

(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
2011年12月15日(15.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/155055 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/00 (2006.01) H01L 21/52 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H05K 3/32 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059921
- (22) 国際出願日: 2010年6月11日(11.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): DOWAエレクトロニクス株式会社(DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 遠藤 圭一 (ENDO, Keiichi) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 久枝 穰 (HISAEDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 宮澤 彰宏 (MIYAZAWA, Akihiro) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWA

エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 長原愛子(NAGAHARA, Aiko) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 上山俊彦(UEYAMA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 廣幸 正樹 (HIROKOH, Masaki); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満3丁目1番6号 辰野西天満ビル Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: LOW-TEMPERATURE-SINTERING BONDING MATERIAL AND BONDING METHOD USING THE BONDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 低温焼結性接合材および該接合材を用いた接合方法

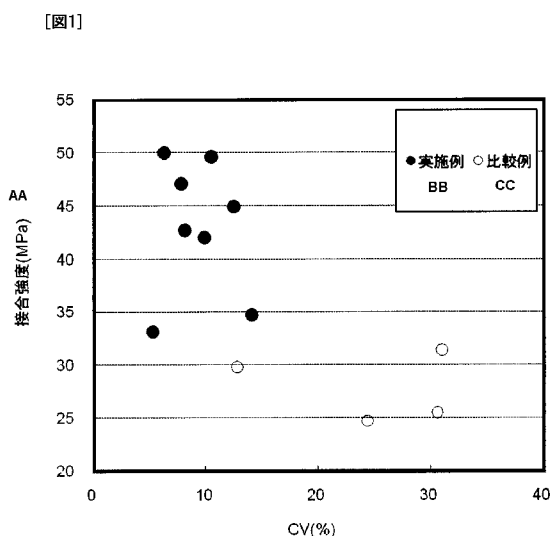


FIG. 1:
AA BONDING STRENGTH (MPa)
BB EXAMPLES
CC COMPARATIVE EXAMPLES

(57) Abstract: Disclosed is a bonding material which can form a bonded article even in a nitrogen atmosphere, can exhibit practically effective bonding strength without the need of any thermal treatment procedure under pressurized or high-temperature conditions, and undergoes a reduced degree of bonding fluctuation among samples. The bonding material comprises: silver nanoparticles having an average primary particle diameter of 1 to 200 nm and coated with an organic substance having 8 or less carbon atoms; and a dispersion medium having a boiling point of 230°C or higher. Particularly preferably, a combination of silver nanoparticles and micron silver particles is used.

(57) 要約: 窒素中での接合体形成が可能であり、かつ加圧や高温での熱処理操作を行わずとも実用に耐えうる接合強度を發揮するとともに、試料間の接合ばらつきを低減された接合材を提供すること。接合材の構成として、平均一次粒子径が1~200nmであって、炭素数8以下の有機物質で被覆されている銀ナノ粒子と、沸点が230°C以上である分散媒を含む構成とした接合材を使用する。特に、銀ナノ粒子とミクロン銀粒子を併用することが好ましい。

WO 2011/155055 A1

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：低温焼結性接合材および該接合材を用いた接合方法 技術分野

[0001] 本発明は、接合材およびそれを用いた接合方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車や産業機器に用いる電子部品の大電流化に伴い、その内部に使用される半導体の動作温度は高温になる傾向にある。そのため、そうした高温での環境に耐えうる接合材が切望されるようになってきた。従来は、高温で強度を維持する鉛含有はんだが使用されてきたが、昨今の鉛使用抑制の趨勢から、こうした条件に適合した接合方法の提供が切望されるようになっている。

[0003] そうした要求に耐えうる接合方法の候補として、鉛を使用せずにバルク態の銀よりも低温の条件下で接合が可能になる、銀ナノ粒子による接合方法が昨今着目されるようになってきた。そうした流れの中で、例えば酸化銀粒子とミリスチルアルコールを混合して接合材となす方法（非特許文献1や特許文献1）の他、炭酸銀あるいは酸化銀と、銀ナノ粒子を混合したものにカルボン酸を添加して、接合材とする方法（特許文献2）といったものが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-267374号公報

特許文献2：特開2009-279649号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：守田ら 「マイクロメートルサイズの酸化銀粒子を用いた高温環境向け鉛フリー接合技術の開発」 まてりあ 第49巻 第1号（2010）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 非特許文献1に記載されている技術などにも記載されているように、通常こうした銀を利用した接合方法では、少なからず接合時に上部等から加圧することを必要とする。こうした技術を適用するには、少なくとも加圧と加熱を同時に行いうる装置を必要とし、汎用性には少々難があると言える。また、加圧に耐えられない程度の機械的強度しか有しない素材には使用できないという問題もある。したがって、加圧を行わずとも適当な接合力を発揮するペーストを提供できれば、使用対象を飛躍的に広げることができるようになると期待される。
- [0007] また接合体を形成する際の雰囲気は、少なくとも大気中といった酸素を含む酸化雰囲気で行っているため、接合力に悪影響を及ぼす可能性のある界面部の銀が酸化により酸化銀に変化することが懸念される。特に、微細な接合体においては、こうした影響は接合強度などの面で顕著となると考えられる。また、接合対象としては、可燃性の部材が接合部分の近傍に存在する場合も考えられ、積極的に酸素の無い環境で接合しなければならないことも考えられる。
- [0008] したがって、こうした影響を排除できうる窒素を初めとした不活性雰囲気下で十分な接合力を発揮する接合材を提供することができれば、こうしたペーストの利用分野や可能性を飛躍的に広げることも可能になると期待される。また、品質の安定性や信頼性が要求される用途においては、試料（製品）間の接合強度のばらつきを低減することも必要となる。
- [0009] そこで、本発明では、窒素を初めとする不活性ガス中での接合体形成が可能であり、かつ加圧や高温での熱処理操作を行わずとも実用に耐えうる接合強度を発揮するとともに、試料間の接合ばらつきの低減された接合材を提供することとした。

