

(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
2012年4月5日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043545 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 1/00 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) *H01L 21/52* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072043
- (22) 国際出願日: 2011年9月27日(27.09.2011)
- (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 2010-218721 2010年9月29日(29.09.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今野 馨 (KONNO, Kaoru) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 林 宏樹 (HAYASHI, Hiroki) [JP/JP]; 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸1-4番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: ADHESIVE COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 接着剤組成物及びそれを用いた半導体装置

(57) Abstract: Disclosed is an adhesive composition having high electrical conductivity and thermal conductivity even with no load and at curing temperatures of less than or equal to 200C, and having a high adhesive strength even at 260C; also disclosed is a semiconductor device produced using said adhesive composition. The adhesive composition contains (A) silver particles with a state ratio of oxygen derived from silver oxide of less than 15% when measured with X-ray photoelectron spectroscopy, and (B) an alcohol or carboxylic acid having a boiling point at or above 300C.

(57) 要約: 無荷重かつ200℃以下の硬化温度でも高い電気伝導性、熱伝導率を有し、260℃でも高い接着力を有する接着剤組成物またはその接着剤組成物を用いて作られる半導体装置を提供する。X線光電子分光法で測定した際に、銀酸化物由来の酸素の状態比率が15%未満である銀粒子(A)及び300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸(B)を含むことを特徴とする接着剤組成物である。



WO 2012/043545 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物及びそれを用いた半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は電気伝導性、熱伝導性及び接着性に優れた接着剤組成物に関する。さらに詳しくはＩＣ、ＬＳＩ、発光ダイオード（ＬＥＤ）等の半導体素子をリードフレーム、セラミック配線板、ガラスエポキシ配線板、ポリイミド配線板等の基板に接着するのに好適な接着剤組成物及びこれを用いた半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置を製造する際、半導体素子とリードフレーム（支持部材）とを接着させる方法としては、エポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂などの樹脂に銀粉等の充てん剤を分散させてペースト状（例えば、銀ペースト）として、これを接着剤として使用する方法がある。この方法では、ディスペンサー、印刷機、スタンピングマシン等を用いて、ペースト状接着剤をリードフレームのダイパッドに塗布した後、半導体素子をダイボンディングし、加熱硬化により接着させ半導体装置とする。

[0003] この半導体装置は更に、封止材によって外部が封止され半導体パッケージされた後、配線基盤上にはんだ付けされて実装される。最近の実装は、高密度及び高効率が要求されるため、はんだ実装は半導体装置のリードフレームを基板に直接はんだ付けする面実装法が主流である。この表面実装には、基板全体を赤外線などで加熱するリフローソルダリングが用いられ、パッケージは２００℃以上の高温に加熱される。この時、パッケージの内部、特に接着剤層中に水分が存在すると、この水分が気化してダイパッドと封止材の間に回り込み、パッケージにクラック（リフロークラック）が発生する。このリフロークラックは半導体装置の信頼性を著しく低下させるため、深刻な問題・技術課題となっており、半導体素子と半導体支持部材との接着に多く用いられている接着剤には、高温時の接着力を始めとした信頼性が求められて

きた。

[0004] さらに、近年、半導体素子の高速化、高集積化が進むに伴い、従来から求められてきた接着力等の信頼性に加えて、半導体装置の動作安定性を確保するために高放熱特性が求められるようになった。即ち、前記課題を解決するためには、放熱部材と半導体素子を接合する接着剤に用いられる高い接着力と高熱伝導性を兼ね備える接着剤組成物が求められていた。

[0005] また、従来の金属粒子同士の接触による導電性接着剤よりも高い放熱性を達成する手段として、熱伝導率の高い銀粒子を高充填する組成物（特許文献1～3）、はんだ粒子を用いた組成物（特許文献4）、焼結性に優れる平均粒子径0.1 μm 以下の金属ナノ粒子を用いる組成物（特許文献5）、特殊な表面処理を施したマイクロサイズの銀粒子を用いることで、200℃前後の温度で金属微粒子を焼結させるような接着剤組成物（特許文献6）が提案されている。

[0006] 従来、接着剤の高熱伝導性を確保する方法として、熱伝導率の高い銀粒子を高充填する方法が取られていた。しかしながら、近年のパワーIC、LEDで必要とされる20W/m・K以上の熱伝導率を確保するためには、95重量部以上の非常に多量の充填量が必要であった。しかし、銀粒子充填量が増加すると、粘度が上昇することでディスペンス時に糸引きなどが発生し、作業性が確保できなくなる問題があった。また、作業性確保のために溶剤を多量に添加した場合、ボイド発生あるいは残存溶媒による接着力の低下が問題となっていた。

[0007] 低融点金属を用い、金属結合で熱伝導パスの形成及び被着体とのメタライズにより、高熱伝導化及び室温での強度の確保を図った例もある。しかしながら、パワーICあるいはLEDなどのPKGを基板に実装する場合、リフロー炉内で260℃にさらされるが、その熱履歴により、接合部が再溶融し信頼性が得られない問題があった。

[0008] 接合部の再溶融の問題を避けるために、金属ナノ粒子を用いた導電性接着剤の検討も進められている。しかし、ナノサイズの金属粒子を作製するため

に多くのコストがかかってしまうことや、金属ナノ粒子の分散安定性を得るために表面保護材が多量に必要になり、焼結に200℃以上の高温が必要になるケースや、荷重をかけなくては十分な接着力が発現しないなどのプロセスの課題も多く存在した。

