(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
2017年12月28日(28.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/222010 A1

(51) 国際特許分類:
H01R 4/04 (2006.01)　*H01B 5/16* (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)　*H01L 21/52* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)　*H05K 3/32* (2006.01)
H01B 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/023014

(22) 国際出願日：　2017年6月22日(22.06.2017)

(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 2016-123533　2016年6月22日(22.06.2016)　JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 笹平　昌男 (**SASADAIRA, Masao**); 〒5280056 滋賀県甲賀市水口町泉１２５９ 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜ＴＮＫビル Osaka (JP).

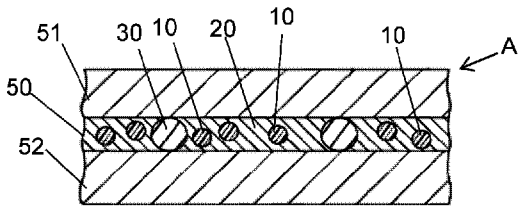
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,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

WO 2017/222010 A1

(54) **Title:** CONNECTION STRUCTURE, METAL ATOM-CONTAINING PARTICLES AND BONDING COMPOSITION

(54) 発明の名称： 接続構造体、金属原子含有粒子及び接合用組成物

[図1]



(57) **Abstract:** Provided are: a connection structure in which the occurrence of warpage and cracks are suppressed, even if stress is applied to the connection structure; metal atom-containing particles used for assembling said connection structure; and a bonding composition. The connection structure (A) is provided with an adhesive layer (50) including metal atom-containing particles (10) and a sintered body (20) of metal particles. Said metal atom-containing particles (10) and said sintered body (20) are in contact via a chemical bond, and in a cross-section of said adhesive layer (50), at least 5% of the outer periphery of said metal atom-containing particles (10) are in contact with said sintered body.

(57) 要約：接続構造体に応力が加わったとしても、反りの発生及びクラックが抑制される接続構造体及びこの接続構造体を組み立てるために使用される金属原子含有粒子並びに接合用組成物を提供する。金属原子含有粒子（１０）と、金属粒子の焼結体（２０）を含む接着層（５０）を備えた接続構造体（Ａ）である。前記金属原子含有粒子（１０）と前記焼結体（２０）とは化学結合をして接触しており、前記接着層（５０）の断面において、前記金属原子含有粒子（１０）の外周の５％以上が前記焼結体と接触している。

［続葉有］

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 ： 接続構造体、金属原子含有粒子及び接合用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、接続構造体、及びこの接続構造体を形成するために用いられる金属原子含有粒子、並びに接合用組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、インバータ等に用いられるパワー半導体装置（パワーデバイス）の一つである非絶縁型半導体装置において、半導体素子を固定するために、接続部材が使用されることが知られている。このような接続部材は、半導体装置の電極の一つともなり得る。例えば、パワートランジスタを接続部材上にＳｎ－Ｐｂ系はんだ付け材を用いて搭載した半導体装置では、２つの接続対象部材を接続している接続部材（ベース材）がパワートランジスタのコレクタ電極となる。

[0003] 近年、上記のような半導体装置等の接続構造体においては、耐熱温度、熱伝導率、体積抵抗等の性能をより向上させることが望まれている。そのため、上記はんだ付け材以外の材料を使用して、半導体装置のような接続構造体を組み立てる方法が種々検討されている。その一例として、小さい粒子径の金属を含む材料を接続材料として利用して、接続構造体を組み立てる方法が考案されている（例えば、特許文献１等）。このような接続材料では、金属粒子の粒径が１００ｎｍ以下のサイズまで小さくなって構成原子数が少なくなると、粒子の体積に対する表面積比が急激に増大し、融点又は焼結温度がバルク状態に比較して大幅に低下するという金属粒子の性質を利用したものである。例えば、有機物で表面が被覆された平均粒径１００ｎｍ以下の金属粒子を接続材料として用い、加熱により有機物を分解させて金属粒子同士を焼結させることで接着層が形成され、これにより２つの接続対象部材を接続させることができる。このような接続方法では、接続後の金属粒子がバルク金属へと変化するのと同時に接続界面では金属結合による接続が得られるた

め、接続構造体の耐熱性、接続信頼性及び放熱性をより高めることができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１３－５５０４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、半導体装置等の接続構造体においては、２つの接続対象部材を接続している接着層が冷熱サイクル条件に晒されるため、半導体ウェハ及び半導体チップなどの接続対象部材に応力が加わって反り及びクラックが発生しやすくなる。例えば、コレクタ電極では、半導体装置稼動時に数アンペア以上の電流が流れるため、トランジスタチップが発熱して熱応力が生じてしまい、これによって、半導体チップに反りが発生することが問題となっていた。特許文献１等の他、接続構造体を組み立てるための接続材料は種々提案されているものの、応力によって発生する反り及びクラックを防止する観点から接続材料を改良する試みはなされていなかった。そのため、接続構造体に応力が加わったとしても、反りの発生及びクラックが抑制され、より耐久性に優れた高性能な接続構造体の構築が望まれているのが現状である。

[0006] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、接続構造体に応力が加わったとしても、反りの発生及びクラックが抑制される接続構造体及びこの接続構造体を組み立てるために使用される金属原子含有粒子並びに接合用組成物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

[0007] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、接続構造体において反りやクラックを防止するには、接続構造体の２つの接続構造体を接続している接着層にかかる応力を緩和させることが重要であると考えた。そして、鋭意研究を重ねた結果、接着層に応力緩和作用を有する粒子を含有さ

せるとともに、この粒子表面と接着層を構成する焼結体との接触面積を従来よりも大きくすることで、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、例えば以下の項に記載の主題を包含する。

項１．金属原子含有粒子と、金属粒子の焼結体とを含む接着層を備えた接続構造体であって、

前記金属原子含有粒子と前記焼結体とは化学結合を介して接触しており、

前記接着層の断面において、前記金属原子含有粒子の外周長さの５％以上が前記焼結体と接触している、接合構造体。

項２．前記金属原子含有粒子は、基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された金属部とを備える、項１に記載の接続構造体。

項３．前記金属部が外表面に複数の突起を有する、請求項２に記載の接続構造体。

項４．前記突起の基部の平均径が、３ｎｍ以上、５０００ｎｍ以下である、項３に記載の接続構造体。

項５．前記突起の平均高さが、１ｎｍ以上、１０００ｎｍ以下である、項３又は４に記載の接続構造体。

項６．前記金属部の外表面の全表面積１００％中、前記突起が３０％以上を占める、項３～５のいずれか１項に記載の接続構造体。

項７．前記金属部はニッケル、クロム、白金及びロジウムの全量が、前記金属部の総質量に対して３０質量％以下である、項２～６のいずれか１項に記載の接続構造体。

項８．前記金属部が、金、銀、錫、銅、ゲルマニウム、インジウム、パラジウム、テルル、タリウム、ビスマス、亜鉛、ヒ素、セレン、及び、これらの金属元素のうちの少なくとも１種の金属元素を含む合金、からなる群より選ばれる１種以上を含む、項２～７のいずれか１項に記載の接続構造体。

項９．前記基材粒子の表面には複数の凹部が形成されている、項２～８のいずれか１項に記載の接続構造体。

項１０．項１～９のいずれか１項に記載の接続構造体に用いられる金属原子含有粒子。

項１１．項１０に記載の金属原子含有粒子と、金属粒子とを含む、接合用組成物。

発明の効果

[0009] 本発明に係る接続構造体は、接続構造体に応力が加わったとしても、反りの発生及びクラックが起こりにくいため、耐久性に優れる。そのため、本発明に係る接続構造体によれば、例えば、信頼性が高く、優れた性能を有するパワーデバイスを提供することが可能である。

[0010] 本発明に係る金属原子含有粒子は、上記接続構造体を組み立てるための材料として適しており、反りの発生及びクラックが起こりにくい接続構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態の接続構造体の一例を示し、接続構造体の断面の模式図である。

[図2]金属原子含有粒子の構造の一例を示し、その外観及び一部断面構造の模式図である。

[図3]金属原子含有粒子の構造の他の一例を示し、その外観及び一部断面構造の模式図である。

[図4]金属原子含有粒子の構造の他の一例を示し、その外観及び一部断面構造の模式図である。

[図5]金属原子含有粒子の構造の他の一例を示し、その外観及び一部断面構造の模式図である。

[図6]（ａ）は本実施形態の接続構造体における接着層の断面構造の模式図、（ｂ）は従来の接続構造体における接着層の断面構造の模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書中において、「含有」及び「含む」なる表現については、「含有」、「含む」、「

実質的にからなる」及び「のみからなる」という概念を含む。

[0013] 図１には、本実施形態の接続構造体の一例を示しており、接続構造体の断面構造を模式的に示している。

[0014] 本実施形態の接続構造体は、金属原子含有粒子と、金属粒子の焼結体とを含む接着層を備え、前記金属原子含有粒子と前記焼結体とは化学結合を介して接触しており、前記接着層の断面において、前記金属原子含有粒子の外周長さの５％以上が前記焼結体と接触している。

[0015] 本実施形態の接続構造体は、金属原子含有粒子の金属粒子の焼結体に対する接触面積が大きいため、接続構造体に応力が加わったとしても、接続構造体に反りの発生及びクラックが起こりにくい。これにより、接続構造体は優れた耐久性を有することができる。

[0016] 図１に示す接続構造体Ａは、第１の接続対象部材５１と、第２の接続対象部材５２と、第１，第２の接続対象部材を接続している接着層５０とを備える。第１の接続対象部材５１と、第２の接続対象部材５２とは、接着層５０によって接続されている。

[0017] 接着層５０は、金属原子含有粒子１０と、金属粒子の焼結体２０を含んで形成される。また、本実施形態の接続構造体Ａのように、接着層５０は、ギャップ制御粒子３０を含むことができる。ギャップ制御粒子３０の粒子径は、接着層５０の厚みと同じであり、いわば、第１の接続対象部材５１と、第２の接続対象部材５２とのスペーサーとしての役割を果たし得る。ギャップ制御粒子３０は、例えば、公知の導電性粒子とすることができるが、これに限定されるわけではない。

[0018] 上記接続対象部材５１，５２としては、具体的には、半導体チップ、コンデンサ及びダイオード等の電子部品、並びにプリント基板、フレキシブルプリント基板、ガラスエポキシ基板及びガラス基板等の回路基板などの電子部品等が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。上記接続対象部材５１，５２は電子部品であることが好ましい。

[0019] また、第１の接続対象部材５１及び第２の接続対象部材５２の内の少なく

とも一方は、半導体ウェハ又は半導体チップであることが好ましい。つまり、接続構造体Ａは、半導体装置であることが好ましい。

[0020] 以下、接着層５０に含まれる金属原子含有粒子１０及び金属粒子の焼結体２０の構成について詳述する。なお、以下の説明では、図１における符号を省略することがある。

[0021] 金属原子含有粒子は、金属粒子の焼結体と化学結合を形成することが可能であれば特にその種類は制限されない。

[0022] 例えば、金属原子含有粒子は、基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された金属部とを備えることが好ましい。この場合、金属原子含有粒子は、金属粒子の焼結体と化学結合、特に金属結合を形成しやすくなり、より具体的には、金属原子含有粒子表面の金属部と、金属粒子の焼結体とが、いわゆる固溶体を形成することでき、これにより、金属原子含有粒子と焼結体とがより強く接合して接続構造体の反りの発生及びクラックをいっそう抑制しやすくなる。

[0023] 上記基材粒子の種類は特に限定的ではなく、例えば、樹脂粒子、金属粒子を除く無機粒子、有機無機ハイブリッド粒子及び金属粒子等が挙げられる。上記基材粒子は、樹脂粒子、金属粒子を除く無機粒子又は有機無機ハイブリッド粒子であることが好ましい。

[0024] 基材粒子が樹脂粒子である場合、樹脂粒子を形成するための材料として、種々の有機物が好適に用いられる。そのような材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、シリコーン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂；ポリアルキレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、エポキシ樹脂、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキ

サイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、尿素樹脂等が挙げられる。

[0025] また、樹脂粒子は、エチレン性不飽和基を有する種々の重合性単量体を１種もしくは２種以上重合させることにより得ることもできる。この場合、異方性導電材料に適した任意の圧縮時の物性を有する樹脂粒子を設計すること及び合成することが可能である。また、この場合、基材粒子の硬度を好適な範囲に容易に制御できる。このような観点から、上記樹脂粒子の材料は、エチレン性不飽和基を複数有する重合性単量体を１種又は２種以上重合させた重合体であることが好ましい。

[0026] 上記樹脂粒子を、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得る場合には、該エチレン性不飽和基を有する単量体としては、非架橋性の単量体及び／又は架橋性の単量体が挙げられる。なお、以下の説明において、「（メタ）アクリル」は「アクリル」と「メタクリル」との一方又は双方を意味し、「（メタ）アクリレート」は「アクリレート」と「メタクリレート」との一方又は双方を意味する。

[0027] 上記非架橋性の単量体としては、例えば、ビニル化合物として、スチレン、α－メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の酸ビニルエステル類；塩化ビニル、フッ化ビニル、等のハロゲン含有単量体；（メタ）アクリル化合物として、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類；２－ヒドロキシエチル（メタ）アク

リレート、グリセロール（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等の酸素原子含有（メタ）アクリレート類；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル含有単量体；トリフルオロメチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロエチル（メタ）アクリレート等のハロゲン含有（メタ）アクリレート類；α－オレフィン化合物として、ジイソブチレン、イソブチレン、リニアレン、エチレン、プロピレン等のオレフィン類；共役ジエン化合物として、イソプレン、ブタジエン等が挙げられる。

[0028] 上記架橋性の単量体としては、例えば、ビニル化合物として、ジビニルベンゼン、１，４－ジビニロキシブタン、ジビニルスルホン等のビニル系単量体；（メタ）アクリル化合物として、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；アリル化合物として、トリアリル（イソ）シアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、ジアリルエーテル；シリコーン化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエチルシラン、ｔ－ブチルジメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－オクチルトリエトキシシラン、ｎ－デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメト

キシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、トリメトキシシリルスチレン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のシランアルコキシド類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメトキジメチルビニルシシラン、ジメトキシエチルビニルシラン、ジエトキシメチルジビニルシラン、ジエトキシエチルビニルシラン、エチルメチルジビニルシラン、メチルビニルジメトキシシラン、エチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、エチルビニルジエトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の重合性二重結合含有シランアルコキシド；デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状シロキサン；片末端変性シリコーンオイル、両末端シリコーンオイル、側鎖型シリコーンオイル等の変性（反応性）シリコーンオイル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体等が挙げられる。

[0029] 架橋性及び非架橋性単量体は、上記例示列挙した単量体に限定されず、その他の重合性単量体、例えば、公知の重合性単量体であってもよい。

[0030] 上記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を、公知の方法により重合させることで、上記樹脂粒子が得られる。この方法としては、例えば、ラジカル重合開始剤の存在下で懸濁重合する方法、及び非架橋の種粒子を用いてラジカル重合開始剤とともに単量体を膨潤させて重合する方法（いわゆる、シード重合法）等が挙げられる。これらの重合方法の条件は特に制限されず、公知の条件を広く適用することができる。

[0031] 上記基材粒子が金属粒子を除く無機粒子又は有機無機ハイブリッド粒子である場合には、基材粒子の材料である無機物としては、シリカ及びカーボン

ブラック等が挙げられる。この無機物は金属ではないことが好ましい。上記シリカにより形成された粒子としては特に限定されないが、例えば、加水分解性のアルコキシシリル基を２つ以上有するケイ素化合物を加水分解して架橋重合体粒子を形成した後に、必要に応じて焼成を行うことにより得られる粒子が挙げられる。上記有機無機ハイブリッド粒子としては、例えば、架橋したアルコキシシリルポリマーとアクリル樹脂とにより形成された有機無機ハイブリッド粒子等が挙げられる。

[0032] 上記基材粒子の材料の他例として、ポリロタキサンを含む樹脂が挙げられる。ポリロタキサンは、鎖状高分子が環状分子の開口部を貫通して形成されている構造をいう。ポリロタキサンの種類は特に限定されず、例えば、公知のポリロタキサンが挙げられる。

[0033] 基材粒子を構成する材料がポリロタキサンを含む樹脂である場合、ポリロタキサンは架橋体であることが好ましい。具体的には、ポリロタキサンにおける環状分子と他のポリロタキサンにおける環状分子とが高分子鎖で架橋された構造であることが好ましい。このような架橋ポリロタキサンである限り、基材粒子の柔軟性が高くなるので、応力緩和効果が発揮されやすく、これにより、接続構造体のクラック及び反りの発生を抑制しやすくなる。このような架橋体であるポリロタキサンにあっても、その種類は特に限定されず、例えば、公知の架橋ポリロタキサンが挙げられる。

[0034] 上記ポリロタキサンは、例えば、公知の方法で製造され得る。例えば、重合性の官能基を有する環状分子を備えるポリロタキサンと、重合性単量体との混合物とを反応させることで、架橋構造を有するポリロタキサンが製造される。この反応は、例えば、公知の方法で行うことができる。

[0035] 重合性の官能基を有する環状分子を備えるポリロタキサンの種類は特に制限がない。具体例を挙げると、アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社から市販されている、「セルム（登録商標）スーパーポリマーＳＭ３４０５Ｐ」、「セルム（登録商標）キー・ミクスチャーＳＭ３４００Ｃ」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーＳＡ３４０５Ｐ」、「セルム（登録商標）

スーパーポリマーＳＡ２４０５Ｐ」、「セルム（登録商標）キー・ミクスチャーＳＡ３４００Ｃ」、「セルム（登録商標）キー・ミクスチャーＳＡ２４００Ｃ」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーＳＡ３４０５Ｐ」、「セルム（登録商標）スーパーポリマーＳＡ２４０５Ｐ」等である。

[0036] 基材粒子の平均粒子径は特に制限されないが、例えば、接続構造体における接着層の厚みの１／２未満とすることができる。基材粒子の平均粒子径が上記の場合、接着層のクラック及び反りの発生が起こりにくい上、接着層の接着力の低下も起こりにくい。

[0037] また、基材粒子の平均粒子径は０．１μｍ以上、５５μｍ以下であることも好ましい。この場合、冷熱サイクルにおける接続構造体のクラック及び反りの発生が起こりにくい上、冷熱サイクル試験後も接着層の接着力の低下も起こりにくい。基材粒子の平均粒子径は、好ましくは０．５μｍ以上、より好ましくは１μｍ以上であり、また、好ましくは４０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以下、特に好ましくは６μｍ以下である。

[0038] なお、基材粒子の平均粒子径は接着層の厚みと同じにすることもできる。この場合、金属原子含有粒子は、図１で説明したギャップ制御粒子３０の役割も果たすことが可能となる。

[0039] 上記でいう基材粒子の平均粒子径とは、形状が真球状である場合には直径を意味し、真球状以外の形状である場合には、最大径と最小径の平均値を意味する。そして、基材粒子の平均粒子径は、基材粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、無作為に選択した５０個の基材粒子の粒径をノギスで測定した平均値を意味する。なお、基材粒子が上述のように他の材料（例えば、金属部）で被覆されている場合の平均粒子径は、その被覆層も含める。

[0040] 基材粒子の粒子径の変動係数（ＣＶ値）は、例えば、５０％以下である。上記変動係数（ＣＶ値）は下記式で表される。

ＣＶ値（％）＝（ρ／Ｄｎ）×１００

ρ：粒子の粒子径の標準偏差

Ｄｎ：粒子の粒子径の平均値

接続構造体のクラック又は剥離の発生をより一層抑える観点からは、基材粒子の粒子径のＣＶ値は、好ましくは４０％以下、より好ましくは３０％以下である。基材粒子の粒子径のＣＶ値の下限は特に限定されない。上記ＣＶ値は０％以上であってもよく、５％以上であってもよく、７％以上であってもよく、１０％以上であってもよい。

[0041] 基材粒子の硬さは、特に制限されず、例えば、１０％Ｋ値で１０Ｎ／ｍｍ^{2}以上、３０００Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。接続構造体のクラック及び反りの発生をより一層抑える観点からは、１０％Ｋ値は、好ましくは１００Ｎ／ｍｍ^{2}以上、より好ましくは１０００Ｎ／ｍｍ^{2}以上、好ましくは２５００Ｎ／ｍｍ^{2}以下、特に好ましくは２０００Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。

[0042] ここでいう１０％Ｋ値は、基材粒子を１０％圧縮したときの圧縮弾性率である。以下のようにして測定できる。まず、微小圧縮試験機を用いて、円柱（直径５０μｍ、ダイヤモンド製）の平滑圧子端面で、２５℃、最大試験荷重２０ｍＮを６０秒かけて負荷する条件下で基材粒子を圧縮する。このときの荷重値（Ｎ）及び圧縮変位（ｍｍ）を測定する。得られた測定値から、上記圧縮弾性率を下記式により求めることができる。

１０％Ｋ値（Ｎ／ｍｍ^2）＝（３／２$^{1/2}$）・Ｆ・Ｓ$^{-3/2}$・Ｒ$^{-1/2}$

Ｆ：粒子が１０％圧縮変形したときの荷重値（Ｎ）

Ｓ：粒子が１０％圧縮変形したときの圧縮変位（ｍｍ）

Ｒ：粒子の半径（ｍｍ）

上記微小圧縮試験機として、例えば、フィッシャー社製「フィッシャースコープＨ－１００」等が用いられる。なお、３０％Ｋ値を求める場合も、粒子を３０％圧縮変形させたときの上記各パラメータを求めることで算出できる。

[0043] 基材粒子は、粒子１００万個あたり、凝集している粒子が１００個以下であることが好ましい。上記凝集している粒子は、１つの粒子が少なくとも１つの他の粒子と接している粒子である。例えば、基材粒子１００万個に、３つの粒子が凝集している粒子（３個の粒子の凝集体）が３個含まれる場合に

、基材粒子１００万個あたり、凝集している粒子の数は９個である。上記凝集粒子の測定方法としては、１視野に５万個程度の粒子が観察されるように倍率を設定した顕微鏡を用いて凝集粒子をカウントし、２０視野の合計として凝集粒子を測定する方法等が挙げられる。

[0044] 基材粒子は、２００℃以上の熱分解温度を有することが好ましい。この場合、後述のように接続構造体の接着層が形成される際に基材粒子の熱分解が抑制されやすい。基材粒子の熱分解温度は、好ましくは２２０℃以上、より好ましくは２５０℃以上、更に好ましくは３００℃以上である。なお、基材粒子が後述の被覆層を有する場合は、基材粒子と被覆層とのうち、先に熱分解する温度を、基材粒子の熱分解温度とする。

[0045] 基材粒子の表面上には、金属部が配置され得る。例えば、金属部は、基材粒子の表面を被覆するように存在している。

[0046] 金属部は、金属を含む材料で形成される。該金属としては、例えば、金、銀、錫、銅、銅、ゲルマニウム、インジウム、パラジウム、テルル、タリウム、ビスマス、亜鉛、ヒ素、セレン、鉄、鉛、ルテニウム、アルミニウム、コバルト、チタン、アンチモン、カドミウム、ケイ素、ニッケル、クロム、白金、ロジウム等が例示される。金属部は、これらの各々の金属のいずれか１種のみであってもよいし、あるいは、２種以上を含んでもよい。また、金属部は、上記例示列挙した各々の金属のうちの２種以上の金属の合金であってもよい。金属部の全質量に対して金属は５０質量％以上含まれ、８０質量％以上含まれることが好ましく、９０質量％以上含まれることがより好ましく、９９質量％以上含まれることが特に好ましい。また、金属部は、金属のみで形成されていてもよい。

[0047] 金属部は、ニッケル、クロム、白金及びロジウムの全量が、前記金属部の総質量に対して３０質量％以下であることが好ましい。

[0048] 前記ニッケル、クロム、白金及びロジウムの全量が、前記金属部の総質量に対して上記範囲であれば、焼結体、特に焼結体を構成するための粒子が銀の場合に、金属拡散がされやすくなり、その結果、金属原子含有粒子が焼結

体により接触しやすくなる。

[0049] ニッケル、クロム、白金及びロジウムの全量は、前記金属部の総質量に対して、好ましくは２５質量％以下、より好ましくは２０質量％以下、さらに好ましくは１０質量％以下、特に好ましくは０質量％である。前記金属部はニッケル、クロム、白金及びロジウムの全量が、前記金属部の総質量に対して、上記の各々の範囲である場合、金属原子含有粒子が焼結体に特に接触しやすくなる。

[0050] 金属部は、金、銀、錫、銅、ゲルマニウム、インジウム、パラジウム、テルル、タリウム、ビスマス、亜鉛、ヒ素、セレン、及び、これらの金属元素のうちの少なくとも１種の金属元素を含む合金からなる群より選ばれる１種以上を含むことが好ましい。この場合、金属原子含有粒子と、金属粒子の焼結体とがより接触しやすくなり、接続構造体の反りの発生及びクラックがさらに抑制され得る。

[0051] 特に好ましい金属部は、熱伝導率が２００Ｗ／ｍ・Ｋ以上である金属を含むことである。このような金属を含む場合は、接続構造体の反りの発生及びクラックがさらに抑制されやすく、しかも、放熱性も高くすることが可能となる。このような金属としては、例えば、金、銀及び銅からなる群より選ばれる１種が挙げられる。

[0052] 金属部は、１つの層により形成されていてもよいし、あるいは、複数の層により形成されていてもよい。

[0053] 金属部は、複数の層で形成された、いわゆる多層構造であることが好ましい。各層に含まれる金属が異なっていてもよい。例えば、金属部は、二層構造に形成され得る。

[0054] 図２には、二層構造で形成されている金属部を備えた金属原子含有粒子の外観を模式的に表している。なお、金属原子含有粒子の一部断面構造を示すために、図２において、破線部で囲まれている部分を破断させて表記している。

[0055] 図２の形態の金属原子含有粒子１０は、基材粒子１１と、金属部１２とを

備える。金属部１２は、基材粒子１１の表面を覆うように配置されている。また、金属部１２は、第１の金属部１２ａと、第２の金属部１２ｂとで二層構造に形成されており、第１の金属部１２ａが内側、第２の金属部１２ｂが外側に配置している。つまり、第１の金属部１２ａが基材粒子１１の表面に接触しており、第２の金属部１２ｂが第１の金属部１２ａの表面を覆うように存在している。

[0056] 金属原子含有粒子１０が図２の形態のように二層構造の金属部を有している場合、第１の金属部１２ａ及び第２の金属部１２ｂは、金、銀及び銅からなる群より選ばれる１種以上を含むことが特に好ましい。具体例としては、第１の金属部１２ａが銅を含み、第２の金属部１２ｂが銀を含む。第２の金属部１２ｂが銀であることで、金属の焼結体との接触面積がより大きくなりやすく、金属の焼結体に接触しやすくなる。また、第１の金属部１２ａが銅であれば、第２の金属部１２ｂの銀の使用量を減らすことができるので、経済面で有利となる。

[0057] 本実施形態の接続構造体に使用される金属原子含有粒子において、上記金属部の厚みは、好ましくは０．５ｎｍ以上、より好ましくは１０ｎｍ以上であり、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは１μｍ以下、更に好ましくは５００ｎｍ以下、特に好ましくは３００ｎｍ以下である。金属部の厚みが上記下限以上及び上記上限以下であると、金属原子含有粒子が金属粒子の焼結体中により均一に分散しやすくなり、また、焼結体とより接触しやすくなる（つまり、焼結体に対する金属原子含有粒子の接触面積が大きくなる）ので、接続構造体の反りの発生及びクラックがさらに抑制され得る。上記金属部の厚みは、金属部が多層である場合には各層の厚みの合計、つまり、金属部全体の厚みをいう。

[0058] 本実施形態の接続構造体に使用される金属原子含有粒子において、上記基材粒子の表面上に金属部を形成する方法は特に限定されない。金属部を形成する方法としては、例えば、無電解めっきによる方法、電気めっきによる方法、物理的蒸着による方法、並びに金属粉末もしくは金属粉末とバインダー

