

(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
2023年12月28日(28.12.2023)



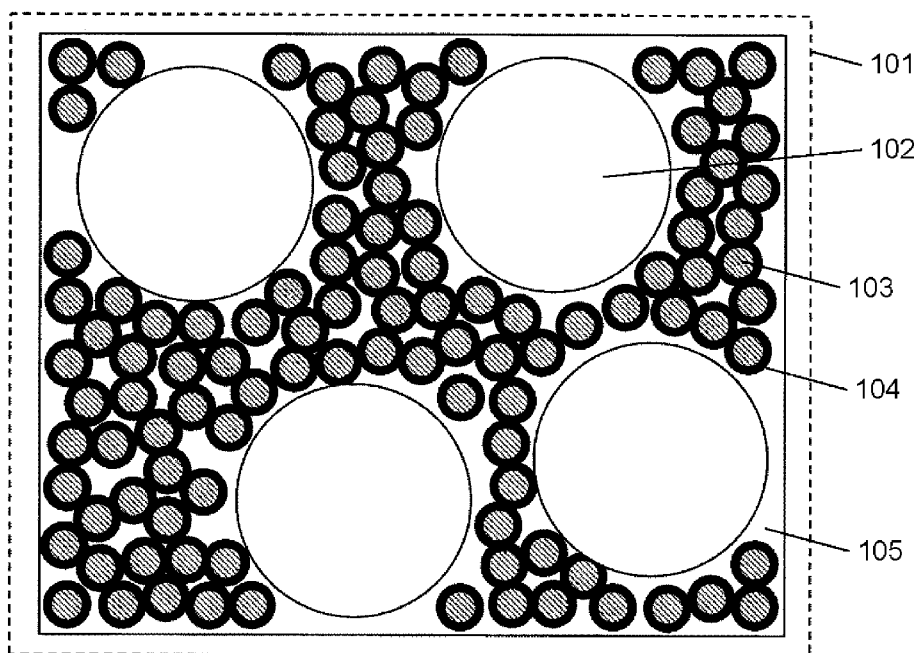
(10) 国際公開番号

WO 2023/248664 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2022.01) *B22F 7/08* (2006.01)
B22F 1/052 (2022.01) *B23K 35/14* (2006.01)
B22F 1/054 (2022.01) *B23K 35/26* (2006.01)
B22F 1/102 (2022.01) *C22C 12/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018864
- (22) 国際出願日: 2023年5月22日(22.05.2023)
- (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 2022-101096 2022年6月23日(23.06.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 日根 清裕 (HINE Kiyohiro). 高尾 蒔茜 (TAKAO Yumi). 日野 裕久 (HINO Hirohisa). 石谷 伸治 (ISHITANI Shinji). 古澤 彰男 (FURUSAWA Akio).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: BONDING MATERIAL AND BONDING STRUCTURE

(54) 発明の名称: 接合材料および接合構造体



(57) Abstract: This bonding material comprises: a solder alloy having a median diameter D50 of 100-2,000 nm, consisting of Sn, Bi, In, and other inevitable components, and having a melting point of at most 100 °C; metal nanoparticles, which are Cu nanoparticles having a median diameter D50 of 50-500 nm; and a flux, wherein each of the metal nanoparticles has, on the surface thereof, a protective film that is detached at a temperature higher than the melting point of the solder alloy and lower than 100 °C, and the weight ratio of the solder alloy to the metal nanoparticles is the ratio at which all Sn and In contained in the solder alloy form intermetallic compounds with the metal nanoparticles, in the equilibrium phase diagram.

WO 2023/248664 A1

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

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: 接合材料は、メジアン径D50が100nm~2000nmであり、Sn、Bi、Inとその他不可避成分で構成され、融点が100℃以下である、はんだ合金と、メジアン径D50が50nm~500nmのCuナノ粒子である、金属ナノ粒子と、フラックスと、を含み、金属ナノ粒子は、その表面にはんだ合金の融点より高く、100℃より低い温度で脱離する保護膜を有しており、はんだ合金と金属ナノ粒子との重量比率は、平衡状態図においてはんだ合金に含まれるSn、Inがすべて金属ナノ粒子との金属間化合物となる比率である。

明 細 書

発明の名称：接合材料および接合構造体

技術分野

[0001] 本開示は、プリンタブルエレクトロニクスなどの分野で用いる、2つの部材を金属材料で接合するための接合材料および接合構造体に関する。

背景技術

[0002] プリンタブルエレクトロニクスなどの分野で用いられるデバイスにおいては、柔軟性を持たせることを目的として、フィルム状の樹脂を基材とした電気回路を有する基板と、電子部品との2つの部材間を接合した接合構造体を有するものがある。

[0003] 柔軟性を持たせることを目的としたフィルム状の樹脂は、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）やポリアミド、ポリイミドなど様々な樹脂を使用しており、価格の面ではPETフィルムの使用が望まれている。

[0004] PETフィルムは、そのガラス転移点温度が低いため、基板上への電子部品の接合の際に一般的な鉛フリーはんだ（例えば、Sn-3.5Ag-0.5Cu、融点：219℃）でははんだ付け温度に耐え切れないという問題がある。

[0005] そのため、PETフィルム基材を用いる場合には、電子部品の接合材料として、粒子状の銀を熱硬化型樹脂に添加した銀ペーストや、低融点の鉛フリーはんだを用いて接合する必要がある。

[0006] しかしながら、銀ペーストの場合は、熱硬化型樹脂の硬化による接着で接合するため、耐熱性の低いPETフィルム基材で用いる場合には、硬化温度の低いものを使用する必要がある。一方、低融点の鉛フリーはんだを用いて接合する場合も融点が低いため、接合後に融点以上に温度上昇すると再溶融する。したがって、いずれの場合も接合後の耐熱性が低いという問題がある。

