

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/003725 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/60 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017602
- (22) 国際出願日: 2019年4月25日(25.04.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-121936 2018年6月27日(27.06.2018) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 亮太 (YAMAGUCHI Ryota);
〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C

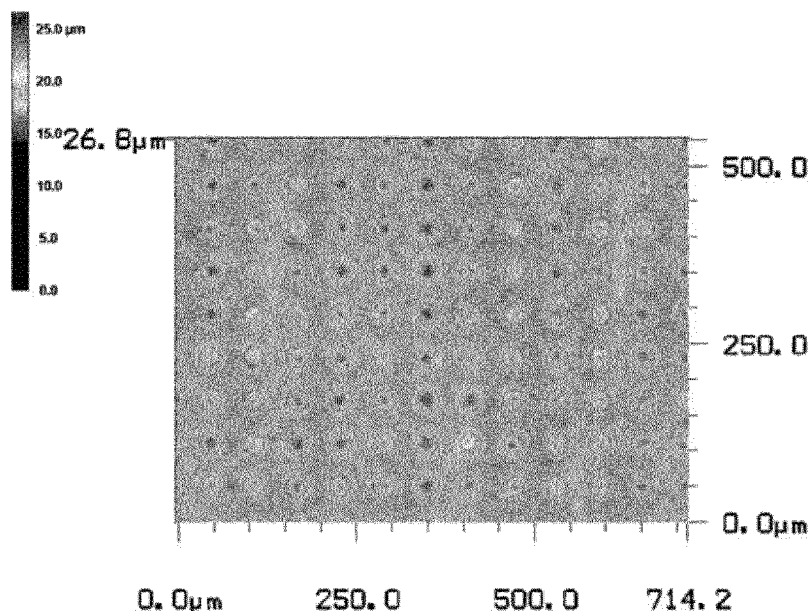
株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 関根 信博 (SEKINE Nobuhiro); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 矢田 真(YADA Makoto); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 佐野 義之(SANO Yoshiyuki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE FOR PILLAR FORMATION

(54) 発明の名称: ピラー形成用導電ペースト



(57) Abstract: In the conventional method of electroplating, the difficulty of forming fine pillars without being affected by undercutting was problematic. Further, in electroless plating, the difficulty of forming pillars of the same shape without voids was problematic. Here, by using this conductive pillar formation paste to produce pillars by embedding, the present invention aims to enable preventing undercutting and to provide metal pillars of the same shape with excellent reproducibility. A conductive paste which consists of fine metal microparticles and is characterized by having a specific microparticle content ratio was found to be particularly effective in pillar formation.

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：従来方法である電解メッキ法においてはアンダーカットの影響を受けずに微細なピラーを形成することが困難であるという問題があった。また、無電解メッキ法においてはボイドなく同一形状のピラーを形成することが困難であるという問題があった。そこで、本発明のピラー形成用導電ペーストを用いて、埋め込み法によりピラーを作製することにより、アンダーカットを防止できるとともに、再現性良く同一形状の金属ピラーを提供することを目的とする。微細な金属微粒子であり、かつ、特定の微粒子の含有率を特徴とする導電ペーストがピラーの形成において、特段に効果があることを見出した。

明 細 書

発明の名称：ピラー形成用導電ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、半導体パッケージ内において、半導体チップとパッケージインターポーザの接続方式であるフリップチップ実装の端子である、金属ピラー（P i l l a r）あるいは金属ポスト（P o s t）用の金属微粒子を含有する導電ペーストに関する。

背景技術

[0002] 半導体装置においては、半導体チップ上に電子回路を形成し、半導体チップ上の電極と半導体パッケージ上の電極とを接続して形成される。従来、半導体チップ上の電極と半導体パッケージ上の電極との間は、金あるいは銅製のボンディングワイヤを用いて電氣的に接続されていた。半導体チップと半導体パッケージの間の電氣的な接続方法としてフリップチップ法が用いられている。フリップチップ法における代表的な接続方法として、金バンプやはんだバンプが用いられている。

しかしながら、近年のチップの高集積化に伴い、最近は銅ピラーを用いたフリップチップ技術が注目されている。銅ピラーは、半導体チップ上に形成し、銅ピラー先端を半導体パッケージの電極と接続する。銅ピラーとしては、ピラー直径70 μ m以下、ピラー高さが50～60 μ mのものが一般に用いられている。

銅ピラーは材質が低電気抵抗の銅であることから、はんだバンプに比べて大電流に対応できる。また、銅ピラーははんだバンプに比較してはんだ供給量を抑えることができるため、バンプピッチの微細化が可能である。さらに、金バンプは電極との接触面積が小さいのに対し、銅ピラーは半導体チップ上の電極から半導体パッケージ上の電極に至るまで同じ断面積を維持できることから、大電流に対応可能であるという利点を有する。

上記理由により、銅ピラーの作製は半導体実装において重要であり、銅ピ

ラーを簡便に作製する方法が望まれている。

[0003] 基板上に銅ピラーを形成する方法として、メッキ技術を利用した方法が知られている。

シード層と呼ばれるメッキ層を電極パッド上に作製し、電解メッキにより銅ピラーを形成する方法である。しかしながら、メッキによりピラーを形成する場合、全面にシード層を設けるため、ピラー作製後にパターニングされたレジスト層及びシード層を除去する工程が必要となる。シード層をエッチングにより除去する工程において、アンダーカットによりメッキ法により微細なピラーを作製することは困難であるという課題が存在する。

また、メッキ技術により銅ピラーを形成する方法として、無電解メッキを使用する方法もある。半導体チップ上にフォトレジスト層を形成し、銅ピラーを形成する部分のフォトレジスト層を開口し、開口部分に無電解で銅めっきを形成し、さらに銅めっきの頂部にはんだめっきを形成する方法である。しかしながら、当該方法において、銅ピラーの高さ／直径比（アスペクト比）が大きい細長い銅ピラーを形成するためには、直径が小さく深い穴にめっきを成長させる必要がある。この場合、開口部に十分な濃度のめっき液を送り続けることが難しく、めっきの成長が遅くなりスループットが悪化すること、銅ピラーの直径が目標より細くなるなど形状が不安定になること、析出する銅にボイドが生じること、などから品質及び再現性に問題が生じるという課題がある。

