。このため、導電性接着材料としては、リワーク性を有し、且つ、適用される商品によっても異なるが、体積抵抗率が $5 \times 10^{-3} \Omega$

c m以下であり、剪断強度が50N以上のものが好ましい。

## 発明の概要

このような状況の下で、本発明者らは、毒性の高い鉛を実質的に含まず、従来の温度よりも低い温度での加熱処理でも半導体素子又は電子部品等と電子回路基板とを強固に接続（実装）することを可能にするのみならず、得られた実装品を再度加熱処理に付しても接続部が溶融しないため、半導体素子又は電子部品等の位置ズレを防止することができる（即ち、耐熱信頼性を有する）導電性接続材料に使用できる優れた導電性フィラーを開発するために、銳意研究を重ねた。その結果、意外にも、実質的に鉛を含まない合金粒子であって、各合金粒子は、初期最低融点（a）及び最高融点を含む複数の融点を有し、少なくとも表面部分において該初期最低融点（a）を示し、そのため該合金粒子を初期最低融点（a）と等しい温度で加熱すると、該合金粒子は各々の該表面部分においてお互いに溶融接合し、且つ各合金粒子を、該初期最低融点（a）又はそれ以上の温度で加熱し、その少なくとも表面部分を溶融せしめ、その後、各合金粒子を室温まで冷却させ、それによって各合金粒子の溶融部分を固化させると、加熱及び固化を経た各合金粒子は初期最低融点（a）より高い上昇最低融点（a'）を示すことを特徴とする合金粒子が、上記のような優れた導電性フィラーとして用いることができ

ることを知見した。

さらに、特定の金属種を特定量含んでいるときの複数の該合金粒子を用いた導電性接続材料は、従来の導電性接着剤においては接着性を向上させる際に犠牲にされていたリワーク性（例えば、電子部品などを既に実装した基板から電子部品など取り除いた基板のリサイクル性）にも優れることを知見した。これらの知見に基づき、本発明は完成された。

したがって、本発明の1つの目的は、毒性の高い鉛を実質的に含まず、従来の温度よりも低い温度での加熱処理でも半導体素子又は電子部品等と電子回路基板とを強固に接続（実装）することを可能にするのみならず、得られた実装品を再度加熱処理に付しても接続部が溶融しないため、半導体素子又は電子部品等の位置ズレを防止することができる（即ち、耐熱信頼性を有する）導電性接続材料に使用できる優れた導電性フィラーとして用いることのできる合金粒子を提供することである。

本発明の他の1つの目的は、上記の合金粒子を製造する方法を提供することである。

本発明の更に他の1つの目的は、上記の合金粒子を導電性フィラーとして含有する導電性接着剤、はんだペースト及び異方導電性フィルムを提供することである。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請

## 12

求の範囲の記載から明らかとなる。

#### 図面の簡単な説明

添付の図面において：

図1（a）は、実施例1における加熱前の合金粒子の示差走査熱量測定（DSC）チャートである。

図1（b）は、実施例1における加熱及び固化後の合金粒子の示差走査熱量測定（DSC）チャートである。

図2（a）は、実施例2における加熱前の合金粒子の示差走査熱量測定（DSC）チャートである。

図2（b）は、実施例2における加熱及び固化後の合金粒子の示差走査熱量測定（DSC）チャートである。

図3（a）は、実施例3における加熱前の合金粒子の示差走査熱量測定（DSC）チャートである。

図3（b）は、実施例3における加熱及び固化後の合金粒子の示差走査熱量測定（DSC）チャートである。

図1（a）～図3（b）において、横軸は温度（℃）を表し、縦軸はDSC（mW）を表す。また、凹のピークは吸熱ピークを表し、凸のピークは発熱ピークを表す。

#### 発明の詳細な説明

本発明によれば、実質的に鉛を含まない合金粒子であって、各合金粒子は、示差走査熱量測定（DSC）によって吸熱ピ

ークが観察される温度として定義される複数の融点を示し、該複数の融点は初期最低融点（a）及び最高融点を含み、各合金粒子は少なくとも表面部分において該初期最低融点（a）を示し、各合金粒子を、該初期最低融点（a）又はそれ以上の温度で加熱し、それにより各合金粒子について該初期最低融点（a）を示すその少なくとも表面部分を溶融せしめ、その後、各合金粒子を室温まで冷却させ、それによって各合金粒子の溶融部分を固化させると、加熱及び固化を経た各合金粒子は初期最低融点（a）より高い上昇最低融点（a'）を示す、ことを特徴とする合金粒子が提供される。

本発明の理解を容易にするために、以下、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. 実質的に鉛を含まない合金粒子であって、各合金粒子は、示差走査熱量測定（DSC）によって吸熱ピークが観察される温度として定義される複数の融点を示し、該複数の融点は初期最低融点（a）及び最高融点を含み、

各合金粒子は少なくとも表面部分において該初期最低融点（a）を示し、

各合金粒子を、該初期最低融点（a）又はそれ以上の温度で加熱し、それにより各合金粒子について該初期最低融点（a）を示すその少なくとも表面部分を溶融せしめ、その後、

各合金粒子を室温まで冷却させ、それによって各合金粒子の溶融部分を固化させると、加熱及び固化を経た各合金粒子は初期最低融点（a）より高い上昇最低融点（a'）を示す、ことを特徴とする合金粒子。

2. 該上昇最低融点（a'）が、該初期最低融点（a）よりも2℃以上高いことを特徴とする、前項1に記載の合金粒子。

3. 該初期最低融点（a）が40～250℃の範囲にあることを特徴とする、前項1または2に記載の合金粒子。

4. 各合金粒子が、(i) 40～250℃の範囲にある初期最低融点（a）を示す最低融点合金相、及び(ii) 250℃を超える融点を示す高融点合金相を含み、該最低融点合金相(i)は粒子表面から $0.2r$ (rは合金粒子の半径を表す)以内の距離にあることを特徴とする前項1～3のいずれかに記載の合金粒子。

5. 各合金粒子が、更に(i')該加熱前において、40～250℃の範囲にあり且つ該初期最低融点（a）よりも高い初期融点（b）を示す低融点合金相を有し、該低融点合金相(i')は粒子表面から $0.2r$ (rは合金粒子の半径を表す)以内の距離にあることを特徴とする前項4に記載の合金

粒子。

6. 示差走査熱量測定に付した際に、少なくとも1つの発熱ピークを示すことを特徴とする、前項1～5のいずれかに記載の合金粒子。

7. 各合金粒子が、第1金属種として、Cu及びSnを含有し、第2金属種として、Ag、Bi、In及びZnからなる群より選ばれる少なくとも2種を含有し、第3金属種として、Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr及びPからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする、前項1～6のいずれかに記載の合金粒子。

8. 各合金粒子において、

該第1金属種としてのCuの含有量が10～90重量%であり、

該第1金属種としてのSnの含有量が5～80重量%であり、

各合金粒子が該第2金属種としてAgを含む場合は、Agの含有量が0.5～20重量%であり、

各合金粒子が該第2金属種としてBiを含む場合は、Biの含有量が0.5～15重量%であり、

各合金粒子が該第2金属種としてInを含む場合は、  
Inの含有量が0.5～15重量%であり、  
各合金粒子が該第2金属種としてZnを含む場合はZ  
nの含有量が1～5重量%であり、  
第3金属種の合計含有量が0.01～3重量%である  
ことを特徴とする、前項7に記載の合金粒子。

9. 前項1～8のいずれかに記載の合金粒子の製造方法であ  
って、

(1) 合金を形成し得る、複数の異なる金属又は合金から  
なる原料混合物を提供し、  
(2) 該原料混合物を不活性ガス雰囲気下で加熱溶融する  
ことによって溶融原料混合物を得、  
(3) 該溶融原料混合物を急冷しながら粒状化することに  
よって合金前駆体粒子を得、  
(4) 該合金前駆体粒子の表面を少なくとも1種の低融点  
金属で、めっき法、スパッタ法、蒸着法、スプレーコーティ  
ング法及びディップ法からなる群より選ばれる方法によって  
表面処理する、  
ことを特徴とする方法。

10. 該原料混合物が、第1金属種として、Cu及びSnを  
含有し、第2金属種として、Ag、Bi、In及びZnから

なる群より選ばれる少なくとも2種を含有し、第3金属種として、Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr及びPからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有し、該表面処理に用いる金属がSn、In及びBiからなる群より選ばれることを特徴とする、前項9に記載の製造方法。

11. 該合金粒子を、水素ガス、一酸化炭素ガス、メタンガス及び硫化水素ガスからなる群より選ばれる少なくとも1つの還元性ガスを、該還元性ガスと不活性ガスとの合計体積に対して0.001～4.9体積%の濃度で含む不活性ガス雰囲気下でさらに加熱することを特徴とする、前項9に記載の製造方法。

12. (1) 導電性フィラーとしての、前項1～8のいずれかに記載の、初期最低融点(a)を示す合金粒子、  
(2) 熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂を包含する有機バインダー、及び  
(3) 有機バインダーの硬化剤を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点(a)が該有機バインダーの硬化温度の±50℃の範囲内にあることを特徴とする導電性接着剤。

13. 該導電性フィラーとしての合金粒子の量が、合金粒子及び該有機バインダーの合計重量に対して70～95重量%であり、該熱可塑性樹脂の量は、該熱可塑性樹脂および該熱硬化性樹脂の合計重量に対して3～97重量%であり、該導電性フィラーとしての合金粒子の平均粒径が0.1～20μmであり、且つ合金粒子の酸素含有量が10,000ppm以下である、ことを特徴とする前項12に記載の導電性接着剤。

14. 該熱可塑性樹脂が水素結合性を有する官能基を有する樹脂であり、該熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂及びウレア樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、前項12または13に記載の導電性接着剤。

15. 該熱硬化性樹脂が、該熱可塑性樹脂に対して相溶性を有することを特徴とする、前項12～14のいずれかに記載の導電性接着剤。

16. 該熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂であり、該熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする、前項15に記載の導電性接着剤。

17. (1) 導電性フィラーとしての前項1～8のいずれかに記載の、初期最低融点(a)を示す合金粒子1重量部、及び  
(2) 有機バインダー0.05～300重量部を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点(a)が該有機バインダーの硬化温度の±50℃の範囲内にあることを特徴とする異方導電性フィルム。

18. 該導電性フィラーとしての合金粒子の平均粒径が0.1～20μmであり、且つ合金粒子の酸素含有量が10,000ppm以下であることを特徴とする前項17に記載の異方導電性フィルム。

19. 該有機バインダーが熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂及び光熱硬化性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有していることを特徴とする、前項17または18に記載の異方導電性フィルム。

20. (1) 複数の電極(A)が、表面に配置されてなる基板、

(2) 複数の電極(B)が、表面に配置されてなるフレキシブル絶縁フィルム、及び

(3) 前項17～19のいずれかに記載の異方導電性フィルムであって、該電極(A)及び該電極(B)の間に、両側

## 20

表面が該電極（A）及び該電極（B）にそれぞれ面するよう  
に配置されてなる異方導電性フィルム  
を包含し、

電極（A）及び電極（B）はそれぞれ陰極及び陽極、又は  
陽極及び陰極であり、

該電極（A）及び該電極（B）の間に配置された異方導電  
性フィルムが異方導電性を示すことを特徴とする電子部品。

21. 該フレキシブル絶縁フィルム上の各電極（B）がそれ  
ぞれ独立してCu電極、Al電極、Au電極、Ag電極、Pt  
電極、Pd電極、Ag-Pd電極、Sn-Pb電極、Sn  
-Pb-Bi電極、Au-Pt電極、Ni電極、Auめっき  
Ni電極、Cu-Ag合金電極、Ag-Pt電極、Sn/P  
bはんだめっきCu電極、及びSn/PbはんだめっきAl  
電極からなる群より選ばれることを特徴とする、前項20に  
記載の電子部品。

22. 該基板がプリント回路基板、ハイブリッドIC基板及  
び液晶パネル基板からなる群より選ばれることを特徴とする、  
前項20または21に記載の電子部品。

23. (1) 導電性フィラーとしての前項1～8のいずれか  
に記載の、初期最低融点(a)を示す合金粒子、及び  
(2) フラックス

## 21

を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点（a）が該フラックスの揮発温度の±50℃の範囲内にあることを特徴とするはんだペースト。

24. 前項23に記載のはんだペーストを用いて、基板上に電子部品を実装して得られる電子部品実装基板。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の複数の合金粒子は、実質的に鉛を含まない。鉛を実質的に含まないとは、鉛の含有量が0.01重量%以下であることを意味する。鉛の含有量は少ないほど好ましい。

合金粒子の組成は、プラズマ発光分光分析装置を用いて測定することができる。鉛の含有量もこれによって測定することができる。

本発明の複数の合金粒子は、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry、DSC)によって測定され吸熱ピークとして観察される温度として同定される、初期最低融点（a）及び最高融点を含む複数の融点を示す。初期最低融点（a）は40～250℃の範囲にあることが好ましい。最高融点は1,100℃以下であることが好ましい。

DSCによって得られるDSCチャートは、合金粒子の吸熱ピーク及び発熱ピークを示すが、発熱ピーク温度は、融点とは考えない。

融点の数は合金相の種類の数に対応すると考えられ、例え

ば、融点の数が3つであれば3種類の合金相が存在すると考えられる。本発明において、同じ種類の合金相が、複数存在していてもよく、また、複数の同じ種類の合金相は、分散して存在していてもよい。しかし、本発明においては、各合金粒子は少なくとも表面部分において該初期最低融点(a)を示す必要がある。本発明の合金粒子は、表面部分において該初期最低融点(a)を示すため、該合金粒子を初期最低融点(a)と等しい温度で加熱すると、該合金粒子は各々の該表面部分においてお互いに溶融接合する。この際、昇温速度などの測定条件によって、該合金粒子が溶融接合する温度が多少変化する場合がある。したがって、初期最低融点(a)±20°Cまでは、「初期最低融点(a)と等しい温度」と考える。また、粒子表面同士が溶融接合しているかどうかは、走査型電子顕微鏡で観察することができる。

本発明の合金粒子において、各合金粒子を、その初期最低融点(a)又はそれ以上の温度で加熱し、それにより各合金粒子について初期最低融点(a)を示すその少なくとも表面部分を溶融せしめ、その後、各合金粒子を室温まで冷却させ、それによって各合金粒子の溶融している部分を固化させると、加熱及び固化を経た各合金粒子は初期最低融点(a)より高い上昇最低融点(a')を示す。

最低融点の上昇は、次のようにして確認される。まず、加熱及び固化前にDSCを行ってDSCチャート(以下、「第

1チャート」と称する)を得る。次に、加熱及び固化後にDSCを行ってDSCチャート(以下、「第2チャート」と称する)を得る。第1チャートの最低吸熱ピーク温度より第2チャートの最低吸熱ピーク温度の方が高ければ、最低融点の上昇が確認される。

なお、第2チャートの吸熱ピークの数が第1チャートの吸熱ピークの数より少なくなることもある。このような場合でも、本発明においては、第1チャートの最低吸熱ピーク温度より第2チャートの最低吸熱ピーク温度の方が高ければよい。たとえば、第1チャートにおける吸熱ピーク温度が134°C、195°C、338°C、及び398°Cで、第2チャートにおける吸熱ピーク温度が、195°C、337°C、及び398°Cである場合、第1チャートにおける最小吸熱ピーク温度である134°Cが初期最低融点(a)であり、第2チャートにおける最小吸熱ピーク温度である195°Cが上昇最低融点(a')である。

本発明の合金粒子において、該上昇最低融点(a')が、該初期最低融点(a)より2°C以上高いことが好ましく、30°C以上高いことがさらに好ましい。また、該初期最低融点(a)が40~250°Cの範囲にあることが好ましい。

本発明においては、各合金粒子が、(i)40~250°Cの範囲にある初期最低融点(a)を示す最低融点合金相、及び(ii)250°Cを超える融点を示す高融点合金相を含み、

該最低融点合金相（i）は粒子表面から $0.2r$ （rは合金粒子の半径を表す）以内の距離にあることが好ましい。このような合金粒子は、初期最低融点（a）以上、且つ $250^{\circ}\text{C}$ 以下で加熱した場合、上記高融点合金相（ii）は溶融せずに残る。その結果、後述するように、合金粒子を導電性フィラーとして含む導電性接着剤、異方導電性フィルム、はんだペーストは、優れた接続安定性を有する。

また、本発明の合金粒子が、上記最低融点合金相（i）、及び高融点合金相（ii）に加えて、更に（i'）該加熱前ににおいて、 $40 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり且つ該初期最低融点（a）よりも高い初期融点（b）を示す低融点合金相を有し、該低融点合金相（i'）は粒子表面から $0.2r$ （rは合金粒子の半径を表す）以内の距離にあることが好ましい。

合金粒子は擬球状であるので、合金粒子の表面から $0.2r$ （rは合金粒子の半径を表す）までの領域の体積は、合金粒子の体積の49%である。このことは、次の式から分かる。

$$\begin{aligned} & [(4\pi r^3 / 3) - \{4\pi(0.8r)^3 / 3\}] / (4\pi r^3 / 3) \\ &= 1 - (0.8)^3 \\ &= 0.49 \end{aligned}$$

該合金粒子の中の、粒子表面からの距離が $t$ （tは粒子の半径rより小さい正の数）までの領域をD(t)と定義すると、該最低融点合金相（i）は、合金粒子に対して $10 \sim 40$ 体積%の体積分率を有する領域D(t)に存在していること

