(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月12日(12.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/050194 A1

(51) 国際特許分類:
*B22F 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/034347

(22) 国際出願日： 2019年9月2日(02.09.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-164872 2018年9月3日(03.09.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社大阪ソーダ (**OSAKA SODA CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座１丁目１２番１８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 森 崇充(**MORI, Takamichi**); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座１丁目１２番１８号 株式会社大阪ソーダ内 Osaka (JP). 三並 淳一郎(**MINAMI, Junichiro**); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座１丁目１２番１８号 株式会社大阪ソーダ内 Osaka (JP). 岩佐 成人(**IWASA, Naruhito**); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座１丁目１２番１８号 株式会社大阪ソーダ内 Osaka (JP). 奥田 真利(**OKUDA, Masatoshi**); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座１丁目１２番１８号 株式会社大阪ソーダ内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 田中 順也，外 (**TANAKA, Junya** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１階 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, 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)）

(54) **Title:** SILVER NANOPARTICLES

(54) 発明の名称： 銀ナノ粒子

(57) **Abstract:** Provided are silver nanoparticles which have such a property that a sintered body produced by sintering the silver nanoparticles at a low temperature (e.g., 200° C or lower) has high shear strength and a small specific resistance value in spite of the fact that the silver nanoparticles have an average particle diameter of as large as 200 nm or more. Silver nanoparticles having an average particle diameter of 200 to 600 nm, and also having such a property that an exothermic peak coming from the bonding between the silver nanoparticles appears at a temperature lower than 175 ° C in thermogravimetry-differential thermal analysis and the weight loss upon the heating from 30 ° C to 500 ° C in thermogravimetry-differential thermal analysis is 0.4% by weight or less.

(57) 要約：銀ナノ粒子の平均粒子径が２００ｎｍ以上と大きいにも拘わらず、低温（例えば２００℃以下）で焼結させた場合の焼結体の剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さい、銀ナノ粒子を提供する。 平均粒子径が２００～６００ｎｍの銀ナノ粒子であって、 熱重量示差熱分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークが１７５℃未満で発現し、 熱重量示差熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率が０．４重量％以下である、銀ナノ粒子。

WO 2020/050194 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 銀ナノ粒子

## 技術分野

[0001] 本発明は、銀ナノ粒子、導電性接着剤、当該導電性接着剤の焼結体、及び当該焼結体を部材間に備えている装置に関する。

## 背景技術

[0002] ダイボンド剤等を始めとする導電性接着剤は、半導体、ＬＥＤ、パワー半導体等に使われる接合材料である。接合方式として、加圧と加熱による接合、もしくは無加圧で加熱等による焼結によって基材と接合させることが一般に知られている。近年、製造プロセスの簡便さや効率の観点から、無加圧方式の接合材料の開発が進んでいる。

[0003] 無加圧方式の接合材料として、一つはエポキシ樹脂を含む導電性接着剤が挙げられる。この接合材料は、低温処理でエポキシ樹脂を硬化させて使用するものであり、ボイド発生の抑制や基材との接合強度を向上させることができる（特許文献１）。しかしながら、エポキシ樹脂自体が抵抗体となるために、得られる導電性や熱伝導性が低くなる。

[0004] 一方、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含まない接合材料として、近年、銀ナノ粒子の開発が進んでいる。銀ナノ粒子は、低温で短時間の熱処理で容易に焼結する特徴がある。例えば、特許文献２には、銀粒子からなる固形分と溶剤とを混練してなる金属ペーストにおいて、前記固形分が、粒径１００～２００ｎｍの銀粒子を粒子数基準で３０％以上含む銀粒子で構成されており、更に、固形分を構成する銀粒子は、保護剤として炭素数の総和が４～８のアミン化合物が結合した金属ペーストが開示されている。当該金属ペーストによれば、低温域で銀粒子を焼結させることができ、その上で抵抗の低い焼結体や熱伝導性に優れた焼結体を形成可能とされている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開２０１０／１８７１２号

特許文献2：特開２０１５－１５９０９６号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 前記の通り、特許文献２には、粒径１００～２００ｎｍの銀粒子を粒子数基準で３０％以上含む銀粒子で構成されており、更に、固形分を構成する銀粒子は、保護剤として炭素数の総和が４～８のアミン化合物が結合した金属ペーストによれば、低温域で銀粒子を焼結させることができ、その上で抵抗の低い焼結体や熱伝導性に優れた焼結体を形成可能とされている。

[0007] しかしながら、本発明者が検討を行ったところ、特許文献２に開示されたような従来の銀ナノ粒子を含む金属ペーストでは、銀ナノ粒子の平均粒子径が２００ｎｍ以上になると、例えば２００℃以下の低温で焼結させた場合の焼結体の剪断強度が低く、また、比抵抗値も大きくなるという問題点を見出した。

[0008] このような状況下、本発明は、銀ナノ粒子の平均粒子径が２００ｎｍ以上と大きいにも拘わらず、低温（例えば２００℃以下）で焼結させた場合の焼結体の剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さい、銀ナノ粒子を提供することを主な目的とする。さらに、本発明は、当該銀ナノ粒子を含む導電性接着剤、当該導電性接着剤の焼結体、及び当該焼結体を部材間に備えている装置を提供することも目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、平均粒子径が２００～６００ｎｍの銀ナノ粒子であって、熱重量示差熱分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークが所定温度未満で発現し、かつ、熱重量示差熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率が０．４重量％以下である銀ナノ粒子は、平均粒子径が２００ｎｍ以上と大きいにも拘わらず、低温（例えば２００℃以下）で焼結させた場合の焼結体の剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さいことを見出した。本発明は

、このような知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成したものである。

[0010] 即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項１． 平均粒子径が２００～６００ｎｍの銀ナノ粒子であって、

