

(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10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/169534 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 1/00 (2006.01) C09J 9/02 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H01B 1/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008729
- (22) 国際出願日: 2017年3月6日(06.03.2017)
- (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 2016-068996 2016年3月30日(30.03.2016) 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: 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). 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). 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).
- (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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE ADHESIVE

(54) 発明の名称: 導電性接着剤

(57) Abstract: An electroconductive adhesive is provided with which sintered objects that are less apt to suffer cracks, chipping, or the like due to sintering and that have excellent mechanical strength are obtained. The electroconductive adhesive comprises first fine silver particles A having a first protective layer and having an average particle diameter of 10-30 nm and second fine silver particles B having a second protective layer and having an average particle diameter of 50-100 nm, the second protective layer comprising a hydroxy fatty acid and the mass proportion of the first fine silver particles A to the second fine silver particles B, A:B, being in the range of 5:95 to 40:60.

(57) 要約: 焼結による割れや欠け等が発生し難く、機械的強度に優れた焼結体を得られる、導電性接着剤を提供する。第1の保護層を有し、平均粒子径が10nm~30nmである第1の銀微粒子Aと、第2の保護層を有し、平均粒子径が50nm~100nmである第2の銀微粒子Bと、を含み、前記第2の保護層が、ヒドロキシ脂肪酸を含み、前記第1の銀微粒子Aと、前記第2の銀微粒子Bとの質量比(A:B)が、5:95~40:60の範囲内にある、導電性接着剤。



WO 2017/169534 A1

明 細 書

発明の名称：導電性接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、導電性接着剤、その製造方法、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回路または電極に関する。

背景技術

[0002] ダイボンドやダイアタッチ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。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、得られる導電性が低くなる。

[0004] 一方、エポキシ樹脂を含まない接合材料として、銀のみからなる導電性接着剤が挙げられる。この接合材料は、ミクロ銀、もしくはサブミクロン銀（粒子径300～900nm）を用いているが（特許文献2）、ボイドが発生しやすい点、通常の焼結反応として、200～250℃で1時間の処理が必要であり、より低温で短時間の処理で高いせん断強度（接合性の高い材料）が得られ、ボイド発生を抑制することのできる接合材料の開発が求められている。

[0005] 近年、銀ナノ微粒子の開発が進んでおり、銀ナノ微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。特に、粒子径が20nm程度の銀ナノ微粒子を用いた場合、比較的低温（200℃以下）で容易に焼結し、緻密な膜を形成することができる。しかしながら、接合材料中に20nm程度の粒

子を多く配合した場合、膜厚が厚くなるに従って塗膜に応力が発生し、その結果として割れや欠けが生じる。このことから、ボイド発生が抑制でき、かつ塗膜の応力が少ない材料の開発が求められている。

[0006] この要求を満たす材料として、ナノサイズの金属ナノ微粒子を含む導電性接着剤が提案されている（例えば、特許文献3を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開2010/18712

特許文献2：国際公開2014/104046

特許文献3：特開2006-83377号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ナノサイズの金属ナノ微粒子を含む導電性接着剤は、部材間に配置された状態で、高温（例えば、200℃以上）に加熱・焼結された焼結体が、部材間を接着しつつ、高い導電性を発揮することが可能となる。

[0009] しかしながら、本発明者が検討を行ったところ、ナノサイズの銀微粒子を含む従来の導電性接着剤では、得られる焼結体に、割れ、欠け等が発生し、機械的強度が低下することを見出した。特に、導電性をより一層高める観点から、焼結時の加熱時間を長くしたり、加熱温度を高くすると、焼結体の割れや欠けの問題が顕著に発生することを見出した。

[0010] このような状況下、本発明は、焼結による割れや欠け等が発生し難く、機械的強度に優れた焼結体を得られる、導電性接着剤を提供することを主な目的とする。さらに、本発明は、導電性接着剤の製造方法、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回路または電極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

