

(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 2020/004513 A1

(51) 国際特許分類:

<i>B23K 35/14</i> (2006.01)	<i>H01B 1/02</i> (2006.01)
<i>B22F 1/00</i> (2006.01)	<i>H01B 1/22</i> (2006.01)
<i>B23K 35/26</i> (2006.01)	<i>H01B 5/00</i> (2006.01)
<i>C22C 12/00</i> (2006.01)	<i>H01B 5/16</i> (2006.01)
<i>C22C 13/00</i> (2006.01)	<i>H01R 11/01</i> (2006.01)
<i>C22C 28/00</i> (2006.01)	<i>H05K 3/32</i> (2006.01)
<i>H01B 1/00</i> (2006.01)	

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025499

(22) 国際出願日: 2019年6月26日(26.06.2019)

(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 2018-121088	2018年6月26日(26.06.2018)	JP
特願 2019-014853	2019年1月30日(30.01.2019)	JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 赤井 邦彦(AKAI Kunihiko); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 江尻 芳則(EJIRI Yoshinori); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会

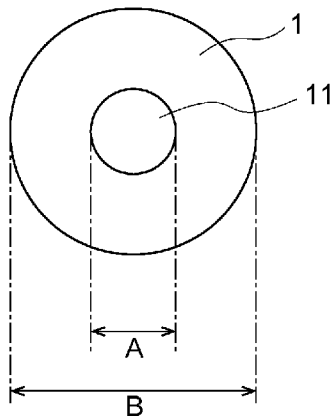
社内 Tokyo (JP). 岡田 悠平(OKADA Yuuhei); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 森谷 敏光(MORIYA Toshimitsu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 須方 振一郎(SUKATA Shinichirou); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 宮地 勝将(MIYAJI Masayuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: SOLDER PARTICLES

(54) 発明の名称: はんだ粒子



(57) Abstract: The present invention relates to solder particles, each of which partially has a flat portion in the surface. By using these solder particles, electrodes facing each other are able to be appropriately connected, thereby achieving an anisotropic conductive material that exhibits excellent conduction reliability and excellent insulation reliability.

(57) 要約: 本発明は、表面の一部に平面部を有する、はんだ粒子に関する。このようなはんだ粒子を用いることで、対向する電極同士を適切に接続することができ、導通信頼性及び絶縁信頼性に優れる異方性導電材料を得ることができる。

WO 2020/004513 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： はんだ粒子

技術分野

[0001] 本発明は、はんだ粒子に関する。

背景技術

[0002] 従来から、異方性導電フィルム、異方性導電ペースト等の異方性導電材料に配合される導電性粒子として、はんだ粒子の使用が検討されている。例えば、特許文献1には、熱硬化性成分と、特定の表面処理を施された複数のはんだ粒子と、を含む導電ペーストが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-76494号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、回路部材の高精細化に伴って接続箇所微小化が進み、異方性導電材料に要求される導通信頼性及び絶縁信頼性が高くなっている。導通信頼性及び絶縁信頼性を確保するためには、異方性導電材料に配合される導電性粒子が対向する電極同士を適切に接続する必要があるが、従来のはんだ粒子を含む異方性導電材料では、必ずしもそれを実現できてはいないのが現状である。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、導通信頼性及び絶縁信頼性に優れる異方性導電材料を得ることが可能な、はんだ粒子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

[0006] 本発明の一側面は、表面の一部に平面部を有する、はんだ粒子に関する。このようなはんだ粒子を用いることで、導通信頼性及び絶縁信頼性に優れる異方性導電材料を得ることが可能である。

- [0007] 一態様において、はんだ粒子の平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、かつ C 、 V 、値が 20% 以下であってもよい。
- [0008] 一態様において、はんだ粒子の直径 B に対する平面部の直径 A の比(A/B)が下記式を満たしていてもよい。
- $$0.01 < A/B < 1.0$$
- [0009] 一態様において、はんだ粒子の投影像に外接する四角形を二対の平行線により作成した場合において、対向する辺間の距離を X 及び Y (但し $Y < X$)としたときに、 X 及び Y が下記式を満たしていてもよい。
- $$0.8 < Y/X < 1.0$$
- [0010] 一態様において、はんだ粒子がスズ、スズ合金、インジウム及びインジウム合金からなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてもよい。
- [0011] 一態様において、はんだ粒子が In-Sn 合金、 In-Sn-Ag 合金、 In-Bi 合金、 Sn-Au 合金、 Sn-Bi 合金、 Sn-Bi-Ag 合金、 Sn-Ag-Cu 合金及び Sn-Cu 合金からなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてもよい。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、導通信頼性及び絶縁信頼性に優れる異方性導電材料を得ることが可能な、はんだ粒子が提供される。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]図1ははんだ粒子の一例を模式的に示す図である。
- [図2]図2ははんだ粒子の投影像に外接する四角形を二対の平行線により作成した場合における、対向する辺間の距離 X 及び Y (但し $Y \leq X$)を示す図である。
- [図3]図3(a)は基体の一例を模式的に示す平面図であり、図3(b)は図3(a)に示す $1-1$ 線における断面図である。
- [図4]図4(a)～(d)は基体の凹部の断面形状の例を模式的に示す断面図である。
- [図5]図5は基体の凹部にはんだ微粒子が収容された状態を模式的に示す断面

図である。

[図6]図6は基体の凹部にはんだ粒子が形成された状態を模式的に示す断面図である。

[図7]図7は実施例1により得られたはんだ粒子のSEM像である。

[図8]図8は基体の凹部の断面形状の他の例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下で例示する材料は、特に断らない限り、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0015] <はんだ粒子>

本実施形態に係るはんだ粒子は、表面の一部に平面部を有する。このとき当該平面部以外の表面は、球冠状であることが好ましい。すなわち、はんだ粒子は、平面部と、球冠状の曲面部と、を有するものであってよい。このようなはんだ粒子を用いて異方性導電材料を得た場合、優れた導通信頼性及び絶縁信頼性を実現することが可能である。以下、この理由について説明する。

[0016] まず、はんだ粒子が有する平面部が電極と接することで、当該平面部と電極との間で広い接触面積を確保することができる。例えば、はんだが濡れ広がり易い材料から形成された電極と、はんだが濡れ広がり難い材料から形成された電極とを接続する場合、後者の電極側にはんだ粒子の平面部が配置さ

れるように調整することで、両電極間の接続を好適に行うことができる。

[0017] また、はんだ粒子と電極との接触面積が広いということは、はんだが濡れ広がり易くなる。例えば、電極（基板）上に配置したはんだ粒子を電極に濡れ広げさせるための方法として、フラックスをはんだ粒子自体又は電極上にあらかじめ塗布し、リフロー（加熱）によってはんだ粒子を溶解させる方法がある。このとき、はんだ粒子の酸化被膜が厚い場合、フラックスが弱い場合等は、はんだ粒子と電極との接触面積が狭いと、はんだが濡れ広がり難い。一方で、はんだ粒子の表面の一部に平面部があると、電極とはんだ粒子との接触面積が広くなり、濡れ広がり易い傾向がある。これは、酸化被膜の除去が進行しているときに、電極とはんだ粒子表面とが接触すると、薄くなった酸化被膜に亀裂が入り、溶解したはんだやフラックスが流動して、酸化被膜の除去が進行し易くなるためであると推察される。このように、はんだ粒子と電極との接触面積が広いと、電極とはんだ粒子表面との接触点が増えるため、濡れ広がりタイミングが早くなり、濡れ広がり易くなる。なお、濡れ広がり易いはんだ粒子であることから、フラックス量を低減することができ、フラックスの残渣によるイオンマイグレーションの発生を抑制することができる。

[0018] さらに、平面部を有するはんだ粒子は座りが良いため、平面部と電極とが接するようにはんだ粒子が電極上に配置された場合、その安定した形状からはんだ粒子の位置ずれが生じ難い。すなわち、リフロー前にはんだ粒子が電極間外に転がり出ること、対向する電極間の導通信頼性低下、及び隣接する電極間の絶縁信頼性低下を引き起こすことを抑制し易い。

[0019] 図1は、本実施形態に係るはんだ粒子1の一例を模式的に示す図である。図1に示すように、はんだ粒子1は、直径Bを有する球の表面の一部に直径Aの平面部11が形成された形状を有している。優れた導通信頼性及び絶縁信頼性を実現する観点から、はんだ粒子1の直径Bに対する平面部の直径Aの比（ A/B ）は、例えば0.01超1.0未満（ $0.01 < A/B < 1.0$ ）であってよく、0.1～0.9であってもよい。はんだ粒子の直径B及

び平面部の直径Aは、例えば走査型電子顕微鏡等により観察することができる。

具体的には、任意の粒子を走査型電子顕微鏡により観察し、画像を撮影する。得られた画像からはんだ粒子の直径B及び平面部の直径Aを測定し、その粒子のA/Bを求める。この作業を300個のはんだ粒子に対して行って平均値を算出し、はんだ粒子のA/Bとする。

[0020] はんだ粒子1において、平均粒子径が1～30 μm であり、かつC、V、値が20%以下であってもよい。このようなはんだ粒子は小さい平均粒子径と狭い粒度分布とが両立されており、導電信頼性及び絶縁信頼性の高い異方性導電材料に適用する導電性粒子として好適に用いることができる。

[0021] はんだ粒子の平均粒子径は、上記の範囲であれば特に限定されないが、好ましくは30 μm 以下、より好ましくは25 μm 以下、さらに好ましくは20 μm 以下である。また、はんだ粒子の平均粒子径は、好ましくは1 μm 以上、より好ましくは2 μm 以上、さらに好ましくは4 μm 以上である。

[0022] はんだ粒子の平均粒子径は、サイズに合わせた各種方法を用いて測定することができる。例えば、動的光散乱法、レーザ回折法、遠心沈降法、電気的検知帯法、共振式質量測定法等の方法を利用できる。さらに、光学顕微鏡、電子顕微鏡等によって得られる画像から、粒子サイズを測定する方法を利用できる。具体的な装置としては、フロー式粒子像分析装置、マイクロトラック、コールターカウンター等が挙げられる。

[0023] はんだ粒子のC、V、値は、より優れた導電信頼性及び絶縁信頼性を実現できる観点から、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは7%以下、最も好ましくは5%以下である。また、はんだ粒子のC、V、値の下限は特に限定されない。

例えば、はんだ粒子のC、V、値は1%以上であってよく、2%以上であってもよい。

[0024] はんだ粒子のC、V、値は、前述の方法によって測定された粒子径の標準偏差を平均粒子径で割った値に100を掛けることで算出される。

[0025] はんだ粒子の投影像に外接する四角形を二対の平行線により作成した場合において、対向する辺間の距離を X 及び Y （但し $Y < X$ ）としたときに、 X に対する Y の比（ Y/X ）が、 $0.8 > Y/X > 1.0$ 未満（ $0.8 < Y/X < 1.0$ ）であってよく、 $0.81 \sim 0.99$ であってもよい。このようなはんだ粒子はより真球に近い粒子とすることができる。はんだ粒子を再度基体60の凹部62に收容する場合、はんだ粒子が球状に近いと、收容し易い傾向がある。また、はんだ粒子が真球に近いことで、対向する複数の電極間をはんだ粒子を介して電氣的に接続させるときに、はんだ粒子と電極間接触にムラが生じ難く、安定した接続が得られる傾向がある。また、はんだ粒子を樹脂材料中に分散した導電性フィルムやペーストを作製したとき、高い分散性が得られ、製造時の分散安定性が得られる傾向がある。さらに、はんだ粒子を樹脂材料に分散したフィルムやペーストを、電極間の接続に用いる場合、樹脂中ではんだ粒子が回転しても、はんだ粒子が球体形状であれば、投影像を見たとき、はんだ粒子同士の投影面積が近い。そのため、電極同士を接続する際にばらつきの少ない、安定した電気接続を得易い傾向がある。