熱重量示差熱分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークが１７５℃未満で発現し、

熱重量示差熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率が０．４重量％以下である、銀ナノ粒子。

項２． 表面にアミン化合物が付着している、項１に記載の銀ナノ粒子。

項３． 項１又は２に記載の銀ナノ粒子と溶媒を含む、導電性接着剤。

項４． 項３に記載の導電性接着剤の焼結体。

項５． 項４に記載の焼結体によって部材間が接合されてなる装置。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、銀ナノ粒子の平均粒子径が２００ｎｍ以上と大きいにも拘わらず、低温（例えば２００℃以下）で焼結させた場合の焼結体の剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さい、銀ナノ粒子を提供することができる。さらに、本発明によれば、当該銀ナノ粒子を含む導電性接着剤、当該導電性接着剤の焼結体、及び当該焼結体を部材間に備えている装置を提供することもできる。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例１で合成した銀ナノ粒子のＳＥＭ写真を示す。

[図2]実施例２で合成した銀ナノ粒子のＳＥＭ写真を示す。

[図3]比較例１で用いた銀ナノ粒子のＳＥＭ写真を示す。

[図4]比較例２で用いた銀ナノ粒子のＳＥＭ写真を示す。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本発明の銀ナノ粒子は、平均粒子径が２００～６００ｎｍであり、熱重量示差熱分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークが１７５℃未満で発現し、さらに、熱重量示差熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱

したときの重量減少率が０．４重量％以下であることを特徴とする。本発明の銀ナノ粒子は、このような特徴を備えていることにより、銀ナノ粒子の平均粒子径が２００ｎｍ以上と大きいにも拘わらず、低温（例えば２００℃以下）で焼結させた場合の焼結体の剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さいという特性を発揮することができる。

[0014] 以下、本発明の銀ナノ粒子、導電性接着剤、当該導電性接着剤の焼結体、及び当該焼結体を部材間に備えている装置について詳述する。なお、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。複数の下限値と複数の上限値が別個に記載されている場合、任意の下限値と上限値を選択し、「～」で結ぶことができるものとする。

[0015] １．銀ナノ粒子

本発明の銀ナノ粒子は、銀を含む粒子であって、平均粒子径が２００～６００ｎｍである。銀ナノ粒子の平均粒子径は、下限については、２００ｎｍ超、好ましくは２３０ｎｍ以上、より好ましくは２５０ｎｍ以上が挙げられ、上限については、好ましくは５５０ｎｍ以下、より好ましくは５００ｎｍ以下が挙げられる。

[0016] ＜平均粒子径＞

本発明において、銀ナノ粒子の平均粒子径は、銀ナノ粒子を走査型電子顕微鏡で観察（倍率２０，０００倍）し、視野内に存在する粒子を無作為に３０個以上選択し、粒子径を測定して平均値を算出してそれぞれの平均粒子径としたものである。

[0017] また、本発明の銀ナノ粒子において、粒径１００～２００ｎｍの粒子の数の割合は、３０％未満であることが好ましく、２０％以下であることが好ましく、１５％以下であることがさらに好ましい。すなわち、本発明の銀ナノ粒子においては、平均粒子径が２００ｎｍ以上と大きいにも拘わらず、低温（例えば２００℃以下）で焼結させた場合の焼結体の剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さい、銀ナノ粒子とする観点から、平均粒子径が２００～６

００ｎｍと大きく、かつ、粒径１００～２００ｎｍの粒子の数は少ないことが好ましい。粒径１００～２００ｎｍの粒子の数の割合は、前記の平均粒子径の測定において、視野内に存在する粒子を無作為に３０個以上選択して粒子径を測定することで求めた値である。

[0018] また、本発明の銀ナノ粒子は、熱重量示差熱分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークが１７５℃未満で発現し、かつ、熱重量示差熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率が０．４重量％以下であることを特徴としている。銀ナノ粒子の平均粒子径を前記の範囲に設定した上で、さらに、銀ナノ粒子にこのような特性を付与するためには、後述する銀ナノ粒子の製造方法を採用することが好ましい。

[0019] 本発明の銀ナノ粒子に含まれる銀の含有量は、好ましくは９５質量％以上、より好ましくは９８質量％以上である。

[0020] 低温で焼結させた場合の焼結体の剪断強度をさらに高めつつ、比抵抗値を低下させる観点から、前記の発熱ピークは、下限については、好ましくは１２０℃以上、より好ましくは１５０℃以上が挙げられ、上限については、好ましくは１７５℃未満、より好ましくは１７０℃以下が挙げられる。

[0021] また、同様の観点から、前記の重量減少率は、下限については、好ましくは０．０１％重量％以上、より好ましくは０．０５％重量％以上が挙げられ、上限については、好ましくは０．３重量％以下、より好ましくは０．２重量％以下が挙げられる。

[0022] ＜熱重量示差熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）＞

まず、風乾した銀ナノ粒子を用意する。例えば、導電性接着剤から銀ナノ粒子を取得して分析する場合には、各導電性接着剤１ｇに対し、メタノール２ｇを加えてよく分散させたのち、銀ナノ粒子をろ取、風乾して銀ナノ粒子乾燥粉末を得て、分析対象とする。銀ナノ粒子の乾燥粉末のＴＧ－ＤＴＡを熱重量示差熱分析装置（例えば、ＨＩＴＡＣＨＩ　Ｇ３００　ＡＳＴ－２）で測定する。測定条件は、雰囲気：空気、測定温度：３０～５００℃、昇温速度：１０℃／ｍｉｎとする。得られたＴＧ－ＤＴＡチャートから、ＴＧ－

ＤＴＡ分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークと、熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率を得る。

[0023] また、本発明の銀ナノ粒子の結晶子径については、特に制限されないが、下限については、好ましくは３５ｎｍ以上、より好ましくは４０ｎｍ以上が挙げられ、上限については、好ましくは６０ｎｍ以下、より好ましくは５０ｎｍ以下が挙げられる。本発明の銀ナノ粒子の結晶子径の測定方法は、以下の通りである。

[0024] ＜結晶子径の測定＞

Ｘ線結晶構造解析装置（例えば、ＲＩＧＡＫＵ　Ｕｌｔｉｍａ　ＩＶ）を用い、線源をＣｕ　Ｋα線として、Ｘ線結晶構造解析を行う。得られたチャートの（１１１）ピーク（２θ＝３８°）の半値幅から、Ｓｃｈｅｒｒｅｒの式により結晶子径を算出する。