が好ましく、合金粒子に対して 15 ~ 30 体積 % の体積分率を有する領域 D(t) に存在していることがさらに好ましい。

なお、合金粒子の形状は、粒子をアルミ製試料台にカーボンテープで固定し、走査型電子顕微鏡を用いて観察することができる。

なお、後述するように、本発明の合金粒子を導電性フィラーとして用いることを考慮すると、合金粒子の酸素含有量は、好ましくは 10,000 ppm 以下、さらに好ましくは 8,000 ppm 以下、特に好ましくは 6,000 ppm 以下である。

合金粒子の酸素含有量は、酸素・窒素同時分析装置を用いて、不活性ガスインパルス加熱融解法によって測定することができる。

本発明の合金粒子に用いる金属について説明する。

上記のように、合金粒子は鉛を実質的に含んでいない。

本発明の合金粒子は、第 1 金属種としての Cu、Sn を含有し、第 2 金属種としての Ag、Bi、In、Zn のうち少なくとも 2 種を含有し、第 3 金属種としての Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr、P のうち少なくとも 1 種を含有することが好ましい。以下、このような金属組成を有する合金粒子をしばしば「Cu-Sn 型合金粒子」と称する。

Cu-Sn 型合金粒子の第 1 金属種としての Cu の含有量

は、好ましくは 10～90 重量% であり、さらに好ましくは 20～80 重量%，特に好ましくは 30～70 重量% である。Cu の含有量が 10 重量% 未満である場合、合金粒子を導電性接着剤に用いた場合、接着強度は不十分となる傾向がある。また、90 重量% を超える場合も、合金粒子を導電性接着剤に用いた場合、接着強度は不十分となる傾向がある。

Cu-Sn 型合金粒子の第 1 金属種としての Sn の含有量は、好ましくは 5～80 重量% であり、さらに好ましくは 10～60 重量% で、特に好ましくは 20～50 重量% である。Sn の含有量が 5 重量% 未満である場合、合金粒子を導電性接着剤に用いた場合、接着強度は不十分となる傾向がある。また、Sn の含有量が 80 重量% を超える場合も、合金粒子を導電性接着剤に用いた場合、接着強度は不十分となる傾向がある。さらに、Sn の含有量が 80 重量% を超える場合は、合金粒子を導電性接着剤に用いた場合、低温で接着させることがやや困難となる傾向がある。

第 2 金属種としての Ag は、特に Sn と低融点合金相を形成しやすい金属である。また、Ag は高価である。このことなどを考慮すると、Cu-Sn 型合金粒子が Ag を含む場合は、Ag の含有量は、好ましくは 0.5～20 重量% であり、さらに好ましくは 5～15 重量% である。

第 2 金属種としての Bi は、特に Sn と低融点合金相を形成しやすい金属であるが、硬くて脆い金属である。これらの

ことなどを考慮すると、Cu-Sn型合金粒子がBiを含む場合は、Biの含有量は、好ましくは0.5～1.5重量%であり、さらに好ましくは2～10重量%である。

第2金属種としてのInは、特にSn、Ag、Biと低融点合金相を形成しやすい金属である。また、Inは高価である。このことなどを考慮すると、Cu-Sn型合金粒子がInを含む場合は、Inの含有量は、好ましくは0.5～1.5重量%であり、さらに好ましくは2～10重量%である。

第2金属種としてのZnは非常に酸化されやすい金属であり、酸化物のままでは接続材料としての特性が低下する。このことなどを考慮すると、Cu-Sn型合金粒子がZnを含む場合は、Znの含有量は、好ましくは1～5重量%であり、さらに好ましくは1～3重量%である。

第3金属種の合計含有量は、好ましくは0.01～3重量%であり、さらに好ましくは0.01～1重量%である。

第3金属種としては、上記の17種類の金属のうち少なくとも1種を用いるが、安定した、最低融点合金相(i)及び低融点合金相(ii)等の合金相を形成させるためには、第3金属種として用いる金属の種類は少ない方がよい。Au、Ni、Pt、Co、Ga、Geの中から3種類以下を選んで用いることが好ましい。

第1金属種としてのCuの含有量が10～90重量%であり、第1金属種としてのSnの含有量が5～80重量%であ

り、第2金属種としてAgを含む場合はAgの含有量が0.5～2.0重量%であり、第2金属種としてBiを含む場合はBiの含有量が0.5～1.5重量%であり、第2金属種としてInを含む場合はInの含有量が0.5～1.5重量%であり、第2金属種としてZnを含む場合はZnの含有量が1～5重量%であり、第3金属種の合計含有量が0.01～3重量%であるCu-Sn型合金粒子を、以下しばしば「特定Cu-Sn型合金粒子」と称する。特定Cu-Sn型合金粒子を後述の異方導電性フィルムに用いた場合、異方導電性フィルムは耐銀マイグレーション性（Agのマイグレーションによる隣り合う電極間での短絡を抑制する性質）が良いのみならず、分散性、電極との接続性（溶融しやすい、或いは変形しやすい）が良く、高い電流密度及び導電性が得られ、液晶パネルなどのカラー化、高密度化に対応できるファインピッチ電極での導通が充分確保できる。

なお、本発明の合金粒子がInまたはSnを含む場合、低融点合金相は主としてIn基合金相（成分金属のうちInの量が一番多い合金相）或いはSn基合金相（成分金属のうちSnの量が一番多い合金相）として形成されると考えられる。

以下、本発明の合金粒子を製造する1つの好ましい方法について説明する。その方法は次の4工程を包含する。

(1) 合金を形成し得る、複数の異なる金属又は合金からなる原料混合物を提供し、

(2) 該原料混合物を不活性ガス雰囲気下で加熱溶融することによって溶融原料混合物を得、

(3) 該溶融原料混合物を急冷しながら粒状化することによって合金前駆体粒子を得、

(4) 該合金前駆体粒子の表面を少なくとも1種の低融点金属で、めっき法、スパッタ法、蒸着法、スプレーコーティング法及びディップ法からなる群より選ばれる方法によって表面処理する。

なお、上記の方法においては、第4工程の後に次の工程を行うことが好ましい。

(5) 該表面処理によって得られた該合金粒子を、水素ガス、一酸化炭素ガス、メタンガス及び硫化水素ガスからなる群より選ばれる少なくとも1つの還元性ガスを、該還元性ガスと不活性ガスとの合計体積に対して0.001～49体積%の濃度で含む不活性ガス雰囲気下でさらに加熱する。不活性ガスとしては、窒素ガスを用いることが好ましい。また、熱処理の方法においては特に限定されない。加熱温度は50～100°Cの範囲であることが好ましい。

本発明の方法においては、該原料混合物が、第1金属種として、Cu及びSnを含有し、第2金属種として、Ag、Bi、In及びZnからなる群より選ばれる少なくとも2種を含有し、第3金属種として、Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr及びPからなる群より選ばれる少なくとも1種を含

有し、該表面処理に用いる金属が Sn、In 及び Bi からなる群より選ばれることが好ましい。上記金属の量に関しては、上記の特定 Cu-Sn 型合金粒子の組成が得られるような量であることが好ましい。

以下、各工程について説明する。第 1 工程においては、複数の異なる金属又は合金からなる原料混合物を提供（調製）する。上記金属の種類及びその量比及び合金の組成がそのまま、最終的に得られる合金粒子を構成する金属及びその組成比となる。

第 2 工程においては、該原料混合物を不活性ガス雰囲気下で加熱することによって該原料混合物の溶融原料混合物を得る。不活性ガス雰囲気は、ヘリウムガス雰囲気であることが好ましい。加熱の方法については、該原料混合物が溶融する温度である限り、特に限定されない。例えば 1, 100 °C 以上で行うことができる。該原料混合物を加熱する方法の例として、該原料混合物を黒鉛るつばに入れ、高周波誘導加熱装置を用いて加熱する方法が挙げられる。

第 3 工程においては、該溶融原料混合物を急冷しながら粒状化することによって固体の合金前駆体粒子を得る（この方法を、以下、しばしば「急冷凝固法」と称する）。

該溶融原料混合物を急冷するための冷却媒体として、不活性ガスを用いることが好ましい。不活性ガスとして、露点が -20 °C 以下のヘリウムガスを含む不活性ガスを使用すること

とが好ましい。露点が低い、つまりガス中の水分が少ないヘリウムガスを含む不活性ガスを用いる事により、合金前駆体粒子内に複数の合金相が形成されると考えられる。なお、水素ガス、一酸化炭素ガス、メタンガス、硫化水素ガス等の還元性ガスを微量含む不活性ガスを用いてもよい。

冷却速度は、好ましくは $500\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上であり、さらに好ましくは $1,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上である。なお、冷却速度が速いことは、製造コストの面からも有利である。

急冷凝固法は、準安定合金相が形成されやすいという点で有利である。準安定合金相が存在することが、本発明の合金粒子の初期最低融点(a)の上昇に関係があると考えられる。なお、粒状化を徐冷しながら行うと、合金前駆体粒子内は複数の安定合金相として析出するので、本発明の、熱処理によって初期最低融点(a)が上昇する合金粒子を得ることは出来ない。

なお、第2工程と第3工程とを連続して行う好ましい方法として、ガスアトマイズ法を挙げることができる。ガスアトマイズ法とは、該原料混合物を不活性ガス雰囲気下で溶融し、ノズルから出てくる溶融物に不活性ガスを噴射させて冷却し、これによって合金前駆体粒子を得る方法である。

第4工程においては、第3工程で得た合金前駆体粒子を、めっき法、スパッタ法、蒸着法、スプレーコーティング法及びディップ法からなる群より選ばれる方法で表面処理するこ

とによって合金粒子を得る。

上記の表面処理工程は、熱処理により選択的に特定金属を熱拡散させるために行う。

めっき法の例として、無電解めっき法、電解めっき法を挙げることができる。無電解めっき法の例として、置換めっき法を挙げることができる。

置換 Sn めっきを例にとって、置換めっき法を説明する。

置換 Sn めっきを行う場合、液温 40 ~ 80 °C、めっき液中の金属 Sn 濃度 2 ~ 30 g / l で行うことが好ましく、液温 40 ~ 60 °C、めっき液中の金属 Sn 濃度 5 ~ 20 g / l で行うことがさらに好ましい。めっき時間は、液温、めっき液中の金属 Sn 濃度、めっき厚みなどを考慮して、適宜決められる。

置換めっきの複合化も可能であるが、その場合下地金属との置換による減少分を考慮した金属組成にしなければならない。但し、置換めっき液がある種の構成金属と暴走反応をしたり、めっき液自身が金属により分解したりする場合は、合金粒子の外殻領域を構成する金属の組成を制御する事が難しくなるがあるので、好適な置換めっき液を選択する必要がある。

一方、電解めっき法を用いる場合、液温 10 ~ 40 °C、めっき液中の金属 Sn 濃度 30 g / l 以下で行うことが好ましく、液温 20 ~ 35 °C、めっき液中の金属 Sn 濃度 5 ~ 20 g /

で行なうことがさらに好ましい。また、陰極電流密度を通常 $0.01 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ で断続的に通電し、電解めっきする。陰極電流密度はめっき析出物の組成、均一性、粒子径、緻密性、めっき厚み、生産時間等に関係しているが、好ましい陰極電流密度は $0.05 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ である。合金系のめっき液では、めっき析出物の合金組成とめっき液中の各金属濃度とを合わせるように液調整することが好ましい。

表面処理をスパッタ法で行なう場合は、次のようにする。放電ガスを導入した真空中に上記合金前駆体粒子を置く。放電ガスの正イオンを真空中で加速し、金属または合金のターゲット材料に衝突させて該ターゲット材料から金属または合金を叩き出し、叩き出された金属または合金を合金前駆体粒子に薄膜として堆積させる。上記放電ガスとしては、Arガスなどのスパッタ率の大きい不活性ガスを用いることが好ましい。

表面処理を蒸着法で行なう場合は、次のようにする。真空中に上記合金前駆体粒子を置く。金属または合金を真空中で加熱することにより蒸発させ、蒸発した金属または合金を合金前駆体粒子の表面に被覆させる。加熱の方法としては、抵抗加熱法、高周波誘導加熱法、電子ビーム加熱法などがある。合金を蒸着させたいときは、成分元素に分解して蒸着することもできる。

表面処理をスプレーコーティング法、例えば溶融スプレーコーティング法で行う場合は、次のようにする。金属または合金を加熱し、溶融物を得る。この溶融物をスプレーノズルから上記合金前駆体粒子に吹き付け、合金前駆体粒子の表面に被膜を形成する。

表面処理をディップ法で行う場合は、溶融した金属または合金を入れた槽の中に上記合金前駆体粒子を落下させ、合金前駆体粒子の表面に被膜を形成する。

なお、上記の各種の表面処理工程の前処理としての酸処理（還元処理）、拡散防止層の形成などの下地処理を行ってもよい。

また、第3工程と第4工程との間に、第3工程で得た合金前駆体粒子を分級する工程を設けてもよい。分級する場合、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように分級することが好ましい。また、分級機としては、たとえば気流式分級機を用いることができる。

上記の第1～第4工程及び所望により上記の第5工程を行うことにより、本発明の合金粒子が得られる。

次に本発明の導電性接着剤について説明する。本発明の導電性接着剤は、

- (1) 導電性フィラーとしての本発明の初期最低融点(a)を示す合金粒子、
- (2) 熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂を包含する有機バ

インダー、及び

(3) 有機バインダーの硬化剤

を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点 (a) が該有機バインダーの硬化温度の±50°Cの範囲内にある。

該合金粒子の初期最低融点 (a) は該有機バインダーの硬化温度より低いことが好ましい。この場合、初期最低融点 (a) より高く、且つ該有機バインダーの硬化温度より低い温度で、接着時に有機バインダーを加熱して硬化させる際、導電性フィラーとしての合金粒子の表面に近い部分にある最低融点合金相 (i) 及び／又は低融点合金相 (i') が溶融する。その結果、隣接する導電性フィラー粒子は互いに溶着して鎖状に連結される。また、例えば、導電性接着剤で接着する際、電極との接触界面では、導電性フィラーとしての合金粒子の、溶融した低融点合金相 (i) が電極金属との間に金属間化合物を形成して強固に結合される。したがって、対向する電極の間に形成される導電性フィラー粒子による鎖状連結構造は、金属どうしの溶融接合により機械的に強固で、且つ優れた電気的特性を示す接続部を形成する。上記導電性接着剤は、合金粒子の初期最低融点 (a) を低く設定した場合、比較的低温（但し、初期最低融点 (a) より高い温度）で機械的に強固で、且つ優れた電気的特性を示す接続部を形成することができる。

また、該合金粒子の初期最低融点 (a) が該有機バインダ

ーの硬化温度より高い場合、各合金粒子について該初期最低融点（a）をしめす少なくとも表面部分を溶解させるために、該合金粒子の初期最低融点（a）が該有機バインダーの硬化温度より低い場合に比べて、上記の接着時の加熱の温度は高くなってしまう。しかし、加熱後の冷却により合金粒子は上昇最低融点（a'）を示すため、導電性接着剤は耐熱信頼性に優れるという利点を有する。

本発明の導電性接着剤において、導電性フィラーとして用いる合金粒子の平均粒径は、好ましくは0.1～20μmであり、さらに好ましくは0.5～10μmであり、特に好ましくは1～8μmである。

なお、本発明の合金粒子は上記したように擬球状だが、物理的に変形したものを導電性フィラーとして用いても、本発明の効果は達成される。導電性フィラーが鱗片状である場合は、導電性フィラーの平均径（長径と短径がある場合には両者の平均値）は1～15μmであることが好ましい。

導電性フィラーの酸素含有量（即ち、合金粒子の酸素含有量）は、使用時の接続安定性やバインダー中の分散性に影響を与える。酸素含有量は、好ましくは10,000ppm以下、さらに好ましくは8,000ppm以下、特に好ましくは6,000ppm以下である。10,000ppmを越えると導電性が不十分となる傾向がある。

上記のように、有機バインダーは熱硬化性樹脂と熱可塑性

樹脂とを含有する。有機バインダー中の熱可塑性樹脂の量は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との合計重量に対して、好ましくは3～97重量%である。熱可塑性樹脂の量が3重量%よりも少ない場合、後述のリワーク性が不十分となる傾向がある。熱可塑性樹脂の量が97重量%を超える場合、接着強度が不十分となったり、導電性の長期安定性が得られなくなったりする傾向がある。

該導電性フィラー（合金粒子）の量は、該導電性フィラーと該有機バインダーとの合計重量に対して、好ましくは70～95重量%である。導電性フィラーの量が70重量%未満である場合、導電性が不十分となる傾向がある。また、導電性フィラーの量が95重量%を超える場合、作業性や半導体チップとのなじみ性が不十分となる傾向がある。

熱硬化性樹脂の例として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂が挙げられる。

エポキシ樹脂の例として、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、（クレゾール）ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型樹脂、レゾルシン型樹脂、テトラヒドロキシフェノルエタン型樹脂、ポリアルコールポリグリコール型樹脂、グリセリントリエーテル型樹脂、ポリオレフィン型樹脂、エポキシ化大豆油、シクロペンタジエンジオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキ

シドが挙げられる。これらのうち、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、（クレゾール）ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

また1分子中に1個以上のグリシジル基を有する液状エポキシ化合物を用いることもできる。このような化合物の例としては、フェノキシアルモノ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、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオール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、ネオペンチルグルコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、N、Nジグリシジルアニリン、N、Nジグリシジルトルイジン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリントリグリシジルエーテルおよび液状のポリシロキサンジグリシジルエーテルが挙げられる。これらのうち、ネオペンチルグルコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチルロールプロパントリグリシジルエーテルが好ましい。

熱可塑性樹脂については特に限定はないが、水素結合性の官能基を有するものが好ましい。水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂が特に優れている理由は明らかではないが、金属との間で水素結合をすることで濡れが良くなるためと考えられる。