[0026] 図2は、はんだ粒子の投影像に外接する四角形を二対の平行線により作成した場合における、対向する辺間の距離 X 及び Y （但し $Y < X$ ）を示す図である。例えば、任意の粒子を走査型電子顕微鏡により観察して投影像を得る。得られた投影像に対し二対の平行線を描画し、一对の平行線は平行線の距離が最小となる位置に、もう一对の平行線は平行線の距離が最大となる位置に配し、その粒子の Y/X を求める。この作業を300個のはんだ粒子に対して行って平均値を算出し、はんだ粒子の Y/X とする。

[0027] はんだ粒子は、スズ又はスズ合金を含むものであってよい。スズ合金としては、例えば、 $In-Sn$ 合金、 $In-Sn-Ag$ 合金、 $Sn-Au$ 合金、 $Sn-Bi$ 合金、 $Sn-Bi-Ag$ 合金、 $Sn-Ag-Cu$ 合金、 $Sn-Cu$ 合金等を用いることができる。これらのスズ合金の具体例としては、下記の例が挙げられる。

・ $In-Sn$ (In 52質量%、 Bi 48質量% 融点 $118^{\circ}C$)

・ In-Sn-Ag (In 20質量%、Sn 77.2質量%、Ag 2.8質量% 融点175℃)

・ Sn-Bi (Sn 43質量%、Bi 57質量% 融点138℃)

・ Sn-Bi-Ag (Sn 42質量%、Bi 57質量%、Ag 1質量% 融点139℃) ・ Sn-Ag-Cu (Sn 96.5質量%、Ag 3質量%、Cu 0.5質量% 融点217℃)

・ Sn-Cu (Sn 99.3質量%、Cu 0.7質量% 融点227℃)

・ Sn-Au (Sn 21.0質量%、Au 79.0質量% 融点278℃)

はんだ粒子は、インジウム又はインジウム合金を含むものであってよい。インジウム合金としては、例えば、In-Bi合金、In-Ag合金等を用いることができる。これらのインジウム合金の具体例としては、下記の例が挙げられる。

・ In-Bi (In 66.3質量%、Bi 33.7質量% 融点72℃)

・ In-Bi (In 33.0質量%、Bi 67.0質量% 融点109℃)

・ In-Ag (In 97.0質量%、Ag 3.0質量% 融点145℃)

[0028] はんだ粒子の用途（使用時の温度）等に応じて、上記スズ合金又はインジウム合金を選択することができる。例えば、低温での融着にはんだ粒子を用いる場合、In-Sn合金、Sn-Bi合金を採用すればよく、この場合、150℃以下で融着させることができる。Sn-Ag-Cu合金、Sn-Cu合金等の融点の高い材料を採用した場合、高温放置後においても高い信頼性を維持することができる。

[0029] はんだ粒子は、Ag、Cu、Ni、Bi、Zn、Pd、Pb、Au、P及びBから選ばれる一種以上を含んでもよい。これらの元素のうち、以下の観点からAg又はCuを含んでもよい。すなわち、はんだ粒子がAg又はCuを含むことで、はんだ粒子の融点を220℃程度まで低下させることができ、且つ、電極との接合強度がより向上するため、より良好な導通信頼性が得られ易くなる。

[0030] はんだ粒子のCu含有率は例えば0.05～10質量%であり、0.1～

5質量%又は0.2~3質量%であってもよい。Cu含有率が0.05質量%以上であると、より良好なはんだ接続信頼性を達成し易くなる。また、Cu含有率が10質量%以下であると、融点が低く、濡れ性に優れたはんだ粒子となり易く、結果としてはんだ粒子による接合部の接続信頼性が良好となり易い。

[0031] はんだ粒子のAg含有率は例えば0.05~10質量%であり、0.1~5質量%又は0.2~3質量%であってもよい。Ag含有率が0.05質量%以上であると、より良好なはんだ接続信頼性を達成し易くなる。また、Ag含有率が10質量%以下であると、融点が低く、濡れ性に優れたはんだ粒子となり易く、結果としてはんだ粒子による接合部の接続信頼性が良好となり易い。

[0032] はんだ粒子の用途は特に限定されず、例えば、異方性導電材料用の導電性粒子として好適に用いることができる。また、半導体集積回路の実装に広く用いられているボールグリッドアレイ接続方法（BGA接続）等の電氣的に電極同士を接続する用途や、MEMS等の部品の封止や封管、ロウ付け、高さや隙間制御のスペーサ等の用途にも好適に用いることができる。すなわち、従来はんだが用いられる一般的な用途に、上記はんだ粒子を用いることができる。

[0033] <はんだ粒子の製造方法>

本実施形態に係るはんだ粒子の製造方法は特に制限されないが、製造方法の一例を以下に説明する。例えば、本実施形態に係るはんだ粒子は、複数の凹部を有する基体とはんだ微粒子とを準備する準備工程と、はんだ微粒子の少なくとも一部を基体の凹部に収容する収容工程と、凹部に収容されたはんだ微粒子を融合させて、凹部の内部にはんだ粒子を形成する融合工程と、を備えるはんだ粒子の製造方法により製造することができる。この製造方法によれば、表面の一部に平面部を有するはんだ粒子が製造される。

[0034] 以下、図3~6を参照しながら、はんだ粒子の製造方法について説明する。

[0035] まず、はんだ微粒子と、はんだ微粒子を収容するための基体60を準備する。図3(a)は基体60の一例を模式的に示す平面図であり、図3(b)は図3(a)に示す111b-111b線における断面図である。図3(a)に示す基体60は、複数の凹部62を有している。複数の凹部62は所定のパターンで規則的に配置されている。この場合、凹部62内にはんだ粒子が形成された後、凹部62内のはんだ粒子を樹脂材料等に転写することで、はんだ粒子を規則的に配置させることができる。

[0036] 基体60の凹部62は、凹部62の底部62a側から基体60の表面60a側に向けて開口面積が拡大するテーパ状に形成されていることが好ましい。すなわち、図3に示すように、凹部62の底部62aの幅(図3における幅a)は、凹部62の表面60aにおける開口の幅(図3における幅b)よりも狭いことが好ましい。そして、凹部62のサイズ(幅a、幅b、容積、テーパ角度及び深さ等)は、目的とするはんだ粒子のサイズに応じて設定すればよい。

[0037] なお、凹部62の形状は図3に示す形状以外の形状であってもよい。例えば、凹部62の表面60aにおける開口の形状は、図3に示すような円形以外に、楕円形、三角形、四角形、多角形等であってもよい。

[0038] また、表面60aに対して垂直な断面における凹部62の形状は、例えば、図4に示すような形状であってもよい。図4(a)~(d)は、基体が有する凹部の断面形状の例を模式的に示す断面図である。図4(a)~(d)に示すいずれの断面形状も底面が平らになっている。これにより、はんだ粒子の表面の一部に平面部が形成される。また、図4(a)~(d)に示すいずれの断面形状も、凹部62の表面60aにおける開口の幅(幅b)が、断面形状における最大幅となっている。これにより、凹部62内に形成されたはんだ粒子が取り出し易くなり、作業性が向上する。

[0039] 基体60を構成する材料としては、例えば、シリコン、各種セラミックス、ガラス、ステンレススチール等の金属等の無機材料、並びに、各種樹脂等の有機材料を使用することができる。これらのうち、基体60は、はんだ微

粒子の熔融温度で変質しない耐熱性を有する材質からなることが好ましい。
また、基体60の凹部62は、フォトリソグラフィ法、インプリント法、機械加工法、電子線加工法、放射線加工法等の公知の方法によって形成することができる。

[0040] 準備工程で準備されるはんだ微粒子は、凹部62の表面60aにおける開口の幅（幅b）より小さい粒子径の微粒子を含むものであればよく、幅bより小さい粒子径の微粒子をより多く含むことが好ましい。例えば、はんだ微粒子は、粒度分布のD10粒子径が幅bより小さいことが好ましく、粒度分布のD30粒子径が幅bより小さいことがより好ましく、粒度分布のD50粒子径が幅bより小さいことが更に好ましい。

[0041] はんだ微粒子の粒度分布は、サイズに合わせた各種方法を用いて測定することができる。例えば、動的光散乱法、レーザ回折法、遠心沈降法、電気的検知帯法、共振式質量測定法等の方法を利用できる。さらに、光学顕微鏡、電子顕微鏡等によって得られる画像から、粒子サイズを測定する方法を利用できる。具体的な装置としては、フロー式粒子像分析装置、マイクロトラック、コールターカウンター等が挙げられる。

[0042] 準備工程で準備されるはんだ微粒子のC.V.値は特に限定されないが、大小の微粒子の組み合わせによる凹部62への充填性が向上する観点から、C.V.値は高いことが好ましい。例えば、はんだ微粒子のC.V.値は、20%を超えていてよく、好ましくは25%以上、より好ましくは30%以上である。

[0043] はんだ微粒子のC.V.値は、前述の方法によって測定された粒子径の標準偏差を平均粒子径（D50粒子径）で割った値に100を掛けることで算出される。

[0044] はんだ微粒子は、スズ又はスズ合金を含むものであってよい。スズ合金としては、例えば、In-Sn合金、In-Sn-Ag合金、Sn-Au合金、Sn-Bi合金、Sn-Bi-Ag合金、Sn-Ag-Cu合金、Sn-Cu合金等を用いることができる。これらのスズ合金の具体例としては、下

記の例が挙げられる。

- ・ In-Sn (In 52 質量%、Bi 48 質量% 融点 118℃)
- ・ In-Sn-Ag (In 20 質量%、Sn 77.2 質量%、Ag 2.8 質量% 融点 175℃)
- ・ Sn-Bi (Sn 43 質量%、Bi 57 質量% 融点 138℃)
- ・ Sn-Bi-Ag (Sn 42 質量%、Bi 57 質量%、Ag 1 質量% 融点 139℃)
- ・ Sn-Ag-Cu (Sn 96.5 質量%、Ag 3 質量%、Cu 0.5 質量% 融点 217℃)
- ・ Sn-Cu (Sn 99.3 質量%、Cu 0.7 質量% 融点 227℃)
- ・ Sn-Au (Sn 21.0 質量%、Au 79.0 質量% 融点 278℃)

はんだ粒子は、インジウム又はインジウム合金を含むものであってよい。インジウム合金としては、例えば、In-Bi合金、In-Ag合金等を用いることができる。これらのインジウム合金の具体例としては、下記の例が挙げられる。

- ・ In-Bi (In 66.3 質量%、Bi 33.7 質量% 融点 72℃)
- ・ In-Bi (In 33.0 質量%、Bi 67.0 質量% 融点 109℃)
- ・ In-Ag (In 97.0 質量%、Ag 3.0 質量% 融点 145℃)

[0045] はんだ粒子の用途（使用時の温度）等に応じて、上記スズ合金又はインジウム合金を選択することができる。例えば、低温での融着に用いるはんだ粒子を得たい場合、In-Sn合金、Sn-Bi合金を採用すればよく、この場合、150℃以下で融着可能なはんだ粒子が得られる。Sn-Ag-Cu合金、Sn-Cu合金等の融点の高い材料を採用した場合、高温放置後においても高い信頼性を維持可能なはんだ粒子を得ることができる。

[0046] はんだ微粒子は、Ag、Cu、Ni、Bi、Zn、Pd、Pb、Au、P及びBから選ばれる一種以上を含んでもよい。これらの元素のうち、以下の観点からAg又はCuを含んでもよい。すなわち、はんだ微粒子がAg又はCuを含むことで、得られるはんだ粒子の融点を220℃程度まで低下させることができる、電極との接合強度に優れたはんだ粒子が得られることによ