とを含むペーストを基材粒子の表面にコーティングする方法等が挙げられる。金属部の形成が簡便であるという観点から、無電解めっきによる方法が好ましい。上記物理的蒸着による方法としては、真空蒸着、イオンプレーティング及びイオンスパッタリング等の方法が挙げられる。

[0059] 金属部が多層構造である場合も同様の方法で金属部を形成することができる。例えば、上記の金属部の形成方法を採用することによって基材粒子表面に第１層目の金属部を形成し、この第１層目の表面にさらに次の層を順次形成することで、多層構造の金属部を形成することができる。

[0060] なお、上述した金属部の形態は一例に過ぎず、その他、金属原子含有粒子は、上記以外の形態の金属部を備えていてもよい。

[0061] 前記金属部は、外表面に複数の突起を有していてもよい。

[0062] 図３には、外表面に複数の突起を有する金属部を備えた金属原子含有粒子の外観を模式的に表している。なお、金属原子含有粒子の一部断面構造を示すために、図３において、破線部で囲まれている部分を破断させて表記している。

[0063] 図３の形態の金属原子含有粒子１０は、基材粒子１１と、金属部１２とを備える。金属部１２は、基材粒子１１の表面を覆うように配置されている。また、金属部１２は、第１の金属部１２ａと、第２の金属部１２ｂとで二層構造に形成されており、第１の金属部１２ａが内側、第２の金属部１２ｂが外側に配置している。つまり、第１の金属部１２ａが基材粒子１１の表面に接触しており、第２の金属部１２ｂが第１の金属部１２ａの表面を覆うように存在している。二層構造で形成される金属部１２の構成は、上述した図２の形態の金属原子含有粒子１０と同様の構成にすることができる。

[0064] 金属部１２の外表面には、複数の突起１３が形成されている。突起１３は、基部を底面として、この基部から表面側に突出するように形成されている。このような複数の突起１３が存在することで、金属原子含有粒子と金属粒子の焼結体とがより接触しやすくなり、この結果、接続構造体の反りの発生及びクラックの発生が抑制されやすい。なお、上記基部が形成されている位

置は、金属部１２の表面上である。

[0065] 上記突起を形成する方法としては、特に限定的ではなく、例えば、公知の方法を採用することができる。具体的には、基材粒子の表面に芯物質を付着させた後、無電解めっきにより金属部を形成する方法、並びに基材粒子の表面に無電解めっきにより金属部を形成した後、芯物質を付着させ、更に無電解めっきにより金属部を形成する方法等が挙げられる。さらに、上記突起を形成する他の方法としては、基材粒子の表面上に、第１の金属部を形成した後、該第１の金属部上に芯物質を配置し、次に第２の金属部を形成する方法、並びに基材粒子の表面上に金属部を形成する途中段階で、芯物質を添加する方法等が挙げられる。

[0066] 上記基材粒子の表面に芯物質を付着させる方法としては、例えば、基材粒子の分散液中に、芯物質を添加し、基材粒子の表面に芯物質を、例えば、ファンデルワールス力により集積させ、付着させる方法、並びに基材粒子を入れた容器に、芯物質を添加し、容器の回転等による機械的な作用により基材粒子の表面に芯物質を付着させる方法等が挙げられる。なかでも、付着させる芯物質の量を制御しやすいという観点から、分散液中の基材粒子の表面に芯物質を集積させ、付着させる方法が好ましい。芯物質が金属部中に埋め込まれていれば、金属部の外表面に突起を容易に形成することが可能である。

[0067] 上記芯物質の材料としては、導電性物質及び非導電性物質が挙げられる。上記導電性物質としては、金属、金属の酸化物、黒鉛等の導電性非金属及び導電性ポリマー等が挙げられる。上記導電性ポリマーとしては、ポリアセチレン等が挙げられる。上記非導電性物質としては、シリカ、アルミナ及びジルコニア等が挙げられる。なかでも、焼結体とより接触しやすくなるという観点から、金属が好ましい。上記芯物質は金属粒子であることが好ましい。この場合の金属としては、金属部を構成することができる上述の各種金属が例示される。より好ましくは金属部の最外層を構成する金属の種類と同様とすることである。従って、突起を構成する金属は、金、銀及び銅からなる群より選ばれる１種以上を含むことが特に好ましい。

[0068] 上記芯物質の形状は特に限定されない。芯物質の形状は塊状であることが好ましい。芯物質としては、例えば、粒子状の塊、複数の微小粒子が凝集した凝集塊、及び不定形の塊等が挙げられる。

[0069] 上記芯物質の平均径（平均粒子径）は、好ましくは０．００１μｍ以上、より好ましくは０．０５μｍ以上、好ましくは０．９μｍ以下、より好ましくは０．２μｍ以下とすることができる。上記芯物質の平均径（平均粒子径）は、数平均径（数平均粒子径）を示す。芯物質の平均径は、任意の芯物質５０個を電子顕微鏡又は光学顕微鏡にて観察し、平均値を算出することにより求められる。金属原子含有粒子において、芯物質の平均径を測定する場合には、例えば、以下のようにして、芯物質の平均径を測定することができる。金属原子含有粒子を含有量が３０重量％となるように、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に添加し、分散させて、金属原子含有粒子検査用埋め込み樹脂を作製する。その検査用埋め込み樹脂中の分散した金属原子含有粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出す。そして、電界放射型走査型電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を用いて、画像倍率５万倍に設定し、２０個の金属原子含有粒子を無作為に選択し、それぞれの金属原子含有粒子の突起２０個を観察する。得られた金属原子含有粒子における芯物質の径を計測し、それを算術平均して芯物質の平均径とする。

[0070] 突起の形状は特に限定的ではなく、例えば、断面が球状又は楕円形状となるように形成されていてもよいし、先端に向かうほど尖っていくような針状に形成されていてもよい。このような突起の形状は、例えば、芯物質の材料等に応じて制御することが可能である。

[0071] 突起の平均高さは、１ｎｍ以上、１０００ｎｍ以下とすることができ、好ましくは５ｎｍ以上、より好ましくは５０ｎｍ以上、好ましくは９００ｎｍ以下、より好ましくは５００ｎｍ以下である。上記突起の平均高さが上記下限以上及び上記上限以下であると、金属原子含有粒子は、焼結体とより接触しやすくなる。

[0072] 突起の平均高さは、例えば以下のように測定することができる。金属原子含有粒子を含有量が３０重量％となるように、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に添加し、分散させて、金属原子含有粒子検査用埋め込み樹脂を作製する。その検査用埋め込み樹脂中の分散した金属原子含有粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出す。そして、電界放射型走査型電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を用いて、画像倍率５万倍に設定し、２０個の金属原子含有粒子を無作為に選択し、それぞれの金属原子含有粒子の突起５０個を観察する。突起の底面である基部から突起の頂部までの高さを突起の高さとし、算術平均して上記突起の平均高さとする。

[0073] 突起の基部の平均径は、３ｎｍ以上、５０００ｎｍ以下とすることができ、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは８０ｎｍ以上、好ましくは１０００ｎｍ以下、より好ましくは５００ｎｍ以下である。ここでいう基部の平均径は、上記の突起の平均高さの測定方法と同様の手順で、埋め込み樹脂を用いたＦＥ－ＳＥＭ観察によって無作為に選択した２０個の金属原子含有粒子の突起をそれぞれ観察し、各基部の両端間距離を計測し、それらを算術平均して求めた値をいう。

[0074] 金属部の外表面の全表面積１００％中、前記突起は３０％以上を占めることができる。この場合、金属原子含有粒子は、焼結体とより接触しやすくなる。金属部の外表面に対する突起の占有面積は、例えば、以下のように測定することができる。まず、金属原子含有粒子の正投影面図を電界放射型走査型電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）で撮影する。ＦＥ－ＳＥＭで撮影した６０００倍の写真を市販の画像解析ソフトにより解析する。平坦化等の画像処理を施した後、突起部分の面積（平面視における面積）を求め、金属原子含有粒子の面積に対する突起部分の面積の割合を突起の占有面積とする。２０個の金属原子含有粒子について金属部の外表面に対する突起の占有面積を求める。

[0075] 金属原子含有粒子の他の形態として、凹部を有する基材粒子と、基材粒子

の表面上に配置された金属部とを備えてもよい。この形態の金属原子含有粒子では、凹部にも金属部が形成され得る。以下、具体例を挙げて説明する。

[0076] 図４には、凹部１４を有する基材粒子１１と、基材粒子１１の表面上に配置された金属部１２とを備えた金属原子含有粒子１０の一例を示しており、この金属原子含有粒子１０の外観を模式的に表している。なお、金属原子含有粒子１０の一部断面構造を示すために、図４において、破線部で囲まれている部分を破断させて表記している。

[0077] 図４の形態の金属原子含有粒子１０において、基材粒子１１の表面には複数の凹部１４が形成されている。金属部１２は、基材粒子１１の表面を覆うように配置されている。この形態では、金属部１２は、第１の金属部１２ａと、第２の金属部１２ｂとで二層構造に形成されており、第１の金属部１２ａが内側、第２の金属部１２ｂが外側に配置している。つまり、第１の金属部１２ａが基材粒子１１の表面に接触しており、第２の金属部１２ｂが第１の金属部１２ａの表面を覆うように存在している。二層構造で形成される金属部１２の構成は、上述した図２の形態の金属原子含有粒子１０と同様の構成にすることができる。

[0078] 凹部１４の表面にも金属部１２が形成されている。図４の形態では、凹部１４には第１の金属部１２ａが形成されている。

[0079] 上記のような複数の凹部を有する基材粒子の表面に金属部が形成された金属原子含有粒子では、金属原子含有粒子と金属粒子の焼結体とがより接触しやすくなることに加えて、接続構造体の応力を緩和させる作用が高くなる。つまり、金属原子含有粒子が凹部を有していることで、金属原子含有粒子が変形に対して追従しやすくなり、その結果として、接続構造体に応力が加えられたとしても、反りの発生及びクラックがより一層起こりにくい。

[0080] 凹部を有する基材粒子を調製する方法は特に限定されない。例えば、上述の基材粒子を後処理することで、基材粒子に凹部を形成することができる。

[0081] 上記後処理による凹部の形成方法は特に限定的ではなく、例えば、公知の方法を採用することができる。具体的には、基材粒子の表面をエッチング処

理する方法、酸素雰囲気でプラズマ処理、オゾン処理及び加熱処理をする方法、加湿処理する方法、真空中で熱処理する方法、加圧及び加湿条件下で熱処理する方法、酸化剤で湿式処理する方法、ボールミル等で物理的に処理する方法等が挙げられる。

[0082] 凹部の平均深さは特に限定されない。例えば、凹部の平均深さは、基材粒子の平均半径の０．１％以上、８０％以下とすることができる。なお、ここでいう凹部の深さとは、凹部を有する基材粒子を球状と見立てて、その球状の基材粒子の表面から凹部の最も底面となる点との距離を示す。具体的には、上記の突起の平均高さの測定方法と同様の手順で、埋め込み樹脂を用いたＦＥ－ＳＥＭ観察によって無作為に選択した２０個の金属原子含有粒子の突起をそれぞれ観察し、各凹部の深を算術平均して求めた値をいう。

[0083] 図５には、金属原子含有粒子１０のさらなる変形例を示しており、この金属原子含有粒子の外観を模式的に表している。なお、金属原子含有粒子の一部断面構造を示すために、図５において、破線部で囲まれている部分を破断させて表記している。

[0084] 具体的に図５の金属原子含有粒子１０は、複数の凹部１４を有する基材粒子１１と、基材粒子１１の表面上に配置された金属部１２とを備え、金属部１２の外表面には複数の突起１３が形成されている。金属部１２は、第１の金属部１２ａと、第２の金属部１２ｂとで二層構造に形成されている。つまり、図５の形態の金属原子含有粒子１０は、図３及び図４の金属原子含有粒子１０の両方の特徴を備えている。

[0085] 図５の形態の金属原子含有粒子１０であれば、複数の突起１３が存在することで、金属原子含有粒子と金属粒子の焼結体とがより接触しやすくなり、また、基材粒子１１が複数の凹部１４を有することで、金属原子含有粒子が変形に対して追従しやすくなる。そのため、図５の形態の金属原子含有粒子１０を含む接続構造体では、反りの発生及びクラックが特に抑制されやすくなる。

[0086] 図５の形態の金属原子含有粒子１０は、図３の形態の金属原子含有粒子１

０において、基材粒子１１として複数の凹部１４を有する基材粒子１１に代えれば、その他は同様の方法によって製造され得る。

[0087] 金属原子含有粒子１０の形態によらず、金属原子含有粒子１０の硬さは、特に制限されず、例えば、１０％Ｋ値で１０Ｎ／ｍｍ^{2}以上、６０００Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。接続構造体のクラック及び反りの発生をより一層抑える観点からは、金属原子含有粒子１０の１０％Ｋ値は、好ましくは１００Ｎ／ｍｍ^{2}以上、より好ましくは１０００Ｎ／ｍｍ^{2}以上、好ましくは５５００Ｎ／ｍｍ^{2}以下、特に好ましくは５０００Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。

[0088] 金属粒子の焼結体に含まれる金属は特に限定されない。例えば、金属粒子の焼結体に含まれる金属としては、金、銀、錫、銅、ゲルマニウム、インジウム、パラジウム、テルル、タリウム、ビスマス、亜鉛、ヒ素、セレン及びこれらの金属元素のうちの少なくとも１種の金属元素を含む合金からなる群より選ばれる１種以上を含むことが好ましい。この場合、金属原子含有粒子と、金属粒子の焼結体とがより接触しやすくなり、接続構造体の反りの発生及びクラックがさらに抑制され得る。金属粒子の焼結体に含まれる金属は、金、銀及び銅からなる群より選ばれる１種以上を含むことが特に好ましい。また、金属粒子の焼結体は、金属のみで形成されていてもよい。

[0089] 接着層において、金属原子含有粒子は、金属粒子の焼結体中に埋め込まれるように存在している。特に金属原子含有粒子は、その表面の一部又は全体が金属粒子の焼結体と接触するようにして存在している。