[0004] また、メッキ法は大量の廃液を再生又は処分する必要があり、環境負荷が大きく設備維持にコストも要することから代替手段が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-29636号公報

特許文献2：特開2012-15396号公報

特許文献3：WO2016/031989号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] したがって、従来方法である電解メッキ法においてはアンダーカットの影響を受けずに微細なピラーを形成することが困難であるという問題があった。また、無電解メッキ法においてはボイドなく同一形状のピラーを形成することが困難であるという問題があった。

[0007] 本発明のピラー形成用導電ペーストを用いて、埋め込み法によりピラーを製作することにより、アンダーカットを防止できるとともに、再現性良く同一形状の金属ピラー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] 本発明者らは、前記諸問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、微細な金属微粒子であり、かつ、特定の金属微粒子の含有率を特徴とする導電ペーストがピラーの形成において、特段に効果があることを見出した。

[0009] すなわち本発明は、

(1) 本発明は、金属微粒子と、保護剤と、を含むピラー形成用導電ペーストであって、前記金属微粒子の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満であり、かつ、前記導電ペースト中の金属微粒子含有率が40以上95質量%濃度未満であることを特徴とするピラー形成用導電ペーストである。

[0010] (2) さらに沸点 250°C 以下の溶剤を含むことを特徴とする(1)記載のピラー形成用導電ペーストである。

[0011] (3) 前記記載の保護剤として炭素数8～200のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)記載のピラー形成用導電ペーストである。

[0012] (4) 前記記載の炭素数8～200のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物の含有率が全ペースト中15質量%濃度以下である、(1)～(3)いずれかに記載のピラー形成用導電ペースト。

[0013] (5) 前記記載の金属微粒子の金属が、銀、銅又はこれらの複合体である、(1)から(4)いずれかに記載のピラー形成用導電ペースト。

[0014] (6) (1)から(5)いずれかに記載のピラー形成用導電ペーストを用い

て作製されたピラー。

を提供するものである。

発明の効果

[0015] 本発明は、充填法によりピラーを作製するための導電ペーストである。

本発明を用いることにより、従来技術であるメッキ技術を使用することなく、スキージ等であらかじめ導電ペーストをパターンニングされたレジスト層の開口部分に充填させることでピラーを簡便に形成することができる。

導電ペーストを用いて電極基板上に直接ピラーを形成することにより、従来方法による課題であったエッチング時のアンダーカットを解決することができ、微細な銅ピラーの形成が可能となる。

導電ペーストによるピラー作製は、メッキ液の劣化や、イオンの拡散律速などの制限を受けないため、無電解メッキ法の品質や再現性の課題も解決できる可能性があると考えられる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]直径30 μm の開口部に導電ペーストを充填し、焼結した際の表面形状。

[図2]直径30 μm の開口部に導電ペーストを充填し、焼結した際の断面曲線。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0018] <金属微粒子>

本発明の金属微粒子として用いることができる金属種は、当該金属種が後述する保護剤中の官能基と化学的に結合できるものであれば特に制限されない。例えば、金、銀、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、白金、パラジウム、スズ、クロム、鉛、タングステン等を用いることができる。また、金属種は一種類であっても、二種類以上の混合物、または合金であっても良い。導電ペースト中の金属微粒子含有率は、40以上95質量%濃度未満の範囲で 사용할 ことができる。より好ましくは60～90質量%濃度の範囲で使

用可能である。

[0019] <保護剤>

本発明の保護剤は、金属微粒子や溶剤との親和性を有する官能基を有する化合物を任意に選択することができる。また、使用する保護剤は、分子量の大小にかかわらず使用することができる。使用する金属種や所望する物性に応じて保護剤を設計することで高導電性や分散安定性を金属微粒子に付与することが可能である。

[0020] 具体的には、金属に対しやや強い吸着能を有するカルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基、複素芳香族基（例えばイミダゾール基）等を有する保護剤を使用することにより、微粒子に高い分散安定性を付加することができる。また、金属に対し中程度の相互作用を示し分散媒の液性によって吸着能が変化するアミノ基（例、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基）、ヒドロキシ基（ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基）、芳香族基（たとえばベンジル基）等を有する保護剤を使用することにより、低温焼結においても低い体積抵抗率を発現する高導電性を付加することができる。このように種々の目的に応じて金属微粒子用保護剤を選択することで金属微粒子の特性を自在に変更することができる。低分子量の保護剤を用いる場合は、二種以上の化合物を併用することで様々な特性を発現できる。高分子量の保護剤を用いる場合は、化合物中の官能基の数及び種類を変更することで様々な特性を発現できる。

[0021] 導電ペースト中の保護剤濃度は、全ペースト中15質量%濃度以下の範囲で使用することができる。より、好ましくは10質量%濃度以下の範囲である。保護剤濃度が高すぎる場合には、焼結時に金属粒子同士のネッキング現象が十分に生じず、高い導電性を発現させることが困難となる。

[0022] 保護剤の具体例として以下の物質を例として列挙することができる、

例えば、カルボキシル基を有するカルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン

酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、パルミトオレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リシノール酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジグリコール酸、マレイン酸、イタコン酸、安息香酸、N-オレイルサルコシン、N-カルボベンゾキシー-4-アミノ酪酸、p-クマル酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-ヒドロキシミリスチン酸、2-ヒドロキシパルミチン酸、2-ヒドロキシイコサン酸、2-ヒドロキシドコサン酸、2-ヒドロキシトリコサン酸、2-ヒドロキシテトラコサン酸、3-ヒドロキシカプロン酸、3-ヒドロキシオクタン酸、3-ヒドロキシノナン酸、3-ヒドロキシデカン酸、3-ヒドロキシウンデカン酸、3-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシトリデカン酸、3-ヒドロキシテトラデカン酸、3-ヒドロキシヘキサデカン酸、3-ヒドロキシヘプタデカン酸、3-ヒドロキシオクタデカン酸、15-ヒドロキシペンタデカン酸、17-ヒドロキシヘプタデカン酸、15-ヒドロキシペンタデカン酸、17-ヒドロキシヘプタデカン酸、ラウロイルサルコシン、6-アミノヘキサン酸、2-ベンゾイル安息香酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシペンタデカン酸、2-ヒドロキシパルミチン酸、3-ヒドロキシデカン酸、15-ヒドロキシペンタデカン酸、ラウロイルサルコシン、6-アミノヘキサン酸、N-(tert-ブトキシカルボニル)-6-アミノヘキサン酸、[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸、N-カルボベンゾキシー-β-アラニン等を例示することができる。また、多量体を形成する化合物であれば、これらの二量体及び三量体から六量体までの多量体を用いても良い。また、1又は2以上のカルボン酸を任意の割合で組み合わせて用いることもできる。

