

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年1月31日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/013002 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 17/00 (2006.01) H05K 1/09 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01) H05K 3/12 (2006.01)
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061936
- (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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2007年6月13日 (13.06.2007)
- (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2006-206454 2006年7月28日 (28.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (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, MT, 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).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平社 英之 (HIRAKOSO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 啓介 (ABE, Keisuke) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 真田 恭宏 (SANADA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- 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: DISPERSION CONTAINING METAL FINE PARTICLES, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE DISPERSION, AND ARTICLES HAVING METAL FILMS

(54) 発明の名称: 金属微粒子を含有する分散液、その製造方法および金属膜を有する物品

(57) Abstract: The invention provides a dispersion containing metal fine particles which is excellent in oxidation resistance and dispersion stability and can form metal films excellent in electric conductivity; a process for the production of the dispersion; and articles having metal films excellent in electric conductivity. A process for the production of a dispersion containing metal fine particles by heating a dispersion of metal hydride fine particles which comprises a dispersion medium, metal hydride fine particles dispersed in the medium and having a mean particle size of 50nm or below, and an amino-bearing organic compound of 4 to 1000 carbon atoms in an inert atmosphere at 60 to 350°C; a dispersion containing metal fine particles which is produced by the process; and articles having metal films which are formed by applying the dispersion to a substrate and baking the resulting coating.

(57) 要約: 耐酸化性および分散安定性に優れ、導電性に優れた金属膜を形成できる金属微粒子を含有する分散液、その製造方法、および導電性に優れた金属膜を有する物品を提供する。分散媒と、該分散媒中に分散した平均粒子径が50nm以下である水素化金属微粒子と、アミノ基を有する炭素数4~1000の有機化合物とを含む水素化金属微粒子を含有する分散液を、不活性雰囲気下、60~350°Cで加熱する金属微粒子を含有する分散液の製造方法; 製造方法によって得られた金属微粒子を含有する分散液; 基材上に金属微粒子を含有する分散液を塗布、焼成して形成された金属膜を有する物品。

WO 2008/013002 A1

明 細 書

金属微粒子を含有する分散液、その製造方法および金属膜を有する物品

技術分野

[0001] 本発明は、金属微粒子を含有する分散液、その製造方法および該金属微粒子を含有する分散液からなる金属膜を有する物品に関する。

背景技術

[0002] 近年、銅等の金属微粒子を分散媒に分散させた金属微粒子を含有する分散液を、所望のパターン状に塗布し、塗膜を焼成することにより、金属微粒子同士を相互に焼結させて、金属膜を形成する方法が提案されている。

(1)金属微粒子を含有する分散液をインクジェット印刷法で塗布、焼成し、プリント配線等の回路パターンの形成および修復、半導体パッケージ内の層間配線、プリント配線板と電子部品との接合等を行う方法(特許文献1)。

(2)ハンダ付けの代わりに、金属微粒子を含有する分散液を塗布、焼成し、金属間を接合する方法(特許文献2)。

(3)金属微粒子を含有する分散液を塗布、焼成し、電子材料分野におけるメッキ膜を形成する方法(特許文献3)。

[0003] (1)～(3)の方法は、金属微粒子の表面融解現象を利用した方法である。金属微粒子の表面融解現象は、粒子表面原子の異常格子振動によって起こることが知られており、該現象においては、金属微粒子の粒子径が小さく、表面原子比率が高いほど、表面融解温度が低下する。銅の場合、バルク体の融点は1083℃であるが、粒子径10nm程度の微粒子の場合、およそ150℃から表面融解が生じることが知られている。該現象は、金属微粒子の粒子径に依存しているため、微粒子同士が完全固着しない限り、一個一個の金属微粒子が所定の粒子径を有していれば、会合状態であっても起こる。

[0004] しかし、金属微粒子は、酸化されやすく、特に粒子径が100nm以下になると、表面積が大きくなることから表面酸化の影響が顕著になり、金属膜を形成する際にも金属

