

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 1 月 19 日 (19.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/006688 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/00 (2006.01) C23C 18/31 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) H01R 11/01 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
C23C 18/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/013091
- (22) 国際出願日: 2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)
- (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2004-208913 2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004) 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: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 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: CONDUCTIVE MICROPARTICLE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND ANISOTROPIC CONDUCTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 導電性微粒子、導電性微粒子の製造方法、及び異方性導電材料

(57) Abstract: Conductive microparticles that exhibit high electrical conductivity, realizing high adhesion with core material particles and lessening of aggregation; a process for producing the conductive microparticles, that excels in the stability of plating bath; and an anisotropic conductive material making use of the conductive microparticles. There are provided conductive microparticles comprising core material particles having the surfaces thereof furnished with an alloy plated coating containing nickel, copper and phosphorus by electroless plating technique. Preferably, in the conductive microparticles, the through-thickness phosphorus content of the alloy plated coating is lower on the surface side of the alloy plated coating than on the core material particle side thereof. Further, there is provided a process for producing the conductive microparticles, comprising adding a plating solution containing a nickel salt, a phosphorus reducing agent and a pH adjusting agent to a water base suspension of core material particles carrying a metal catalyst, carrying out an initial electroless plating reaction, thereafter adding thereto a plating solution containing a nickel salt, a copper salt, a phosphorus reducing agent and a pH adjusting agent to a water base suspension of core material particles carrying a metal catalyst, and carrying out a late stage electroless plating reaction.

(57) 要約: 本発明は、優れた導電性を有し、更に、芯材粒子との密着性が高くかつ凝集性が少ない導電性微粒子、メッキ浴の安定性が高い該導電性微粒子の製造方法、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供することを目的とする。本発明は、芯材粒子の表面に無電解メッキ法によりニッケル、銅、及びリンを含有する合金メッキ被膜が形成されている導電性微粒子、好ましくは合金メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量が、芯材粒子側よりも合金メッキ被膜表面側で少ない導電性微粒子、金属触媒を担持させた芯材粒子の水性懸濁液に、ニッケル塩、リン系還元剤、及び pH 調整剤を含むメッキ液を添加して初期無電解メッキ反応を行い、その後、ニッケル塩、銅塩、リン系還元剤、及び pH 調整剤を含むメッキ液を添加して後期無電解メッキ反応を行う該導電性微粒子の製造方法である。

WO 2006/006688 A1

明 細 書

導電性微粒子、導電性微粒子の製造方法、及び異方性導電材料
技術分野

[0001] 本発明は、導電性微粒子、該導電性微粒子の製造方法、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料に関する。

背景技術

[0002] 従来、導電性微粒子として金、銀、ニッケル等を粒状にした金属粒子が用いられてきたが、比重が大きく、形状が一定でないため、バインダー樹脂中に均一に分散しないことがあり、異方性導電材料の導電性にムラを生じさせる原因となっていた。

[0003] これに対して、芯材粒子としてガラスビーズ、グラスファイバー、プラスチックボール等の非導電性粒子の表面にニッケル等の金属によるメッキを施した導電性微粒子が報告されている。例えば、特許文献1には、実質的に球状な樹脂粉末粒子を無電解ニッケルメッキ法により金属被覆を形成した導電性無電解メッキ粉体が開示されている。

[0004] しかしながら、これらの無電解ニッケルメッキ法による金属被膜では、ニッケル被膜中にリンを含有するため純ニッケル金属と比較して導電性が低下するだけでなく、ニッケル被膜中のリン含有率が高いと、ニッケル被膜の導電性が更に悪化する傾向にある。

また、これらの無電解ニッケルメッキ法は、芯材粒子自体の表面積が大きく、凝集力が大きいため、一定pHで分散液にニッケルメッキ液を構成するニッケル塩溶液と次亜リン酸ナトリウム等の還元剤溶液とを少量ずつ添加する方法ではメッキ反応速度を精密に制御することが困難であり、導電性微粒子の凝集性を抑えることが充分ではない。

[0005] 一方、特許文献2には、ニッケル又はコバルトからなり、1.5～4重量%のリンを含有する金属被覆層を樹脂微粒子の表面に設けた導電性微粒子が開示されている。

更に、特許文献3には、導電性が損なわれないように、ニッケル被膜中のリン含有量をニッケル被膜の厚さ方向で異ならせ、芯材粒子側からニッケル被膜表面側に漸減

しているニッケルメッキ粒子が開示されている。

特許文献1:特開平8-311655号公報

特許文献2:特許第2507381号公報

特許文献3:特開2003-34879号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献2の導電性微粒子は導電性に優れているが、金属被覆層の可とう性が充分でなく芯材粒子との密着性が不十分であることから、近年の電子機器の急速な進歩に伴う電氣的接続の更なる信頼性向上に対応できないという問題がある。