[0025] 銀ナノ粒子の平均粒子径を前記の範囲に設定した上で、さらに、銀ナノ粒子の前記発熱ピークと前記重量減少率（さらには、前記結晶子径）を前記の値に好適に設定するためには、銀ナノ粒子を表面処理することが好ましい。すなわち、前記の物性を備える本発明の銀ナノ粒子は、表面処理銀ナノ粒子であることが好ましい。

[0026] より具体的には、本発明の銀ナノ粒子は、少なくとも、表面にアミン化合物が付着していることが好ましい。アミン化合物は、銀ナノ粒子の表面に付着し、保護層を形成することができる。本発明の銀ナノ粒子においては、平均粒子径を前記特定範囲に設定しつつ、前記物性を備えるように、アミン化合物を付着させることが好ましい。

[0027] アミン化合物としては、特に制限されないが、銀ナノ粒子の平均粒子径を前記の範囲に設定した上で、さらに、銀ナノ粒子の前記発熱ピークと前記重量減少率を前記の値に好適に設定する観点から、アルキルアミンが好ましい。アルキルアミンとしては、特に制限されないが、好ましくはアルキル基の炭素数が３以上１８以下のアルキルアミン、より好ましくはアルキル基の炭素数が４以上１２以下のアルキルアミンが挙げられる。

[0028] アルキルアミンの好ましい具体例としては、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、１，２－ジメチルプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、イソブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、イソアミルアミン、ｔｅｒｔ－アミルアミン、３－ペンチルアミン、ｎ－アミルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、２－オクチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－アミノデカン、ｎ－アミノウンデカン、ｎ－ドデシルアミン、ｎ－トリデシルアミン、２－トリデシルアミン、ｎ－テトラデシルアミン、ｎ－ペンタデシルアミン、ｎ－ヘキサデシルアミン、ｎ－ヘプタデシルアミン、ｎ－オクタデシルアミン、ｎ－オレイルアミン、Ｎ－エチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロパン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノプロパン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ－ジイソブチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ－ラウリルジアミノプロパン等を例示することができる。さらに、２級アミンであるジブチルアミンや環状アルキルアミンであるシクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン等も例示することができる。これらの中でも、導電性接着剤の焼結体の機械的強度を効果的に高める観点から、ｎ－プロピルアミン、イソプロピルアミン、シクロプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、イソブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、シクロブチルアミン、ｎ－アミルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、ｎ－ドデシルアミン、ｎ－オレイルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－１，３－ジアミノプロパンが好ましく、ｎ－ブチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ドデシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１，３－ジアミノプロパン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－１，３－ジアミノプロパンがより好ましい。アミン化合物は、

１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0029] 本発明の銀ナノ粒子において、アミン化合物の付着量としては、熱重量示差熱分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークが１７５℃未満で発現し、かつ、熱重量示差熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率が０．４重量％以下となるように調整する。具体的なアミン化合物の付着量は、銀ナノ粒子の重量に対して、０．４重量％以下であればよく、０．２重量％以下が好ましい。銀ナノ粒子に付着しているアミン化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィーまたは熱重量示差熱分析により測定することができる。

[0030] また、銀ナノ粒子の表面には、脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸などが付着していてもよい。脂肪酸としては、特に制限されないが、好ましくはアルキル基の炭素数が３以上１８以下の脂肪酸、より好ましくはアルキル基の炭素数が４以上１８以下の脂肪酸が挙げられる。脂肪酸の好ましい具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、２－エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、α－リノレン酸等が挙げられる。また、脂肪酸の具体例としては、シクロヘキサンカルボン酸のような環状アルキルカルボン酸等も挙げられる。また、ヒドロキシ脂肪酸としては、炭素数３～２４で、かつ水酸基を１個以上（例えば、１個）有する化合物を使用できる。また、ヒドロキシ脂肪酸として、例えば、２－ヒドロキシデカン酸、２－ヒドロキシドデカン酸、２－ヒドロキシテトラデカン酸、２－ヒドロキシヘキサデカン酸、２－ヒドロキシオクタデカン酸、２－ヒドロキシエイコサン酸、２－ヒドロキシドコサン酸、２－ヒドロキシトリコサン酸、２－ヒドロキシテトラコサン酸、３－ヒドロキシヘキサン酸、３－ヒドロキシオクタン酸、３－ヒドロキシノナン酸、３－ヒドロキシデカン酸、３－ヒドロキシウンデカン酸、３－ヒドロキシドデカン酸、３－ヒドロキシトリデカン酸、３－ヒドロキシテトラデカン酸、３－ヒドロキシヘキサデカン酸、３－ヒド

ロキシヘプタデカン酸、３－ヒドロキシオクタデカン酸、ω－ヒドロキシ－２－デセン酸、ω－ヒドロキシペンタデカン酸、ω－ヒドロキシヘプタデカン酸、ω－ヒドロキシエイコサン酸、ω－ヒドロキシドコサン酸、６－ヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、［Ｒ－（Ｅ）］－１２－ヒドロキシ－９－オクタデセン酸等が挙げられる。中でも、炭素数４～１８で、かつω位以外（特に、１２位）に１個の水酸基を有するヒドロキシ脂肪酸が好ましく、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸がより好ましい。脂肪酸及びヒドロキシ脂肪酸は、それぞれ、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0031] 本発明の銀ナノ粒子において、脂肪酸やヒドロキシ脂肪酸の付着量についても、アミン化合物と同様、熱重量示差熱分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークが１７５℃未満で発現し、かつ、熱重量示差熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率が０．４重量％以下となるように調整する。具体的な脂肪酸やヒドロキシ脂肪酸の付着量は、銀ナノ粒子の重量に対して、０．３重量％以下であればよく、０．１重量％以下が好ましい。銀ナノ粒子に付着している脂肪酸やヒドロキシ脂肪酸の含有量は、ガスクロマトグラフィーまたは熱重量示差熱分析により測定することができる。