[0023] 例えば、アミノ基を有するアミンとしては、2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、2-イソプロポキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、N-メチ

ルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-イソプロピルエチレンジアミン、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、3-イソプロピルアミノプロピルアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1, 4-ジアミノブタン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1, 5-ジアミノペンタン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1, 6-ジアミノヘキサン、2-(アミノエチルアミノ)エタノール、2-(アミノエトキシ)エタノール、3-(2-ヒドロキシエチルアミノ)プロピルアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N-(3-アミノプロピル)ジエタノールアミン等を例示することができる。この他に、アミン類として第二級アミン化合物、又は、第三級アミン化合物も併用することができる。

[0024] 本発明で用いる保護剤の一例として、炭素数8~200のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物を用いることができる。当該保護剤のポリエチレンオキシド部位は、沸点が250℃以下のアルコール系溶媒など本発明で用いる特定の溶媒との親和性に優れることから、金属微粒子の凝集を強く抑制でき、金属微粒子の高分散を可能とする。これは即ち、金属微粒子が高密度に充填されている状態であるため、加熱処理による保護剤及び溶媒の分解除去に伴うボイド発生を起こさず、高密度充填を可能とする。

また、本発明の保護剤を用いて合成した金属微粒子は、保護剤存在量が2~10質量%濃度程度と少なく、焼成時の金属粒子同士のネッキング現象を妨げない。

[0025] 本発明で用いられる炭素数8~200のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物を含有する金属微粒子（有機化合物と金属微粒子の複合体）の例として、特許第4784847号公報、特開2013-60637号公報又は特許第5077728号公報が挙げられ、ここに記載の方法で合成することができる。これらは、チオエーテル型（R-S-R'）化合物が金属粒子

表面に対して適切な親和吸着効果と、加熱による迅速な脱離性を有することが特徴となっており、低温融着特性を示す金属微粒子として開発されている。

[0026] また、他の例として、特開 2010-209421 号公報に記載のチオエーテル基を有する高分子化合物のうち、炭素数 8～200 のポリエチレンオキシド部位を有する高分子化合物が複合した金属微粒子、さらには、特許第 4697356 号公報に記載のチオエーテル基を有しリン酸エステル基を有する高分子化合物のうち、炭素数 8～200 のポリエチレンオキシド部位を有する高分子化合物が複合した金属微粒子などが挙げられる。これらのポリエチレンオキシド構造を含む高分子化合物の製造は、これら公報に記載の方法に従い行うことができる。

また、本発明においてこれらのポリエチレンオキシド構造を含むリン酸エステル型有機化合物は、チオエーテル基を有しリン酸エステル基をも有しており、これらの基を有することにより、金属微粒子表面に対して適切な親和吸着効果と、加熱による迅速な脱離性を付加することができる。

[0027] エチレンオキシド構造を繰り返し単位として有する鎖状の官能基は、溶媒親和部として機能する。このポリエチレンオキシド構造の炭素数は、8～200 のものを用いることが好適であり、炭素数 8～100 のものを用いることがより好適である。

[0028] <溶媒>

本発明で用いることができる溶媒としては、沸点が 250℃以下の化合物であれば分子量の大小にかかわらず、特に制限されることはない。水又は／及び有機溶剤を溶媒として用いることが可能である。前記溶媒は、金属微粒子を凝集させない良溶媒を用いることが、均一な粒子系を有する導電ペーストを製造する上では好ましい。

[0029] 溶媒は、導電ペースト焼結時に揮発することが望ましい。しかし、高い焼結温度はレジスト膜を変質させ、ダメージを与えてしまう。したがって、レジスト膜へのダメージが生じない温度範囲に沸点を有する有機溶剤を溶媒と

して使用することがより望ましい。

[0030] 以下に、特に好適に用いることができる有機溶剤について例示列挙するが、本発明はこれら化合物に限定されるものではない。

[0031] 例えば、水酸基を含む有機溶剤としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール、tert-アミルアルコール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、4-メチル-2-ペンタノール、ネオペンチルグリコール、プロピオニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、イソブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、2,5-ヘキサジオール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどを例示することができる。

その他、水酸基を含まない有機溶剤として、アセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、アクリロニトリル、プロピオニトリル、n-ブチロニトリル、イソブチロニトリル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクト、プロピオラクトン、炭酸-2,3-ブチレン、炭酸エチレン、炭酸1,2-エチレン、炭酸ジメチル、炭酸エチレン、マロン酸ジメチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、サリチル酸メチル、二酢酸エチレングリコール、 ϵ -カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルム

アミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルホルムアミド、N－メチルアセトアミド、N－エチルアセトアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、ホルムアミド、ピロリジン、1－メチル－2－ピロリジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ナフタレンも例示することができる。

[0032] 導電ペースト中の溶媒濃度は、60質量％濃度以下の範囲で 사용할 ことができる。より、好ましくは30質量％濃度以下の範囲である。

[0033] (混合物の沸点測定方法)

複数の溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いる場合、前期混合溶媒(溶液)の沸点は、JIS K2233-1989「自動車用非鉱油系ブレーキ液」7.1に規定する「平衡還流沸点試験方法」に準じて測定することができる。

具体例をあげると、

(1) 100mL三つ口フラスコに、2種の溶媒を混合した混合溶液60mLと攪拌子を入れる。

(2) オイルバスの液面とフラスコ内の液面をあわせ、オイルバスを用いて加熱する。

(3) 内溶液に気泡が発生した時点の内温を読み取り、混合溶液の沸点とする。

上記具体例に沿って見積もられた沸点を溶媒の沸点として採用することができる。二種以上の溶媒を組み合わせた混合溶媒を本発明に使用する場合には、混合溶媒の沸点が250℃以下であれば特に制限されることはない。