[0011] 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、導電

性接着剤において、第1の保護層を有し、平均粒子径が10nm～30nmである第1の銀微粒子Aと、ヒドロキシ脂肪酸を含む第2の保護層を有し、平均粒子径が50nm～100nmである第2の銀微粒子Bとを用い、さらに、第1の銀微粒子Aと、前記第2の銀微粒子Bとの質量比（A：B）を、5：95～40：60という特定の範囲に設定することにより、導電性接着剤の焼結体の割れや欠けが効果的に抑制され、機械的強度に優れた焼結体を得られることを見出した。さらに、このような焼結体は、高い導電性を備え、接着性に優れることも見出した。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。

[0012] 即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1. 第1の保護層を有し、平均粒子径が10nm～30nmである第1の銀微粒子Aと、

第2の保護層を有し、平均粒子径が50nm～100nmである第2の銀微粒子Bと、

を含み、

前記第2の保護層が、ヒドロキシ脂肪酸を含み、

前記第1の銀微粒子Aと、前記第2の銀微粒子Bとの質量比（A：B）が、5：95～40：60の範囲内にある、導電性接着剤。

項2. 前記第1の保護層が、脂肪酸及びアルキルアミンの少なくとも一方を含む、項1に記載の導電性接着剤。

項3. 前記第1の銀微粒子Aと前記第2の銀微粒子Bの合計割合が、80質量%以上である、項1または2に記載の導電性接着剤。

項4. 溶媒をさらに含む、項1～3のいずれかに記載の導電性接着剤。

項5. 第1の保護層を有し、平均粒子径が10nm～30nmである第1の銀微粒子Aと、ヒドロキシ脂肪酸を含む第2の保護層を有し、平均粒子径が50nm～100nmである第2の銀微粒子Bとを、前記第1の銀微粒子Aと、前記第2の銀微粒子Bとの質量比（A：B）が、5：95～40：60の範囲内となるように混合する工程を備える、導電性接着剤の製造方法。

項 6. 項 1 ～ 4 のいずれかに記載の導電性接着剤の焼結体。

項 7. 項 6 に記載の焼結体により部材間が接着された部分を備えている、回路または電極。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、焼結による割れや欠け等が発生し難く、機械的強度（せん断強度）に優れた焼結体を得られる導電性接着剤を提供することができる。さらに、本発明によれば、当該導電性接着剤の製造方法、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回路または電極を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の導電性接着剤は、第 1 の保護層を有し、平均粒子径が 10 nm ～ 30 nm である第 1 の銀微粒子 A と、第 2 の保護層を有し、平均粒子径が 50 nm ～ 100 nm である第 2 の銀微粒子 B とを含み、第 2 の保護層が、ヒドロキシ脂肪酸を含み、第 1 の銀微粒子 A と、第 2 の銀微粒子 B との質量比（A : B）が、5 : 95 ～ 40 : 60 の範囲内にあることを特徴とする。以下、本発明の導電性接着剤、当該導電性接着剤の製造方法、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回路または電極について詳述する。

[0015] 1. 導電性接着剤

本発明の導電性接着剤は、前述の第 1 の銀微粒子 A 及び第 2 の銀微粒子 B（以下、「第 1 の銀微粒子 A 及び第 2 の銀微粒子 B」を総称して、「銀微粒子」ということがある）を所定の割合で含んでいる。

[0016] 第 1 の銀微粒子 A は、銀により構成された粒子（銀粒子）の表層に、第 1 の保護層を有している。第 1 の保護層を形成する材料としては、銀粒子の表層を形成でき、かつ、保護層として機能できるもの（例えば、第 1 の銀微粒子 A 及び第 2 の銀微粒子 B の凝集を抑制する層）であれば、特に制限されないが、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は、好ましくは脂肪酸、アルキルアミン、ヒドロキシ脂肪酸等が挙げられる。保護

層は、1種類の材料により構成されていてもよいし、2種類以上の材料により構成されていてもよい。

[0017] 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。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、カプロン酸、2-エチルヘキシル酸、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸が好ましい。脂肪酸は、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使用してもよい。

[0018] 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。なお、本発明の導電性接着剤において、銀微粒子Aの第1の保護層にアルキルアミンが含まれている場合にも、導電性接着剤の焼結時に、当該第1の保護層中のアルキルアミンは銀微粒子Aの表面から離脱するため、得られる焼結体の導電性には実質的に影響を与えない。