[0032] なお、本発明の銀ナノ粒子が前記の平均粒子径と物性を満たすことを限度として、アミン化合物、脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸は、併用してもよいし、また、これらとは異なる他の化合物が銀ナノ粒子の表面に付着していてもよい。本発明の銀ナノ粒子の平均粒子径を前記の範囲に設定した上で、さらに、銀ナノ粒子に前記物性を付与する観点から、本発明の銀ナノ粒子の表面には、アミン化合物が付着していることが特に好ましい。

[0033] ２．銀ナノ粒子の製造方法

本発明の銀ナノ粒子の製造方法の一例を以下に示す。

[0034] まず、銀ナノ粒子を製造するための組成物（銀ナノ粒子調製用組成物）を用意する。具体的には、銀ナノ粒子の原料となる銀化合物と、必要に応じて

、銀ナノ粒子の表面に付着させるアミン化合物などや、溶媒を準備する。本発明の銀ナノ粒子の平均粒子径を前記の範囲に設定した上で、さらに、銀ナノ粒子に前記物性を付与するためには、好ましい銀化合物としては、硝酸銀、シュウ酸銀等が挙げられ、特にシュウ酸銀が好ましい。なお、溶媒としては、後述の導電性接着剤に配合される溶媒として例示したものと同じものが例示される。次に、これらの各成分を混合して銀ナノ粒子調製用組成物を得る。当該組成物における各成分の割合は、適宜調整する。例えば、組成物中のシュウ酸銀の含有量は、組成物の全量に対して、２０～７０質量％程度とすることが好ましい。また、銀ナノ粒子の表面にアミン化合物を付着させる場合であれば、アミン化合物の含有量としては、組成物の全量に対して、５質量％～５５質量％程度とすることが好ましい。また、銀ナノ粒子の表面に脂肪酸を付着させる場合であれば、脂肪酸の含有量としては、組成物の全量に対して、０．１質量％～２０質量％程度とすることが好ましい。銀ナノ粒子の表面にヒドロキシ脂肪酸を付着させる場合であれば、ヒドロキシ脂肪酸の含有量としては、組成物の全量に対して、０．１質量％～１５質量％程度とすることが好ましい。

[0035] なお、アミン化合物などの含有量が前記範囲外となるように調整した銀ナノ粒子調製用組成物を用いて、一旦、銀ナノ粒子を合成し、後述する方法によって、アミン化合物などの種類や付着量を前記物性となるように調整（アミン化合物を置換）することも可能である。

[0036] また、各成分の混合手段も特に制限されず、例えば、メカニカルスターラー、マグネティックスターラー、ボルテックスミキサー、遊星ミル、ボールミル、三本ロール、ラインミキサー、プラネタリーミキサー、ディゾルバー等の汎用の装置で混合できる。混合時の溶解熱、摩擦熱等の影響で組成物の温度が上昇し、銀ナノ粒子の熱分解反応が開始することを回避するために、組成物の温度を、例えば６０℃以下、特に４０℃以下に抑えながら混合することが好ましい。

[0037] 次に、銀ナノ粒子調製用組成物を、反応容器内で反応、通常は加熱による

反応に供することにより、銀化合物の熱分解反応が起こり、銀ナノ粒子が生成する。反応に当たっては、予め加熱しておいた反応容器内に組成物を導入してもよく、組成物を反応容器内に導入した後に加熱してもよい。

[0038] 反応温度は、熱分解反応が進行し、銀ナノ粒子が生成する温度であればよく、例えば５０～２５０℃程度が挙げられる。また、反応時間は、所望する平均粒子径の大きさや、それに応じた組成物の組成に合せて、適宜選択すればよい。反応時間としては、例えば１分間～１００時間が挙げられる。

[0039] 熱分解反応により生成した銀ナノ粒子は、未反応原料を含む混合物として得られるため、銀ナノ粒子を精製することが好ましい。精製方法としては、固液分離方法、銀ナノ粒子と有機溶媒等の未反応原料との比重差を利用した沈殿方法等が挙げられる。固液分離方法としては、フィルター濾過、遠心分離、サイクロン式、又はデカンタ等の方法が挙げられる。精製時の取り扱いを容易にするために、アセトン、メタノール等の低沸点溶媒で銀ナノ粒子を含有する混合物を希釈して、その粘度を調整してもよい。

[0040] 銀ナノ粒子製造用組成物の組成や反応条件を調整することにより、得られる銀ナノ粒子の平均粒子径を調整することができる。

[0041] 銀ナノ粒子表面のアミン化合物を置換・調整する方法

前記の方法で、一旦合成された銀ナノ粒子（表面にアミン化合物が付着）を用意し、これを溶媒中に分散させる。溶媒としては、後述の導電性接着剤に配合される溶媒として例示したものと同じものが例示される。次に、他のアミン化合物を銀ナノ粒子の質量に対して、０．１～５倍量の範囲で添加し、室温～８０℃で、１分～２４時間撹拌を行う工程に付することで、銀ナノ粒子の表面に付着しているアミン化合物の種類を置換したり、付着量を調整することができる。アミン化合物を置換した銀ナノ粒子は、前記の固液分離法などによって回収することができる。

[0042] ３．導電性接着剤

本発明の導電性接着剤は、本発明の銀ナノ粒子と溶媒とを含むことを特徴としている。溶媒を含むことにより、流動性が高まり、本発明の導電性接着

剤を所望の場所に配置しやすくなる。本発明の銀ナノ粒子の詳細については、前述の通りである。

[0043] 溶媒としては、銀ナノ粒子を分散できるものであれば、特に制限されないが、極性有機溶媒を含むことが好ましい。極性有機溶媒としては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル類；１，２－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，８－オクタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール等のジオール類；グリセロール；炭素数１～５の直鎖又は分岐鎖のアルコール、シクロヘキサノール、３－メトキシ－３－メチル－１－ブタノール、３－メトキシ－１－ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酪酸エチル、蟻酸エチル等の脂肪酸エステル類；ポリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、３－メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノオクチルエーテル、エチレングリコールモノ－２－エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコ

ールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ－２－エチルヘキシルエーテル、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール又はグリコールエーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；テルピネオール等のテルペン類；アセトニトリル；γ－ブチロラクトン；２－ピロリドン；Ｎ－メチルピロリドン；Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン等が挙げられる。これらの中でも、導電性接着剤の焼結体の機械的強度をより一層効果的に高める観点から、炭素数３～５の直鎖又は分岐鎖のアルコール、３－メトキシ－３－メチル－１－ブタノール、３－メトキシ－１－ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テルピネオールが好ましい。

[0044] 溶媒は、極性有機溶媒に加えて、さらに非極性又は疎水性溶媒を含んでいてもよい。非極性有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、２－エチルヘキサン、シクロヘキサン等の直鎖、分枝、又は環状の飽和炭化水素；炭素数６以上の直鎖又は分岐鎖のアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、ベンゾニトリル等の芳香族化合物；ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；メチル－ｎ－アミルケトン；メチルエチルケトンオキシム；トリアセチン等が挙げられる。これらの中でも、飽和炭化水素及び炭素数６以上の直鎖又は分岐鎖のアルコール類が好ましく、ヘキサン、オクタン、デカン、オクタノール、デカノール、ドデカノールがより好ましい。溶媒は、１種を単独で、又は２種以上を混合して使用できる。

[0045] 極性有機溶媒と非極性有機溶媒との双方を含む場合、極性有機溶媒の比率は、溶媒の全量に対して、５容量％以上が好ましく、１０容量％以上がより好ましく、１５容量％以上がさらにより好ましい。また、６０容量％以下とすることができ、５５容量％以下とすることもでき、５０容量％以下とすることもできる。溶媒は極性有機溶媒のみからなるものとすることもできる。本発明の導電性接着剤は、このように極性有機溶媒を多く含む場合にも、銀ナノ粒子の分散性が良い。

[0046] 本発明の導電性接着剤において、溶媒の割合としては、特に制限されないが、２０質量％以下が好ましく、５質量％～１５質量％程度がより好ましい。

[0047] 本発明の導電性接着剤に含まれる銀ナノ粒子の含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは８５質量％以上である。

[0048] 本発明の導電性接着剤は、本発明の銀ナノ粒子と溶媒を混合する工程を備える方法により製造することができる。

[0049] また、本発明の導電性接着剤の製造方法においては、前述の本発明の銀ナノ粒子の製造方法において、溶媒中に生成された本発明の銀ナノ粒子を、溶媒と共に本発明の導電性接着剤としてもよい。

[0050] ４．導電性接着剤の焼結体

本発明の導電性接着剤の焼結体は、前述の「２．導電性接着剤」で詳述した本発明の導電性接着剤を焼結することにより得られる。本発明の導電性接着剤の焼結体においては、銀ナノ粒子の表面に付着している成分（アミン化合物など）や溶媒は、焼結の際の高熱により、ほとんどが離脱しており、焼結体は、実質的に銀により構成されている。

[0051] 焼結温度としては、特に制限されないが、得られる焼結体が高い導電性と高い接着力を発揮しつつ、機械的強度を効果的に高める観点から、好ましくは１５０℃～２００℃程度、より好ましくは１５０℃～１８５℃程度が挙げられる。同様の観点から、焼結時間としては、好ましくは０．４時間～２．０時間程度、より好ましくは０．５時間～１．２時間程度が挙げられる。従

来の粒子径の大きい銀ナノ粒子（例えば、平均粒子径が２００ｎｍ以上）は、２００℃以下の低温で焼結させた場合には、焼結が不十分となり、剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さい焼結体を得ることは困難であるが、本発明の銀ナノ粒子を含む導電性接着剤を用いることにより、銀ナノ粒子の平均粒子径が２００ｎｍ以上と大きいにも拘わらず、２００℃以下の低温で焼結させた場合の焼結体の剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さい焼結体が得られる。焼結は、大気、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス）等の雰囲気下で行うことができる。焼結手段としては、特に制限されず、オーブン、熱風式乾燥炉、赤外線乾燥炉、レーザー照射、フラッシュランプ照射、マイクロウェーブ等が挙げられる。

[0052] また、本発明の焼結体の結晶子径については、特に制限されないが、下限については、好ましくは７５ｎｍ以上、より好ましくは８０ｎｍ以上が挙げられ、上限については、好ましくは９５ｎｍ以下、より好ましくは９０ｎｍ以下が挙げられる。本発明の焼結体の結晶子径の測定方法は、前記の銀ナノ粒子の結晶子径の測定方法と同じである。

[0053] ５．装置

本発明の装置は、本発明の焼結体により部材間が接着された部分を備えている。すなわち、本発明の装置は、前述の「２．導電性接着剤」で詳述した本発明の導電性接着剤を、装置の部材間（例えば、回路に含まれる部材間）に配置し、導電性接着剤を焼結させて、部材間を接着したものである。

[0054] 前述の通り、本発明の焼結体は、剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さいことから、これを備える装置や回路においても、部材間の剪断強度が高く、かつ、比抵抗値が小さい。

## 実施例

[0055] 以下の実施例において本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0056] 実施例及び比較例において使用した各成分の詳細は、以下の通りである。