水素結合性を有する官能基の例として、水素基、アミド基、

ウレア基、イミド基、エステル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン基、ケトン基が挙げられる。

上記の官能基を有する熱可塑性樹脂の例として、フェノキシ樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリアミド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルエーテル、ポリサルホン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマーサル、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、アイオノマー樹脂などが挙げられる。

熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が300°C以下であることが好ましい。ガラス転移温度が300°Cを超える場合、導電性接着剤として使用するとき300°Cを超える高温にする必要があるため、接着する部材が劣化するなどの問題があり、好ましくない。

ガラス転移温度が300°C以下である熱可塑性樹脂の好ましい例として、フェノキシ樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルブチラールを挙げることができる。これらのうち、フェノキシ樹脂が特に好ましい。

接着強度をさらに高めるためには、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とが相溶するような組み合わせを選定し、相溶するような混合割合で使用することが好ましい。このような樹脂の組み合わせの例として、熱硬化性樹脂としてのエポキシ樹脂

と、熱可塑性樹脂としてのフェノキシ樹脂とを1:0.5以下の割合で用いることができる。なお、本発明において相溶とは、両方の樹脂を用いずに混合した際に白濁しないこと、又は両方の樹脂を溶剤に溶解した状態で混合した後に、乾燥して溶剤を留去した状態で白濁しないことをいう。

該有機バインダーの硬化剤の例として、エポキシ硬化剤、樹脂系硬化剤を挙げることができる。

エポキシ硬化剤の例として、一般的なエポキシ硬化剤を用いることができる。例えば、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレンテトラミン、m-キシリレンジアミンなどがあり、芳香族アミン系としてはm-フェニレンジアミン、ジアミノフェニルスルフォンなどがあり、第三級アミン系としてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールなどがあり、酸無水物系としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三フッ化ホウ素アミニコンプレックス系としてはBF<sub>3</sub>-ピペリンジンコンプレックスなどがある。また、ビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でも良い。

ジシアソアミド、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス(メチルアミノ)シランなども用いることができる。

樹脂系硬化剤の例として、リノレン酸二量体とエチレンジアミンなどから作ったポリアミド樹脂、両端にメルカプト基を有するポリスルフィド樹脂、ノボラック系フェノール樹脂

を挙げることができる。

上記の硬化剤は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

有機バインダーの硬化剤の添加量は硬化剤の種類により異なる。例えば、酸無水物系などのように化学量論的にグリシジル基と反応する場合は、エポキシ当量から最適添加量が決められる。また触媒的に反応する場合は、3～30重量%が一般的である。

有機バインダーの硬化剤の室温での反応性が高い場合は、使用直前に開始剤を含む液を接着剤に混合したり、開始剤を100μm程度のゼラチンなどのカプセルに封入してマイクロカプセル化したりすることができる。

本発明の導電性接着剤には、添加物として硬化促進剤、難燃剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、沈降防止剤、カップリング剤、モノエポキシ化合物、顔料、消泡剤、腐食防止剤などを用いることができる。

本発明の導電性接着剤の粘度を調整するために、モノエポキシ化合物や例えばジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、カルビトールアセテート、酢酸メチルセロソルブ、トルエン等の溶媒を単独あるいは組み合させて使用することも可能である。得られる溶液もしくはペースト状物の粘度は、作業性の面

から言えば、好ましくは 5,000 ~ 400,000 mPa·s、より好ましくは 20,000 ~ 70,000 mPa·s である。

上記の特定 Cu-Sn 型合金粒子を導電性フィラーとして含有する本発明の導電性接着剤を用いて電子部品等と基板を接続した場合、リワーク可能である。本発明において、導電性接着剤がリワーク可能であるとは、銅板上に導電性接着剤を 70 ~ 100 μm の厚みで、幅 2 mm、長さ 2 mm に塗布し、銅チップ (2 mm × 2 mm × 1 mm) をのせて硬化させて得られる硬化物を、オーブンで 180 °C、10 分加熱した直後、ピンセットで引っ張ったときに銅チップが銅板から脱離することをいう。

本発明の導電性接着剤の製造方法について説明する。本発明の導電性接着剤は、上記の各種成分をボールミル、ロールミル、プラネタリーミキサー等の各種混練機を用いて常法により混練する事により得られる。混練時間は、例えば 10 ~ 60 分間である。混練の際の温度としては室温で行うことができる。

導電性接着剤の使用方法について説明する。導電性接着剤は、プリント回路基板に塗布し、加熱することによって接着させる。

塗布の方法としては、特に限定はない。塗布の方法の例としては、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布、インクジェ

ット塗布が挙げられる。

加熱温度は、有機バインダーが充分硬化する温度（一般的には、100～230℃）であるが、熱による劣化が問題にならない範囲であれば、特に制限はない。

なお、固形の硬化剤を溶融する目的で、上記の加熱温度より低い温度で予備加熱を行っても良い。

次に本発明の異方導電性フィルムについて説明する。

本発明の異方導電性フィルムは、

(1) 導電性フィラーとしての本発明の、初期最低融点(a)を示す合金粒子1重量部、及び

(2) 有機バインダー0.05～300重量部、好ましくは0.1～250重量部、更に好ましくは0.5～200重量部

を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点(a)が該有機バインダーの硬化温度の±50℃の範囲内にある。

本発明の異方導電性フィルムにおいて、該合金粒子の初期最低融点(a)は該有機バインダーの硬化温度より低いことが好ましい。この場合、例えば、電極間に該異方導電性フィルムが配置されてなる、後述の本発明の電子部品の製造において、該初期最低融点(a)より高く、且つ該有機バインダーの硬化温度より低い温度で、有機バインダーを加熱して硬化させることにより、該電極に該異方導電性フィルムを接着する際に、導電性フィラーとしての合金粒子の表面部分にあ

る最低融点合金相（i）及び／又は低融点合金相（i'）が溶融する。その結果、隣接する導電性フィラー粒子は互いに溶着して鎖状に連結される。また、電極との接触界面では、導電性フィラー粒子の溶融した最低融点合金相（i）及び／又は低融点合金相（i'）が電極金属との間に金属間化合物を形成して強固に結合される。したがって、対向する電極の間に形成される導電性フィラー粒子による鎖状連結構造は、金属どうしの溶融接合により機械的に強固で、且つ優れた電気的特性を示す接続部となる。

上記異方導電性フィルムは、合金粒子の初期最低融点（a）を低く設定した場合、比較的低温（但し、初期最低融点（a）より高い温度）で機械的に強固で、且つ優れた電気的特性を示す接続部を形成することができる。

また、該合金粒子の初期最低融点（a）は該有機バインダーの硬化温度より高い場合、各合金粒子について該初期最低融点（a）をしめす少なくとも表面部分を溶解させるために、該合金粒子の初期最低融点（a）が該有機バインダーの硬化温度より低い場合に比べて、上記の接着時の加熱の温度は高くなってしまう。しかし、加熱後の冷却により合金粒子は上昇最低融点（a'）を示すため、異方導電性フィルムは耐熱信頼性に優れるという利点を有する。

本発明の異方導電性フィルムに用いる導電性フィラーとしての合金粒子の平均粒径は、好ましくは1～20μmであり、

さらに好ましくは1～10μmであり、特に好ましくは2～5μmである。平均粒径が20μmを超える場合には、例えば、異方導電性フィルムを上記の電極を有する電子部品に用いた場合、存在粒子が大きすぎて、つぶれた際に隣の電極と接触してしまい、リーク電流を発生させる傾向があり、好ましくない。平均粒径が1μm未満である場合には、電極間での導電性フィラーが電極の厚さより小さくなつて接点が不十分になり、さらに、導電性フィラー間の凝集が大きくなり分散が非常に困難となる。

本発明の異方導電性フィルムに用いる導電性フィラーの酸素含有量は、好ましくは10,000ppm以下であり、さらに好ましくは8,000ppm以下であり、特に好ましくは5,000ppm以下である。10,000ppmを越えると、酸化膜による導電性不良が生じる可能性がある。

本発明の異方導電性フィルムに用いる導電性フィラーとして上記の特定Cu-Sn型合金粒子を用いた場合、耐銀マイグレーション性が良いのみならず、分散性、電極との接続性（溶融しやすい、或いは変形しやすい）が良く、ファインピッチで電極を配置しても高い電流密度及び導電性が得られるので、該異方導電性フィルムを含む上記の電子部品を、例えば、液晶パネルの製造に用いると液晶パネルのカラー化、高密度化が可能になる。

つまり、本発明の異方導電性フィルムは、接点での接点抵

抗が小さいこと、適度な柔らかさをもち、加圧接続した場合にも、電極を不規則に変形させずに、導電性フィラーが溶融或いは変形し、充分な接触面積を確保できること等、分散性が必要な高密度ピッチに充分優れた特性を有している。

本発明の異方導電性フィルムに用いる導電性フィラーの形状は擬球状であれば特に限定はない。球状から大きく外れた場合（極端な楕円形などの場合）には、電極（基板電極とチップ電極）間に存在する導電性フィラーの中に、両電極との直接的又は間接的に電気的接点を有することのない組み合せが生じてしまいやすい。

本発明の異方導電性フィルムに用いる有機バインダーは、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、電子線硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、光熱硬化性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有していることが好ましい。

熱硬化性樹脂の例として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂及び熱硬化型アクリル樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型樹脂、脂環式エポキシ樹脂、鎖状式エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂、エポキシノボラック型樹脂、ビスフェノールF型樹脂、ブロム化ビスフェノールA型樹脂、脂肪酸変性エポキシ樹脂、ポリアルキシレンエーテル型樹脂、ジグリシジルエステル型樹脂、異節環型エポキシ樹脂が挙げられる。

また、所望により、公知の反応性希釈剤を用いることもできる。公知の反応性希釈剤の例として、ジ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、1,3-ブタンジオ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を挙げることができる。

所望により、公知の硬化剤を、該有機バインダーの硬化剤として用いることができる。公知の硬化剤の例として、脂肪族ジアミン（エポキシと脂肪族ポリアミン付加重合物）、ポリアミン及び芳香族ジアミン（メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルサルファン）、酸無水物（メチルナジック酸無水物、ヘキサヒドロ酸無水物、ピロメリット酸無水物、ルイス酸錯化合物）、コリア、フェノール、メラミン、フェノール系化合物、メルカプタン系化合物が挙げられる。

また、硬化反応を促進させるために、反応性促進剤を用いてもよい。反応性促進剤の例として、三級アミン、アミン塩、イミダゾール系硬化剤（2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-4(5)-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-メチルイミダゾールアジン、2-ウンデシルイミダゾール、液状高活性イミダゾール）、ジアンジアミド、ベンゾグアナミンが挙げられる。

シリコーン樹脂の例として、次の構造式：

- (R<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub> -

(式中、Rはメチルあるいはフェニル基を示す。)

で表される樹脂が挙げられる。

フェノール樹脂の例として、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂が挙げられる。レゾール型フェノール樹脂の例として、フェノールホルムアルデヒド型レゾール樹脂、アルキルフェノールレゾール型、キシレン樹脂変性レゾール型、ロジン変性フェノール樹脂が挙げられる。

ポリイミド樹脂としては、縮合型ポリイミドやビスマレイド系樹脂、付加型ポリイミド樹脂が挙げられる。

ポリウレタン樹脂としては、ウレタンを形成するウレタンプレポリマーを用いるのが好ましい。好ましくは、末端活性イソシアネート基を活性水素化合物でブロックしたブロックイソシアヌレートを主体に用いたものが好ましい。

熱可塑性樹脂としては、熱可塑性アクリル樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、A B S樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フッソ樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹

脂、ポリエチレンテレフタレト樹脂、ポリアミドイミド樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、AS樹脂などが挙げられる。

光硬化性樹脂は、光開始剤を用いて光重合性オリゴマーまたは光重合性モノマーを重合して得られる樹脂である。光硬化性樹脂は光開始剤を用いて硬化される。

光重合性オリゴマーの例として、低分子量反応性分子（分子量：数百～数千）で、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどの骨格に官能基としてアクリル基、メタアクリル基が2つ以上付加したものが挙げられる。具体例として、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレートが挙げられる。

光重合性モノマーの好ましい例として、アクリロイル基( $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ )またはメタアクリロ基( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ )を1分子当たり1個有する単官能(メタ)アクリレート、アクリロイル基またはメタアクリロ基を2個以上有する多官能(メタ)アクリレート、ビニル基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )を有するモノマーが挙げられる。

单官能アクリレートの例として、アリルアクリレート、アリルメタアクリレート、ベンジルアクリレート(メタ)、イソボニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート(メタ)、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシルメタアクリレート、ラウリルアクリレート、ポリエチレ

ンアクリレート 90 メタアクリレート、トリフロロエチルメタアクリレートが挙げられる。

多官能アクリレートの例として、1, 4-ブタンジオールジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、ポリエチレングリコール 40 ジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノール A ジエトキシジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどが挙げられる。

ビニル基を有する反応性モノマーとしては、例えば、ステレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。

上記光重合性オリゴマー、光重合性モノマーとともに光開始剤を用いる。光開始剤は紫外線を吸収してラジカルを発生しやすい物質が好ましい。アセトフェノン系、チオキサントン系、ベンゾイン系、パーオキサイド系の公知の物質を用いることができる。例えば、ジエトキシアセトフェノン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾイエンエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、チオキサントン、

2-エチルアンスラキノンなどが挙げられる。

また、光開始剤を用いる場合、光開始助剤と併用すると、光開始剤単独の場合よりも開始反応が促進され、硬化反応を効率的にする。

光開始助剤の例として、脂肪族、芳香族のアミンなどの公知の光開始助剤を挙げることができる。例えば、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ミヒラーケトン、4-, 4-ジエチルアミノフェノンなどがある。

また、必要に応じて、酸化防止剤（例えば、高級脂肪族、リノレン酸、バルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸及びこれらの銅塩、ベンゾトリアゾール、トリルトリニアゾール等のトリアゾール化合物、重合磷酸塩、アルカノールアミン）、チキソ剤分散剤（シランカップリング剤、アルミカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤）などを添加することもできる。

また、公知の可塑剤を用いることもできる。この場合、導電性フィラー100重量部に対して、0.0001~1.5重量部添加して用いると効果がある。

光熱硬化性樹脂とは、光と熱によって硬化する樹脂のことである。光熱硬化性樹脂の例として、熱硬化性樹脂と光硬化性樹脂とを包含する樹脂が挙げられる。

異方導電性フィルムは完全に乾燥あるいは硬化状態のものでも良いが、半硬化状態のものが好ましい。

異方導電性フィルムの幅は、接続電極の大きさ、数などによって決められる。通常、0.1～100mmの幅である。好ましくは0.2～50mmの範囲の幅、さらに好ましくは0.3～10mmの範囲の幅である。

異方導電性フィルムの長さについては特に限定されない。数十mの長さのフィルムを必要に応じて切断して用いるのが好ましい。

異方導電性フィルムの厚さは、好ましくは3～200μmである。

本発明の異方導電性フィルムは、公知の方法で製造できる。たとえば、導電性フィラー、有機バインダー、有機溶剤、及びその他の添加剤を所定量容器に入れ、常法により混練し、その後ベースフィルム上に塗布し、乾燥させて有機溶剤を揮発させることによって製造される。乾燥後の塗膜上にカバーフィルムを貼り合わせることもある。

本発明の異方導電性フィルムにおいて、導電性フィラーは有機バインダー中に高分散していることが好ましい。

本発明の異方導電性フィルムは、例えば、後述の電気接続体において、フレキシブル絶縁フィルム上の接続電極と接続基板の基板電極とが、該接続電極と該基板電極とを結ぶ直線の方向にのみ電気的導通を得させる働きをする。

本発明の異方導電性フィルムは、それ自身では導電性を有する必要は無く、むしろ絶縁性であるものが好ましい。例え

ば、フレキシブル絶縁フィルムと接続基板との間にはさみ込み、加圧、加熱することで電極と対向電極方向にのみ導電性を発現させれば良く、フィルム自身は導電性を有している必要はない。導電性を有していると隣り合う電極同士での短絡が生じてしまう。

次に本発明の電極を有する電子部品について説明する。

本発明の電子部品は、

- (1) 複数の電極 (A) が、表面に配置されてなる基板、
- (2) 複数の電極 (B) が、表面に配置されてなるフレキシブル絶縁フィルム、及び
- (3) 本発明の異方導電性フィルムであつて、該電極 (A) 及び該電極 (B) の間に、両側表面が該電極 (A) 及び該電極 (B) にそれぞれ面するように配置されてなる。

該フレキシブル絶縁フィルム上の該接続電極 (B) と該接続基板上の該基板電極 (A) とは、異方導電性フィルムを介して電極接続している。

フレキシブル絶縁フィルムの幅は、用途に応じて決められる。フレキシブル絶縁フィルムの厚さは、5～5,000 μmのものが好ましく、さらに5～500 μmが好ましく、5～200 μmのものが特に好ましい。

フレキシブル絶縁フィルムとしては、公知のフレキシブル絶縁フィルムを用いることができる。

例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリ

ブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエチレン、アルミナ、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルfonyl、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、テトラフルオロエチレン、エポキシ、チッ化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種からなるものを用いることができる。

フレキシブル絶縁フィルム上の接続電極（B）とは、フレキシブル絶縁フィルム上に直接あるいは接着剤を介して導体回路、I C回路、L S Iチップ実装など公知の回路が形成されあるいは表面実装されてなる部品の外部接続用導体部分あるいは接続基板に電気的接続する導体部分を意味する。フレキシブル絶縁フィルム上には、所望により、コンデンサー、抵抗、L S I、I C、M C Mなどのチップ部品を実装してもよい。