[0019] 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。アルキルアミンは、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使用してもよい。

[0020] 第1の保護層において、アルキルアミンと脂肪酸とを併用する場合、アルキルアミンと脂肪酸とのモル比（アルキルアミン：脂肪酸）としては、好ましくは約90：10～約99.9：0.1の範囲、より好ましくは約95：5～約99.5：0.5の範囲が挙げられる。

[0021] 第1の保護層に含まれ得るヒドロキシ脂肪酸としては、後述の第2の保護層に含まれるヒドロキシ脂肪酸と同じものが挙げられる。

[0022] 第1の銀微粒子Aにおける第1の保護層の割合（質量%）としては、特に

制限されないが、第1の銀微粒子Aの表面を保護しつつ、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、好ましくは0.1質量%～10質量%程度、より好ましくは1質量%～8質量%程度が挙げられる。

[0023] 第1の銀微粒子Aの平均粒子径は、10nm～30nmの範囲にある。本発明においては、このような特定の粒子径を有する第1の銀微粒子Aと、後述の第2の銀微粒子Aとを特定の配合比で併用することにより、導電性接着剤の焼結体の機械的強度を効果的に高めることが可能となる。同様の観点から、第1の銀微粒子Aの平均粒子径は、15～25nmの範囲にあることが好ましい。

[0024] 本発明において、第1の銀微粒子Aの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡で観察される画像に含まれる30個以上の粒子の長辺の長さの平均値である。なお、本発明の第1の銀微粒子Aのみについて、走査型電子顕微鏡で観察する場合には、画像に含まれる任意の30個以上の粒子の長辺の長さの平均値とすることができる。また、第1の銀微粒子Aと後述の第2の銀微粒子Bとが混合した導電性接着剤について、第1の銀微粒子Aの平均粒子径を求める場合には、走査型電子顕微鏡で観察される画像に含まれる粒子の長辺が短い順に30個以上の粒子を選択し、当該30個以上の粒子についての長辺の長さの平均値とする。

[0025] 第2の銀微粒子Bは、銀により構成された粒子（銀粒子）の表層に、第2の保護層を有している。本発明において、第2の保護層は、ヒドロキシ脂肪酸を含んでいる。

[0026] 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。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。第2の保護層に含まれるヒドロキシ脂肪酸は、1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0027] 第2の保護層には、ヒドロキシ脂肪酸に加えて、アルキルアミン、脂肪酸等がさらに含まれていてもよい。アルキルアミン、脂肪酸については、前述の第1の保護層で例示したものと同一ものが例示できる。

[0028] 第2の保護層において、アルキルアミンとヒドロキシ脂肪酸とを併用する場合、アルキルアミンとヒドロキシ脂肪酸とのモル比（アルキルアミン：ヒドロキシ脂肪酸）としては、好ましくは約90：10~約99.9：0.1の範囲、より好ましくは約95：5~約99.8：0.2の範囲が挙げられる。

[0029] 第2の銀微粒子Bにおける第2の保護層の割合（質量%）としては、特に制限されないが、第2の銀微粒子Bの表面を保護しつつ、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、好ましくは0.1質量%~10質量%程度、より好ましくは0.1質量%~5質量%程度が挙げられる。

[0030] 第2の銀微粒子Bの平均粒子径は、50nm~100nmの範囲にある。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、第2の銀微粒子Bの平均粒子径は、65nm~90nmの範囲にあることが好ましい。

[0031] 本発明において、第2の銀微粒子Bの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡で

観察される画像に含まれる30個以上の粒子の長辺の長さの平均値である。
なお、本発明の第2の銀微粒子Bのみについて、走査型電子顕微鏡で観察する場合には、画像に含まれる任意の30個以上の粒子の長辺の長さの平均値とすることができる。また、第2の銀微粒子Bと前述の第1の銀微粒子Aとが混合した導電性接着剤について、第2の銀微粒子Bの平均粒子径を求める場合には、走査型電子顕微鏡で観察される画像に含まれる粒子の長辺が長い順に30個以上の粒子を選択し、当該30個以上の粒子についての長辺の長さの平均値とする。