って良好な導通信頼性を得られる、という効果が奏される。

[0047] はんだ微粒子のCu含有率は例えば0.05～10質量%であり、0.1～5質量%又は0.2～3質量%であってもよい。Cu含有率が0.05質量%以上であると、良好なはんだ接続信頼性を達成可能なはんだ粒子が得られ易くなる。また、Cu含有率が10質量%以下であると、融点が低く、濡れ性に優れたはんだ粒子が得られ易くなり、結果としてはんだ粒子による接合部の接続信頼性が良好となり易い。

[0048] はんだ微粒子のAg含有率は例えば0.05～10質量%であり、0.1～5質量%又は0.2～3質量%であってもよい。Ag含有率が0.05質量%以上であれば、良好なはんだ接続信頼性を達成可能なはんだ粒子が得られ易くなる。また、Ag含油率が10質量%以下であると、融点が低く、濡れ性に優れたはんだ粒子が得られ易くなり、結果としてはんだ粒子による接合部の接続信頼性が良好となり易い。

[0049] 收容工程では、基体60の凹部62のそれぞれに、準備工程で準備したはんだ微粒子を收容する。收容工程では、準備工程で準備したはんだ微粒子の全部を凹部62に收容する工程であってよく、準備工程で準備したはんだ微粒子の一部（例えば、はんだ微粒子のうち、凹部62の開口の幅bより小さいもの）を凹部62に收容する工程であってよい。

[0050] 図5は、基体60の凹部62にはんだ微粒子111が收容された状態を模式的に示す断面図である。図5に示すように、複数の凹部62のそれぞれに、複数のはんだ微粒子111が收容される。

[0051] 凹部62に收容されたはんだ微粒子111の量は、例えば、凹部62の容積に対して20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、50%以上であることが更に好ましく、60%以上であることがもっとも好ましい。これにより、收容量のばらつきが抑えられ、粒度分布のより小さいはんだ粒子が得られ易くなる。

[0052] はんだ微粒子を凹部62に收容する方法は特に限定されない。收容方法は、乾式、湿式のいずれであってもよい。例えば、準備工程で準備したはんだ

微粒子を基体60上に配置し、スキージを用いて基体60の表面60aを擦ることで、余分なはんだ微粒子を除去しつつ、凹部62内に十分なはんだ微粒子を收容することができる。凹部62の開口の幅bが凹部62の深さより大きい場合、凹部62の開口中からはんだ微粒子が飛び出す場合がある。スキージを用いると、凹部62の開口中から飛び出ているはんだ微粒子は除去される。

余分なはんだ微粒子を除去する方法として、圧縮空気を吹き付ける、不織布又は繊維の束で基体60の表面60aを擦る、等の方法も挙げられる。これらの方法は、スキージと比べて物理的な力が弱いため、変形し易いはんだ微粒子を扱う上で好ましい。また、これらの方法では、凹部62の開口中から飛び出ているはんだ微粒子を凹部に残すこともできる。

[0053] 融合工程は、凹部62に收容されたはんだ粒子111を融合させて、凹部62の内部にはんだ粒子1を形成する工程である。図6は、基体60の凹部62にはんだ粒子1が形成された状態を模式的に示す断面図である。凹部62に收容されたはんだ微粒子111は、溶融することで合一化し、表面張力によって球状化する。このとき、凹部62の底部62aとの接触部では、溶融したはんだが底部62aに追従して平面部11を形成する。これにより、形成されるはんだ粒子1は、表面の一部に平面部11を有する形状となる。

[0054] 図1は、図6における凹部62の開口中と反対側からはんだ粒子1を見た図である。

[0055] 凹部62に收容されたはんだ微粒子111を溶融させる方法としては、はんだ微粒子111をはんだの融点以上に加熱する方法が挙げられる。はんだ微粒子111は、酸化被膜の影響で融点以上の温度で加熱しても溶融しない場合や、濡れ拡がらない場合や、合一化しない場合がある。このため、はんだ微粒子111を還元雰囲気下にさらし、はんだ微粒子111の表面酸化被膜を除去した後に、はんだ微粒子111の融点以上の温度に加熱することで、はんだ微粒子111を溶融させ、濡れ拡がり、合一化させることができる。また、はんだ微粒子111の溶融は、還元雰囲気下で行うことが好ましい。

。はんだ微粒子111をはんだ微粒子111の融点以上に加熱し、かつ還元雰囲気とすることで、はんだ微粒子111の表面の酸化被膜が還元され、はんだ微粒子111の溶融、濡れ拡がり、合一化が効率的に進行し易くなる。

[0056] 還元雰囲気にする方法は、上述の効果が得られる方法であれば特に限定されず、例えば水素ガス、水素ラジカル、ギ酸ガス等を用いる方法がある。例えば、水素還元炉、水素ラジカル還元炉、ギ酸還元炉、又はこれらのコンベアー炉若しくは連続炉を用いることで、還元雰囲気下にはんだ微粒子111を溶融させることができる。これらの装置は、炉内に、加熱装置、不活性ガス（窒素、アルゴン等）を充填するチャンバー、チャンバー内を真空にする機構等を備えていてよく、これにより還元ガスの制御がより容易となる。また、チャンバー内を真空にできると、はんだ微粒子111の溶融及び合一化の後に、減圧によってボイドの除去を行うことができ、接続安定性に一層優れるはんだ粒子1を得ることができる。

[0057] はんだ微粒子111の還元、溶解条件、温度、炉内雰囲気調整などのプロファイルは、はんだ微粒子111の融点、粒度、凹部サイズ、基体60の材質などを勘案して適宜設定されてよい。例えば、はんだ微粒子111が凹部に充填された基体60を、炉内に挿入し、真空引きを行った後に、還元ガスを導入して、炉内を還元ガスで満たし、はんだ微粒子111の表面酸化被膜を除去した後、真空引きにて還元ガスを除去し、その後、はんだ微粒子111の融点以上に加熱して、はんだ微粒子を溶解及び合一化させて、凹部62内にはんだ粒子を形成した後、窒素ガスを充填してから炉内温度を室温に戻し、はんだ粒子1を得ることができる。また、例えば、はんだ微粒子111が凹部に充填された基体60を、炉内に挿入し、真空引きを行った後に、還元ガスを導入して、炉内を還元ガスで満たし、炉内加熱ヒーターによりはんだ微粒子111を加熱して、はんだ微粒子111の表面酸化被膜を除去した後、真空引きにて還元ガスを除去し、その後、はんだ微粒子111の融点以上に加熱して、はんだ微粒子を溶解及び合一化させて、凹部62内にはんだ粒子を形成した後、窒素ガスを充填してから炉内温度を室温に戻し、はんだ

粒子1を得ることができる。還元雰囲気下で、はんだ微粒子を加熱することで、還元力が増し、はんだ微粒子の表面酸化被膜の除去が容易になる利点がある。

[0058] さらに、例えば、はんだ微粒子111が凹部に充填された基体60を、炉内に挿入し、真空引きを行った後に、還元ガスを導入して、炉内を還元ガスで満たし、炉内加熱ヒーターにより基体60をはんだ微粒子111の融点以上に加熱して、はんだ微粒子111の表面酸化被膜を還元により除去すると同時にはんだ微粒子を溶解及び合一化させて、凹部62内にはんだ粒子を形成し、真空引きにて還元ガスを除去し、さらにはんだ粒子内のボイドを減らした後、窒素ガスを充填してから炉内温度を室温に戻し、はんだ粒子1を得ることができる。この場合は、炉内温度の上昇、下降の調節がそれぞれ一回で良いため、短時間で処理出来る利点がある。

[0059] 上述凹部62内にはんだ粒子を形成した後に、もう一度炉内を還元雰囲気にして、除去し切れなかった表面酸化被膜を除去する工程を加え、融合されずに残っていたはんだ微粒子や、融合されずに残っていた酸化被膜の一部などの残渣を減らすことができる。

[0060] 大気圧のコンベアー炉を用いる場合は、はんだ微粒子111が凹部に充填された基体60を搬送用コンベアーに載せ、複数のゾーンを連続して通過させてはんだ粒子1を得ることができる。例えば、はんだ微粒子111が凹部に充填された基体60を、一定の速度に設定したコンベアーに載せ、はんだ微粒子111の融点より低い温度の窒素やアルゴンなどの不活性ガスが充填したゾーンを通過させ、続いてはんだ微粒子111の融点より低い温度の蟻酸ガスなどの還元ガスが存在するゾーンを通過させて、はんだ微粒子111の表面酸化被膜を除去し、続いてはんだ微粒子111の融点以上の温度の窒素やアルゴンなどの不活性ガスが充填したゾーンを通過させてはんだ微粒子111を溶融、合一化させ、続いて窒素やアルゴンなどの不活性ガスが充填した冷却ゾーンを通過させて、はんだ粒子1を得ることができる。例えば、はんだ微粒子111が凹部に充填された基体60を、一定の速度に設定した

コンベアーに載せ、はんだ微粒子 1 1 1 の融点以上の温度の窒素やアルゴンなどの不活性ガスが充満したゾーンを通過させ、続いてはんだ微粒子 1 1 1 の融点以上の温度の蟻酸ガスなどの還元ガスが存在するゾーンを通過させて、はんだ微粒子 1 1 1 の表面酸化被膜を除去し、熔融、合一化させ、続いて窒素やアルゴンなどの不活性ガスが充満した冷却ゾーンを通過させて、はんだ粒子 1 を得ることができる。前記のコンベアー炉は、大気圧での処理が可能であることから、フィルム状の材料をロールトゥロールで連続的に処理することもできる。例えば、はんだ微粒子 1 1 1 が凹部に充填された基体 6 0 の連続ロール品を作製し、コンベアー炉の入り口側にロール巻きだし機、コンベアー炉の出口側にロール巻き取り機を設置して、一定の速度で基体 6 0 を搬送し、コンベアー炉内の各ゾーンを通過させることで、凹部に充填されたはんだ微粒子 1 1 1 を融合させることができる。

[0061] 形成されたはんだ粒子 1 は、基体 6 0 の凹部 6 2 に收容された状態で運搬・保管等してよく、凹部 6 2 から取り出して回収してもよい。

[0062] また、基体 6 0 の表面 6 0 a 上に樹脂材料を配置して、凹部 6 2 内のはんだ粒子 1 を樹脂材料に転写させてもよい。このとき、凹部 6 2 が規則的に配置されていると、樹脂材料上にはんだ粒子 1 を規則的に配置させることができる。またこの場合、配置されたはんだ粒子 1 の平面部を一方向に維持することができる。そのため、電極接続時に平面部が有効に活用され、前述のようにはんだ粒子と電極との広い接触面積の確保、はんだ粒子の位置ずれ抑制等のメリットを享受し易い。

[0063] 本実施形態の製造方法であれば、はんだ微粒子の材質及び形状によらず、均一なサイズのはんだ粒子を形成することができる。例えば、インジウム系はんだは、めっきによる析出が可能であるが、粒子状に析出させることは難しく、柔らかくて扱いが難しい。しかし、本実施形態の製造方法では、インジウム系はんだ微粒子を原料として用いることで、均一な粒子径を有するインジウム系はんだ粒子を容易に製造することができる。また、形成されたはんだ粒子 1 は、基体 6 0 の凹部 6 2 に收容された状態で取り扱うことができ

るため、はんだ粒子を変形させることなく運搬・保管等することができる。さらに、形成されたはんだ粒子1は、単に基体60の凹部62に收容された状態であるため、取り出しが容易であり、はんだ粒子を変形させることなく回収・表面処理等を行うことができる。

[0064] また、はんだ微粒子111は、粒度分布にばらつきが大きくても、形状がいびつであってもよく、凹部62内に收容することができれば、本実施形態の製造方法の原料として用いることができる。