フレキシブル絶縁フィルム上の各接続電極（B）は、それぞれ独立して、C u電極、A l電極、A u電極、A g電極、P t電極、P d電極、A g-P d電極、S n-P b電極、S n-P b-B i電極、A u-P t電極、N i電極、A uめつきN i電極、C u-A g合金電極、A g-P t電極、S n/P bはんだめつきC u電極、S n/P bはんだめつきA l電極からなる群より選ばれことが好ましい。

接続電極（B）の幅あるいは径は、接続基板の基板電極

(A) の大きさにもよるが、通常  $6 \sim 5,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$  程度である。接続電極 (B) の厚さは、特に限定はないが、 $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$  程度が好ましい。

接続基板は、特に限定されず公知のものを用いることができる。公知の基板の例としては、ガラス、紙フェノール樹脂、ガラスエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アルミナ、チッ化アルミ、コーポレート、ムライト、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アルミニウム、ニッケル、カドミウム化合物、ほうろう、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、ポリエーテルスルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、及びポリエーテルエーテルケトン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の、硬質あるいはフレキシブルな基板が好ましい。

接続基板は、液晶パネル基板、プリント回路基板、ハイブリッド I C 基板のいずれかとして用いることが好ましい。

液晶パネル基板として用いる場合には、ガラスを材質とする基板が好ましい。ガラスとしては、公知のガラス材料が使用できるが、アルカリ亜鉛ホウケイ酸、ナトリウムホウケイ酸、ソーダライム、低アルカリホウケイ酸、バリウムホウケイ酸、ホウケイ酸、アルミノホウケイ酸、アルミノケイ酸、

9.6%ケイ酸、溶融石英ガラス、合成石英ガラスなどから選ばれるガラスが好ましい。

プリント回路基板として用いる場合には、紙フェノール樹脂、ガラスエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等を材質とする基板が好ましい。

ガラス基板の厚さは、0.01～4.0mmのものが好ましい。また、ガラス基板は多層であってもよい。多層の場合、通常20層以下である。

接続基板の基板電極(A)は、ITO(In-Sn-酸化物)、酸化スズ、酸化インジウム、フッ素ドープ酸化すず、SnめっきAl、Sn/PbはんだめっきAl、Pdからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

液晶パネル用の基板電極(A)としては、ITO(In-Sn-酸化物)、酸化すず、酸化インジウムなどから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

液晶パネル用の基板電極(A)は、スパッタリング、蒸着などの公知の方法で製造することができる。また、プリント回路基板の場合の基板電極(A)は、基板上に導体のエッチング、導電性ペースト印刷等で回路形成する公知の方法で製造することができる。

基板電極(A)は、酸化物薄膜、金属あるいは合金箔の状態が好ましい。

基板電極(A)の厚さは0.02～5.00μmの程度が好

ましく、0.09～200μmがさらに好ましく、0.1～100μmが最も好ましい。基板電極（A）の幅は6～1000μm程度が好ましい。電極間（ピッチ）は、好ましくは6μm以上であり、さらに好ましくは10μm以上である。

接続電極（B）と基板電極（A）との距離は0.3μm以上30μm以下が好ましく、さらに好ましくは1μm以上30μm以下、特に好ましくは1μm以上25μm以下である。

本発明の電子部品は、フレキシブル絶縁フィルム上の接続電極（B）と接続基板の基板電極（A）とを、本発明の異方導電性フィルムを介して電極接続することによって製造することができる。この方法としては、公知の方法を用いることができる。以下、その一例を説明する。

まず、接続基板の基板電極（A）上に異方導電性フィルムを張り合わせる。必要に応じて、50～120℃程度の低温度で0.1～7MPa程度の圧力で仮押さえする。

次に、フレキシブル絶縁フィルムの接続電極（B）を接続基板の基板電極（A）に位置合わせし、ヒートツールを用いて60～250℃程度の温度で、0.2～15MPa程度で加圧、圧着する。圧力は、0.2～10MPa程度が好ましく、さらに、0.6～5MPaが好ましい。

なお、本発明の異方導電性フィルムのペースト状のものを塗布して用いる場合には、スクリーン印刷やディスペンサーの技術を用いて、基板電極（A）上に印刷塗布（電極部以外

の部分も含む) しておく。この時印刷あるいは塗布厚さは 5 ~ 50 μm 程度が良い。溶剤あるいは揮発成分を含む場合には、充分に乾燥させた後、フレキシブル絶縁フィルム上の接続電極 (B) を位置合わせして 50 ~ 250 °C 程度の温度で 0.1 ~ 1.2 MPa 程度の圧力で加圧して接続する。

こうして得られた電子部品は、接続電極 (B) と基板電極 (A) との間に存在する導電性フィラーの中に、少なくとも溶融した、直接的又は間接的に接続電極 (B) 及び基板電極 (A) と電気的接点を有する導電性フィラーが存在する。通常より低温条件下で加圧、加熱処理した場合に電子部品のかかる組成の導電性フィラーが加圧時に多少変形するものがあってもよい。球状粒子が変形することによって、接点での接触面積が大きく取れる。変形させる場合には、接続電極 (B) と基板電極 (A) の距離にもよるが、接続電極 (B) と基板電極 (A) の距離が一番近いところで 0.3 μm までに押しつぶすことができる。この時、押しつぶされた導電性フィラーが横に広がり隣の電極に接点を有することのないようにする必要があり、隣の電極あるいは端子同士のピッチ間によってコントロールされるのが良い。

導電性フィラーの変形率は、フレキシブル絶縁フィルム上の接続電極 (B) と基板電極 (A) との間の距離と、フレキシブル絶縁フィルムあるいは基板と水平な方向の粒子の最も長いところの長さとの比 (絶縁フィルムあるいは基板と水平

な方向／電極－電極間)が、0.1～3.0であることが好ましい。

こうして得られた電子部品の電極－電極間の接続抵抗は、通常、 $100\Omega$ 以下である。接続抵抗は低い方が好ましい。

上記電子部品を用いて、液晶パネル、プリント回路基板、プラズマディスプレイ、サーマルヘッド、メンブレンスイッチを組み立てることができる。

液晶パネルの場合には、液晶の駆動方式としては、単純マトリックス駆動方式、アクティブマトリックス駆動方式のものに利用できる。また、表示方式の例としては、ツイストネマチック方式、強誘電性液晶表示方式FLCあるいはSSFLC方式、高分子分散液晶方式、相転移方式、ダイナミックスキャタリング方式、TN方式と組合わせた TFT 方式、アクティブマトリックス方式におけるスイッチング素子としてダイオードを用いるMIM(METAL-IN SULATOR-METAL)でコントラストを上げる方式が挙げられる。当然、白黒、カラーには充分対応できるディスプレイに用いられる。また、液晶パネルの電極接続ピッチは $5\sim500\mu m$ 程度のものに利用できる。

また、本発明の異方導電性フィルムは、プリント回路基板へのフレキシブル絶縁フィルムの接続に用いることができる。フレキシブル絶縁フィルムは、絶縁フィルム上に導体回路、チップ部品(コンデンサー、抵抗、LSI等)が形成、実装

されているものでよい。被接続のプリント回路基板としては、公知のプリント基板でよい。たとえば、ハイブリッド I C、銅箔エッチング処理を施したもの、導電性ペーストをスクリーン印刷法により回路形成したもの、及び多層樹脂基板（例えば 2 ~ 20 層）が挙げられる。基板上の導体電極としては、エッチング法やアディティブ法で形成された銅箔（例えば、5 ~ 50  $\mu\text{m}$  厚）が好ましい。

プリント回路基板上の電極へのフレキシブル絶縁フィルム（例えばフレキシブルプリント回路基板）の接続を、本発明の異方導電性フィルムを用いて行うことにより、プリント回路基板上のファインなプリント配線（例えば、30 ~ 400  $\mu\text{m}$  幅）にも充分な導通を確保することができる。この場合にも、プリント回路基板上のいかなる接続電極にも導電性フィラーは柔らかくフィットし、基板上の電極を傷つけることが少ない。接続法は、上記の接続方法でよい。

本発明のはんだペーストについて説明する。本発明のはんだペーストは、

(1) 導電性フィラーとしての本発明の初期最低融点

(a) を示す合金粒子、及び

(2) フラックス

を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点 (a) が該フラックスの揮発温度の  $\pm 50^\circ\text{C}$  の範囲内にある。

フラックスとしては、樹脂系フラックス、水溶性フラック

## 61

ス、無洗浄タイプフラックス等が使用できるが、特に活性化樹脂フラックスの使用が好ましい。活性化樹脂フラックスとは、ロジン系天然樹脂またはその変性樹脂を主成分とし、これに活性剤、有機溶剤、粘度調整剤、その他添加剤が添加されたものである。一般に、変性樹脂には重合ロジン、フェノール樹脂変性ロジンなど、活性剤には無機系及び有機系フラックス、その中でも特にアミン塩酸塩や有機酸系のフラックス、有機溶剤はカルビトール系、エーテル系のものが用いられる。

なお、導電性フィラー種によっては無機系フラックスを使用することもできる。

フラックス形状は、液体フラックス、ペースト状フラックス、水溶性フラックスなど用途に合わせて選択することができる。フラックスは有機溶剤を含む場合もある。

はんだペースト中のフラックスは、はんだペーストが均一組成の印刷、塗布膜を安定して形成し、又リフローした導電性フィラー粒子間及び導電性フィラーと基板との間の一体化を引き起こすのに十分な量で使用される。フラックスの量は、導電性フィラーの重量に対して、通常 5 重量 % 以上、好ましくは 7 重量 % 以上、さらに好ましくは 10 重量 % 以上 50 重量 % 以下である。

なお、フラックスは導電性フィラーの割合が増すに従って、印刷、塗布性が劣らない範囲でその添加量を増す必要がある。

本発明のはんだペーストにおいて、該合金粒子の初期最低融点 (a) は該フラックスの揮発温度より低いことが好ましい。この場合、初期最低融点 (a) より高く、且つ該フラックスの揮発温度より低い温度で、接着時にフラックスを加熱して揮発させる際、導電性フィラーとしての合金粒子の表面に近い部分にある最低融点合金相 (i) 及び／又は低融点合金相 (i') が溶融する。その結果、隣接する導電性フィラーパーティクルは互いに溶着して鎖状に連結される。また、電極との接触界面では、導電性フィラー粒子の溶融した低融点合金相が電極金属との間に金属間化合物を形成して強固に結合される。したがって、対向する電極の間に形成される導電性フィラー粒子による鎖状連結構造は、金属どうしの溶融接合により機械的に強固で、且つ優れた電気的特性を示す接続部を形成する。

上記はんだペーストは、合金粒子の初期最低融点 (a) を低く設定した場合、比較的低温（但し、初期最低融点 (a) より高い温度）で機械的に強固で、且つ優れた電気的特性を示す接続部を形成することができる。

また、該合金粒子の初期最低融点 (a) が該フラックスの揮発温度より高い場合、各合金粒子について該初期最低融点 (a) をしめす少なくとも表面部分を溶解させるために、該合金粒子の初期最低融点 (a) が該フラックスの揮発温度より低い場合に比べて、上記の接着時の加熱の温度は高くなつ

てしまう。しかし、加熱後の冷却により合金粒子は上昇最低融点（ $a'$ ）を示すため、はんだペーストは耐熱信頼性に優れるという利点を有する。

本発明のはんだペーストは公知の方法で製造できる。たとえば、上記導電性フィラー、フラックス、及びその他の添加剤を所定量容器に入れ、混練することによって製造できる。望むなら、粘度を調整するために少量の有機溶剤を添加してもよい。

本発明の電子部品実装基板（電気構造体）について説明する。本発明の電子部品実装基板は、上記のはんだペーストを用いて基板上に電子部品を実装して得られる。該基板と該電子部品とは、該はんだペーストによって電気的に接続されている。

基板としては公知のものを用いることができる。具体例として、プリント回路基板が挙げられる。

基板の上に実装する電子部品としては公知のものが挙げられる。電子部品の具体例として、半導体パッケージ、コンデンサー、抵抗などの表面実装電子部品が挙げられる。

本発明の電子部品実装基板は公知の方法で製造することができる。その1例を説明する。

まず、基板、該基板の上に実装する電子部品、及びはんだペーストを提供する。次に、基板の上に、スクリーン印刷またはディスペンサー塗布により所定パターンにはんだペーストを塗布する。次に該

## 64

パターン上に電子部品を設置する。次に、窒素リフロー炉においてはんだペーストを溶融、固化することにより、電子部品の電極と基板とを接続する。こうして、本発明の電子部品実装基板が得られる。

なお、窒素リフロー炉におけるはんだペーストの溶融、固化によって、フラックス残留物が生成する。望むなら、フラックス残留物を洗浄してもよい。洗浄剤として、最近使用されている水系の洗浄剤、従来から使用されている炭化水素系洗浄剤、フロン系洗浄剤、塩素系洗浄剤、界面活性剤系洗浄剤等を用いることができる。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。実施例及び比較例において、測定及び評価は下記のように行った。

### (1) 示差走査熱量測定 (DSC)

アルミナセル中に粒子を入れ、窒素ガス雰囲気中（流量 50 m l / 分）で、昇温速度 2 °C / 分で 600 °C まで昇温した後 10 分間保持するという条件で、DSC を行った。測定装置としては、DSC-50（日本国（株）島津製作所製）を用いた。この DSC を行うことによって DSC チャートを得る。チャートには吸熱ピーク（吸収ピーク）と発熱ピークとが示される。吸熱ピークは融点を表す。熱量が 1 J / g 以上のピークは全て、ピークとして定量される。また、上記測定装置の測定精度の関係から、1 J / g 以下の熱量を示すピークは定量していない。

なお、測定装置の校正は、インジウム融点 156.6 °C、亜鉛融点 419 °C の 2 点を用いて行った。

### (2) 粒子の形状

粒子の形状は、粒子をアルミ製試料台にカーボンテープで固定し、走査型電子顕微鏡（日本国（株）日立製作所製 S-270

0) で観察した。

### (3) 粒子表面同士の接合

走査型電子顕微鏡（日本国（株）日立製作所製 S-2700）で観察することにより、粒子表面同士が接合しているかどうかを判断した。

### (4) 平均粒径

平均粒径は、レーザー回折型粒度分布測定装置（日本国（株）日本レーザー製、HELOS & RODOS）を用いて測定した。測定値は、体積基準の粒径分布を用い、平均粒径は体積積算基準で 50% の値を用いた。

### (5) 粒子の組成

粒子の組成は、誘導結合型プラズマ発光分光分析装置（日本国セイコーインスツルメンツ（株）製、SPS-1700 HVR 型）を用いて測定した。

### (6) 粒子の酸素含有量

粒子の酸素含有量は、酸素・窒素同時分析装置（日本国（株）堀場製作所製、EMGA650）を用いて、不活性ガスインパルス加熱融解法によって測定した。

## (7) 導電性接着剤の剪断強度

銅板上に導電性接着剤を 70 ~ 100 μm の厚みで、幅 2 mm、長さ 2 mm に塗布し、銅チップ (2 mm × 2 mm × 1 mm) を 5 つのかせ、80 °C で 30 分間、230 °C で 1 時間硬化させ、硬化物を得る。この硬化物を銅板が鉛直に立つように置き、銅チップにプッシュプルゲージの先端を押し込み、銅チップ脱落時の強度を剪断強度とした。

## (8) リワーク性

上記の硬化物をオーブンで 180 °C で 10 分加熱した直後に銅チップをピンセットで引っ張り、脱落するかどうか調べた。脱落する場合はリワーク性を有し、脱落しない場合はリワーク性を有しない。

## (9) 体積固有抵抗値

FR-4 基板上に、導電性接着剤を膜厚 50 ~ 100 μm を保って、幅 1 cm、長さ 7 cm に塗布し、80 °C で 30 分間、230 °C で 1 時間硬化させ、導体を得る。この導体の 1 cm の抵抗値 (R) をデジタルマルチメーターにて測定し、次式に数値を代入することで算出した。

$$\text{体積固有抵抗値 } (\Omega \cdot \text{cm}) = R \times t \times 10^{-4}$$

(ただし、R は抵抗値 (Ω) を表し、t は膜厚 (μm) を表す。)

## (10) 500時間後の体積固有抵抗値

温度85℃、湿度85%に設定した恒温恒湿槽に上記導体のサンプルを入れ、500時間後の体積固有抵抗値を測定した。

## (11) 電子部品の、隣り合う電極間の絶縁性

温度85℃、湿度90%に設定した恒温恒湿槽に電子部品を入れ、1,000時間放置後の、フレキシブル絶縁フィルム上に配置した複数の電極のうち、隣り合う電極間の抵抗値が $10^8\Omega$ 以上であるものの本数を、次の基準で評価した。

◎： 100本が抵抗値 $10^8\Omega$ 以上、

△： 50～99本が抵抗値 $10^8\Omega$ 以上、

×： 49本以下が抵抗値 $10^8\Omega$ 以上。

## (12) 電子部品の、環境試験後の抵抗値の変化率の良否

環境試験（85℃で30分、55℃で30分のサイクルを1,000サイクル行う）後の抵抗値の変化率を次の基準で評価した。

◎： 変化率は20%以内、

×： 変化率は20%を超える。

## 実施例 1

Cu粒子6.5kg（純度99重量%以上）、Sn粒子1.

