

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 8 月 17 日 (17.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/085481 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/00 (2006.01) H01R 11/01 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301836
- (22) 国際出願日: 2006 年 2 月 3 日 (03.02.2006)
- (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 2005-033497 2005 年 2 月 9 日 (09.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 久保田 敬士 (KUBOTA, Takashi) [JP/JP]; 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 宮▲崎▼主税, 外(MIYAZAKI, Chikara et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町 1 丁目 5 番 4 号 大同生命ビル 6 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE FINE PARTICLES, ANISOTROPIC ELECTRICALLY CONDUCTIVE MATERIAL, AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE CONNECTION METHOD

(54) 発明の名称: 導電性微粒子、異方性導電材料、及び導電接続方法

(57) Abstract: This invention provides electrically conductive fine particles, which, even when used particularly in plasma display panels, have low connection resistance and is large in current capacity at the time of connection, further can prevent migration upon heating, and can realize high connection reliability, and anisotropic electrically conductive materials using the electrically conductive fine particles and an electrically conductive connection method. The electrically conductive fine particles (2) comprise particles (2) and films formed by electroless plating on the surface of the particles, that is, a nickel plating film (3), a tin plating film (4), and a bismuth plating film (5) provided in that order, and a silver plating film (6) provided on the outermost surface. The anisotropic electrically conductive material comprises the above electrically conductive fine particles dispersed in a resin binder. The electrically conductive connection method comprises heating the above electrically conductive fine particles on the surface of an electrode to cause metal heat diffusion to form a silver-bismuth-tin alloy film and to allow a part of the softened alloy film to flow on the surface of the electrode, thereby increasing the contact area.

(57) 要約: 特にプラズマディスプレイパネルに用いられた場合でも、接続抵抗が低く接続時の電流容量が大きく、更に加熱によりマイグレーション防止となる、接続信頼性が高い導電性微粒子、並びに該導電性微粒子を用いた異方性導電材料、及び導電接続方法を提供する。粒子 2 の表面に無電解メッキ法により、ニッケルメッキ被膜 3、錫メッキ被膜 4、ビスマスメッキ被膜 5 が順番に形成されており、最表面に銀メッキ被膜 6 が形成されている導電性微粒子 2、該導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなる異方性導電材料、該導電性微粒子を電極表面上で加熱することにより金属熱拡散を起こさせ、銀-ビスマ-錫の合金被膜を形成させるとともに、軟化した合金被膜の一部を電極表面に流動させて接触面積を拡大させる導電接続方法。

明 細 書

導電性微粒子、異方性導電材料、及び導電接続方法

技術分野

- [0001] 本発明は、導電性微粒子、異方性導電材料、及び導電接続方法に関し、詳しくは、接続抵抗が低く接続時の電流容量が大きく、更に加熱によりマイグレーション防止となる、接続信頼性が高い導電性微粒子、並びに該導電性微粒子を用いた異方性導電材料、及び導電接続方法に関する。

背景技術

- [0002] 導電性微粒子は、バインダー樹脂等と混合させるなどして、異方性導電フィルム、異方性導電ペースト、異方性導電粘着剤等の異方性導電材料の主要構成材料として広く用いられている。これらの異方性導電材料は、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電子機器において、基板同士を電氣的に接続したり、半導体素子等の小型部品を基板に電氣的に接続したりするために、相対向する基板や電極端子の間に挟み込んで使用されている。
- [0003] このような導電性微粒子としては、有機基材粒子又は無機基材粒子の外表面に金属メッキを施したものが広く用いられている。
- [0004] 近年、電子機器や電子部品の小型化が進み、基板等の配線も微細になり、接続部の信頼性の向上が急務となってきている。更に、最近開発されているプラズマディスプレイパネルへ適用するための素子等は、大電流駆動タイプとなっているため、大電流に対応できる導電性微粒子が求められている。しかしながら、基材粒子が樹脂粒子等の非導電性粒子では、無電解メッキにより設けられる導電層も通常はあまり厚くすることができないため、接続時の電流容量が少ないという問題があった。
- [0005] 一方、大電流対応を必要とするプラズマディスプレイパネルに用いられる電極接合部材として金属粒子を基材粒子とする導電性微粒子が報告されている(例えば、特許文献1、特許文献2参照)。
- [0006] 特許文献1には、ニッケル粒子や金メッキされたニッケル粒子の導電性微粒子が分散された接着剤シートを圧着して接合する方法が開示されている。また、特許文献2

には、ニッケルや銅等を主成分とする金属粉末に金を被覆してなる導電性微粒子が用いられた部材が開示されている。

[0007] しかしながら、基材粒子がニッケル粒子の導電性微粒子では、更なる大電流対応や接続信頼性の向上には十分ではない。また、基材粒子にニッケルより抵抗値の低い銅を用いた場合には、銅の酸化やマイグレーションという問題があった。すなわち、銅金属粒子表面に通常用いられる置換金メッキを行うと、金メッキ被膜は拡散による合金が形成され、これにより形成された金－銅の合金被膜の場合は、合金被膜層にピンホールができて、銅の酸化防止やマイグレーション防止が十分ではなかった。また、通常、最表面は接続抵抗値の低減化や表面の安定化を図るために金が用いられている。しかしながら、金は高価であるため、例えば銀を最表面に用いることが考えられるが、銀は単体ではマイグレーションしやすいという問題があった。