[0090] 具体的には、金属原子含有粒子と焼結体とは、化学結合を介して接触している。このような化学結合の種類は限定的ではないが、金属結合が挙げられる。特に、金属原子含有粒子の表面に存在する金属部又は突起に含まれている金属と、焼結体に含まれる金属とが固溶体を形成していることが好ましい。この場合、金属原子含有粒子と焼結体とがより強固に接触するので、接続構造体に応力が加えられたとしても、反りの発生及びクラックがより一層起こりにくくなる。

[0091] 金属原子含有粒子の表面の一部が焼結体と接触していてもよいし、あるい

は、金属原子含有粒子の表面の全部が焼結体と接触していてもよい。

[0092] 具体的には、本実施形態の接続構造体にあっては、接着層の断面において、金属原子含有粒子の外周長さの５％以上が前記焼結体と接触している。これによって、金属原子含有粒子と焼結体とが強固に接触し、接続構造体に応力が加えられたとしても、反りの発生及びクラックがより起こりにくくなる。

[0093] 金属原子含有粒子の表面積の観点から見た場合では、金属原子含有粒子の表面積全体の５％以上が、焼結体と接触していることが好ましい。

[0094] 図６には、本実施形態の接続構造体における接着層５０の断面構造を模式的に表している。接着層５０は、金属原子含有粒子１０と焼結体２０を有している。金属原子含有粒子１０は、少なくとも基材粒子１１と金属部１２とを有して形成されている。

[0095] 図６（ａ）では、金属原子含有粒子１０の外周の大部分（例えば、外周全長の５％以上が焼結体２０に接触している。この形態であれば、接続構造体に応力が加えられたとしても、反りの発生及びクラックがより起こりにくい。

[0096] 一方、図６（ｂ）では、金属原子含有粒子１０の外周の一部分（例えば、外周全長の５％未満）のみが焼結体２０に接触しているだけで、金属原子含有粒子１０の表面付近には多数のボイド９が形成されている。このような形態では、接続構造体に応力が加えられると、金属原子含有粒子１０が変形し、その後、金属原子含有粒子１０が元の形状に戻ろうとする力（回復力）が作用する。このように元の形状に戻る際に、ボイド９が多く形成されて空間が存在すると粒子の回復性が高くなるので、この回復力によって、接着層もしくは接続構造体を構成するその他の構成部材に亀裂が入ったり、反りが発生したりしやすくなる。

[0097] 接着層の断面において、金属原子含有粒子の外周長さの１０％以上が焼結体と接触していることが好ましく、５０％以上が焼結体と接触していることがより好ましく、９０％以上が焼結体と接触していることが特に好ましい。

[0098] 接着層の断面において、金属原子含有粒子の外周が焼結体と接触していることについては、例えば、接着層の断面を透過型電子顕微鏡ＦＥ－ＴＥＭ観察によって確認することができる。金属原子含有粒子と焼結体との接触は、例えば以下のように確認することができる。

[0099] まず、金属原子含有粒子の含有量が５重量％となるように、後述の焼結用材料に添加し、分散させて、焼結用ペースト（接合用組成物）を作製する。また、第１の接続対象部材として、接続面にＮｉ／Ａｕめっきが施されたパワー半導体素子を用意する。第２の接続対象部材として、接続面にＣｕめっきが施された窒化アルミニウム基板を用意する。第２の接続対象部材上に、上記焼結用ペーストを、約７０μｍの厚みとなるように塗布し、焼結用ペースト層を形成する。その後、焼結用ペースト層上に、上記第１の接続対象部材を積層して、積層体を得る。

[0100] 次いで、得られた積層体を１３０℃のホットプレートで６０秒間プレヒートし、その後、積層体を１０ＭＰａの圧力をかけて３００℃で３分加熱することにより、焼結用ペーストに含まれている上記金属原子含有粒子を焼結させて、焼結物と金属原子含有粒子とを含む接続部を形成し、該焼結物により上記第１，第２の接続対象部材を接合して、接続構造体を得る。

[0101] 次いで、得られた接続構造体を、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に入れて硬化させ、接続構造体検査用埋め込み樹脂を作製する。その検査用埋め込み樹脂中の接続構造体の中心付近を通るように機械研磨し、イオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出す。

[0102] 次いで、透過型電子顕微鏡ＦＥ－ＴＥＭ（日本電子社製「ＪＥＭ－２０１０ＦＥＦ」）を用いて、エネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＳ）により、金属原子含有粒子と焼結体との接触部分を線分析または、元素マッピングすることにより、金属成分の拡散状態を観察する。

[0103] 上記金属の拡散状態を観察することにより、金属原子含有粒子の外周が焼結体と接触している様子を確認することができる。

[0104] また、上記金属成分の拡散状態のマッピングにより、金属原子含有粒子の外周と焼結体との接触割合を自動計算等で算出することができ、これにより接触割合を定量することもできる。

[0105] 金属粒子の焼結体は、例えば、金属粒子を含む焼結用材料を所定の温度で焼結することで形成され得る。

[0106] 焼結用材料に含まれる金属粒子は、金属単体の粒子であってもよいし、あるいは、金属化合物の粒子であってもよい。金属化合物は、金属原子と、該金属原子以外の原子とを含む化合物である。

[0107] 金属化合物の具体例としては、金属酸化物、金属の炭酸塩、金属のカルボン酸塩及び金属の錯体等が挙げられる。金属化合物は、金属酸化物であることが好ましい。例えば、上記金属酸化物は、還元剤の存在下で接続時の加熱で金属粒子となった後に焼結する。上記金属酸化物は、金属粒子の前駆体である。金属のカルボン酸塩粒子としては、金属の酢酸塩粒子等が挙げられる。

[0108] 金属粒子及び金属化合物に含まれる金属は、金、銀、錫、銅、ゲルマニウム、インジウム、パラジウム、テルル、タリウム、ビスマス、亜鉛、ヒ素、セレン及びこれらの金属元素のうちの少なくとも１種の金属元素を含む合金からなる群より選ばれる１種以上を含むことが好ましい。この場合、金属原子含有粒子と、金属粒子の焼結体とがより接触しやすくなり、接続構造体の反りの発生及びクラックがさらに抑制され得る。金属粒子の焼結体に含まれる金属は、金、銀及び銅からなる群より選ばれる１種以上を含むことが特に好ましい。銀粒子及び酸化銀粒子を用いた場合には、焼結体が金属原子含有粒子とより強固に接触しやすくなる。酸化銀としては、Ag_2O及びＡｇＯが挙げられる。

[0109] 金属粒子の平均粒子径は、１０ｎｍ以上、１０μｍ以下であることが好ましい。また、接続対象部材の接続強度を高める観点から、平均粒子径の異なる２種以上の金属粒子を有することが好ましい。平均粒子径の異なる２種以上の金属粒子を有する場合、平均粒子径の小さい金属粒子の平均粒子径は１

０ｎｍ以上であることが好ましく、１００ｎｍ以下であることが好ましい。平均粒子径の大きい金属粒子の平均粒子径は１μｍ以上であることが好ましく、１０μｍ以下であることが好ましい。平均粒子径の小さい金属粒子の平均粒子径の大きい金属粒子に対する配合量の比は１／９以上、９以下であることが好ましい。なお、上記平均粒子径は、金属粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、観察された画像における任意に選択した５０個の各粒子の最大径を算術平均することにより求められる。

[0110] 金属粒子は、４００℃未満の加熱で焼結することが好ましい。金属粒子が焼結する温度（焼結温度）は、より好ましくは３５０℃以下、好ましくは３００℃以上である。上記金属粒子が焼結する温度が上記上限以下又は上記上限未満であると、焼結を効率的に行うことができ、更に焼結に必要なエネルギーを低減し、かつ環境負荷を小さくすることができる。

[0111] 金属粒子が金属酸化物粒子である場合は、金属粒子を含む焼結用材料には還元剤が含まれることが好ましい。上記還元剤としては、アルコール類（アルコール性水酸基を有する化合物）、カルボン酸類（カルボキシ基を有する化合物）及びアミン類（アミノ基を有する化合物）等が挙げられる。上記還元剤は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0112] 上記アルコール類としては、アルキルアルコールが挙げられる。上記アルコール類の具体例としては、例えば、エタノール、プロパノール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ノナデシルアルコール及びイコシルアルコール等が挙げられる。また、上記アルコール類としては、１級アルコール型化合物に限られず、２級アルコール型化合物、３級アルコール型化合物、アルカンジオール及び環状構造を有するアルコール化合物も使用可能である。さらに、上記アルコール類として、エチレングリコール及びトリエ

チレングリコールなど多数のアルコール基を有する化合物を用いてもよい。また、上記アルコール類として、クエン酸、アスコルビン酸及びグルコースなどの化合物を用いてもよい。

[0113] 上記カルボン酸類としては、アルキルカルボン酸等が挙げられる。上記カルボン酸類の具体例としては、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸及びイコサン酸等が挙げられる。また、上記カルボン酸類は、１級カルボン酸型化合物に限られず、２級カルボン酸型化合物、３級カルボン酸型化合物、ジカルボン酸及び環状構造を有するカルボキシル化合物も使用可能である。

[0114] 上記アミン類としては、アルキルアミン等が挙げられる。上記アミン類の具体例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ノナデシルアミン及びイコデシルアミン等が挙げられる。また、上記アミン類は分岐構造を有していてもよい。分岐構造を有するアミン類としては、２－エチルヘキシルアミン及び１，５－ジメチルヘキシルアミン等が挙げられる。上記アミン類は、１級アミン型化合物に限られず、２級アミン型化合物、３級アミン型化合物及び環状構造を有するアミン化合物も使用可能である。

[0115] 上記還元剤は、アルデヒド基、エステル基、スルホニル基又はケトン基などを有する有機物であってもよく、カルボン酸金属塩などの有機物であってもよい。カルボン酸金属塩は金属粒子の前駆体としても用いられる一方で、有機物を含有しているために、金属酸化物粒子の還元剤としても用いられる。

[0116] 金属粒子１００重量部に対して、上記還元剤の含有量は、好ましくは１重

量部以上、より好ましくは１０重量部以上であり、好ましくは１０００重量部以下、より好ましくは５００重量部以下、更に好ましくは１００重量部以下である。上記還元剤の含有量が上記下限以上であると、上記金属粒子をより一層緻密に焼結させることができる。

[0117] 上記金属原子含有粒子の焼結温度（接続温度）よりも低い融点を有する還元剤を用いると、接続時に凝集し、接続部にボイドが生じやすくなる傾向がある。カルボン酸金属塩の使用により、該カルボン酸金属塩は接続時の加熱により融解しないため、ボイドが生じるのを抑制できる。なお、カルボン酸金属塩以外にも有機物を含有する金属化合物を還元剤として用いてもよい。

[0118] 金属粒子を含む焼結用材料には、その他の材料が含まれていてもよい。例えば、焼結用材料には、樹脂成分が含まれていてもよい。樹脂成分が含まれている場合、接続構造体のクラックの発生、反りの発生及び接着層の剥離の発生が抑制される。

[0119] 上記樹脂成分は特に限定されない。上記樹脂成分は、熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂を含むことが好ましく、硬化性樹脂を含むことがより好ましい。上記硬化性樹脂としては、光硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。上記光硬化性樹脂は、光硬化性樹脂及び光重合開始剤を含むことが好ましい。上記熱硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂及び熱硬化剤を含むことが好ましい。上記樹脂としては、例えば、公知のビニル樹脂、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、熱可塑性ブロック共重合体及びエラストマー等が挙げられる。上記樹脂は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0120] また、金属粒子を含む焼結用材料には、分散媒が含まれていてもよい。分散媒としては、例えば、公知の溶剤等が挙げられる。

[0121] 上記金属粒子を含む焼結用材料は、市販されている製品であってもよい。具体例としては、京セラケミカル社製「ＣＴ２７００」、Ｈｅｒａｅｕｓ社製「ＡＳＰ２９５」、「ＡＳＰ０１６」、「ＡＳＰ０４３」、ヘンケル社製「ＬＯＣＴＩＴＥ　ＡＢＬＥＳＴＩＫ　ＳＳＰ２０２０」、ナミックス社製「Ｈ９８９０－６Ａ」、ハリマ化成社製「ＮＨ－４０００」、「ＮＨ－２２

５Ｄ」、「ＮＨ－３０００Ｄ」、化研テック社製「ＣＭ－３２１２」、「ＣＲ－３５２０」、日本スペリア社製「アルコナノ銀ペーストＡＮＰ－１」等が挙げられる。

[0122] 接着層において、金属原子含有粒子の含有量は、好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは１重量％以上であり、好ましくは２０重量％以下、より好ましくは１０重量％以下である。金属原子含有粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、接続構造体のクラック及び反りの発生がより一層抑えられる。

[0123] 接着層において、金属粒子の含有量は、上記金属原子含有粒子の含有量よりも多いことが好ましく、例えば、１０重量％以上多いことがより好ましく、２０重量％以上多いことが更に好ましい。

[0124] 接着層において、金属粒子の含有量は、好ましくは７０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上であり、好ましくは９８重量％以下、より好ましくは９５重量％以下である。上記金属原子含有粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、接続構造体のクラック及び反りの発生がより一層抑えられる。

[0125] 本実施形態の接続構造体の製造方法は特に限定されない。上記接続構造体の製造方法の一例としては、第１の接続対象部材と第２の接続対象部材との間に、金属原子含有粒子と、上述した焼結用材料との混合物を配置して積層体を形成し、該積層体を加熱及び加圧する方法等が挙げられる。これにより、積層体に含まれる金属粒子が焼結し、焼結体中に金属原子含有粒子が分散した接着層が形成され、第１の接続対象部材と第２の接続対象部材とが接着層によって接続される。

[0126] 特に、本実施形態の接続構造体では、接着層において金属原子含有粒子表面の大部分が焼結体と接触し、しかも、その接触が強固であるので、必ずしも加圧実装を要せず、いわゆる無加圧で実装することが可能となる。そのため、工程上有利に接続構造体を製造することができる。

[0127] 上述した金属原子含有粒子は、接続構造体に含まれる接着層において、金

属粒子の焼結体との接触面積を大きくすることができるので、上記接続構造体を組み立てるための材料として適している。よって、上記金属原子含有粒子によれば、反りの発生及びクラックが起こりにくい接続構造体を提供することができる。