微粒子の表面が酸化されるため、導電性が得られにくくなる問題を有する。

特許文献1:特開2002-324966号公報

特許文献2:特開2002-126869号公報

特許文献3:特開2002-334618号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、耐酸化性および分散安定性に優れ、導電性に優れる金属膜を形成できる金属微粒子を含有する分散液(本明細書では、単に、金属微粒子分散液ともいう)、その製造方法、および導電性に優れる金属膜を有する物品を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の金属微粒子分散液の製造方法は、分散媒と、該分散媒中に分散した平均粒子径が50nm以下である水素化金属微粒子と、アミノ基を有する炭素数4~1000の有機化合物と、を含む水素化金属微粒子を含有する分散液(本明細書では単に水素化金属微粒子分散液ともいう。)を不活性雰囲気下に60~350°Cで加熱し、前記水素化金属微粒子を金属微粒子にせしめることを特徴とする。

[0007] 本発明においては、前記水素化金属微粒子分散液を、下記(a)~(e)工程を有する方法にて得ることが好ましい。

(a) 水溶性金属化合物を水に溶解して金属イオンを含有する水溶液を調製する工程。

(b) 水溶液に酸を加えてpHを3以下に調整する工程。

(c) pHが3以下に調整された水溶液に、アミノ基を有する有機化合物および非水溶性有機溶媒を加えた後、これらを攪拌して懸濁液を得る工程。

(d) 懸濁液を攪拌しながら、懸濁液に還元剤を加えて金属イオンを還元し、平均粒子径が50nm以下である水素化金属微粒子を生成させる工程。

(e) 懸濁液を水層と油層とに分離させた後、油層を水素化金属微粒子分散液として回収する工程。

[0008] 前記金属は、銅またはニッケルであることが好ましい。

前記不活性雰囲気が、酸素を1000ppm以下含有することが好ましい。

前記金属微粒子分散液が、平均粒子径が50nm以下である金属微粒子を含有することが好ましい。

前記金属微粒子分散液が、金属微粒子分散液100質量%中に5～60質量%の金属微粒子を含有することが好ましい。

前記水素化金属微粒子分散液が、水素化金属微粒子100質量部に対して1～50質量部のアミノ基を有する炭素数4～1000の有機化合物を含有することが好ましい。

前記水素化金属微粒子分散液が、水素化金属微粒子分散液100質量%中に1～40質量%の水素化金属微粒子を含有することが好ましい。

本発明の金属微粒子分散液は、本発明の金属微粒子分散液の製造方法によって得られたものである。

本発明の物品は、基材と、該基材上に、本発明の金属微粒子分散液の製造方法によって得られた金属微粒子分散液を塗布、焼成して形成された金属膜とを有するものである。

発明の効果

[0009] 本発明の金属微粒子分散液は、耐酸化性および分散安定性に優れる。また、本発明の金属微粒子分散液によれば、導電性に優れる金属膜を形成できる。

本発明の金属微粒子分散液の製造方法によれば、耐酸化性および分散安定性に優れ、導電性に優れる金属膜を形成できる金属微粒子分散液を製造できる。

本発明の物品は、導電性に優れる金属膜を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0010] <金属微粒子分散液の製造方法>

本発明の金属微粒子分散液の製造方法は、分散媒と、該分散媒中に分散した平均粒子径が50nm以下である水素化金属微粒子と、アミノ基を有する炭素数4～1000の有機化合物(以下、保護剤と記す。)を含む水素化金属微粒子分散液を、不活性雰囲気下、60～350℃で加熱する方法である。

[0011] 加熱は、容器内に水素化金属微粒子分散液を入れ、容器内を不活性雰囲気に置換した後で行う。

不活性雰囲気を形成するガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を含むガスが挙げられる。該ガス中の酸素濃度は、1000ppm以下が好ましく、200ppm以下がより好ましい。ガス中の酸素濃度が1000ppm以下であれば、金属微粒子の酸化を抑制できる。

[0012] 加熱温度は、60～350℃が好ましく、80～200℃がより好ましい。加熱温度が60℃以上であれば、水素化金属微粒子の分解が効率よく行われる。加熱温度が350℃以下であれば、保護剤が金属微粒子から離脱することなく、金属微粒子の凝集を抑制できる。