5 k g (純度 9 9 重量%以上)、A g 粒子 1. 0 k g (純度 9 9 重量%以上)、B i 粒子 0. 5 k g (純度 9 9 重量%以上)、I n 粒子 0. 5 k g (純度 9 9 重量%以上)からなる混合物を提供した。この混合物を黒鉛るつぼに入れ、黒鉛るつぼの雰囲気を 9 9 体積%以上のヘリウムとした。高周波誘導加熱装置(日本国富士電波工機(株)製、サイリスタインバータ高周波誘導加熱装置)を用いて黒鉛るつぼ中の混合物を 1, 4 0 0 °Cまで加熱することにより、混合物を溶融し、溶融混合物を得た。

次に、この溶融混合物を黒鉛るつぼの先端よりヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、黒鉛るつぼ先端付近に設けられたガスノズルからヘリウムガス(純度 9 9 体積%以上、酸素濃度 0. 1 体積%、圧力 2. 5 M P a G)を噴出してアトマイズを行い、これによって溶融混合物を冷却速度約 2, 6 0 0 °C / s で冷却しながら粒状化し、合金前駆体粒子を得た。得られた合金前駆体粒子は、球状であった。

この合金前駆体粒子を気流式分級機(日本国日清エンジニアリング(株)製、T C - 1 5 N)を用いて 1 0 μ m 以下に分級した。分級後の合金前駆体粒子の平均粒径は 3. 6 μ m であった。また、分級後の合金前駆体粒子の酸素含有量は 4, 5 0 0 p p m であった。

この合金前駆体粒子を置換 S n めっき液(日本国奥野製薬工業(株)製、サブスター S N - 5)にて、S n 濃度 5 g /

l、50°C／15分間めっきを行い、これによって合金粒子を得た。めっき後の洗浄は水洗浄のみ実施した。水洗浄後の合金粒子はエタノールで置換後、真空乾燥機（日本国タバイエスペック（株）製、真空オーブン LHV-112）にて60°Cで乾燥した（乾燥時の乾燥機内圧力は、-70 cmHgであった）。

合金粒子の平均粒径は3.6 μmであった。合金粒子は球状であった。また、合金粒子の酸素含有量は、4,800 ppmであった。また、合金粒子の組成は、Cuが55.7重量%、Snが25.2重量%、Agが10.1重量%、Biが5.1重量%、Inが3.9重量%であり、Pbは0.001重量%以下であった。なお、測定した各金属組成の結果より、平均粒径における球換算をして、置換めっきメカニズムと各元素の増減を考慮した上で、密度からSnめっき相当厚みを算出すると、0.1 μmであった。めっき相当厚みの体積分率は16%である。

合金粒子をDSCに付した。結果を図1(a)に示す。146°C、438°C、499°C、566°Cに吸熱ピーク（融点）が存在し、また、199°C、261°Cに発熱ピークが存在していることが分かった。なお、199°Cの発熱ピークに対応する合金相は、置換Snめっきにより発現したSn/Cu系の準安定合金相であると推定される。また、261°Cの発熱ピークに対応する合金相は、アトマイズにより発現したBi

／A g 系の準安定合金相であると推定される。

また、合金粒子のサンプルをとって初期最低融点（a）である146°Cで加熱したところ、粒子同士は粒子表面が互いに溶融接合していることが確認できた。

DSC後の合金粒子の酸素含有量は4,700 ppmであり、DSC前の4,800 ppmより低い値であった。

この合金粒子をアルミナ基板の上にのせ、ピーク温度270°Cで窒素リフロー炉（日本国光洋リンドバーグ（株）製、メッシュベルト式連続炉）にて加熱して合金粒子を溶融し、その後固化した。

溶融・固化後の合金粒子をDSCに付した。結果を図1(b)に示す。合金粒子は262°C(上昇最低融点(a'))、438°C、499°C、566°Cに吸熱ピークを有しているが、発熱ピークは有していないということが分かった。つまり、溶融・固化前に存在していた146°Cの吸熱ピーク、199°C及び261°Cの発熱ピークは消失していた。また、溶融・固化前後を比較すると、合金粒子の最低融点は116°C上昇していた。

溶融・固化後の合金粒子の酸素含有量は、4,700 ppmであった。

## 実施例2

Cu粒子5.0kg(純度99重量%以上)、Sn粒子2.9kg(純度99重量%以上)、Ag粒子1.0kg(純度

99重量%以上)、Bi粒子0.5kg(純度99重量%以上)、In粒子0.5kg(純度99重量%以上)、Zn粒子0.1kg(純度99重量%以上)からなる混合物を提供了。この混合物を黒鉛るつぼに入れ、黒鉛るつぼの雰囲気を99体積%以上のヘリウムとした。高周波誘導加熱装置(日本国富士電波工機(株)製、サイリスタインバータ高周波誘導加熱装置)を用いて黒鉛るつぼ中の混合物を1,400°Cまで加熱することにより、混合物を溶融し、溶融混合物を得た。

次に、この溶融金属をるつぼの先端よりヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、るつぼ先端付近に設けられたガスノズルからヘリウムガス(純度99体積%以上、酸素濃度0.1体積%、圧力2.5MPaG)を噴出してアトマイズを行い、これによって溶融混合物を冷却速度約2,600°C/sで冷却しながら粒子化し、合金前駆体粒子を得た。得られた合金前駆体粒子は、球状であった。

この合金前駆体粒子を気流式分級機(日本国日清エンジニアリング(株)製、TC-15N)を用いて10μm以下に分級した。分級後の合金前駆体粒子の平均粒径は3.6μmであった。また、分級後の合金前駆体粒子の酸素含有量は4,500ppmであった。

この合金前駆体粒子を置換Snめっき液(日本国奥野製薬工業(株)製、サブスターSN-5)にて、Sn濃度5g/

1、50°C／15分間めっきを行い、これによって合金粒子を得た。めっき後の洗浄は水洗浄のみ実施した。水洗浄後の合金粒子はエタノールで置換後、真空乾燥機（日本国タバイエスペック（株）製、真空オーブン LHV-112）にて60°Cで乾燥した（乾燥時の乾燥機内圧力は、-70 cmHgであった）。

合金粒子の平均粒径は3.6 μmであった。合金粒子は球状であった。また、合金粒子の酸素含有量は、4,800 ppmであった。また、合金粒子の組成は、Cuが40.8重量%、Snが39.2重量%、Agが10.0重量%、Biが5.1重量%、Inが3.9重量%、Znが1.0重量%であり、Pbは0.001重量%以下であった。なお、測定した各金属組成の結果より、平均粒径における球換算をして、置換めっきメカニズムと各元素の増減を考慮した上で、密度からSnめっき相当厚みを算出すると、0.1 μmであった。めっき相当厚みの体積分率は16重量%である。

合金粒子をDSCに付した。結果を図2(a)に示す。134°C、195°C、338°C、398°Cに吸熱ピーク（融点）が存在し、また、181°Cに発熱ピークが存在していることが分かった。なお、181°Cの発熱ピークに対応する合金相は、置換Snめっきにより発現したSn/Cu系の準安定合金相であると推定される。

また、合金粒子のサンプルをとって初期最低融点(a)で

ある 134 °C で加熱したところ、粒子同士は粒子表面が互いに溶融接合していることが確認できた。

DSC 後の合金粒子の酸素含有量は 4,700 ppm であり、DSC 前の 4,800 ppm より低い値であった。

この合金粒子をアルミナ基板の上にのせ、ピーク温度 230 °C で窒素リフロー炉（日本国光洋リンドバーグ（株）製、メッシュベルト式連続炉）にて加熱して合金粒子を溶融し、その後固化した。

溶融・固化後の合金粒子を DSC に付した。結果を図 2 (b) に示す。合金粒子は 195 °C (上昇最低融点 (a')) 、 337 °C 、 398 °C に吸熱ピークを有しているが、発熱ピークは有していないことが分かった。つまり、溶融・固化前に存在していた 146 °C の吸熱ピーク、181 °C の発熱ピークは消失していた。また、溶融・固化前後を比較すると、合金粒子の最低融点は 149 °C 上昇していた。

溶融・固化後の合金粒子の酸素含有量は、4,700 ppm であった。

### 実施例 3

実施例 1 で作成した合金前駆体粒子（分級後の、平均粒径 3.6 μm の合金前駆体粒子）を用いて、回転めっき装置（日本国上村工業（株）製、フロースループレーター RP-1）にて電解 Sn めっきを行い、合金粒子を得た。Sn めっき液とし

て、Sn/Pb共晶はんだめっき用の液組成からPb成分を除去したものを用いた。めっき温度は25°C、電流密度は0.1A/dm<sup>2</sup>、めっき時間3分で行った。陽極材料はSnとし、陰極材料はTi合金を用いた。めっき前処理は水洗のみであった。めっき後の洗浄は水洗浄のみ実施した。水洗浄後の合金粒子はエタノールで置換後、真空乾燥機（日本国タバエスペック（株）製、真空オーブン LHV-112）にて60°Cで乾燥した（乾燥時の乾燥機内圧力は、-70cmHgであった）。

得られた合金粒子の平均粒径は3.6μmであった。合金粒子は球状であった。また、合金粒子の酸素含有量は、4,800ppmであった。また、合金粒子の組成は、Cuが54.8重量%、Snが28.5重量%、Agが8.4重量%、Biが4.3重量%、Inが4.0重量%であり、Pbは0.001重量%以下であった。なお、測定した各金属組成の結果より、平均粒径における球換算をして、電解めっきメカニズムを考慮した上で、密度からSnめっき相当厚みを算出すると、0.1μmであった。めっき相当厚みの体積分率は20%である。

得られた合金粒子を還元性ガスとしての水素ガス2体積%と窒素ガス98体積%との混合ガス雰囲気下にて、50~100°Cにて15分間加熱した。加熱後の合金粒子の酸素含有量は、4,400ppmであった。この結果は、還元性ガス

を微量含む不活性ガス雰囲気下により、粒子表面の酸化物層が若干少なくなったことを示している。また、加熱後の合金粒子の組成は、Cuが54.8重量%、Snが28.5重量%、Agが8.4重量%、Biが4.3重量%、Inが4.0重量%であり、Pbは0.001重量%以下であった。

合金粒子をDSCに付した。結果を図3(a)に示す。146°C、438°C、499°C、566°Cに吸熱ピーク(融点)が存在し、また、199°C、261°Cに発熱ピークが存在していることが分かった。なお、199°Cの発熱ピークに対応する合金相は、電解Snめっきにより発現したSn/Cu系の準安定合金相であると推定される。また、261°Cの発熱ピークに対応する合金相は、アトマイズにより発現したBi/Ag系の準安定合金相であると推定される。

また、合金粒子のサンプルをとって初期最低融点(a)である146°Cで加熱したところ、粒子同士は粒子表面が互いに溶融接合していることが確認できた。

DSC後の合金粒子の酸素含有量は4,700 ppmであり、DSC前の4,800 ppmより低い値であった。

この合金粒子をアルミナ基板の上にのせ、ピーク温度270°Cで窒素リフロー炉(日本国光洋リンドバーグ(株)製、メッシュベルト式連続炉)にて加熱して合金粒子を溶融し、その後固化した。

溶融・固化後の合金粒子をDSCに付した。結果を図3

(b)に示す。合金粒子は262°C(上昇最低融点(a'))、438°C、499°C、566°Cに吸熱ピークを有しているが、発熱ピークは有していないということが分かった。つまり、溶融・固化前に存在していた146°Cの吸熱ピーク、199°C及び261°Cの発熱ピークは消失していた。また、溶融・固化前後を比較すると、合金粒子の最低融点は116°C上昇していた。

溶融・固化後の合金粒子の酸素含有量は、4, 400 ppmであった。

#### 実施例4

実施例1で製造した合金粒子(平均粒径3.6μm)900重量部、フェノキシ樹脂(米国PAPHEN(株)製PKHC)のジメチルホルムアミド(DMF)30重量%溶液16.7重量部、及びビスフェノールA型エポキシ樹脂(日本国旭化成エポキシ(株)製、AER2664)95重量部を3本ロールで約1時間混練してペーストを得た。このペーストにマイクロカプセル型エポキシ硬化剤(日本国旭化成エポキシ(株)製、ノバキュアHX3613)を36重量部加え、金属へらで5分間混練することにより、導電性接着剤を得た。この導電性接着剤において、合金粒子は導電性フィラーとして働く。

この導電性接着剤の剪断強度は215N、体積固有抵抗値は $2.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、500時間後の体積固有抵抗値

は  $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、導電性接着剤はリワーク可能であった。

上記の結果から分かるように、この導電性接着剤は、導電性と強度を兼備し、しかもリワーク性があり、さらに導電性が長期に亘り安定している。

#### 実施例 5

実施例 2 で製造した合金粒子（平均粒径  $3.6 \mu\text{m}$ ）90 重量部、フェノキシ樹脂（米国 PAPHEN（株）製 PK HC）の DMF 30 重量% 溶液 16.7 重量部、及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂（日本国旭化成エポキシ（株）製、AER 2664）95 重量部を 3 本ロールで約 1 時間混練してペーストを得た。このペーストにマイクロカプセル型エポキシ硬化剤（日本国旭化成エポキシ（株）製 ノバキュア H X 3613）を 36 重量部加え、金属へらで 5 分間混練することにより、導電性接着剤を得た。この導電性接着剤において、合金粒子は導電性フィラーとして働く。

この導電性接着剤の剪断強度は 203 N、体積固有抵抗値は  $5.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、500 時間後の体積固有抵抗値は  $5.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、導電性接着剤はリワーク可能であった。

上記の結果から分かるように、この導電性接着剤は、導電性と強度を兼備し、しかもリワーク性があり、さらに導電性

が長期に亘り安定している。

### 実施例 6

上記実施例 1 及び 2 で得られた合金粒子（平均粒径 3.6  $\mu\text{m}$ ）を用いて、表 1 の組成にて合計 7 つのドープ液を作製した。各々のドープ液から合計 7 つの異方導電性フィルムを次のように得た。ブレードコーティング装置に幅 290 mm の白色 PET フィルムをベースフィルムとしてセットし、塗布範囲を幅 200 mm、長さ 500 mm として、0.5 m / 10 秒（3 m / 分に相当）の速度でドープ液を塗布することにより、異方導電性フィルムを得た。

異方導電性フィルムを乾燥機（日本国タバエスペック（株）製、熱風乾燥機 L C - 122）で 65 °C で 10 分間乾燥した。乾燥後、透明 PET フィルムをカバーフィルムとして貼りあわせた。

さらに、作成した異方導電性フィルム 1 ~ 7 から、それぞれ、次の方法で電子部品 1 ~ 7 を得た。異方導電性フィルムを各種必要サイズに切り、透明カバーフィルムを剥がし、接続基板上に 100 本の電極が並ぶ箇所に位置合わせして、温度 80 °C、時間は 3 秒、圧力 0.5 MPa で圧着ヘッドを用いて仮圧着した。その後、白色ベースフィルムを剥がし、さらに、フレキシブル絶縁フィルムの接続電極を基板電極に位置合わせて、温度 200 °C、時間は 10 秒、圧力 3 MPa

で圧着ヘッドを用いて本圧着した。電極ピッチ（電極間距離）は $4.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ で行った（表2参照）。こうして電子部品1～7を得た。得られた電子部品1～7において、接続電極と対向電極との間の距離は、 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ であった。

得られた電子部品1～7の形態を表2に示す。また、接続電極と対抗基板電極との間の抵抗値、フレキシブル絶縁フィルムの絶縁性の良否、環境試験後の抵抗値の変化率の良否を、表3に示す。

#### 実施例7

実施例1で得られた合金粒子（平均粒径 $3.6 \mu\text{m}$ ）8.6重量部、及びTASフラックス（日本国ソルダーコート（株）製、はんだペースト用フラックス）1.4重量部を混練することにより、はんだペーストを製造した。

このはんだペーストを、体積固有抵抗値測定用にパターニングしたFR-4基板で窒素リフロー炉（日本国光洋リンドバーグ（株）製、メッシュベルト式連続炉）にてピーク温度 $230^{\circ}\text{C}$ で硬化し評価（上記実施例4及び5で行なった評価と同様）したところ、体積固有抵抗値が $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

$1.0 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm} \times 1 \text{ mm t}$ の銅板に、 $1.0 \text{ mm} \times 7 \text{ m}$ mの幅で作製したはんだペーストを塗布し、塗布したペーストの上に $1.0 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm} \times 1 \text{ mm t}$ の銅板を重ね合わせ

てピーク温度270℃で窒素リフロー炉硬化した。この銅板を用いて、空気中で25℃から325℃まで3℃／分の昇温速度で加熱し（100分）、325℃で30分保持する条件下で、100gの荷重を銅板にかけ、接続部の落下試験を実施した。

その結果、最後まで銅板の重なり接続部は剥がれなかった。

#### 実施例8

実施例7で製造したはんだペーストをスクリーン印刷機（日本国マイクロ・テック（株）製、高精細スクリーン印刷機、カメラ付き）を用いて、銅箔でコンデンサー用電極パターン印刷されているFR-4基板上にスクリーン印刷を行った。ピンセットにて1608サイズのコンデンサーをピンセットで5個のせ、窒素リフロー炉（日本国光洋リンドバーグ（株）製、メッシュベルト式連続炉）でピーク温度270℃で硬化した。硬化後のコンデンサーをピンセットで引っ張ってみたが、外れなかった。

#### 比較例1

Sn粒子9.23kg（純度99重量%以上）、Cu粒子0.05kg（純度99重量%以上）、Bi粒子0.3kg（純度99重量%以上）、Ag粒子0.32kg（純度99重量%以上）とIn粒子0.10kg（純度99重量%以

上) からなる混合物を提供した。この混合物を黒鉛るつぼに入れ、黒鉛るつぼの雰囲気を 99 体積% 以上のヘリウムとした。高周波誘導加熱装置（日本国富士電波工機（株）製、サイリスティンバータ高周波誘導加熱装置）を用いて黒鉛るつぼ中の混合物を 1,100 °Cまで加熱することにより、混合物を溶融し、溶融混合物を得た。