[0009] また、銀粒子に特定の表面処理を施すことで、所定の熱履歴をかけた際に銀粒子の焼結が促進され、電気伝導性及び熱伝導性の優れた固体状銀が得られることが提案されている。しかし、本発明者らの検討の結果、上記の発明によって焼結を促進する処理を行った銀粒子と揮発性成分からなる接着剤組成物で、金めっきシリコンチップ（サイズ；2mm×2mm）と銀めっき銅リードフレームを180℃、1時間オープン硬化で接合させたところ、金めっき界面への接着力が弱い課題が顕在化した。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2006-73811号公報
特許文献2：特開2006-302834号公報
特許文献3：特開平11-66953号公報
特許文献4：特開2005-93996号公報
特許文献5：特開2006-83377号公報
特許文献6：特許第4353380号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、200℃以下の硬化温度でも高い電気伝導性、熱伝導率を有し、260℃でも高い接着力を維持し、荷重をかけなくても十分な接着性を有する接着剤組成物またはその接着剤組成物を用いて作られる半導体装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本願発明は以下の（1）～（6）に関する。

(1) X線光電子分光法で測定した際に、銀酸化物由来の酸素の状態比率が15%未満である銀粒子(A)及び300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸(B)を含むことを特徴とする接着剤組成物。

(2) さらに、沸点が100～300℃の揮発性成分(C)を含む事を特徴とする(1)の接着剤組成物。

(3) X線光電子分光法で測定した際に、銀酸化物由来の酸素の状態比率が15%未満になるように銀粒子の酸化膜を除去する処理、及び再酸化や銀粒子の凝集を防ぐ表面処理を施した銀粒子を含むことを特徴とする(1)～(2)のいずれかに記載の接着剤組成物。

(4) 前記銀粒子の平均粒子径が0.1 μm以上50 μm以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の接着剤組成物。

(5) 前記銀粒子を100℃以上、200℃以下の所定の熱履歴をかけ焼結させることで、体積抵抗率が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ熱伝導率が30 W/m・K以上の硬化物を形成すること特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の接着剤組成物。

(6) (1)～(5)のいずれかに記載の接着剤組成物を介して、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材が接着された構造を有する半導体装置。

発明の効果

[0013] 本発明によると、200℃以下の硬化温度でも高い電気伝導性、熱伝導性を有し、260℃のリフロー温度でも高い接着力を維持し、荷重をかけなくても十分な接着性を有する電子部品、導電性接合材料、導電性接着剤、又はダイボンディング材として使用される接着剤組成物及び、それを用いた電子部品搭載基板並びに半導体装置を提供することが可能となる。

[0014] 本発明の開示は、日本出願 特願2010-218721（出願日 2010年9月29日）に含まれる主題に関し、この出願に開示の内容を本明細書に全体的に参照として組み込むものとする。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]酸化膜が少ない銀粒子の模式図。

[図2]加熱により図1で示した酸化膜が少ない銀粒子の表面保護材が脱離し、銀粒子同士が焼結した状態を示す模式図。

[図3]酸化膜が多い銀粒子の模式図。

[図4]加熱により図3で示した酸化膜が多い銀粒子の表面保護材が脱離するが、銀粒子同士が焼結できない状態を示す模式図。

[図5]図3で示した酸化膜が多い銀粒子から酸化膜を除去し、特定の表面保護材を銀粒子に吸着させ表面処理を施した銀粒子の模式図。

[図6]加熱により図5で示した酸化膜除去及び表面処理を施した銀粒子に吸着した特定の表面保護材が脱離し、銀粒子同士が焼結した状態を示す模式図。

[図7]本発明の接続材料を用いた半導体装置の一例。

[図8]本発明の接続材料を用いた半導体装置の別の例。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明における高熱伝導化及び高電気伝導化のメカニズムは、加熱により表面保護材が脱離し、活性な表面が露出した銀粒子同士が接触、結合することにより、銀粒子間に焼結による金属結合のパスが形成されて、高熱伝導化、高電気伝導化が達成され则认为した。つまり、従来は、焼結には200℃以上の加熱が必要とされ、0.1 μm以下の粒子が焼結性に優れると考えられてきたが、加熱等により銀粒子の活性な表面が露出するような粒子を設計することで、加熱温度が200℃以下、あるいは、銀粒子径が0.1 μmを超えていたとしても、焼結が起これ、銀粒子同士の金属結合のパスが形成され、高熱伝導化、高電気伝導化が達成され则认为した。以下に模式図を使ってそのメカニズムを説明する。

[0017] 図1に示すような酸化膜2が少ない銀粒子（バルク金属）3を含む接着剤組成物を加熱することで、図2に示すように表面保護材1が銀粒子表面から脱離し、活性な表面が露出する。この活性な表面同士が接触することで焼結が促進され则认为した。