[0007] また、特許文献3のニッケルメッキ粒子を製造する方法では、リン濃度を下げるため、反応速度を徐々に速めていることから浴分解を起こしやすく、浴管理がし難い等の問題がある。また、ニッケル被膜表面のリン含有量が低いためメッキ被膜が磁性性質を帯び、ニッケル被膜表面付近の反応にて凝集を生じ易い等の問題がある。

更に、特許文献3のニッケルメッキ粒子は、メッキ被膜表面側のリン濃度を低くすることにより導電性を高めているが、それでも純ニッケル金属には劣り、導電性を全面的に改善する程の効果は得られていない。

[0008] 本発明は、上記現状に鑑み、優れた導電性を有し、更に、芯材粒子との密着性が高くかつ凝集性が少ない導電性微粒子、メッキ浴の安定性が高い該導電性微粒子の製造方法、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために請求項1記載の発明は、芯材粒子の表面に無電解メッキ法によりニッケル、銅、及びリンを含有する合金メッキ被膜が形成されている導電性微粒子を提供する。

[0010] また、請求項2記載の発明は、合金メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量が、芯材粒子側よりも合金メッキ被膜表面側で少ない請求項1記載の導電性微粒子を提供する。

[0011] また、請求項3記載の発明は、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側

から20%以上の領域でニッケル、及びリンを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域でニッケル、銅、及びリンを含有する請求項1又は2記載の導電性微粒子を提供する。

[0012] また、請求項4記載の発明は、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域で合金メッキ組成中に8～15重量%のリンを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に0.05～5重量%のリンを含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性微粒子を提供する。

[0013] また、請求項5記載の発明は、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に0.5～90重量%の銅を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性微粒子を提供する。

[0014] また、請求項6記載の発明は、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域で合金メッキ組成中に85～92重量%のニッケルを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に5～99.45重量%のニッケルを含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性微粒子を提供する。

[0015] また、請求項7記載の発明は、更に、合金メッキ被膜の表面に金被膜が形成されている請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性微粒子を提供する。

[0016] また、請求項8記載の発明は、金属触媒を担持させた芯材粒子の水性懸濁液に、ニッケル塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加して初期無電解メッキ反応を行い、その後、ニッケル塩、銅塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加して後期無電解メッキ反応を行う請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性微粒子の製造方法を提供する。

[0017] また、請求項9記載の発明は、請求項1～7のいずれか1項に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。

[0018] 以下、本発明の詳細を説明する。

本発明の導電性微粒子は、芯材粒子の表面に無電解メッキ法によりニッケル、銅、及びリンを含有する合金メッキ被膜が形成されているものである。

合金メッキ被膜が銅を含有しているため、ニッケルとリンとを含有したメッキ被膜や純

ニッケル金属に比べ、優れた導電性を有するものとなる。

[0019] 本発明における、ニッケル、銅、及びリンを含有する合金メッキ被膜を形成する方法としては特に限定されず、例えば、無電解ニッケルメッキを行う際に、ニッケル塩、銅塩、及びリン系還元剤等を用いる方法等が挙げられる。

[0020] 本発明の導電性微粒子は、合金メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量が、芯材粒子側よりも合金メッキ被膜表面側で少ないことが好ましい。

合金メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量が、芯材粒子側では比較的多いことにより、合金メッキ被膜と芯材粒子との密着性が良好となり、合金メッキ被膜表面側では比較的少ないことにより、合金メッキ被膜の導電性が良好となる。

[0021] 上記の、合金メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量が、芯材粒子側よりも合金メッキ被膜表面側で少ない導電性微粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、無電解ニッケルメッキにおいて、pHを順次高くし、ニッケルメッキ反応の速度を速めていく方法(pH上昇法);メッキ温度を順次高くする方法;メッキ液中の還元剤の濃度を順次高くする方法;無電解ニッケルメッキの初期反応ではニッケル塩、及びリン系還元剤を含むメッキ液を用い、後期反応では銅塩を加えたニッケル塩、及びリン系還元剤を含むメッキ液を用いて、副生成物であるリンの生成を抑制しメッキ被膜中に吸着するリン含有量を減らす方法(後期反応銅塩添加法)等が挙げられる。これらの方法は単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 本発明の導電性微粒子を製造する方法としては、なかでも、上記pH上昇法と、上記後期反応銅塩添加法とを組み合わせ用いることが好ましい。これにより、合金メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量が、芯材粒子側よりも合金メッキ被膜表面側で少ない導電性微粒子を得ることができる。

[0023] 本発明の導電性微粒子は、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域でニッケル、及びリンを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域でニッケル、銅、及びリンを含有することが好ましい。

合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域でニッケル、及びリンを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域でニッケル、銅、及びリンを含有することにより、合金メッキ被膜と芯材粒子との密着性が良好で、合金メ