[0008] 更に、接続部の信頼性の向上が急務となってきた近年においては、導電性微粒子を用いた、例えば異方性導電フィルム(ACF)で熱圧着により電極間を接続したものでは、通常、導電性微粒子での電極への接触面積は小さく、接続信頼性が十分でない場合があった。このため、特に、大電流駆動タイプとなっているプラズマディスプレイパネルへ適用するためには、より接続信頼性の向上が求められてきている。

特許文献1:特開平11-16502号公報

特許文献2:特開2001-143626号公報

発明の開示

[0009] 本発明は、上記現状に鑑み、特にプラズマディスプレイパネルに用いられた場合でも、接続抵抗が低く接続時の電流容量が大きく、更に加熱によりマイグレーション防止となる、接続信頼性が高い導電性微粒子、並びに該導電性微粒子を用いた異方性導電材料、及び導電接続方法を提供することを目的とする。

[0010] 上記目的を達成するために請求項1記載の発明によれば、粒子と、粒子表面に無電解メッキ法により形成された導電性被膜とを備え、前記導電性被膜が、無電解メッキにより内側から順に形成されたニッケルメッキ被膜、錫メッキ被膜、及びビスマスメッキ被膜を有し、さらに該導電性被膜が最外側表面に、銀メッキ被膜を有することを特徴とする導電性微粒子が提供される。

[0011] また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなる異方性導電材料を提供する。

[0012] また、請求項3記載の発明は、請求項1記載の導電性微粒子を電極表面上で加熱することにより金属熱拡散を起こさせ、銀－ビスマス－錫の合金被膜を形成させるとともに、軟化した合金被膜の一部を電極表面に流動させて接触面積を拡大させる導電接続方法を提供する。

[0013] 以下、本発明の詳細を説明する。

本発明の導電性微粒子は、基材粒子としての粒子の表面に、導電性被膜が形成されている構造を有する。この導電性被膜では、無電解メッキ法により、ニッケルメッキ被膜、錫メッキ被膜、ビスマスメッキ被膜が順番に形成されており、最表面に銀メッキ被膜が形成されている。

[0014] すなわち、例えば図1に模式的断面図で示すように、本発明の導電性微粒子1は、基材粒子としての粒子2の表面に、無電解メッキ法により、ニッケルメッキ被膜3、錫メッキ被膜4、及びビスマスメッキ被膜5が順に形成された構造を有する。上記導電性被膜では、このニッケルメッキ被膜3、錫メッキ被膜、及びビスマスメッキ被膜5の積層されている部分のさらに外側に銀メッキ被膜6が形成されている。従って、最表面は銀メッキ被膜6である。

[0015] なお、銅金属粒子を基材粒子とし、表面に各金属メッキ被膜を形成させると、接続抵抗が低く接続時の電流容量が大きく、特にプラズマディスプレイパネルに用いられた場合に、良好な導電性微粒子となる。

[0016] 本発明の導電性微粒子は、加熱した場合には、錫メッキ被膜、ビスマスメッキ被膜、及び銀メッキ被膜の間で金属熱拡散により、銀－ビスマス－錫の合金被膜が形成される。上記合金被膜が形成されると、本発明の導電性微粒子はマイグレーションを防止することができる。

[0017] 一般に、プラズマディスプレイパネルにおいては、端子間に250V程度の高電圧がかけられるため、水分と金属イオンが電極間に存在すると、高電圧と合わさってマイグレーションが発生する原因となってしまう。上記合金被膜が形成されると、金属イオンの溶出がなく、マイグレーションが防止される。

- [0018] 上記加熱は、120℃以上で行われることが好ましい。加熱が、120℃未満であると、錫メッキ被膜、ビスマスメッキ被膜、及び銀メッキ被膜の間で金属熱拡散が起こり難い。また、加熱の上限は、基材粒子の溶融が起こらない温度以下が好ましい。なお、銅金属粒子を用いる場合は1000℃以下であることが好ましい。
- [0019] 上記加熱の方法は、特に限定されないが、例えば、本発明の導電性微粒子を用いて異方性導電材料を作製し、例えば異方性導電フィルムで、電極に熱圧着する際に120℃以上に加熱する方法が好ましい。通常、異方性導電フィルムを用いて電極間を接続する場合には、120℃以上で熱圧着が行われる。
- [0020] 本発明の導電性微粒子は、例えば、異方性導電フィルムを用いて電極間を接続する場合に通常用いられる120～400℃の範囲で加熱した場合には、錫メッキ被膜、ビスマスメッキ被膜、及び銀メッキ被膜の間で金属熱拡散により、銀－ビスマス－錫の合金被膜が形成される。なお、銅金属粒子を基材粒子とする場合では、ニッケルメッキ被膜は、錫が基材粒子である銅に金属熱拡散するのを防ぐために設けられる。
- [0021] 本発明において、銀－ビスマス－錫の合金被膜が形成されていることの確認は、例えば、X線回折分析、エネルギー分散型X線分光法（以下、単に「EDX」とも称す）等により行うことができる。
- また、上記合金被膜の組成の含有割合を調べる方法は、例えば、蛍光X線回折分析、EDX等により行うことができる。
- [0022] 本発明の異方性導電材料は、本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなるものである。
- [0023] 上記異方性導電材料としては、本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されていれば特に限定されるものではなく、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等が挙げられる。
- [0024] 上記異方性導電材料が用いられる接続対象としては、基板、半導体等の部品等が挙げられる。これらの表面には、それぞれ電極部が形成されている。本発明の異方性導電材料として、例えば異方性導電フィルムを用いて電極間を接続する際には、上述のように120℃以上で熱圧着が行われる。