[0007] そのため、接合時の温度が低く、その一方で、接合後は耐熱性に優れると

いう特性を有する接合材料および接合構造体が求められている。

[0008] そのような課題に対する一つの解決手段として、ナノサイズの銀である銀ナノ粒子と共晶低融点合金粒子とを含む接合材料で、加熱によって銀ナノ粒子同士のアニーリングを行い、溶融した共晶低融点合金粒子がアニーリングした銀ナノ粒子の間の空間に流れて埋め、凝固させることで接合を形成する接合材料が提案されている。（例えば、特許文献1参照。）

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2018-137213号公報

発明の概要

[0010] 本開示の一態様に係る接合材料は、メジアン径D50が100nm～2000nmであり、Sn、Bi、Inとその他不可避成分で構成され、融点が100℃以下である、はんだ合金と、メジアン径D50が50nm～500nmのCuナノ粒子である、金属ナノ粒子と、フラックス成分と、を含み、金属ナノ粒子は、その表面にはんだ合金の融点より高く、100℃より低い温度で脱離する保護膜を有しており、はんだ合金と金属ナノ粒子との重量比率は、平衡状態図においてはんだ合金に含まれるSn、Inがすべて金属ナノ粒子との金属間化合物となる比率である。

[0011] また、本開示の一態様に係る接合構造体は、第1の電極を有する電子部品と、第2の電極を有する回路基板と、第1の電極と第2の電極との間の接合層を有する接合構造体であって、第1の電極と第2の電極とが接合層によって接合されており、接合層は、第1の電極と第2の電極との間にわたってCu、Sn、Inのうち2種以上の元素で構成される金属間化合物によって接続しており、金属間化合物の母体中に島状にBi含有部を有している。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施の形態1に係る接合材料の構成を示す概略図である。

[図2]本実施の形態1に係る接合構造体の構成を示す概略図である。

[図3]実施例1-1~1-8、比較例1-1~1-12における接合材料に含まれる成分、粒径、及び、重量比率と、評価結果とを示す表1を示す図である。

[図4]実施例2-1~2-10、比較例2-1~2-6における接合材料の条件、および評価結果を示す表2を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 特許文献1に記載の接合材料では、短時間の加熱では共晶低融点合金が接合後も残存するため、接合後に融点以上に温度上昇すると再溶融する問題がある。また、耐熱性を確保するためには銀ナノ粒子の焼結のための長時間のアニールが必要であり、樹脂基板への熱ダメージが大きくなり耐熱性の低い樹脂基板においては問題になる。

[0014] 本開示は、従来の課題を解決するもので、低温、短時間の加熱で高い耐熱性を発現することが可能である接合材料および接合構造体を提供することを目的としている。

[0015] 第1の態様に係る接合材料は、メジアン径D50が100nm~2000nmであり、Sn、Bi、Inとその他不可避成分で構成され、融点が100℃以下である、はんだ合金と、メジアン径D50が50nm~500nmのCuナノ粒子である、金属ナノ粒子と、フラックスと、を含み、金属ナノ粒子は、その表面にはんだ合金の融点より高く、100℃より低い温度で脱離する保護膜を有しており、はんだ合金と金属ナノ粒子との重量比率は、平衡状態図においてはんだ合金に含まれるSn、Inがすべて金属ナノ粒子との金属間化合物となる比率である。

[0016] 第2の態様に係る接合材料は、上記第1の態様において、はんだ合金の組成は、Sn-55wt.%Bi-20wt.%Inであってもよい。

[0017] 第3の態様に係る接合材料は、上記第1又は第2の態様において、はんだ合金と金属ナノ粒子との合計に対する金属ナノ粒子の重量比率は、30~50wt.%であってもよい。

[0018] 第4の態様に係る接合材料は、上記第1又は第2のいずれかの態様におい

て、はんだ合金と金属ナノ粒子との合計に対する金属ナノ粒子の重量比率は、37.5～50wt.%であってもよい。

[0019] 第5の態様に係る接合材料は、上記第1又は第2の態様において、はんだ合金と金属ナノ粒子との合計に対する金属ナノ粒子の重量比率は、40～50wt.%であってもよい。

[0020] 第6の態様に係る接合材料は、上記第1から第5のいずれかの態様において、保護膜は、炭素数4～8の直鎖カルボン酸であってもよい。

[0021] 第7の態様に係る接合構想体は、第1の電極を有する電子部品と、第2の電極を有する回路基板と、第1の電極と第2の電極との間の接合層と、を有する接合構造体であって、第1の電極と第2の電極とが接合層によって接合されており、接合層は、第1の電極と第2の電極との間にわたってCu、Sn、Inのうち2種以上の元素で構成されている金属間化合物によって接続しており、金属間化合物の母体中に島状にBi含有部を有している。

[0022] 本開示に係る接合材料によれば、はんだ合金が溶融した後に、金属ナノ粒子との間で融点の高い金属間化合物を速やかに形成し、低温、短時間の加熱で高い耐熱性を発現することが可能である接合材料および接合構造体を提供することが可能である。

[0023] 以下、本開示の1つの実施の形態に係る接合材料及び接合構造体について添付図面を参照しながら詳述する。

[0024] (実施の形態1)

<接合材料>

図1は、本実施の形態1に係る接合材料の構成を示す概略図である。

[0025] 本実施の形態1に係る接合材料101は、はんだ合金102と、金属ナノ粒子103と、フラックス105と、を含む。はんだ合金102は、メジアン径D50が100nm～2000nmでSn、Bi、Inとその他不可避成分で構成され、融点が100℃以下である。金属ナノ粒子103は、メジアン径D50が50～500nmのCuナノ粒子である。また、金属ナノ粒子103は、その表面にはんだ合金102の融点より高く、100℃より低

い温度で脱離する保護膜104を有する。さらに、はんだ合金102と金属ナノ粒子103との重量比率は、平衡状態図においてはんだ合金に含まれるSn、Inがすべて金属ナノ粒子103との化合物となる比率で構成される。