[0065] また、本実施形態の製造方法において、基体60は、リソグラフィ法、インプリント法、電子線加工法、放射線加工法、機械加工法等によって凹部62の形状を自在に設計できる。はんだ粒子1のサイズは凹部62に收容されるはんだ微粒子111の量に依存するため、本実施形態の製造方法では、凹部62の設計によりはんだ粒子1のサイズを自在に設計できる。

[0066] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0067] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0068] <はんだ粒子の作製>

[実施例1]

(工程a1：はんだ微粒子の分級)

Sn-Bi はんだ微粒子 (5N Plus 社製、融点139℃、Type 8) 100gを、蒸留水に浸漬し、超音波分散させた後、静置し、上澄みに浮遊するはんだ微粒子を回収した。この操作を繰り返して、10gのはんだ微粒子を回収した。得られたはんだ微粒子の平均粒子径は1.0μm、C.V. 値は42%であった。

(工程b1：基体への配置)

開口径1.2μmφ、底部径1.0μmφ、深さ1.0μm (底部径1.0μmφは、開口部を上面からみると、開口径1.2μmφの中央に位置す

る)の凹部を複数有する基体(ポリイミドフィルム、厚さ100 μ m)を準備した。複数の凹部は、1.0 μ mの間隔で規則的に配列させた。工程aで得られたはんだ微粒子(平均粒子径1.0 μ m、C.V.値42%)を基体の凹部に配置した。なお、基体の凹部が形成された面側を微粘着ローラーでこすることで余分なはんだ微粒子を取り除き、凹部内のみにはんだ微粒子が配置された基体を得た。

(工程c1:はんだ粒子の形成)

工程b1で凹部にはんだ微粒子が配置された基体を、水素還元炉に入れ、真空引き後、水素ガスを炉内に導入して炉内を水素で満たした。その後、炉内を280 $^{\circ}$ Cで20分保った後、再び真空に引き、窒素を導入して大気圧に戻してから炉内の温度を室温まで下げることにより、はんだ粒子を形成した。

[0069] なお、工程c1を経た基体を凹部裏側よりタップすることで、凹部よりのはんだ粒子を回収した。得られたはんだ粒子を下記の方法で観察した。走査型電子顕微鏡(SEM)観察用台座表面に固定した導電テープ上に、得られたはんだ粒子を載せ、厚さ5mmのステンレス板にSEM観察用台座をタップしてはんだ粒子を導電テープ上に万遍なく広げた。その後、導電テープ表面に圧縮窒素ガスを吹きかけ、はんだ粒子を導電テープ上に単層に固定した。観察結果を図7に示す。図7は、実施例1により得られたはんだ粒子のSEM像である。同図に示されるように、得られたはんだ粒子は、球の表面の一部に平面部が形成された形状を有していた。なお、その他の実施例で得られたはんだ粒子も同様の形状を有していた。

[0070] [実施例2~12]

凹部サイズを表1に記載のとおり変更したこと以外は、実施例1と同様にしてはんだ粒子を作製した。

[0071] <実施例13>

工程c1に代えて、以下の工程c2を行ったこと以外は、実施例1と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表2に示す。

(工程 c 2) はんだ粒子の形成

工程 b 1 で凹部にはんだ微粒子が配置された基体を、水素ラジカル還元炉 (新港精機株式会社製プラズマリフロー装置) に投入し、真空引き後、水素ガスを炉内に導入して、炉内を水素ガスで満たした。その後、炉内を 120℃ に調整し、5 分間水素ラジカルを照射した。その後、真空引きにて炉内の水素ガスを除去し、170℃ まで加熱した後、窒素を炉内に導入して大気圧に戻してから炉内の温度を室温まで下げることにより、はんだ粒子を形成した。

[0072] <実施例 14 ~ 24 >

凹部サイズを表 1 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 13 と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表 2 に示す。

[0073] <実施例 25 >

工程 c 1 に代えて、以下の工程 c 2 を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表 2 に示す。

(工程 c 2) はんだ粒子の形成

工程 b 1 で凹部にはんだ微粒子が配置された基体を、水素ラジカル還元炉 (新港精機株式会社製プラズマリフロー装置) に投入し、真空引き後、水素ガスを炉内に導入して、炉内を水素ガスで満たした。その後、炉内を 120℃ に調整し、5 分間水素ラジカルを照射した。その後、真空引きにて炉内の水素ガスを除去し、145℃ まで加熱した後、窒素を炉内に導入して大気圧に戻してから炉内の温度を室温まで下げることにより、はんだ粒子を形成した。

[0074] <実施例 26 ~ 36 >

凹部サイズを表 1 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 25 と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表 2 に示す。

[0075] <異方性導電フィルムの作製>

[作製例 1]

(工程 d 1 : 凹部内へのフラックス充填)

アジピン酸 10 g をトルエン 200 g に溶解して塗布液を調製し、これを工程 c 1 によりはんだ粒子が凹部内に配置された基体（転写型）に塗布した。そしてスキージを使って余分な塗布液を除去し、凹部内を塗布液で満たした。これを 80℃ の防爆乾燥機内に 1 分間投入してトルエンを気化させることで、フラックス成分であるアジピン酸を凹部内に充填した。

（工程 e 1：接着フィルムの作製）

フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製、商品名「PKHC」）100 g と、アクリルゴム（ブチルアクリレート 40 質量部、エチルアクリレート 30 質量部、アクリロニトリル 30 質量部、グリシジルメタクリレート 3 質量部の共重合体、分子量：85 万）75 g とを、酢酸エチル 400 g に溶解し、溶液を得た。この溶液に、マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有する液状エポキシ樹脂（エポキシ当量 185、旭化成エポキシ株式会社製、商品名「ノバキュア HX-3941」）300 g を加え、攪拌して接着剤溶液を得た。得られた接着剤溶液を、セパレータ（シリコーン処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ 40 μm）にロールコータを用いて塗布し、90℃ で 10 分間の加熱することにより乾燥して、厚さ 4、6、8、12 及び 20 μm の接着フィルム（絶縁樹脂フィルム）をセパレータ上に作製した。

（工程 f 1：はんだ粒子の転写）

セパレータ上に形成された接着フィルムと、工程 d 1 で得たフラックス付きはんだ粒子が配置された基体（転写型）とを向かい合わせて配置し、接着フィルムにはんだ粒子を転写させた。

（工程 g 1：異方性導電フィルムの作製）

工程 f 1 で得た接着フィルムの転写面に、工程 e 1 と同様の方法で作製された接着フィルムを接触させ、50℃、0.1 MPa（1 kgf/cm²）で加熱・加圧させることで、フィルムの断面視において、はんだ粒子が層状に配列されており、かつはんだ粒子の平面部がフィルムの主面の一方とのみ対向している、異方性導電フィルムを得た。なお、厚さ 4 μm のフィルムに対

しては4 μm を重ね合わせ、同様に、6 μm には6 μm 、8 μm には8 μm 、12 μm には12 μm 、20 μm には20 μm を重ね合わせることで、8 μm 、12 μm 、16 μm 、24 μm 及び40 μm の厚みの異方性導電フィルムを作製した。

[0076] [はんだ粒子の評価]

工程 f 1 によって得た接着フィルムを、10 cm×10 cm切り出し、はんだ粒子が配置されている面にPtスパッタを施した後、SEM観察を行った。300個のはんだ粒子を観察し、はんだ粒子の平均直径B（平均粒子径）、平面部の平均直径A、C.V. 値、真円度、A/B及びY/Xを算出した。結果を表2に示す。

真円度：はんだ粒子の2つの同心円（最小外接円の半径r、最大内接円の半径R）の半径の比r/R。

A/B：はんだ粒子の直径Bに対する平面部の直径Aの比。

Y/X：はんだ粒子の投影像に外接する四角形を二対の平行線により作成した場合において、対向する辺間の距離をX及びY（但しY<X）としたときの、Xに対するYの比。

[0077] <接続構造体の作製>

（工程 h 1：銅バンプ付きチップの準備）

下記に示す、5種類の銅バンプ付きチップ（1.7×1.7 mm、厚さ：0.5 mm）を準備した。

・チップC1…面積30 μm ×30 μm 、スペース30 μm 、高さ：10 μm 、バンプ数362

・チップC2…面積15 μm ×15 μm 、スペース10 μm 、高さ：10 μm 、バンプ数362

・チップC3…面積10 μm ×10 μm 、スペース10 μm 、高さ：7 μm 、バンプ数362

・チップC4…面積5 μm ×5 μm 、スペース6 μm 、高さ：5 μm 、バンプ数362

・チップC5…面積 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 、スペース $3\mu\text{m}$ 、高さ： $5\mu\text{m}$ 、バン
プ数362

(工程 i 1 : 銅バンプ付き基板の準備)

下記に示す、5種類の銅バンプ付き基板(厚さ： 0.7mm)を準備した

。

・基板D1…面積 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ 、スペース $30\mu\text{m}$ 、高さ： $10\mu\text{m}$
、バンプ数362

・基板D2…面積 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 、スペース $10\mu\text{m}$ 、高さ： $10\mu\text{m}$
、バンプ数362

・基板D3…面積 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 、スペース $10\mu\text{m}$ 、高さ： $7\mu\text{m}$ 、
バンプ数362

・基板D4…面積 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 、スペース $6\mu\text{m}$ 、高さ $5\mu\text{m}$ 、バンプ数
362

・基板D5…面積 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 、スペース $3\mu\text{m}$ 、高さ： $5\mu\text{m}$ 、バン
プ数362

(工程 j 1 : 銅バンプ付きチップと銅バンプ付き基板との接続)

次に、工程 g 1 で作製した異方性導電フィルムを用いて、銅バンプ付きチ
ップ($1.7\times 1.7\text{mm}$ 、厚さ： 0.5mm)と、銅バンプ付き基板(厚
さ： 0.7mm)との接続を、以下に示す i) ~ i i i) の手順に従って行
うことによって接続構造体を得た。

i) 異方性導電フィルム($2\times 19\text{mm}$)の片面のセパレータ(シリコーン
処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ $40\mu\text{m}$)を剥がし、
異方性導電フィルムと銅バンプ付き基板を接触させ、 80°C 、 0.98MP
 a ($10\text{kgf}/\text{cm}^2$)で貼り付けた。

i i) もう片面のセパレータを剥離し、銅バンプ付きチップのバンプと銅バ
ンプ付き基板のバンプの位置合わせを行いながら、銅バンプ付きチップを貼
り合わせた。なお、はんだ粒子の平面部は銅バンプ付き基板側を向いていた

。

i i i) 180℃、40gf/バンプ、30秒の条件でチップ上方から加熱及び加圧を行い、本接続を行った。以下の(1)～(7)の「チップ/異方性導電フィルム/基板」の組み合わせで、(1)～(7)に係る計7種類の接続構造体をそれぞれ作製した。

- (1) チップC1/40μmの厚みの導電フィルム/基板D1
- (2) チップC1/24μmの厚みの導電フィルム/基板D1
- (3) チップC1/16μmの厚みの導電フィルム/基板D1
- (4) チップC2/16μmの厚みの導電フィルム/基板D2
- (5) チップC3/12μmの厚みの導電フィルム/基板D3
- (6) チップC4/8μmの厚みの導電フィルム/基板D4
- (7) チップC5/8μmの厚みの導電フィルム/基板D5

[0078] [作製例2～36]

実施例2～36により得られた、はんだ粒子が凹部内に配置された基体(転写型)を用いたこと以外は、作製例1と同じ方法で異方導電性フィルム及び接続構造体の作製を行った。

[0079] [比較作製例1]

下記の成分を下記の質量部で含んだ、はんだ粒子含有異方性導電ペーストを作製した。

ポリマー：12質量部

熱硬化性化合物：29質量部

高誘電率硬化剤：20質量部

熱硬化剤：11.5質量部

フラックスコートはんだ粒子：36質量部(フラックス2質量部、はんだ粒子34質量部)