- [0025] 本発明の導電接続方法は、本発明の導電性微粒子を電極表面上で加熱することにより金属熱拡散を起こさせ、銀－ビスマス－錫の合金被膜を形成させるとともに、軟化した合金被膜の一部を電極表面に流動させて接触面積を拡大させるものである。
- [0026] 本発明の導電接続方法は、本発明の導電性微粒子が電極表面上で加熱することにより金属熱拡散を起こさせ、銀－ビスマス－錫の合金被膜を形成させているため、特にプラズマディスプレイパネルに用いられた場合にも、マイグレーションを防止することができ良好な導電接続が得られる。
- [0027] また、本発明の導電接続方法は、加熱することにより、銀－ビスマス－錫の合金被膜を形成させているため、合金被膜は軟化することができ、軟化した合金被膜の一部が電極表面に流動させて接触面積を拡大させることができる。このようにして導電性微粒子が、電極上で接触面積を拡大させることにより、特にプラズマディスプレイパネルに用いられた場合にも、接続信頼性が優れたものとなる。
- [0028] 本発明の導電接続方法において、導電性微粒子を電極表面上で加熱する方法としては、特に限定されないが、例えば、異方性導電フィルムを用いて電極に熱圧着する際に加熱する方法が好ましく用いられる。
- [0029] 上記加熱は、本発明の導電性微粒子において述べたように、120℃以上で行われることが好ましい。加熱が、120℃未満であると、錫メッキ被膜、ビスマスメッキ被膜、及び銀メッキ被膜の間で金属熱拡散が起こり難い。また、加熱の上限は、基材粒子である銅金属粒子の溶融が起こらない1000℃以下が好ましい。
- [0030] 本発明の導電接続方法は、加熱することにより導電性微粒子に金属熱拡散を起こさせ、銀－ビスマス－錫の合金被膜を形成させる。上述したように、導電性微粒子は、例えば、異方性導電フィルムを用いて電極間を接続する場合に通常用いられる120～400℃の範囲で加熱した場合には、錫メッキ被膜、ビスマスメッキ被膜、及び銀メッキ被膜の間で金属熱拡散により、銀－ビスマス－錫の合金被膜が形成される。
- [0031] 以下、本発明をより詳細に説明する。
- 本発明における基材粒子としては、樹脂粒子、無機粒子、有機無機ハイブリッド粒子、金属粒子などが挙げられる。樹脂粒子を構成する樹脂としては、例えば、ジビニルベンゼン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂、イミド樹脂などが挙げられ

る。また、無機粒子を構成する無機物としては、シリカ、カーボンブラックなどが挙げられる。また、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からなる有機無機ハイブリッドが挙げられる。また、金属粒子としては、銅金属や銅合金などが挙げられる。なかでも、基材粒子は銅金属であることが好ましい。

[0032] 本発明における銅金属粒子の銅の純度は、特に限定されないが、95重量%以上が好ましく、99重量%以上がより好ましい。銅の純度が95重量%未満であると、例えばプラズマディスプレイパネルに用いられた場合に、大電流が流されることへの接続信頼性確保が得られ難くなることがある。

[0033] 上記粒子の形状としては、特に限定されず、例えば、球状、繊維状、中空状、針状等の特定の形状を持った粒子でもよく、不定形状の粒子であってもよい。なかでも、良好な電氣的接続を得るために、粒子は球状が好ましい。

[0034] 上記粒子の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、1～100 μm が好ましく、2～20 μm がより好ましい。

[0035] また、上記粒子のCV値は、特に限定されるものではないが、10%以下が好ましく、7%以下がより好ましい。なお、CV値は、粒子径分布における標準偏差を平均粒子径で除して百分率とした値である。

[0036] 上記平均粒子径、CV値を満たしうる銅金属粒子の市販品としては、例えば、エス・サイエンス社製の球状銅粉「SCP-10」、三井金属社製の球状銅粉「MA-CD-S」等が挙げられる。

[0037] 基材粒子が銅金属粒子である場合には、上記粒子表面に無電解メッキを行う際には、銅金属粒子の表面を金属銅の活性面が出るまで浄化することが好ましい。銅金属粒子の表面を浄化する方法としては、特に限定されず、例えば、過硫酸塩等を使用する湿式法、プラズマ等を利用する乾式法等が挙げられ、なかでも、処理方法が簡便なため湿式法が好ましく用いられる。

[0038] 本発明におけるニッケルメッキ被膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、粒子の平均粒子径の1～5%が好ましい。

[0039] また、錫メッキ被膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、粒子の平均粒子径

の1～5%が好ましい。

[0040] また、ビスマスメッキ被膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、粒子の平均粒子径の1～3.5%が好ましい。

[0041] また、銀メッキ被膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、粒子の平均粒子径の0.01～0.05%が好ましい。