[0034] <金属微粒子の合成>

本発明の金属微粒子の合成方法としては、化学還元方法を採用したが、金属微粒子表面を保護剤より保護することができ、かつ、粒子径が1μm以下であれば、任意の方法を採用することができる。例えば、湿式法として化学還元法のほかに熱分解法、電気化学法を採用することもできる。乾式法としてガス中蒸発法、スパッタ法を採用することもできる。

[0035] 本発明の効果を説明する一例として、以下に本発明で使用する保護剤とし

て炭素数8～200のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物を使用した際の金属微粒子の製造方法について説明する。

前記製造方法の具体例を示すにあたり、金属種を銅又は銀とした場合について記述するが、本発明の導電ペーストの金属種を銅又は銀に限定するわけではない。

炭素数8～200のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物が複合した金属微粒子は、チオエーテル型有機化合物の存在下で、2価の銅イオン化合物又は1価の銀イオン化合物を溶媒と混合する工程と、銅イオン又は銀イオンを還元する工程と組み合わせることで容易に作製することが可能である。

[0036] 2価の銅イオン化合物としては、一般的に入手可能な銅化合物が利用可能であり、硫酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、炭酸塩、塩化物、アセチルアセトナート錯体等が利用できる。0価の銅微粒子との複合体を得る場合には2価の化合物から出発しても1価の化合物から製造してもよく、水分や結晶水を有していても差し支えない。具体的には、結晶水を除いて表現すれば、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 、 CuCO_3 、 CuCl_2 、 Cu_2O 、 $\text{C}_5\text{H}_7\text{CuO}_2$ などが挙げられる。さらに、上記塩類を加熱したり、塩基性雰囲気に曝したりすることにより得られる塩基性塩、たとえば $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 等は最も好適に用いることができる。これら塩基性塩は、反応系内で調製してもよいし、反応系外で別途調製したものを使用してもよい。また、アンモニアやアミン化合物を加えて錯体形成し、溶解度を確保してから還元を用いる一般的な方法も適用可能である。

[0037] 1価の銀イオン化合物としては、一般的に入手可能な銀化合物が利用可能であり、硝酸銀、酸化銀、酢酸銀、フッ化銀、銀アセチルアセトナート、安息香酸銀、炭酸銀、クエン酸銀、銀ヘキサフルオロフォスフェート、乳酸銀、亜硝酸銀、ペンタフルオロプロピオン酸銀等が挙げられ、取り扱い容易性、工業的入手容易性の観点から、硝酸銀または酸化銀を用いることが好まし

い。

[0038] これらの銅又は銀イオン化合物を、予めチオエーテル型有機化合物を溶解又は分散した媒体に溶解、または混合する。このとき用いることができる媒体としては、使用する有機化合物の構造にもよるが、水、エタノール、アセトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンおよびそれらの混合物が好適に用いられ、水-エチレングリコール混合物は特に好ましい。

[0039] チオエーテル型有機化合物の、各種媒体中における濃度としては、引き続き行なう還元反応の制御が容易になる点から、0.3～10質量%濃度の範囲に調整することが好ましい。

[0040] 上記で調整した媒体中に、前記銅又は銀イオン化合物を、一括又は分割して添加し、混合する。溶解しにくい媒体を使用する場合には、予め少量の良溶媒に溶解させておいてから、媒体中に添加する方法であっても良い。

[0041] 混合するチオエーテル型有機化合物と銅又は銀イオン化合物との使用割合としては、反応媒体中でのチオエーテル型有機化合物の保護能力に応じて適宜選択することが好ましいが、通常、銅又は銀イオン化合物1mmolあたりに、チオエーテル型有機化合物として1mmol～30mmol（分子量2000のポリマーを用いる場合、2～60g程度）の範囲で調製し、特に15～30mmolの範囲で用いることが好ましい。ここで、ポリエチレンオキシド構造を含むリン酸エステル型有機化合物を用いても同様に行うことができ、銅又は銀イオン化合物1mmolあたりの有機化合物の使用量も前期と同様である。

[0042] 引き続き、銅又は銀イオンの還元を、各種還元剤を用いて行なう。還元剤としては、ヒドラジン化合物、ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、金属水素化物、ホスフィン酸塩類、アルデヒド類、エンジオール類、ヒドロキシケトン類など、氷冷温から80℃以下の温度で銅又は銀の還元反応を進行させることができる化合物であることが、沈殿物形成の少ない複合体を与えるため、好適である。

- [0043] 銅イオンの還元において、具体的にはヒドラジン水和物、非対称ジメチルヒドラジン、ヒドロキシルアミン水溶液、水素化ホウ素ナトリウムなどの強力な還元剤が好適である。これらは、銅化合物を0価まで還元する能力を有するので、2価および1価の銅化合物を還元銅とし、有機化合物とナノ銅粒子との複合体を製造する場合に適している。
- [0044] 還元反応に適する条件は、原料として用いる銅化合物、還元剤の種類、錯化の有無、媒体、チオエーテル型有機化合物の種類によって様々である。例えば、水系で酢酸銅(II)を水素化ホウ素ナトリウムで還元する場合には、氷冷程度の温度でも0価のナノ銅粒子が調製できる。一方、ヒドラジンをを用いる場合には、室温では反応は遅く、60℃程度に加熱してはじめて円滑な還元反応が起こり、エチレングリコール／水系で酢酸銅を還元する場合には、60℃で2時間程度の反応時間を要する。このようにして還元反応が終了すると、有機化合物と銅系微粒子との複合体を含む反応混合物が得られる。
- [0045] このように調製した銅微粒子は保護剤の効果により、水分を完全に除去して乾燥体粉末とした後に、再び溶媒を添加しても乾燥前の状態と同じように高分散させることが可能である。
- [0046] また、チオエーテル型有機化合物と前記媒体、および銅イオン化合物の混合液中にナノ銀を添加した混合液をあらかじめ調整し、次いで還元剤を添加して銅イオンを前記方法で還元させると、ナノ銀表面を銅が被覆した、銀コア銅シェル微粒子を得ることができる。
- [0047] また、逆にチオエーテル型有機化合物と前記媒体、および銀イオン化合物の混合液中にナノ銅を添加した混合液をあらかじめ調整し、次いで還元剤を添加して銀イオンを前記方法で還元させると、ナノ銅表面を銀が被覆した、銅コア銀シェル微粒子を得ることができる。
- [0048] 還元反応後は、必要に応じて金属化合物残渣、還元試薬残渣、余剰のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物等を除く工程が設けられる。複合体の精製には、再沈殿、遠心沈降または限外濾過が適用可能であり、得られた