ッキ被膜表面側から80%以下の領域での銅の存在により合金メッキ被膜の導電性が良好な導電性微粒子となる。

[0024] 以下、本発明の導電性微粒子における好ましい一態様について図面を参照して説明する。図1に示すように、本発明の導電性微粒子1は、芯材粒子2の表面に無電解メッキ法により合金メッキ被膜3を設けたものであり、合金メッキ被膜3中の厚さ方向において、芯材粒子2側から20%以上の領域aで、ニッケル、及びリンを含有し、合金メッキ被膜表面4側から80%以下の領域bで、ニッケル、銅、及びリンを含有するものである。また、領域aでのリン含有量よりも領域bでのリン含有量が少ないものがより好ましい。

[0025] 上記導電性微粒子は、例えば、上記後期反応銅塩添加法を用いて、初期反応から後期反応に移行する時期を調整することにより得ることができる。

後期反応銅塩添加法を用いたときには、初期反応において、例えば、合金メッキ液中のpHを制御し反応速度を遅くすると、金属の沈着速度が遅く、副生成物であるリンの生成が早いため、リンが合金メッキ被膜中に多く取り込まれてリン含有量の多い合金メッキ被膜が形成される。このような合金メッキ被膜が形成された粒子は、リン含有量が多いため合金メッキ被膜を非磁性にすることで粒子の凝集性が少ないものとなるだけでなく、凹凸無く均一で緻密な合金メッキ被膜ができるため、芯材粒子との密着性に優れるものとなる。

また、凝集性は特に初期反応において起こり易いため、初期反応で合金メッキ被膜中のリン含有量を多くすると、凝集性は少ないものとすることができる。

[0026] 本発明の導電性微粒子は、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域で合金メッキ組成中に8～15重量%のリンを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に0.05～5重量%のリンを含有することが好ましい。

合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域で合金メッキ組成中に8～15重量%のリン含有量であると、凝集性が少なく芯材粒子との密着性が高いものとなる。また、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に0.05～5重量%のリン含有量であると、合金メッキ被膜の導電性が優れた

ものとなる。

- [0027] また、本発明の導電性微粒子は、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に0.5～90重量%の銅を含有することが好ましい。

合金メッキ被膜中の厚さ方向において、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に0.5～90重量%の銅含有量であると、合金メッキ被膜の導電性が優れたものとなる。

- [0028] 更に、本発明の導電性微粒子は、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域で合金メッキ組成中に85～92重量%のニッケルを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に5～99.45重量%のニッケルを含有することが好ましい。

- [0029] 本発明における合金メッキ被膜中の各金属やリン等の含有比率は、例えば、EDX (Energy Dispersing X-ray analyzer: エネルギー分散型X線分析装置) により求めることができる。

- [0030] 次に、本発明の導電性微粒子における好ましい他の態様について図面を参照して説明する。図2に示すように、本発明の導電性微粒子11は、芯材粒子12の表面に無電解メッキ法により合金メッキ被膜13を設けたものであり、合金メッキ被膜13中の厚さ方向において、芯材粒子12側から20%以上の領域Aで、ニッケル、及びリンを含有し、合金メッキ被膜表面14側から20%以下の領域C、及び領域Aと領域Cに挟まれた領域Bで、ニッケル、銅、及びリンを含有するものである。また、領域Aでのリン含有量よりも領域Bでのリン含有量が少なく、領域Bでのリン含有量よりも領域Cでのリン含有量が少ないものがより好ましい。

- [0031] 本発明の導電性微粒子は、上記EDXで求めた、合金メッキ被膜中に含有されるリン(P)又は銅(Cu)と、ニッケル(Ni)との原子数の比 P/Ni 、 Cu/Ni が、図2における領域Aで $0.05 < P/Ni < 0.5$ 、領域Bで $0.05 < P/Ni < 0.5$ 及び $0 < Cu/Ni < 0.05$ 、領域Cで $0.03 < P/Ni < 0.5$ 及び $0.05 < Cu/Ni < 8$ とすることが好ましい。更に、領域Bでは領域Aよりも P/Ni を小さくし、領域Cでは領域Bよりも P/Ni を小さく、 Cu/Ni を大きくすることがより好ましい。

[0032] これにより、本発明の導電性微粒子の、表面のリンの含有量を低下させ導電性を高める効果だけではなく、銅を含有するメッキによることから通常のニッケルーリン被膜よりも格段に導電性を高め、更に、導電性微粒子の凝集性の抑制及び芯材粒子との密着性を向上させることができる。

[0033] 本発明の導電性微粒子は、更に、合金メッキ被膜の表面に金被膜が形成されていることが好ましい。

金被膜の形成方法としては、例えば、置換金メッキ法や還元金メッキ法等の無電解金メッキ法、電解金メッキ法、スパッタリング法等が挙げられる。なかでも、無電解金メッキ法が好ましい。

無電解金メッキとして、例えば、上記置換金メッキが施される場合、合金メッキ被膜の、例えばニッケルの純度が高いほど置換反応が容易に進むが、本発明の導電性微粒子では、合金メッキ被膜表面側のリン含有量が非常に低いため、緻密な金被膜を形成することができる。