[0080] 上記ポリマーは以下のように調製した。

ビスフェノールFと1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、及びビスフェノールF型エポキシ樹脂との反応物(ポリマーA)の合成：

ビスフェノールF(4,4'-メチレンビスフェノールと2,4'-メチ

レンビスフェノールと2, 2'-メチレンビスフェノールとを質量比で2 : 3 : 1で含む) 72質量部、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル70質量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「EPICLON EXA-830CRP」) 30質量部を、3つ口フラスコに入れ、窒素フロー下にて、150℃で溶解させた。その後、水酸基とエポキシ基との付加反応触媒であるテトラ-n-ブチルスルホニウムブロミド0.1質量部を添加し、窒素フロー下にて、150℃で6時間、付加重合反応させることにより反応物(ポリマー)を得た。

[0081] 上記熱硬化性化合物としては、レゾルシノール型エポキシ化合物、ナガセケムテックス株式会社製「EX-201」を用いた。

[0082] 上記高誘電率硬化剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)を用いた。

[0083] 上記熱硬化剤としては、昭和電工株式会社製「カレンズMT PE1」を用いた。

[0084] 上記フラックスコートはんだ粒子は以下のように調製した。SnBiはんだ粒子200g(三井金属株式会社製「ST-3」)と、アジピン酸40gと、アセトン70gとを3つ口フラスコに秤量し、次にはんだ粒子本体の表面の水酸基とアジピン酸のカルボキシル基との脱水縮合触媒であるジブチル錫オキサイド0.3gを添加し、60℃で4時間反応させた。その後、はんだ粒子を濾過することで回収した。回収したはんだ粒子と、アジピン酸50gと、トルエン200gと、パラトルエンスルホン酸0.3gとを3つ口フラスコに秤量し、真空引き、及び還流を行いながら、120℃で、3時間反応させた。この際、ディーンスターク抽出装置を用いて、脱水縮合により生成した水を除去しながら反応させた。その後、濾過によりはんだ粒子を回収し、ヘキサンにて洗浄し、乾燥した。その後、得られたはんだ粒子をボールミルで解砕した後、所定のCV値となるように篩を選択した。得られたSnBiはんだ粒子(フラックスコートはんだ粒子)の平均粒子径は4μm、CV値31%であった。

[0085] このはんだ粒子含有異方性導電ペーストを用いて、作製例1と同様の銅バンプ付きチップ及び銅バンプ付き基板の接続を行い接続構造体を作製した。基板の上部に、はんだ粒子含有異方性導電ペーストを塗布し、さらにその上にチップを載置した。銅バンプ付きチップのバンプと銅バンプ付き基板のバンプの位置合わせを行い、180℃、4gf/バンプ、30秒の条件でチップ上方から加熱及び加圧を行い、本接続を行った。

[0086] [比較作製例2]

SnBiはんだ粒子200g（三井金属株式会社製「ST-3」）に代えて、SnBiはんだ粒子200g（三井金属株式会社製「Type-4」）を用いたこと以外は、比較作製例1と同様にして、はんだ粒子含有異方性導電ペーストを作製した。なお、平均粒子径26 μ m、CV値25%のSnBiはんだ粒子を用いた。また、得られたはんだ粒子含有異方性導電ペーストを用いて、比較作製例1と同様にして接続構造体を作製した。

[0087] <接続構造体の評価>

得られた接続構造体の一部について、導通抵抗試験及び絶縁抵抗試験を以下のように行った。

[0088] （導通抵抗試験－吸湿耐熱試験）

銅バンプ付きチップ（バンプ）／銅バンプ付き基板（バンプ）間の導通抵抗に関して、導通抵抗の初期値と吸湿耐熱試験（温度85℃、湿度85%の条件で100、500、1000時間放置）後の値を、20サンプルについて測定し、それらの平均値を算出した。

得られた平均値から下記基準に従って導通抵抗を評価した。結果を表3に示す。なお、吸湿耐熱試験1000時間後に、下記A又はBの基準を満たす場合は導通抵抗が良好といえる。

A：導通抵抗の平均値が2 Ω 未満

B：導通抵抗の平均値が2 Ω 以上5 Ω 未満

C：導通抵抗の平均値が5 Ω 以上10 Ω 未満

D：導通抵抗の平均値が10 Ω 以上20 Ω 未満

E：導通抵抗の平均値が20Ω以上

[0089]（導通抵抗試験－高温放置試験）

銅バンプ付きチップ（バンプ）／銅バンプ付き基板（バンプ）間の導通抵抗に関して、高温放置前と、高温放置試験後（温度100℃の条件で100、500、1000時間放置）のサンプルについて測定した。なお、高温放置後は、落下衝撃を加え、落下衝撃後のサンプルの導通抵抗を測定した。落下衝撃は、前記の接続構造体を、金属板にネジ止め固定し、高さ50cmから落下させた。落下後、最も衝撃の大きいチップコーナーのはんだ接合部（4箇所）において直流抵抗値を測定し、測定値が初期抵抗から5倍以上増加したときに破断が生じたとみなして、評価を行った。なお、20サンプル、4箇所合計80箇所の測定を行った。結果を表4に示す。落下回数20回後に下記A又はBの基準を満たす場合ははんだ接続信頼性が良好であると評価した。

A：落下回数20回後において、初期抵抗から5倍以上増加したはんだ接合部が、80箇所全てにおいて認められなかった。

B：落下回数20回後において、初期抵抗から5倍以上増加したはんだ接合部が、1箇所以上5箇所以内で認められた。

C：落下回数20回後において、初期抵抗から5倍以上増加したはんだ接合部が、6箇所以上20箇所以内で認められた。

D：落下回数20回後において、初期抵抗から5倍以上増加したはんだ接合部が、21箇所以上で認められた。

[0090]（絶縁抵抗試験）

チップ電極間の絶縁抵抗に関しては、絶縁抵抗の初期値とマイグレーション試験（温度60℃、湿度90%、20V印加の条件で100、500、1000時間放置）後の値を、20サンプルについて測定し、全20サンプル中、絶縁抵抗値が $10^9\Omega$ 以上となるサンプルの割合を算出した。得られた割合から下記基準に従って絶縁抵抗を評価した。結果を表5に示す。なお、吸湿耐熱試験1000時間後に、下記A又はBの基準を満たした場合は絶縁抵

抗が良好といえる。

A : 絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上の割合が 100%

B : 絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上の割合が 90%以上 100%未満

C : 絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上の割合が 80%以上 90%未満

D : 絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上の割合が 50%以上 80%未満

E : 絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上の割合が 50%未満

[0091]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
開口径	1.2	1.7	2.3	3.3	4.3	5.3	6.3	11	17	27	34	41
底部径	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	26	33	40
深さ	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	15	15	15
間隔	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	20	25	30

[0092] [表2]

实施例1	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	20	25	30
平均直径B (平均粒子径)	μm											
平面部直径A	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.4	2.0	3.6	4.5	5.1
C.V.值	10	10	9.6	9.5	7.9	7.8	6.6	5.2	4.4	4.2	3.9	3.3
真円度	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
A/B	0.20	0.20	0.20	0.17	0.15	0.14	0.13	0.14	0.13	0.18	0.18	0.17
Y/X	0.94	0.92	0.92	0.93	0.93	0.91	0.91	0.92	0.90	0.87	0.84	0.82
实施例11	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	20	25	30
平均直径B (平均粒子径)	μm											
平面部直径A	0.3	0.6	0.9	1.2	1.4	2.2	3.1	5.1	6.0	7.2	8.3	9.3
C.V.值	9.3	9.1	9.0	8.8	7.9	7.6	6.5	5.0	4.4	4.2	3.9	3.2
真円度	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
A/B	0.30	0.40	0.45	0.40	0.35	0.44	0.52	0.51	0.40	0.36	0.33	0.31
Y/X	0.94	0.92	0.92	0.93	0.93	0.91	0.91	0.92	0.90	0.87	0.84	0.82
实施例13	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	20	25	30
平均直径B (平均粒子径)	μm											
平面部直径A	0.3	0.6	0.9	1.2	1.4	2.2	3.1	5.1	6.0	7.2	8.3	9.3
C.V.值	9.3	9.1	9.0	8.8	7.9	7.6	6.5	5.0	4.4	4.2	3.9	3.2
真円度	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
A/B	0.30	0.40	0.45	0.40	0.35	0.44	0.52	0.51	0.40	0.36	0.33	0.31
Y/X	0.94	0.92	0.92	0.93	0.93	0.91	0.91	0.92	0.90	0.87	0.84	0.82
实施例25	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	20	25	30
平均直径B (平均粒子径)	μm											
平面部直径A	0.5	0.9	1.1	1.4	2.1	2.7	3.2	4.9	6.0	14.0	18.3	22.3
C.V.值	9.3	9.1	9.0	9.0	9.2	10.0	11.0	14.2	15.1	16.2	18.1	19.2
真円度	0.91	0.91	0.90	0.91	0.91	0.90	0.89	0.88	0.86	0.82	0.82	0.79
A/B	0.45	0.60	0.55	0.47	0.53	0.54	0.53	0.49	0.40	0.70	0.73	0.74
Y/X	0.89	0.89	0.89	0.89	0.88	0.87	0.85	0.77	0.75	0.73	0.72	0.72

[0093] [表3]

接続構造体	はんだ粒子	作製例1		作製例2		作製例3		作製例4		作製例5		作製例6		作製例7		作製例8		作製例9		作製例10		作製例11		作製例12		比較							
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較	比較						
(1)	初期																																
	100時間後																																
	500時間後																																
	1000時間後																																
	(2)	初期																															
		100時間後																															
		500時間後																															
		1000時間後																															
	(3)	初期																															
		100時間後																															
		500時間後																															
		1000時間後																															
(4)	初期																																
	100時間後																																
	500時間後																																
	1000時間後																																
(5)	初期																																
	100時間後																																
	500時間後																																
	1000時間後																																
(6)	初期																																
	100時間後																																
	500時間後																																
	1000時間後																																
(7)	初期																																
	100時間後																																
	500時間後																																
	1000時間後																																

導通抵抗
吸湿耐熱試験

[0095] [表5]

接縁構造体	はんだ粒子 初期	作製例1	作製例2	作製例3	作製例4	作製例5	作製例6	作製例7	作製例8	作製例9	作製例10	作製例11	作製例12	比較 作製例1	比較 作製例2
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12		
(1)	100時間後										A	A	A		C
	500時間後										A	B	B		C
	1000時間後										A	B	B		D
(2)	初期														
	100時間後								A	A	A	A			D
	500時間後								A	A	A	B			D
(3)	1000時間後								A	A	A	B			D
	初期			A	A	A	A	A	A	A	A	B			E
	100時間後			A	A	A	A	A	A	A					
(4)	500時間後			A	A	A	A	A	A	A					
	1000時間後			A	A	A	A	A	A	A					
	初期			A	A	A	A	A	A	A					
(5)	100時間後	A	A	A	A	A	A	A	A	A					
	500時間後	A	A	A	A	A	A	A	B						
	1000時間後	A	A	A	A	A	A	A	B						
(6)	初期			A	A	A	A	A							
	100時間後			A	A	A	A	A							
	500時間後			A	A	A	B								
(7)	1000時間後			A	A	A	B								
	初期			A	A	A									
	100時間後			A	A	A									
				A	B										
				A	B										
				A	B										
				A	B										

絶縁
抵抗
吸湿
耐熱
試験

[0096] <作製例 1 3 ~ 2 4 >

実施例 2 5 ~ 3 6 と同じ方法で作製したはんだ粒子および基体を用いたこと以外は、作製例 1 ~ 1 2 と同じ方法で異方導電性フィルム及び接続構造体の作製を行った。評価結果を表 6 ~ 8 に示す。

[0097]

[表6]