[0042] 本発明において、無電解メッキ法によりメッキ被膜を形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、還元ニッケルメッキ、還元錫メッキ、還元ビスマスメッキ、還元銀メッキ等の還元メッキや、置換錫メッキ等にて形成される方法が好適に用いられる。

[0043] 上記還元メッキにて形成される方法は、自己触媒型の還元メッキによる方法でも、下地触媒型の還元メッキによる方法でもよく、更に自己触媒型の還元メッキによる方法と下地触媒型の還元メッキによる方法とを併用してもよい。

[0044] 上記の、下地触媒型の還元メッキによる方法は、下地金属の表面で酸化反応を起こし析出金属の表面では酸化反応を起こさない還元剤を下地金属の表面に存在させ、メッキする金属塩を還元させて析出させることによりメッキ被膜を形成する方法である。

[0045] 上記ニッケルメッキ被膜を形成する場合、ニッケル塩としては、特に限定されず、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸ニッケル等が挙げられる。

[0046] また、上記錫メッキ被膜を形成する場合、錫塩としては、特に限定されず、例えば、塩化錫、硝酸錫等が挙げられる。

[0047] また、上記ビスマスメッキ被膜を形成する場合、ビスマス塩としては、特に限定されず、例えば、硝酸ビスマス等が挙げられる。

[0048] また、上記銀メッキ被膜を形成する場合、銀塩としては、特に限定されず、例えば、硝酸銀、塩化銀、シアン化銀等が挙げられる。

[0049] 次に、自己触媒型の還元ニッケルメッキの具体的な方法について説明する。

上記の、自己触媒型の還元ニッケルメッキによる方法は、まずパラジウム金属を付着させ触媒とし、その後自己触媒によりニッケルメッキ被膜を析出させる方法である。

[0050] 自己触媒型の還元ニッケルメッキ浴としては、例えば、ニッケル塩を基本とするメッキ浴に、錯化剤としてクエン酸、酒石酸等のカルボン酸類、グリシン等のアミノカルボ

ン酸類、還元剤として次亜リン酸ナトリウム等のリン系還元剤、ジメチルアミノボラン等のホウ素系還元剤、pH緩衝剤としてホウ酸等の他に酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸、及び、pH調整剤が添加されたメッキ浴等が挙げられる。

- [0051] 上記メッキ浴中のニッケル塩の濃度は、0.01～0.1mol/lが好ましい。
- [0052] 上記メッキ浴中の錯化剤としてクエン酸の濃度は、0.08～0.8mol/lが好ましい。
- [0053] 上記メッキ浴中の還元剤として次亜リン酸の濃度は、0.03～0.7mol/lが好ましい。
- [0054] 上記メッキ浴中の、pH変動を抑制するpH緩衝剤の濃度は、0.01～0.3mol/lが好ましい。
- [0055] また、上記メッキ浴中の、pHを調整するためのpH調整剤としては、例えば、アルカリ性側に調整する場合はアンモニア、水酸化ナトリウム等が挙げられ、なかでも、アンモニアが好ましく、酸性側に調整する場合は硫酸、塩酸等が挙げられ、なかでも、硫酸が好ましい。
- [0056] 上記メッキ浴のpHは、反応駆動力を高めるため高い方がよく、8～10が好ましい。
- [0057] 更に、上記メッキ浴の浴温は、反応駆動力を高めるため高い方がよいが、高過ぎると浴分解が起こることがあるため、50～70℃が好ましい。
- [0058] また、上記メッキ浴は、水溶液中に粒子が均一に分散していないと反応による凝集が生じ易くなるため、粒子を均一に分散させ、凝集を生じさせないように超音波及び攪拌機の少なくともいずれかの分散手段を用いることが好ましい。
- [0059] 次に、置換錫メッキ及び自己触媒型の還元錫メッキの具体的な方法について説明する。
- [0060] 上記の、置換錫メッキによる方法は、下地であるニッケルを溶解して、溶解したニッケル塩の電子を錫塩が受け取り、錫メッキ被膜を析出させる方法である。
- [0061] 置換錫メッキ浴としては、例えば、錫塩を基本とするメッキ浴に、錯化剤として酒石酸等のカルボン酸類、及びチオ尿素等の硫黄系化合物が添加されたメッキ浴等が挙げられる。
- [0062] 上記メッキ浴中の錫塩の濃度は、0.01～0.1mol/lが好ましい。