[0034] 本発明の導電性微粒子を得るための製造方法は、上記後期反応銅塩添加法が好ましいが、具体的には、金属触媒を担持させた芯材粒子の水性懸濁液に、ニッケル塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加して初期無電解メッキ反応を行い、その後、ニッケル塩、銅塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加して後期無電解メッキ反応を行う方法であることが好ましい。

金属触媒を担持させた芯材粒子の水性懸濁液に、ニッケル塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加して初期無電解メッキ反応を行い、その後、ニッケル塩、銅塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加して後期無電解メッキ反応を行う本発明の導電性微粒子の製造方法もまた、本発明の一つである。

[0035] 以下、更に、本発明の、導電性微粒子の製造方法について説明する。

本発明の、導電性微粒子の製造方法は、初期反応において、金属触媒を担持させた芯材粒子の水性懸濁液に、ニッケル塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加することにより、メッキ浴の安定性が高いものとなる。

[0036] 本発明の、導電性微粒子の具体的な製造方法としては、例えば、芯材粒子表面に、パラジウム等の貴金属触媒を担持させ、このパラジウムを担持させた芯材粒子を水溶

性液中に投入し、水性懸濁液とし、ニッケル塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を滴下させ、初期反応を完結させた後、ニッケル塩、銅塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を滴下させ、後期反応を完結させる。これにより、無電解メッキされた導電性微粒子を得ることができる。

- [0037] 上記の製造方法において、パラジウム等の貴金属触媒を担持させた芯材粒子を得るためには、表面にパラジウムイオン等の貴金属イオンをキレート又は塩として捕捉できる芯材粒子、即ち、貴金属イオンの捕捉能を有する芯材粒子を用意し、それに貴金属イオンを捕捉させ、次いで還元剤を適用することにより、芯材粒子の表面に貴金属触媒を担持させることが好ましい。
- [0038] 表面にパラジウムイオン等の貴金属イオンをキレート又は塩として捕捉できる芯材粒子としては、表面にアミノ基又はイミノ基等の官能基を有する芯材粒子が好ましく、特にアミノ基の官能基を有する芯材粒子がより好ましい。
- [0039] また、上記官能基を有さない芯材粒子であっても、例えば、カチオン系の界面活性剤にて表面処理を行うことによって、表面にパラジウムイオン等の貴金属イオンを捕捉できる芯材粒子を得ることができる。
- [0040] 表面に貴金属触媒を担持させた芯材粒子としては、通常の分散手法により水中に懸濁させることができるものであればその形状は特に限定されるものではなく、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芯材粒子は球状が好ましい。
- [0041] 上記芯材粒子の粒径は、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。
- [0042] 上記芯材粒子の材質は、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を有するものであれば、有機系材料であっても無機系材料であってもよく特に限定されないが、樹脂粒子等の有機系材料であることが好ましい。
- 上記有機系材料としては、特に限定されず、例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ジビニルベンゼン重合体；ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-（メタ）アクリル酸エステ

ル共重合体等のジビニルベンゼン系重合体；(メタ)アクリル酸エステル重合体等が挙げられる。上記(メタ)アクリル酸エステル重合体は、必要に応じて架橋型、非架橋型いずれを用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。なかでも、ジビニルベンゼン系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体が好ましく用いられる。ここで、(メタ)アクリル酸エステルとはメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを意味する。

上記無機系材料としては、例えば、金属、ガラス、セラミックス、金属酸化物、金属ケイ酸塩、金属炭化物、金属窒化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属リン酸塩、金属硫化物、金属酸塩、金属ハロゲン化物、炭素等が挙げられる。

これらの芯材粒子は、単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

- [0043] 上記芯材粒子に貴金属イオンを捕捉させる方法としては、例えば、芯材粒子を貴金属塩の希薄な酸性水溶液に分散させ、芯材粒子に貴金属イオンを捕捉させる方法等が挙げられる。

上記方法において、酸性水溶液中の貴金属塩として塩化パラジウムを使用する場合は、濃度を0.001～0.8重量%とすることが好ましく、硫酸パラジウムを使用する場合は、0.005～0.2重量%とすることが好ましい。

- [0044] また、芯材粒子に捕捉させた貴金属イオンを貴金属触媒とするためには、貴金属イオンを捕捉させた後の酸性水溶液に、例えばニッケルメッキに使用するリン系又はホウ素系還元剤を使用し、貴金属イオンを還元させて貴金属触媒とすることが好ましい。

- [0045] 本発明の、導電性微粒子の製造方法においては、貴金属触媒を担持させた芯材粒子の水性懸濁液を調製する際、水性懸濁液で凝集が起きないように、水性懸濁液中の芯材粒子の濃度は、0.5～1.5重量%とすることが好ましい。

- [0046] 更に、上記水性懸濁液には、メッキ反応開始時の反応液のpHを調整するため、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、硫酸、塩酸等を添加することが好ましい。