[0018] そのため、図3に示すような酸化膜2が多い銀粒子の場合は、図4に示すように加熱による表面保護材1の脱離後も、銀粒子の表面を酸化膜2が広く

覆っているために、活性表面同士の接触が起こりにくく、銀粒子同士の焼結が起こりにくいと考えた。

[0019] しかし、図3で示すような酸化膜が多い銀粒子でも、酸化膜を除去した後、再酸化防止及び銀粒子の凝集防止のために特定の表面保護材4による表面処理を施すことで、酸化膜のない銀粒子を作成できると考えた（図5）。そして、その処理を行った銀粒子を含む接着剤組成物を加熱すると、図6に示すように銀粒子同士を焼結させることができると考えた。

[0020] また、300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸を含有する接着剤組成物により、接着力が向上することが分かった。沸点が高いアルコールまたはカルボン酸は熱履歴をかけた際に即座に揮発せずその一部が残存し、残存したアルコールまたはカルボン酸が被着体の表面酸化膜を除去することで、被着体に対する接着力が向上すると考えられる。以下に本発明について詳細を述べる。

[0021] 本発明における接着剤組成物は、銀粒子、及び300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸を必須成分とする。以下それぞれの成分について、詳細に述べる。

[0022] 本発明の接着剤組成物に用いられる銀粒子は、銀酸化物由来の酸素の状態比率が15%未満であることが必須である。酸化膜の量が15%以上であると、200℃以下の温度または酸化膜の除去を促す還元剤のない環境では、酸化膜が銀粒子の表面を広く覆ったまま銀粒子同士の焼結が阻害され、銀粒子同士の金属結合のパスが十分に形成されないために、その銀粒子を用いた接着剤組成物は熱伝導率が低下する傾向がある。なお、銀粒子表面上の酸化膜の量はX線光電子分光法で測定したデータから算出した状態比率を基準とした。X線光電子分光法の分析装置はSurface Science Instrument社のS-Probe ESCA Model 2803を用い、照射X線にはAl K α 線を使用した。銀酸化膜由来の酸素は531 $\pm$ 1 eVにピークを持つ成分とし、表面保護剤等その他の成分由来の酸素とは区別した。状態比率とは測定サンプル中の特定の元素の濃度であり、元

素の強度から装置付属の相対感度係数を用いて算出した値で示している。

[0023] 銀粒子の平均粒子径は、特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。粒子の製造コストを考慮すると $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、熱伝導率を向上させるために粒子の充填率を向上させることを考慮すると $50\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0024] 本発明では、銀粒子の酸化膜の量を低減または完全に除去し、銀粒子の再酸化かつ凝集を防止する銀粒子表面処理法も確立した。この処理法により、銀酸化物由来の酸素の状態比率を15%未満とすることができる。以下にその手法を示す。

[0025] まず、表面保護材を溶解、分散させた酸性溶液中に銀粒子を添加し、攪拌しながら酸化膜除去かつ表面保護を行う。酸性溶液100重量部に対する銀粒子の添加量は、1～50重量部が好ましい。次に、溶液をろ過して銀粒子を取り出した後、銀粒子表面に物理的に吸着した表面保護材や酸成分を溶媒で洗浄する。その後、銀粒子を減圧乾燥させることで余分な溶媒を除去し、乾燥状態の表面処理銀粉を得る。なお酸化膜除去のプロセスでは表面保護材を含まない酸性溶液中で酸化膜除去を行った場合、銀粒子同士が凝集し、酸化膜除去前の粒子と同等の平均粒子径を有する粉体状の銀粒子が得られないことを確認している。そこで、銀粒子の凝集を防ぐために酸性溶液中に表面保護材を添加し、酸化膜除去と表面保護を同時に行う必要がある。

[0026] 酸性溶液の組成物に制限はないが、酸として、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、リン酸などを用いることができる。酸の希釈溶媒も制限はないが、酸との相溶性が良好でかつ表面保護材の溶解、分散性に優れる溶媒が好ましい。

[0027] 酸性溶液の酸の濃度は、酸化膜を除去するために酸性溶液全体を100重量部としたとき、1重量部以上が好ましく、酸化膜の厚い銀粒子を含む場合は5重量部以上がより好ましい。また、酸の濃度が濃すぎると銀が多量に溶液に溶けてしまうため、50重量部以下が好ましく、粒子同士が凝集を防ぐためには40重量部以下がより好ましい。

[0028] 表面保護材は、銀表面への吸着が良好な末端官能基を有する化合物が好ま

しい。例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、ジスルフィド基を有する化合物が挙げられる。また、銀粒子の再酸化や余分な有機物の吸着汚染を防ぐために、化合物の主骨格は保護材が密に充填されるような直鎖アルカン骨格を持つものが好ましい。アルカン骨格は、炭素鎖同士の分子間力によって密に充填されるように炭素数は4個以上がより好ましい。また、200℃以下の低い温度で銀粒子が焼結するために、表面保護材の銀表面からの脱離温度が200℃より低い炭素数18個以下がより好ましい。

[0029] 酸性溶液中の表面保護材の濃度は、酸性溶液全体を100重量部としたとき、銀粒子同士の凝集を防ぐために0.0001重量部以上が好ましく、表面保護材の銀粒子への過剰な物理吸着を防ぐために1重量部以下が好ましい。

[0030] 上記銀粒子の接着剤組成物中の割合は熱伝導率向上のために、接着剤組成物100重量部中、80重量部以上が好ましく、高温はんだと同等以上の熱伝導率を達成するためには87重量部以上がより好ましい。また、接着剤組成物をペースト状にするためには銀粒子の割合は99重量部以下が好ましく、ディスペンサーや印刷機での作業性向上のために、95重量部以下であることがより好ましい。

