(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
2014 年 4 月 10 日(10.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/054618 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/02 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01B 5/00* (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076664

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 1 日(01.10.2013)

(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 2012-221321 2012 年 10 月 3 日(03.10.2012) JP

(71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４ Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 森井　弘子(MORII, Hiroko); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 岩崎　敬介(IWASAKI, Keisuke); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 山本　洋介(YAMAMOTO, Yosuke); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 大杉　峰子(OHSUGI, Mineko); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 林　一之(HAYASHI, Kazuyuki); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４　戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 岡田　数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目１０番１号　九段勧業ビル６階　岡田国際特許事務所 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, BN, 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, 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, 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, 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)）

WO 2014/054618 A1

(54) **Title**: SILVER HYBRID COPPER POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME, CONDUCTIVE PASTE CONTAINING SILVER HYBRID COPPER POWDER, CONDUCTIVE ADHESIVE, CONDUCTIVE FILM AND ELECTRICAL CIRCUIT

(54) 発明の名称 : 銀ハイブリッド銅粉とその製造法、該銀ハイブリッド銅粉を含有する導電性ペースト、導電性接着剤、導電性膜、及び電気回路

(57) **Abstract**: The present invention relates to a silver hybrid copper powder which is characterized in that: a fine silver particle powder adheres to the surface of a copper powder; the ratio of the average particle diameter (D_{50}) of the copper powder to the average particle diameter (D_{SEM}) of the fine silver particles, namely D_{50}/D_{SEM} is within the range of 3-400; and the tap density ratio of the copper powder to the fine silver particles is within the range of 0.5-1.5. The present invention also relates to: a method for producing the silver hybrid copper powder; a conductive paste which contains the silver hybrid copper powder; a conductive adhesive; a conductive film; and an electrical circuit. A silver hybrid copper powder of the present invention uses a copper powder and fine silver particles having specific average particle diameters and specific tap densities, and can be obtained by mixing and stirring the copper powder and fine silver particle powder, thereby having the fine silver particle powder adhere to the particle surfaces of the copper powder. This silver hybrid copper powder has excellent electrical conductivity and excellent migration resistance.

(57) 要約: 本発明は、銅粉の表面に銀微粒子粉末が付着しており、銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}／D_{SEM}）が３～４００の範囲であり、且つ、銅粉と銀微粒子のタップ密度の比が０．５～１．５の範囲にあることを特徴とする銀ハイブリッド銅粉、その製造法、該銀ハイブリッド銅粉を含有する導電性ペースト、導電性接着剤、導電性膜、及び電気回路に関する。本発明の銀ハイブリッド銅粉は、特定の平均粒子径とタップ密度を有する銅粉と銀微粒子を用い、銅粉末と銀微粒子粉末とを混合攪拌して銅粉末の粒子表面に銀微粒子粉末を付着させることで得ることができ、導電性、導電性及び耐マイグレーション性に優れる。

明　細　書

発明の名称 ：

銀ハイブリッド銅粉とその製造法、該銀ハイブリッド銅粉を含有する導電性ペースト、導電性接着剤、導電性膜、及び電気回路

技術分野

[0001] 本発明は、導電性、導電性及び耐マイグレーション性に優れた銀ハイブリッド銅粉とその製造法、該銀ハイブリッド銅粉を含有する導電性ペースト、導電性接着剤、導電性膜、及び電気回路に関する。

背景技術

[0002] 金属微粒子粉末は、プリント配線板の回路形成用部材、各種電気的接点用部材、コンデンサ等の電極用部材などへの導電性粒子粉末として用いられ、これら部材は各種電子デバイスに幅広く使用されている。

[0003] 前述の用途に用いられる導電性粒子粉末としては、金、銀、パラジウム、銅、アルミニウム等の導電性金属微粒子が知られているが、金やパラジウムは高価であるため、一般には、高い導電性が要求される分野では銀が、それ以外の分野では銅が導電性粒子粉末として用いられることが多い。

[0004] しかしながら、銀は金やパラジウムに次いで高価であり、また、長期にわたって高湿環境において電圧が印加された場合、マイグレーション現象が起き易く、電極間又は配線間がショートするという問題を有している。

[0005] 一方、銅は安価であり、マイグレーション現象の発生が比較的少ないが、導電性銅ペーストは導電性銀ペーストに比べると導電性が低く、また、耐酸化性に劣るため、導電性ペーストを加熱する際酸化し易く、銅粒子表面に酸化膜を形成して導電性が低下するという問題を有している。

[0006] これまでに、銅粉の導電性及び耐酸化性を向上させることを目的として、銅粒子表面に銀を被覆させる方法が提案されており、銀粉末と銅粉末を機械的に強制接合させた銀－銅複合粉末（特許文献１）、銀イオンと金属銅との置換反応により、銅粒子の表面に銀が被覆された銀被覆銅粉（特許文献２）

、銀めっき銅粉（特許文献３）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭５６－１５５２５９号公報

特許文献2：特開２００２－２４５８４９号公報

特許文献3：特開平７－１３８５４９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 即ち、前出特許文献１には、銀粉末と銅粉末を機械的に強制接合させた銀－銅複合粉末が記載されているが、銅粉末の平均粒子径に対して表面に付着させる銀粉末の平均粒子径が大きすぎるため、後出比較例に示す通り、銅粉末の粒子表面を効率よく銀微粒子粉末で被覆することが困難であり、導電性を低減することが困難である。

[0009] また、前出特許文献２には、銀イオンと金属銅との置換反応により、銅粒子の表面に銀が被覆された銀被覆銅粉とその製造方法が記載されているが、水溶液中での湿式反応であるため、銅粉の酸化が生じると共に、粒子表面が銀によって均一に被覆されることにより、マイグレーション現象が生じやすいという問題を有している。

[0010] また、前出特許文献３には、銀めっき銅粉が記載されているが、銀めっき銅粉は、ペースト混練時に銀めっきの剥離が発生し易く、マイグレーション現象が生じやすいという問題を有している。

[0011] そこで、本発明は、導電性、導電性及び耐マイグレーション性に優れた銀ハイブリッド銅粉を提供することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0013] 即ち、本発明は、銅粉の表面に銀微粒子粉末が付着しており、銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}/D_{SEM}）が