複合体を含む反応混合物を洗浄溶媒、例えば水、エタノール、アセトンおよびこれらの混合物によって洗浄することで、前述の不純物を洗い流すことができる。

[0049] ＜ピラー形成用導電ペーストの作製＞

本発明のピラー形成用導電ペーストは、作製した金属微粒子に充填用のペーストとして使い易い溶媒を加え、あるいは、媒体交換することにより、本発明の導電ペーストとしての適性を付与することができる。

[0050] 本発明のピラー形成用導電ペーストには、本発明の効果を損なわない範囲において、必要に応じて、樹脂等のバインダー成分、乾燥防止剤、消泡剤、基材への密着付与剤、酸化防止剤、皮膜形成促進のための各種触媒、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤の様な各種界面活性剤、レベリング剤、離型促進剤等を助剤として添加できる。

[0051] 本発明の導電ペーストは、本発明の効果を損なわない範囲内でフラックス成分を加えることができる。フラックス成分を加えることにより、一層の還元力を持たせて使用することもできる。フラックスとしては、通常用いられる一般的なフラックスを用いることが可能であり、特に制限するものではない。このフラックス中には、通常用いられるロジン、活性剤、チキソ剤等が含まれていても構わない。

[0052] ＜金属微粒子含有率の計算＞

本発明における導電ペースト中の金属微粒子を含有率は、熱重量分析（T G / D T A）により算出することができる。導電ペーストを熱重量分析用アルミパンに精密にはかり、示差熱重量分析装置に載せ、不活性ガス雰囲気下において、室温～600℃まで毎分10℃の割合で昇温して、重量減少率に基づいて金属微粒子含有率を計算した。

[0053] ＜ピラーの形成方法＞

本発明におけるピラーの形成方法については、特に制限されるものではない。例えば、簡便にピラーを形成する方法として、開口部を複数有する基板の開口部分に導電ペーストを充填し、焼結することで作製することもできる。

。

基板として用いる材料に特に制限は無いが、金属、シリコン、セラミック、樹脂、及びこれらの複合材料等を用いることができる。前記基板上にレジスト膜を作製し、開口部をパターニングすることによって開口部を複数有する基板を作製することができる。レジスト膜は、ピラー形成後に除去しても良いが、永久膜として残存させておくこともできる。

導電ペーストの充填方法としては、特に制限されるものではなく、ゴムスqueegee、ドクターブレード、ディスペンサ、インクジェット、プレス注入等を採用することができる。

[0054] 本発明の導電ペーストを、基板の開口部分充填し、金属微粒子が融着する温度まで加熱し、ピラーを作製することができる。このとき、酸化しやすい金属を材料として用いる場合には、水素を含むフォーミングガス下、窒素雰囲気下又はギ酸を通過させて含ませたギ酸を含む窒素の雰囲気下のいずれでも行うことができる。

本発明のピラー形成用導電ペーストは、加熱焼結時に加圧を必要とせず、開口部に充填し焼結するだけで、十分な性能を発揮できる。

[0055] また、塗布を0.9～0.01気圧（900hPa～1hPa）の減圧雰囲気下で行い、その後常圧に戻すことで、開口部に導電ペーストを押し込むこともできる。

[0056] 焼成温度は150～350℃の範囲であれば融着可能であり、焼成時間は1～60分間の範囲あれば十分な性能を発揮するが、作業を短時間にする点、及び、その後のレジスト膜の除去を考えると250℃以下で5～15分間の焼成が好ましい。本発明の導電ペーストを使用すれば、短時間焼成においても十分な性能を発揮することができる。

また、必要に応じて、低温で溶媒を揮発させる仮焼成を行ってから、150～350℃の範囲で本焼成を行う等の、温度プロファイルを用いて焼成を行うこともできる。

[0057] ここで、導電ペースト中の金属微粒子含有率が40質量%濃度未満の場合

、開口部に充填し、焼結させた場合に、金属成分が少なすぎるために金属微粒子同士の融着が進まない。したがって、レジスト剥離後にピラーが自立できないばかりではなく、導電性も十分に発揮されない、という問題が生じる。

以上より、金属微粒子を含む率は少なくとも40質量%濃度有することが好ましい。

[0058] 導電ペースト中の金属微粒子含有率が95質量%濃度を超える場合、高い粘度及びチキソトロピー性により、高アスペクト比の開口部へ均一かつ空隙無く充填することは難しい。また、本発明の特徴であるピラー上部の形状を凹型にすることは難しい。

以上より、金属微粒子を含む率は95質量%濃度以下とすることが好ましい。

実施例

[0059] 以下、実施例をもって本発明を具体的に説明する。ここで「%」は、特に指定がない限り「質量%」である。

[0060] [熱重量分析による重量減少率の測定]

導電ペースト2～25mgを熱重量分析用アルミパンに精密にはかり、EXSTAR TG/DTA6300型示差熱重量分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）に載せ、不活性ガス雰囲気下において、室温～600℃まで毎分10℃の割合で昇温して、100℃～600℃の重量減少率を測定した。前記重量減少率より金属微粒子含有率及び保護剤の含有率を計算した。

[0061] (実施例1)

酢酸銅(Ⅰ)一水和物(3.00g、15.0mmol)（東京化成工業社製）、エチル3-（3-（メトキシ（ポリエトキシ）エトキシ）-2-ヒドロキシプロピルスルファニル）プロピオナート〔ポリエチレングリコールメチルグリシジルエーテル（ポリエチレングリコール鎖の分子量2000（炭素数91））への3-メルカプトプロピオン酸エチルの付加化合物〕（