- [0047] 本発明の、導電性微粒子の製造方法におけるリン系還元剤としては、例えば、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸等が挙げられる。

上記リン系還元剤の濃度は、3～30重量%とすることが好ましい。

- [0048] 本発明の、導電性微粒子の製造方法においては、メッキ液に錯化剤を含むことが好

ましい。

上記錯化剤としては、金属イオンに対して錯化作用を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、ヒドロキシ酢酸等のカルボン酸又はそのアルカリ金属塩；アンモニウム塩等のカルボン酸塩；グリシン等のアミノ酸；エチレンジアミン、アルキルアミン等のアミン類；アンモニウム、EDTA、ピロリン酸塩等が挙げられる。

上記錯化剤の濃度は、0.1～8重量%とすることが好ましい。

- [0049] 本発明の、導電性微粒子の製造方法においては、初期反応に用いるメッキ液と、後期反応に用いるメッキ液とを調製する。

上記初期反応、即ち、リン含有量の多い芯材粒子側のメッキ被膜の形成においては、メッキ液は、例えば、硫酸ニッケルや塩化ニッケル等のニッケル塩水溶液、次亜リン酸ナトリウム等のリン系還元剤、pH調整剤、及び錯化剤等を含む一液にするのが好ましい。

- [0050] 上記後期反応においては、メッキ液は、例えば、硫酸ニッケルや塩化ニッケル等のニッケル塩水溶液、硫酸銅や塩化銅等の銅塩水溶液、錯化剤、及び安定剤を含む液1と、次亜リン酸ナトリウム等のリン系還元剤、及びpH調整剤を含む液2との二液に調製することが好ましい。

上記液1と上記液2とは、後期反応で使用前に混合して後期反応用メッキ液として用いられることが好ましい。

- [0051] 上記後期反応において、後期反応用メッキ液中のニッケル塩の濃度は、メッキ被膜の膜厚に応じて定められるが、例えば、比表面積が $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 、粒径 $4\mu\text{m}$ の芯材粒子に膜厚 $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ のメッキ被膜を形成する場合は、5～25重量%とすることが好ましい。また、銅塩の濃度としては、添加したニッケル塩の濃度の $1/2$ から5倍にすることが好ましい。

更に、後期反応用メッキ液中の還元剤の濃度は、3～30重量%とすることが好ましい。

- [0052] 本発明においては、上記初期反応から上記後期反応に移行する時期を調整することにより、合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域

- [0059] 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。
- [0060] 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、エチレンー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；スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンーブロック共重合体、これらの水素添加物等の熱可塑性ブロック共重合体；スチレンーブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリルー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。
- [0061] 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。
- [0062] （作用）

本発明の導電性微粒子は、例えば、合金メッキ液中のpHを制御し、初期反応においてはpHを低くすることにより反応速度が遅くなり、芯材粒子側では、金属の沈着速度が遅く、副生成物であるリンの生成が早いため、リンが合金メッキ被膜中に多く取り込まれてリン含有量の多い合金メッキ被膜が形成される。このような合金メッキ被膜が形成された粒子は、リン含有量が多いため合金メッキ被膜を非磁性にすることで粒子の凝集性が少ないものとなるだけでなく、凹凸無く均一で緻密な合金メッキ被膜ができるため、芯材粒子との密着性が高いものとなる。

- [0063] また、初期反応後、後期反応に移行したとき、後期反応では、銅塩を使用しているため、副生成物であるリンの生成を抑制し、代わりに銅が析出するため、リンが合金メッキ被膜中に析出することが少なくなる。更に、例えば合金メッキ液中のpHを順次高くすることによりリン含有量が合金メッキ被膜表面側で少なくなり銅含有量が合金メッキ被膜表面側でより多くなる。

従って、得られる導電性微粒子は、合金メッキ被膜に導電性のよい銅を含有しているため優れた導電性を有し、更に、合金メッキ被膜表面側は導電阻害物質であるリン含有量が少なく銅含有量が多いため優れた導電性を有するものになる。

- [0064] 更に、合金メッキ被膜表面側におけるリン濃度が非常に低濃度であるため、金メッキを施したとき、金との置換反応を促進し、容易に緻密な置換金メッキを得ることができ、非常に優れた導電性微粒子になる。

- [0065] 本発明における導電性微粒子は、芯材粒子とのメッキ密着性に優れるため、異方性導電材料とするために、樹脂バインダーと混練分散しても、メッキ被膜が剥がれ落ち難い。また、合金メッキ被膜に導電性のよい銅を含有しているため、本発明の導電性微粒子を用いた本発明の異方性導電材料は、優れた導電性を有するものとなる。

発明の効果

- [0066] 本発明の導電性微粒子は、上述の構成よりなるので、優れた導電性を有し、更に、芯材粒子との密着性が高くかつ凝集性が少ないものを得ることが可能となった。また、本発明の導電性微粒子の製造方法は、メッキ浴の安定性が高く、優れた導電性を有し、芯材粒子との密着性が高くかつ凝集性が少ない製造方法を得ることが可能となった。更に、本発明の導電性微粒子を用いた異方性導電材料は、優れた導電性