課題を解決するための手段

- [0010] 発明者らはこうした課題を解決すべく鋭意検討したところ、以下に示す接合材であれば、上述の環境下で接合体を形成させても実用に耐えうる強度を

発揮し、かつ接合ばらつきが低減できうることを見出し、本願発明を完成させた。

[0011] より具体的には、本発明の接合材は、平均一次粒子径が1～200nmであって、炭素数8以下の有機物質で被覆されている銀ナノ粒子と、沸点が230℃以上である分散媒を含んでよい。

[0012] また、本発明の接合材は、さらに平均粒径が0.5～3.0μmの銀粒子を含んでもよい。

[0013] また、本発明の接合材では、前記分散媒はさらに、引火点が100℃以上であるとよい。

[0014] また、本発明の接合材は、さらにエーテル結合を有する物質を含んでもよい。そして、そのエーテル結合を有する物質は、オキシジ酢酸であるとよい。

[0015] また本発明の接合材は、前記銀ナノ粒子の表面を被覆する有機物のうち、少なくとも一つが炭素数が6であるとよい。

[0016] また本発明においては、上記の接合材を用いた接合方法を提供する。具体的には、接合面に少なくとも沸点が230℃以上である溶媒を含む接合材を塗布する工程（塗布工程）と、前記接合材の上に被接合物を配置する工程と、前記被接合物が配置された状態で所定の温度に加熱する予備焼成の工程と、前記予備焼成の温度より高い温度に加熱する本焼成の工程を備える、異なる二物質の接合方法である。

[0017] また、本発明の接合方法では、前記予備焼成および前記本焼成の工程を不活性ガス雰囲気下にて行うことができる。

[0018] また、本発明の接合方法では、前記本焼成の工程は200℃以上500℃以下の温度で行うことができる。

発明の効果

[0019] 上述のようなペーストを接合材として使用することで、不活性雰囲気中で加熱した場合においても、高い接合強度を有し、試料間における接合強度のばらつきが低減された接合体を得ることが出来るようになる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例と比較例にかかる接合強度 (MPa) とサンプル間ばらつきCV値 (%) を示した図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の接合材は、銀ナノ粒子と分散媒を含み、好ましくは銀粒子等をさらに含むペースト状の形態で提供される。以下に本発明の接合材の構成成分を詳説する。なお、本発明の接合材は、単に「ペースト」と呼んでもよい。

[0022] <銀ナノ粒子>

本発明で使用する銀ナノ粒子は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真から算出される、平均一次粒子径で1~200nm、好ましくは1~150nm、一層好ましくは10~100nmのものを使用する。このような粒子径を有する粒子を使用することで、強い接合力を有した接合体を形成することができる。

[0023] 透過型電子顕微鏡での平均一次粒子径の評価は以下の手順で行った。まず、洗浄後の金属ナノ粒子2質量部をシクロヘキサン96質量部とオレイン酸2質量部との混合溶液に添加し、超音波によって分散させ分散液を得た。次に分散溶液を支持膜付きCuマイクログリッドに滴下し、乾燥させることでTEM試料とした。作成したTEM試料を透過型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製JEM-100CXMark-II型) を使用し、100kVの加速電圧で、明視野で粒子を観察した像を、倍率300,000倍で撮影した。

[0024] 粒子の平均一次粒子径は、上記の方法で得られた写真から、直接ノギス等で測定することで求めることもできるが、画像ソフトで算出することもできる。この時の平均一次粒子径は、TEM写真中における個々に独立した粒子について、少なくとも200個測定し、その数平均で算出した。

[0025] 本発明で使用する銀ナノ粒子は上記の平均一次粒子径を有するとともに、表面を有機物で被覆されている。この有機物は全炭素数が8以下であるものが好適に使用できる。とくに、炭素数が8以下であって、一つ以上のカルボキシル基を有するものが好適に使用できる。具体的には次の物質が例示でき

るが、これらの物質だけに拘束されるものではない。例えば、飽和脂肪酸であるオクタン酸（カプリル酸）、ヘプタン酸（エナント酸）、ヘキサン酸（カプロン酸）、ペンタン酸（吉草酸）、ブタン酸（酪酸）、プロパン酸（プロピオン酸）などがあげられる。また、ジカルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、フェニルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸等があげられる。不飽和脂肪酸では、ソルビン酸、マレイン酸等があげられる。

[0026] 前記のうち、特にヘキサン酸、ヘプタン酸、アジピン酸、ソルビン酸、マロン酸により銀ナノ粒子表面を被覆させれば、製造が容易でかつ銀ナノ粒子を粉末の形態で得る事ができる。つまり、このような物質で表面が被覆された粒子は一次粒子の形態を保ちながら、凝集して容易に回収できる。また、低温（100℃未満）場合により真空雰囲気下においての乾燥操作を加えれば、乾燥粒子として回収することができる。このときに得られる凝集塊の大きさは、少なくともJISP-3801の5種Cのろ紙で回収できる点から、2.5 μ m以上であるといえる。