・シュウ酸銀（（ＣＯＯＡｇ）２）は、特許第５５７４７６１号公報に記載

の方法で合成した。

・Ｎ，Ｎ－ジエチル－１，３－ジアミノプロパン（和光純薬工業株式会社製）

・２－（２－アミノエトキシ）エタノール（和光純薬工業株式会社製）

・ｎ－ヘキシルアミン（炭素数６、和光純薬工業株式会社製）

・ブタノール（和光純薬工業株式会社製）

・メタノール（和光純薬工業株式会社製）

・比較例１の銀ナノ粒子は、ＤＯＷＡエレクトロニクス株式会社製の製品名ＡＧ　２－１Ｃを用いた。

・比較例２の銀ナノ粒子は、株式会社徳力本店製の製品名ＡＧＳ－０５０を用いた。

[0057] ＜実施例１＞

磁気撹拌子を入れた５０ｍＬガラス製遠沈管に、Ｎ，Ｎ－ジエチル－１，３－ジアミノプロパン（１．７２ｇ）、２－（２－アミノエトキシ）エタノール（１．３９ｇ）、及びブタノール（６．０ｇ）を投入し、１分間程度撹拌したのち、シュウ酸銀（４．０ｇ）を投入し、約１０分間撹拌することで、銀ナノ粒子調製用組成物を得た。その後、アルミブロックを備えたホットスターラー（小池精密機器製作所製ＨＨＥ－１９Ｇ－Ｕ）上に、これらのガラス製遠沈管を立てて設置し、４０℃で３０分間撹拌し、さらに、９０℃で３０分間撹拌した。放冷後、磁気撹拌子を取り出し、各組成物にメタノール１５ｇを添加してボルテックスミキサーで撹拌した後、遠心分離機（日立工機製ＣＦ７Ｄ２）にて３０００ｒｐｍ（約１６００×Ｇ）で１分間の遠沈操作を実施し、遠沈管を傾けることにより上澄みを除去した。メタノール１５ｇの添加、撹拌、遠心分離、及び上澄み除去の工程を２回繰り返し、製造された銀ナノ粒子Ａを回収した。

[0058] （アミン化合物の置換）

上記で得られた銀ナノ粒子Ａの分散液（メタノール溶液）を用いて、ｎ－ヘキシルアミンを銀ナノ粒子の質量の等量を添加し、室温で４時間撹拌した

。撹拌後、磁気撹拌子を取り出し、各組成物にメタノール１５ｇを添加してボルテックスミキサーで攪拌した後、遠心分離機（日立工機製ＣＦ７Ｄ２）にて３０００ｒｐｍ（約１６００×Ｇ）で１分間の遠沈操作を実施し、遠沈管を傾けることにより上澄みを除去した。メタノール１５ｇの添加、撹拌、遠心分離、及び上澄み除去の工程を２回繰り返し、保護層におけるアミンの比率を調整（置換）した実施例１の銀ナノ粒子１を回収した。

[0059] ＜実施例２＞

磁気撹拌子を入れた５０ｍＬガラス製遠沈管に、２－（２－アミノエトキシ）エタノール（２．９１ｇ）、及びブタノール（６．０ｇ）を投入し、１分間程度攪拌したのち、シュウ酸銀（４．０ｇ）を投入し、約１０分間攪拌することで、銀ナノ粒子調製用組成物を得た。その後、アルミブロックを備えたホットスターラー（小池精密機器製作所製ＨＨＥ－１９Ｇ－Ｕ）上に、これらのガラス製遠沈管を立てて設置し、４０℃で３０分間攪拌し、さらに、９０℃で３０分間攪拌した。放冷後、磁気撹拌子を取り出し、各組成物にメタノール１５ｇを添加してボルテックスミキサーで攪拌した後、遠心分離機（日立工機製ＣＦ７Ｄ２）にて３０００ｒｐｍ（約１６００×Ｇ）で１分間の遠沈操作を実施し、遠沈管を傾けることにより上澄みを除去した。メタノール１５ｇの添加、撹拌、遠心分離、及び上澄み除去の工程を２回繰り返し、製造された銀ナノ粒子Ｂを回収した。

[0060] （アミン化合物の置換）

銀ナノ粒子Ａの代わりに銀ナノ粒子Ａについて、前記の銀ナノ粒子Ａと同様にして、実施例２の銀ナノ粒子２を回収した。

[0061] ＜平均粒子径の測定＞

実施例１，２及び比較例１，２の各銀ナノ粒子を走査型電子顕微鏡（ＫＥＹＥＮＣＥ製　ＶＥ－７８００、日立ハイテク製Ｓ－４５００）で観察（倍率２０，０００倍）し、視野内に存在する粒子を無作為に３０個選択し、粒子径を測定して平均値を算出してそれぞれの平均粒子径とした。結果を表１に示す。

[0062] ＜導電性接着剤の製造＞

実施例１，２及び比較例１，２の各銀ナノ粒子を用い、銀含有量が８５質量％となるようにテキサノールを添加し、各銀ナノ粒子分散液を得た。これらの液をそれぞれクラボウ社製のマゼルスターを用い、２回撹拌優先モードにて混合し、各導電性接着剤を調製した。

[0063] ＜熱重量示差熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）＞

各導電性接着剤１ｇに対し、メタノール２ｇを加えてよく分散させたのち、銀ナノ粒子をろ取、風乾して銀ナノ粒子乾燥粉末を得た。その乾燥粉末のＴＧ－ＤＴＡをＨＩＴＡＣＨＩ　Ｇ３００　ＡＳＴ－２で測定した。測定条件は、雰囲気：空気、測定温度：３０～５００℃、昇温速度：１０℃／ｍｉｎとした。得られたＴＧ－ＤＴＡチャートから、ＴＧ－ＤＴＡ分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークと、熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率を得た。結果を表１に示す。

[0064] ＜結晶子径の測定＞

各銀ナノ粒子と、各導電性接着剤の焼結体（２００℃で６０分間の焼結条件で得られた塗膜）の平均結晶子径をＲＩＧＡＫＵ　ＵＬｔｉｍａ　ＩＶ（線源：Ｃｕ　Ｋα線）を用いて、Ｘ線結晶構造解析を行った。得られたチャートの（１１１）ピーク（２θ＝３８°）の半値幅から、Ｓｃｈｅｒｒｅｒの式により結晶子径を算出した。結果を表１に示す。