次に、この溶融混合物を黒鉛るつぼの先端よりヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、黒鉛るつぼ先端付近に設けられたガスノズルからヘリウムガス（純度 99 体積% 以上、酸素濃度 0.1 体積%、圧力 2.5 MPaG）を噴出してアトマイズを行い、これによって溶融混合物を冷却速度約 2,600 °C / s で冷却しながら粒状化し、合金前駆体粒子を得た。得られた合金前駆体粒子は、球状であった。

この合金前駆体粒子を気流式分級機（日本国日清エンジニアリング（株）製、TC-15N）を用いて 10 μm 以下に分級した。分級後の合金前駆体粒子の平均粒径は 3.7 μm であった。また、分級後の合金前駆体粒子の酸素含有量は 4,500 ppm であった。

この合金前駆体粒子を DSC に付した。その結果、吸熱ピークはただ 1 つで、208 °C に存在していることが分かった。

さらに、この合金前駆体粒子を置換 Sn めっき液（日本国奥野製薬工業（株）製、サブスター SN-5）にて 50 °C / 30 分間めっきを行い、これによって合金粒子を得た。めっき

後の洗浄は水洗浄のみ実施した。水洗浄後の合金粒子はエタノールで置換後、真空乾燥機（日本国タバイエスペック（株）製、真空オーブン LHV-112）にて60℃で乾燥した（乾燥時の乾燥機内圧力は、-70 cmHgであった）。

合金粒子の平均粒径は3.7 μmであった。また、合金粒子のSnめっき相当厚みは0.1 μmであったので、Snめっき相当厚みの体積分率は16%である。合金粒子の酸素含有量は4,800 ppmであった。また、合金粒子の組成は、Cuが0.01重量%以下、Snが93.1重量%、Agが3.2重量%、Biが3.0重量%、Inが0.7重量%であり、Pbは0.001重量%以下であった。

この合金粒子をDSCに付した。その結果、吸熱ピークはただ1つで、208℃に存在していた。置換Snめっきによる表面相は形成されていなかった。

DSC後の合金粒子の酸素含有量は4,700 ppmであった。

この合金粒子をアルミナ基板の上にのせ、ピーク温度230℃で窒素リフロー炉（日本国光洋リンドバーグ（株）製、メッシュベルト式連続炉）にて加熱して合金粒子を溶融し、その後固化した。

溶融・固化後の合金粒子をDSCに付した。その結果、吸熱ピークはただ1つで、208℃に存在していた。溶融・固化前と比較すると、融点は変化していなかった。溶融・固化

後の合金粒子は、完全に溶解したために1つになっていることが目視で分かった。

溶融・固化後の合金粒子の酸素含有量は4,700 ppmであった。

## 比較例2

Sn粒子8.9kg（純度99重量%以上）、Zn粒子0.8kg（純度99重量%以上）、Bi粒子0.3kg（純度99重量%以上）からなる混合物を提供した。この混合物を黒鉛るつぼに入れ、黒鉛るつぼの雰囲気を99体積%以上のヘリウムとした。高周波誘導加熱装置（日本国富士電波工機（株）製、サイリスティンバータ高周波誘導加熱装置）を用いて黒鉛るつぼ中の混合物を700°Cまで加熱することにより、混合物を溶融し、溶融混合物を得た。

次に、この溶融混合物を黒鉛るつぼの先端よりヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、黒鉛るつぼ先端付近に設けられたガスノズルからヘリウムガス（純度99体積%以上、酸素濃度0.1体積%、圧力2.5MPaG）を噴出してアトマイズを行い、これによって溶融混合物を冷却速度約2,600°C/sで冷却しながら粒状化し、合金前駆体粒子を得た。得られた合金前駆体粒子は、球状であった。

この合金前駆体粒子を気流式分級機（日本国日清エンジニアリング（株）製、TC-15N）を用いて10μm以下に分

級した。分級後の合金前駆体粒子の平均粒径は3.7 μmであった。また、分級後の合金前駆体粒子の酸素含有量は4,500 ppmであった。

この合金前駆体粒子をDSCに付した。その結果、吸熱ピークはただ1つであり、193°Cに存在していることが分かった。

さらに、この合金前駆体粒子を置換Snめっき液（日本国奥野製薬工業（株）製、サブスターSN-5）にて、Sn濃度5g/l、50°C/15分間めっきを行おうとした。しかし、めっき液中に合金前駆体粒子を入れると、めっき液分解と思われる発泡があり、めっきは出来なかった。置換Snめっき試行後の合金前駆体粒子の酸素含有量は4,800 ppmであった。また、置換Snめっき試行後の合金前駆体粒子の組成は、Snが88.8重量%、Biが3.1重量%、Znが8.1重量%であり、Pbは0.001重量%以下であった。

めっきが出来なかったこの合金前駆体粒子をDSCに付した。その結果、吸熱ピークはただ1つであり、193°Cに存在していることが分かった。DSC測定後の合金前駆体粒子の酸素含有量は4,700 ppmであった。

この合金前駆体粒子のめっき相当厚みの体積分率はほとんどなかった。

この合金前駆体粒子をアルミナ基板の上にのせ、ピーク温度230°Cで窒素リフロー炉（日本国光洋リンドバーグ

(株) 製、メッシュベルト式連続炉) にて加熱して合金前駆体粒子を溶融し、その後固化した。

溶融・固化後の合金前駆体粒子を D S C に付した。その結果、吸熱ピークはただ 1 つで、193 °C に存在していた。溶融・固化前と比較すると、融点は変化していなかった。溶融・固化後の合金粒子は、完全に溶解したために 1 つになっていることが目視で分かった。

溶融・固化後の合金前駆体粒子の酸素含有量は 4,700 ppm であった。

### 比較例 3

市販の水アトマイズ銅粉（日本国日本アトマイズ加工（株）製、S F - C u）（銅 100 %）を気流式分級機にて分級し、平均粒径を合わせた。分級後の含有酸素量は 1,800 ppm であった。この銅粉 900 重量部、及びフェノキシ樹脂（米国 P A P H E N （株）製 P K H C）の D M F 30 重量% 溶液 333.3 重量部を 3 本ロールで約 1 時間混練してペーストを得た。このペーストを金属へらで 5 分間混練し、導電性接着剤を得た。

この導電性接着剤を 80 °C で 15 分間、230 °C で 30 分間硬化させて実施例 4 及び 5 と同様の方法で測定したところ、

剪断強度は23N、体積固有抵抗値は $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{c}$ mであった。強度、導電性は不十分であり、さらに500時間後の体積固有抵抗値の変化率が59%もあった。

#### 比較例4

市販の水アトマイズ銅粉（日本国日本アトマイズ加工（株）製、SF-Cu）（銅100%）を気流式分級機にて分級し、平均粒径を合わせた。分級後の水アトマイズ銅粉の酸素含有量は1,800ppmであった。その銅粉を用いて、表4の組成にて合計7つのドープ液を作製した。各々のドープ液から合計7つの異方導電性フィルムを次のように得た。ブレードコーティングに幅290mmの白色PETフィルムをベースフィルムとしてセットし、塗布範囲を幅200mm、長さ500mmとして、0.5m/10秒（3m/分に相当）の速度でドープ液を塗布することにより、異方導電性フィルムを得た。

異方導電性フィルムを乾燥機（日本国タバイエスペック（株）製、熱風乾燥機LC-122）で65°Cで10分間乾燥した。乾燥後、透明PETフィルムをカバーフィルムとして貼りあわせた。

さらに、作成した異方導電性フィルム8～14から、それぞれ、次の方法で電子部品8～14を得た。異方導電性フィルムを各種必要サイズに切り、透明カバーフィルムを剥がし、

接続基板上に 100 本（あるいは 100 個）の電極が並ぶ箇所に位置合わせして、温度 80 °C、時間は 3 秒、圧力 0.5 MPa で圧着ヘッドを用いて仮圧着した。その後、白色ベースフィルムを剥がし、さらに、フレキシブル絶縁フィルムの接続電極を基板電極に位置合わせして、温度 200 °C、時間は 10 秒、圧力 3 MPa で圧着ヘッドを用いて本圧着した。電極ピッチ（電極間距離）は 40 ~ 200 μm で行った（表 4 参照）。こうして電子部品 8 ~ 14 を得た。得られた電子部品 8 ~ 14 において、接続電極と対向電極との間の距離は、2 ~ 7 μm であった。

得られた電子部品 8 ~ 14 の形態を表 5 に示す。また、接続電極と対抗基板電極との間の抵抗値、フレキシブル絶縁フィルムの絶縁性の良否、環境試験後の抵抗値の変化率の良否を、表 6 に示す。

#### 比較例 5

市販の Sn / Pb 共晶はんだペースト（日本国ニホンハンダ（株）製、クリームハンダ； グレード： RX 263-1 10HO (E) ）を用いて、実施例 7 と同様の評価を実施した。

このはんだペーストを、体積固有抵抗値測定用にパターニングした FR-4 基板で窒素リフロー炉（日本国光洋リンドバーグ（株）製、メッシュベルト式連続炉）にてピーク温度 23

0 °Cで硬化し評価したところ、評価基板の銅箔部（FR-4 基板絶縁部）でSn/Pb粒子が完全溶解し（FR-4 基板絶縁部はつながっていない状態）、銅箔間での導通評価は出来なかった。

また、10 mm × 30 mm × 1 mm t の銅板に、10 mm × 7 mm の幅ではんだペーストを塗布し、重ね合わせてピーク温度270 °Cで窒素リフロー炉硬化した。その銅板を用いて、空気中で25 °Cから3 °C／分の昇温速度で加熱したところ、189 °Cになったとき、銅板の重なり接続部から剥がれて落下した。

表 1

導電性フィラー		有機バインダー		添加剤		フィルム No
種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	
実施例 1	1	エポキシ樹脂 (ビスフェノールA型) <sup>1)</sup>	1 2	イミタリオール硬化剤 <sup>8)</sup>	0.3	1
実施例 1	1	エポキシ樹脂 (ビスフェノールF型) <sup>2)</sup>	5 0	脂肪族アミン硬化剤 <sup>9)</sup> シランカップリング剤 <sup>10)</sup>	0.2 0.01	2
実施例 1	1	フェノール樹脂 (レゾール型) <sup>3)</sup>	17 0	酸化防止剤 <sup>11)</sup> チタンカップリング剤 <sup>12)</sup>	0.04 0.003	3
実施例 2	1	エポキシ樹脂 (エポキシアクリレート) <sup>4)</sup>	3	酸無水物 <sup>13)</sup> アルミニウムカップリング剤 <sup>14)</sup>	0.05 0.03	4
実施例 2	1	ポリイミド樹脂 (付加型) <sup>5)</sup>	1	シランカップリング剤 <sup>10)</sup> 酸化防止剤 アセトン <sup>17)</sup> ヘキサン <sup>18)</sup> フタルアルヒトール <sup>19)</sup>	0.05 0.1 0.05 0.02 0.04	5
実施例 2	1	ホリエステル樹脂 (ホリエチレンテレフタレート) <sup>6)</sup>	0.2	シランカップリング剤 <sup>10)</sup> 可塑剤 <sup>15)</sup> エチルカルヒトール <sup>20)</sup>	0.0001 0.003 0.05	6
実施例 2	1	エポキシ樹脂 (脂肪酸変性) <sup>7)</sup>	4	芳香族ジアミン <sup>16)</sup> チタンカップリング剤 <sup>12)</sup>	0.003 0.05	7

注：

1) エポキシ樹脂(ビスフェノールA型)：日本国旭化成エポキシ(株)製 A E R 2 6 0 0；

2) エポキシ樹脂(ビスフェノールF型)：日本国旭電化工業(株)製 E P - 4 9 0 0；

3) フェノール樹脂(レゾール型)：日本国大日本インキ化学工業(株)製スーパーべッカサイト 1 0 0 1；

4) エポキシ樹脂(エポキシアクリレート)：日本国日本油脂(株) C P - 5 0；

5) ポリイミド樹脂(付加型)：日本国日本ポリイミド(抹)製ケルイミド 6 0 1；

- 6) ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート）：日本国日本ポリイミド製 U E - 3 2 3 0 ;
- 7) エポキシ樹脂（脂肪酸変性）：日本国エーシーアール（株）製 R - 1 3 0 7 ;
- 8) イミダゾール硬化剤：日本国旭化成エポキシ（株）製ノバキュア H X - 3 9 4 1 H P ;
- 9) 脂肪酸アミン硬化剤：日本国エーシーアール（株）製 H - 3 6 1 5 ;
- 10) シランカップリング剤：日本国信越シリコーン（株）製 K B M - 4 0 3 ;
- 11) 酸化防止剤：日本国和光純薬（株）製ピロガロール（試薬）；
- 12) チタンカップリング剤：日本国味の素（株）製 K R - T T S ;
- 13) 酸無水物：日本国エーシーアール（株）製 H - 3 3 2 6 ;
- 14) アルミカップリング剤：日本国味の素（株）製 A L - H ;
- 15) 可塑剤：日本国和光純薬（株）製ジオクチルフタレート（試薬）；
- 16) 芳香族ジアミン：日本国日本化薬（株）製カヤハード A - A ;
- 17) アセトン：日本国和光純薬（株）製；
- 18) ヘキサン：日本国和光純薬（株）製
- 19) ブチルカルビトール：日本国和光純薬（株）製
- 20) エチルカルビトール：日本国和光純薬（株）製

表 2

電子 部品	異方 導電性 フィルム No	フレキシブル絶縁フィルム		基板		電極ピッチ $\mu m$
		材料	接続電極	材質	基板電極	
1	1	ポリイミド	Cu	ガラス	ITO	200
2	2	ポリイミド	Al	ガラス	ITO	40
3	3	ポリエチレン テレフタレート	Cu	紙フェノール	Cu	200
4	4	ポリフェニレン スルフィド	Au	ガラスエポキシ	Snめっき銅	50
5	5	ポリイミド	Snめっき Cu	ポリフェニレン エーテル	Al	100
6	6	ポリエーテル ケトン	Auめっき Ni	ポリイミド	Sn/Pbめっき 銅	60
7	7	アルミニナ	Ag-Pd	窒化 アルミニナ	Ag-Pd	120

表 3

評価 No	電子 部品	抵抗値 $\Omega$	絶縁性 良否	環境試験後の変化 率 % 良否	用途
1	1	1	◎	2 % ◎	液晶パネル
2	2	2	◎	1 . 5 % ◎	液晶パネル
3	3	0 . 05	◎	1 % ◎	フリント回路基板
4	4	0 . 1	◎	3 . 5 % ◎	フリント回路基板
5	5	0 . 02	◎	2 % ◎	フレキシブルフリント 回路基板
6	6	0 . 03	◎	2 . 2 % ◎	フレキシブルフリント 回路基板
7	7	0 . 08	◎	1 % ◎	ハイブリット IC

表 4

導電性フィラー		有機バインダー		添加剤		フィルム No
種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	
Cu 粉	1	エポキシ樹脂 (ビスフェノールA型)	12	イミダゾール硬化剤	0.3	8
Cu 粉	1	エポキシ樹脂 (ビスフェノールF型)	50	脂肪族アミン硬化 剤 シランカップリング剤	0.2 0.01	9
Cu 粉	1	フェノール樹脂 (レジン型)	170	酸化防止剤 チタンカップリング剤	0.04 0.003	10
Cu 粉	1	エポキシ樹脂 (エポキシアクリレート)	3	酸無水物 アルミカップリング剤	0.05 0.03	11
Cu 粉	1	ポリイミド樹脂 (付加型)	1	シランカップリング剤 酸化防止剤 アセトン ヘキサン ブチルアルヒトール	0.05 0.1 0.05 0.02 0.04	12
Cu 粉	1	ポリエステル樹脂 (ポリエチレンテレフタレート)	0.2	シランカップリング剤 可塑剤 エチルカルヒトール	0.0001 0.003 0.05	13
Cu 粉	1	エポキシ樹脂 (脂肪酸変性)	4	芳香族ジアミン チタンカップリング剤	0.003 0.05	14

(注) 有機バインダー、添加剤の製造会社名・商品名については  
表1の注を参照

表 5

電子 部品	異方 導電性 フィルム No	フレキシブル絶縁フィルム		基板		電極 ピッチ (μm)
		材料	接続電極	材質	基板電極	
8	8	ポリイミド	Cu	ガラス	ITO	200
9	9	ポリイミド	Al	ガラス	ITO	40
10	10	ポリエチレンテレフタレート	Cu	紙フェノール	Cu	200
11	11	ポリフェニレンスルフィド	Au	ガラスエポキシ	Snめっき Cu	50
12	12	ポリイミド	Snめっき Cu	ポリフェニレン エーテル	Al	100
13	13	ポリエーテルケトン	Auめっき Ni	ポリイミド	Sn/Pb めっき Cu	60
14	14	アルミナ	Ag-Pd	窒化アルミナ	Ag-Pd	120

表 6

評価 No	電気 接続体	抵抗値 Ω	絶縁性 良否	環境試験後 の変化率 % 良否	用途
8	8	8 0	◎	4 0 0 % ×	液晶パネル
9	9	2	×	1 0 % ◎	液晶パネル
1 0	1 0	0 . 0 5	△	5 5 % ×	フリント回路基板
1 1	1 1	0 . 5	△	7 0 % ×	フリント回路基板
1 2	1 2	0 . 3	◎	2 0 0 % ×	フレキシブルフリント 回路基板
1 3	1 3	0 . 5	◎	1 5 0 % ×	フレキシブルフリント 回路基板
1 4	1 4	0 . 4	△	9 0 % ×	ハイブリッド IC