[0027] このことは、凝集塊の大きさについて、その D_{50} が2.5 μ m以上であるということの意味するのではない。なぜなら、 D_{50} 値であれば、ろ紙により濾過できずに通過する凝集塊が多くなり、回収効率が悪くなる。しかし、本発明にかかる粒子は、そのような粒子の通過が生じないため、濾液が懸濁することなく清澄な濾液が得られることが確認された。つまり、ヘキサン酸、ヘプタン酸、アジピン酸、ソルビン酸、マロン酸で被覆した銀ナノ粒子は、平均値ではなく少なくとも2.5 μ m程度の大きさを有する凝集塊となると解釈してもよい。したがって、接合材として設計するにはこの程度の大きさの分子で被覆されたものを使用することが好ましい。そしてこの粒子は、例えば本明細書の実施例で記載するような適切な条件でペースト化することにより、回収時では凝集塊となっていたものであっても解離し、ディスペンサーなどで印刷塗布することも可能となるペーストを得ることが出来る。

[0028] また、複数の有機物により被覆された銀ナノ粒子を使用すること、もしくは異なる平均一次粒子径を有した銀ナノ粒子を併用することも可能である。

[0029] <銀粒子>

上記の銀ナノ粒子に加えて、サブミクロンオーダーの銀粒子を添加すれば、より接合強度の向上に寄与できる。具体的には、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の銀粒子を使用することが好ましい。本明細書における平均粒径の算出は、以下の手順によりレーザー回折法に基づいて行った。まず、銀粒子の試料 0.3g をイソプロピルアルコール 50mL に入れ、出力 50W の超音波洗浄機で5分間分散させた後、マイクロトラック粒度分布測定装置（ハネウエル日機装製の $9320-X100$ ）によってレーザー回折法で測定した際の D_{50} （累積 50 質量%粒径）の値を平均粒径とした。この時の平均粒径の範囲は $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 、このましくは $0.5\sim 2.5\mu\text{m}$ 、一層好ましくは $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲の粒子を併用することで、接合力の高い接合体を提供することができるようになる。

[0030] この時、接合材を構成する全成分中における銀ナノ粒子と銀粒子を含む金属成分割合は少なくとも 80 質量%以上、より好ましくは 85 質量%以上であるのがよい。この金属含有量範囲とすると、金属化した際に接合強度が確保できるようになるので好ましい。また、上限値は 95 質量%以下である。上限値を超える場合には、接合強度は確保されるが、強度ばらつきが生じやすい傾向にあるので好ましくない。

[0031] <分散媒>

本発明にかかるペースト態をした接合材では、銀ナノ粒子を分散媒に分散させる。この時に使用する分散媒は、特に沸点が 230°C 以上、好ましくは 235°C 以上である蒸発の起こりにくいものを使用することが好適である。このような範囲の溶剤を使用することにより、本焼成よりも前段階において溶剤が揮発してしまい、接合部における被接合材とペーストの接触の状態にばらつきが生じることを低減することが出来る。結果として、接合部における強度ばらつきを低減させることが出来るようになるため好ましい。

[0032] さらに溶媒が有機溶媒であれば、引火点が100°C以上、好ましくは150°C以上、一層好ましくは200°C以上のものとするのがよい。引火点があまりにも低すぎる場合には、その溶剤そのものが揮発しやすく、保管時に引火しやすいことを示すので、危険性を伴うこともあるため好ましくない。上記範囲とすることで、安全性を確保し、かつ取扱に好適なペーストとすることが出来るようになる。

[0033] 上述の性質を有する溶媒としては、ヒドロキシル基を2つ以上有する物質、とりわけヒドロキシル基を二つ有するジオール、中でも炭素数8以下であるジオールとすることで、適切な接合強度と強度ばらつきの低減を同時に満足することが出来ることが判明した。なかでも、極性を有する溶媒とすることが好ましい。

[0034] <フラックス成分>

本発明にかかる接合材には上記の成分に加えてフラックス成分としての有機物を添加してもよい。具体的にはカルボキシル基を少なくとも二つ有したジカルボン酸、より好ましくはエーテル結合を有しかつカルボキシル基を少なくとも二つ有したジカルボン酸を選択するのがよい。こうした構造の物質を選択して添加することにより、窒素中で比較的低温での熱処理であっても有機物で被覆された銀ナノ粒子をバルク態の銀に変換できるようになる。

[0035] 上記フラックス成分も、できるだけ単純な構造（具体的には最終形態が二酸化炭素や水等）に分解されるのが好ましい。したがって、好ましくは有機物の中でも炭素、水素、酸素といった元素のみで構成されているものがよい。またその分解温度も少なくとも、熱処理の設定温度以下であることが好ましい。分子量で、1000以下、好ましくは500以下、一層好ましくは300以下とすることで、より分解もしくは揮発が生じやすくなるので取扱に都合がよい。

[0036] 上記フラックス成分は、ジカルボン酸構造を有するグリコール酸が例示できる。なお、分子が大きくなりすぎると、分解に際して高い温度が必要になってしまうので好ましくない。フラックス成分は接合部を形成した後

は、分解し蒸散させ、接合部分に残留させないことが接合強度向上の観点から望ましいからである。分解温度は少なくとも本焼成における設定温度よりも低いことが望ましい。具体的には500℃以下、より好ましくは300℃以下のものを選択すると良い。ただし、分解せず直接気化する性質を有するもの場合には、上記「分解温度」は「蒸発（気化）温度」と読み替える。

[0037] より具体的には、分子の構造中における合計炭素数が、多くとも15以下、好ましくは10以下であるのがよい。この程度の炭素数を有する構造であれば、接合温度程度の比較的低温でも分解もしくは蒸散させることができる。