３～４００の範囲であり、且つ、銅粉と銀微粒子のタップ密度の比が０．５～１．５の範囲にあることを特徴とする銀ハイブリッド銅粉である（本発明１）。

[0014] また、本発明は、タップ密度が２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上である本発明１の銀ハイブリッド銅粉である（本発明２）。

[0015] また、本発明は、レーザー回折散乱粒度分布による平均粒子径（D_{50}）が０．１～５０μｍである本発明１又は本発明２の銀ハイブリッド銅粉である（本発明３）。

[0016] また、本発明は、銅粉１００重量部に対して銀微粒子の付着量が１～３００重量部である本発明１から本発明３のいずれかの銀ハイブリッド銅粉である（本発明４）。

[0017] また、本発明は、銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）が３０～３００ｎｍであり、タップ密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上である本発明１から本発明４のいずれかの銀ハイブリッド銅粉である（本発明５）。

[0018] また、本発明は、銅粉末と銀微粒子粉末とを混合攪拌して銅粉末の粒子表面に銀微粒子粉末を付着させる銀ハイブリッド銅粉の製造法において、全処理工程を乾式で行うと共に、銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}/D_{SEM}）が３～４００の範囲であり、且つ、銅粉と銀微粒子のタップ密度の比が０．５～１．５の範囲にある銅粉と銀微粒子粉末を用いることを特徴とする本発明１から本発明５のいずれかの銀ハイブリッド銅粉の製造法である（本発明６）。

[0019] また、本発明は、本発明１から本発明５のいずれかの銀ハイブリッド銅粉を含む導電性接着剤である（本発明７）。

[0020] また、本発明は、本発明１から本発明５のいずれかの銀ハイブリッド銅粉を含む導電性ペーストである（本発明８）。

[0021] また、本発明は、本発明８の導電性ペーストを用いて形成された導電性膜である（本発明９）。

[0022] また、本発明は、本発明８の導電性ペーストを用いて形成された電気回路で

ある（本発明１０）。

発明の効果

[0023] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉は、導電性、導電性及び耐マイグレーション性に優れているので、導電性ペースト及び導電性接着剤等の原料として好適である。

[0024] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉を用いた導電性ペースト並びに導電性接着剤は、耐マイグレーション性及び導電性に優れたプリント配線基板等を提供することができるので、各種電子デバイスに用いられる導電性ペースト及び導電性接着剤として好適である。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例１で用いた銅粉を示す電子顕微鏡写真である（倍率５，０００倍）

[図2]実施例１で用いた銀微粒子を示す電子顕微鏡写真である（倍率５，０００倍）

[図3]実施例１で用いた銀微粒子を示す電子顕微鏡写真である（倍率５０，０００倍）

[図4]実施例１で得られた銀ハイブリッド銅粉を示す電子顕微鏡写真である（倍率５，０００倍）

発明を実施するための最良の形態

[0026] 本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

[0027] まず、本発明に係る銀ハイブリッド銅粉について述べる。

[0028] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉は、銅粉の表面に銀微粒子粉末が付着しており、銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}/D_{SEM}）が３～４００の範囲であり、且つ、銅粉と銀微粒子のタップ密度の比が０．５～１．５の範囲にあることを特徴とする銀ハイブリッド銅粉である。

[0029] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉のレーザー回折散乱粒度分布による平均粒子径（D_{50}）は０．１～５０μｍであることが好ましく、より好ましくは

０．１～４０μｍ、更により好ましくは０．１～３０μｍである。また、平均粒子径（D_{50}）の異なる銀ハイブリッド銅粉を組み合わせて用いてもよい。平均粒子径（D_{50}）が０．１μｍ未満の場合には、粒子の微細化によって表面酸化が起こりやすくなり、導電性が低下するため好ましくない。また、平均粒子径（D_{50}）が５０μｍを超える場合には、これを用いて得られた導電性ペーストの印刷性及び充填性が低下するため、高い導電性を有する導電性ペーストを得ることが困難となる。

[0030] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉の粒子形状は特に限定されず、球状、樹枝状、フレーク状、針状、板状、粒状等である。また、形状の異なる銀ハイブリッド銅粉を組み合わせて用いてもよい。

[0031] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉のタップ密度は、２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、より好ましくは２．５ｇ／ｃｍ^{3}以上、更に好ましくは３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、更により好ましくは３．５ｇ／ｃｍ^{3}以上である。タップ密度が２．０ｇ／ｃｍ^{3}未満の場合、該銀ハイブリッド銅粉を含む導電ペーストにより形成した微細な配線は、銀ハイブリッド銅粉の充填率を上げることが困難であり、電気抵抗値の低減には不利である。

[0032] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉のＢＥＴ比表面積値は、４．０m^2/ｇ以下であることが好ましく、より好ましくは０．１～３．０m^2/ｇである。ＢＥＴ比表面積値が４．０m^2/ｇを超える場合には、粒子粉末の表面積が大きすぎるため表面酸化が起こりやすくなり、導電性が低下するため好ましくない。

[0033] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉は、銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子粉末の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}／D_{SEM}）が３～４００の範囲であり、好ましくは４～３５０、より好ましくは５～３００である。銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子粉末の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}／D_{SEM}）が３未満の場合には、銅粉の平均粒子径（D_{50}）に対して銀微粒子粉末の平均粒子径（D_{SEM}）が大きすぎるため、銅粉の粒子表面へ銀微粒子粉末を被覆処理することが困難となり、高い導電性を有する導電性ペーストを得ることが困難となる。

[0034] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉は、銅粉と銀微粒子粉末のタップ密度の比が０．５～１．５の範囲であり、好ましくは０．５５～１．４５、より好ましくは０．６～１．４の範囲である。銅粉と銀微粒子粉末のタップ密度の比が上記範囲にある、即ち、銅粉と銀微粒子粉末のタップ密度の値が近いことにより、銅粉の粒子表面へ銀微粒子粉末を被覆処理する際に、銅粉と銀微粒子粉末が分離することなく一緒に挙動するため、より効果的な銀微粒子粉末による被覆処理を行うことができる。