- [0063] 上記メッキ浴中の錯化剤として、酒石酸の濃度は、 $0.08 \sim 0.8 \text{ mol/l}$ が好ましく、チオ尿素の濃度は、 $0.08 \sim 0.8 \text{ mol/l}$ が好ましい。
- [0064] また、上記メッキ浴のpH調整、浴温調整、及び分散手段は、上述の還元ニッケルメッキ浴の場合と同様にして行うことが好ましい。
- [0065] 上記の、自己触媒型の還元錫メッキによる方法は、置換錫メッキ被膜が形成された上に自己触媒型の還元錫メッキとして不均化反応により錫メッキ被膜を形成させる方法である。
- [0066] 不均化反応としての還元錫メッキ浴としては、例えば、錫塩を基本とするメッキ浴に、錯化剤としてクエン酸、酒石酸等のカルボン酸類、還元剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等、及び、緩衝剤としてリン酸水素ナトリウム、リン酸水素アンモニウム等が添加されたメッキ浴等が挙げられる。
- [0067] 上記メッキ浴中の錫塩の濃度は、 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ が好ましい。
- [0068] 上記メッキ浴中の錯化剤としてクエン酸の濃度は、 $0.08 \sim 0.8 \text{ mol/l}$ が好ましい。
- [0069] 上記メッキ浴中の還元剤として水酸化ナトリウムの濃度は、 $0.3 \sim 2.4 \text{ mol/l}$ が好ましい。
- [0070] 上記メッキ浴中の、錫析出を安定させる緩衝剤のリン酸水素ナトリウムの濃度は、 $0.1 \sim 0.3 \text{ mol/l}$ が好ましい。
- [0071] また、上記メッキ浴のpH調整、浴温調整、及び分散手段は、上述の還元ニッケルメッキ浴の場合と同様にして行うことが好ましい。
- [0072] 次に、自己触媒型の還元ビスマスメッキの具体的な方法について説明する。
- 上記の、自己触媒型の還元ビスマスメッキによる方法は、下地である錫メッキ被膜にまずパラジウム金属を付着させ触媒とし、その後自己触媒によりビスマスメッキ被膜を析出させる方法である。
- [0073] 自己触媒型の還元ビスマスメッキ浴としては、例えば、ビスマス塩を基本とするメッキ浴に、錯化剤としてクエン酸ナトリウム等のカルボン酸類、還元剤として塩化チタン(III)、塩化チタン(IV)等、結晶調整剤としてグリオキシル酸等、緩衝剤としてリン酸水素塩等、及び、pH調整剤が添加されたメッキ浴等が挙げられる。

- [0074] 上記メッキ浴中のビスマス塩の濃度は、0.01～0.03mol/lが好ましい。
- [0075] 上記メッキ浴中の錯化剤としてクエン酸ナトリウムの濃度は、0.04～0.1mol/lが好ましい。
- [0076] 上記メッキ浴中の還元剤として塩化チタンの濃度はそれぞれ、0.12～0.8mol/lが好ましい。
- [0077] 上記メッキ浴中の結晶調整剤としてグリオキシル酸の濃度は、0.001～0.005mol/lが好ましい。
- [0078] 上記メッキ浴中の緩衝剤としてリン酸水素塩の濃度は、0.04～0.12mol/lが好ましい。
- [0079] また、上記メッキ浴中の、pHを調整するためのpH調整剤としては、例えば、アルカリ性側に調整する場合はアンモニア等が挙げられ、酸性側に調整する場合は硫酸、塩酸等が挙げられ、なかでも、硫酸が好ましい。
- [0080] 上記メッキ浴のpHは、反応駆動力を高めるため高い方がよく、8～10が好ましい。
- [0081] 更に、上記メッキ浴の浴温は、10～30℃が好ましい。
- [0082] また、上記メッキ浴の分散手段は、上述の還元ニッケルメッキ浴の場合と同様にし
て行うことが好ましい。
- [0083] 次に、自己触媒型の還元銀メッキの具体的な方法について説明する。
- 自己触媒型の還元銀メッキ浴としては、例えば、銀塩を基本とするメッキ浴に、錯化剤としてコハク酸イミド等のカルボン酸類、還元剤としてイミダゾール化合物、結晶を細かく生成させるための結晶調整剤としてグリオキシル酸等、及び、pH調整剤が添加されたメッキ浴等が挙げられる。
- [0084] 上記メッキ浴中の銀塩の濃度は、0.01～0.03mol/lが好ましい。
- [0085] 上記メッキ浴中の錯化剤としてコハク酸イミドの濃度は、0.04～0.1mol/lが好ましい。
- [0086] 上記メッキ浴中の還元剤としてイミダゾール化合物の濃度は、0.04～0.1mol/lが好ましい。
- [0087] 上記メッキ浴中の結晶調整剤としてグリオキシル酸の濃度は、0.001～0.005mol/lが好ましい。

- [0088] また、上記メッキ浴中の、pHを調整するためのpH調整剤としては、例えば、アルカリ性側に調整する場合はアンモニア等が挙げられ、酸性側に調整する場合は硫酸、塩酸等が挙げられ、なかでも、硫酸が好ましい。
- [0089] 上記メッキ浴のpHは、反応駆動力を高めるため高い方がよく、8～10が好ましい。
- [0090] 更に、上記メッキ浴の浴温は、10～30℃が好ましい。
- [0091] また、上記メッキ浴の分散手段は、上述の還元ニッケルメッキ浴の場合と同様にし、行うことが好ましい。
- [0092] 本発明の異方性導電材料の作製方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して分散させ、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤等とする方法や、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して導電性組成物を作製した後、この導電性組成物を必要に応じて有機溶媒中に均一に溶解(分散)させるか、又は加熱溶融させて、離型紙や離型フィルム等の離型材の離型処理面に所定のフィルム厚さとなるように塗工し、必要に応じて乾燥や冷却等を行って、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電シート等とする方法等が挙げられ、作製しようとする異方性導電材料の種類に対応して、適宜の作製方法をとればよい。また、絶縁性の樹脂バインダーと、本発明の導電性微粒子とを、混合することなく、別々に用いて異方性導電材料としてもよい。
- [0093] 上記絶縁性の樹脂バインダーの樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等のビニル系樹脂;ポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性樹脂;エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂及びこれらの硬化剤からなる硬化性樹脂;スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、これらの水素添加物等の熱可塑性ブロック共重合体;スチレン-ブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-スチレンブロック共重合ゴム等のエラストマー類(ゴム類)等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上記硬化性樹脂は、常温硬化型、熱硬化型、光硬化型、