[0038] <分散剤>

本発明にかかるペーストには銀ナノ粒子粉末をほどよく分散させる分散剤を添加してもよい。こうした分散剤を使用することで、ペースト中では粒子の独立性を確保し、また、フラックス成分と銀ナノ粒子の反応時には反応性を高め、より低温で均一な接合体を形成することができる。その性質としては、粒子表面と親和性を有するとともに分散媒に対しても親和性を有するものであれば、市販汎用のものであっても足りる。また、単独の種類のみならず、併用使用しても構わない。この添加量は、ペースト全体に対して10質量%以下、好ましくは5質量%以下、一層好ましくは3質量%以下である。

[0039] こうした性質を有する分散剤としては、脂肪酸塩（石けん）、 α -スルホ脂肪酸エステル塩（MES）、アルキルベンゼンスルホン酸塩（ABS）、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）、アルキル硫酸塩（AS）、アルキルエーテル硫酸エステル塩（AES）、アルキル硫酸トリエタノールといった低分子陰イオン性（アニオン性）化合物、脂肪酸エタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（APE）、ソルビトール、ソルビタンといった低分子非イオン系化合物、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルピリジニウムクロリド、といった低分子陽イオン性（カチオン性）化合物、アルキルカルボキシルベタイン、スル

ホベタイン、レシチンといった低分子両性系化合物や、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、ビニル化合物とカルボン酸系単量体の共重合体塩、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどに代表される高分子水系分散剤、ポリアクリル酸部分アルキルエステル、ポリアルキレンポリアミンといった高分子非水系分散剤、ポリエチレンイミン、アミノアルキルメタクリレート共重合体といった高分子カチオン系分散剤が代表的なものである。しかし、本発明の粒子に好適に適用されるものであれば、ここに例示したような形態のもの以外の構造を有するものを排除しない。

[0040] 分散剤として、具体的名称を挙げると次のようなものが知られているが、上述の性質を有する場合には、本欄に記載のもの以外のものの使用を排除するものではない。たとえば、三洋化成株式会社製のビューライトLCA-H、LCA-25NHなど、共栄社化学株式会社製のフローレンDOPA-15Bなど、日本ルーブリゾール株式会社製のソルプラスAX5、ソルスパース9000、ソルシックス250など、エフカアディディーズ社製のEFKA4008など、味の素ファインテクノ株式会社製のアジスパーパーPA111など、コグニクスジャパン株式会社製のTEXAPHOR-UV21など、ビックケミー・ジャパン株式会社製のDisperBYK2020やBYK220Sなど、楠本化成株式会社製のディスパロン1751N、ハイプラッドED-152など、株式会社ネオス製のFTX-207S、フタージェント212Pなど、東亜合成株式会社製のAS-1100など、花王株式会社製のカオーセラ2000、KDH-154、MX-2045L、ホモゲノールL-18、レオドールSP-010Vなど、第一工業製薬株式会社製のエパンU103、シアノールDC902B、ノイゲンEA-167、プライサーフA219Bなど、DIC株式会社製のメガファックF-477など、日信化学工業株式会社製のシルフェイスSAG503A、ダイノール604など、サンノブコ株式会社製のSNスパーズ2180、SNレベラーS-906など、AGCセイミケミカル社製のS-386などが例示できる。

[0041] こうして形成された接合材は、溶媒の種類や金属割合の調整によって、その粘度を適宜変更することが可能である。このことにより、印刷方法を適宜選択し、利用できる用途の拡大に寄与できると考えられる。接合対象箇所への塗布が容易になる。本発明者らの検討によれば、常温で $10 \sim 250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、一層好ましくは $10 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度である。なお、この粘度値は 25°C 条件下、 5 rpm でC（コーン） $35/2$ での値である。

[0042] <接合材（ペースト）の製造>

本発明に従う接合材は、大凡下記のような製造方法を経て提供される。例えば、銀ナノ粒子としては特許第4344001号に記載されているような銀ナノ粒子を使用することができる。こうして得られた銀ナノ粒子と上述の性質を有するフラックス成分と、場合により分散剤を、上述の分散媒へ添加する。その後、混錬脱泡機へ導入して該成分の混錬物を形成させる。その後、場合によって機械的分散処理を行ってペーストを形成させる。

[0043] 上記の機械的分散処理には銀ナノ粒子の著しい改質を伴わないという条件下において、公知のいずれの方法も採用することが可能である。具体的には、超音波分散、ディスパー、三本ロールミル、ボールミル、ビーズミル、二軸ニーダー、自公転式攪拌機などが例示でき、これらは単独あるいは複数を併用して使用することもできる。

[0044] <接合体の形成>

接合部の形成は、接合物の接合面に例えばメタルマスク、ディスプレイもしくはスクリーン印刷法により、厚みとして $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度に接合材を塗布する。その後、被接合物を貼付して、加熱処理により接合材を金属化する。本接合材であれば、窒素中での加熱処理であっても金属化できうるが、大気中での加熱処理であっても金属化することができる。

[0045] この時、本発明の接合材を用いれば、接合物と被接合物を加圧することなく接合体を形成することができる。しかし、加圧する工程を排除するものではない。接合物と被接合物を加圧する工程を追加すれば、銀ナノ粒子あるい

は分散媒から生じるガスを一層よく抜くことができるので好ましい。

[0046] 元来加圧は、通常高圧とすることがばらつきの低減や接合強度の向上の観点から好ましいとされていた。しかし、本発明のペーストを使用すれば、加圧は必ずしも必要ではない。必要に応じて加圧する場合でも、5 MPa程度の加圧としても、十分に高い接合強度を得る事が出来る。