[0065] ＜塗膜（焼結体）の剪断強度の測定＞

銅板上に無電解銀めっきを０．５μｍ施した基材を準備し、その上に各導電性接着剤を塗膜厚みが５０μｍとなるように、メタルマスクを用いて均一に塗膜を形成した。塗膜の上に、裏面（導電性接着剤と接する面）に金めっきもしくは金スパッタ処理が施されたシリコンウエハ（サイズ２ｍｍ×２ｍｍ）を上に乗せた。次に、乾燥器（循環式）を用いて、所定の焼結条件（１７５℃で３０分間又は２００℃で６０分間）で加熱し、各導電性接着剤が焼結した塗膜（焼結体）を得た。得られた各塗膜（焼結体）の剪断強度は、ボンドテスター（西進商事製ＳＳ３０－ＷＤ）を用いてダイシェアテストを実

施して測定した。測定結果を表１に示す。

[0066] ＜塗膜の比抵抗値の測定＞

各導電性接着剤を、それぞれ、ポリイミドフィルム上に２ｍｍ×６０ｍｍ×５０μｍとなるように、メタルマスクを用いて塗膜を形成した。次に、所定の焼結条件（１７５℃で３０分間又は２００℃で６０分間）で加熱し、各導電性接着剤が焼結した塗膜（焼結体）を得た。焼結体の抵抗値を抵抗計（ＨＩＯＫＩ　ＲＭ３５４８）で測定し、比抵抗値を求めた。結果を表１に示す。

[0067] [表1]

| | | | 実施例１ | 実施例２ | 比較例１ | 比較例２ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 銀ナノ粒子 | 平均粒子径(μm) | | 240 | 313 | 358 | 640 |
| | 粒子径100～200nmの数の割合(%) | | 36 | 10 | 7 | 0 |
| | 結晶子径(nm) | | 43 | 47 | 41 | 27 |
| | TG-DTA発熱ピーク(℃) | | 173 | 169 | 243 | 229 |
| | TG-DTA重量減少量(重量%) | | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 3.6 |
| 塗膜（焼結体） | 結晶子径(nm) | | 85 | 83 | 92 | 68 |
| | 塗膜の剪断強度（Mpa） | 175℃で30分 | 28 | 28 | 6 | 1 |
| | | 200℃で60分 | 58 | 59 | 40 | 12 |
| | 塗膜の比抵抗値（μm・ｃm） | 175℃で30分 | 3.5 | 4.8 | 8.5 | 23.8 |
| | | 200℃で60分 | 3.5 | 3.5 | 7.1 | 12.1 |

[0068] 表１に示すように、ＴＧ－ＤＴＡ発熱ピークが１７５℃未満であり、ＴＧ－ＤＴＡ重量減少量が０．４重量％以下である各銀ナノ粒子（実施例１と実施例２）を用いた導電性接着剤から得られた塗膜は、ＴＧ－ＤＴＡ発熱ピークが１７５℃より高く、ＴＧ－ＤＴＡ重量減少量が０．４重量％を超える粒子を用いた導電性接着剤と比べて、高いせん断強度と低い比抵抗値を示した。