[0026] これにより、この接合材料を用いて接合する接合部は、100℃以下では再溶融が生じない。そのため、接合後のデバイスの動作温度が100℃以上となっても溶融しない高い耐熱性を発現することができる。

[0027] <接合構造体>

図2は、本実施の形態1に係る接合構造体の構成を示す概略図である。

[0028] 本実施の形態1に係る接合材料101で接合した接合構造体106は、第1の電極107を有する電子部品108と、第2の電極109を有する回路基板110と、第1の電極と第2の電極との間の接合層111を有する。第1の電極107と第2の電極109とが接合層111によって接合されている。接合層111は、第1の電極107と第2の電極109との間にわたってCu、Sn、Inのうち2種以上の元素で構成されている金属間化合物112によって接続（閉塞）しており、かつCu、Sn、Inのうち2種以上の元素で構成されている金属間化合物の母体中に島状のBi含有部113を有している。なお、Bi含有部113は、固溶限界以下のわずかな他成分を含むものの、実質的にBiのみからなる。

[0029] ここで、接続（閉塞）している状態とは、第1の電極107と第2の電極109との間が金属間化合物で接続され、つながっている状態を指している。また、「島状」とは、すべてのBi含有部113は、第1の電極107と第2の電極109との間にわたって接続しておらず、金属間化合物の間に点在している状態を指す。

[0030] これにより、接合構造体106を有するデバイスの動作中に接合構造体106の温度が接合材料101の融点以上に上昇しても、接合層111には溶融成分が存在していないため再溶融が生じない。そのため、接合温度以上の高い耐熱性を発現することができる。

[0031] 以下に、この接合材料および接合構造体を構成する各部材について説明する。

[0032] <はんだ合金>

はんだ合金102は、接合のプロセスにおいて液相成分となり、金属ナノ粒子103と反応して高融点の金属間化合物を形成する。また、はんだ合金102は、Sn、Bi、Inとその他不可避成分で構成され、融点が100℃以下のはんだ合金である。これにより、100℃の低温での接合を可能にする。さらに、SnとInとが後述する金属ナノ粒子103のCuと融点の高い金属間化合物を形成することができ、かつBiの融点も272℃と高いため、100℃以上となっても溶融しない高い耐熱性を発現することができる。

[0033] なお、上記金属間化合物は、Cu、Sn、Inのうち2種以上の元素で構成される金属間化合物である。

[0034] はんだ合金102は、メジアン径D50が100~2000nmの粒子である。これにより、比表面積が大きく、かつ金属ナノ粒子103の粒径と近いことによって、金属間化合物形成を短時間で可能にし、かつ液相と固相の反応時に発生する空孔の生成を防ぐことができる。

[0035] <金属ナノ粒子>

金属ナノ粒子103は、接合のプロセスにおいて溶融したはんだ合金102中に含まれるSn、Inと反応して金属間化合物を形成する。金属ナノ粒子103は、メジアン径D50が50~500nmである。これにより、接合材料101中での凝集を抑制しつつ、接合のプロセスにおいて短時間で高融点の金属間化合物を形成することができる。

[0036] 金属ナノ粒子103は、Cuナノ粒子である。これにより、はんだ合金102に含まれるSn、Inと反応して高融点の金属間化合物を形成することができる。

[0037] 金属ナノ粒子103は、表面に後述する保護膜104を有している。これにより、粒径の小さい金属ナノ粒子においても表面の酸化を抑制することが

できる。

[0038] <保護膜>

保護膜104は、はんだ合金102の融点以上、100℃以下で金属ナノ粒子103の表面から脱離するものである。このような保護膜104を有することにより、はんだ合金102が溶融するまでは金属ナノ粒子103の表面酸化を抑制することができる。そしてはんだ合金102の溶融後に保護膜104が脱離することで、金属ナノ粒子103の表面に酸化膜が非常に少ない状態で溶融したはんだ合金102と接触する。これにより、金属ナノ粒子103とはんだ合金との金属間化合物の形成が速やかに進行し、低温、短時間で耐熱性に優れた接合を実現することが可能となる。

[0039] 保護膜104は、はんだ合金102の融点以上、100℃以下で金属ナノ粒子103の表面から脱離するものであれば問題がないが、特に保護膜が炭素数4～8の直鎖カルボン酸であることが望ましい。これらの成分は、カルボキシル基を有しており、かつ、はんだ合金102の融点以上、100℃以下で金属ナノ粒子103の表面から脱離する。これにより、金属ナノ粒子103の表面の酸化を抑制し、かつ100℃においては速やかに脱離し、活性剤成分としてはんだ合金102の表面酸化物除去に寄与すると考えられる。このため、より低温、短時間で耐熱性に優れた接合を実現することが可能となる。

[0040] <フラックス>

フラックス105は、はんだ合金102の表面に存在する酸化膜の除去、金属ナノ粒子103の再酸化抑制、および接合プロセスにおける塗布などでの材料供給のためのペースト特性を発現するために含まれる。フラックス105は、はんだ合金102の溶融と、溶融したはんだ合金102への金属ナノ粒子103の表面との間の金属元素の拡散を容易にする。フラックス105は、はんだ合金102の表面に存在する酸化膜を除去する成分と、接合プロセス中における再酸化防止のためにはんだ合金102の融点よりも高い沸点を有する溶媒を含んでいけばよい。

[0041] (実施例)

本実施の形態1の効果を確認するために、実施例1-1~1-13、比較例1-1~1-5として、はんだ合金102および金属ナノ粒子103の粒径、混合比率、保護膜104の種類を変えた接合材料101を作製する。実施例1-1~1-8、比較例1-1~1-12における接合材料101に含まれる成分とその重量比率、はんだ合金102と金属ナノ粒子103の粒径、および評価結果を図3の表1に示す。表1で示すはんだ合金102、金属ナノ粒子103の粒径は、いずれもメジアン径D50である。