[0047] <予備焼成工程>

本発明の接合材を用いて、接合体を形成するには多段熱処理による金属化を行うことが好ましい。具体的には次のような工程を経るようにする。第一段階の焼成（予備焼成工程）は、接合材で添加している溶媒を蒸発除去させることを目的とする。ただ、あまりにも高温にて熱処理を施すと、溶媒のみならず銀ナノ粒子表面を構成する有機物まで除去してしまうことがある。その場合、接合強度が低くなる、あるいは品質のばらつきを生じるようになるため好ましくない。具体的には、銀ナノ粒子の分解温度未満の温度で行うのがよい。

[0048] 銀ナノ粒子の分解温度は、その表面を被覆する有機物や分散媒、あるいは添加物により大きく変化することがあるので、予めTG測定などによりその接合材の熱的性質を把握しておくことが好ましい。一般的には、本焼成として設定している温度よりも50～400℃程度低い温度に設定するのが好ましい。また、予備焼成にかかる時間はその接合対象面積に依存するが、おおよそ10分程度あれば十分で、場合により30秒程度の加熱であっても構わない。

[0049] <本焼成工程>

予備焼成を経た後、本焼成工程により、ペーストを完全に金属化する。予備焼成工程から、本焼成工程に至る間に昇温工程を備えてもよい。この時の昇温速度は0.5～10℃/秒、好ましくは0.5～5℃/秒の範囲とすることが好ましい。

[0050] 本焼成は150℃以上500℃以下の温度で60分以下、あるいは30分以下で保持する。本発明においては必ずしも加圧は必要ではないが、接合強

度の増大や接合ばらつきを低減させる目的で加圧してもよい。そのときの加圧する圧力は10MPa以下でよいし、場合によっては5MPa以下としても十分である。

- [0051] そして、これにより得られる接合体は、不活性雰囲気下においても結晶の著しい成長を得ることができる。具体的に数値化すると、250°C10分の熱処理であっても、X線の半価幅により算出されるAg(111)面における結晶子径が65nm以上を示すようになる。この値は大きければ大きいほど、粒子間に結晶粒界が生じていないことを示すため好ましい。より好ましくは67nm以上、一層好ましくは70nm以上となるような性質を有するのがよい。

実施例

- [0052] <銀ナノ粒子の合成>

500mLビーカーへ硝酸銀（東洋化学株式会社製）13.4gを純水72.1gへ溶解させ、銀溶液を作製した。

- [0053] 続いて5Lビーカーに1.34Lの純水を仕込み、窒素を30分間通気させることで、溶存酸素を除去しつつ60°Cまで昇温させた。ソルビン酸（和光純薬工業株式会社製）17.9gを添加した。次に、pH調整のため28%アンモニア水（和光純薬工業株式会社製）2.82gを添加した。以後の実施例、比較例ともに、このアンモニア水添加により反応開始とする。これを攪拌しながら、反応開始5分経過後に含水ヒドラジン（純度80%／大塚化学株式会社製）5.96gを添加した。

- [0054] 反応開始9分経過後に、銀溶液を添加し反応させた。その後、30分熟成してソルビン酸で被覆された銀ナノ粒子を形成させた。その後No5Cのろ紙で濾過し、純水で洗浄して、銀ナノ粒子凝集体を得た。その凝集体を真空乾燥機中で80°C12時間の条件で乾燥させ、銀ナノ粒子乾燥粉の凝集体を得た。

- [0055] 上述のような方法を経て得られたソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉（平均粒子径：60nm）45.0gを、金属ミクロン粉として、球状銀粒

子粉末（DOWAエレクトロニクス株式会社製D2-1-C球状銀粉末：平均粒子径（ D_{50} ）600nm）45.0g、オクタンジオール（協和発酵ケミカル社製：2-エチル-1,3-ヘキサンジオール）9.0g、湿潤分散剤としてビューライトLCA-25NH（三洋化成株式会社製）1.00g（全ペースト重量に対し、1.0%）を混合し、混練脱泡機（EME社製V-mini300型）で30秒間（混練条件/Revolution;1400rpm、Rotation;700rpm）混練したのち、三本ロール（EXAKT Apparatebau社製22851Norderstedt型）にて、五回パスさせることで接合材ペーストを作製した。得られた接合材を印刷法により基板上に塗布した。このときの条件はメタルマスク（マスク厚50 μ m）とし、パターンは \square 2mm、50 μ m厚とし、銀めっきされた銅基板上にメタルスキージによる手印刷で塗布した。なお、オクタンジオールの沸点は244 $^{\circ}$ Cであり、引火点は135 $^{\circ}$ Cである。

[0056] チップ（ \square 2mm、厚み2mmの銅基板）を上記塗布面に対してマウントした。こうして得られたマウント品を炉（アルバック理工社製卓上型ランプ加熱装置MILA-5000型）で窒素雰囲気（酸素濃度：50ppm以下）中、100 $^{\circ}$ C10分間加熱することで、ペースト中における溶媒成分を除去した（予備焼成）。なお、焼成膜の比抵抗および焼結状態を確認するため、接合材の上にチップを載せず、接合材だけを基板上に印刷し焼成した試料も同時に作製した。

[0057] 予備焼成した試料を引き続き350 $^{\circ}$ Cまで昇温速度1 $^{\circ}$ C/秒の条件で昇温し、350 $^{\circ}$ Cに達してから5分間加熱処理することで、接合体を得た（本焼成）。予備焼成、本焼成の両工程とも本実施例では加圧を行っていない。

[0058] 得られた接合体の接合力の確認を行った。具体的には、JISZ-03918-5:2003の「鉛フリーはんだ試験方法 第5部はんだ継ぎ手の引張およびせん断試験方法」に記載のある方法に準じて行った。すなわち、基板上に接合された被接合体（チップ）を水平方向に押し、押される力に耐えかねて接合面が破断するときの力を測定する方法である。本実施例ではDA