[0032] 本発明の導電性接着剤においては、第1の銀微粒子Aと、第2の銀微粒子Bとの質量比(A:B)が、5:95~40:60の範囲内にある。本発明においては、上記所定範囲の粒子径を備える第1の銀微粒子Aと、当該第1の銀微粒子Aよりも粒子径が大きく、かつ、特定の保護層を有する第2の銀微粒子Aとを、このような質量比で併用することにより、導電性接着剤の焼結体の機械的強度を効果的に高めることが可能となる。この機序の詳細は、必ずしも明らかではないが、例えば、次のように考えることができる。すなわち、本発明の導電性接着剤の焼結時において、平均粒子径の小さい第1の銀微粒子Aが、第2の銀微粒子Bの隙間を埋めるようにして、先行して焼結が進行し、その後に、ヒドロキシ脂肪酸で保護された粒子径の大きな第2の銀微粒子Bの焼結が安定して進行するため、焼結時の割れや欠けが抑制され、結果として、機械的強度に優れた焼結体を得られるものと考えられる。

[0033] 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、本発明の導電性接着剤において、第1の銀微粒子Aと、第2の銀微粒子Bとの質量比(A:B)としては、好ましくは、10:90~40:60程度、20:80~40:60程度、5:95~30:70程度、10:90~30:70程度、20:80~30:70程度、が挙げられる。

[0034] 本発明の導電性接着剤において、第1の銀微粒子Aと前記第2の銀微粒子Bの合計割合としては、特に制限されないが、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%~95質量%程度が挙げられる。

[0035] 本発明の導電性接着剤は、第1の銀微粒子A及び第2の銀微粒子Bに加えて、さらに溶媒を含むことが好ましい。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。

[0036] 溶媒としては、第1の銀微粒子A及び第2の銀微粒子B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-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、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、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。

[0037] 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。

[0038] 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、第1の銀微粒子A及び第2の銀微粒子Bの分散性が良い。

[0039] 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、好ましくは20質量%以下、より好ましくは5質量%～15質量%程度が挙げられる。

[0040] 本発明の導電性接着剤には、導電性接着剤に通常含まれる、添加剤を添加してもよい。

[0041] 2. 導電性接着剤の製造方法

本発明の導電性接着剤は、第1の保護層を有し、平均粒子径が10nm～30nmである第1の銀微粒子Aと、ヒドロキシ脂肪酸を含む第2の保護層を有し、平均粒子径が50nm～100nmである第2の銀微粒子Bとを、前記第1の銀微粒子Aと、第2の銀微粒子Bとの質量比（A：B）が、5：95～40：60の範囲内となるように混合する工程を備える方法により、簡便に製造することができる。ここで、第1の銀微粒子A及び第2の銀微粒子Bの詳細については、前述の「1. 導電性接着剤」において詳述した通りである。

[0042] 本発明の導電性接着剤の製造方法において、第1の銀微粒子Aと、第2の銀微粒子Bとの混合は、第1の銀微粒子Aの分散液と、第2の銀微粒子Bの分散液とを混合することによって行うことが好ましい。第1の銀微粒子Aの平均粒子径は10nm～30nm、第2の銀微粒子Bの平均粒子径は50nm～100nmであり、両粒子とも、ナノサイズの粒子径を備えていることから、溶媒中に分散した状態で混合しなければ、これらの粒子が均一に分散した導電性接着剤を得ることは困難といえる。なお、溶媒としては、前述の

「１．導電性接着剤」で例示したものが好ましい。

[0043] 第１の銀微粒子Ａ及び第２の銀微粒子Ｂの製造方法としては、特に制限されず、それぞれ、公知の方法により製造することができる。これらの製造方法としては、例えば、特開２０１５－４０３１９号公報に記載の方法等が挙げられる。第１の銀微粒子Ａ及び第２の銀微粒子Ｂの製造方法の一例を以下に示す。