[0035] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉に付着している銀微粒子の割合は、銅粉のＢＥＴ比表面積値にもよるが、銅粉１００重量部に対して銀微粒子が１～３００重量部であることが好ましく、より好ましくは２～２００重量部、更により好ましくは３～１５０重量部である。銀微粒子による被覆量が１重量部未満の場合には、銀微粒子の付着量が少なすぎるため、銀微粒子を被覆したことによる十分な導電性向上効果が得られない。また、芯材である銅粉の露出面が多くなり、銅粉が酸化されて十分な導電性を確保することが困難となる。一方、銀微粒子は高価であるため、耐酸化性及び導電性の改善効果と、得られる銀ハイブリッド銅粉のコストとのバランスを考慮すると、その上限は３００重量部である。また、粒子表面の銀微粒子の存在量が増えるため、銀のマイグレーション現象が起こりやすくなるため好ましくない。

[0036] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉は、銅粉の粒子表面が銀微粒子によって均一に被覆されている必要はなく、目的に応じて銅粉の一部が露出していても差し支えない。

[0037] 次に、本発明に係る銀ハイブリッド銅粉の製造方法について述べる。

[0038] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉は、銅粉末と銀微粒子粉末とを混合攪拌して銅粉末の粒子表面に銀微粒子粉末を付着させることによって得ることができる。

[0039] 本発明における銅粉としては、その種類、製法等に制限はなく、通常の電解法、還元法、アトマイズ法、機械的粉砕などから得られる銅粉を用いることができる。

[0040] 本発明における銅粉の粒子形状は特に限定されず、球状、樹枝状、鱗片状、フレーク状、針状、板状、粒状等を用いることができる。また、形状の異なる銅粉を組み合わせて用いてもよい。

[0041] 本発明における銅粉のレーザー回折散乱粒度分布による平均粒子径（D_{50}）は０．１～５０μｍであることが好ましく、より好ましくは０．１～４０μｍ、更により好ましくは０．１～３０μｍである。平均粒子径（D_{50}）の異なる銅粉を組み合わせて用いてもよい。平均粒子径（D_{50}）が０．１μｍ未満の場合には、粒子の微細化によって表面酸化が起こりやすくなり、導電性が低下するため好ましくない。また、平均粒子径（D_{50}）が５０μｍを超える場合には、これを用いて得られる銀ハイブリッド銅粉と該銀ハイブリッド銅粉を用いて得られた導電性ペーストの印刷性及び充填性が低下するため、高い導電性を有する導電性ペーストを得ることが困難となる。

[0042] 本発明における銅粉のタップ密度は、１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、より好ましくは２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、更により好ましくは２．５ｇ／ｃｍ^{3}以上である。タップ密度が１．５ｇ／ｃｍ^{3}未満の場合、得られる銀ハイブリッド銅粉のタップ密度を２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上とすることが困難となる。

[0043] 本発明における銅粉のＢＥＴ比表面積値は、４．０ｍ^2/ｇ以下であることが好ましく、より好ましくは０．０５～３．０ｍ^2/ｇである。ＢＥＴ比表面積値が４．０ｍ^2/ｇを超える場合には、粒子粉末の表面積が大きすぎるため表面酸化が起こりやすくなり、導電性が低下するため好ましくない。

[0044] 本発明における銀微粒子粉末としては、その種類、製法等に制限はなく、通常の機械的粉砕法、アトマイズ法、湿式還元法、電解法、気相法などの公知の方法で得られた銀微粒子粉末を用いることができる。

[0045] 本発明における銀微粒子の粒子形状は特に限定されず、球状、粒状、不定形、樹枝状、フレーク状、板状、針状等を用いることができるが、球状、粒状もしくは不定形であることが好ましい。

[0046] 本発明における銀微粒子粉末の平均粒子径（D_{SEM}）は、３０～３００ｎｍ

であることが好ましく、より好ましくは３５～２００ｎｍ、より好ましくは４０～１００ｎｍである。平均粒子径（D_{SEM}）が３０ｎｍ未満の場合には、銀微粒子粉末の微細化により活性が高すぎて不安定あるため、常温におけるハンドリングが困難である。

[0047] 本発明における銀微粒子粉末のタップ密度は、３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、好ましくは３．２ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは３．４ｇ／ｃｍ^{3}以上である。タップ密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}未満の場合、得られる銀ハイブリッド銅粉のタップ密度を２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上とすることが困難となる。銀微粒子のタップ密度の上限値は６．０ｇ／ｃｍ^{3}程度であり、より好ましくは５．５ｇ／ｃｍ^{3}程度である。

[0048] 銅粉と銀微粒子粉末との混合攪拌は、粉体層に機械的エネルギーを加えることのできる装置が好ましく、例えば、ボール型混練機、ホイール型混練機を用いることができ、ボール型混練機がより効果的に使用できる。

[0049] 前記ボール型混練機としては、振動ミル、回転ミル、サンドグラインダ等があり、好ましくは振動ミルである。前記ホイール型混練機としては、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等がある。

[0050] 本発明においては、銅粉と銀微粒子粉末との混合攪拌は、全工程を乾式で行うと共に、銅粉の酸化による導電性の低下を防止するためにN_2雰囲気下で行うことが好ましい。

[0051] 次に、本発明に係る銀ハイブリッド銅粉を含む導電性ペーストについて述べる。

[0052] 本発明に係る導電性ペーストは、本発明に係る銀ハイブリッド銅粉及び溶剤からなり、必要に応じて、バインダー樹脂、硬化剤、分散剤、レオロジー調整剤等の他の成分を配合してもよい。また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、本発明に係る銀ハイブリッド銅粉の他に白金、金、銀、銅、パラジウム等の金属粉末やカーボンなど任意の導電性フィラーを組み合わせることが

できる。

[0053] バインダー樹脂としては、当該分野において公知のものを使用することができ、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース誘導体等のセルロース系樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性ポリエステル樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル等の各種変性ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アミノ樹脂、スチレン系樹脂、レゾール樹脂及びガラスフリット等の無機バインダー等が挙げられる。これらバインダー樹脂は、単独でも、又は２種類以上を併用することもできる。

[0054] 溶剤としては、当該分野において公知のものを使用することができ、例えば、テトラデカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、ｐ－シメン、テトラリン及び石油系芳香族炭化水素混合物等の炭化水素系溶剤；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｔ－ブチルエーテル、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等のエーテル又はグリコールエーテル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエステル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メチルイソブチルケトン、メチル

エチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；テルピネオール、リナロール、ゲラニオール、シトロネロール等のテルペンアルコール；メタノール、エタノール、プロパノール、ｎ－ブタノール、ｓ－ブタノール、ｔ－ブタノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶剤；γ－ブチロラクトン、ジオキサン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン及び水等が挙げられる。溶剤は、単独でも、又は２種類以上を併用することもできる。