0.451 g) (D I C社製)、およびエチレングリコール (10 mL) (関東化学社製) からなる混合物に、窒素を 50 mL / 分の流量で吹き込みながら加熱し、125℃で2時間通気攪拌して脱気した。この混合物を室温に戻し、ヒドラジン水和物 (1.50 g、30.0 mmol) (東京化成工業社製) を水 7 mL で希釈した溶液を、シリンジポンプを用いてゆっくり滴下した。約 1 / 4 量を2時間かけてゆっくり滴下し、ここで一旦滴下を停止し、2時間攪拌して発泡が沈静化するのを確認した後、残量を更に1時間かけて滴下した。得られた褐色の溶液を60℃に昇温して、さらに2時間攪拌し、還元反応を終結させた。

<水分散液の調製>

つづいて、この反応混合物をダイセン・メンブレン・システムズ社製の中空糸型限外濾過膜モジュール (H I T - 1 - F U S 1 5 8 2、145 cm²、分画分子量15万) 中に循環させ、滲出する濾液と同量の0.1%ヒドラジン水和物水溶液を加えながら、限外濾過モジュールからの濾液が約500 mLとなるまで循環させて精製した。0.1%ヒドラジン水和物水溶液の供給を止め、そのまま限外濾過法により濃縮すると、2.85 gのチオエーテルを含む有機化合物と銅微粒子との複合体の水分散液が得られた。

得られた銅微粒子を透過型電子顕微鏡 (T E M) により観察すると、得られた銅微粒子の一次粒子径は20 nmであった。水分散液中の不揮発物含量は16質量%濃度であった。T G - D T A測定による重量減少より、得られた銅微粒子には3%のポリエチレンオキシド構造を含む有機物が存在していた。

<導電ペーストの調製>

上記の水分散液5 mLをそれぞれ50 mL三口フラスコに封入し、ウォーターバスを用いて40℃に加温を行いながら、減圧下、窒素を5 mL / minの流速で流すことで、水を完全に除去し、銅微粒子複合体乾燥粉末1.0 gを得た。次に得られた乾燥粉末にアルゴンガス置換したグローブバッグ内で、30分間窒素バブリングしたエチレングリコールを添加し、乳鉢で10

分間混合することで金属微粒子含有率80質量%濃度の導電ペーストを作製した。また、表面張力を調整するためにフッ素系レベリング剤MEGAFACE（DIC社製）を添加した。

[0062]（実施例2）

硝酸銅（東京化成工業社製）5.6g、保護剤としてオクチルアミン（東京化成工業社製）9.2g、リノール酸（東京化成工業社製）2.1gをトリメチルペンタン（東京化成工業社製）1リットルに加え、攪拌混合し溶解した。この混合溶液に、0.01モル／リットルの水素化ホウ素ナトリウム（東京化成工業社製）を含むプロパノール（東京化成工業社製）溶液1リットルを1時間かけて滴下し銅を還元した。さらに、3時間攪拌して黒色の液体を得た。得られた黒色の液体をエバポレーターによって濃縮した後、これにメタノール2リットルを加えて褐色の沈殿物を生成させた後、吸引ろ過により沈殿物を回収した。生成した沈殿物をトリメチルペンタンに再分散させ、ろ過した後、乾燥させて、銅微粒子を黒色の固体として得た。得られた銅微粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察すると、得られた銅微粒子の一次粒子径は6nmであった。次に、TG-DTA測定による重量減少より、得られた銅微粒子には15%の有機物が存在していることを確認した。

[0063] 次に、得られた銅微粒子乾燥粉末1.0gにアルゴンガス置換したグローブバッグ内で、30分間窒素バブリングしたテルピネオール（和光純薬工業製）を添加し、乳鉢で10分間混合することで金属微粒子含有率80質量%濃度の導電ペーストを作製した。また、表面張力を調整するためにフッ素系レベリング剤MEGAFACE（DIC社製）を添加した。

[0064]（実施例3）

アルゴンガス雰囲気下で1Lフラスコに、N,N-ジメチルエチレンジアミン（東京化成工業社製）153.2g（1.738mol）、3-（2-エチルヘキシルオキシ）プロピルアミン（東京化成工業社製）325.6g（1.738mol）を添加後、この混合液の内温が30℃になるまでオイルバスで加熱攪拌した。加熱攪拌下、シュウ酸銀（松田産業社製）35.2

g (0.116 mol) を添加して、内温が40℃になるまで加熱攪拌した。1時間加熱攪拌を維持した後、フラスコ上部を開放し、オイルバスを95℃まで昇温した。シュウ酸銀とアミンの熱分解により反応液が90–97℃まで上昇することを確認後、フラスコをオイルバスから外し、アルゴンガス雰囲気下で反応液の内温が40℃以下になるまで冷却し、銀微粒子分散体を得た。

(銀微粒子分散体のデカンテーション)

過剰なアミンを銀微粒子分散体から除去するために、N-ヘキサン（関東化学社製）によりデカンテーションを実施し、銀微粒子分散体を洗浄した。デカンテーション後、銀微粒子分散体約22gを得た。

(銀微粒子分散体の再分散)

得られた銀微粒子分散体に銀に対して2.0質量%濃度になるように、リシノール酸（東京化成工業社製）を加えた1-ブタノール（関東化学社製）混合液を銀濃度が80質量%になるように添加した。0.5時間程度攪拌し、褐色の導電ペーストを得た。また、表面張力を調整するためにフッ素系レベリング剤MEGAFACE（DIC社製）を添加した。

[0065] 得られた銅微粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察すると、得られた銀微粒子の一次粒子径は17nmであった。次に、TG-DTA測定による重量減少より、得られた銀微粒子には7質量%濃度の有機物が存在していることを確認した。

[0066] 表1は、実施例1から3に記載した方法により作製した導電ペーストを、開口部を有するパターンに埋め込んだ際の評価結果の一覧を示している。開口部の形状は、円柱状である。直径は、100、50、40、30、20μm、開口部の深さは、56μmである。したがって、アスペクト比は、それぞれ0.6、1.1、1.4、1.9、及び2.8である。パターンは、Hole:Space=1:1となるようにデザインした。本実施例においては、埋め込みはスクリーン印刷用のゴムスキージを用いておこなった。ゴムスキージによりペーストを開口部に充填した後、不活性ガ