[0044] まず、第１の銀微粒子Ａまたは第２の銀微粒子Ｂを製造するための組成物（銀微粒子調製用組成物）を用意する。具体的は、銀微粒子の原料となる銀化合物（好ましくは、シュウ酸銀等）と、第１の保護層または第２の保護層を構成する成分（前述の脂肪酸、アルキルアミン、ヒドロキシ脂肪酸等）、及び有機溶媒を準備する。次に、これらの各成分を混合して銀微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、前述の第１の銀微粒子Ａ及び第２の銀微粒子Ｂの構成となるように、適宜調製すればよい。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、第１の保護層に脂肪酸を用いる場合、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。第１の保護層にアルキルアミンを用いる場合、アルキルアミンの含有量としては、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。第２の保護層にヒドロキシ脂肪酸を用いる場合、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。

[0045] 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、銀微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。

[0046] 次に、銀微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、銀微粒子が生成する。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。

[0047] 反応温度は、熱分解反応が進行し、銀微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わせて、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。

[0048] 熱分解反応により生成した銀微粒子は、未反応原料を含む混合物として得られるため、銀微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、銀微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微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。

[0049] 銀微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、得られる銀微粒子の平均粒子径を調整することができる。

[0050] 3. 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「1. 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、導電性接着剤の第1の保護層及び第2の保護層を構成している成分が、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。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] 4. 回路または電極

本発明の回路または電極は、それぞれ、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、本発明の回路または電極は、前述の「1. 導電性接着剤」で詳述した本発明の導電性接着剤を、回路または電極の部材間に配置し、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。

[0053] 前述の通り、本発明の焼結体は、高い導電性と高い接着力を発揮しつつ、機械的強度が効果的に高められていることから、これを備える回路または電極においても、部材間の導電性及び密着性に優れており、機械的強度も優れている。

実施例

[0054] 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。

[0055] 実施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（ $(\text{COOA g})_2$ ）特許文献1（特許第5574761号公報）に記載の方法で合成した。
- ・ リシノール酸（東京化成工業株式会社製）
- ・ オレイン酸（和光純薬工業株式会社製）
- ・ N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン（和光純薬工業株式会社製）
- ・ シクロヘキシルアミン（和光純薬工業株式会社製）
- ・ n-ドデシルアミン（和光純薬工業株式会社製）
- ・ n-ブチルアミン（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）
- ・ n-オクチルアミン（和光純薬工業株式会社）

[0056] <合成例 1>

磁気攪拌子を入れた50 mL ガラス製遠沈管に、リシノール酸（0.03 g）、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン（2.6 g）、及びブタノール（4.8 g）を投入し、1分間程度攪拌したのち、シュウ酸銀（3.2 g）を投入し、約10分間攪拌することで、銀微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℃の湯浴で30分間攪拌し、さらに、90℃の油浴にて30分間攪拌した。放冷後、磁気攪拌子を取り出し、各組成物にメタノール1.5 g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3000 rpm（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15 gの添加、攪拌、遠心分離、及び上澄み除去の工程を2回繰り返し、製造された銀微粒子を回収した。

[0057] <合成例 2>

磁気攪拌子を入れた50 mL ガラス製遠沈管に、オレイン酸（0.06 g）、n-オクチルアミン（1.40 g）、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン（0.43 g）、n-ドデシルアミン（0.16 g）、シクロヘキシルアミン（0.12 g）、n-ブチルアミン（0.64 g）を投入し、1分間程度攪拌したのち、シュウ酸銀（3.2 g）を投入し、約10分間攪拌することで、銀微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℃の湯浴で30分間攪拌し、さらに、90℃の油浴にて30分間攪拌した。放冷後、磁気攪拌子を取り出し、各組成物にメタノール15 g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3000 rpm（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15 gの添加、攪拌、遠心分離、及び上澄み除去の工程を2回

繰り返し、製造された銀微粒子を回収した。

[0058] ＜合成例 3＞

磁気攪拌子を入れた 50 mL ガラス製遠沈管に、オレイン酸 (0.1 g)、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン (3.25 g)、及びブタノール (6.0 g) を投入し、1 分間程度攪拌したのち、シュウ酸銀 (4.0 g) を投入し、約 10 分間攪拌することで、銀微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℃ の湯浴で 30 分間攪拌し、さらに、90℃ の油浴にて 30 分間攪拌した。放冷後、磁気攪拌子を取り出し、各組成物にメタノール 15 g 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 3000 rpm（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 15 g の添加、攪拌、遠心分離、及び上澄み除去の工程を 2 回繰り返し、製造された銀微粒子を回収した。