[0013] 加熱時間は、加熱温度に応じて適宜決めればよく、通常は、5～180分が好ましく、30～60分がより好ましい。加熱時間が5分以上であれば、分散液全体を十分に加熱できる。加熱時間が180分以下であれば、処理時間を短くできる。

[0014] (分散媒)

分散液の分散媒としては、後述の水溶液と混合した際に分散媒への水の溶解を抑制でき、分散媒の特性変化が小さい点から、非水溶性有機溶媒(以下、有機溶媒と記す。)が好ましい。非水溶性とは、室温(20℃)における水100gへの溶解度が0.5g以下であることを意味する。

有機溶媒としては、極性の少ないものが好ましい。極性の少ない有機溶媒は、保護剤との親和性がよい。有機溶媒としては、金属微粒子分散液を製造する際、または金属膜を形成する際の加熱により熱分解しないものが好ましい。

[0015] 有機溶媒の沸点は、60～350℃が好ましく、80～200℃がより好ましい。有機溶媒の沸点が60℃以上であれば、水素化金属微粒子の分解が十分に進行する。有機溶媒の沸点が350℃以下であれば、有機溶媒の粘度が高くなりすぎず、分散液を均一に加熱できる。

[0016] 有機溶媒としては、オクタン(水に不溶。)、デカン(水に不溶。)、ドデカン(水に不溶。)、テトラデカン(水に不溶。)、デセン(水に不溶。)、ドデセン(水に不溶。)、テトラデセン(水に不溶。)、ジペンテン(水100gへの溶解度0.001g(20℃。))、テルピネオール(水100gへの溶解度0.5g(20℃。))、トルエン(水に不溶。)、キシレン(水に不溶。))およびメシチレン(水に不溶。)からなる群より選ばれる1種以上が挙げられ

る。

[0017] (保護剤)

保護剤は、水素化金属微粒子および金属微粒子の凝集を抑制し、かつ水素化金属微粒子および金属微粒子の酸化を抑制する。

保護剤は、アミノ基を有する炭素数4～1000の有機化合物である。炭素数が4以上であれば、炭素鎖による立体障害効果が発揮され、分散安定性が向上する。炭素数が1000以下であれば、分子鎖が長すぎることなく、保護剤同士の絡み合いが抑制でき、分散安定性が悪化しない。炭素数は、4～200が好ましく、4～20がより好ましく、4～18が特に好ましい。

[0018] 保護剤は、飽和、不飽和のいずれでもよい。保護剤は、直鎖状のものが好ましい。

保護剤におけるアミノ基は、分子内のいずれの位置に存在していてもよく、熱的な安定性があり、蒸気圧が適度であり、取り扱い性が良い点から、末端に存在することが好ましい。

保護剤としては、水素化金属微粒子または金属微粒子により強く配位結合する点から、アミノ基を2個以上有するものが好ましい。

保護剤としては、通常の保管環境の温度範囲および加熱温度範囲において水素化金属微粒子または金属微粒子から脱離しないものが好ましい。

[0019] アミノ基を有する炭素数が4～20の有機化合物としては、ドデシルアミン、オクチルアミン、アミノデカン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミン、ステアリルアミド、オレイルアミド等が挙げられる。

[0020] 保護剤としては、分散安定性を向上させる点では、アミノ基を有する炭素数4～1000の高分子分散剤が好ましい。

該高分子分散剤としては、下記市販品が挙げられる。

ビックケミー社製: Anti-Terra-U (長鎖ポリアミノアמידと酸ポリマーとの塩)、Anti-Terra-204 (ポリアミノアמידのポリカルボン酸塩)、Disperbyk-101 (長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルとの塩)、Disperbyk-106 (酸性基を有するポリマー塩)、Disperbyk-108 (水酸基含有カルボン酸エステル)、Disperbyk-109 (アルキロールアミノアמיד)、Disperbyk-112 (顔料に親和性のあるアクリル系共