[0055] 導電性ペースト中の銀ハイブリッド銅粉の含有量は用途に応じて様々であるが、例えば配線形成用途の場合などは可能な限り１００重量％に近いことが好ましい。

[0056] 本発明に係る導電性ペーストは、各成分を、ライカイ機、ポットミル、三本ロールミル、回転式混合機、二軸ミキサー等の各種混練機、分散機を用いて、混合・分散させることにより得ることができる。

[0057] 本発明に係る導電性ペーストは、スクリーン印刷、凹版印刷、平板印刷、インクジェット法、グラビア印刷、転写印刷、ロールコート、フローコート、スプレー塗装、スピンコート、ディッピング、ブレードコート、めっき等各種塗布方法に適用可能である。

[0058] また、本発明に係る導電性ペーストは、ＦＰＤ（フラットパネルディスプレイ）、太陽電池、有機ＥＬ等の電極形成やＬＳＩ基板の配線形成、更には微細なトレンチ、ビアホール、コンタクトホールの埋め込み等の配線形成材料として用いることができる。また、積層セラミックコンデンサや積層インダクタの内部電極形成用等の高温での焼成用途はもちろん、低温焼成が可能であることからフレキシブル基板やＩＣカード、その他の基板上への配線形成材料及び電極形成材料として好適である。また、導電性被膜として電磁波シールド膜や赤外線反射シールド等にも用いることができる。エレクトロニクス実装においては電子部品と絶縁基材を接続する導電性接着剤、鉛代替はんだ材として用いることもできる。

[0059] ＜作用＞

本発明において重要な点は、特定の平均粒子径とタップ密度を有する銅粉と銀微粒子を用いて得られた銀ハイブリッド銅粉は、導電性及び耐マイグレーション性に優れているという事実である。

[0060] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉が導電性に優れている理由について、本発明者は次のように考えている。即ち、本発明の銀ハイブリッド銅粉は、これまでに知られている銀イオンと金属銅との置換反応により銅粒子の表面に銀を被覆する方法や、銀めっき法のように水溶液中で処理を行わないことにより、銅粉が水溶液中で酸化することによる導電性の低下を防ぐことができるため、少ない銀微粒子の処理量でも優れた導電性を得ることができたものと考えている。また、殊に銅粉と銀微粒子のタップ密度が近いものを用いることにより、銅粉と銀微粒子が偏在することなく、銅粒子表面への銀微粒子のより密着性に優れた被覆処理が可能となったためと考えている。

[0061] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉が耐マイグレーション性に優れている理由について、本発明者は次のように考えている。即ち、めっき処理のように粒子表面が銀で一面に覆われた場合、マイグレーション現象が生じやすいが、本発明の銀ハイブリッド銅粉は、銀微粒子によって均一に銅粒子の粒子表面を被覆することなく優れた導電性が得られるため、マイグレーション現象の発生を抑制できたものと考えている。

実施例

[0062] 以下に、本発明における実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

[0063] 銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）は、走査型電子顕微鏡写真「Ｓ－４８００」（ＨＩＴＡＣＨＩ製）を用いて粒子の写真を撮影し、該写真を用いて粒子１００個以上について粒子径を測定し、その平均値を算出し、平均粒子径（D_{SEM}）とした。

[0064] 銅粉及び銀ハイブリッド銅粉の平均粒子径（D_{50}）は、レーザー回折散乱式粒度分布測定器「ＬＭＳ－２０００ｅ」（株式会社セイシン企業製）を用いて測定し、粒度分布測定において累積値が５０％となる粒子径として示した。

[0065] 銅粉、銀微粒子及び銀ハイブリッド銅粉の比表面積値は、「モノソーブＭＳ－１１」（カンタクロム株式会社製）を用いて、ＢＥＴ法により測定した値で示した。

[0066] 銀ハイブリッド銅粉を構成する銅及び銀の含有量は、試料０．２ｇ、硝酸５ｍｌ及びイオン交換水１０ｍｌを５０ｍｌのフッ素樹脂製ビーカーへ入れ、２４０℃で１５分保持して溶解させ、この溶液を「誘導結合プラズマ発光分光分析装置　ｉＣＡＰ６５００Ｄｕｏ」（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）を用いて測定した。

[0067] 導電性塗膜の比抵抗は、後述する導電性ペーストを厚み５０μｍのポリイミドフィルム上に塗布し、１２０℃で１０分間予備乾燥した後、N_2雰囲気中２４０℃で５分間加熱させることにより得られた導電性膜について、４端子電気抵抗測定装置「ロレスタＧＰ／ＭＣＰ－Ｔ６１０」（株式会社ダイアインスツルメンツ製）を用いて測定し、シート抵抗と膜厚より比抵抗を算出した。

[0068] 導電性塗膜の耐マイグレーション性は、厚み５０μｍのポリイミドフィルム上に、後述する導電性ペーストを用いて、中央に０．７５ｍｍのギャップのある線幅０．７５ｍｍ、長さ２５．０ｍｍのパターンを乾燥膜厚が１０～３０μｍになるようにスクリーン印刷し、１５０℃で３０分加熱乾燥したものを試料とした。次いで、上記ギャップ間に注射器ニチペットＬｅ（株式会社ニチリョー製）で蒸留水０．０２ｍｌをゆるやかに滴下し、直流電源　Ｒ６１４２（株式会社ＡＤＶＡＮＴＥＳＴ製）で３Ｖ印加し、デジタルマルチメータ　Ｒ６８７１Ｅ（株式会社ＡＤＶＡＮＴＥＳＴ製）で電流値を測定して、電流値が０．１ｍＡになるまでの時間を測定し、５回の測定値の平均値で評価した。時間が長いほど耐マイグレーション性は良好であることを示す。

[0069] 次に、実施例及び比較例を示す。

[0070] ＜実施例１－１：銀ハイブリッド銅粉の製造＞

銅粉１（形状：樹枝状、平均粒子径D_{50}：１０．５μｍ、ＢＥＴ比表面積

値：０．３m^2／ｇ、タップ密度：３．４ｇ／cm^3）１．８ｋｇを振動ミル「ＭＢ１」（メディア：φ１１ｍ／ｍの樹脂コート球　３．９ｋｇ）（製品名、中央化工機株式会社製）に投入し、次いで、銀微粒子１（形状：不定形、平均粒子径D_{SEM}：７５ｎｍ、ＢＥＴ比表面積値：３．１m^2／ｇ、タップ密度：４．６ｇ／cm^3）２００ｇを添加し、回転数１２００ｒｐｍ、振幅６ｍｍで１８０分間混合攪拌を行い、実施例１－１の銀ハイブリッド銅粉を得た。