[0031] 本発明に用いられる300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸としては、銀粒子の焼結を妨げるものでなければ特に制限はない。

[0032] 300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸の一例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、テレフタル酸、オレイン酸等の脂肪族カルボン酸、ピロメリット酸、*o*-フェノキシ安息香酸等の芳香族カルボン酸、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソボルニルシクロヘキサノール、テトラエチレングリコール等の脂肪族アルコール、*p*-フェニルフェノール等の芳香族アルコールが挙げられる。その中でも、これらのアルコールまたはカルボン酸の融点が熱履歴をかけた際の温度より低いことが好ましい。これは、加熱時に固体よりも液体の方が被着体及び銀粒子

との濡れ性が向上し反応性が高くなるため、被着体への接着力を向上できるからである。その中でも特に、炭素数が6～20の脂肪族のアルコールまたはカルボン酸がより好ましい。これらのカルボン酸またはアルコールを含む接着剤組成物は、銀粒子の焼結性が良好なだけでなく、銀粒子の分散性向上及び沈降防止による接着剤組成物のディスペンサーや印刷機での塗布作業性に優れるからである。

[0033] 300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸は1種又は必要に応じて2種以上の成分を混合して使用できる。揮発性成分を100重量部とした時、300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸は1重量部～100重量部が好ましい。300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸が100重量部よりも多い場合、所定の熱履歴をかけた際に残存の成分が銀の凝集または焼結を阻害し、緻密性が損なわれることで電気伝導性、熱伝導性または接着力が損なわれる恐れがあり、1重量部未満の場合は銀粒子の焼結促進効果が十分に得られず、接着力が低下する恐れがある。

[0034] 本発明の接着剤組成物は、さらに、揮発性成分を含んでいてもよい。揮発性成分としては、沸点が100～300℃であり、銀粒子との混合物に所定の熱履歴をかけた際、銀粒子が焼結するものであれば特に制限はない。

[0035] このような揮発性成分としては、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、 α -テルピネオール等の一価及び多価アルコール類、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールイソブチルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル

、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド、シクロヘキサノン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、適当なメルカプタンは1ないし18炭素原子を含む、例えばエチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル及びドデシルメルカプタンのようなメルカプタン、あるいはシクロアルキルメルカプタンは5ないし7炭素原子を含む、シクロペンチル、シクロヘキシル又はシクロヘプチルメルカプタンのようなメルカプタン類が挙げられる。その中でも、沸点が150℃以上の揮発性成分が好ましい。沸点が150℃以上の揮発性成分を含む接着剤組成物は粘度の上昇が極めて少なく、半導体装置作成時の作業安定性に優れるからである。その中でも特に、炭素数が4～12のアルコール、エステル、エーテル類がより好ましい。それらの揮発性成分は酸化膜除去及び表面処理を施した銀粒子の分散性に優れるからである。

[0036] 含有する揮発性成分は1種又は必要に応じて2種以上の成分を混合して使用でき、熱伝導性向上のために、接着性組成物100重量部中、20重量部以下が好ましい。

- [0037] 本発明の接着剤組成物には作業性向上のための希釈剤、濡れ性向上剤及び消泡剤の一つ以上を含んでもよい。なお、本発明の接着剤組成物は、ここに列挙した以外の成分を含んでいても構わない。
- [0038] 本発明の接着剤組成物には、必要に応じて更に、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の吸湿剤、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等の接着力向上剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の濡れ向上剤、シリコン油等の消泡剤、無機イオン交換体等のイオントラップ剤を適宜添加することができる。
- [0039] ここで、シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N，O-（ビストリメチルシリル）アセトアミド、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、4，5-ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-シアノプロピルトリメトキシシラン、メチルトリ（メタクリロイルオキシエトキシ）シラン、メチルトリ（グリシジルオキシ）シラン、2-エチルヘキシル-2-エチルヘキシルホスホネート、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール、トリメチルシリルイソシアネート、ジメチルシリルジイソシアネート、メチル

シリルトリイソシアネート、ビニルシリルトリイソシアネート、フェニルシリルトリイソシアネート、テトライソシアネートシラン、エトキシシラントリイソシアネート等がある。

[0040] 上記チタネートカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2－ジアリルオキシメチルー1－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、ジイソプロポキシビス（2，4－ペンタジオネート）チタニウム（IV）、ジイソプロピルビストリエタノールアミノチタネート、チタニウムラクテート、アセトアセティックエステルチタネート、ジ－i－プロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジ－n－ブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジヒドロキシビス（ラクタト）チタン、チタニウム－i－プロポキシオクチレングリコレート、チタニウムステアレート、トリ－n－ブトキシチタンモノステアレート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート等がある。

[0041] 本発明の接着剤組成物には、必要に応じて更に、ブリード抑制剤を添加することができる。ブリード抑制剤としては、例えば、パーフロロオクタン酸、オクタン酸アミド、オレイン酸等の脂肪酸、パーフロロオクチルエチルアクリレート、シリコン等がある。