[0042] <接合材料101>

本実施の形態1におけるはんだ合金102として、Sn-55wt.%Bi-20wt.%Inを評価する。また、金属ナノ粒子として、Cuナノ粒子を評価する。

[0043] 接合材料101は次のように作製する。

(1) まず、金属ナノ粒子103を所望の量となるよう秤量し、その表面を保護膜104で覆う。

(2) 次に、はんだ合金102を秤量、添加し、機械的に混錬して均一に混ぜる。

(3) その後、フラックス105を秤量、添加し、2軸遊星式混錬機で混錬することで、接合材料101を得る。

[0044] <接合プロセス>

本実施の形態1の効果を確認するために接合構造体106を作製する。接合プロセスは次の通りである。

[0045] まず、作製した接合材料101を用いて接合を行う。

(a) Cu板上に厚み100 μ m、開口1mm \times 1mmのメタルマスクを用いて接合材料101を供給する。

(b) 供給した接合材料101の上にSi素子を搭載する。接合材料101で接合するSi素子の電極は、Si側からTi/Ni/Auのめっきで構成される。

(c) 搭載したSi素子の上から1MPaの加重をかけ、N₂雰囲気、100°Cで10minの加熱を行い、Si素子の電極とCu板とを接合材料101で接合した接合構造体106を作製する。

[0046] <保護膜脱離評価>

本実施の形態1の効果を確認するための評価の結果についても、図3の表1に併せて示している。

[0047] 保護膜104で表面を被覆した金属ナノ粒子103に対して、示差熱・熱重量同時測定(TG/DTA)の評価を行う。表1において、TG/DTAではんだ合金の融点(固相線温度78°C)以上、100°C以下で反応熱を伴う重量減少が見られる場合に保護膜104の脱離が発生しているとして「A」を、見られない場合に「C」と判定している。

[0048] <接合評価>

一連の接合プロセスを行った後に、Cu板とSi素子の電極とが接合されているかを確認する。表1において、接合されている場合は「A」、接合されていない場合は「C」と判定している。

[0049] <耐熱性評価>

次に、接合後の耐熱性を評価する。作製した接合構造体106から接合材料101を取り出し、TG/DTAの評価を行う。TG/DTAにおいてSnの融点(232°C)より低い温度での吸熱挙動がない場合を「B」、特にBiの融点(271°C)より低い温度での吸熱挙動がない場合を「A」、Snの融点より低い温度で吸熱挙動が見られる場合を「C」と判定している。

[0050] <接合状態評価>

さらに、接合構造体106について、断面観察による接合状態評価を行う。作製した接合構造体106を電子顕微鏡(SEM)で観察し、形成した金属間化合物112に異常がみられない場合を「A」、金属間化合物112内部に著しい空孔が存在する場合を「C」と判定する。

[0051] <総合評価>

以上の評価のすべての項目で「C」がない場合を「B」、そのうち特に耐

熱性が「A」のものを「A」として判定し、一つでも「C」の項目がある場合を「C」と判定する。

[0052] 図3の表1に示すように、実施例1-1~1-13のうちでは、実施例1-1~1-9、1-12、1-13は、保護膜脱離評価、接合評価、耐熱性評価および接合状態評価のいずれも「A」である。実施例1-10、1-11は、保護膜脱離評価、接合評価および接合状態評価で「A」であり、耐熱性評価で「B」である。実施例1-1~1-13は、いずれも、評価基準を上回っている。

[0053] これらの実施例において、実施例1-1~1-4を比較すると、はんだ合金102の粒径は100~2000nmである。実施例1-1、1-5、1-6を比較すると、金属ナノ粒子103の粒径は50~500nmである。また、実施例1-1~1-13における保護膜104は、n-酪酸、カプロン酸、カプリル酸の炭素数が4~8の直鎖カルボン酸である。さらに、実施例1-1、1-10~1-13を比較すると、金属ナノ粒子の重量比率40~50wt.%の場合に耐熱性が「A」、30~35wt.%の場合に耐熱性が「B」となる。

[0054] 一方、比較例1-1では、接合後の断面観察の結果、形成された金属間化合物の中に数 μ mの空孔が見られ、接合状態評価が「C」である。この現象は解明が十分でない部分が残存するが、次のように考える。比較例1-1で用いたはんだ合金102の粒径が5000nmと金属ナノ粒子103の粒径と比較して大きいため、はんだ合金102の表層で金属間化合物が生成してはんだ合金102内部では金属間化合物生成の反応が瞬時に発生せず、表層の金属間化合物を介した元素拡散による金属間化合物を生成するためと考える。

[0055] 比較例1-2、1-3では、耐熱性評価が「C」である。これは、いずれの場合もはんだ合金102が残存しているためである。比較例1-2では金属ナノ粒子103の粒径が大きいため、接合後に金属ナノ粒子103の内部まで十分に反応しきらないためと考える。また、比較例1-3では、金属ナ

ノ粒子103の重量比率が25wt.%と小さいためと考える。

[0056] 計算平衡状態図 (Thermo-calc) でSn-55wt.%Bi-20wt.%InとCuの重量比率による固相線温度の変化を解析すると、金属ナノ粒子103であるCuの重量比率が25wt.%以下の場合は100℃以下、30~37.5wt.%ではSnの融点である232℃近傍、40wt.%以上ではBiの融点である271℃近傍であることが確認でき、上記の結果と一致している。

[0057] 一方、比較例1-4では、接合評価が「C」である。これは、金属ナノ粒子103の重量比率が55wt.%と大きく、はんだ合金102が溶融する際に十分にぬれ広がらず、金属間化合物のネットワーク形成が不十分であるためと考える。

[0058] 比較例1-5では、保護膜に炭素数12のラウリン酸を用いており、はんだ合金の融点以上、100℃以下で反応熱を伴う重量減少が見られなかった。また、耐熱性も「C」であった。これは、接合プロセスにおいて金属ナノ粒子103表面からの保護膜の脱離が円滑に行われず、金属ナノ粒子103の表面での金属間化合物形成の速度が小さいため、100℃10minの接合プロセスでは十分に金属間化合物の形成が進行しないためと考える。