湿気硬化型等のいずれの硬化形態であってもよい。

[0094] 本発明の異方性導電材料には、絶縁性の樹脂バインダー、及び、本発明の導電性微粒子に加えるに、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、増量剤、軟化剤(可塑剤)、粘接着性向上剤、酸化防止剤(老化防止剤)、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、有機溶媒等の各種添加剤の1種又は2種以上が併用されてもよい。

[0095] 本発明の導電性微粒子は、上述の構成よりなるので、特にプラズマディスプレイパネルに用いられた場合でも、接続抵抗が低く接続時の電流容量が大きく、更に加熱によりマイグレーション防止となる、接続信頼性が高いものを得ることが可能となった。

[0096] また、本発明の導電性微粒子を用いた異方性導電材料、及び導電接続方法は、特にプラズマディスプレイパネルに用いられた場合でも、接続抵抗が低く接続時の電流容量が大きく、更に加熱によりマイグレーション防止となる、接続信頼性が高いものとなった。

図面の簡単な説明

[0097] [図1]図1は、本発明の導電性微粒子の一構造例を模式的に示す正面断面図である。

符号の説明

- [0098] 1…導電性微粒子
2…粒子
3…ニッケルメッキ被膜
4…錫メッキ被膜
5…ビスマスメッキ被膜
6…銀メッキ被膜

発明を実施するための最良の形態

[0099] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0100] (実施例1)

粒径 $5\mu\text{m}$ の銅金属粒子(純度99重量%)を、過酸化水素－硫酸混合液に浸して

行う湿式法で浄化処理し、表面に金属銅が露出し表面が浄化された銅金属粒子を得た。

- [0101] 得られた銅金属粒子に二液活性化法でパラジウムを付着させ、パラジウムが付着した銅金属粒子を得た。
- [0102] 次に、硫酸ニッケル25gとイオン交換水1000mlとを含む溶液を調整し、得られたパラジウムが付着した銅金属粒子10gを混合して水性懸濁液を調整した。
- [0103] 得られた水性懸濁液に、クエン酸30g、次亜リン酸ナトリウム80g、及び、酢酸10gを投入しメッキ液を調整した。
- [0104] 得られたメッキ液に、アンモニアを用いpHを10に合わせ、浴温を60℃にし、15～20分程度反応させることによりニッケルメッキ被膜が形成された粒子を得た。
- [0105] 次に、塩化錫5gとイオン交換水1000mlとを含む溶液を調整し、得られたニッケルメッキ被膜が形成された粒子15gを混合して水性懸濁液を調整した。
- [0106] 得られた水性懸濁液に、チオ尿素30g、及び、酒石酸80gを投入しメッキ液を調整した。
- [0107] 得られたメッキ液を浴温60℃にし、15～20分程度反応させることにより置換錫メッキ被膜が形成された粒子を得た。
- [0108] 更に、このメッキ浴に、塩化錫20g、クエン酸40g、及び、水酸化ナトリウム30gを投入し、浴温60℃、15～20分程度反応させることにより錫メッキ被膜が形成された粒子を得た。
- [0109] 得られた錫メッキ被膜が形成された粒子に二液活性化法でパラジウムを付着させ、パラジウムが付着した錫メッキ被膜が形成された粒子を得た。
- [0110] 次に、硝酸ビスマス18gとイオン交換水1000mlとを含む溶液を調整し、得られたパラジウムが付着した錫メッキ被膜が形成された粒子20gを混合して水性懸濁液を調整した。
- [0111] 得られた水性懸濁液に、クエン酸ナトリウム30g、塩化チタン(III) 40g、塩化チタン(IV) 40g、及び、リン酸水素アンモニウム40gを投入しメッキ液を調整した。
- [0112] 得られたメッキ液にグリオキシル酸5gを投入後、アンモニアを用いpHを10に合わせ、浴温を20℃にし、15～20分程度反応させることによりビスマスメッキ被膜が形成

された粒子を得た。

[0113] 次に、硝酸銀5gとイオン交換水1000mlとを含む溶液を調整し、得られたビスマスメッキ被膜が形成された粒子24gを混合して水性懸濁液を調整した。

[0114] 得られた水性懸濁液に、コハク酸イミド30g、イミダゾール80g、及び、グリオキシル酸5gを投入しメッキ液を調整した。

[0115] 得られたメッキ液にアンモニアを用いpHを9に合わせ、浴温を20℃にし、15～20分程度反応させることにより銀メッキ被膜が形成された粒子を得た。得られた銀メッキ被膜が形成された粒子を導電性微粒子とした。

[0116] (実施例2)

銅金属粒子に代えて、平均粒径4 μ mのジビニルベンゼン樹脂微粒子を用いたこと以外は実施例1と同様にして導電微粒子を得た。

[0117] (比較例1)