[0042] 本発明の接着剤組成物を製造するには、銀粒子、及び300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸を、必要に応じて添加される揮発性成分および／または各種添加剤とともに、一括又は分割して攪拌器、らいかい器、3本ロール、プラネタリーミキサー等の分散・溶解装置を適宜組み合わせ、必要に応じて加熱して混合、溶解、解粒混練又は分散して均一なペースト状とすれば良い。

[0043] 本発明の半導体装置は、本発明の接着剤組成物を用いて半導体素子を支持部材に接着することにより得られる。半導体素子を支持部材に接着した後、必要に応じ、ワイヤボンド工程、封止工程を行う。支持部材としては、例えば、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム、パラジウムPPFリードフレーム等のリードフレーム、ガラスエポキシ基板（ガラス繊維強化エポキシ樹脂からなる基板）、BT基板（シアネートモノマー及びそのオリゴマーとビスマレイミドからなるBTレジン使用基板）等の有機基板が挙げられる。

[0044] 本発明の接着剤組成物を用いて半導体素子をリードフレーム等の支持部材に接着させるには、まず支持部材上に接着剤組成物をディスペンス法、スクリーン印刷法、スタンピング法等により塗布した後、半導体素子を搭載し、その後オーブン又はリフロー等の加熱装置を用いて加熱硬化を行う。加熱硬化は、通常、100～200℃で、5秒～10時間加熱することにより行われる。さらに、ワイヤボンド工程を経た後、通常の方法により封止することにより半導体装置が完成する。

[0045] 図7に、本発明の接着剤組成物を用いた半導体装置の一例を示す。チップ5とリードフレーム6とは本発明の接着剤組成物からなる接着層7により固定され、チップ5とリードフレーム6とはワイヤ8により電氣的に接続され、全体がモールドレジン9で封止されている。

[0046] 図8に、本発明の接着剤組成物を用いた半導体装置の他の例を示す。基板10に形成された電極11とLEDチップ12とは、本発明の接着剤組成物からなる接着層7により固定されると同時に、ワイヤ8により電氣的に接続

され、透光性樹脂 13 により成型されている。

実施例

[0047] 次に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれによって制限されるものではない。実施例及び参考例で用いた材料は以下のようにして作製したもの、あるいは入手したものである。

(1) 300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸：ステアリン酸（沸点；376℃、和光純薬工業（株））、テトラエチレングリコール（沸点；327℃、以下、TEGと略す、和光純薬工業（株））、イソボルニルシクロヘキサノール（沸点；308℃、以下、MTPHと略す）

(2) 揮発性成分：ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点；175℃、以下、DMMと略す、ダイセル化学（株））、 γ -ブチロラクトン（沸点；204℃、以下、GBLと略す、三協化学（株））、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル（沸点；261℃、以下、BTMと略す、東邦化学工業（株））、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点；231℃、以下、BDGと略す、ダイセル化学（株））

(3) 銀粒子：AgF10S（徳力化学研究所（株）、商品名、銀粉、平均粒子径10 μ m、酸素状態比率15%）、AgF5S（徳力化学研究所（株）、商品名、銀粉、平均粒子径5 μ m、酸素状態比率20%）

(4) 表面処理銀粒子：

塩酸（関東化学（株））28重量部をエタノール（関東化学（株））で希釈し、80重量部の酸性溶液を調製した。この酸性溶液に表面保護材としてステアリルメルカプタン（東京化成工業（株））0.29重量部を添加し表面処理液を調製した。この表面処理液に上記のAgF10SまたはAgF5Sを、20重量部添加し、40℃に保ったまま1時間攪拌することで酸化膜除去及び表面処理を行った。その後、ろ過によって表面処理液を取り除き、40℃のエタノールを加えて表面処理銀粉を洗浄した。更にエタノールの洗浄液をろ過によって取り除き、その洗浄、ろ過の工程を10回程度繰り返すことで、表面処理銀粉表面上に物理的に吸着しているステアリルメルカプ

タン及び塩酸を除去した。最後に洗浄後の表面処理銀粉を減圧乾燥させることでエタノールを除去し、乾燥状態の表面処理銀粉を得た。得られた表面処理銀粉の酸素の状態比率はA g F 1 0 Sが0%、A g F 5 Sが5%であり、酸化膜が除去されていることを確認した。

(実施例1～8及び参考例1～5)

表1または2に示す配合割合にて、材料(1)及び(2)をらいかい機にて10分間混練し液状成分を得た。さらに、表面処理または未処理の銀粒子(3)または(4)を加えてらいかい機にて15分間混練し、接着剤組成物を得た。

[0048] 接着剤組成物の特性を下記に示す方法で調べ、測定結果を表1及び表2に示す。

(1) ダイシェア強度：接着剤組成物をA g めっきC u リードフレーム(ランド部：10×5 mm)上に約0.2 mgを塗布し、この上に2 mm×2 mmのA u めっきS i チップ(A u めっき厚；200 nm、チップ厚；0.4 mm)を接着し、これをクリーンオープン(T A B A I E S P E C C O R P. 製、P V H C - 2 1 0)で180℃、1時間熱処理した。これを万能型ボンドテスタ(デイズ社製、4000シリーズ)を用い、測定スピード500 μm/s、測定高さ100 μmで260℃で30秒加熱した後の剪断強さ(M P a)を測定した。