[0059] 本実施の形態1の結果より、次のことが確認される。

[0060] 本開示の効果を発現するためには、まず、はんだ合金102の粒径が100~2000nmであることが必要である。

[0061] 次に、金属ナノ粒子103の粒径が50~500nmであることが必要である。

[0062] さらに、金属ナノ粒子の重量比率が30~50wt.%であることが必要であり、特に40~50wt.%であることが望ましい。これは、はんだ合金102と金属ナノ粒子103との重量比率が、平衡状態図においてはんだ合金に含まれるSn、Inがすべて金属ナノ粒子103との化合物となる比率である。

[0063] そして、保護膜104がはんだ合金102の融点より高く、100℃より

低い温度で脱離することが必要である。

[0064] これらを満たす接合材料101において、100℃、10minの低温・短時間で高い耐熱性を有する接合部を形成可能な接合材料を提供することが可能である。

[0065] (実施の形態2)

本実施の形態2として、はんだ合金102の金属組成の影響を評価する。

[0066] 本実施の形態2の効果を確認するために、実施例2-1~2-10、比較例2-1~2-6として、はんだ合金102の金属組成、およびはんだ合金102と金属ナノ粒子103の混合比率を変えた接合材料101を作製する。実施例2-1~2-10、比較例2-1~2-6における接合材料101の条件、および評価結果を図4の表2に示す。

[0067] 接合材料101の作製方法、接合プロセス、および評価方法は、実施の形態1および実施の形態2と同様である。

[0068] 図4の表2より、はんだ合金102の金属組成に着目すると、Bi比率が55wt.%から60wt.%である実施例2-1~2-8では保護膜脱離評価、接合評価、接合状態評価、耐熱性評価のいずれもが「A」である。また、Bi比率が45wt.%で金属ナノ粒子の重量比率が50wt.%の実施例2-9は、保護膜脱離評価、接合評価、耐熱性評価および接合状態のいずれもで「A」である。Bi比率が45wt.%で金属ナノ粒子の重量比率が40wt.%の実施例2-10は、保護膜脱離評価、接合評価および接合状態評価で「A」であり、耐熱性評価で「B」である。実施例2-1~2-10は、いずれも評価基準を上回っている。

[0069] 一方、Bi比率が15wt.%、35wt.%と小さい比較例2-1~2-4の場合には、実施例2-1~2-10のはんだ合金102と比較して、融点が低いにもかかわらず耐熱性が「C」である。これは、はんだ合金102中の金属ナノ粒子103のCuと金属間化合物を形成する成分であるSn、Inの比率が大きいため、完全に金属間化合物化するために多量のCuが必要であり、金属ナノ粒子が不足するためだと考える。

- [0070] また、Bi比率が70wt.%と高い比較例2-5、2-6の場合には接合が「C」である。これは、Bi比率の上昇に伴い液相線温度が高くなるため、100℃で十分に溶融しないためと考える。
- [0071] 本実施の形態2の結果より、次のことが確認される。
- [0072] はんだ合金102の組成は、Bi比率が45~60wt.%であることが必要であり、特に55~60wt.%であることが好ましい。その中でも許容される金属ナノ粒子の重量比率の幅が広く、コストの高いInの含有比率が小さいSn-55wt.%Bi-20wt.%Inが最も好ましい。
- [0073] これらを満たす接合材料101において、高い接合強度の接合部を形成可能な接合材料を提供することが可能である。
- [0074] <本発明の好適な条件>
- 以上、本実施形態1、2の結果より、本開示発明の接合材料の効果を発現するための好適な条件として、接合材料101は、メジアン径D50が100nm~2000nmでSn、Bi、Inとその他不可避成分で構成され、融点が100℃以下のはんだ合金102と、メジアン径D50が50~500nmではんだ合金102に含まれるSn、Inと金属間化合物を形成することができるCuのナノ粒子である金属ナノ粒子103と、フラックス105とを含んでいればよい。さらに、金属ナノ粒子103は、表面にはんだ合金102の融点より高く、100℃より低い温度で脱離する保護膜104を有していてもよい。また、はんだ合金102と金属ナノ粒子103との重量比率は、平衡状態図においてはんだ合金102に含まれるSn、Inがすべて金属ナノ粒子103との化合物となる比率であることが好ましい。
- [0075] より好ましくは、はんだ合金102の組成がSn-55wt.%Bi-20wt.%Inであることが好ましい。
- [0076] さらに好ましくは、はんだ合金102と金属ナノ粒子103との合計に対する金属ナノ粒子103の重量比率が30~50wt.%であることが好ましく、さらに好ましくは37.5~50wt.%、最も好ましくは40~50wt.%である。

- [0077] さらに保護膜104は、炭素数4～8の直鎖カルボン酸であることが好ましい。
- [0078] また、接合構造体は、第1の電極を有する電子部品と、第2の電極を有する回路基板と接合層を有する接合構造体である。この接合構造体は、第1の電極と第2の電極とが接合層によって接合されており、接合層は、第1の電極と第2の電極との間にわたってCu、Sn、Inのうち2種以上の元素で構成されている金属間化合物によって接続しており、金属間化合物の母体中に島状にBi含有部を有している。
- [0079] また、Biの比率は、40～45vol.%であってもよい。
- [0080] なお、本実施の形態において、評価に用いたSi素子の電極はTi/Ni/Auを用いているが、本開示はこれに限定されるものではなく、はんだ合金102で接合可能な電極であれば本開示の効果を発現することができる。
- [0081] また、本実施の形態において、Cu板を接合に用いているが、本開示はこれに限定されるものではなく、はんだ合金102で接合可能な電極であり、かつ接合プロセスの温度である100℃に耐えられる材質であれば本開示の効果を発現することができる。
- [0082] なお、本開示においては、前述した様々な実施の形態及び／又は実施例のうちの任意の実施の形態及び／又は実施例を適宜組み合わせることを含むものであり、それぞれの実施の形態及び／又は実施例が有する効果を奏することができる。