重合物)、Disperbyk-116(顔料に親和性のあるアクリル系共重合物)、Disperbyk-130(不飽和ポリカルボン酸ポリアミノアמיד)、Disperbyk-140(酸性ポリマーのアルキルアンモニウム塩)、Disperbyk-142(顔料に親和性のある共重合物のリン酸エステル塩)、Disperbyk-145(顔料に親和性のある共重合物のリン酸エステル塩)、Disperbyk-161(顔料に親和性のあるブロック共重合物)、Disperbyk-162(顔料に親和性のあるブロック共重合物)、Disperbyk-164(顔料に親和性のあるブロック共重合物)、Disperbyk-166(顔料に親和性のあるブロック共重合物)、Disperbyk-167(顔料に親和性のあるブロック共重合物)、Disperbyk-168(顔料に親和性のあるブロック共重合物)、Disperbyk-2000(変性アクリル系ブロック共重合物)、Disperbyk-2001(変性アクリル系ブロック共重合物)、Disperbyk-2020(変性アクリル系ブロック共重合物)、Disperbyk-2050(顔料に親和性のあるアクリル系共重合物)、Disperbyk-2070(顔料に親和性のあるアクリル系共重合物)、Disperbyk-2150(顔料に親和性のあるブロック共重合物)。

[0021] 川研ファインケミカル社製:ヒノアクトKF1500(カチオン系界面活性剤シングルアンカー型)、ヒノアクトKF1700(カチオン系界面活性剤シングルアンカー型)。

味の素ファインテクノ社製:アジスパーPB821(塩基性高分子分散剤)、アジスパーPB822(塩基性高分子分散剤)、アジスパーPB711(塩基性高分子分散剤)。

楠本化成社製:ディスパロン1860(長鎖ポリアミノアמידと高分子ポリエステル酸との塩)、ディスパロンKS873N(ポリエステルのアミン塩)、ディスパロンDA703-50(高分子量ポリエステル酸のアמידアミン塩)、ディスパロンDA7400(高分子量ポリエステル酸のアמידアミン塩)。

チバスペシャルティーカーケミカル社製:EFKA-4401(変性ポリアクリル系高分子分散剤)、EFKA-5044(不飽和ポリエステルポリアמיד)、EFKA-5207(水酸基を含む不飽和カルボン酸)、EFKA-6225(脂肪酸変性ポリエステル)、EFKA-4330(アクリルブロックコポリマー系高分子分散剤)、EFKA-4047(変性ポリウレタン系高分子分散剤)、EFKA-4060(変性ポリウレタン系高分子分散剤)。

[0022] 保護剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

保護剤の量は、分散液の用途により適宜選択すればよく、通常は、水素化金属微

粒子100質量部に対して1～50質量部が好ましく、2～20質量部がより好ましい。保護剤の量が1質量部以上であれば、水素化金属微粒子および金属微粒子の凝集を十分に抑制でき、また、水素化金属微粒子および金属微粒子の酸化を十分に抑制できる。保護剤の量が50質量部以下であれば、導電性の良好な金属膜を形成できる。

[0023] (水素化金属微粒子)

水素化金属微粒子は、金属原子と水素原子とが結合した金属水素化物の微粒子である。水素化金属微粒子は、60℃以上の温度で金属と水素とに分解する性質を有するため、不活性雰囲気下での加熱によって金属微粒子となる。

[0024] 水素化金属微粒子としては、水素化銅微粒子、水素化ニッケル微粒子、水素化パラジウム微粒子が挙げられ、導電性に優れた金属膜が形成できる点から、水素化銅微粒子または水素化ニッケル微粒子が好ましく、水素化銅微粒子がより好ましい。水素化金属微粒子は、後述の湿式還元法により製造することが好ましい。

水素化金属微粒子は、水素化金属微粒子の凝集および酸化を抑制する点から、分散液中にて保護剤で被覆されていることが好ましい。

[0025] 水素化金属微粒子の平均粒子径は、50nm以下であり、5～30nmが好ましい。水素化金属微粒子の平均粒子径が50nm以下であれば、分散安定性に優れた分散液となる。水素化金属微粒子の平均粒子径は、無作為に抽出した100個の水素化金属微粒子の粒子径を、透過型電子顕微鏡(TEM)または走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定した該粒子径を平均した値である。