[0128] また、上記金属原子含有粒子は接合用組成物の構成成分としても好適である。具体的に、上記金属原子含有粒子と、上述の焼結用の金属粒子とを組み合わせて接合用組成物を調製することができる。

[0129] 上記接合用組成物は、金属原子含有粒子と、金属粒子とを含むので、接続構造体を組み立てるための材料として適している。具体的に接合用組成物を第１の接続対象部材と第２の接続対象部材との間に塗布し、接合用組成物中の金属粒子を焼結させることで、金属原子含有粒子を含む接着層が形成され得る。

[0130] 上記接合用組成物は、金属原子含有粒子と、金属粒子とを所定の配合量で混合することで調製することが可能である。例えば、上述の金属原子含有粒子と、金属粒子を含む焼結用材料とを混合することで接合用組成物を調製することができる。金属原子含有粒子と金属粒子との混合方法は特に限定されず、公知の混合方法を採用することができる。

[0131] 接合用組成物において、金属原子含有粒子と、金属粒子との混合割合は特に限定的ではない。

[0132] 例えば、接合用組成物の分散媒を除く成分１００重量％中、金属原子含有粒子の含有量は好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは１重量％以上であり、好ましくは２０重量％以下、より好ましくは１０重量％以下である。上記金属原子含有粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、上記金属粒子をより一層緻密に焼結させることができ、金属原子含有粒子の焼結体に対する接触面積が大きくなる。

[0133] また、接合用組成物の分散媒を除く成分１００重量％中、金属粒子の含有量は好ましくは７０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上であり、好ましくは９８重量％以下、より好ましくは９５重量％以下である。上記金属

粒子の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、上記金属粒子をより一層緻密に焼結させることができる。

[0134] 上記接合用組成物が樹脂成分を含む場合、接合用組成物の分散媒を除く成分１００重量％中、上記樹脂成分の含有量は好ましくは１重量％以上、より好ましくは５重量％以上であり、好ましくは２０重量％以下、より好ましくは１５重量％以下である。上記樹脂成分の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、上記金属粒子をより一層緻密に焼結させることができる。

実施例

[0135] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

[0136] （実施例１）

基材粒子Ｓ１として、粒子径が３．０μｍであるジビニルベンゼン共重合体樹脂粒子（積水化学工業社製「ミクロパールＳＰ－２０３」）を用意した。

[0137] パラジウム触媒液５重量％を含むアルカリ溶液１００重量部に、１０重量部の基材粒子Ｓ１を超音波分散器により分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Ｓ１を取り出した。次いで、基材粒子Ｓ１をジメチルアミンボラン１重量％溶液１００重量部に添加し、基材粒子Ｓ１の表面を活性化させた。表面が活性化された基材粒子Ｓ１を十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、懸濁液（Ａ１）を得た。

[0138] 懸濁液（Ａ１）を、硫酸銅２０ｇ／Ｌ、及びエチレンジアミン四酢酸３０ｇ／Ｌを含む溶液中に入れ、粒子混合液（Ｂ１）を得た。

[0139] また、無電解銅めっき液として、硫酸銅２５０ｇ／Ｌ、エチレンジアミン四酢酸１５０ｇ／Ｌ、グルコン酸ナトリウム１００ｇ／Ｌ、及びホルムアルデヒド５０ｇ／Ｌを含む混合液を、アンモニアにてｐＨ１０．５に調整した銅めっき液（Ｃ１）を用意した。

[0140] また、無電解銀めっき液として、硝酸銀３０ｇ／Ｌ、コハク酸イミド１００ｇ／Ｌ、及びホルムアルデヒド２０ｇ／Ｌを含む混合液を、アンモニア水

にてｐＨ８．０に調整した銀めっき液（Ｄ１）を用意した。

[0141] ５５℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｂ１）に上記銅めっき液（Ｃ１）を徐々に滴下し、無電解銅めっきを行った。銅めっき液（Ｃ１）の滴下速度は３０ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解銅めっきを行った。このようにして、樹脂粒子の表面に第１の金属部として銅金属部を備える粒子を含む粒子混合液（Ｅ１）を得た。

[0142] その後、粒子混合液（Ｅ１）をろ過することにより、粒子を取り出し、水洗することにより、上記基材粒子Ｓ１の表面上に銅金属部が配置されている粒子を得た。この粒子を十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、粒子混合液（Ｆ１）を得た。

[0143] 次に、６０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｆ１）に上記銀めっき液（Ｄ１）を徐々に滴下し、無電解銀めっきを行った。銀めっき液（Ｄ１）の滴下速度は１０ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解銀めっきを行った。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Ｓ１の表面上に銅及び銀金属部（金属部全体の厚み：０．１μｍ）を備える金属原子含有粒子を得た。

[0144] （実施例２）

実施例１の基材粒子Ｓ１を用意した。また、実施例１の懸濁液（Ａ１）と同様の懸濁液（Ａ２）を用意した。

[0145] 次に、金属ニッケル粒子スラリー（三井金属社製「２０２０ＳＵＳ」、平均粒子径１５０ｎｍ）１重量部を３分間かけて上記懸濁液（Ａ２）に添加し、芯物質が付着された基材粒子Ｓ１を含む懸濁液（Ｂ２）を得た。

[0146] 懸濁液（Ｂ２）を、硫酸銅２０ｇ／Ｌ、及びエチレンジアミン四酢酸３０ｇ／Ｌを含む溶液中に入れ、粒子混合液（Ｃ２）を得た。

[0147] また、実施例１の銅めっき液（Ｃ１）と同様の銅めっき液（Ｄ２）を用意した。

[0148] また、実施例１の銀めっき液（Ｄ１）と同様の銀めっき液（Ｅ２）を用意した。

[0149] ５５℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｃ２）に上記銅めっき液（Ｄ２）を徐々に滴下し、無電解銅めっきを行った。銅めっき液（Ｄ２）の滴下速度は３０ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解銅めっきを行った。このようにして、樹脂粒子の表面に第1の金属部として銅金属部が配置されており、表面に突起を有する金属部を備える粒子を含む粒子混合液（Ｆ２）を得た。

[0150] その後、粒子混合液（Ｆ２）をろ過することにより、粒子を取り出し、水洗することにより、上記基材粒子Ｓ１の表面上に銅金属部が配置されており、表面に突起を有する金属部を備える粒子を得た。この粒子を十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、粒子混合液（Ｇ２）を得た。

[0151] 次に、６０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｇ２）に上記銀めっき液（Ｅ２）を徐々に滴下し、無電解銀めっきを行った。銀めっき液（Ｅ２）の滴下速度は１０ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解銀めっきを行った。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Ｓ１の表面上に銅及び銀金属部（突起が無い部分における金属部全体の厚み：０．１μｍ）が配置されており、表面に複数の突起を有する金属部を備える金属原子含有粒子を得た。

[0152] （実施例３）

金属ニッケル粒子スラリーをアルミナ粒子スラリー（平均粒子径１５０ｎｍ）に変更したこと以外は実施例２と同様にして、金属原子含有粒子を得た。

[0153] （実施例４）

金属ニッケル粒子スラリーを銅粒子スラリー（平均粒子径１５０ｎｍ）に変更したこと以外は実施例２と同様にして、金属原子含有粒子を得た。

[0154] （実施例５）

実施例１で得られた懸濁液（Ａ１）を、硫酸ニッケル４０ｐｐｍ、クエン酸３ナトリウム２ｇ／Ｌ、及びアンモニア水１０ｇ／Ｌを含む溶液中に入れ

、粒子混合液（Ｂ５）を得た。

[0155] 針状突起形成用めっき液として、硫酸銅１００ｇ／Ｌ、硫酸ニッケル１０ｇ／Ｌ、次亜リン酸ナトリウム１００ｇ／Ｌ、クエン酸３ナトリウム７０ｇ／Ｌ、ホウ酸１０ｇ／Ｌ、及び非イオン系界面活性剤としてポリエチレングリコール１０００（分子量：１０００）５ｍｇ／Ｌを含む混合液を、アンモニア水にてｐＨ１０．０に調整した無電解銅－ニッケル－リン合金めっき液である針状突起形成用めっき液（Ｃ５）を用意した。

[0156] また、無電解銀めっき液として、硝酸銀３０ｇ／Ｌ、コハク酸イミド１００ｇ／Ｌ、及びホルムアルデヒド２０ｇ／Ｌの混合液を、アンモニア水にてｐＨ８．０に調整した銀めっき液（Ｄ５）を用意した。

[0157] ７０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｂ５）に上記針状突起形成用めっき液（Ｃ５）を徐々に滴下し、針状突起を形成した。針状突起形成用めっき液（Ｃ５）の滴下速度は４０ｍＬ／分、滴下時間は６０分間で、無電解銅－ニッケル－リン合金めっきを行った（針状突起形成及び銅－ニッケル－リン合金めっき工程）。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、基材粒子Ｓ１の表面上に銅－ニッケル－リン合金金属部が配置されており、表面に凸部（析出突起）を有する金属部を備える粒子（Ｅ５）を得た。粒子（Ｅ５）を蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、懸濁液（Ｆ５）を得た。

[0158] その後、懸濁液（Ｆ５）をろ過することにより、粒子を取り出し、水洗することにより、上記基材粒子Ａの表面上に銅－ニッケル－リン合金金属部が配置されており、表面に針状凸部を有する金属部を備える粒子を得た。この粒子を十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、粒子混合液（Ｇ５）を得た。

[0159] 次に、６０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｇ５）に上記銀めっき液（Ｄ５）を徐々に滴下し、無電解銀めっきを行った。銀めっき液（Ｄ５）の滴下速度は１０ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解銀めっきを行った。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することによ

り、基材粒子Ｓ１の表面上に銅－ニッケル－リン合金部及び銀金属部（突起が無い部分における金属部全体の厚み：０．１μｍ）が配置されており、表面に複数の針状突起を有する金属部を備える金属原子含有粒子を得た。

[0160] （実施例６）

実施例１で得られた懸濁液（Ａ１）を、シアン化銀カリウム５００ｐｐｍ、シアン化カリウム１０ｇ／Ｌ、及び水酸化カリウム１０ｇ／Ｌを含む溶液中に入れ、粒子混合液（Ｂ６）を得た。

[0161] 針状突起形成用めっき液として、シアン化銀カリウム８０ｇ／Ｌ、シアン化カリウム１０ｇ／Ｌ、ポリエチレングリコール１０００（分子量：１０００）２０ｍｇ／Ｌ、チオ尿素５０ｐｐｍ、及びヒドラジン一水和物１００ｇ／Ｌを含む混合液を、水酸化カリウムにてｐＨ７．５に調整した銀めっき液（Ｃ６）を用意した。

[0162] ８０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｂ６）に上記無電解銀めっき液（Ｃ６）を徐々に滴下し、針状突起を形成した。無電解銀めっき液（Ｃ６）の滴下速度は１０ｍＬ／分、滴下時間は６０分間で、無電解銀めっきを行った（針状突起形成及び銀めっき工程）。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、樹脂粒子の表面に銀金属部（突起が無い部分における金属部全体の厚み：０．１μｍ）が配置されており、表面に複数の針状突起が形成された銀金属部を備える金属原子含有粒子を得た。

[0163] （実施例７）

実施例２で得られた懸濁液（Ｂ２）を、硫酸銅２０ｇ／Ｌ、及びエチレンジアミン四酢酸３０ｇ／Ｌを含む溶液中に入れ、粒子混合液（Ｃ７）を得た。

[0164] また、無電解銅めっき液として、硫酸銅３００ｇ／Ｌ、エチレンジアミン四酢酸１５０ｇ／Ｌ、グルコン酸ナトリウム１２０ｇ／Ｌ、及びホルムアルデヒド７０ｇ／Ｌを含む混合液を、アンモニアにてｐＨ１０．５に調整した銅めっき液（Ｄ７）を用意した。

[0165] ５５℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｃ７）に上記銅めっき液（Ｄ７）を徐々に滴下し、無電解銅めっきを行った。銅めっき液（Ｄ７）の滴下速度は３０ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解銅めっきを行った。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、このようにして、基材粒子Ａの表面上に銅金属部が配置されており、表面に凸部を有する金属部を備える粒子を含む粒子混合液（Ｆ７）を得た。

[0166] その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Ａの表面上に銅金属部（突起が無い部分における金属部全体の厚み：０．１μｍ）が配置されており、表面に複数の突起を有する金属部を備える金属原子含有粒子を得た。

[0167] （実施例８）

実施例２で得られた懸濁液（Ｂ２）を、硫酸銅２０ｇ／Ｌ、及びエチレンジアミン四酢酸３０ｇ／Ｌを含む溶液中に入れ、粒子混合液（Ｃ８）を得た。

[0168] また、無電解銅めっき液として、硫酸銅２５０ｇ／Ｌ、エチレンジアミン四酢酸１５０ｇ／Ｌ、グルコン酸ナトリウム１００ｇ／Ｌ、及びホルムアルデヒド５０ｇ／Ｌを含む混合液を、アンモニアにてｐＨ１０．５に調整した銅めっき液（Ｄ８）を用意した。

[0169] また、無電解錫めっき液として、塩化錫２０ｇ／Ｌ、ニトリロ三酢酸５０ｇ／Ｌ、チオ尿素２ｇ／Ｌ、チオリンゴ酸１ｇ／Ｌ、エチレンジアミン四酢酸７．５ｇ／Ｌ、及び三塩化チタン１５ｇ／Ｌを含む混合液を、硫酸にてｐＨ７．０に調整した錫めっき液（Ｅ８）を用意した。

[0170] ５５℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｃ８）に上記銅めっき液（Ｄ８）を徐々に滴下し、無電解銅めっきを行った。銅めっき液（Ｄ８）の滴下速度は３０ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解銅めっきを行った。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、このようにして、基材粒子Ａの表面上に銅金属部が配置されており、表面に凸部を有する金属部を備える粒子を含む粒子混合液（Ｆ８）を得た。

[0171] その後、粒子混合液（Ｆ８）をろ過することにより、粒子を取り出し、水洗することにより、上記基材粒子Ａの表面上に銅金属部を配置して、表面に凸部を有する金属部を備える粒子を得た。この粒子を十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、粒子混合液（Ｇ８）を得た。