# 請求の範囲

[請求項1] 平均粒子径が２００～６００ｎｍの銀ナノ粒子であって、

熱重量示差熱分析における銀ナノ粒子の結合に起因する発熱ピークが１７５℃未満で発現し、

熱重量示差熱分析によって３０℃から５００℃まで加熱したときの重量減少率が０．４重量％以下である、銀ナノ粒子。

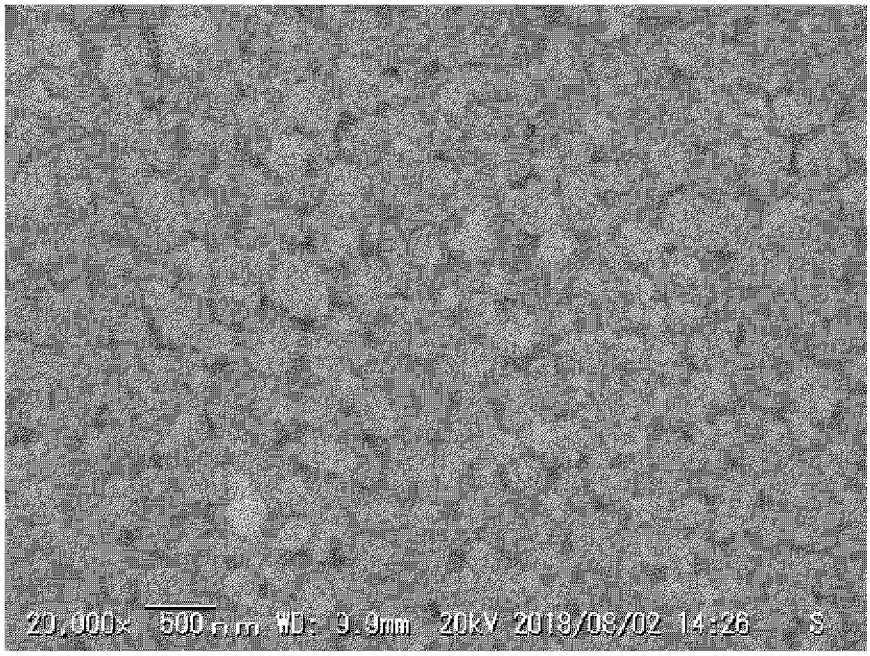
[請求項2] 表面にアミン化合物が付着している、請求項１に記載の銀ナノ粒子。

[請求項3] 請求項１又は２に記載の銀ナノ粒子と溶媒を含む、導電性接着剤。

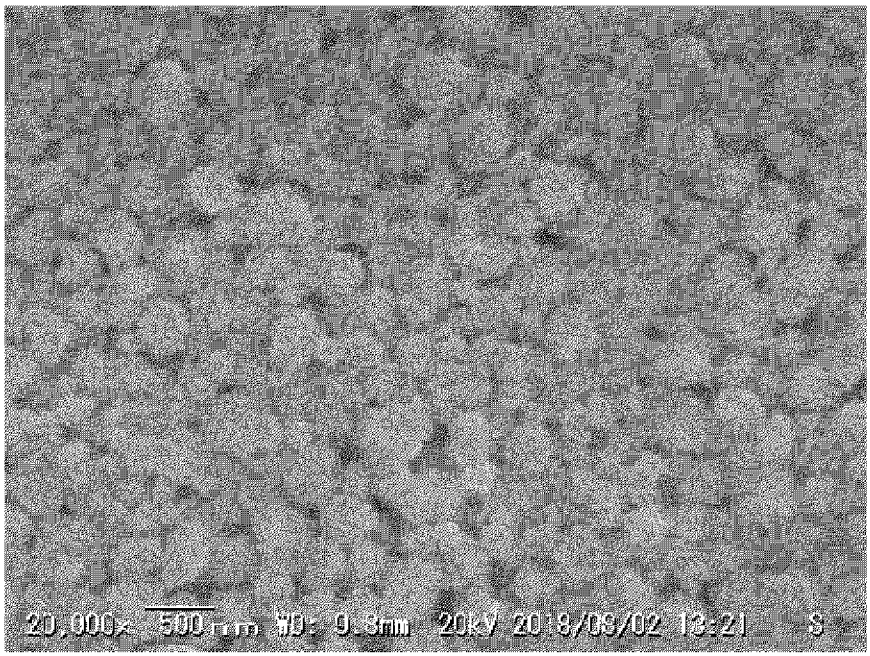
[請求項4] 請求項３に記載の導電性接着剤の焼結体。

[請求項5] 請求項４に記載の焼結体によって部材間が接合されてなる装置。

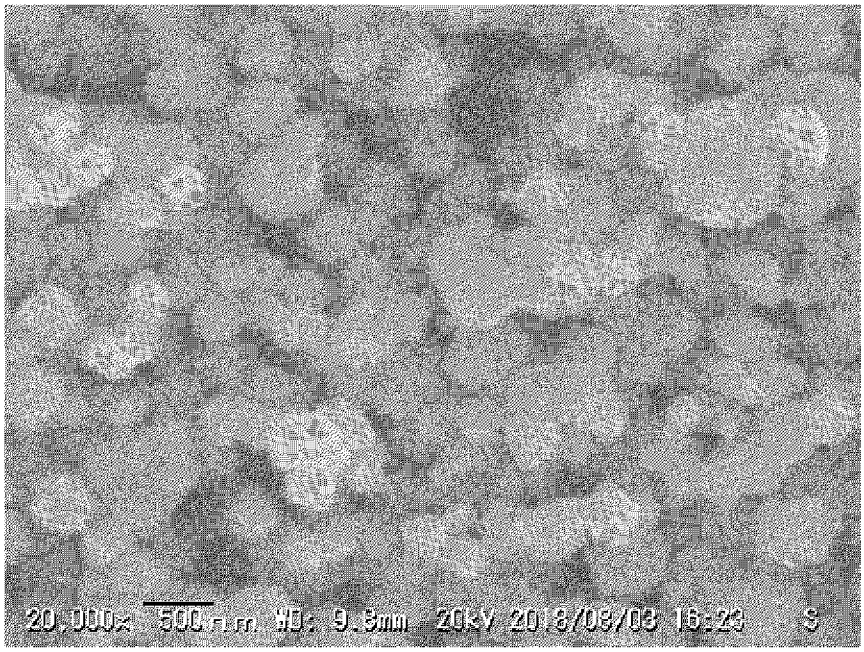
[図1]


20,000x 500nm WD: 9.9mm 20kV 2018/08/02 14:26 S

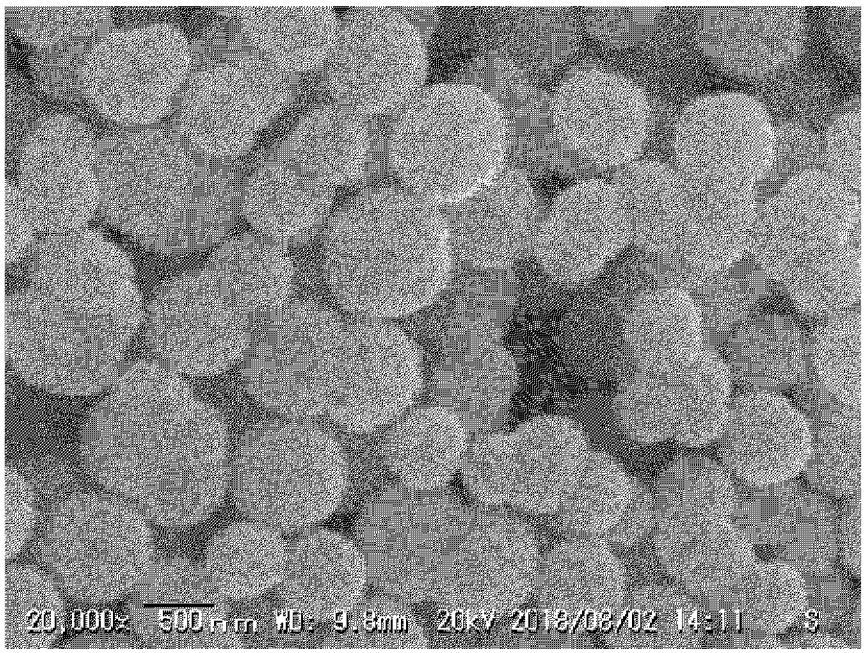
[図2]


20,000x 500nm WD: 9.8mm 20kV 2018/08/02 13:21 S

[図3]


20,000× 500nm WD: 9.8mm 20kV 2018/08/03 16:23 S

[図4]


20,000× 500nm WD: 9.8mm 20kV 2018/08/02 14:11 S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/034347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. B22F1/00

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 | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2017-066501 A (ALPS ELECTRIC CO., LTD.) 06 April 2017, claims, paragraph [0067] (Family: none) | 1-5 |

☐ 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 |
|---|---|
| 12 November 2019 (12.11.2019) | 19 November 2019 (19.11.2019) |

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３４３４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00(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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2017-066501 A（アルプス電気株式会社）2017.04.06，特許請求の範囲、第0067段落（ファミリーなし） | １－５ |

☐　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 |
|---|---|
| １２．１１．２０１９ | １９．１１．２０１９ |


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）　４Ｅ　８９２４
米田　健志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５