[0026] 水素化金属微粒子の濃度は、分散液100質量%中、1～40質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。水素化金属微粒子の濃度が1質量%以上であれば、生産性がよい。水素化金属微粒子の濃度が40質量%以下であれば、加熱において微粒子の凝集が発生にくい。

[0027] (水素化金属微粒子分散液の製造)

水素化金属微粒子は、たとえば、国際公開第2004/110925号パンフレットに記載の方法により製造できる。

[0028] 水素化金属微粒子分散液は、具体的には、下記工程を経て製造される。

(a) 水溶性金属化合物を水に溶解して金属イオンを含有する水溶液を調製する工程。

(b) 該水溶液に酸を加えてpHを3以下に調整する工程。

(c) 該水溶液に、有機溶媒および保護剤を加えた後、これらを攪拌して懸濁液を得る工程。

(d) 懸濁液を攪拌しながら、懸濁液に還元剤を加えて金属イオンを還元し、水素化金属微粒子を生成させる工程(湿式還元法)。

(e) 懸濁液を水層と油層とに分離させた後、油層を水素化金属微粒子分散液として回収する工程。

[0029] (a) 工程:

水溶性金属化合物としては、金属の硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物等が挙げられる。

水溶性金属化合物の濃度は、水溶液100質量%中、0.1~30質量%が好ましい。水溶性銅化合物の濃度が0.1質量%以上であれば、水の量が抑えられ、また、水素化金属微粒子の生産性が向上する。水溶性金属化合物の濃度が30質量%以下であれば、水素化金属微粒子の分散安定性が良好となる。

[0030] (b) 工程:

酸としては、クエン酸、マレイン酸、マロン酸、酢酸、プロピオン酸、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、金属イオンと安定な錯体を形成して金属イオンへの水和水の吸着を防止する点から、クエン酸、マレイン酸、マロン酸が好ましい。

水溶液のpHを3以下に調整することにより、水溶液中の金属イオンが還元剤によって還元されやすくなり、水素化金属微粒子が生成しやすくなる。すなわち、金属微粒子が生成しにくくなる。水溶液のpHは、水素化金属微粒子を短時間で生成できる点から、1~2に調整されることが好ましい。

[0031] (c) 工程:

(b) 工程で得られた水溶液に、有機溶媒および保護剤を加える。金属イオンを含有する水溶液からなる水層と、保護剤を含有する有機溶媒からなる油層とを攪拌することにより、懸濁液を得る。

[0032] (d) 工程:

(c) 工程で得られた懸濁液に還元剤を加えることにより、水層において金属イオンが酸性下で還元剤により還元され、徐々に水素化金属微粒子が成長する。水素化金属微粒子はすぐに、油層に溶解込んでいる保護剤により表面を覆われ、油層に取り込まれて安定化する。すなわち、生成した水素化金属微粒子の表面に保護剤が配位し、水素化金属微粒子が保護剤で被覆され、水素化金属微粒子同士の凝集が抑えられる。

[0033] 還元剤としては、大きな還元作用があることから金属水素化物が好ましい。金属水素化物としては、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等が挙げられ、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウムが好ましい。

[0034] 還元剤の添加量は、金属イオンに対して1.5～10倍当量数が好ましい。還元剤の添加量が金属イオンに対して1.5倍当量数以上であれば、還元作用が充分となる。還元剤の添加量が10倍当量数以下であれば、水素化金属微粒子の分散安定性が良好となる。

還元剤を懸濁液に加える際の温度は、5～60℃が好ましく、10～40℃が特に好ましい。該温度が60℃以下であれば、水素化金属微粒子の分解が抑えられる。

[0035] (e) 工程:

水素化金属微粒子が生成した後、懸濁液を放置すると、水層と油層とに分離する。該油層を回収することにより、有機溶媒中に水素化金属微粒子が分散した分散液が得られる。該分散液には、必要に応じて、有機溶媒を追加してもよい。

[0036] <金属微粒子分散液>

本発明の金属微粒子分散液は、本発明の金属微粒子分散液の製造方法によって得られた金属微粒子分散液である。

[0037] 金属微粒子としては、金属銅微粒子、金属ニッケル微粒子、金属パラジウム微粒子が挙げられ、導電性に優れた金属膜が形成できる点から、金属銅微粒子または金属ニッケル微粒子が好ましく、金属銅微粒子がより好ましい。