[0059] （平均粒子径の測定）

合成例 1～3 で得られた各銀微粒子を、走査型電子顕微鏡（日立ハイテク製 S-4500）にて観察し、画像に含まれる任意の 30 個の粒子の長辺の長さを測定して、平均値を求めた。結果を表 1 に示す。

[0060] [表1]

	合成例 1	合成例 2	合成例 3
平均粒子径 (nm)	76.5	18.9	66.0
保護層の組成	リシノール酸, N,N-ジメチル-1,3-ジ アミノプロパン	オレイン酸, n-オクチルアミン N,N-ジメチル-1,3-ジア ミノプロパン, n-ドデシルアミン, シクロヘキシルアミン, n-ブチルアミン	オレイン酸, N,N-ジメチル-1,3 -ジアミノプロパン

[0061] (実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 5)

合成例 1 で得られた銀微粒子並びに合成例 2 で得られた銀微粒子を表 2 に示す所定の割合で混合し、総重量の 10% 相当のテルピネオールを添加し、分散液を得た。この液をクラボウ社製のマゼルスターを用い、2 回攪拌優先モードにて混合し、各導電性接着剤を調製した。

[0062] 次に、銅板上に無電解銀めっきを $0.5\ \mu\text{m}$ 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 $50\ \mu\text{m}$ となるように、均一に塗膜を行い、その上に裏面（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 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ ）を上に乗せた。これを乾燥器（循環式）により、所定温度（ 150°C 、 175°C ）にて 60 分間加熱させ、各導電性接着剤が焼結した塗膜を得た。

[0063] (機械的強度の評価)

各実施例で得られた各塗膜のせん断強度は、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。結果を表 2 に示す。

[0064] (塗膜の割れや欠けの評価)

各実施例で得られた各塗膜の表面を目視で観察し、塗膜の割れや欠けの有無を評価した。結果を表 2 に示す。

[0065]

[表2]

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
合成例2の銀微粒子 (20nm) の割合	0	5	10	20	30	40	45	50	60	100
合成例1の銀微粒子 (80nm) の割合	100	95	90	80	70	60	55	50	40	0
焼成条件 150℃、60分間	せん断強度 (kgf/チップ) 1.5	せん断強度 (kgf/チップ) 7.0	せん断強度 (kgf/チップ) 5.7	せん断強度 (kgf/チップ) 5.7	せん断強度 (kgf/チップ) 5.4	せん断強度 (kgf/チップ) 3.6	せん断強度 (kgf/チップ) 3.3	せん断強度 (kgf/チップ) 3.0	せん断強度 (kgf/チップ) 1.9	せん断強度 (kgf/チップ) 0
焼成条件 175℃、60分間	塗膜の割れ、欠けの有無 7.5	塗膜の割れ、欠けの有無 10.7	塗膜の割れ、欠けの有無 13.9	塗膜の割れ、欠けの有無 12.4	塗膜の割れ、欠けの有無 10.6	塗膜の割れ、欠けの有無 10.2	塗膜の割れ、欠けの有無 8.6	塗膜の割れ、欠けの有無 6.7	塗膜の割れ、欠けの有無 3.4	塗膜の割れ、欠けの有無 2.6

[0066] (比較例6)

合成例1で得られた銀微粒子並びに合成例3で得られた銀微粒子を銀微粒子の含有割合(重量)が、30:70となるように混合し、総重量の10%相当のテルピネオールを添加し、分散液を得た。この液をクラボウ社製のマ

ゼルスターを用い、2回攪拌優先モードにて混合し、各導電性接着剤を調製した。

[0067] 次に、銅板上に無電解銀めっきを $0.5\mu\text{m}$ 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 $50\mu\text{m}$ となるように、均一に塗膜を行い、その上に裏面（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 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ ）を上に乗せた。これを乾燥器（循環式）により、所定温度にて60分間加熱させ、各導電性接着剤が焼結した塗膜を得た。得られた塗膜について、実施例1～5及び比較例1～5と同様にして、機械的強度の評価及び塗膜の割れや欠けの評価を行った。結果を表3に示す。