実施例1と同様にして、表面が浄化された銅金属粒子を得た。

得られた表面が浄化された銅金属粒子に、ニッケルメッキ被膜、錫メッキ被膜、及びビスマスメッキ被膜は形成させなかった。

[0118] 次に、硝酸銀10gとイオン交換水1000mlとを含む溶液を調整し、得られた表面が浄化された銅金属粒子10gを混合して水性懸濁液を調整した。

[0119] 得られた水性懸濁液に、コハク酸イミド30g、イミダゾール80g、及び、グリオキシル酸5gを投入しメッキ液を調整した。

[0120] 得られたメッキ液にアンモニアを用いpHを9に合わせ、浴温を60℃にし、15～20分程度反応させることにより銀メッキ被膜が形成された粒子を得た。得られた銀メッキ被膜が形成された粒子を導電性微粒子とした。

[0121] (導電性微粒子の抵抗値測定)

得られたそれぞれの導電性微粒子について、微小圧縮試験機(「DUH-200」、島津製作所社製)を、抵抗値が測定できるようにして用い、導電性微粒子を圧縮しながら 10^{-7} Vの電圧をかけて通電を行い、粒子1個当たりの抵抗値を測定することにより、導電性微粒子の抵抗値を測定した。

[0122] また、PCT試験(80℃、95%RHの高温高湿環境下で1000時間保持)を行った後

、同様にして導電性微粒子の抵抗値を測定した。

評価結果を表1に示す。

[0123] (リーク電流の評価)

樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、「エピコート828」)100重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール2重量部、及びトルエン100重量部に、得られたそれぞれの導電性微粒子を添加し、遊星式攪拌機を用いて十分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが $7\mu\text{m}$ となるように塗布し、トルエンを蒸発させて導電性微粒子を含有する接着フィルムを得た。なお、導電性微粒子の配合量は、フィルム中の含有量が $5\text{万個}/\text{cm}^2$ とした。

[0124] その後、導電性微粒子を含有する接着フィルムを、導電性微粒子を含有させずに得た接着フィルムと常温で貼り合わせ厚さ $17\mu\text{m}$ で2層構造の異方性導電フィルムを得た。

[0125] 得られた異方性導電フィルムを $5\times 5\text{mm}$ の大きさに切断した。また、一方に抵抗測定用の引き回し線を持つ、幅 $200\mu\text{m}$ 、長さ 1mm 、高さ $0.2\mu\text{m}$ 、 $L/S20\mu\text{m}$ のアルミニウム電極が形成されたガラス基板を2枚用意した。異方性導電フィルムを一方のガラス基板のほぼ中央に貼り付けた後、他方のガラス基板を異方性導電フィルムが貼り付けられたガラス基板の電極パターンと重なるように位置あわせをして貼り合わせた。

[0126] 2枚のガラス基板を、圧力 10N 、温度 180°C の条件で熱圧着した後、電極間のリーク電流の有無を得られた異方性導電フィルムについてそれぞれ測定した。

[0127] また、PCT試験(80°C 、 $95\%\text{RH}$ の高温高湿環境下で 1000 時間保持)を行った後、同様にして電極間のリーク電流の有無を測定した。

評価結果を表1に示す。

[0128] 熱圧着した後のそれぞれの導電性微粒子を取り出し、エネルギー分散型X線分光機(日本電子データム社製)により、合金被膜の形成を調べた。その結果、実施例1の導電性微粒子には、銀ービスマスー錫の合金被膜が形成されており、比較例1の導電性微粒子には、合金被膜が形成されていなかった。

[0129] [表1]

		実施例1	実施例2	比較例1
通常	導電性微粒子の抵抗値	$1.5 \times 10^{-6} \Omega$	$1.2 \times 10^{-2} \Omega$	$1.5 \times 10^{-6} \Omega$
	電極間のリーク電流の有無	無し	無し	無し
PCT試験後 (80°C、95%RH、1000Hr 後)	導電性微粒子の抵抗値	$3.4 \times 10^{-6} \Omega$	$7 \times 10^{-2} \Omega$	$19.5 \times 10^{-6} \Omega$
	電極間のリーク電流の有無	無し	無し	有り
異方性導電フィルム熱圧着後の 導電性微粒子の合金被膜の形成		銀-ビスマス-錫 の合金被膜	銀-ビスマス-錫 の合金被膜	無し

[0130] 表1より、実施例1、実施例2は比較例1に比べて、PCT試験後の、抵抗値の上昇の度合いは低く、電極間のリーク電流も無い。これは、比較例1は銀のマイグレーションが起こっているのに対して、実施例1はマイグレーションが防止されているためと考えられる。

[0131] 更に、プラズマディスプレイパネルで用いられるような高電圧対応として以下の方法により通電を行い評価した。

[0132] 20mm×40mm、接続部ITO線幅300 μ mのITOガラス基板を2枚用意した。熱硬化型樹脂としてエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、「エピコート1009」)中に得られたそれぞれの導電性微粒子0.5重量%、シリカスペーサ1.5重量%を分散させた組成物を一方のガラス基板上に塗布した後、更に他方のガラス基板を電極パターンが重なるように位置あわせをして貼り合わせ、熱圧着することで、ITO/導電性微粒子ペースト/ITOの形態の試験片を作製した。この試験片に電流10mA、電圧100Vをかけることによって、導電性微粒子が破壊されるか否かを確認することによって高電圧対応可能であるか否かを判断した。