[0071] 得られた銀ハイブリッド銅粉の粒子形状は樹枝状、平均粒子径（D_{50}）は６．７μｍ、ＢＥＴ比表面積値は０．４７m^2／ｇであり、タップ密度は４．４０ｇ／cm^3、Ａｇ含有量は９．１１％、Ｃｕ含有量は９０．８９％であった。銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子粉末の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}／D_{SEM}）は１４０．０であり、銅粉と銀微粒子粉末のタップ密度の比は０．７４であった。

[0072] 実施例１で用いた銅粉の電子顕微鏡写真を図１に、銀微粒子を示す電子顕微鏡写真を図２（倍率５，０００倍）及び図３（倍率５０，０００倍）に、得られた銀ハイブリッド銅粉の電子顕微鏡写真を図４に示す。電子顕微鏡写真観察の結果、図４では銀微粒子が認められないものの、銀の含有量を測定すると所定量の銀が検出されることから、銀微粒子は銅粉と複合化していることが認められた。

[0073] ＜実施例２－１：導電性ペーストの製造＞

実施例１－１の銀ハイブリッド銅粉１００重量部に対してポリエステル樹脂のジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート溶液（固形分３５％）およびジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートとジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、導電性ペーストにおける銀ハイブリッド銅粉の含有量が８８ｗｔ％（固形分として９１ｗｔ％）となるよう調整した後、プレミックスを行い、３本ロールを用いて均一に混練・分散処理を行った。次いで、導電性ペーストにおける固形分が７０ｗｔ％となるようにジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートとジエチ

レングリコールモノエチルエーテルアセテートの混合溶液を加え、分散・混合処理を行って、実施例２－１の導電性ペーストを得た。

[0074] 得られた導電性ペーストを、厚み５０μｍのポリイミドフィルム上に塗布し、比抵抗値測定用は窒素雰囲気中２４０℃で５分間加熱乾燥し、耐マイグレーション測定用は窒素雰囲気中１５０℃で１０分間加熱乾燥して導電性塗膜を得た。

[0075] 得られた導電性塗膜の比抵抗値は４．７×１０$^{-2}$Ω・ｃｍであり、耐マイグレーション性は５８８ｓｅｃであった。

[0076] 前記実施例１－１及び実施例２－１に従って銀ハイブリッド銅粉および導電性ペーストを作製した。各製造条件及び得られた銀ハイブリッド銅粉および電性ペーストの諸特性を示す。

[0077] 銅粉１～５：

銅粉として表１に示す特性を有する銅粉を用意した。

[0078] [表1]

銅粉の種類	銅粉の特性			
	形状	平均粒子径 D_{50} (μm)	BET比表面積値 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)
銅粉1	樹枝状	10.5	0.3	3.4
〃2	球状	2.8	0.4	3.9
〃3	〃	5.6	0.2	4.9
〃4	フレーク状	6.3	1.4	2.1
〃5	粒状	0.7	1.4	3.4

[0079] 銀微粒子１～７：

銀微粒子として表２に示す特性を有する銀微粒子粉末を用意した。

[0080]

[表2]

銀微粒子の種類	銀微粒子の特性			
	形状	平均粒子径 D_{SEM} (nm)	BET比表面積値 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)
銀微粒子1	不定形	75	3.1	4.6
〃2	〃	68	3.8	4.4
〃3	〃	97	2.5	4.0
〃4	〃	480	1.7	3.4
〃5	〃	210	2.1	2.7
〃6	〃	34	5.8	1.3

[0081] 実施例１－２～１－６及び比較例１－１～１－４：

銅粉の種類、銀微粒子の種類及び添加量を変化させた以外は、前記実施例１－１と同様にして銀ハイブリッド銅粉を得た。

[0082] このときの製造条件および銀ハイブリッド銅粉の諸特性を表３に示す。

[0083]

[表3]

実施例及び比較例	銀ハイブリッド銅粉の製造				銀ハイブリッド銅粉の特性						
	銅粉		銀微粒子		粒子形状	平均粒子径	BET比表面積値	タップ密度	銅粉と銀微粒子との粒径比	銅粉と銀微粒子とのρt比	Ag含有量	Cu含有量
	種類	添加量（重量部）	種類	添加量（重量部）		D_{50}（μm）	（m^2/g）	（g/cm^3）	D_{50}/D_{SEM}（-）	（-）	（%）	（%）
実施例1-1	銅粉1	90	銀微粒子1	10	樹枝状	6.7	0.47	4.40	140.0	0.74	9.11	90.89
〃1-2	〃2	80	〃2	20	球状	2.9	0.58	4.11	41.2	0.89	17.99	82.01
〃1-3	〃3	94	〃3	6	〃	5.6	0.21	4.85	57.7	1.23	5.29	94.71
〃1-4	〃4	70	〃3	30	フレーク状	4.1	1.86	2.53	64.9	0.53	28.24	71.76
〃1-5	〃5	50	〃1	50	粒状	0.8	2.07	4.22	9.3	0.74	49.89	50.11
〃1-6	〃1	50	〃1	50	樹枝状	5.7	0.54	4.74	140.0	0.74	49.27	50.73
比較例1-1	〃5	50	〃4	50	粒状	49.9	1.70	3.38	1.5	1.00	48.00	52.00
〃1-2	〃3	94	〃5	6	球状	6.0	0.19	4.76	26.7	1.81	5.33	94.67
〃1-3	〃1	90	〃6	10	樹枝状	18.3	0.45	3.19	308.8	2.62	9.03	90.97
〃1-4	〃4	70	〃1	30	フレーク状	12.5	1.92	2.84	84.0	0.46	28.72	71.28