接続構造体	作製例13 実施例25	作製例14 実施例26	作製例15 実施例27	作製例16 実施例28	作製例17 実施例29	作製例18 実施例30	作製例19 実施例31	作製例20 実施例32	作製例21 実施例33	作製例22 実施例34	作製例23 実施例35	作製例24 実施例36	
導電抵抗 吸湿耐熱試験	(1)	初期								A	A	A	
		100時間後								A	A	A	
		500時間後									A	A	A
	(2)	1000時間後									A	A	B
		初期							A	A	A	A	
		100時間後							B	A	A	A	
	(3)	500時間後							B	A	A	A	
		1000時間後							B	A	A	B	
		初期			A	A	A	A	A	A			
	(4)	100時間後			B	A	A	A	A	A			
		500時間後			B	A	A	A	A	A			
		1000時間後			B	A	A	A	A	A	B		
	(5)	初期	A	A	A	A	A	A	A	A			
		100時間後	B	B	A	A	A	A	A	A			
		500時間後	B	B	A	A	A	A	A	A	B		
	(6)	1000時間後	B	B	A	A	A	A	A	A	B		
		初期	B	A	A	A	A	A	A				
		100時間後	B	B	A	A	A	A	A				
	(7)	500時間後	B	B	A	A	A	A	A				
		1000時間後	B	B	A	A	A	A	A				
		初期	B	A	A	A	A	A	A				

[表7]

	接続構造体	作製例13 実施例25	作製例14 実施例26	作製例15 実施例27	作製例16 実施例28	作製例17 実施例29	作製例18 実施例30	作製例19 実施例31	作製例20 実施例32	作製例21 実施例33	作製例22 実施例34	作製例23 実施例35	作製例24 実施例36	
導通 抵抗	(1)	初期									A	A	A	
		100時間後										A	A	A
		500時間後										A	A	A
	(3)	1000時間後										B	B	B
		初期			A	A	A	A	A	A	A			
		100時間後			B	A	A	A	A	A	A			
		500時間後			B	A	A	A	A	A	A			
	(6)	1000時間後			B	B	A	A	A	A	B			
		初期	A	A	A	A	A	A	A					
		100時間後	B	A	A	A	A	A	A					
		500時間後	B	A	A	A	A	A	A					
		1000時間後	B	B	B	B	A	A	A					

[0099] [表8]

接続構造体	はんだ粒子	作製例13	作製例14	作製例15	作製例16	作製例17	作製例18	作製例19	作製例20	作製例21	作製例22	作製例23	作製例24
		実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
(1)	初期										A	B	B
	100時間後										A	B	B
	500時間後										A	B	B
(2)	1000時間後										B	B	B
	初期								A	A	A	B	
	100時間後								A	A	B	B	
(3)	500時間後								A	A	B	B	
	1000時間後								B	B	B	B	
	初期			A	A	A	A	A	A	A			
(4)	100時間後								A	A			
	500時間後								A	A			
	1000時間後								B	B			
(5)	初期								A	A			
	100時間後								A	A			
	500時間後								A	A			
(6)	1000時間後								A	A			
	初期								A	A			
	100時間後								A	A			
(7)	500時間後								A	A			
	1000時間後								B	B			
	初期								A	A			
	100時間後								A	A			
	500時間後								A	A			
	1000時間後								B	B			

絶縁抵抗
吸湿耐熱試験

[0100] <実施例 37>

工程 b 1 において、図 8 に示す断面形状（図 4（b）と近似凹部形状）、すなわち底部径 a が $0.6 \mu\text{m}$ 、開口径 b_1 が $1.0 \mu\text{m}$ 、開口径 b_2 が $1.2 \mu\text{m}$ （底部径 a : $1.0 \mu\text{m}$ ϕ は、開口部を上面からみると、開口径 b_2 : $1.2 \mu\text{m}$ ϕ の中央に位置する）の凹部を複数有する基体を用いたこと以外は、実施例 13 と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表 10 に示す。

[0101] <実施例 38～48>

凹部サイズを表 9 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 37 と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表 10 に示す。

[0102]

[表9]

	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48
開口径b2	1.2	1.7	2.3	3.3	4.3	5.3	6.3	12	18	30	38	48
開口径b1	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	25	30	40
底部径a	0.6	0.8	1.2	1.6	2	2	4	6	7	14	17	25
深さ	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	15	15	15
間隔	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	20	25	30

[0103] [表10]

	实施例37	实施例38	实施例39	实施例40	实施例41	实施例42	实施例43	实施例44	实施例45	实施例46	实施例47	实施例48
平均直径B (平均粒子径)	1	1.5	2	3	4	5	6	10	15	20	25	30
平面部直径A	0.2	0.6	1.0	1.2	1.4	2.1	3.0	5.3	6.2	7.5	8.3	9.4
C.V.值	9.3	9.1	9.0	8.8	7.9	7.6	6.5	5.0	4.4	4.2	3.9	3.2
真円度	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
A/B	0.20	0.40	0.50	0.40	0.35	0.42	0.50	0.53	0.41	0.38	0.33	0.31
Y/X	0.94	0.92	0.94	0.93	0.93	0.93	0.92	0.93	0.92	0.90	0.89	0.89

[0104] 実施例 37～48 では、凹部の断面形状が底部に向かって、多段に狭まっているため、はんだ微粒子が溶解・合一化するとき、凹部内で一つにまとまりやすく、取り残されてしまうはんだ微粒子が減るため、C. V. 値は低くなりやすい。一方で、はんだ粒子の表面に形成される平面部よりも、凹部の底部が大きいため、平面部のサイズは大きく変化しない。凹部底部のサイズを極端に小さくすれば、はんだ粒子表面の平面部への影響も発生する可能性がある。

[0105] <作製例 25～24>

実施例 37～48 と同じ方法で作製したはんだ粒子および基体を用いたこと以外は、作製例 1～12 と同じ方法で異方導電性フィルム及び接続構造体の作製を行った。評価結果を表 11～13 に示す。

[0106]

[0108] [表13]

接続構造体	はんた粒子	作製例25 実施例37	作製例26 実施例38	作製例27 実施例39	作製例28 実施例40	作製例29 実施例41	作製例30 実施例42	作製例31 実施例43	作製例32 実施例44	作製例33 実施例45	作製例34 実施例46	作製例35 実施例47	作製例36 実施例48
(1)	初期										A	A	A
	100時間後										A	A	A
	500時間後										A	A	A
(2)	1000時間後										A	B	B
	初期								A	A	A	A	
	100時間後								A	A	A	A	
(3)	500時間後								A	A	A	A	
	1000時間後								A	A	A	A	
	初期								A	A	A	A	
(4)	100時間後								A	A	A	A	
	500時間後								A	A	A	A	
	1000時間後								A	A	A	A	
(5)	初期								A	A	A	A	
	100時間後								A	A	A	A	
	500時間後								A	A	A	A	
(6)	1000時間後								A	A	A	A	
	初期								A	A	A	A	
	100時間後								A	A	A	A	
(7)	500時間後								A	A	A	A	
	1000時間後								A	A	A	A	
	初期								A	A	A	A	

絶縁抵抗
吸湿耐熱試験

[0109] <実施例49～51>

工程a1において、Sn-Biはんだ微粒子（5N Plus社製、融点139℃、Type9）10g、平均粒子径は3.0μm、C.V.値は32%を用いたことと、工程b1において、表14に示す凹部を用いたこと以外は、実施例13と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表15に示す。

[0110] <実施例52～54>

工程a1において、Sn-Biはんだ微粒子（5N Plus社製、融点139℃、Type10）10g、平均粒子径は2.8μm、C.V.値は28%を用いたことと、工程b1において、表14に示す凹部を用いたこと以外は、実施例13と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表15に示す。

[0111] <作製例55～57>

工程a1において、In-Snはんだ微粒子（5N Plus社製、融点120℃、Type8）100gを、蒸留水に浸漬し、超音波分散させた後、静置し、上澄みに浮遊するはんだ微粒子を回収して、平均粒子径1.0μm、C.V.値40%のはんだ微粒子を用いたことと、工程b1において、表14に示す凹部を用いたことと、工程c1に代えて、以下の工程c2を行ったこと以外は、実施例13と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表15に示す。

（工程c2）はんだ粒子の形成

工程b1で凹部にはんだ微粒子が配置された基体を、水素ラジカル還元炉（新港精機株式会社製プラズマリフロー装置）に投入し、真空引き後、水素ガスを炉内に導入して、炉内を水素ガスで満たした。その後、炉内を110℃に調整し、5分間水素ラジカルを照射した。その後、真空引きにて炉内の水素ガスを除去し、160℃まで加熱した後、窒素を炉内に導入して大気圧に戻してから炉内の温度を室温まで下げることにより、はんだ粒子を形成した。

[0112] <作製例 58～60>

工程 a 1 において、Sn-Ag-Cu はんだ微粒子（5 N P l u s 社製、融点 219℃、T y p e 8）100g を、蒸留水に浸漬し、超音波分散させた後、静置し、上澄みに浮遊するはんだ微粒子を回収して、平均粒子径 1.0 μ m、C. V. 値 41% のはんだ微粒子を用いたことと、工程 b 1 において、表 14 に示す凹部を用いたことと、工程 c 1 に代えて、以下の工程 c 2 を行ったこと以外は、実施例 13 と同様にしてはんだ粒子を作製し、回収及び評価した。結果を表 15 に示す。

（工程 c 2）はんだ粒子の形成

工程 b 1 で凹部にはんだ微粒子が配置された基体を、水素ラジカル還元炉（新港精機株式会社製プラズマリフロー装置）に投入し、真空引き後、水素ガスを炉内に導入して、炉内を水素ガスで満たした。その後、炉内を 150℃ に調整し、3 分間水素ラジカルを照射した。その後、真空引きにて炉内の水素ガスを除去し、240℃ まで加熱した後、窒素を炉内に導入して大気圧に戻してから炉内の温度を室温まで下げることにより、はんだ粒子を形成した。

[0113]

[表14]

	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60
開口径	4.3	11	40	4.3	11	40	4.3	11	40	4.3	11	40
底部径	4	10	40	4	10	40	4	10	40	4	10	40
深さ	4	10	15	4	10	15	4	10	15	4	10	15
間隔	4	10	30	4	10	30	4	10	30	4	10	30

[0114] [表15]

	实施例49	实施例50	实施例51	实施例52	实施例53	实施例54	实施例55	实施例56	实施例57	实施例58	实施例59	实施例60
平均直径B (平均粒子径)	4.2	10	30	4.2	10	30	4.2	10	30	4.2	10	30
平面部直径A	1.3	1.4	5.1	0.6	1.4	5.1	0.6	1.4	5.1	0.6	1.4	5.1
C.V.值	7.9	5.2	3.3	7.9	5.2	3.3	7.4	5.0	3.2	6.1	4.9	3.1
真円度	0.93	0.93	0.95	0.93	0.93	0.95	0.93	0.93	0.95	0.93	0.95	0.96
A/B	0.15	0.14	0.17	0.15	0.14	0.17	0.15	0.14	0.17	0.15	0.14	0.17
Y/X	0.93	0.92	0.82	0.93	0.92	0.82	0.93	0.92	0.82	0.93	0.92	0.82

[0115] このように、はんだ微粒子のサイズが異なるものや、材質がことなっても本願の方法であれば、粒子径がそろったはんだ粒子を作製することが出来る。

[0116] <試作例 37～39>

実施例 49～51 と同じ方法で作製したはんだ粒子を用いたこと以外は、試作例 1 と同じ方法で異方導電性フィルム及び接続構造体の作製を行った。結果を表 16～18 に示す。

[0117] <試作例 40～42>

実施例 52～54 と同じ方法で作製したはんだ粒子を用いたこと以外は、試作例 1 と同じ方法で異方導電性フィルム及び接続構造体の作製を行った。結果を表 16～18 に示す。