産業上の利用可能性

- [0083] 本開示に係る接合材料および接合構造体によれば、低温、短時間の加熱で高い耐熱性を発現することが可能である接合材料および接合構造体を提供することができ、プリントブルエレクトロニクスなどにおいて耐熱性の低い樹脂を基材として使用することを可能にする。

符号の説明

- [0084] 101 接合材料
102 はんだ合金

- 1 0 3 金属ナノ粒子
- 1 0 4 保護膜
- 1 0 5 フラックス
- 1 0 6 接合構造体
- 1 0 7 第1の電極
- 1 0 8 電子部品
- 1 0 9 第2の電極
- 1 1 0 回路基板
- 1 1 1 接合層
- 1 1 2 金属間化合物
- 1 1 3 B i 含有部

造体であって、

前記第1の電極と前記第2の電極とが前記接合層によって接合されており、

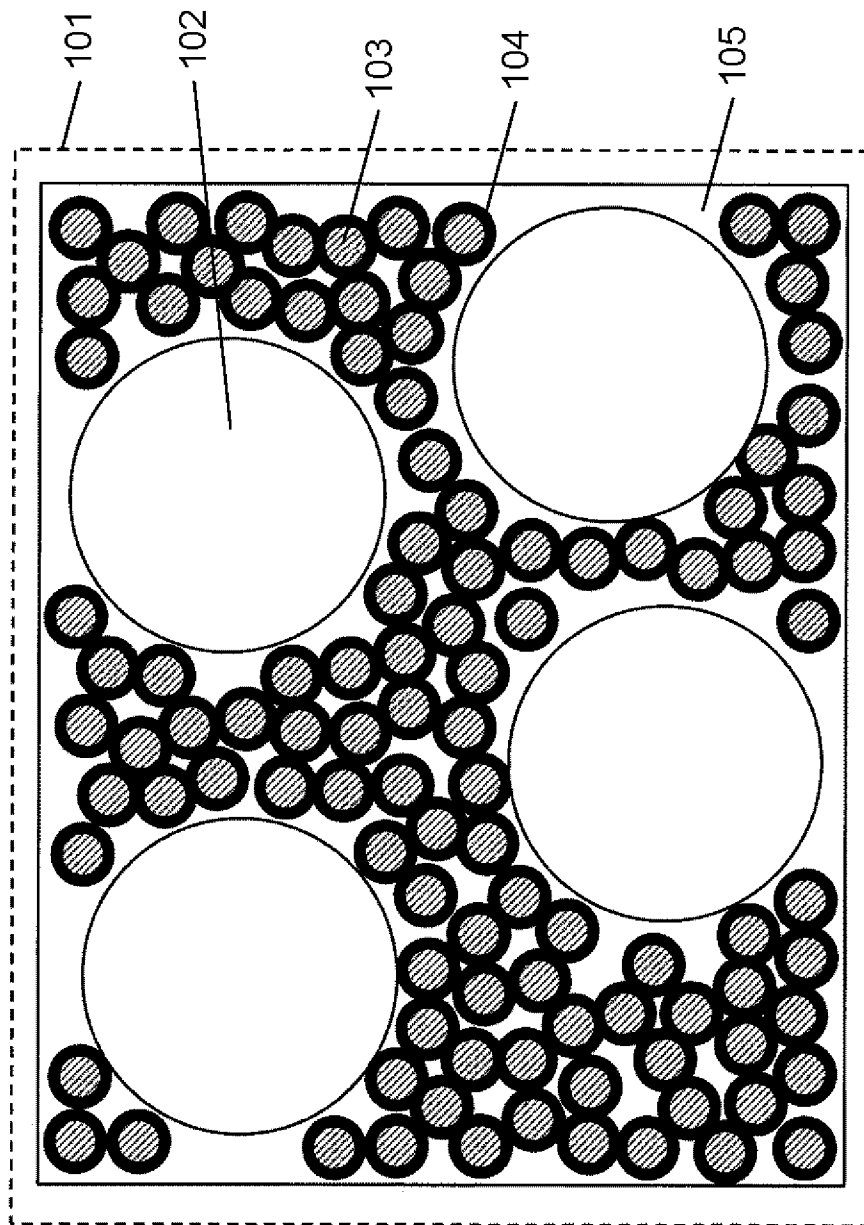
前記接合層は、前記第1の電極と前記第2の電極との間にわたってCu、Sn及びInの金属間化合物によって接続しており、