GE社製ボンドテスタ（シリーズ4000）を使用して試験を行った。シェア高さは150 μm 、試験速度は5 mm/min、測定は室温で行った。また、焼成膜の比抵抗は4探針法で測定した。

[0059] その結果実施例1の5サンプル間の平均シェア強度は34.7 MPa、接合ばらつきを示すCV値（標準偏差/平均値）は14.1%であった。なお、せん断試験方法は、接合面が破断する際の力（N）を直接測定しており、接合面積に依存する値である。そこで規格値とするために、測定された破断する際の力を接合面積（今回の場合は2（mm）×2（mm）=4 mm²）で除した値（MPa）をシェア強度と定めた。以後のサンプルも同様である。

[0060] <実施例2>

実施例1におけるペーストの構成を、ソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉（平均粒子径：60 nm）45.0 g、金属ミクロン粉として、球状銀粒子粉末（DOWAエレクトロニクス株式会社製D2-1-C球状銀粉末：平均粒子径（D₅₀）600 nm）45.0 g、オクタンジオール（協和発酵ケミカル社製）8.9 g、オキシジ酢酸0.10 g（全ペースト重量に対し0.1%）、湿潤分散剤としてビューライトLCA-25NH（三洋化成株式会社製）1.00 g（全ペースト重量に対し、1.0%）を混合した以外は実施例1を繰り返した。5サンプル間の平均シェア強度は47.1 MPa、接合ばらつきを示すCV値は7.8%であり、実施例1に比較して、高い接合強度と低いばらつきを有した接合体を得ることが出来るようになっている。

[0061] <実施例3>

実施例2におけるペーストの構成を、ソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉44.2 g、金属ミクロン粉として球状銀粒子粉末44.2 g、オクタンジオール（協和発酵ケミカル社製）10.5 gとした以外は同様にして、実施例3を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示すCV値を表1に示す。

[0062] <実施例4>

実施例 1 におけるペーストの構成を、ソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉の平均粒子径を 100 nm のものとした以外は、同じ構成割合とし実施例 1 を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示す CV 値を表 1 に示す。

[0063] <実施例 5>

実施例 4 におけるペーストの構成を、オクタジオール 9.0 g とあるのをオクタジオール 8.95 g とオキシジ酢酸 0.05 g (全ペースト重量に対し 0.05%) に変更した以外は、実施例 4 を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示す CV 値を表 1 に示す。

[0064] <実施例 6>

実施例 4 におけるペーストの構成を、ソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉 46.0 g、金属ミクロン粉として球状銀粒子粉末 46.0 g、オクタジオール (協和発酵ケミカル社製) 7.0 g とした以外は同様にして、実施例 4 を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示す CV 値を表 1 に示す。

[0065] <実施例 7>

実施例 4 におけるペーストの構成を、ソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉 43.0 g、金属ミクロン粉として球状銀粒子粉末 43.0 g、オクタジオール (協和発酵ケミカル社製) 12.9 g とオキシジ酢酸 0.10 g (全ペースト重量に対し 0.10%) に変更した以外は、実施例 4 を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示す CV 値を表 1 に示す。

[0066] <実施例 8>

実施例 4 におけるペーストの構成を、ソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉 44.2 g、金属ミクロン粉として球状銀粒子粉末 44.2 g、オクタジオール (協和発酵ケミカル社製) 10.5 g とオキシジ酢酸 0.10 g (全ペースト重量に対し 0.10%) に変更した以外は、実施例 4 を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示す CV 値を表 1 に示す。また、本焼成の温度を 260°C とし 10 分間の加熱をした場合では、接合強

度 2.2. 1 MPa で CV 値は 2.2. 4% の結果が得られた。

[0067] <比較例 1>

実施例 1 におけるペーストの構成を、ソルビン酸被覆銀ナノ粒子凝集体乾燥粉（平均粒子径：60 nm）45.0 g、金属ミクロン粉として、球状銀粒子粉末（DOWA エレクトロニクス株式会社製 D2-1-C 球状銀粉末：平均粒子径（ D_{50} ）600 nm）45.0 g、ターピネオール（構造異性体混合／和光純薬工業株式会社製）9.00 g とした以外は実施例 1 を繰り返した。5 サンプル間の平均シア強度は 25.5 MPa、接合ばらつきを示す CV 値は 30.6% であり、実施例 1 に比較して、接合強度が低く、ばらつきが大きい接合体となっている。なお、ターピネオールの沸点は 219°C、引火点は 91°C である。

[0068] <比較例 2>

比較例 1 のターピネオール（構造異性体混合／和光純薬工業株式会社製）9.00 g とあるのをターピネオール（構造異性体混合／和光純薬工業株式会社製）8.80 g、オキシジ酢酸 0.20 g（全ペースト重量に対し 0.2%）とした以外は比較例 1 を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示す CV 値を表 1 に示す。

[0069] <比較例 3>

比較例 1 のターピネオール（構造異性体混合／和光純薬工業株式会社製）9.00 g とあるのをターピネオール（構造異性体混合／和光純薬工業株式会社製）8.90 g、オキシジ酢酸 0.10 g（全ペースト重量に対し 0.1%）とした以外は比較例 1 を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示す CV 値を表 1 に示す。

[0070] <比較例 4>

実施例 4 のオクタンジオールをターピネオール（構造異性体混合／和光純薬工業株式会社製）に変更した以外は実施例 4 を繰り返した。得られた接合体の接合強度及びばらつきを示す CV 値を表 1 に示す。

[0071]

[表1]