[0068] [表3]

		比較例6
合成例3の銀微粒子（70nm）の割合		70
合成例1の銀微粒子（80nm）の割合		30
焼成条件 150℃、60分間	せん断強度（kgf/チップ）	1.2
	塗膜の割れ、欠けの有無	有り
焼成条件 175℃、60分間	せん断強度（kgf/チップ）	3.7
	塗膜の割れ、欠けの有無	有り

[0069] 表2に示される結果から明らかな通り、オレイン酸を保護層に用いた銀微粒子（ 20nm ）とリシノール酸を保護層に用いた銀微粒子（ 80nm ）とを質量比5：95～40：60の混合割合で含む実施例1～5の導電性接着剤は、焼成温度が 150°C 及び 175°C のいずれにおいても、当該混合割合の範囲外とした比較例1～5と比較して、塗膜のせん断強度が高く、塗膜の割れや欠けも無かった。なお、質量比45：55（比較例2）、及び50：50（比較例3）においても、塗膜のせん断強度は実施例と同定どの値が得られるが、塗膜の割れや欠けがあった。これは、 20nm 粒子の含有量が多くなると、焼結後の塗膜に応力が掛かるためと考えられる。また、比較例6においては、オレイン酸を保護層に用いた銀微粒子（ 70nm ）とリシノール酸を保護層に用いた銀微粒子（ 80nm ）を質量比70：30の混合割合で含むが、実施例1～5と比較して、塗膜のせん断強度が低く、塗膜の割れ

や欠けがあった。

[0070] (比較例 7 ~ 14)

合成例 2 で得られた銀微粒子並びに合成例 3 で得られた銀微粒子を表 4 に示す所定の割合で混合し、総重量の 10% 相当のテルピネオールを添加し、分散液を得た。この液をクラボウ社製のマゼルスターを用い、2 回攪拌優先モードにて混合し、各導電性接着剤を調製した。

[0071] 次に、銅板上に無電解銀めっきを $0.5\ \mu\text{m}$ 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 $50\ \mu\text{m}$ となるように、均一に塗膜を行い、その上に裏面（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 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ ）を上に乗せた。これを乾燥器（循環式）により、所定温度（ 150°C 、 175°C ）にて 60 分間加熱させ、各導電性接着剤が焼結した塗膜を得た。得られた塗膜について、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 と同様にして、機械的強度の評価及び塗膜の割れや欠けの評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0072]

[表4]

	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
合成例2の銀微粒子 (20nm) の割合	0	10	20	30	40	50	60	100
合成例3の銀微粒子 (70nm) の割合	100	90	80	70	60	50	40	0
焼成条件	せん断強度 (kgf/チップ)	1.0	1・3	0.9	0.7	0.6	0.3	0.3
150℃、60分間	塗膜の割れ、欠けの有無	有り						
焼成条件	せん断強度 (kgf/チップ)	2.2	2.7	2.6	2.7	2.6	2.1	2.4
175℃、60分間	塗膜の割れ、欠けの有無	有り						

表4に示される結果から明らかな通り、オレイン酸を保護層に用いた銀微粒子 (20nm) とオレイン酸を保護層に用いた銀微粒子 (70nm) 混合した比較例7～14では、いずれの混合割合においても、塗膜のせん断強度が低く、塗膜の割れや欠けがあった。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の保護層を有し、平均粒子径が10nm～30nmである第1の銀微粒子Aと、
第2の保護層を有し、平均粒子径が50nm～100nmである第2の銀微粒子Bと、
を含み、
前記第2の保護層が、ヒドロキシ脂肪酸を含み、
前記第1の銀微粒子Aと、前記第2の銀微粒子Bとの質量比（A：B）が、5：95～40：60の範囲内にある、導電性接着剤。
- [請求項2] 前記第1の保護層が、脂肪酸及びアルキルアミンの少なくとも一方を含む、請求項1に記載の導電性接着剤。
- [請求項3] 前記第1の銀微粒子Aと前記第2の銀微粒子Bの合計割合が、80質量%以上である、請求項1または2に記載の導電性接着剤。
- [請求項4] 溶媒をさらに含む、請求項1～3のいずれかに記載の導電性接着剤。
- [請求項5] 第1の保護層を有し、平均粒子径が10nm～30nmである第1の銀微粒子Aと、ヒドロキシ脂肪酸を含む第2の保護層を有し、平均粒子径が50nm～100nmである第2の銀微粒子Bとを、前記第1の銀微粒子Aと、前記第2の銀微粒子Bとの質量比（A：B）が、5：95～40：60の範囲内となるように混合する工程を備える、導電性接着剤の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の導電性接着剤の焼結体。
- [請求項7] 請求項6に記載の焼結体により部材間が接着された部分を備えている、回路または電極。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J1/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(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)