ス雰囲気下において250℃で10分間焼結させた。

焼結した膜の表面状態を光学顕微鏡及びレーザー顕微鏡を用いて観察し、評価した。

図1には、直径30 μm の開口部に導電ペーストを充填し、焼結した際のレジスト表面の形状を示している。使用した導電ペースト実施例1記載の導電ペーストである。いずれの開口部においても導電ペーストが均一に充填されていることが明らかとなった。

図2には、直径30 μm の開口部に導電ペーストを充填し、焼結した際の断面曲線を示している。破線で示した縦軸0 μm の位置がレジスト表面を示している。この図から、埋め込まれた導電ペーストは上部に凹部形状を有していることが明らかとなった。凹部の中心は、約10 μm 程度へこんでいた。

[0067] 評価基準について、

◎：100個の開口パターン中、90個以上の割合で導電ペーストが充填されている状態。すなわち、歩留まり90%以上を示す。

○：100個の開口パターン中、70個以上の割合で導電ペーストが充填されている状態。すなわち、歩留まり70%以上を示す。

△：100個の開口パターン中、50個以上の割合で導電ペーストが充填されている状態。すなわち、歩留まり50%以上を示す。

×：100個の開口パターン中、50個未満の割合で導電ペーストが充填されている状態。すなわち、歩留まり50%未満を示す。

[0068] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3
金属微粒子含有率		80%	80%	80%
埋め込み 深さ	100 μm	◎	◎	◎
	50 μm	◎	◎	◎
	40 μm	◎	◎	◎
	30 μm	◎	◎	◎
	20 μm	◎	◎	◎

[0069] 本結果は、保護剤の種類及び金属種に限らず導電性ピラーの作製が可能で

あることを示している。また、開口部の径に限らず $20\ \mu\text{m}$ の微細径においても同様のピラーを形成可能である。

[0070] (実施例 4)

実施例 1 記載の方法により作製した銅微粒子複合体乾燥粉末に、アルゴンガス置換したグローブバッグ内で、30 分間窒素バブリングしたエチレンジリコールを添加し、乳鉢で 10 分間混合することで金属微粒子含有率 90 質量%濃度の導電ペーストを作製した。

[0071] (実施例 5)

実施例 1 記載の方法により作製した銅微粒子複合体乾燥粉末に、アルゴンガス置換したグローブバッグ内で、30 分間窒素バブリングしたエチレンジリコールを添加し、乳鉢で 10 分間混合することで金属微粒子含有率 70 質量%濃度の導電ペーストを作製した。

[0072] (実施例 6)

実施例 1 記載の方法により作製した銅微粒子複合体乾燥粉末に、アルゴンガス置換したグローブバッグ内で、30 分間窒素バブリングしたエチレンジリコールを添加し、乳鉢で 10 分間混合することで金属微粒子含有率 40 質量%濃度の導電ペーストを作製した。

[0073] (比較例 1)

実施例 1 記載の方法により作製した銅微粒子複合体乾燥粉末に、アルゴンガス置換したグローブバッグ内で、30 分間窒素バブリングしたエチレンジリコールを添加し、乳鉢で 10 分間混合することで金属微粒子含有率 20 質量%濃度の導電ペーストを作製した。

[0074] (比較例 2)

実施例 1 記載の方法により作製した銅微粒子複合体乾燥粉末に、アルゴンガス置換したグローブバッグ内で、30 分間窒素バブリングしたエチレンジリコールを添加し、乳鉢で 10 分間混合することで金属微粒子含有率 95 質量%濃度の導電ペーストを作製した。

[0075] 表 2 は、実施例 4 から 6 まで及び比較例 1、比較例 2 に記載した方法によ

り作製した導電ペーストを、開口部を有するパターンに埋め込んだ際の評価結果の一覧を示している。

開口部の形状は、円柱状である。直径は、100、50、40、30、20 μm 、開口部の深さは、56 μm である。したがって、アスペクト比は、それぞれ0.6、1.1、1.4、1.9、及び2.8である。パターンは、 $\text{Hole} : \text{Space} = 1 : 1$ となるようにデザインした。

本実施例においては、埋め込みはスクリーン印刷用のゴムスキージを用いておこなった。ゴムスキージによりペーストを開口部に充填した後、不活性ガス雰囲気下において250℃で10分間焼結させた。

焼結させた膜の表面状態を光学顕微鏡及びレーザー顕微鏡を用いて観察し、評価した。

[0076] 評価基準について、

◎：100個の開口パターン中、90個以上の割合で導電ペーストが充填されている状態。すなわち、歩留まり90%以上を示す。

○：100個の開口パターン中、70個以上の割合で導電ペーストが充填されている状態。すなわち、歩留まり70%以上を示す。

△：100個の開口パターン中、50個以上の割合で導電ペーストが充填されている状態。すなわち、歩留まり50%以上を示す。

×：100個の開口パターン中、50個未満の割合で導電ペーストが充填されている状態。すなわち、歩留まり50%未満を示す。

[0077] [表2]

		実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
金属微粒子含有率		90%	70%	40%	20%	95%
スクリーン印刷	100 μm	◎	◎	○	×	△
	50 μm	◎	○	○	×	×
	40 μm	◎	○	△	×	×
	30 μm	◎	○	△	×	×
	20 μm	◎	○	△	×	×