[0118] <試作例 43～45>

実施例 55～57 と同じ方法で作製したはんだ粒子を用いたこと以外は、試作例 1 と同じ方法で異方導電性フィルム及び接続構造体の作製を行った。結果を表 16～18 に示す。

[0119] <試作例 46～48>

実施例 58～60 と同じ方法で作製したはんだ粒子を用いたこと、及び、工程 11 において、本圧着温度を 230℃にしたこと以外は、実施例 1 と同じ方法で異方導電性フィルム及び接続構造体の作製を行った。結果を表 16～18 に示す。

[0120]

[0122] [表18]

絶縁構造体	はんだ粒子初期	作製例37	作製例38	作製例39	作製例40	作製例41	作製例42	作製例43	作製例44	作製例45	作製例46	作製例47	作製例48	
		実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	
絶縁抵抗	(1)	100時間後		A			A			A			A	
		500時間後			B		B				B			B
		1000時間後			B		B				B			B
	(2)	初期		A			A			A				A
		100時間後		A			A			A				A
		500時間後		A			A			A				A
	(3)	1000時間後		A			A			A				A
		初期		A			A			A				A
		100時間後		A			A			A				A
(4)	500時間後		A			A			A				A	
	1000時間後		A			A			A				A	
	初期		A			A			A				A	
(5)	100時間後		A			A			A				A	
	500時間後		A			A			A				A	
	1000時間後		A			A			A				A	
(6)	初期		A			A			A				A	
	100時間後		A			A			A				A	
	500時間後		A			A			A				A	
吸湿耐熱試験	1000時間後		A			A			A				A	
	初期		A			A			A				A	
	100時間後		A			A			A				A	

[0123] はんだ微粒子の中心粒子径が小さいほど、凹部のサイズが小さい（たとえば、底部 $2\mu\text{m}$ や $3\mu\text{m}$ ）において、還元・溶解後に得られるはんだ粒子のC.V値は低くなる傾向がある。これは、はんだ微粒子の中心粒子径が小さいほど、凹部への充填率が向上し、複数の凹部間での充填ばらつきが低減するためと考えられる。

本願の方法であれば、はんだ微粒子の組成を変更するだけで、粒子径がそろった融点の異なるはんだ粒子を容易に得られる。また、凹部の断面形状は各種用いることが出来る。すなわち、はんだ粒子の最終利用方法や形態に合わせて凹部の断面形状は適宜選択出来る。例えば、樹脂中にはんだ粒子を分散し、インクのように流動性を確保する場合は、はんだ粒子の表面は連続曲面を有している方が好ましいと考えられる。一方、フィルム中にはんだ粒子を分散し、圧着工程により電極にはんだ粒子を接触させる場合、電極の形状や材質によって、はんだ粒子に平面部があると、接触時の電極への衝撃を緩和し、電極の破損を防ぐことが出来る。また、圧着工程で加熱により粘度が低下した樹脂が流動し、電極上から動いてしまうことがあるが、平面部を有する場合、電極との接触面積が高くなりやすく、フラックスによる酸化被膜除去時に素早く電極への濡れが広がるため、樹脂流動による移動が抑制出来る利点もある。樹脂ペーストにおいても同様の現象がみられる。さらに、本願作製例で得られる、一部に平坦部を有するはんだ粒子を、接着樹脂フィルムに転写もしくは、基体に接着樹脂を流し込んでフィルム化したのち、基体を除去すると、フィルム内において、はんだ粒子の平坦部の向きが略同一方向にそろえることが出来る。このようなはんだ粒子入り接着樹脂フィルムを用いて、電極同士を圧着実装した場合、非常に薄く、または弱い材質で出来た電極に対して、平坦部の面により接触するため、電極破損を抑制することが出来る。また、濡れ広がりが多い電極に対しても、圧着時に平坦部が面で接触することで、球面の点接触よりもはんだ粒子の酸化被膜の除去による濡れ広がりが起こりやすい利点がある。実用上、接続したい電極同士は、その構成も材質も異なる場合が一般的で、本願のように、はんだ粒子の平坦部

などの向きを概ねそろえられる特徴は、電極材質に合わせて、接着樹脂フィルムの配置位置を選択してより確実な接続を実現できる特徴がある。

[0124] <作製例 4 9 ~ 5 1 >

実施例 4 6、4 7、4 8 で得たはんだ粒子を、開口部がそれぞれ $6 \mu\text{m}$ 、 $14 \mu\text{m}$ 、 $40 \mu\text{m}$ のマスクを介して、スパッタによって形成された縦横 $10 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$ の Au 電極上に配置した。この Au 電極が形成された基板を 15 度、 20 度、 30 度、 45 度に傾け、金属へらでたたいて振動を加えた。振動を加えたのち、電極上を観察したところ、電極上に残っていたはんだ粒子は、平坦部が Au 電極面と接していた粒子であった。

[0125] このように、はんだ粒子を BGA 接続等のプロセスのように、電極上に配置するとき、平坦部があることで、振動や風などの影響で電極上から移動しづらい特徴がある。

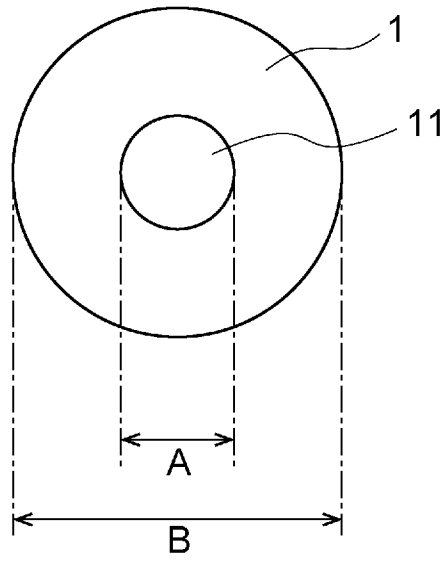
符号の説明

[0126] 1 … はんだ粒子、1 1 … 平面部、1 1 1 … はんだ微粒子、6 0 … 基体、6 0 a … 表面、6 2 … 凹部、6 2 a … 底部。

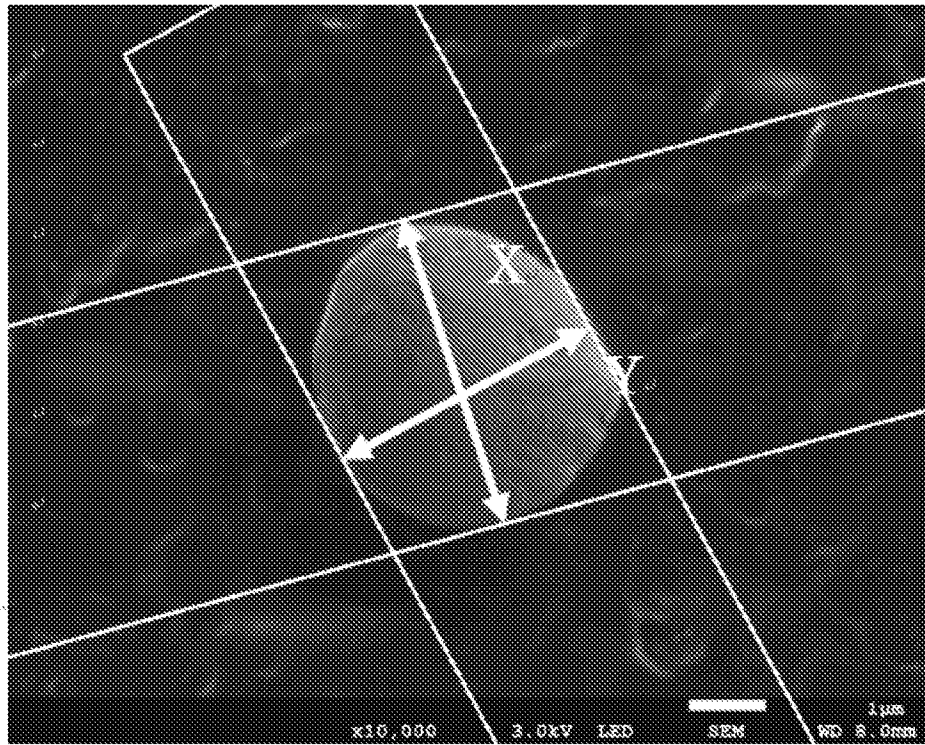
請求の範囲

- [請求項1] 表面の一部に平面部を有する、はんだ粒子。
- [請求項2] 平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、かつC. V. 値が20%以下である、請求項1に記載のはんだ粒子。
- [請求項3] 前記はんだ粒子の直径Bに対する前記平面部の直径Aの比 (A/B) が下記式を満たす、請求項1又は2に記載のはんだ粒子。
$$0.01 < A/B < 1.0$$
- [請求項4] はんだ粒子の投影像に外接する四角形を二対の平行線により作成した場合において、対向する辺間の距離をX及びY (但し $Y < X$) としたときに、X及びYが下記式を満たす、請求項1～3のいずれか一項に記載のはんだ粒子。
$$0.8 < Y/X < 1.0$$
- [請求項5] スズ、スズ合金、インジウム及びインジウム合金からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のはんだ粒子。
- [請求項6] In-Sn合金、In-Sn-Ag合金、In-Bi合金、Sn-Au合金、Sn-Bi合金、Sn-Bi-Ag合金、Sn-Ag-Cu合金及びSn-Cu合金からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項5に記載のはんだ粒子。

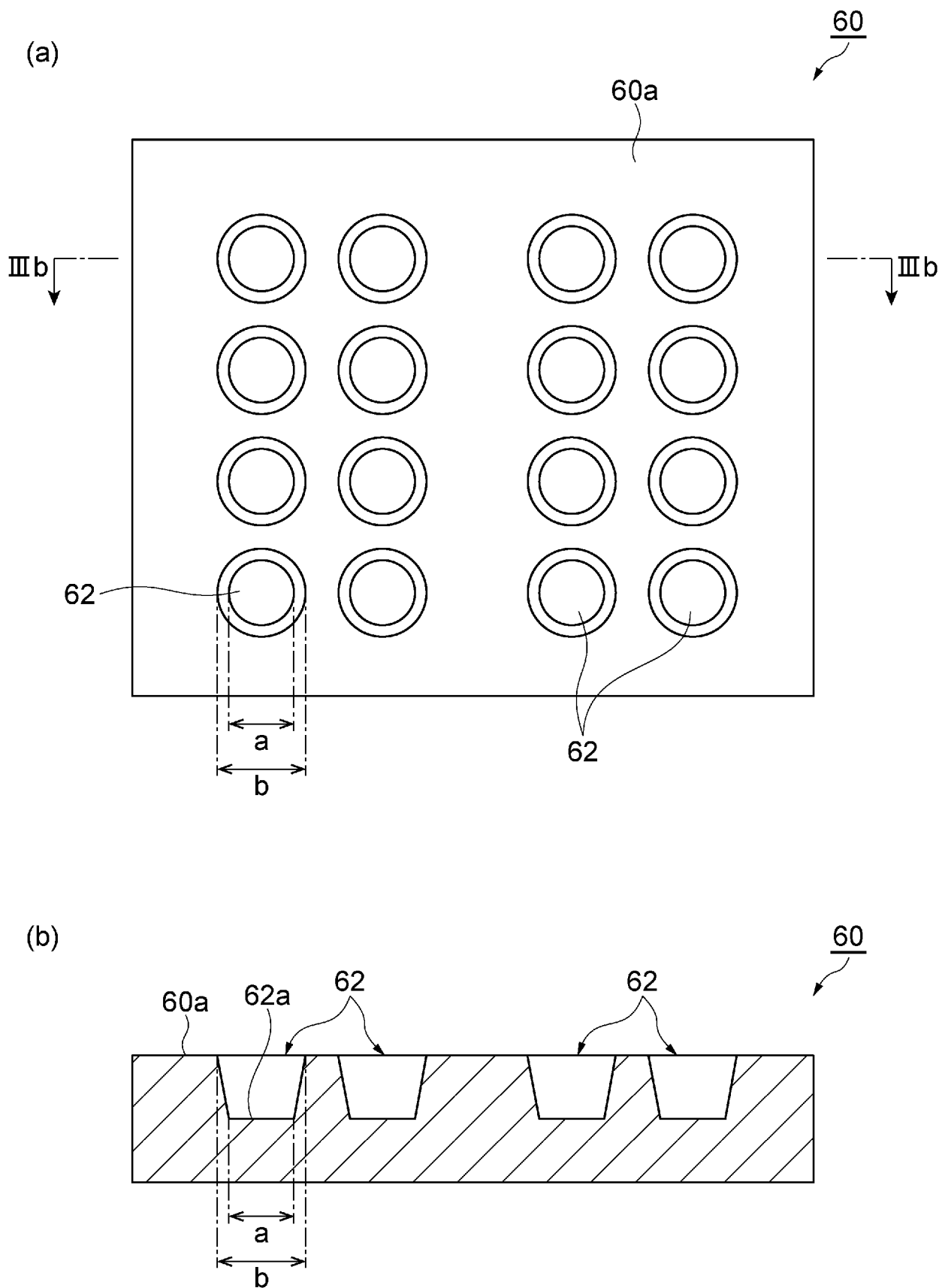
[図1]