(2) 接着剤組成物硬化物の熱伝導率：上記接着剤組成物をクリーンオープン(T A B A I E S P E C C O R P. 製、P V H C - 2 1 0)で180℃、1時間加熱処理し、10×10×1 mmの試験片を得た。この試験片の熱拡散率をレーザーフラッシュ法(ネッチ社製、L F A 447、25℃)で測定し、さらにこの熱拡散率と、示差走査熱量測定装置(パーキンエルマー社製 P y r i s 1)で得られた比熱容量とアルキメデス法で得られた比重の積より、25℃における接着剤組成物の硬化物熱伝導率(W/m・K)を算出した。

(3) 体積抵抗率：上記接着剤組成物をクリーンオープン(T A B A I E

SPEC CORP. 製、PVHC-210) で180℃、1時間加熱処理し、ガラス板上に1×50×0.03mmの試験片を得た。この試験片を4端子法(アドバンテスト(株)製、R687E DIGITAL MULTIMETER)にて体積抵抗率の値を測定した。

[0049] [表1]

項目		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組成	金属粒子 (酸化由来の酸素の比率)	92	92	92	92	92	92	92	-
	表面処理AgF10S (0%)	-	-	-	-	-	-	-	92
	表面処理AgF5S (5%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	DMEM	-	4	-	-	-	7.8	4	-
	GEL	-	-	4	-	-	-	-	4
	BTM	-	-	-	4	-	-	-	-
	BDS	-	-	-	-	4	-	-	-
特性	揮発性成分	-	-	-	-	-	-	-	-
	360℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸	8	-	-	-	-	-	4	4
	熱伝導率 (W/m・K)	40	67	65	63	72	77	70	73
	体積抵抗率 ($\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)	9.6	6.5	7.1	8	6	6.3	6.2	5.8
	シヤア強度 (MPa)	10.6	16	15.5	15.1	17.6	17.9	16.7	17.2

[0050]

[表2]

表 2

項目	参考例				
	1	2	3	4	5
組成	金属粒子 (酸化由来の酸素 の状態比率)	表面処理AgF10S (0%)	-	-	92
		AgF10S (15%)	92	-	-
	揮発性成分	DMAC	7.8	4	8
	300℃以上の沸点を 有するアルコール またはカルボン酸	ステアリン酸	0.2	-	-
		TEG	-	4	-
特性		MTPH	-	4	-
	300℃未満の沸点を 有するアルコール	BDO	-	-	4
	熱伝導率 (W/m・K)	0*	0*	0*	76
	体積抵抗率 ($\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)	0*	0*	0*	6.7
	シェア強度 (MPa)	0	0	0	5.1

*銀粒子が密結しないため体積抵抗率及び熱伝導率測定用の試験片が作製できなかった。

[0051] 実施例1から酸素の状態比率が15%未満の銀粉（表面処理AgF10S）及び300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸を含む組成物を180℃、1時間熱処理することで、 $9.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率、 $40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ である高い熱伝導率及び260℃で10.6 MPa以上の高いシェア強度を達成し、Sn95Pbはんだと同等以上の高電気伝導性、高熱伝導性（ $30 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ）、高接着性（10 MPa）を有することが分かった。

[0052] 実施例2～8から酸素の状態比率が15%未満の銀粉（表面処理AgF10Sまたは表面処理AgF5S）、揮発性成分、及び300℃以上の沸点を有するエタノールまたはカルボン酸を含む組成物を180℃、1時間熱処理することで、 $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率、 $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の高い熱伝導率及び260℃で14 MPa以上の高いシェア強度を達成す

ることが分かった。

[0053] 参考例 1 ～ 3 から酸素の状態比率が 15% の銀粉 (A g F 1 0 S)、揮発性成分及び 300℃ 以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸を含む組成物は、180℃ では銀粒子同士の焼結が起こらないために体積抵抗率及び熱伝導率測定用の試験片が作製できず、被着体とも接続しなかった。

[0054] 参考例 4 から酸素の状態比率が 15% 未満の銀粉 (表面処理 A g F 1 0 S) と揮発性成分からなる組成物は 180℃、1 時間の熱処理で、 $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率、 $70 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の高い熱伝導率を発現したが、被着体の A u めっき部分との接着力が非常に弱く、シエア強度は 5.1 MPa と S n 9 5 P b はんだよりも接着力が劣ることが分かった。

[0055] 参考例 5 から酸素の状態比率が 15% 未満の銀粉 (表面処理 A g F 1 0 S) と揮発性成分及び 300℃ 未満の沸点を有するアルコール (B D G) からなる組成物は、180℃、1 時間の熱処理で、 $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率、 $70 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の高い熱伝導率を発現したが、被着体の A u めっき部分との接着力が非常に弱く、シエア強度は 7.2 MPa と接着力は S n 9 5 P b はんだよりも劣ることが分かった。これは B D G が A g 粒子と反応する前に揮発し、A u 界面と十分な接着相を形成できなかったため、シエア強度が低下したと推定される。

(実施例 9)

上記で得られた実施例 1 ～ 8 の接着剤組成物を用いて、図 7 に示するような半導体装置を製造した。詳細には、A g めっき C u リードフレーム上に実施例 1 ～ 8 の接着剤組成物を塗布し、この上に A u めっき半導体素子をマウントし、これをクリーンオーブンで 180℃、1 時間熱処理することで半導体素子をリードフレーム上へ接続した。その後、A u ワイヤを用いてワイヤボンディング工程を経た後、通常の方法により封止することにより半導体装置を製造した。