金属微粒子は、金属微粒子の凝集および酸化を抑制する点から、分散液中にて保

護剤で被覆されていることが好ましい。

[0038] 金属微粒子の平均粒子径は、50nm以下が好ましく、5～30nmがより好ましい。金属微粒子の平均粒子径が50nm以下であれば、微細な配線パターンを形成できる。また、表面熔融温度が低下するため表面融着が起りやすくなる。また、緻密な金属膜を形成でき、導電性が向上する。金属微粒子の平均粒子径は、無作為に抽出した100個の金属微粒子の粒子径を、透過型電子顕微鏡(TEM)または走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定し、該粒子径を平均した値である。

[0039] 金属微粒子の濃度は、金属微粒子分散液100質量%中、5～60質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。金属微粒子の濃度が5質量%以上であれば、十分な厚さの金属膜を形成でき、導電膜が向上する。金属微粒子の濃度が60質量%以下であれば、金属微粒子分散液の粘度、表面張力等のインク特性が良好となり、取り扱い性が向上する。

金属微粒子分散液中の保護剤の量は、通常は、金属微粒子100質量部に対して1～300質量部が好ましく、1～100質量部がより好ましい。保護剤の量が1質量部以上であれば、金属微粒子の凝集を十分に抑制でき、また、金属微粒子の酸化を十分に抑制できる。保護剤の量が300質量部以下であれば、導電性の良好な金属膜を形成できる。

金属微粒子分散液は、必要に応じて公知の添加剤、有機バインダ等を含含有していてもよい。

[0040] <金属膜を含む物品>

本発明の物品は、基材と、該基材上に、本発明の金属微粒子分散液を塗布、焼成して形成された金属膜とを有するものである。

該物品としては、プリント配線板、半導体パッケージ、ディスプレイパネル等が挙げられる。

[0041] (基材)

基材としては、ガラス基材、プラスチック基材、繊維強化複合材料等が挙げられる。

基材としては、金属膜との密着性に優れる点から、ポリイミドを含む基材が好ましい。

。

ポリアミドを含む基材としては、ポリアミドフィルム、最表層にポリアミド層を有する積層フィルムまたは積層基板、マトリックス樹脂がポリアミドであるガラス繊維強化複合材料、マトリックス樹脂がポリアミドであるシリカ複合フィルム等が挙げられる。

[0042] ポリアミドとしては、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応物が挙げられる。芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物等が挙げられる。芳香族ジアミンとしては、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。

ポリアミドは、無機フィラー、無機蛍光体、有機蛍光体等の公知の添加剤を含有していてもよい。

[0043] (金属膜)

金属膜は、基材の表面全体を覆う連続した膜であってもよく、所望のパターンの膜であってもよい。

金属膜の体積抵抗率は、 $100 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下が好ましく、 $50 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下がより好ましい。

金属膜の厚さは、 $0.5 \sim 10 \mu \text{ m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu \text{ m}$ がより好ましい。

[0044] (物品の製造)

物品は、たとえば、下記工程を経て製造される。

(I) 本発明の金属微粒子分散液を基材の表面に塗布して塗膜を形成する工程。

(II) 該塗膜を焼成して金属膜を形成する工程。

[0045] (I) 工程:

該工程においては、基材の表面全体を覆うように本発明の金属微粒子分散液を塗布してよく、基材の表面に本発明の金属微粒子分散液を所望のパターン状に塗布してもよい。

[0046] 塗布方法としては、インクジェット印刷法、ディスペンス法、スクリーン印刷法、ロールコート法、エアナイフコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、ダイコート法、スプレーコート法、スライドコート等の公知の方法が挙げられ、所望のパターン状に塗布しやすい点から、インクジェット印刷法が好ましい。

[0047] インクジェット印刷法は、インクジェットプリンタを用いる方法である。インクジェットプ

リントにおけるインク吐出孔は、通常1～50 μm である。

インク液滴径は、インク吐出孔から吐出された後、空間飛翔時に変化し、電気絶縁体層12の表面に付着した後、基材の表面で広がる。吐出直後のインクの径は、インク吐出孔径と同程度であり、基材に付着した後には、インクの直径は5～100 μm まで広がる。