[0078] 本結果は、金属微粒子含有率が40以上95質量%濃度未満の範囲内であ

れば、いずれの径においても導電性ピラーを作製可能であることを示している。

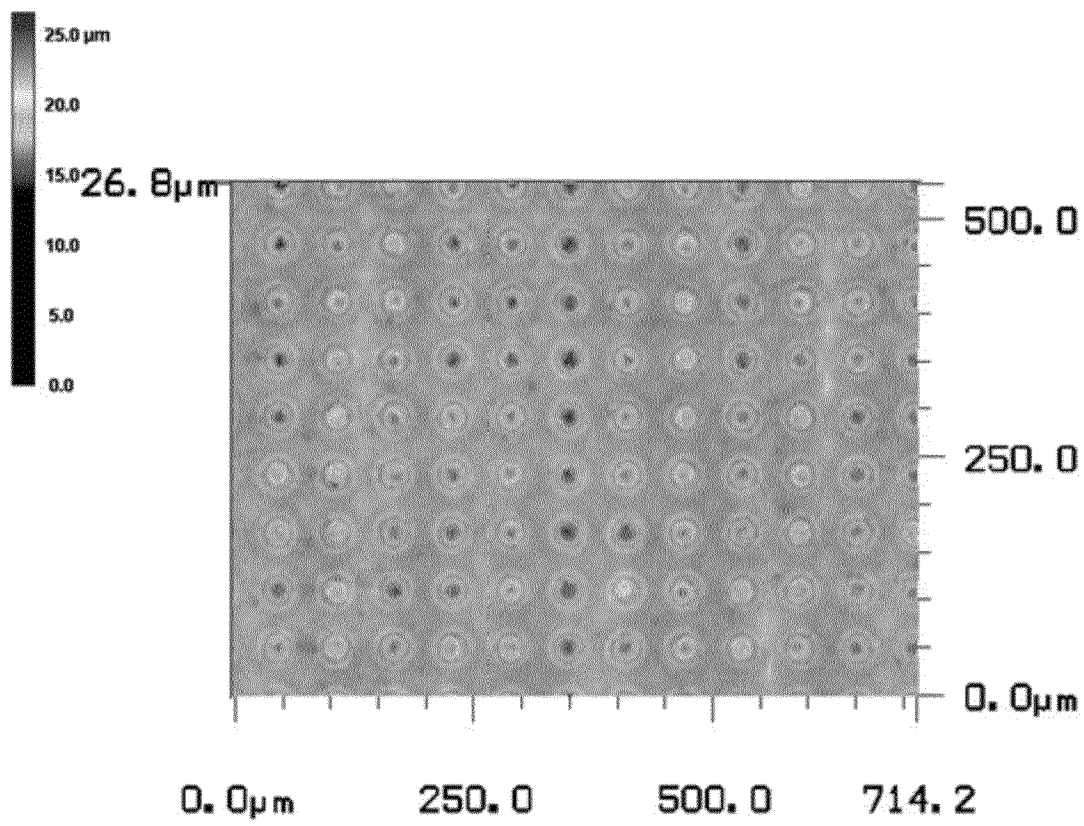
金属微粒子含有率が、40%未満である場合（例えば比較例1）には、その低い金属含有率により焼結後に導電性ピラーを形成することができないことが明らかとなった。

一方で、金属微粒子含有率が95%以上である場合（例えば比較例2）には、ペーストの粘度が高く、流動性が悪い。これにより、ゴムスキージを用いた場合には、開口部に導電ペーストが充填されないことが明らかとなった。

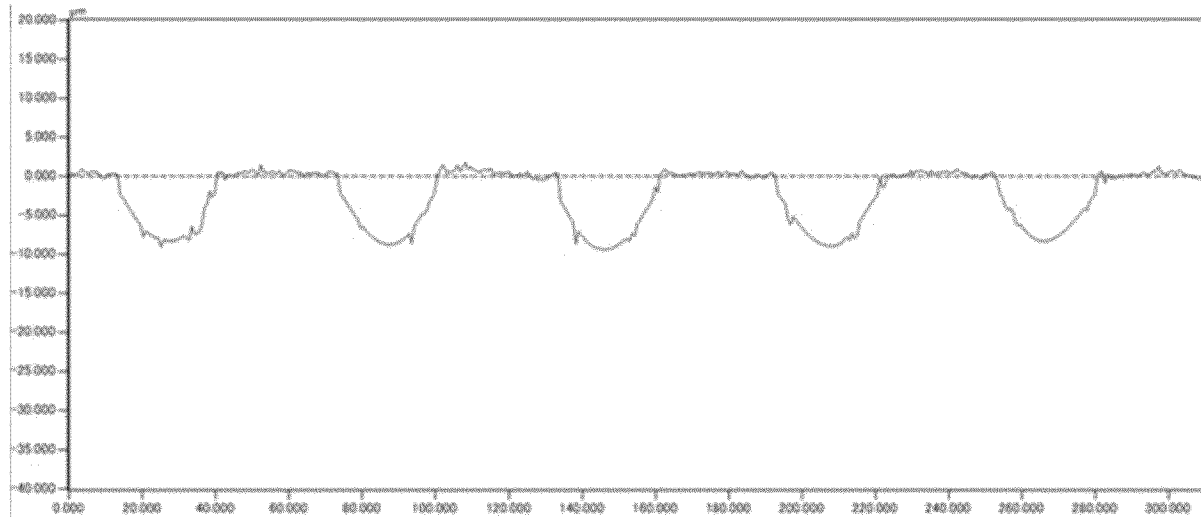
請求の範囲

- [請求項1] 金属微粒子と、
保護剤と、
を含有するピラー形成用導電ペーストであって、
前記金属微粒子の粒子径が1 μm 未満であり、かつ、前記導電ペースト中の金属微粒子含有率が40以上95質量％濃度未満であることを特徴とするピラー形成用導電ペースト。
- [請求項2] さらに沸点250℃以下の溶剤を含有することを特徴とする請求項1記載のピラー形成用導電ペースト。
- [請求項3] 請求項1記載の保護剤が炭素数8～200のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のピラー形成用導電ペースト。
- [請求項4] 請求項3記載の炭素数8～200のポリエチレンオキシド構造を含む有機化合物の含有率が全ペースト中15質量％濃度以下である、請求項1～3いずれか一項記載のピラー形成用導電ペースト。
- [請求項5] 請求項1記載の金属微粒子の金属が、銀、銅又はこれらの複合体である、請求項1～4いずれか一項記載のピラー形成用導電ペースト。
- [請求項6] 請求項1～5いずれか一項記載のピラー形成用導電ペーストを用いて作製されたピラー。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L21/60 (2006.01) i, B22F9/24 (2006.01) i, H01B1/22 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01L21/60, B22F9/24, H01B1/22

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-111800 A (NIPPON HANDA KK) 19 June 2014, paragraphs [0001], [0057], [0087], [0129] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22.07.2019

Date of mailing of the international search report
30.07.2019

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/60(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/60, B22F9/24, H01B1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-111800 A（ニホンハンダ株式会社）2014.06.19, 段落 [0001], [0057], [0087], [0129]（ファミリーなし）	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

22.07.2019

国際調査報告の発送日

30.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

堀江 義隆

5 F

9172

電話番号 03-3581-1101 内線 3516