[0056] また、上記で得られた実施例 1 ～ 8 の接着剤組成物を用いて、図 8 に示するような半導体装置を製造した。詳細には、A g めっき C u リードフレーム上

に実施例 1 ～ 8 の接着剤組成物を塗布し、この上に Au めっき LED チップをマウントし、これをクリーンオーブンで 180℃、1 時間熱処理することで LED チップをリードフレーム上へ接続した。その後、Au ワイヤを用いてワイヤボンダ工程を経た後、通常の方法により透光性樹脂で封止することにより半導体装置を製造した。

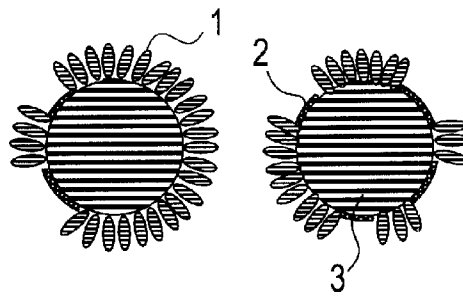
符号の説明

- [0057] 1. 表面保護材
2. 酸化膜
3. バルク金属（銀の酸化していない部分）
4. 表面処理によって吸着させた特定の表面保護材
5. チップ（発熱体）
6. リードフレーム（放熱体）
7. 本発明の接続材料からなる接着層
8. ワイヤ
9. モールドレジン
10. 基板
11. 電極
12. LED チップ（発熱体）
13. 透光性樹脂

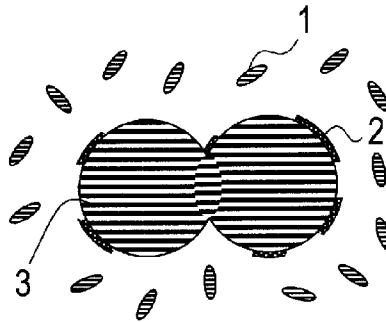
請求の範囲

- [請求項1] X線光電子分光法で測定した際に、銀酸化物由来の酸素の状態比率が15%未満である銀粒子（A）及び300℃以上の沸点を有するアルコールまたはカルボン酸（B）を含むことを特徴とする接着剤組成物。
- [請求項2] さらに、沸点が100～300℃の揮発性成分（C）を含む事を特徴とする請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] X線光電子分光法で測定した際に、銀酸化物由来の酸素の状態比率が15%未満になるように銀粒子の酸化膜を除去する処理、及び再酸化及び銀粒子の凝集を防ぐ表面処理を施した銀粒子を含むことを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記銀粒子の平均粒子径が0.1 μm 以上50 μm 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 前記銀粒子を100℃以上、200℃以下の熱履歴をかけ焼結させることで、体積抵抗率が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ熱伝導率が30 W/m $\cdot$ K以上の硬化物を形成することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の接着剤組成物を介して、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材が接着された構造を有する半導体装置。

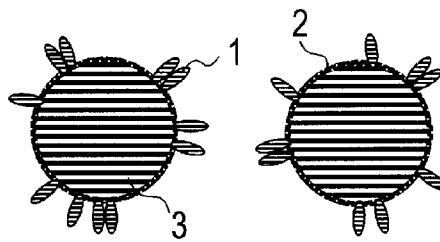
[図1]



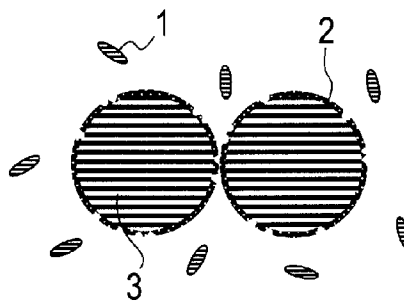
[図2]



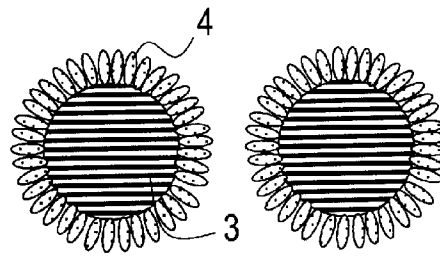
[図3]



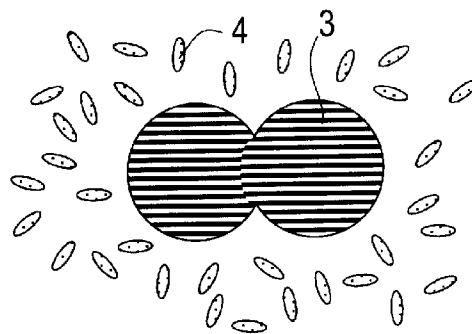
[図4]