[0084] 実施例２－２～２－６及び比較例２－１～２－７：

銀ハイブリッド銅粉の種類を種々変化させた以外は、前記実施例２－１の導電性ペーストの作製方法に従って導電性ペースト及び導電性塗膜を製造した。なお、比較例２－７の導電性粒子は市販の銀メッキ銅粉（粒子形状：樹枝状、平均粒子径（D_{50}）：１０．７μｍ、ＢＥＴ比表面積値：０．４３m^2／ｇ、タップ密度：２．９９ｇ／cm^3、Ａｇ含有量：９．６０％、Ｃｕ含有量：９０．３４％）である。

[0085] このときの製造条件及び得られた導電性塗膜の諸特性を表４に示す。

[0086]

[表4]

実施例及び比較例	導電性ペーストの製造	導電性塗膜の特性	
	導電性粒子の種類	比抵抗値 (Ω・cm)	耐マイグレーション性 (sec)
実施例2-1	実施例1-1	4.7×10^{-2}	588
〃 2-2	〃 1-2	5.3×10^{-3}	515
〃 2-3	〃 1-3	9.8×10^{-1}	804
〃 2-4	〃 1-4	2.6×10	452
〃 2-5	〃 1-5	2.4×10^{-4}	317
〃 2-6	〃 1-6	2.3×10^{-4}	329
比較例2-1	銅粉1	6.7×10^{3}	1158
〃 2-2	銀微粒子1	2.1×10^{-5}	102
〃 2-3	比較例1-1	2.4×10^{-1}	245
〃 2-4	〃 1-2	3.7×10^{3}	761
〃 2-5	〃 1-3	3.0×10^{3}	568
〃 2-6	〃 1-4	3.6×10^{3}	386
〃 2-7	銀めっき銅粉	2.1×10^{-3}	164

産業上の利用可能性

[0087] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉は、導電性、導電性及び耐マイグレーション性に優れているので、導電性ペースト及び導電性接着剤等の原料として好適である。

[0088] 本発明に係る銀ハイブリッド銅粉を用いた導電性ペースト並びに導電性接着剤は、耐マイグレーション性及び導電性に優れたプリント配線基板等を提供することができるので、各種電子デバイスに用いられる導電性ペースト及び導電性接着剤として好適である。

請求の範囲

[請求項1] 銅粉の表面に銀微粒子粉末が付着しており、銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}/D_{SEM}）が３～４００の範囲であり、且つ、銅粉と銀微粒子のタップ密度の比が０．５～１．５の範囲にあることを特徴とする銀ハイブリッド銅粉。

[請求項2] タップ密度が２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上である請求項１記載の銀ハイブリッド銅粉。

[請求項3] レーザー回折散乱粒度分布による平均粒子径（D_{50}）が０．１～５０μｍである請求項１又は２記載の銀ハイブリッド銅粉。

[請求項4] 銅粉１００重量部に対して銀微粒子の付着量が１～３００重量部である請求項１～３のいずれかに記載の銀ハイブリッド銅粉。

[請求項5] 銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）が３０～３００ｎｍであり、タップ密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}以上である請求項１～４のいずれかに記載の銀ハイブリッド銅粉。

[請求項6] 銅粉末と銀微粒子粉末とを混合攪拌して銅粉末の粒子表面に銀微粒子粉末を付着させる銀ハイブリッド銅粉の製造法において、全処理工程を乾式で行うと共に、銅粉の平均粒子径（D_{50}）と銀微粒子の平均粒子径（D_{SEM}）との比（D_{50}/D_{SEM}）が３～４００の範囲であり、且つ、銅粉と銀微粒子のタップ密度の比が０．５～１．５の範囲にある銅粉と銀微粒子粉末を用いることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の銀ハイブリッド銅粉の製造法。

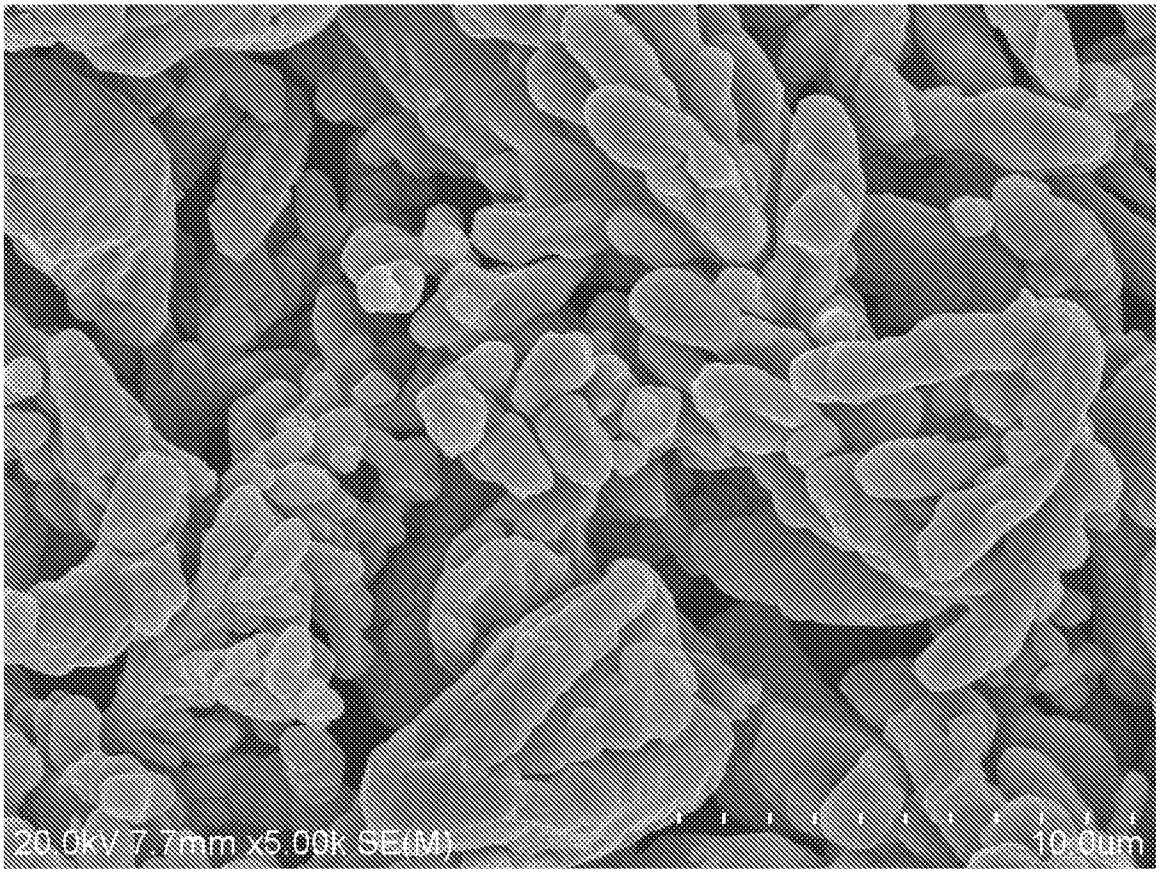
[請求項7] 請求項１～５のいずれかに記載の銀ハイブリッド銅粉を含む導電性接着剤。