したがって、金属微粒子分散液中の金属微粒子は、インク粘性等に影響を与えない限り凝集していてもよく、その凝集径としては2 μm 以下が好ましい。

[0048] (II) 工程:

塗膜が形成された基材を焼成炉内に入れ、窒素等の不活性ガス雰囲気下にて焼成炉内の温度を10°C/分の速度で焼成温度まで昇温し、該温度を所定時間(以下、保持時間と記す。)保持して焼成を行う。該焼成により、金属微粒子の融着が進行し、金属膜が形成される。

[0049] 焼成温度は、150°C以上が好ましく、200～400°Cがより好ましく、250～350°Cが特に好ましい。焼成温度が150°C以上であれば、金属微粒子の融着が進行し、金属膜の体積抵抗率が良好となる。

保持時間は、30～240分が好ましく、30～120分がより好ましい。保持時間が30分以上であれば、金属微粒子の融着が進行し、金属膜の体積抵抗率が良好となる。

[0050] 以上説明した本発明の金属微粒子分散液の製造方法にあつては、保護剤の存在下で水素化金属微粒子を分解して金属微粒子を生成しているため、分散液中の金属微粒子が酸化されにくく、かつ凝集しにくい。よって、得られる金属微粒子分散液は、耐酸化性および分散安定性に優れる。

また、本発明の金属微粒子分散液を用いることにより、導電性に優れる金属膜を形成できる。この理由は以下のように考えられる。

保護剤のアミノ基の窒素原子に非共有電子対があり、該窒素原子がより強固に金属微粒子に配位するため、焼成の際、(i) 金属微粒子の酸化を抑制でき、金属膜の酸化度が低くなる、(ii) 金属微粒子が凝集せず、均一に分散した状態で金属微粒子同士が表面融着するため、緻密な金属膜が形成される。

実施例

[0051] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

例1は実施例であり、例2～5は比較例である。

溶液または分散液の濃度は、質量換算濃度である。

[0052] (微粒子の同定)

水素化銅微粒子および金属銅微粒子の同定は、X線回折装置(リガク機器社製、RINT2500)を用いて行った。

[0053] (微粒子の平均粒子径)

水素化銅微粒子および金属銅微粒子の平均粒子径は、無作為に抽出した100個の微粒子の粒子径を、透過型電子顕微鏡(日立製作所社製、H-9000)または走査型電子顕微鏡(日立製作所社製、S-800)を用いて測定し、該粒子径を平均して求めた。

[0054] (金属膜の厚さ)

金属膜の厚さは、接触式膜厚測定装置(Veeco社製、DekTak3)を用いて測定した。

[0055] (金属膜の体積抵抗率)

金属膜の体積抵抗率は、四探針式抵抗計(三菱油化社製、lorestaIP MCP-T 250)を用いて測定した表面抵抗値に金属膜の厚さをかけて計算した。

[0056] [例1]