を有するものとなった。

発明を実施するための最良の形態

- [0067] 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。
- [0068] (実施例1)
- 粒径 $4\mu\text{m}$ のジビニルベンゼン系重合体樹脂粒子(積水化学工業社製、「SP-204」)を、イオン吸着剤の10重量%溶液で5分間処理し、その後、硫酸パラジウム0.01重量%水溶液で5分間処理し、更にジメチルアミンボランを加えて還元処理を施し、濾過、洗浄することにより、パラジウムを担持させた芯材粒子を得た。
- [0069] 次に、コハク酸ナトリウム1重量%を含むイオン交換水500mlを調製し、得られた芯材粒子10gを混合して水性懸濁液を調製し、更に硫酸を添加してpH5の水性懸濁液に調製した。
- [0070] 一方、初期反応用合金メッキ液として、硫酸ニッケル20重量%、次亜リン酸ナトリウム20重量%、及び水酸化ナトリウム8重量%を含む合金メッキ液を調製した。
- [0071] 得られた水性懸濁液を 80°C にし、これに得られた初期反応用合金メッキ液を連続的に滴下し、20分間攪拌することにより初期無電解メッキ反応を行った。このメッキ反応中に、著しい凝集は無く、水素の発生がなくなることを確認して、初期反応を終了させた。
- [0072] 次に、後期反応用合金メッキ液として、硫酸ニッケル10重量%、硫酸銅10重量%、次亜リン酸ナトリウム5重量%、及び水酸化ナトリウム5重量%を含む合金メッキ液を調製した。
- [0073] その後、初期反応終了後の溶液に、得られた後期反応用合金メッキ液を連続的に滴下し、1時間攪拌することにより後期無電解メッキ反応を行い、合金メッキ被膜が形成された導電性微粒子(導電性微粒子1)を得た。
- [0074] 得られた合金メッキ被膜が形成された導電性微粒子に、更に、置換金メッキを行い、合金メッキ被膜に金被膜が形成された導電性微粒子(導電性微粒子2)を得た。
- [0075] (導電性微粒子の評価)
- 得られた導電性微粒子1及び導電性微粒子2について、断面を収束イオンビームで

切り出し、20万倍の透過型電子顕微鏡で観察して、メッキ被膜の状態及び膜厚を調査した。これらの導電性微粒子は、均質で繊細な合金メッキ被膜が緻密に沈着していた。

また、導電性微粒子1及び導電性微粒子2について、以下の導電性微粒子の抵抗値測定方法により、導電性(抵抗値)を調査した。

更に、導電性微粒子2について、以下のEDXによる成分測定方法により合金メッキ被膜中のニッケル、銅、及びリンの含有量を調査した。

これらの結果を表1に示した。

[0076] (導電性微粒子の抵抗値測定方法)

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抵抗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。

[0077] (EDXによる成分測定方法)

EDX(「エネルギー分散型X線分光機」、日本電子データム社製)を用い、導電性微粒子の断面を収束イオンビームにて切り出し、合金メッキ被膜中の各部位を成分分析することにより、ニッケル、銅、及びリンの検出値を測定した。得られた測定値から合金メッキ組成中のニッケル、銅、及びリンの含有量を算出した。

[0078] (実施例2)

実施例1において、後期反応用合金メッキ液として、硫酸ニッケル10重量%、硫酸銅10重量%、次亜リン酸ナトリウム5重量%、及び水酸化ナトリウム5重量%を含む合金メッキ液を使用せず、代わりに硫酸ニッケル5重量%、硫酸銅15重量%、次亜リン酸ナトリウム5重量%、及び水酸化ナトリウム5重量%を含む合金メッキ液を用いたこと以外は同様にして導電性微粒子1及び導電性微粒子2を得た。

実施例1と同様にして、導電性微粒子の評価を行った。これらの結果を表1に示した。これらの導電性微粒子は、均質で繊細な合金メッキ被膜が緻密に沈着していた。

[0079] (実施例3)

実施例1において、後期反応用合金メッキ液として、硫酸ニッケル10重量%、硫酸銅10重量%、次亜リン酸ナトリウム5重量%、及び水酸化ナトリウム5重量%を含む合金

メッキ液を使用せず、代わりに硫酸ニッケル15重量%、硫酸銅5重量%、次亜リン酸ナトリウム5重量%、及び水酸化ナトリウム5重量%を含む合金メッキ液を用いたこと以外は同様にして導電性微粒子1及び導電性微粒子2を得た。

実施例1と同様にして、導電性微粒子の評価を行った。これらの結果を表1に示した。これらの導電性微粒子は、均質で繊細な合金メッキ被膜が緻密に沈着していた。

[0080] (比較例1)