[請求項8] 請求項１～５のいずれかに記載の銀ハイブリッド銅粉を含む導電性ペースト。

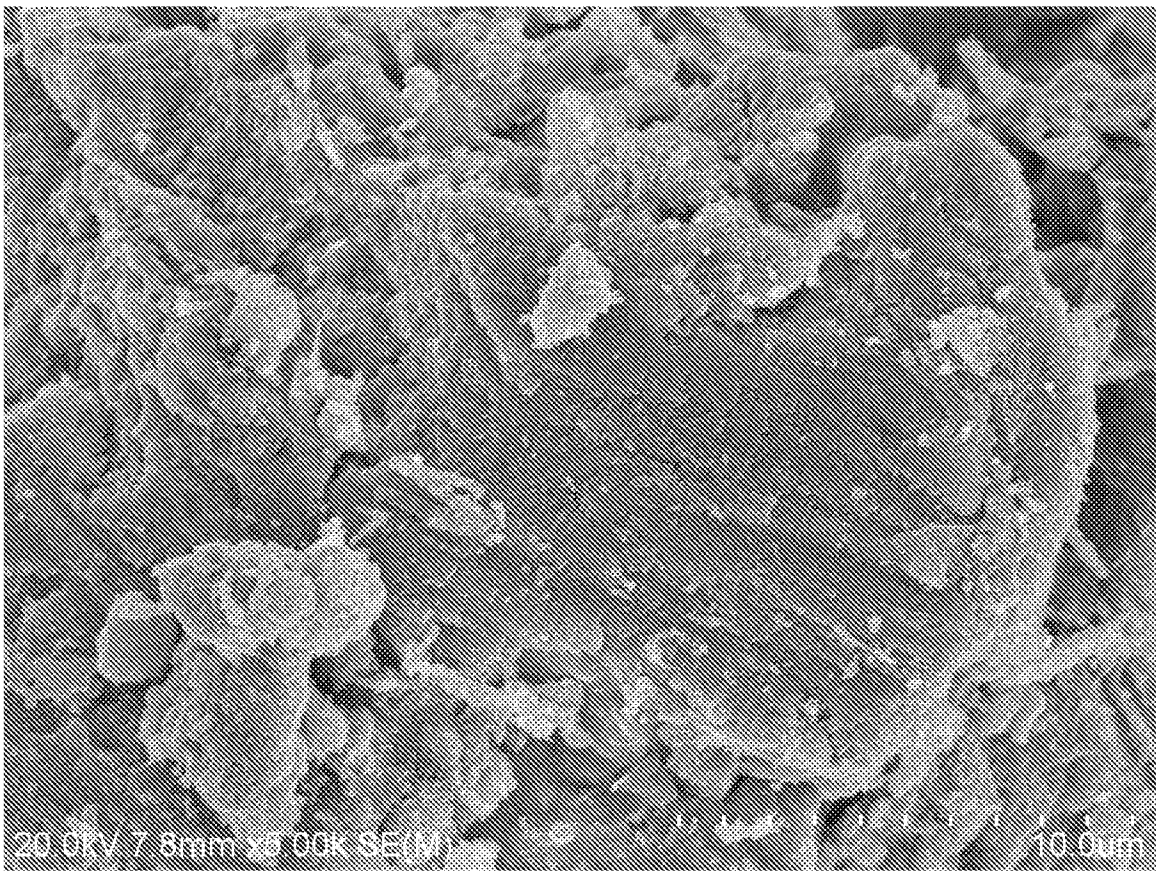
[請求項9] 請求項８記載の導電性ペーストを用いて形成された導電性膜。

[請求項10] 請求項８記載の導電性ペーストを用いて形成された電気回路。

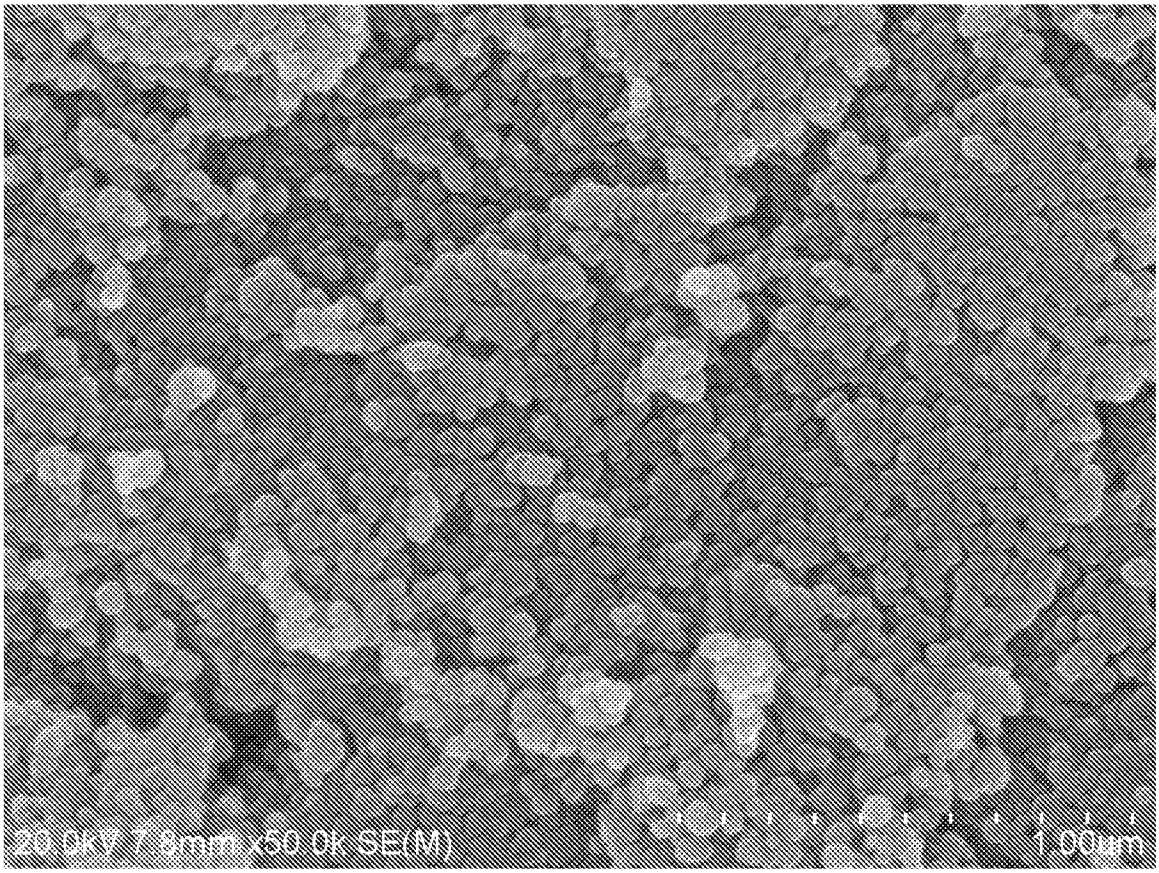
[図1]