[0172] 次に、６０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｇ８）に上記錫めっき液（Ｅ８）を徐々に滴下し、無電解錫めっきを行った。錫めっき液（Ｅ８）の滴下速度は１０ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解錫めっきを行った。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Ａの表面上に銅及び錫金属部（突起が無い部分における金属部全体の厚み：０．１μｍ）が配置されており、表面に複数の突起を有する金属部を備える金属原子含有粒子を得た。

[0173] （実施例９）

実施例１で得られた懸濁液（Ａ１）を、硫酸ニッケル２５ｇ／Ｌ、硝酸タリウム１５ｐｐｍ及び硝酸ビスマス１０ｐｐｍを含む溶液中に入れ、粒子混合液（Ｂ９）を得た。

[0174] また、硫酸ニッケル１００ｇ／Ｌ、次亜リン酸ナトリウム４０ｇ／Ｌ、クエン酸ナトリウム１５ｇ／Ｌ、硝酸タリウム２５ｐｐｍ、及び硝酸ビスマス１０ｐｐｍを含むニッケルめっき液（Ｃ９）（ｐＨ５．５）を用意した。

[0175] また、無電解置換金めっき液として、シアン化金カリウム１０ｇ／Ｌ、クエン酸ナトリウム２０ｇ／Ｌ、エチレンジアミン四酢酸３．０ｇ／Ｌ、及び水酸化ナトリウム２０ｇ／Ｌを含む金めっき液（Ｄ９）（ｐＨ９．０）を用意した。

[0176] ５０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｂ９）に上記ニッケルめっき液（Ｃ９）を徐々に滴下し、無電解ニッケルめっきを行った。ニッケルめっき液（Ｃ８）の滴下速度は１２．５ｍＬ／分、滴下時間は３０分間で、無電解ニッケルめっきを行った（Ｎｉめっき工程）。このようにして、樹脂粒子の表面に第1の金属部としてニッケル金属部を備える粒子を含む粒子混合液（Ｅ

９）を得た。

[0177] その後、粒子混合液（Ｅ９）をろ過することにより、粒子を取り出し、水洗することにより、上記基材粒子Ａの表面上にニッケル金属部が配置されている粒子を得た。この粒子を十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、粒子混合液（Ｆ９）を得た。

[0178] 次に、６０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｆ９）に上記金めっき液（Ｄ９）を徐々に滴下し、無電解置換金めっきを行った。金めっき液（Ｄ９）の滴下速度は２ｍＬ／分、滴下時間は４５分間で、無電解置換金めっきを行った。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Ａの表面上にニッケル及び金金属部（金属部全体の厚み：０．０５μｍ）を備える金属原子含有粒子を得た。

[0179] （実施例１０）

実施例１の基材粒子Ｓ１を用意した。過マンガン酸カリウム１０重量％を含むアルカリ溶液１００重量部に、１０重量部の基材粒子Ｓ１を超音波分散器により分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Ｓ１を取り出した。基材粒子Ｓ１の表面上には凹部を有していた。

[0180] 次に、パラジウム触媒液５重量％を含むアルカリ溶液１００重量部に、１０重量部の基材粒子Ｓ１を、超音波分散器により分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Ｓ１を取り出した。次いで、基材粒子Ｓ１をジメチルアミンボラン１重量％溶液１００重量部に添加し、基材粒子Ｓ１の表面を活性化させた。表面が活性化された基材粒子Ａを十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、懸濁液（Ａ１０）を得た。実施例１において、懸濁液（Ａ１）の代わりに懸濁液（Ａ１０）を使用したこと以外は実施例１と同様にして、金属原子含有粒子を得た。

[0181] （実施例１１）

実施例１の基材粒子Ｓ１を用意した。過マンガン酸カリウム１０重量％を含むアルカリ溶液１００重量部に、１０重量部の基材粒子Ｓ１を超音波分散器により分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Ｓ１を取り出

した。基材粒子Ｓ１の表面上には凹部を有していた。

[0182] 次に、パラジウム触媒液５重量％を含むアルカリ溶液１００重量部に、１０重量部の基材粒子Ｓ１を、超音波分散器により分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Ｓ１を取り出した。次いで、基材粒子Ｓ１をジメチルアミンボラン１重量％溶液１００重量部に添加し、基材粒子Ｓ１の表面を活性化させた。表面が活性化された基材粒子Ａを十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、懸濁液（Ａ１１）を得た。

[0183] 次に、金属ニッケル粒子スラリー（三井金属社製「２０２０ＳＵＳ」、平均粒子径１５０ｎｍ）１重量部を３分間かけて上記懸濁液（Ａ１１）に添加し、芯物質が付着された基材粒子Ａを含む懸濁液（Ｂ１１）を得た。

[0184] 懸濁液（Ｂ１１）を、硫酸銅５ｇ／Ｌ、及びエチレンジアミン四酢酸８ｇ／Ｌを含む溶液中に入れ、粒子混合液（Ｃ１１）を得た。

[0185] また、無電解銅めっき液として、硫酸銅５０ｇ／Ｌ、エチレンジアミン四酢酸３０ｇ／Ｌ、グルコン酸ナトリウム２０ｇ／Ｌ、及びホルムアルデヒド１０ｇ／Ｌを含む混合液を、アンモニアにてｐＨ１０．５に調整した銅めっき液（Ｄ１１）を用意した。

[0186] また、無電解銀めっき液として、硝酸銀６ｇ／Ｌ、コハク酸イミド２０ｇ／Ｌ、及びホルムアルデヒド５ｇ／Ｌを含む混合液を、アンモニア水にてｐＨ８．０に調整した銀めっき液（Ｅ１１）を用意した。

[0187] ５５℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｃ１１）に上記銅めっき液（Ｄ１１）を徐々に滴下し、無電解銅めっきを行った。銅めっき液（Ｄ１１）の滴下速度は５ｍＬ／分、滴下時間は４０分間で、無電解銅めっきを行った。このようにして、樹脂粒子の表面に第1の金属部として銅金属部が配置されており、表面に突起を有する金属部を備える粒子を含む粒子混合液（Ｆ１１）を得た。

[0188] その後、粒子混合液（Ｆ１１）をろ過することにより、粒子を取り出し、水洗することにより、上記基材粒子Ｓ１の表面上に銅金属部が配置されており、表面に突起を有する金属部を備える粒子を得た。この粒子を十分に水洗

した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、粒子混合液（Ｇ１１）を得た。

[0189] 次に、６０℃に調整した分散状態の粒子混合液（Ｇ１１）に上記銀めっき液（Ｅ１１）を徐々に滴下し、無電解銀めっきを行った。銀めっき液（Ｅ１１）の滴下速度は５ｍＬ／分、滴下時間は１５分間で、無電解銀めっきを行った。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Ｓ１の表面上に凹部及び銅及び銀金属部（突起が無い部分における金属部全体の厚み：０．０１μｍ）が配置されており、表面に複数の突起を有する金属部を備える金属原子含有粒子を得た。

[0190] （実施例１２）

実施例１の基材粒子Ｓ１を用意した。クロム酸カリウム１０重量％を含む酸溶液１００重量部に、１０重量部の基材粒子Ｓ１を超音波分散器により分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Ｓ１を取り出した。基材粒子Ｓ１の表面上には凹部を有していた。

[0191] 次に、パラジウム触媒液５重量％を含むアルカリ溶液１００重量部に、１０重量部の基材粒子Ｓ１を、超音波分散器により分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Ｓ１を取り出した。次いで、基材粒子Ｓ１をジメチルアミンボラン１重量％溶液１００重量部に添加し、基材粒子Ｓ１の表面を活性化させた。表面が活性化された基材粒子Ａを十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、懸濁液（Ａ１２）を得た。

[0192] 次に、金属ニッケル粒子スラリー（三井金属社製「２０２０ＳＵＳ」、平均粒子径１５０ｎｍ）１重量部を３分間かけて上記懸濁液（Ａ１２）に添加し、芯物質が付着された基材粒子Ａを含む懸濁液（Ｂ１２）を得た。

[0193] 実施例２において、懸濁液（Ｂ２）の代わりに懸濁液（Ｂ１２）を使用したこと以外は実施例２と同様にして、金属原子含有粒子を得た。

[0194] （実施例１３）

１．シリコーンオリゴマーの作製

温浴槽内に設置した１００ｍｌのセパラブルフラスコに、１，３－ジビニ

ルテトラメチルジシロキサン１重量部と、０．５重量％ｐ－トルエンスルホン酸水溶液２０重量部とを入れた。４０℃で１時間撹拌した後、炭酸水素ナトリウム０．０５重量部を添加した。その後、ジメトキシメチルフェニルシラン１０重量部、ジメチルジメトキシシラン４９重量部、トリメチルメトキシシラン０．６重量部、及びメチルトリメトキシシラン３．６重量部を添加し、１時間撹拌を行った。その後、１０重量％水酸化カリウム水溶液１．９重量部を添加して、８５℃まで昇温してアスピレーターで減圧しながら、１０時間撹拌、反応を行った。反応終了後、常圧に戻し４０℃まで冷却して、酢酸０．２重量部を添加し、１２時間以上分液漏斗内で静置した。二層分離後の下層を取り出して、エバポレーターにて精製することでシリコーンオリゴマーを得た。

２．シリコーン粒子材料（有機ポリマーを含む）の作製

得られたシリコーンオリゴマー３０重量部に、ｔｅｒｔ－ブチル－２－エチルペルオキシヘキサノアート（重合開始剤、日油社製「パーブチルＯ」）０．５重量部を溶解させた溶解液Ａを用意した。また、イオン交換水１５０重量部に、ラウリル硫酸トリエタノールアミン塩４０重量％水溶液（乳化剤）０．８重量部とポリビニルアルコール（重合度：約２０００、けん化度：８６．５～８９モル％、日本合成化学社製「ゴーセノールＧＨ－２０」）の５重量％水溶液８０重量部とを混合して、水溶液Ｂを用意した。温浴槽中に設置したセパラブルフラスコに、上記溶解液Ａを入れた後、上記水溶液Ｂを添加した。その後、Ｓｈｉｒａｓｕ　Ｐｏｒｏｕｓ　Ｇｌａｓｓ（ＳＰＧ）膜（細孔平均径約１μｍ）を用いることで、乳化を行った。その後、８５℃に昇温して、９時間重合を行った。重合後の粒子の全量を遠心分離により水洗浄し、凍結乾燥を行った。乾燥後、粒子の凝集体が目的の比（平均２次粒子径／平均１次粒子径）になるまでボールミルにて粉砕して、粒子径が３．０μｍのシリコーン粒子（基材粒子Ｓ２）を得た。

[0195] 上記基材粒子Ｓ１を上記基材粒子Ｓ２に変更したこと以外は実施例２と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

[0196] （実施例１４）

シリコーンオリゴマーの代わりに両末端アクリルシリコーンオイル（信越化学工業社製「Ｘ－２２－２４４５」）を用いたこと以外は、実施例１３と同様の方法で粒子径が３．０μｍのシリコーン粒子（基材粒子Ｓ３）を得た。

[0197] 上記基材粒子Ｓ１を上記基材粒子Ｓ３に変更したこと以外は実施例２と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

[0198] （実施例１５）

基材粒子Ｓ１と粒子径のみが異なる、粒子径が２．０μｍである基材粒子Ｓ４を用意した。

[0199] 上記基材粒子Ｓ１を上記基材粒子Ｓ４に変更したこと以外は実施例２と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

（実施例１６）

基材粒子Ｓ１と粒子径のみが異なる、粒子径が１０．０μｍである基材粒子Ｓ５を用意した。

[0200] 上記基材粒子Ｓ１を上記基材粒子Ｓ５に変更したこと以外は実施例２と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

[0201] （実施例１７）

基材粒子Ｓ１と粒子径のみが異なる、粒子径が３５．０μｍである基材粒子Ｓ６を用意した。

[0202] 上記基材粒子Ｓ１を上記基材粒子Ｓ６に変更したこと以外は実施例１と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

[0203] （実施例１８）

基材粒子Ｓ１を実施例１７の上記基材粒子Ｓ６に変更したこと以外は実施例８と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

[0204] （実施例１９）

エチレングリコールジメタクリレート１００ｇと、イソボルニルアクリレート８００ｇと、シクロヘキシルメタクリレート１００ｇと、過酸化ベンゾ

イル３５ｇとを混合し、均一に溶解させて、モノマー混合液を得た。５ｋｇのポリビニルアルコール１重量％水溶液を作製し、反応釜にて入れた。この中に前述したモノマー混合液を入れ、２～４時間攪拌することで、モノマーの液滴が所定の粒子径になるように、粒子径を調整した。この後９０℃の窒素雰囲気下で９時間反応を行い、粒子を得た。得られた粒子を熱水にて数回洗浄した後、分級操作を行い、平均粒子径が３５．０μｍの基材粒子Ｓ７を得た。

[0205] 上記基材粒子Ｓ１を上記基材粒子Ｓ７に変更したこと以外は実施例１と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

[0206] （実施例２０）

基材粒子Ｓ１を実施例１９の基材粒子Ｓ７に変更したこと以外は実施例９と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

[0207] （実施例２１）

実施例１９の基材粒子Ｓ７と粒子径のみが異なる、粒子径が５０．０μｍである基材粒子Ｓ８を用意した。上記基材粒子Ｓ７を上記基材粒子Ｓ８に変更したこと以外は、実施例１と同様にして金属部を形成して、金属原子含有粒子を得た。

[0208] （比較例１）

基材粒子Ｓ１として、粒子径が３．０μｍであるジビニルベンゼン共重合体樹脂粒子（積水化学工業社製「ミクロパールＳＰ－２０３」）を用意した。

[0209] （比較例２）

パラジウム触媒液５重量％を含むアルカリ溶液１００重量部に、１０重量部の上記基材粒子Ｓ１を、超音波分散器により分散させた後、溶液をろ過することにより、基材粒子Ｓ１を取り出した。次いで、基材粒子Ｓ１をジメチルアミンボラン１重量％溶液１００重量部に添加し、基材粒子Ｓ１の表面を活性化させた。表面が活性化された基材粒子Ｓ１を十分に水洗した後、蒸留水５００重量部に加え、分散させることにより、懸濁液（ａ１）を得た。