[図2]

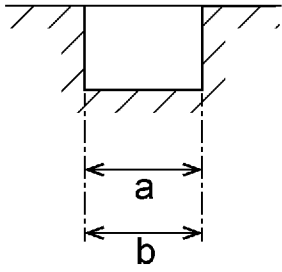


[図3]

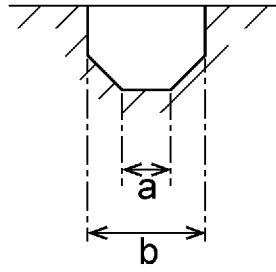


[図4]

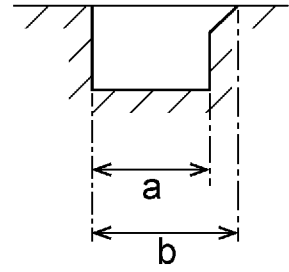
(a)



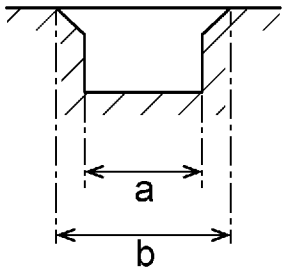
(b)



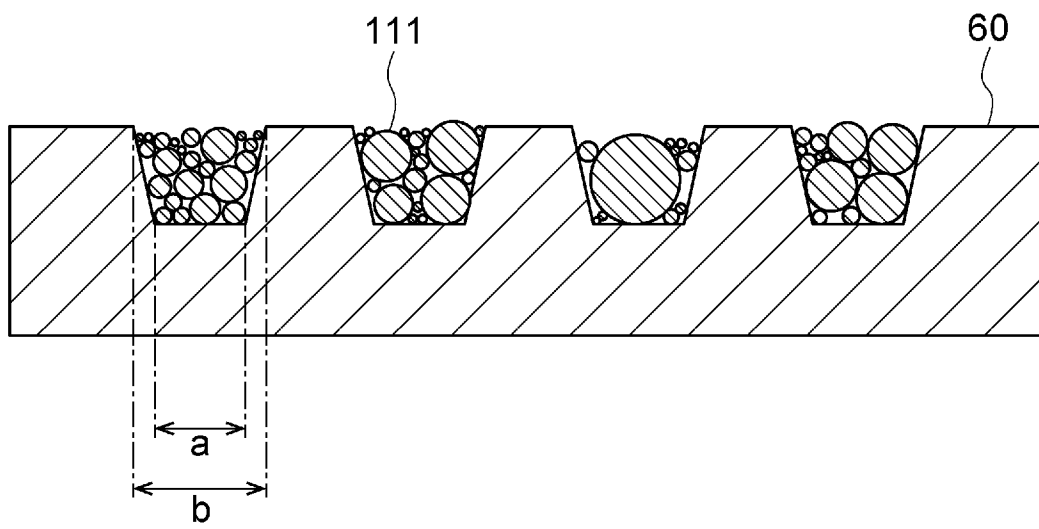
(c)



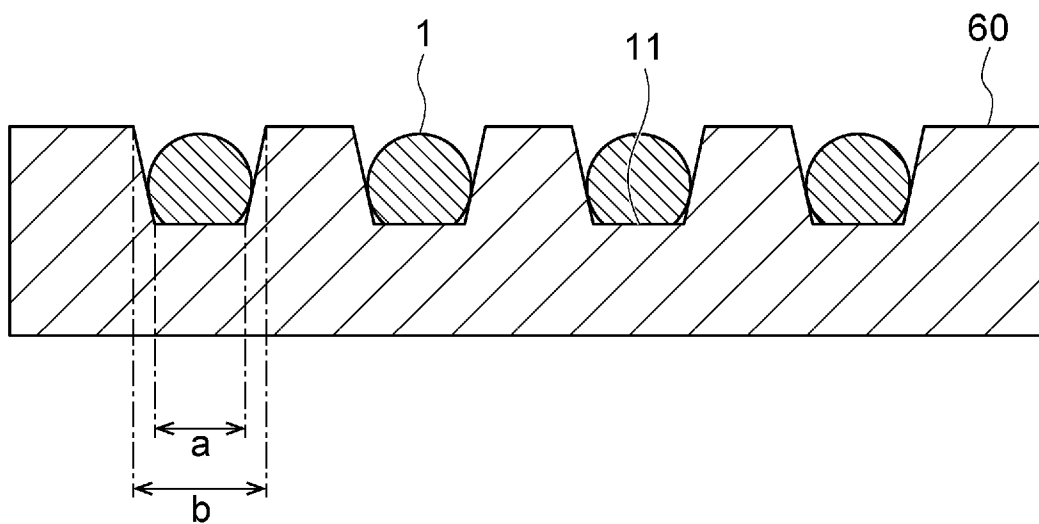
(d)



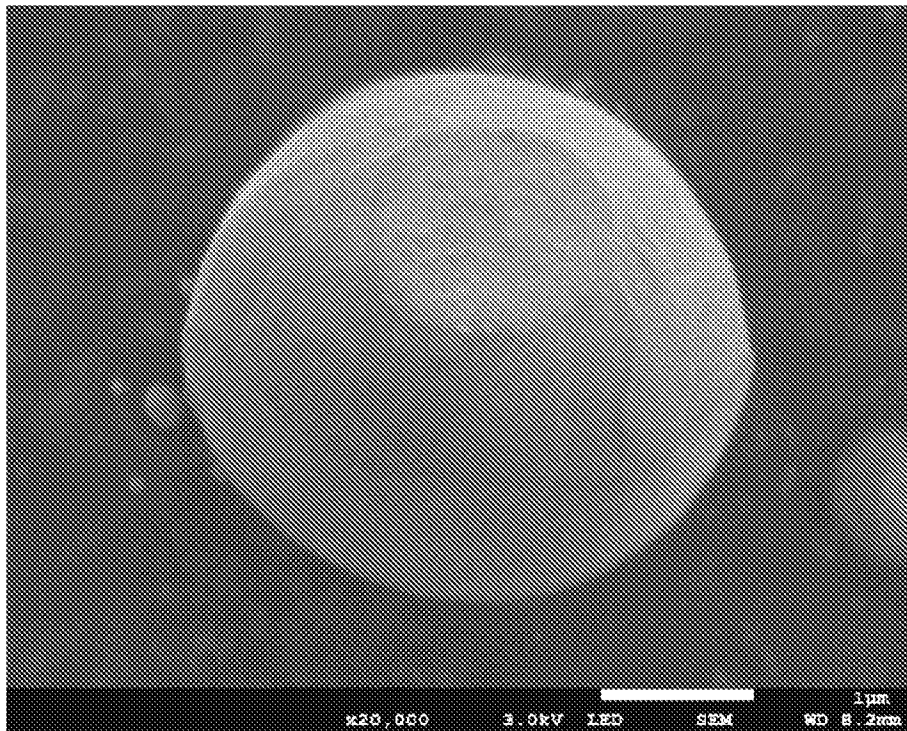
[図5]



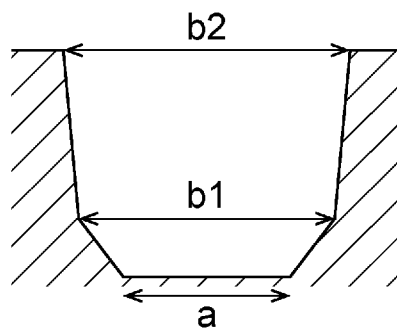
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. B23K35/14 (2006.01) i, B22F1/00 (2006.01) i, B23K35/26 (2006.01) i,
 C22C12/00 (2006.01) i, C22C13/00 (2006.01) i, C22C28/00 (2006.01) i,
 H01B1/00 (2006.01) i, H01B1/02 (2006.01) i, H01B1/22 (2006.01) i,
 H01B5/00 (2006.01) i, H01B5/16 (2006.01) i, H01R11/01 (2006.01) i,
 H05K3/32 (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. B23K35/14, B22F1/00, B23K35/26, C22C12/00, C22C13/00, C22C28/00,
 H01B1/00, H01B1/02, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/16, H01R11/01,
 H05K3/32

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
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 5-23887 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 02 February 1993, paragraphs [0010]-[0013], fig. 1 (Family: none)	1-6
Y		5-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 September 2019 (18.09.2019)	Date of mailing of the international search report 01 October 2019 (01.10.2019)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025499

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-184201 A (ELECTROPLATING ENGINEERS OF JAPAN LTD.) 21 July 1989, claims 1-2, page 2, upper right column, line 10 to page 3, upper right column, line 6, page 3, lower left column, line 14 to page 4, upper left column, line 3, fig. 1-2, 4 & US 4904311 A, claims 1-2, column 2, lines 20-66, column 3, line 32 to column 4, line 10, fig. 1-2, 4 & EP 325798 A1 & DE 3883964 T2 & KR 10-1993-0001513 B1	1-4 5-6
X Y	JP 2010-36234 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 18 February 2010, claims 1-6, paragraphs [0017]-[0030], [0038]-[0040], [0045], fig. 1, 4-5 (Family: none)	1-6 5-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B23K35/14(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B23K35/26(2006.01)i, C22C12/00(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01R11/01(2006.01)i, H05K3/32(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. B23K35/14, B22F1/00, B23K35/26, C22C12/00, C22C13/00, C22C28/00, H01B1/00, H01B1/02, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/16, H01R11/01, H05K3/32

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 Y	JP 5-23887 A（松下電器産業株式会社）1993.02.02, 段落0010-0013, 図1（ファミリーなし）	1-6 5-6

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
 「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

18.09.2019

国際調査報告の発送日

01.10.2019

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）

橋本 憲一郎

4K

3031

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 1-184201 A (日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社) 1989.07.21, 請求項 1-2, 第 2 頁右上欄第 10 行-第 3 頁右上欄第 6 行, 第 3 頁左下欄第 14 行-第 4 頁左上欄第 3 行, 第 1-2, 4 図 & US 4904311 A, claims 1-2, column 2 line 20-66, column 3 line 32-column 4 line 10, FIG. 1-2, 4 & EP 325798 A1 & DE 3883964 T2 & KR 10-1993-0001513 B1	1-4 5-6
X Y	JP 2010-36234 A (三井金属鉱業株式会社) 2010.02.18, 請求項 1-6, 段落 0017-0030, 0038-0040, 0045, 図 1, 4-5 (ファミリーなし)	1-6 5-6