	銀粉			溶剤		オキシジ酢酸 (g)	分散剤(g)	接合強度 (MPa)	CV(%)
	ソルビン酸(g)		マイクロン粉(g)	ターピネオール (g) :沸点219°C	オクタジオール (g) :沸点244°C				
	60nm	100nm							
実施例1	45.0		45.0		9.00	1.00	34.7	14.1	
実施例2	45.0		45.0		8.90	1.00	47.1	7.8	
実施例3	44.2		44.2		10.50	1.00	42.0	9.9	
実施例4		45.0	45.0		9.00	1.00	44.9	12.5	
実施例5		45.0	45.0		8.95	1.00	50.0	6.3	
実施例6		46.0	46.0		7.00	1.00	49.6	10.5	
実施例7		43.0	43.0		12.90	1.00	33.1	5.3	
実施例8		44.2	44.2		10.50	1.00	42.7	8.1	
比較例1	45.0		45.0	9.00		1.00	25.5	30.6	
比較例2	45.0		45.0	8.80		1.00	24.7	24.4	
比較例3	45.0		45.0	8.90	0.20	1.00	31.4	31.0	
比較例4		45.0	45.0	9.00		1.00	29.8	12.8	

- [0072] 比較例 1 と実施例 1 の比較によれば、溶媒をターピネオール（沸点 219 °C）から、オクタンジオール（沸点 244 °C）に変更した効果がわかる。これより明らかなように接合強度が高くかつ、接合サンプル間の強度ばらつきが低減されたものが得られていることがわかる。さらに、オクタンジオールの一部をオキシジ酢酸に置き換えれば、接合強度が高くばらつきが低減された接合体が得られることが、実施例 1 と 2 の比較により明らかにわかる。
- [0073] 比較例 1 と比較例 4 の比較により、粒子径の違い（60 nm から 100 nm の変更）による効果がわかる。これより、接合強度がやや改善し、接合サンプル間の強度ばらつきが低減されたものが得られていることがわかる。比較例 4 と実施例 4 の比較により、溶媒を変更した効果がわかるが、接合サンプル間の強度ばらつきは同等であるが、接合強度が著しく改善されたものが得られていることがわかる。さらに、オクタンジオールの一部をオキシジ酢酸に置き換えれば、接合強度が高くばらつきが低減された、接合体が得られることが、実施例 4 と 5 の比較により明らかにわかる。
- [0074] これらより、実施例にかかるペーストを使用した場合には、窒素中での焼成にも関わらず、接合強度 30 MPa 以上と高く、かつ接合強度ばらつきが 20% 未満を示すものが得られていることが明らかとなった。これは製品安定性の向上に著しく貢献するものである。
- [0075] さらに、実施例 5 では粘度が 71.5 MPa、実施例 7 では粘度を 28.5 MPa と測定されており、金属の構成により適度な粘度のペーストを提供できることがわかった。このことは、各々の印刷方式に応じた粘度を有するペーストを提供できることを示し、あらゆる用途の接合に適用できることが期待できる。

産業上の利用可能性

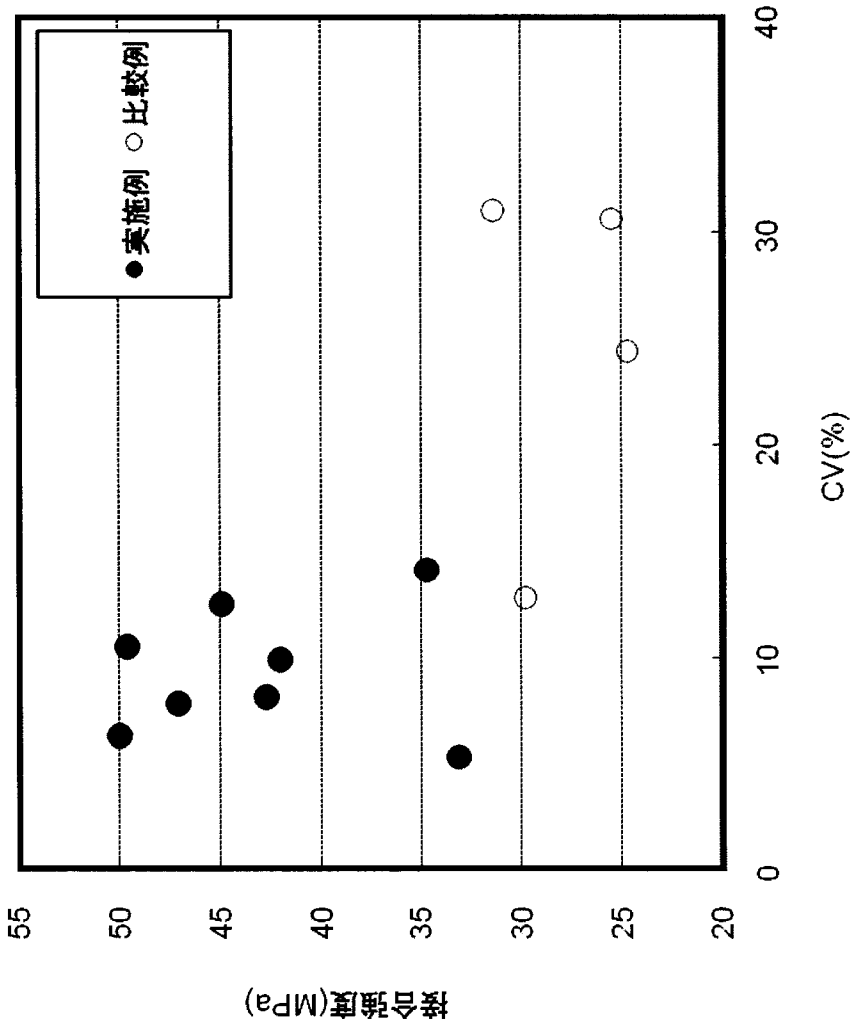
- [0076] 以上のことから、本願発明に従う接合は、非絶縁型半導体装置、ベアチップ実装組み立て技術への応用、パワーデバイス（IGBT、整流ダイオード、パワートランジスタ、パワーMOSFET、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ、サイリスタ、ゲートターンオフサイリス、トライアックの製造時の