[0210] 懸濁液（ａ１）を、硫酸ニッケル５０ｇ／Ｌ、硝酸タリウム３０ｐｐｍ及び硝酸ビスマス２０ｐｐｍを含む溶液中に入れ、粒子混合液（ｂ１）を得た。

[0211] また、硫酸ニッケル２００ｇ／Ｌ、次亜リン酸ナトリウム８５ｇ／Ｌ、クエン酸ナトリウム３０ｇ／Ｌ、硝酸タリウム５０ｐｐｍ、及び硝酸ビスマス２０ｐｐｍを含むニッケルめっき液（ｃ１）（ｐＨ６．５）を用意した。

[0212] ５０℃に調整した分散状態の粒子混合液（ｂ１）に上記ニッケルめっき液（ｃ１）を徐々に滴下し、無電解ニッケルめっきを行った。ニッケルめっき液（ｃ１）の滴下速度は２５ｍＬ／分、滴下時間は６０分間で、無電解ニッケルめっきを行った（Ｎｉめっき工程）。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Ｓ１の表面上にニッケルーリン金属部が配置されており、表面に突起を有する金属部を備える金属部を備える金属原子含有粒子（金属部全体の厚み：０．１μｍ）を得た。

[0213] （比較例３）

金属ニッケル粒子スラリー（三井金属社製「２０２０ＳＵＳ」、平均粒子径１５０ｎｍ）１ｇを３分間かけて比較例１と同様の懸濁液（ａ１）に添加し、芯物質が付着された基材粒子Ｓ１を含む懸濁液（ｂ２）を得た。

[0214] 懸濁液（ｂ２）を、硫酸ニッケル５０ｇ／Ｌ、硝酸タリウム３０ｐｐｍ及び硝酸ビスマス２０ｐｐｍを含む溶液中に入れ、粒子混合液（ｃ２）を得た。

[0215] また、硫酸ニッケル２００ｇ／Ｌ、次亜リン酸ナトリウム８５ｇ／Ｌ、クエン酸ナトリウム３０ｇ／Ｌ、硝酸タリウム５０ｐｐｍ、及び硝酸ビスマス２０ｐｐｍを含むニッケルめっき液（ｄ２）（ｐＨ６．５）を用意した。

[0216] ５０℃に調整した分散状態の粒子混合液（ｃ２）に上記ニッケルめっき液（ｄ２）を徐々に滴下し、無電解ニッケルめっきを行った。ニッケルめっき液（ｄ２）の滴下速度は２５ｍＬ／分、滴下時間は６０分間で、無電解ニッケルめっきを行った（Ｎｉめっき工程）。その後、ろ過することにより粒子を取り出し、水洗し、乾燥することにより、基材粒子Ａの表面上にニッケル

－リン金属部が配置されており、表面に突起を有する金属部を備える金属部を備える金属原子含有粒子（突起が無い部分における金属部全体の厚み：０．１μｍ）を得た。

[0217] （評価方法）

（１）突起の高さの測定

得られた金属原子含有粒子を含有量が３０重量％となるように、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に添加し、分散させて、金属原子含有粒子検査用埋め込み樹脂を作製した。その検査用埋め込み樹脂中に分散した金属原子含有粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出した。

[0218] そして、電界放射型透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＴＥＭ）（日本電子社製「ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆ」）を用いて、画像倍率５万倍に設定し、２０個の金属原子含有粒子を無作為に選択し、それぞれの金属原子含有粒子の突起を観察した。得られた金属原子含有粒子における突起の高さを計測し、それらを算術平均して突起の平均高さとした。

[0219] （２）突起の基部の平均径の測定

得られた金属原子含有粒子を含有量が３０重量％となるように、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に添加し、分散させて、金属原子含有粒子検査用埋め込み樹脂を作製した。その検査用埋め込み樹脂中に分散した金属原子含有粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出した。

[0220] そして、電界放射型透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＴＥＭ）（日本電子社製「ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆ」）を用いて、画像倍率５万倍に設定し、２０個の金属原子含有粒子を無作為に選択し、それぞれの金属原子含有粒子の突起を観察した。得られた金属原子含有粒子における突起の基部径を計測し、それを算術平均して突起の基部の平均径とした。

[0221] （３）突起の形状の観察

走査型電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を用いて、画像倍率を２５０００倍に設定し、２０個の金属原子含有粒子を無作為に選択し、それぞれの金属原子含有粒子の突起を観察し、全ての突起の属する形状の種類を調査した。

[0222] （４）突起が無い部分における金属部全体の厚みの測定

得られた金属原子含有粒子を含有量が３０重量％となるように、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に添加し、分散させて、金属原子含有粒子検査用埋め込み樹脂を作製した。その検査用埋め込み樹脂中に分散した金属原子含有粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出した。

[0223] そして、電界放射型透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＴＥＭ）（日本電子社製「ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆ」）を用いて、画像倍率５万倍に設定し、２０個の金属原子含有粒子を無作為に選択し、それぞれの金属原子含有粒子の突起が無い部分における金属部を観察した。得られた金属原子含有粒子における突起が無い部分における金属部全体の厚みを計測し、それを算術平均して突起が無い部分における金属部全体の厚みとした。

[0224] （４－１）金属原子含有粒子の面積に対する突起部分の占有面積割合の測定

走査型電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を用いて、画像倍率を６０００倍に設定し、２０個の金属原子含有粒子を無作為に選択し、それぞれの金属原子含有粒子を撮影した。その後、ＦＥ－ＳＥＭ写真を市販の画像解析ソフトにより解析した。

[0225] 平坦化等の画像処理を施した後、突起部分の面積を求め、金属原子含有粒子の面積に対する突起部分の面積の割合を２０個の金属原子含有粒子について求めて、平均値を占有面積割合とした。

[0226] （５）金属部の全体におけるニッケルの平均含有量

６０％硝酸５ｍＬと３７％塩酸１０ｍＬとの混合液に、金属原子含有粒子

５ｇを加え、導電層を完全に溶解させ、溶液を得た。得られた溶液を用いて、ニッケルの含有量をＩＣＰ－ＭＳ分析器（日立製作所社製）により分析した。

[0227] （６）基材粒子の表面部分の凹部の深さ測定

得られた金属原子含有粒子を含有量が３０重量％となるように、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に添加し、分散させて、金属原子含有粒子検査用埋め込み樹脂を作製した。その検査用埋め込み樹脂中に分散した金属原子含有粒子の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出した。

[0228] そして、電界放射型透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＴＥＭ）（日本電子社製「ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆ」）を用いて、画像倍率５万倍に設定し、５０個の金属原子含有粒子を無作為に選択し、それぞれの金属原子含有粒子の基材粒子の表面部分における凹部を観察した。得られた金属原子含有粒子における基材粒子の表面部分の凹部の深さを計測し、それを算術平均して基材粒子の表面部分の凹部の深さとした。

[0229] （７）金属原子含有粒子の圧縮弾性率（１０％Ｋ値）

得られた金属原子含有粒子の上記圧縮弾性率（１０％Ｋ値）を、２３℃の条件で、微小圧縮試験機（フィッシャー社製「フィッシャースコープＨ－１００」）を用いて測定し、１０％Ｋ値を求めた。

[0230] （８）加圧実装における接続構造体Ａ１での金属原子含有粒子の外周部と前記焼結体との接触割合の測定

得られた金属原子含有粒子を含有量が５重量％となるように、日本スペリア社製「ＡＮＰ－１」（銀ペースト）に添加し、分散させて、焼結用ペースト（接合用組成物）を作製した。

[0231] 第１の接続対象部材として、接続面にＮｉ／Ａｕめっきが施されたパワー半導体素子を用意した。第２の接続対象部材として、接続面にＣｕめっきが施された窒化アルミニウム基板を用意した。

[0232] 第２の接続対象部材上に、上記焼結用ペーストを、約７０μｍの厚みとなるように塗布し、焼結用ペースト層を形成した。その後、焼結用ペースト層上に、上記第１の接続対象部材を積層して、積層体を得た。

[0233] 得られた積層体を１３０℃のホットプレートで６０秒間プレヒートし、その後、積層体を１０ＭＰａの圧力をかけて３００℃で３分加熱することにより、焼結用ペーストに含まれている上記金属原子含有粒子を焼結させて、焼結物と金属原子含有粒子とを含む接続部を形成し、該焼結物により上記第１，第２の接続対象部材を接合して、接続構造体Ａ１を得た。

[0234] 得られた接続構造体Ａ１を、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に入れて硬化させ、接続構造体検査用埋め込み樹脂を作製した。その検査用埋め込み樹脂中の接続構造体Ａ１の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出した。

[0235] 透過型電子顕微鏡ＦＥ－ＴＥＭ（日本電子社製「ＪＥＭ－２０１０ＦＥＦ」）を用いて、エネルギー分散型Ｘ線分析装置（堀場製作所社製：「ＥＸ－４７０」）により、金属原子含有粒子と焼結体との接触部分を元素マッピングすることにより、金属の拡散状態を観察した。

[0236] 上記金属の拡散状態のマッピングにより、前記金属原子含有粒子の外周と前記焼結体との接触割合を算出した。

[0237] ［接触割合の判定基準］

〇〇〇：接触割合が８０％を超え、１００％以下。

〇〇：接触割合が５０％を超え、８０％以下。

〇：接触割合が３０％を超え、５０％以下。

△：接触割合が５％以上、３０％以下。

×：接触割合が５％未満。

[0238] （９）接続構造体Ａ１におけるパワー半導体素子の平坦度

上記(８)の評価で得られた接続構造体Ａ１のパワー半導体素子の平坦度を高精度レーザー変位計(株式会社キーエンス社製：ＬＫ-Ｇ５０００)にて、最

大変位量と最低変位量を測定した。得られた測定値から、上記平坦度を下記式により求めた。

平坦度（μｍ）＝最大変位量（μｍ）－最低変位量（μｍ）

［平坦度の判定基準］

○○○：平坦度が０．５μm以下。

○○：平坦度が０．５μmを超え、１μｍ以下。

○：平坦度が１μｍを超え、５μｍ以下。

△：平坦度が５μmを超え、１０μm以下。

×：平坦度が１０μmを超える。

[0239] （１０）接続構造体Ａ１における接続信頼性

上記（８）の評価で得られた接続構造体Ａ１を、冷熱衝撃試験機（エスペック社製：ＴＳＡ－１０１Ｓ－Ｗ）に投入し、最低温度－４０℃で保持時間３０分、最高温度２００℃で保持時間３０分の処理条件を１サイクルとして３０００サイクル後にせん断強度試験機（レスカ社製：ＳＴＲ－１０００）で接合強度測定を行った。

[0240] ［接続信頼性の判定基準］

○○○：接合強度が５０ＭＰａを超える。

○○：接合強度が４０ＭＰａを超え、５０ＭＰａ以下。

○：接合強度が３０ＭＰａを超え、４０ＭＰａ以下。

△：接合強度が２０ＭＰａを超え、３０ＭＰａ以下。

×：接合強度が２０ＭＰａ以下。

[0241] （１１）無加圧実装における接続構造体Ａ２での金属原子含有粒子の外周部と前記焼結体との接触割合の測定

得られた金属原子含有粒子を含有量が５重量％となるように、日本スペリア社製「ＡＮＰ－１」（銀ペースト）に添加し、分散させて、焼結用ペースト（接合用組成物）を作製した。

[0242] 第１の接続対象部材として、接続面にＮｉ／Ａｕめっきが施されたパワー半導体素子を用意した。第２の接続対象部材として、接続面にＣｕめっきが

施された窒化アルミニウム基板を用意した。

[0243] 第２の接続対象部材上に、上記焼結銀ペーストを、約７０μｍの厚みとなるように塗布し、焼結用ペースト層を形成した。その後、焼結用ペースト層上に、上記第１の接続対象部材を積層して、積層体を得た。

[0244] 得られた積層体を窒素雰囲気のリフロー炉に入れ、その後、積層体を昇温速度１０℃/分、ピーク温度２５０℃、６０分加熱することにより、焼結用ペーストに含まれている上記金属原子含有粒子を焼結させて、焼結物と金属原子含有粒子とを含む接続部を形成し、該焼結物により上記第１，第２の接続対象部材を接合して、接続構造体Ａ２を得た。

[0245] 得られた接続構造体Ａ２を、Ｋｕｌｚｅｒ社製「テクノビット４０００」に入れて硬化させ、接続構造体検査用埋め込み樹脂を作製した。その検査用埋め込み樹脂中の接続構造体の中心付近を通るようにイオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製「ＩＭ４０００」）を用いて、金属原子含有粒子の断面を切り出した。

[0246] 透過型電子顕微鏡ＦＥ－ＴＥＭ（日本電子社製「ＪＥＭ－２０１０ＦＥＦ」）を用いて、エネルギー分散型Ｘ線分析装置（堀場製作所社製：「ＥＸ－４７０」）により、金属原子含有粒子と焼結体との接触部分を元素マッピングすることにより、金属の拡散状態を観察した。

[0247] 上記金属の拡散状態のマッピングにより、前記金属原子含有粒子の外周と前記焼結体との接触割合を算出した。

[0248] ［接触割合の判定基準］

〇〇〇：接触割合が８０％を超え、１００％以下。

〇〇：接触割合が５０％を超え、８０％以下。

〇：接触割合が３０％を超え、５０％以下。

△：接触割合が５％以上、３０％以下。

×：接触割合が５％未満。

[0249] （１２）接続構造体Ａ２におけるパワー半導体素子の平坦度

上記(１１)の評価で得られた接続構造体Ａ２のパワー半導体素子の平坦度

を高精度レーザー変位計(株式会社キーエンス社製：ＬＫ-Ｇ５０００)にて、最大変位量と最低変位量を測定した。得られた測定値から、上記平坦度を下記式により求めた。

平坦度（μｍ）＝最大変位量（μｍ）－最低変位量（μｍ）

［平坦度の判定基準］

○○○：平坦度が０．５μｍ以下。

○○：平坦度が０．５μｍを超え、１μｍ以下。

○：平坦度が１μｍを超え、５μｍ以下。

△：平坦度が５μｍを超え、１０μｍ以下。

×：平坦度が１０μｍを超える。

[0250] （１３）接続構造体Ａ２における接続信頼性

上記(１１)の評価で得られた接続構造体Ａ２を、冷熱衝撃試験機（エスペック社製：ＴＳＡ－１０１Ｓ－Ｗ）に投入し、最低温度－４０℃で保持時間３０分、最高温度２００℃で保持時間３０分の処理条件を１サイクルとして３０００サイクル後にせん断強度試験機（レスカ社製：ＳＴＲ－１０００）で接合強度測定を行った。