実施例1において、後期反应用合金メッキ液として、硫酸ニッケル10重量%、硫酸銅10重量%、次亜リン酸ナトリウム5重量%、及び水酸化ナトリウム5重量%を含む合金メッキ液を使用せず、代わりに硫酸ニッケル20重量%、次亜リン酸ナトリウム5重量%、及び水酸化ナトリウム5重量%を含む合金メッキ液を用いたこと以外は同様にして導電性微粒子1及び導電性微粒子2を得た。

実施例1と同様にして、導電性微粒子の評価を行った。これらの結果を表1に示した。

これらの導電性微粒子は、均質で繊細な合金メッキ被膜が緻密に沈着していた。

[0081] [表1]

	厚膜（μm）		抵抗値（Ω）	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
	合金メッキ被膜			0.082	0.085	0.081	0.082
合金メッキ被膜が形成された導電性微粒子	抵抗値（Ω）			2.0	1.2	3.5	7.0
合金メッキ被膜に金被膜が形成された導電性微粒子	合金メッキ被膜	領域a	Ni含有量（重量％）	88	88	88	88
			P含有量（重量％）	12	12	12	12
		領域b	Ni含有量（重量％）	43	22	73	91
			Cu含有量（重量％）	50	73	18	0
			P含有量（重量％）	7	5	9	9
			膜厚（μm）		0.060	0.062	0.059
	金メッキ被膜	膜厚（μm）		0.012	0.012	0.012	0.011
		抵抗値（Ω）		1.7	1.0	2.1	5.2

領域a: 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域

領域b: 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域

[0082] 表1より、実施例1、実施例2、及び実施例3の導電性微粒子は、合金メッキ被膜中の厚さ方向でリン含有量が異なり、芯材粒子側よりも合金メッキ被覆表面側で少なく、なおかつ、合金メッキ被覆表面側で銅を含有していることが確認された。また、比較例1の導電性微粒子は、銅を含有していないことが確認された。

合金メッキ被膜中に銅を含有している導電性微粒子は、抵抗値が低く優れた導電性

を有することがわかる。

[0083] (実施例4)

樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、「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、実施例1で得られた導電性微粒子2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5万個/ cm^2 とした。

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。

[0084] (実施例5)

実施例2で得られた導電性微粒子2を添加したこと以外は実施例4と同様にして異方性導電フィルムを得た。

[0085] (実施例6)

実施例3で得られた導電性微粒子2を添加したこと以外は実施例4と同様にして異方性導電フィルムを得た。

[0086] (比較例2)

比較例1で得られた導電性微粒子2を添加したこと以外は実施例4と同様にして異方性導電フィルムを得た。

[0087] (異方性導電材料の導電性評価)

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。

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、電極間の抵抗

値を測定した。実施例4、実施例5、実施例6、及び比較例2で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。

また、作製した試験片に対して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、電極間の抵抗値を測定した。

評価結果を表2に示す。

[0088] [表2]

	電極間の抵抗値(Ω) (通常)	電極間の抵抗値(Ω) (PCT試験後) (80℃、95%RH、1000時間後)	評価
実施例4	0.5	0.8	○
実施例5	0.2	0.45	○
実施例6	0.8	1.1	○
比較例2	2.1	5.3	×

[0089] 表2より、実施例で得られた導電性微粒子を用いた異方性導電フィルムは、比較例で得られた導電性微粒子を用いた異方性導電フィルムに比べ、抵抗値が低く優れた導電性を有することがわかる。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明によれば、優れた導電性を有し、更に、芯材粒子との密着性が高くかつ凝集性が少ない導電性微粒子、メッキ浴の安定性が高い該導電性微粒子の製造方法、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供できる。

図面の簡単な説明

[0091] [図1]本発明の導電性微粒子の一態様で、導電性微粒子における合金メッキ被膜中のリン含有量の、測定部位の説明図である。

[図2]本発明の導電性微粒子の他の態様で、導電性微粒子における合金メッキ被膜中のリン含有量の、測定部位の説明図である。

符号の説明

[0092] 1、11 導電性微粒子
2、12 芯材粒子

3、13 合金メッキ被膜

4、14 合金メッキ被膜表面

a 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域

b 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域

A 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域

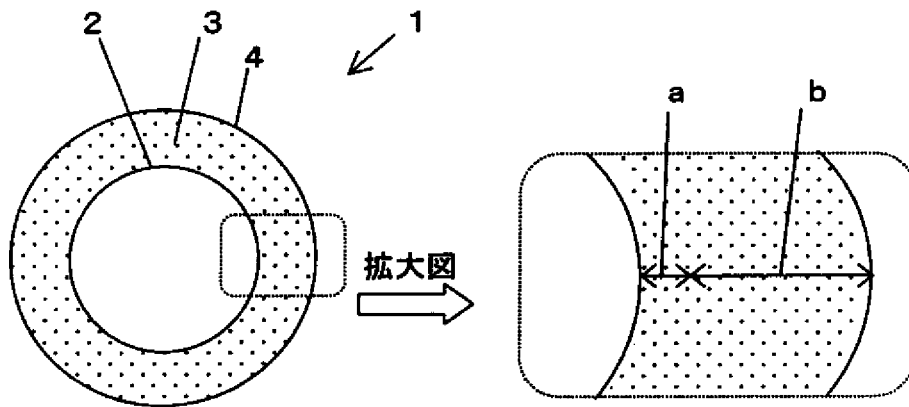
C 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、合金メッキ被膜表面側から20%以下の領域