[0133] その結果、実施例1及び比較例1ともに、銅金属粒子を基材粒子としているので、樹脂粒子を基材粒子とした導電性微粒子で起こるような基材粒子の破壊等による通電不良は発生しなかった。一方、実施例2で得られた導電性微粒子は基材粒子が破壊した。

産業上の利用可能性

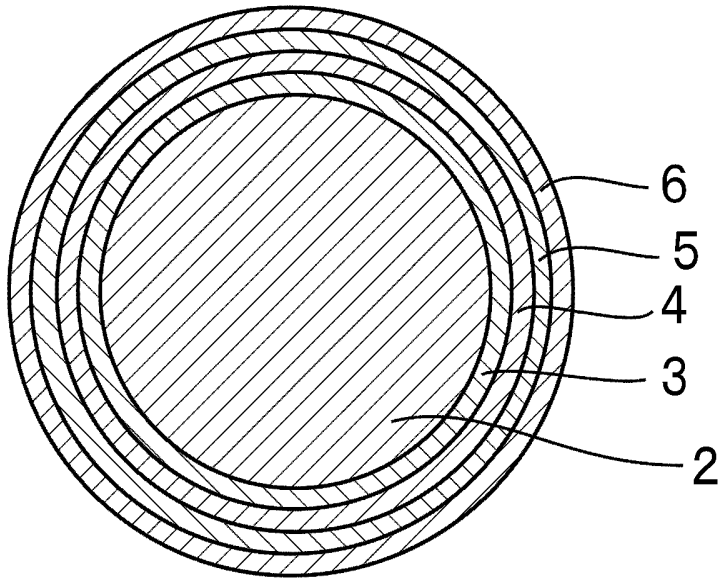
[0134] 本発明によれば、特にプラズマディスプレイパネルに用いられた場合でも、接続抵抗が低く接続時の電流容量が大きく、更に加熱によりマイグレーション防止となる、接続信頼性が高い導電性微粒子、並びに該導電性微粒子を用いた異方性導電材料、

及び導電接続方法を提供できる。

請求の範囲

- [1] 粒子と、粒子表面に無電解メッキ法により形成された導電性被膜とを備え、
前記導電性被膜が、無電解メッキにより内側から順に形成されたニッケルメッキ被膜、錫メッキ被膜、及びビスマスメッキ被膜を有し、さらに該導電性被膜が最外側表面に、銀メッキ被膜を有することを特徴とする導電性微粒子。
- [2] 請求項1記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなることを特徴とする異方性導電材料。
- [3] 請求項1記載の導電性微粒子を電極表面上で加熱することにより金属熱拡散を起こさせ、銀－ビスマス－錫の合金被膜を形成させるとともに、軟化した合金被膜の一部を電極表面に流動させて接触面積を拡大させることを特徴とする導電接続方法。

[図1]

1
—

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/00 (2006.01), H01B1/22 (2006.01), H01R11/01 (2006.01)

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)

H01B1/22, H01B5/00, H01R11/01

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/13205 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 February, 2002 (14.02.02), Page 1, lines 5 to 7; page 14, line 19 to page 15, line 27; page 32, line 24 to page 33, line 5 & EP 1329911 A1 Par. Nos. [0001], [0069] to [0086], [0188] to [0190]	1-3
Y	JP 2004-152660 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims; Par. No. [0030] (Family: none)	1-3

☒ 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
09 May, 2006 (09.05.06)

Date of mailing of the international search report
23 May, 2006 (23.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301836

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 2004-47343 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Par. Nos. [0040], [0048] (Family: none)	1-3
Y	JP 2002-75057 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Par. Nos. [0014], [0019] (Family: none)	1-3
A	JP 2003-68145 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 March, 2003 (07.03.03), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B5/00 (2006.01), H01B1/22 (2006.01), H01R11/01 (2006.01)

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 (I P C))

Int.Cl. H01B 1/22, H01B 5/00, H01R 11/01

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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)

WPI/L

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 請求の範囲の番号
Y	WO 02/13205 A1 (積水化学工業株式会社) 2002.02.14 第1頁5-7行、第14頁第19行-第15頁第27行、第32頁第24行-第33頁第5行 & EP 1329911 A1 [0001], [0069]-[0086], [0188]-[0190]	1-3
Y	JP 2004-152660 A (信越化学工業株式会社) 2004.05.27 【特許請求の範囲】、【0030】 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

09.05.2006

国際調査報告の発送日

23.05.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

2930

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 4 - 4 7 3 4 3 A (宇部日東化成株式会社) 2 0 0 4 . 0 2 . 1 2 【0 0 4 0】、【0 0 4 8】(ファミリーなし)	1 - 3
Y	J P 2 0 0 2 - 7 5 0 5 7 A (三井金属鉱業株式会社) 2 0 0 2 . 0 3 . 1 5 【0 0 1 4】、【0 0 1 9】(ファミリーなし)	1 - 3
A	J P 2 0 0 3 - 6 8 1 4 5 A (積水化学工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 3 . 0 7 【特許請求の範囲】、【0 0 0 8】(ファミリーなし)	1 - 3