[0251] ［接続信頼性の判定基準］

○○○：接合強度が４０ＭＰａを超える。

○○：接合強度が３０ＭＰａを超え、４０ＭＰａ以下。

○：接合強度が２０ＭＰａを超え、３０ＭＰａ以下。

△：接合強度が１０ＭＰａを超え、２０ＭＰａ以下。

×：接合強度が１０ＭＰａ以下。

[0252]

[表1]

	金属部の構成		突起の構造	突起の形状	基材粒子の種類	金属原子含有粒子の粒子径（μm）	金属原子含有粒子の10%K値（N/mm²）	突起の平均高さ（nm）	突起の基部の平均径（nm）	突起部分の占有面積割合（%）	凹部の深さ（nm）	金属部中のニッケル含有量（mass%）	接続構造体A1			接続構造体A2		
	第一の金属部	第二の金属部											焼結体との接触割合	平坦度	接続信頼性	焼結体との接触割合	平坦度	接続信頼性
実施例1	銅	銀	突起なし	突起なし	S1	3.2	4990	-	—	0	5	0	○○○	○	○	○○	○	○
実施例2	銅	銀	Ni芯物質複合突起	球状突起	S1	3.2	4900	264	325	45	5	12	○○	○	○	○	○	○
実施例3	銅	銀	Al2O3芯物質複合突起	球状突起	S1	3.2	5200	262	321	48	5	0	○○○	○	○○	○○	○	○○
実施例4	銅	銀	Cu芯物質複合突起	球状突起	S1	3.2	4950	264	320	45	5	0	○○○	○	○○	○○○	○	○○
実施例5	銅-ニッケルーリン合金	銀	析出突起	針状突起	S1	3.2	4200	482	113	92	6	7	○○	○	○	○	○	○
実施例6	銀	—	析出突起	針状突起	S1	3.2	4300	421	106	94	5	0	○○○	○	○○	○○○	○	○○
実施例7	銅	—	Ni芯物質複合突起	球状突起	S1	3.2	4650	281	315	45	6	13	○○	○	○○	○	○	○
実施例8	銅	錫	Ni芯物質複合突起	球状突起	S1	3.2	4700	263	321	46	6	13	○○	○	○○	○	○	○○
実施例9	ニッケルーリン合金	金	突起なし	突起なし	S1	3.1	4790	-	—	0	5	38	○	△	△	△	△	△
実施例10	銅	銀	突起なし	突起なし	S1	3.2	4350	-	—	0	54	0	○○○	○	○○	○○	○	○○
実施例11	銅	銀	Ni芯物質複合突起	球状突起	S1	3.2	4350	261	319	45	53	12	○○	○	○○○	○	○	○○○
実施例12	銅	銀	Ni芯物質複合突起	球状突起	S1	3.2	3990	265	322	45	109	12	○○	○	○○○	○	○	○○○
実施例13	銅	銀	Ni芯物質複合突起	球状突起	S2	3.2	150	264	322	44	11	13	○○	○	○○	○	○	○○
実施例14	銅	銀	Ni芯物質複合突起	球状突起	S3	3.2	120	265	322	46	13	12	○○	○	○○	○	○	○○
実施例15	銅	銀	Ni芯物質複合突起	球状突起	S4	2.7	5950	264	326	47	5	13	○○	○	○○	○	○	○○
実施例16	銅	銀	Ni芯物質複合突起	球状突起	S5	10.3	4100	266	328	45	7	10	○○	○○	○	○	○○	○
実施例17	銅	銀	突起なし	突起なし	S6	35.2	4050	-	—	0	9	0	○○	○○	○	○	○○	○
実施例18	ニッケルーリン合金	金	突起なし	突起なし	S6	35.1	4250	-	—	0	9	42	○	○	△	△	○	△
実施例19	銅	銀	突起なし	突起なし	S7	35.2	1500	-	—	0	10	0	○○	○○○	○	○	○○○	○
実施例20	ニッケルーリン合金	金	突起なし	突起なし	S7	35.1	1620	-	—	0	10	42	○	○○	△	△	○	△
実施例21	銅	銀	突起なし	突起なし	S8	50.2	1350	266	329	0	11	8	○○	○○○	○	○	○○○	○
比較例1	—	—	—	—	S1	3.0	2200	-	—	-	—	—	×	×	×	×	×	×
比較例2	ニッケルーリン合金	—	—	球状突起	S1	3.2	7900	262	249	0	5	54	×	△	×	×	×	×
比較例3	ニッケルーリン合金	—	—	球状突起	S1	3.2	8000	180	256	45	5	62	×	△	×	×	×	×

[0253] 表１には、各実施例及び比較例で得られた金属原子含有粒子を用いて得られた接続構造体Ａ１及び接続構造体Ａ２の性能評価の結果を示す。

[0254] 各実施例で得られた金属原子含有粒子を用いて得られた接続構造体Ａ１及び接続構造体Ａ２では、平坦度及び接続信頼性がいずれも優れていることから、反りの発生及びクラックが抑制されていることがわかる。特に、無加圧の条件で製作した接続構造体Ａ２であっても、優れた性能を有していることが示された。

符号の説明

[0255] Ａ：接続構造体

１０：金属原子含有粒子

１１：基材粒子

１２：金属部

１２ａ：第１の金属部

１２ｂ：第２の金属部

１３：突起

１４：凹部

２０：焼結体

５０：接着層

請求の範囲

[請求項1] 金属原子含有粒子と、金属粒子の焼結体とを含む接着層を備えた接続構造体であって、

前記金属原子含有粒子と前記焼結体とは化学結合を介して接触しており、

前記接着層の断面において、前記金属原子含有粒子の外周長さの５％以上が前記焼結体と接触している、接合構造体。

[請求項2] 前記金属原子含有粒子は、基材粒子と、前記基材粒子の表面上に配置された金属部とを備える、請求項１に記載の接続構造体。

[請求項3] 前記金属部が外表面に複数の突起を有する、請求項２に記載の接続構造体。

[請求項4] 前記突起の基部の平均径が、３ｎｍ以上、５０００ｎｍ以下である、請求項３に記載の接続構造体。

[請求項5] 前記突起の平均高さが、１ｎｍ以上、１０００ｎｍ以下である、請求項３又は４に記載の接続構造体。

[請求項6] 前記金属部の外表面の全表面積１００％中、前記突起が３０％以上を占める、請求項３～５のいずれか１項に記載の接続構造体。

[請求項7] 前記金属部はニッケル、クロム、白金及びロジウムの全量が、前記金属部の総質量に対して３０質量％以下である、請求項２～６のいずれか１項に記載の接続構造体。

[請求項8] 前記金属部が、金、銀、錫、銅、ゲルマニウム、インジウム、パラジウム、テルル、タリウム、ビスマス、亜鉛、ヒ素、セレン、及び、これらの金属元素のうちの少なくとも１種の金属元素を含む合金、からなる群より選ばれる１種以上を含む、請求項２～７のいずれか１項に記載の接続構造体。

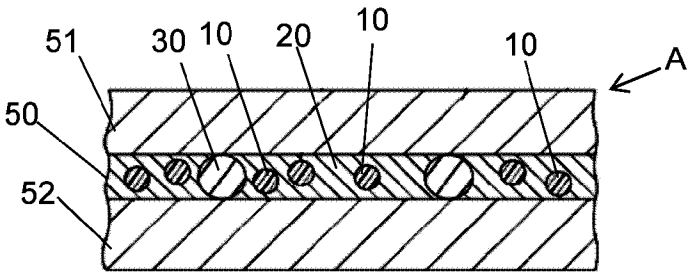
[請求項9] 前記基材粒子の表面には複数の凹部が形成されている、請求項２～８のいずれか１項に記載の接続構造体。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の接続構造体に用いられる金属

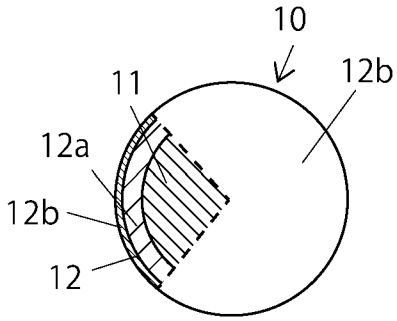
原子含有粒子。

[請求項11] 請求項１０に記載の金属原子含有粒子と、金属粒子とを含む、接合用組成物。

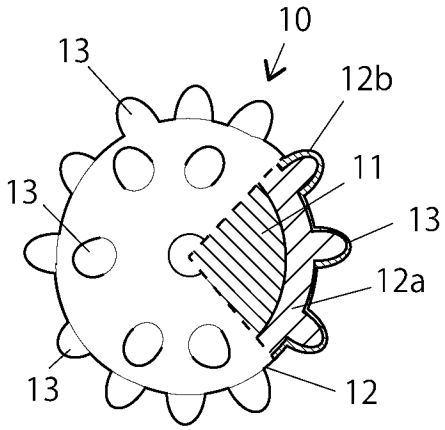
[図1]


51
30
10
20
10
10
A
50
52

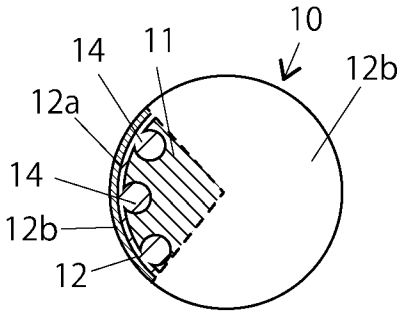
[図2]


10
12b
11
12a
12b
12

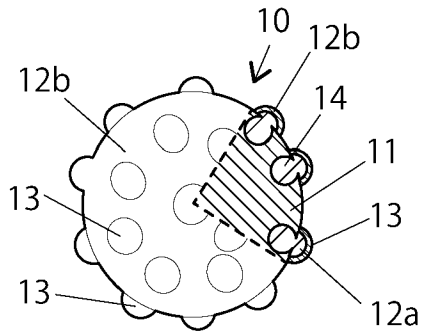
[図3]


10
13
12b
11
13
13
12a
13
12

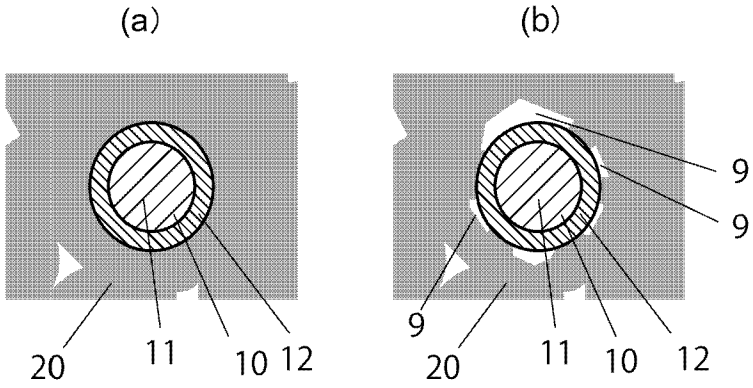
[図4]


10
14
11
12b
12a
14
12b
12

[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/023014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01R4/04(2006.01)i, *H01B1/00*(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01B5/00*(2006.01)i, *H01B5/16*(2006.01)i, *H01L21/52*(2006.01)i, *H05K3/32*(2006.01)n

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)
H01R4/04, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/16, H01L21/52, H05K3/32

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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	JP 2014-170864 A (Ibiden Co., Ltd.), 18 September 2014 (18.09.2014), paragraphs [0015] to [0029], [0034] to [0040], [0081]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-2,10-11 3-9
Y	WO 2008/053873 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), fig. 2(b) & US 2010/0025097 A1 fig. 2(b) & EP 2081222 A1 & CN 101529574 A & KR 10-2011-0057253 A & JP 2008-135734 A	3-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 September 2017 (08.09.17)	26 September 2017 (26.09.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/023014

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-228474 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), claims 1, 3, 4; paragraphs [0017], [0020], [0021]; fig. 1 (Family: none)	4-9
Y	JP 2014-067705 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 17 April 2014 (17.04.2014), paragraph [0089]; fig. 3 (Family: none)	9
A	JP 2012-052198 A (Nihon Handa Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	WO 2013/114930 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), entire text; all drawings & US 2014/0329105 A1 entire text; all drawings & CN 104081468 A & KR 10-2014-0107473 A	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２３０１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01R4/04(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i, H05K3/32(2006.01)n

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.　H01R4/04, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/16, H01L21/52, 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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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 2014-170864 A (イビデン株式会社) 2014.09.18, 段落 0015-0029,0034-0040,0081,図 1-4 (ファミリーなし)	1-2,10-11 3-9
Y	WO 2008/053873 A1 (日立化成工業株式会社) 2008.05.08, 図 2(b) & US 2010/0025097 A1 図 2(b) & EP 2081222 A1 & CN 101529574 A & KR 10-2011-0057253 A & JP 2008-135734 A	3-9
Y	JP 2006-228474 A (積水化学工業株式会社) 2006.08.31, 請求項 1,3,4,段落 0017,0020,0021,図 1 (ファミリーなし)	4-9

☑　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	国際調査報告の発送日
０８．０９．２０１７	２６．０９．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　３Ｔ　３２２２
竹下　晋司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３６８

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
Y	JP 2014-067705 A (積水化学工業株式会社) 2014.04.17, 段落 0089,図 3 (ファミリーなし)	9
A	JP 2012-052198 A (ニホンハンダ株式会社) 2012.03.15, 全文全図 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2013/114930 A1 (株式会社村田製作所) 2013.08.08, 全文全図 & US 2014/0329105 A1 全文全図 & CN 104081468 A & KR 10-2014-0107473 A	1-11