前記Cu、Sn、Inのうち2種以上の元素で構成されている金属間化合物の母体中に島状にBi含有部を有している、接合構造体。

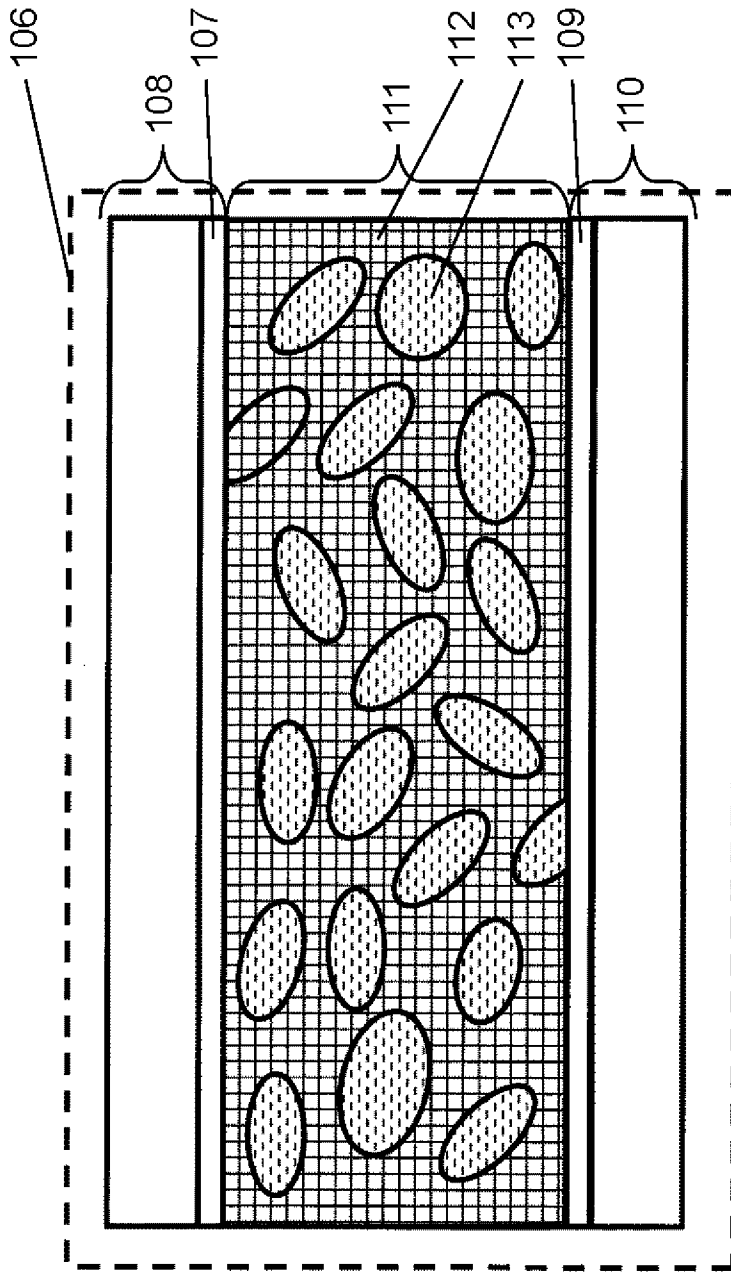
[請求項8]

前記Bi含有部は、40～45vol.%である、請求項7に記載の接合構造体。

[図1]



[図2]



[図3]

表 1

	材料					評価結果					
	はんだ合金		金属ナノ粒子		はんだ合金と金属ナノ粒子の重量比率	保護膜	保護膜脱離	接合	耐熱性	接合状態	総合
	組成	粒径 (nm)	組成	粒径 (nm)							
実施例 1-1	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 1-2	Sn-55Bi-20In	2000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 1-3	Sn-55Bi-20In	500	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 1-4	Sn-55Bi-20In	100	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 1-5	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	100	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 1-6	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	50	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 1-7	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	500	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 1-8	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	50:50	カプロン酸	A	A	A	A	A
実施例 1-9	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	50:50	カプリル酸	A	A	A	A	A
実施例 1-10	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	70:30	n-酪酸	A	A	B	A	B
実施例 1-11	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	65:35	n-酪酸	A	A	B	A	B
実施例 1-12	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 1-13	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	55:45	n-酪酸	A	A	A	A	A
比較例 1-1	Sn-55Bi-20In	5000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	B	C	C
比較例 1-2	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	500	50:50	n-酪酸	A	A	C	A	C
比較例 1-3	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	75:25	n-酪酸	A	A	C	A	C
比較例 1-4	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	45:55	n-酪酸	A	C	B	A	C
比較例 1-5	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	50:50	ラウリン酸	C	A	C	A	C

[図4]

表 2

	材料					評価結果					
	はんだ合金		金属ナノ粒子		はんだ合金と金属ナノ粒子の重量比率	保護膜	保護膜脱離	接合	耐熱性	接合状態	総合
	組成	粒径 (nm)	組成	粒径 (nm)							
実施例 2-1 (実施例 1-1)	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-2 (実施例 1-12)	Sn-55Bi-20In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-3	Sn-55Bi-30In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-4	Sn-55Bi-30In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-5	Sn-55Bi-40In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-6	Sn-55Bi-40In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-7	Sn-60Bi-25In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-8	Sn-60Bi-25In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-9	Sn-45Bi-20In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	A	A	A
実施例 2-10	Sn-45Bi-20In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	A	B	A	B
比較例 2-1	Sn-35Bi-50In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	C	A	C
比較例 2-2	Sn-35Bi-50In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	A	C	A	C
比較例 2-3	Sn-15Bi-50In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	A	C	A	C
比較例 2-4	Sn-15Bi-50In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	A	C	A	C
比較例 2-5	Sn-70Bi-20In	1000	Cu	200	50:50	n-酪酸	A	C	B	A	C
比較例 2-6	Sn-70Bi-20In	1000	Cu	200	60:40	n-酪酸	A	C	B	A	C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/052(2022.01)i; B22F 1/054(2022.01)i; B22F 1/102(2022.01)i; B22F 7/08(2006.01)i; B23K 35/14(2006.01)i; B23K 35/26(2006.01)i; C22C 12/00(2006.01)i FI: B22F1/00 R; B22F1/00 L; B22F1/052; B22F1/054; B22F1/102; B22F7/08 C; B23K35/14 Z; B23K35/26 310C; C22C12/00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F1/00; B22F1/052; B22F1/054; B22F1/102; B22F7/08; B23K35/14; B23K35/26; C22C12/00		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-229113 A (HITACHI LTD) 25 August 2005 (2005-08-25) paragraphs [0001]-[0092], fig. 16-18	7-8
A		1-6
Y	WO 2009/011392 A1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 22 January 2009 (2009-01-22) paragraphs [0027]-[0028]	7-8
A		1-6
Y	JP 2002-120085 A (H TECHNOL GROUP INC) 23 April 2002 (2002-04-23) paragraph [0029]	7-8
A		1-6
Y	WO 2018/164171 A1 (TAMURA SEISAKUSHO KK) 13 September 2018 (2018-09-13) paragraphs [0036]-[0037]	7-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 07 July 2023		Date of mailing of the international search report 18 July 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018864

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/025798 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 08 February 2018 (2018-02-08) tables 1-2	1-6
A	WO 2008/016140 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 07 February 2008 (2008-02-07) tables 1-2	1-6
A	JP 2017-080797 A (PANASONIC IP MAN CORP) 18 May 2017 (2017-05-18) paragraph [0043]	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/018864