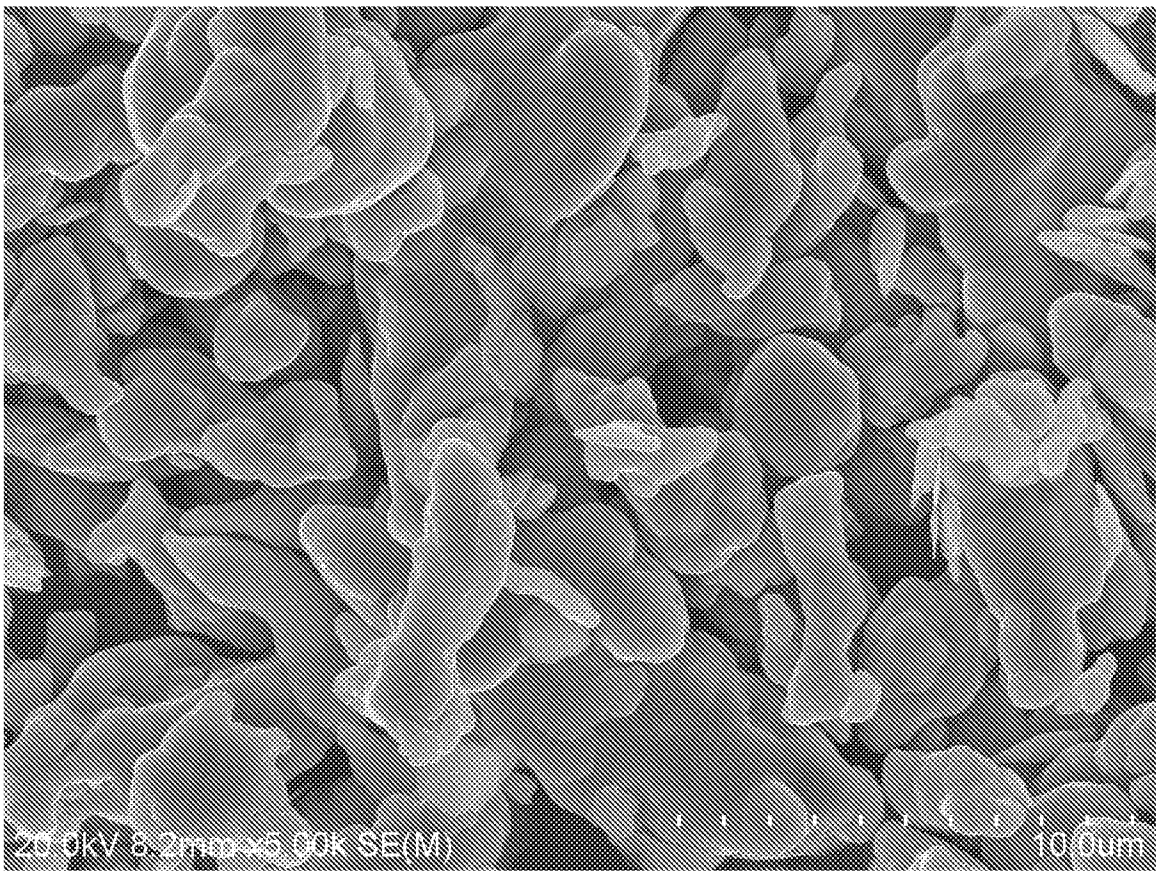
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/076664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F1/02(2006.01)i, *B22F1/00*(2006.01)i, *C09J9/02*(2006.01)i, *C09J11/04*(2006.01)i, *C09J201/00*(2006.01)i, *H01B1/00*(2006.01)i, *H01B1/22*(2006.01)i, *H01B5/00*(2006.01)i, *H01B5/14*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22F1/02, B22F1/00, C09J9/02, C09J11/04, C09J201/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14, H01B13/00, H05K1/09

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2007-100155 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), claims & WO 2007/040195 A1 & KR 2008/0052646 A & TW 304003 B	1-10
A	JP 04-218602 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 10 August 1992 (10.08.1992), claims (Family: none)	1-10

☒ 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 04 December, 2013 (04.12.13)	Date of mailing of the international search report 17 December, 2013 (17.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/076664

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-015910 A (Hosokawa Powder Technology Research Institute), 20 January 2005 (20.01.2005), claims (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/076664

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H05K1/09(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７６６６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/02, B22F1/00, C09J9/02, C09J11/04, C09J201/00, H01B1/00, H01B1/22, H01B5/00, H01B5/14, H01B13/00, H05K1/09

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	JP 2007-100155 A（三井金属鉱業株式会社）2007.04.19, 特許請求の範囲 ＆　WO 2007/040195 A1 ＆　KR 2008/0052646 A ＆　TW 304003 B	１－１０
Ａ	JP 04-218602 A（福田金属箔粉工業株式会社）1992.08.10, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１０

☑　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 ０４．１２．２０１３	国際調査報告の発送日 １７．１２．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　８９２４ 米田　健志 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
Ａ	JP 2005-015910 A（株式会社ホソカワ粉体技術研究所）2005.01.20, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１０