接合工程への応用も可能である。また、表面をクロム処理したガラス上への接合材としても可能であり、LEDを使った照明装置の電極やフレームの接合材としても利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 平均一次粒子径が1～200nmであって、炭素数8以下の有機物質で被覆されている銀ナノ粒子と、沸点が230℃以上の分散媒を含む接合材。
- [請求項2] 平均粒径が0.5～3.0μmの銀粒子をさらに含む、請求項1に記載の接合材。
- [請求項3] 前記分散媒はさらに引火点が100℃以上の性質を有する、請求項1または2に記載の接合材。
- [請求項4] 前記接合材を形成する成分としてさらにエーテル結合を有する物質を含む、請求項2または3のいずれかに記載の接合材。
- [請求項5] 前記エーテル結合を有する物質が、オキシジ酢酸である、請求項4に記載の接合材。
- [請求項6] 前記銀ナノ粒子の表面を被覆する有機物のうち、少なくとも一つが炭素数が6である、請求項1ないし5のいずれかに記載の接合材。
- [請求項7] 接合面に少なくとも沸点が230℃以上である溶媒を含む接合材を塗布する工程（塗布工程）と、前記接合材の上に被接合物を配置する工程と、前記被接合物が配置された状態で所定の温度に加熱する予備焼成の工程と、前記予備焼成の温度より高い温度に加熱する本焼成の工程を備える、異なる二物質の接合方法。
- [請求項8] 前記予備焼成および前記本焼成の工程を不活性ガス雰囲気下にて行う、請求項7に記載の接合方法。
- [請求項9] 前記本焼成の工程は200℃以上500℃以下の温度で行う、請求項7または8のいずれかに記載の接合方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/00(2006.01) i, B22F1/00(2006.01) i, B22F1/02(2006.01) i, H01L21/52(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)

B22F1/00-9/30, H01L21/52, H05K3/32, B23K20/00, B23K20/16, B23K28/00, B23K35/00-35/40, H01B1/22, H01B13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 Y A	WO 2009/116185 A1 (Applied Nanoparticle Laboratory Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims 1, 3; paragraphs [0015], [0069], [0075], [0085]; tables 1, 5; fig. 15 & WO 2009/116136 A1	1-4, 6, 7, 9 8 5
Y	JP 2006-241494 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), paragraph [0007] & US 2006/0199008 A1 & EP 001698413 A2 & KR 10-2006-0096904 A & CN 001895819 A & TW 000277469 B	8

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
07 September, 2010 (07.09.10)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-042301 A (Toda Kogyo Corp.), 15 February 2007 (15.02.2007), paragraphs [0002], [0003] (Family: none)	1-9
A	JP 2009-007593 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims 4, 8, 13 & US 2010/0113647 A1 & WO 2008/013199 A1 & KR 10-2009-0043499 A & KR 10-2009-0043500 A	1-9
A	JP 2007-095525 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2010-080438 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims 1, 5; paragraphs [0031], [0130] (Family: none)	1-9
A	WO 2005/025787 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Harima Chemicals, Inc.), 24 March 2005 (24.03.2005), claims 1 to 4, 12 & US 2007/0098883 A1 & EP 001666175 A1 & KR 10-2006-0060725 A & CN 001871085 A & JP 004284550 B	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B22F9/00(2006.01) i, B22F1/00(2006.01) i, B22F1/02(2006.01) i, H01L21/52(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. B22F1/00-9/30, H01L21/52, H05K3/32, B23K20/00, B23K20/16, B23K28/00, B23K35/00-35/40, H01B1/22, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 A	WO 2009/116185 A1(株式会社応用ナノ粒子研究所) 2009.09.24, 請求の範囲[1], [3], [0015], [0069], [0075], [0085], [表1], [表5], [図15] & WO 2009/116136 A1	1-4, 6, 7, 9 8 5
Y	JP 2006-241494 A(同和鉱業株式会社) 2006.09.14, 【0007】 & US 2006/0199008 A1 & EP 001698413 A2 & KR 10-2006-0096904 A & CN 001895819 A & TW 000277469 B	8

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>	<p>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</p>
--	---

国際調査を完了した日 07.09.2010	国際調査報告の発送日 21.09.2010
--------------------------	--------------------------

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) 河口 展明	4 K	3 7 7 0
	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
A	JP 2007-042301 A(戸田工業株式会社) 2007.02.15, 【0002】, 【0003】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-007593 A(古河電気工業株式会社) 2009.01.15, 請求項 4, 8, 13 & US 2010/0113647 A1 & WO 2008/013199 A1 & KR 10-2009-0043499 A & KR 10-2009-0043500 A	1-9
A	JP 2007-095525 A(東海ゴム工業株式会社) 2007.04.12, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-080438 A(三ツ星ベルト株式会社) 2010.04.08, 請求項 1, 5, 【0031】, 【0130】 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2005/025787 A1(独立行政法人産業技術総合研究所, ハリマ化成 株式会社) 2005.03.24, 請求の範囲[1]-[4], [12] & US 2007/0098883 A1 & EP 001666175 A1 & KR 10-2006-0060725 A & CN 001871085 A & JP 004284550 B	1-9