## 産業上の利用可能性

本発明の合金粒子は、毒性の強い鉛を含まない安全性の高い導電性フィラーとして、導電性接着剤、異方導電性フィルム、及びはんだペースト等の製造に有利に使用できる。また、例えば、半導体素子又は電子部品等と電子回路基板とを加熱処理にて電気的に接続（実装）する際に、本発明の合金粒子を導電性フィラーとして含む導電性接着剤又ははんだペーストを用いると、従来の温度よりも低い温度での加熱処理でも半導体素子又は電子部品等と電子回路基板とを強固に接続することが可能になるのみならず、加熱処理により最低融点が上昇するため、得られた実装品を再度加熱処理に付しても接続部が溶融しないため、半導体素子又は電子部品等の位置ズレを防止することができる（即ち、該導電性接着剤又は該はんだペーストは耐熱信頼性に優れる）。更に、上記導電性接着剤又ははんだペーストは、高温条件下に曝された場合においても半導体素子又は電子部品等と電子回路基板との間のスタンドオフ（stand-off）を保つことができる。また、本発明の合金粒子を含む異方導電性フィルムを、複数の電極間に異方導電性フィルムが配置されてなる電子部品の製造に用いた場合、該電極に加熱処理にて異方導電性フィルムを接続する際に、従来より低い温度で加熱処理を行っても強固に接続することが可能になるだけでなく、ファインピッチで電極を配置

しても高い電流密度及び導電性が得られるので、得られた電子部品を、例えば、液晶パネルの製造に用いると液晶パネルのカラー化、高密度化が可能になる。・

## 請求の範囲

1. 実質的に鉛を含まない合金粒子であって、各合金粒子は、示差走査熱量測定（DSC）によって吸熱ピークが観察される温度として定義される複数の融点を示し、該複数の融点は初期最低融点（a）及び最高融点を含み、

各合金粒子は少なくとも表面部分において該初期最低融点（a）を示し、

各合金粒子を、該初期最低融点（a）又はそれ以上の温度で加熱し、それにより各合金粒子について該初期最低融点（a）を示すその少なくとも表面部分を溶融せしめ、その後、各合金粒子を室温まで冷却させ、それによって各合金粒子の溶融部分を固化させると、加熱及び固化を経た各合金粒子は初期最低融点（a）より高い上昇最低融点（a'）を示す、ことを特徴とする合金粒子。

2. 該上昇最低融点（a'）が、該初期最低融点（a）よりも2℃以上高いことを特徴とする、請求項1に記載の合金粒子。

3. 該初期最低融点（a）が40～250℃の範囲にあることを特徴とする、請求項1または2に記載の合金粒子。

4. 各合金粒子が、(i) 40～250℃の範囲にある初期最低融点(a)を示す最低融点合金相、及び(ii) 250℃を超える融点を示す高融点合金相を含み、該最低融点合金相(i)は粒子表面から $0.2r$ (rは合金粒子の半径を表す)以内の距離にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の合金粒子。

5. 各合金粒子が、更に(i')該加熱前において、40～250℃の範囲にあり且つ該初期最低融点(a)よりも高い初期融点(b)を示す低融点合金相を有し、該低融点合金相(i')は粒子表面から $0.2r$ (rは合金粒子の半径を表す)以内の距離にあることを特徴とする請求項4に記載の合金粒子。

6. 示差走査熱量測定に付した際に、少なくとも1つの発熱ピークを示すことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の合金粒子。

7. 各合金粒子が、第1金属種として、Cu及びSnを含有し、第2金属種として、Ag、Bi、In及びZnからなる群より選ばれる少なくとも2種を含有し、第3金属種として、Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr及びPからなる群

より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする、  
請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の合金粒子。

8. 各合金粒子において、

該第 1 金属種としての Cu の含有量が 10 ~ 90 重量% であり、

該第 1 金属種としての Sn の含有量が 5 ~ 80 重量% であり、

各合金粒子が該第 2 金属種として Ag を含む場合は、  
Ag の含有量が 0.5 ~ 20 重量% であり、

各合金粒子が該第 2 金属種として Bi を含む場合は、  
Bi の含有量が 0.5 ~ 15 重量% であり、

各合金粒子が該第 2 金属種として In を含む場合は、  
In の含有量が 0.5 ~ 15 重量% であり、

各合金粒子が該第 2 金属種として Zn を含む場合は Zn  
の含有量が 1 ~ 5 重量% であり、

第 3 金属種の合計含有量が 0.01 ~ 3 重量% である  
ことを特徴とする、請求項 7 に記載の合金粒子。

9. 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の合金粒子の製造方法で  
あって、

(1) 合金を形成し得る、複数の異なる金属又は合金から  
なる原料混合物を提供し、

100

- (2) 該原料混合物を不活性ガス雰囲気下で加熱溶融することによって溶融原料混合物を得、
- (3) 該溶融原料混合物を急冷しながら粒状化することによって合金前駆体粒子を得、
- (4) 該合金前駆体粒子の表面を少なくとも1種の低融点金属で、めっき法、スパッタ法、蒸着法、スプレーコーティング法及びディップ法からなる群より選ばれる方法によって表面処理する、
- ことを特徴とする方法。

10. 該原料混合物が、第1金属種として、Cu及びSnを含有し、第2金属種として、Ag、Bi、In及びZnからなる群より選ばれる少なくとも2種を含有し、第3金属種として、Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr及びPからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有し、該表面処理に用いる金属がSn、In及びBiからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項9に記載の製造方法。

11. 該合金粒子を、水素ガス、一酸化炭素ガス、メタンガス及び硫化水素ガスからなる群より選ばれる少なくとも1つの還元性ガスを、該還元性ガスと不活性ガスとの合計体積に対して0.001～49体積%の濃度で含む不活性ガス雰囲

気下でさらに加熱することを特徴とする、請求項 9 に記載の  
製造方法。

12. (1) 導電性フィラーとしての、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の、初期最低融点 (a) を示す合金粒子、

(2) 熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂を包含する有機バインダー、及び

(3) 有機バインダーの硬化剤を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点 (a) が該有機バインダーの硬化温度の ± 50 °C の範囲内にあることを特徴とする導電性接着剤。

13. 該導電性フィラーとしての合金粒子の量が、合金粒子及び該有機バインダーの合計重量に対して 70 ~ 95 重量 % であり、該熱可塑性樹脂の量は、該熱可塑性樹脂および該熱硬化性樹脂の合計重量に対して 3 ~ 97 重量 % であり、該導電性フィラーとしての合金粒子の平均粒径が 0.1 ~ 20 μm であり、且つ合金粒子の酸素含有量が 10, 000 ppm 以下である、ことを特徴とする請求項 12 に記載の導電性接着剤。

14. 該熱可塑性樹脂が水素結合性を有する官能基を有する樹脂であり、該熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、フェノール樹

## 102

脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂及びウレア樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項12または13に記載の導電性接着剤。

15. 該熱硬化性樹脂が、該熱可塑性樹脂に対して相溶性を有することを特徴とする、請求項12～14のいずれかに記載の導電性接着剤。

16. 該熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂であり、該熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項15に記載の導電性接着剤。

17. (1) 導電性フィラーとしての請求項1～8のいずれかに記載の、初期最低融点(a)を示す合金粒子1重量部、及び

(2) 有機バインダー0.05～300重量部を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点(a)が該有機バインダーの硬化温度の±50℃の範囲内にあることを特徴とする異方導電性フィルム。

18. 該導電性フィラーとしての合金粒子の平均粒径が0.1～20μmであり、且つ合金粒子の酸素含有量が10,0

0.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載の異方導電性フィルム。

19. 該有機バインダーが熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂及び光熱硬化性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の樹脂を含有していることを特徴とする、請求項 17 または 18 に記載の異方導電性フィルム。

20. (1) 複数の電極 (A) が、表面に配置されてなる基板、

(2) 複数の電極 (B) が、表面に配置されてなるフレキシブル絶縁フィルム、及び

(3) 請求項 17 ~ 19 のいずれかに記載の異方導電性フィルムであつて、該電極 (A) 及び該電極 (B) の間に、両側表面が該電極 (A) 及び該電極 (B) にそれぞれ面するよう配置されてなる異方導電性フィルムを包含し、

電極 (A) 及び電極 (B) はそれぞれ陰極及び陽極、又は陽極及び陰極であり、

該電極 (A) 及び該電極 (B) の間に配置された異方導電性フィルムが異方導電性を示すことを特徴とする電子部品。

## 104

21. 該フレキシブル絶縁フィルム上の各電極（B）がそれぞれ独立してCu電極、Al電極、Au電極、Ag電極、Pt電極、Pd電極、Ag-Pd電極、Sn-Pb電極、Sn-Pb-Bi電極、Au-Pt電極、Ni電極、AuめっきNi電極、Cu-Ag合金電極、Ag-Pt電極、Sn/PbはんだめっきCu電極、及びSn/PbはんだめっきAl電極からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項20に記載の電子部品。

22. 該基板がプリント回路基板、ハイブリッドIC基板及び液晶パネル基板からなる群より選ばれることを特徴とする、請求項20または21に記載の電子部品。

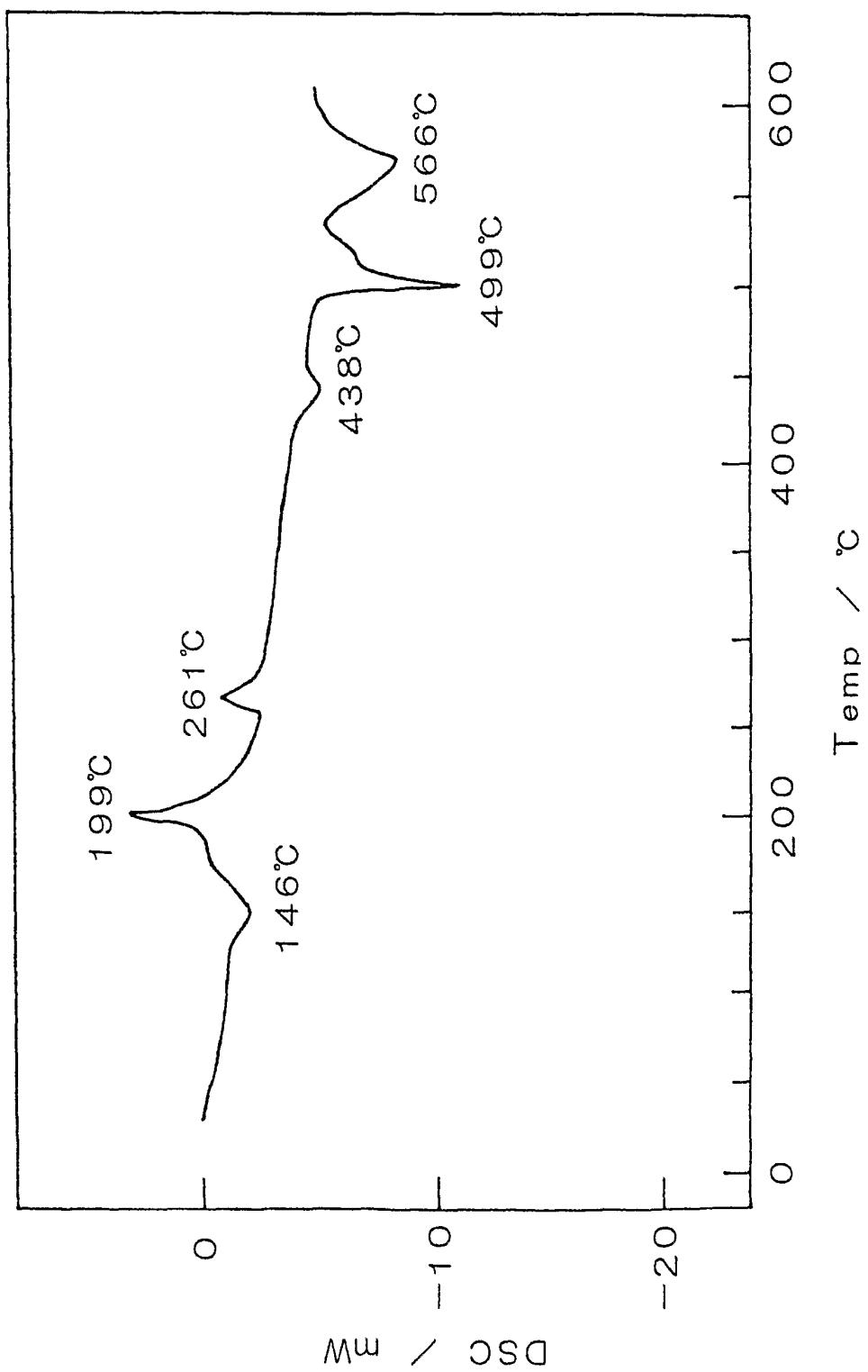
23. (1) 導電性フィラーとしての請求項1～8のいずれかに記載の、初期最低融点（a）を示す合金粒子、及び  
(2) フラックス

を包含してなり、該合金粒子の初期最低融点（a）が該フラックスの揮発温度の±50℃の範囲内にあることを特徴とするはんだペースト。

24. 請求項23に記載のはんだペーストを用いて、基板上に電子部品を実装して得られる電子部品実装基板。

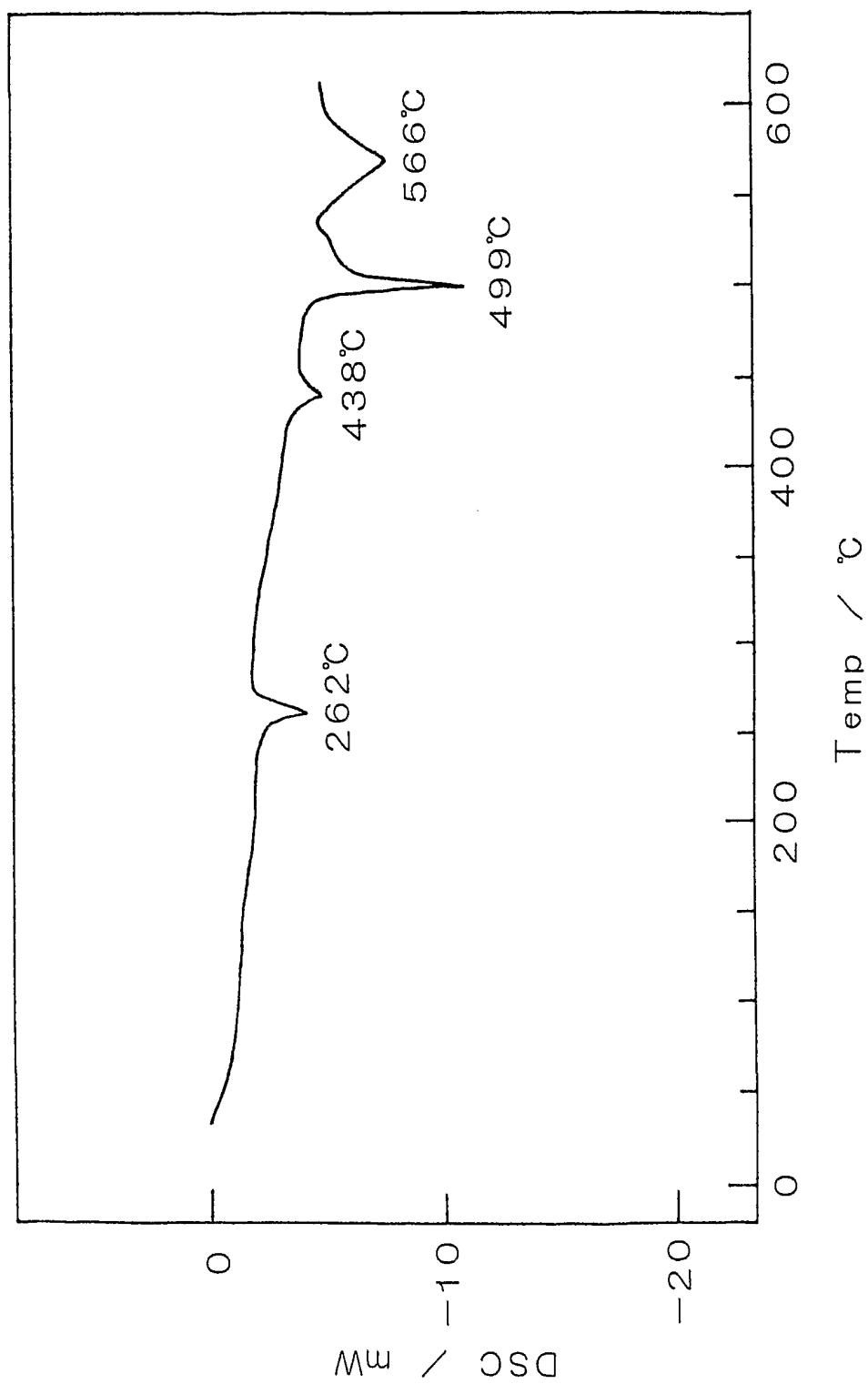
1 / 6

Fig. 1 (a)