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-229113	A	25 August 2005	US 2002/0100986 A1 paragraphs [0001]-[0109], fig. 16-18	
				US 2002/0114726 A1	
				US 2002/0171157 A1	
				US 2007/0031279 A1	
				KR 10-0724031 B1	
				KR 10-0724030 B1	
				KR 10-2001-0111635 A	
WO	2009/011392	A1	22 January 2009	US 2010/0307823 A1 paragraphs [0040]-[0041]	
				EP 2177305 A1	
				KR 10-2010-0034765 A	
				CN 101801589 A	
JP	2002-120085	A	23 April 2002	(Family: none)	
WO	2018/164171	A1	13 September 2018	US 2019/0210161 A1 paragraphs [0037]-[0040]	
				EP 3593937 A1	
				CN 110392621 A	
				KR 10-2019-0126276 A	
WO	2018/025798	A1	08 February 2018	EP 3495089 A1 tables 1-2	
				CN 109562493 A	
WO	2008/016140	A1	07 February 2008	US 2010/0159257 A1 tables 1-2	
				US 2013/0037314 A1	
				EP 2052805 A1	
				CN 101500745 A	
				CN 102848095 A	
JP	2017-080797	A	18 May 2017	US 2017/0120396 A1 paragraph [0103]	
				CN 106624452 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/052(2022.01)i; B22F 1/054(2022.01)i; B22F 1/102(2022.01)i; B22F 7/08(2006.01)i; B23K 35/14(2006.01)i; B23K 35/26(2006.01)i; C22C 12/00(2006.01)i FI: B22F1/00 R; B22F1/00 L; B22F1/052; B22F1/054; B22F1/102; B22F7/08 C; B23K35/14 Z; B23K35/26 310C; C22C12/00</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B22F1/00; B22F1/052; B22F1/054; B22F1/102; B22F7/08; B23K35/14; B23K35/26; C22C12/00</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年																			
日本国実用新案公報	1922-1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																												
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																												
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2005-229113 A（株式会社日立製作所） 25.08.2005（2005-08-25） 段落0001-0092, 図16-18</td> <td>7-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2009/011392 A1（千住金属工業株式会社） 22.01.2009（2009-01-22） 段落0027-0028</td> <td>7-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2002-120085 A（エイチテクノロジーズ・グループ、インコーポレイテッド） 23.04.2002（2002-04-23） 段落0029</td> <td>7-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/164171 A1（株式会社タムラ製作所） 13.09.2018（2018-09-13） 段落0036-0037</td> <td>7-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/025798 A1（古河電気工業株式会社） 08.02.2018（2018-02-08） 表1-2</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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>			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	Y	JP 2005-229113 A（株式会社日立製作所） 25.08.2005（2005-08-25） 段落0001-0092, 図16-18	7-8	A		1-6	Y	WO 2009/011392 A1（千住金属工業株式会社） 22.01.2009（2009-01-22） 段落0027-0028	7-8	A		1-6	Y	JP 2002-120085 A（エイチテクノロジーズ・グループ、インコーポレイテッド） 23.04.2002（2002-04-23） 段落0029	7-8	A		1-6	Y	WO 2018/164171 A1（株式会社タムラ製作所） 13.09.2018（2018-09-13） 段落0036-0037	7-8	A	WO 2018/025798 A1（古河電気工業株式会社） 08.02.2018（2018-02-08） 表1-2	1-6
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																											
Y	JP 2005-229113 A（株式会社日立製作所） 25.08.2005（2005-08-25） 段落0001-0092, 図16-18	7-8																											
A		1-6																											
Y	WO 2009/011392 A1（千住金属工業株式会社） 22.01.2009（2009-01-22） 段落0027-0028	7-8																											
A		1-6																											
Y	JP 2002-120085 A（エイチテクノロジーズ・グループ、インコーポレイテッド） 23.04.2002（2002-04-23） 段落0029	7-8																											
A		1-6																											
Y	WO 2018/164171 A1（株式会社タムラ製作所） 13.09.2018（2018-09-13） 段落0036-0037	7-8																											
A	WO 2018/025798 A1（古河電気工業株式会社） 08.02.2018（2018-02-08） 表1-2	1-6																											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.07.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.07.2023</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>柘屋 健太郎 4E 3635</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>																												

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
A	WO 2008/016140 A1 (松下電器産業株式会社) 07.02.2008 (2008 - 02 - 07) 表1-2	1-6
A	JP 2017-080797 A (パナソニック I P マネジメント株式会社) 18.05.2017 (2017 - 05 - 18) 段落0043	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/018864

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2005-229113	A	25.08.2005	US 2002/0100986	A1	
				段落0001-0109, 図16-18		
				US 2002/0114726	A1	
				US 2002/0171157	A1	
				US 2007/0031279	A1	
				KR 10-0724031	B1	
				KR 10-0724030	B1	
				KR 10-2001-0111635	A	

WO	2009/011392	A1	22.01.2009	US 2010/0307823	A1	
				段落0040-0041		
				EP 2177305	A1	
				KR 10-2010-0034765	A	
				CN 101801589	A	

JP	2002-120085	A	23.04.2002	(ファミリーなし)		

WO	2018/164171	A1	13.09.2018	US 2019/0210161	A1	
				段落0037-0040		
				EP 3593937	A1	
				CN 110392621	A	
				KR 10-2019-0126276	A	

WO	2018/025798	A1	08.02.2018	EP 3495089	A1	
				表1-2		
				CN 109562493	A	

WO	2008/016140	A1	07.02.2008	US 2010/0159257	A1	
				表1-2		
				US 2013/0037314	A1	
				EP 2052805	A1	
				CN 101500745	A	
				CN 102848095	A	

JP	2017-080797	A	18.05.2017	US 2017/0120396	A1	
				段落0103		
				CN 106624452	A	