B 領域Aと領域Cに挟まれた領域

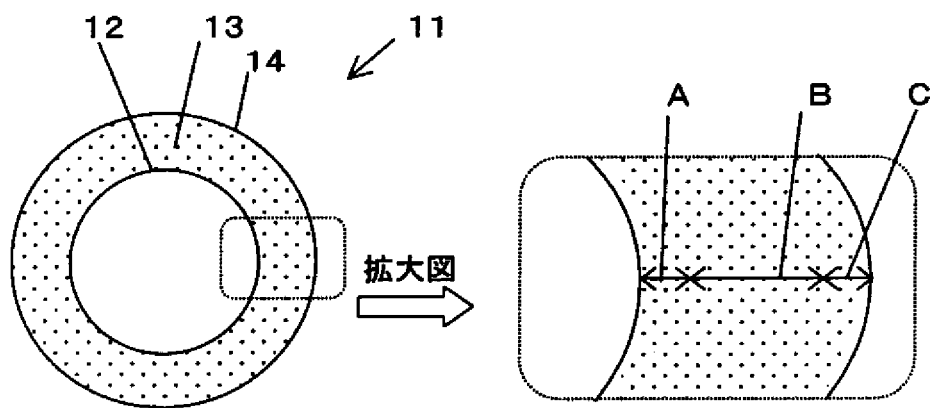
請求の範囲

- [1] 芯材粒子の表面に無電解メッキ法によりニッケル、銅、及びリンを含有する合金メッキ被膜が形成されていることを特徴とする導電性微粒子。
- [2] 合金メッキ被膜中の厚さ方向のリン含有量が、芯材粒子側よりも合金メッキ被膜表面側で少ないことを特徴とする請求項1記載の導電性微粒子。
- [3] 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域でニッケル、及びリンを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域でニッケル、銅、及びリンを含有することを特徴とする請求項1又は2記載の導電性微粒子。
- [4] 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域で合金メッキ組成中に8～15重量%のリンを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に0.05～5重量%のリンを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性微粒子。
- [5] 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に0.5～90重量%の銅を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性微粒子。
- [6] 合金メッキ被膜中の厚さ方向において、芯材粒子側から20%以上の領域で合金メッキ組成中に85～92重量%のニッケルを含有し、合金メッキ被膜表面側から80%以下の領域で合金メッキ組成中に5～99.45重量%のニッケルを含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性微粒子。
- [7] 更に、合金メッキ被膜の表面に金被膜が形成されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性微粒子。
- [8] 金属触媒を担持させた芯材粒子の水性懸濁液に、ニッケル塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加して初期無電解メッキ反応を行い、その後、ニッケル塩、銅塩、リン系還元剤、及びpH調整剤を含むメッキ液を添加して後期無電解メッキ反応を行うことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性微粒子の製造方法。
- [9] 請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されることを特徴とする異方性導電材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/00 (2006.01), **H01B1/22** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **C23C18/50** (2006.01), **C23C18/31** (2006.01), **H01R11/01** (2006.01), **B22F1/02** (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)

H01B5/00 (2006.01), **H01B1/22** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **C23C18/50** (2006.01), **C23C18/31** (2006.01), **H01R11/01** (2006.01), **B22F1/02** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
X Y A	JP 2003-306701 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 31 October, 2003 (31.10.03), Claims; Par. Nos. [0014], [0021] (Family: none)	1, 9 2, 4, 7 3, 5-6, 8
Y	JP 2001-152045 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims & US 2002/0142094 A1 Claims	2, 4, 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
26 October, 2005 (26.10.05)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2005 (22.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **H01B5/00** (2006.01), **H01B1/22** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **C23C18/50** (2006.01), **C23C18/31** (2006.01), **H01R11/01** (2006.01), **B22F1/02** (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 (IPC))

Int.Cl.⁷ **H01B5/00** (2006.01), **H01B1/22** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **C23C18/50** (2006.01), **C23C18/31** (2006.01), **H01R11/01** (2006.01), **B22F1/02** (2006.01)

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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
X	J P 2003-306701 A (三井金属鉱業株式会社) 2003.10.31 【特許請求の範囲】、【0014】、【0021】 (ファミリーなし)	1、9
Y		2、4、7
A		3、5-6、8
Y	J P 2001-152045 A (信越化学工業株式会社) 2001.06.05 【特許請求の範囲】 & US 2002/0142094 A1 claims	2、4、7

☐ 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

26.10.2005

国際調査報告の発送日

22.11.2005

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)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

2930