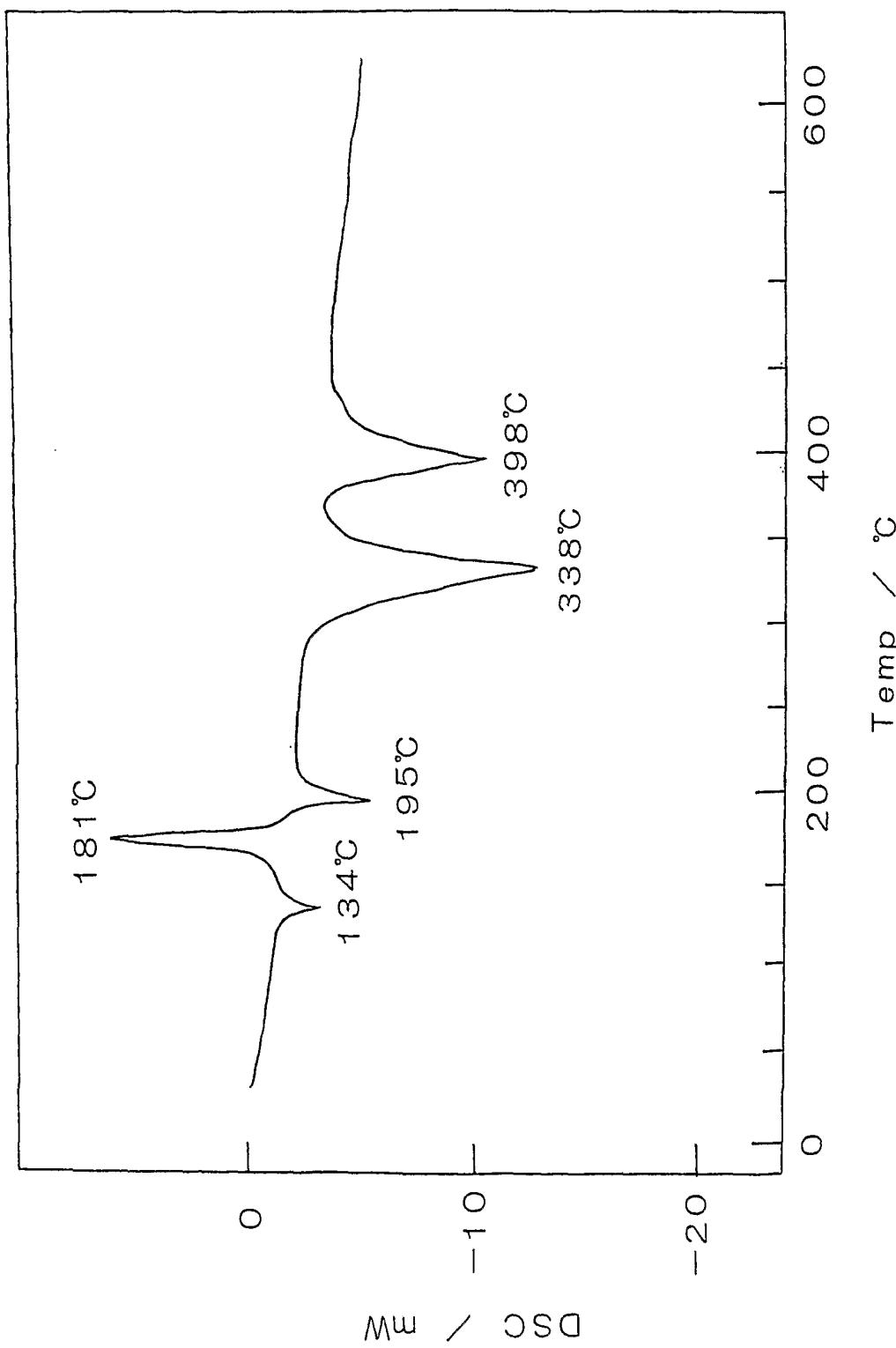
2 / 6

Fig. 1 (b)



3 / 6

Fig. 2 (a)



4 / 6

Fig. 2 (b)

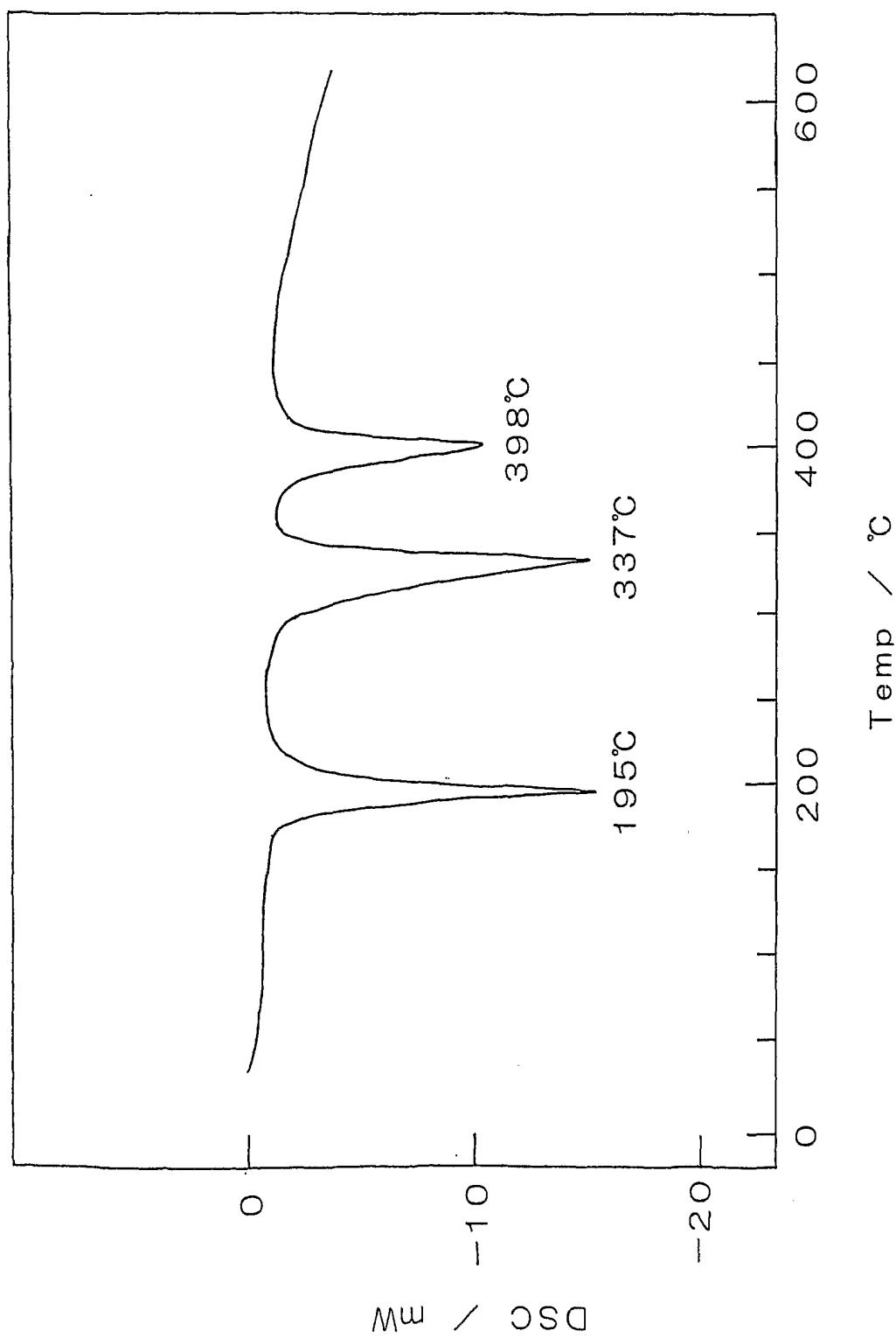
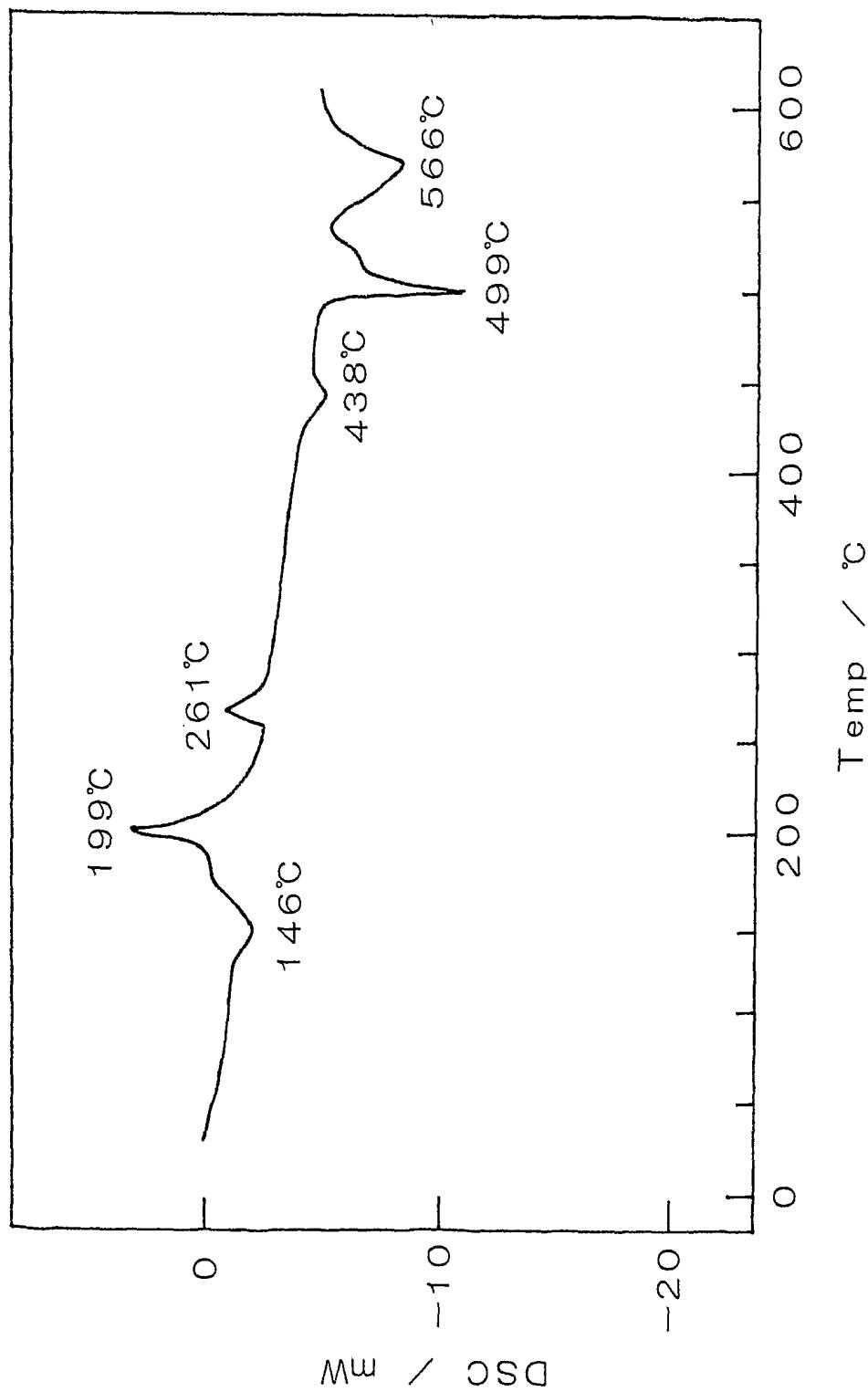


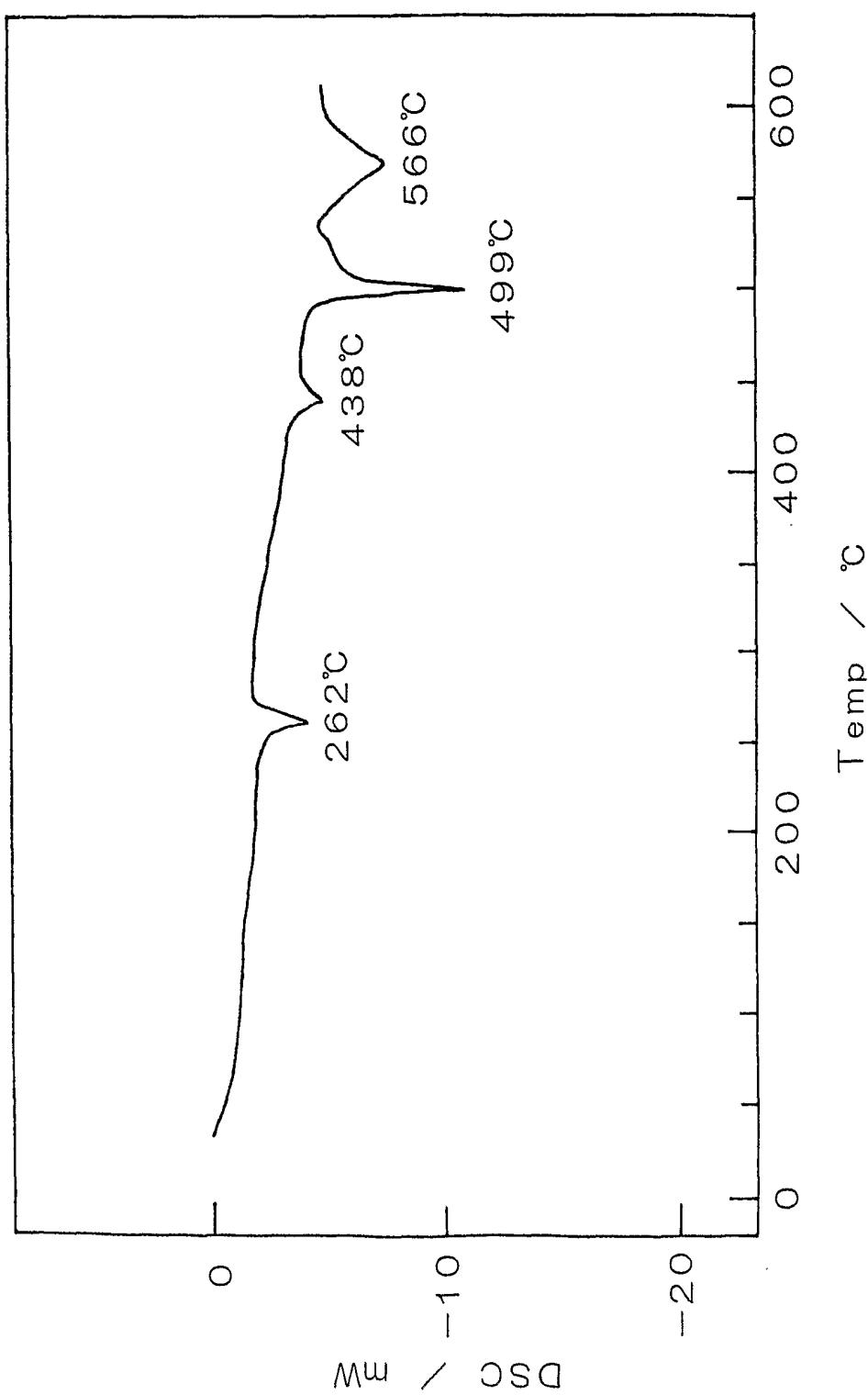
Fig. 3 (a)

5 / 6



6 / 6

Fig. 3 (b)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/08687

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> B22F1/02

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B22F1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-337679 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), page 2 (Family: none)	9,11,21-24
Y	JP 6-47577 A (Mitsubishi Electric Corporation), 22 February, 1994 (22.02.94), page 2; Par. No. [0013] (Family: none)	1-6,9,11
Y	JP 7-155980 A (NEC Kansai Ltd.), 20 June, 1995 (20.06.95), Par. No. [0003]; column 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 11-129091 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 18 May, 1999 (18.05.99), page 2 (Family: none)	7-8,10,21-24
Y	US 5817194 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co.), 06 October, 1998 (06.10.98), & JP 10-144718 A Claims 1 to 3	7-8,10-11

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 document 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 10 December, 2001 (10.12.01)	Date of mailing of the international search report 25 December, 2001 (25.12.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08687

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-279902 A (Asahi Chem. Ind. Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Par. No. [0013]; columns 4 to 6 (Family: none)	12-24
Y	JP 10-265748 A (Asahi Chem. Ind. Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), Par. No. [0013]; columns 4 to 6 (Family: none)	12-24
Y	JP 3-46774 A (Catalysts & Chem. Ind. Co., Ltd.), 28 February, 1991 (28.02.91), pages 2, 5 (Family: none)	17-20

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int C17 B22F1/02

## 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 C17 B22F1/02

## 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 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001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 カテゴリーエ	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 請求の範囲の番号
	次頁参照	

 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エ

- 「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

10.12.01

## 国際調査報告の発送日

25.12.01

## 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)

山本 一正



4K 7454

電話番号 03-3581-1101 内線 6729

## 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 請求の範囲の番号
Y	J P 5-337679 A (松下電器株式会社) 21. 12月. 1993 (21. 12. 93) 2頁 (アミリーなし)	9、 11 21-24
Y	J P 6-47577 A (三菱電機株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) 2頁、 段落0013 (アミリーなし)	1-6、 9、 11
Y	J P 7-155980 A (関西日本電気株式会社) 20. 6月. 1995 (20. 06. 95) 段落0003、 2欄 (アミリーなし)	1-6
Y	J P 11-129091 A (日本特殊陶業株式会社) 18. 5月. 1999 (18. 05. 99) 2頁 (アミリーなし)	7-8、 10、 21-24
Y	U S 5817194 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., ) 06. 10. 1998 (06. 10. 98) & J P 10-144718 A 請求項1-3	7-8、 10-11
Y	J P 10-279902 A (旭化成工業株式会社) 20. 10月. 1998 (20. 10. 98) 段落0013、 4-6欄 (アミリーなし)	12-24
Y	J P 10-265748 A (旭化成工業株式会社) 06. 10月. 1998 (06. 10. 98) 段落0013、 4-6欄 (アミリーなし)	12-24
Y	J P 3-46774 A (触媒化成工業株式会社) 28. 2月. 1991 (28. 02. 91) 2、 5頁 (アミリーなし)	17-20