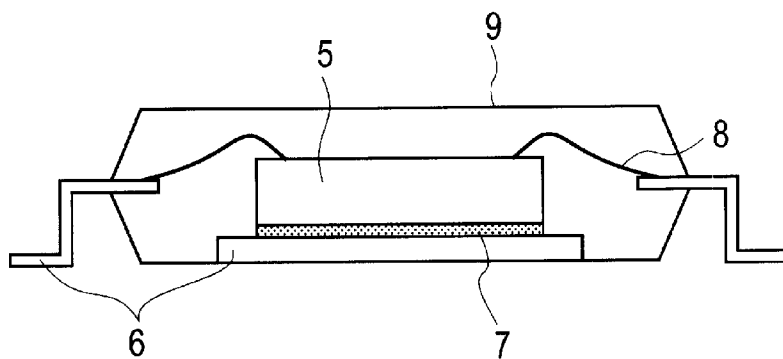
[図5]



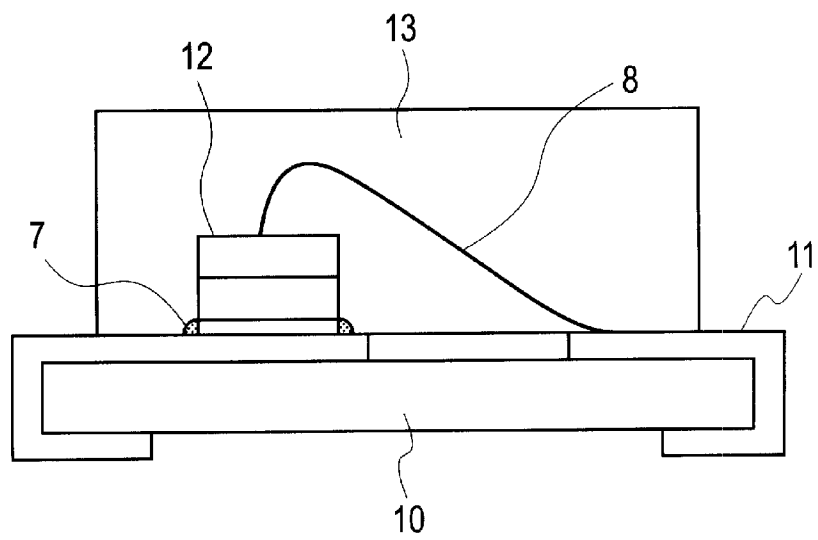
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J1/00(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L21/52(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)

C09J1/00201/10, H01B1/00-1/24, H01L21/52

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/133897 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0016], [0017], [0034] to [0037], [0047] & US 2011/0101543 A1 & KR 10-2010-0137581 A & EP 2278593 A1 & CN 102017016 A	1-6
Y	JP 3-67402 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. et al.), 22 March 1991 (22.03.1991), claims; page 3, lower right column, lines 10 to 18; page 4, lower left column, line 17 to lower right column, line 4; page 6, table 1 (Family: none)	1-6



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

12 December, 2011 (12.12.11)

Date of mailing of the international search report

20 December, 2011 (20.12.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072043

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 63-266006 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 02 November 1988 (02.11.1988), claims; page 2, upper left column, lines 10 to 19; page 2, upper right column, line 17 to lower left column, line 7 (Family: none)	1-6
Y	JP 2008-95194 A (Xerox Corp.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; paragraphs [0012], [0026], [0037], [0038], [0049] to [0054] & US 2008/0085594 A1 & US 2009/0110812 A1 & EP 1916671 A2 & CA 2604754 A & CN 101157127 A & KR 10-2008-0031811 A & BRA PI0703700 & CA 2604754 A1	1-6
A	JP 2005-200604 A (Fujikura Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims; paragraphs [0020] to [0024] (Family: none)	1-6
A	WO 2007/034833 A1 (Nihon Handa Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; paragraph [0039] & EP 1950767 A1 & JP 4353380 B & KR 10-2008-0052582 A & US 2009/0236404 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J1/00(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L21/52(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（I P C））

Int.Cl. C09J1/00201/10, H01B1/00-1/24, H01L21/52

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 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	WO 2009/133897 A1（日立化成工業株式会社）2009.11.05, 請求の範囲、[0016][0017][0034]-[0037][0047] &US 2011/0101543 A1 &KR 10-2010-0137581 A &EP 2278593 A1 &CN 102017016 A	1-6
Y	JP 3-67402 A（東亜合成化学工業株式会社 他1名）1991.03.22, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第10-18行、第4頁左下欄第17行- 右下欄第4行、第6頁第1表 （ファミリーなし）	1-6

☒ 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

1 2 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 2 . 2 0 1 1

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）

澤村 茂実

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

9 1 5 8

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 63-266006 A (住友金属鉱山株式会社) 1988. 11. 02, 特許請求の範囲、第 2 頁左上欄第 10-19 行、第 2 頁右上欄第 17 行- 同頁左下欄第 7 行 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2008-95194 A (ゼロックス コーポレーション) 2008. 04. 24, 特許請求の範囲、【0012】【0026】【0037】【0038】【0049】 - 【0054】 &US 2008/0085594 A1 &US 2009/0110812 A1 &EP 1916671 A2 &CA 2604754 A &CN 101157127 A &KR 10-2008-0031811 A &BRA PI0703700 &CA 2604754 A1	1-6
A	JP 2005-200604 A (株式会社フジクラ) 2005. 07. 28, 特許請求の範囲、【0020】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2007/034833 A1 (ニホンハンダ株式会社) 2007. 03. 29, 請求の範囲、[0039] &EP 1950767 A1 &JP 4353380 B &KR 10-2008-0052582 A &US 2009/0236404 A1	1-6