C09J1/00-201/10, B22F1/00-1/02, H01B1/00-1/24

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.
A	WO 2011/007442 A1 (Applied Nanoparticle Laboratory Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraphs [0027] to [0029], [0068] to [0069], [0105]; fig. 1 to 2 & US 2012/0114972 A1 claims; paragraphs [0036], [0038], [0105] to [0106]; table 7; fig. 1 to 2	1-7
A	WO 2013/108408 A1 (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 25 July 2013 (25.07.2013), claims; paragraph [0121] & US 2015/0028085 A1 claim 1; table 1 & TW 201330954 A & KR 10-2014-0101863 A & EP 2805783 A1 & CN 104066534 A	1-7

☒ 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
30 March 2017 (30.03.17)

Date of mailing of the international search report
11 April 2017 (11.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008729

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/185073 A1 (Bando Chemical Industries, Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), claims; paragraph [0124] & US 2016/0121432 A1 claims 1, 3; table 1 & TW 201503983 A & EP 2998050 A1	1-7
A	JP 2014-055332 A (Nihon Handa Co., Ltd.), 27 March 2014 (27.03.2014), claim 9; paragraphs [0025], [0033] to [0035] (Family: none)	1-7
A	WO 2016/017599 A1 (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 04 February 2016 (04.02.2016), claims; paragraphs [0018] to [0023], [0060]; table 1 & TW 201619400 A & JP 2016-35101 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））											
Int.Cl. C09J1/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(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. C09J1/00-201/10, B22F1/00-1/02, H01B1/00-1/24											
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											
<table style="width: 100%;"> <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>1971-2017年</td></tr> <tr><td>日本国実用新案登録公報</td><td>1996-2017年</td></tr> <tr><td>日本国登録実用新案公報</td><td>1994-2017年</td></tr> </table>				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
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									
A	WO 2011/007442 A1（株式会社応用ナノ粒子研究所） 2011.01.20, 請求の範囲、[0027] - [0029] [0068] - [0069] [0105]、 図 1-2 & US 2012/0114972 A1 Claims、[0036] [0038] [0105] - [0106]、TABLE 7、FIG.1-2	1-7 1-7									
A	WO 2013/108408 A1（DOWAエレクトロニクス株式会社） 2013.07.25, 請求の範囲、[0121] & US 2015/0028085 A1 Claim 1、TABLE 1										
☒ 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。											
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"> * 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 </td> <td style="width: 50%;"> 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 </td> </tr> </table>				* 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						
* 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									
30.03.2017		11.04.2017									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 澤村 茂実	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">4Z</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">9158</td> </tr> </table>	4Z	9158						
4Z	9158										
		電話番号 03-3581-1101 内線 3480									

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
	& TW 201330954 A & KR 10-2014-0101863 A & EP 2805783 A1 & CN 104066534 A	
A	WO 2014/185073 A1 (バンドー化学株式会社) 2014.11.20, 請求の範囲、[0124] & US 2016/0121432 A1 Claims 1, 3, TABLE 1 & TW 201503983 A & EP 2998050 A1	1-7
A	JP 2014-055332 A (ニホンハンド株式会社) 2014.03.27, 請求項 9、【0025】 【0033】 - 【0035】 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2016/017599 A1 (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2016.02.04, 請求の範囲、[0018] - [0023] [0060]、表 1 & TW 201619400 A & JP 2016-35101 A1	1-7