ガラス容器内において、塩化銅(II)二水和物5gを蒸留水150gで溶解して、銅イオンを含有する水溶液を得た。該水溶液のpHは3.4であった。

該水溶液に、40%クエン酸水溶液90gを加え、しばらく攪拌した。該水溶液のpHは1.7であった。

該水溶液に、ドデシルアミン0.4gおよびキシレン20gを混合した溶液を加え、激しく攪拌して懸濁液とした。

[0057] 該懸濁液を激しく攪拌しながら、該懸濁液に3%水素化ホウ素ナトリウム水溶液150gをゆっくり滴下した。

滴下終了後、該懸濁液を1時間静置して、水層と油層とに分離させた後、油層のみ

を回収した。微粒子がキシレン中に分散した黒色の分散液が得られた。

該分散液中の微粒子を回収してX線回折で同定を行ったところ、水素化銅微粒子であることが確認された。

該分散液中に分散した微粒子の平均粒子径は、10nmであった。

該分散液中の水素化銅微粒子の濃度は、10質量%であった。

[0058] 水素化銅微粒子分散液をガラス容器内に入れ、酸素濃度が200ppmの窒素中で80°Cで60分間加熱した。加熱後、同じ窒素中で徐々に室温まで冷却した。

分散液中の微粒子を回収してX線回折で同定を行ったところ、金属銅微粒子であることが確認された。

該分散液中に分散した微粒子の平均粒子径は、10nmであった。

分散液中の金属銅微粒子の濃度は、8質量%であった。

[0059] 金属銅微粒子分散液を空気中に1日放置した後、ポリイミド基材上にバーコーターを用いて塗布し、乾燥させた後、形成された塗膜を、酸素濃度が40ppmの窒素雰囲気中で、200°Cで1時間焼成した。光沢のある金属銅色の金属膜が形成された。

該金属膜の体積抵抗率は、 $15 \mu \Omega \text{ cm}$ であった。

該金属膜についてX線回折で同定を行ったところ、金属銅であることが確認された。

該金属膜のポリイミド基材への密着性を、塗膜の密着性試験方法(JIS K5600)によって評価した。結果を表1に示す。密着性は、100個の格子を形成した場合にテープ引き剥がし後も残存した格子の数を示す。

[0060] ドデシルアミンの代わりに表1の保護剤を用い、加熱温度、加熱時間、焼成温度を変更した場合の微粒子および体積抵抗率の違いを表1にまとめた。また、金属膜のポリイミド基材への密着性を、塗膜の密着性試験方法(JIS K5600)によって評価した。結果を表1に示す。表中、Cuは金属銅、CuHは水素化銅を示す。

[0061] [表1]

保護剤	加熱前 微粒子	加熱 温度 [°C]	加熱 時間 [分]	加熱後 微粒子	焼成 温度 [°C]	金属膜	体積 抵抗率 [$\mu\Omega\text{cm}$]	密着性
ドデシルアミン	CuH	80	60	Cu	200	Cu	15	100
テトラデシルアミン	CuH	50	60	Cu+CuH	200	Cu	16	100
	CuH	50	180	Cu+CuH	200	Cu	14	100
	CuH	80	60	Cu	200	Cu	14	100
	CuH	150	10	Cu	200	Cu	13	100
	CuH	150	30	Cu	200	Cu	15	100
オレイルアミン	CuH	50	180	Cu+CuH	300	Cu	12	100
	CuH	80	60	Cu	300	Cu	14	100
	CuH	150	30	Cu	300	Cu	13	100
AntiTerra-U	CuH	80	60	Cu	350	Cu	15	100
ディスパロン KS873N	CuH	150	30	Cu	350	Cu	12	100

[0062] [例2]

ドデシルアミンの代わりにドデカンチオールを用いた以外は、例1と同様にして微粒子分散液を得た。

該分散液中の微粒子を回収してX線回折で同定を行ったところ、加熱前は水素化銅微粒子であり、加熱後は金属銅微粒子であることが確認された。

水素化銅微粒子および金属銅微粒子の平均粒子径は、12nmであった。しかし、金属銅微粒子分散液においては、金属銅微粒子が激しく凝集し、凝集物が沈殿していた。

[0063] 金属銅微粒子分散液を空気中に1日放置した後、ポリイミド基材上にバーコーターを用いて塗布し、乾燥させた後、形成された塗膜を、酸素濃度が40ppmの窒素雰囲気中で、200°Cで1時間焼成した。金属銅色の膜が形成されたが、多くの亀裂が生じていた。

該膜の体積抵抗率を測定したが、導電性は認められなかった。

該膜についてX線回折で同定を行ったところ、金属銅であることが確認された。

[0064] [例3]

40%クエン酸水溶液15gを添加したこと以外は、例1と同様にして加熱前の微粒子分散液を得た。40%クエン酸水溶液を添加した直後の水溶液のpHは、3.2であった。

該分散液中の微粒子を回収してX線回折で同定を行ったところ、金属銅微粒子であることが確認された。

該分散液中に分散した微粒子の平均粒子径は、15nmであった。

該分散液中の金属銅微粒子の濃度は、10%であった。

[0065] 金属銅微粒子分散液をガラス容器内に入れ、酸素濃度が200ppmの窒素中で80°Cで60分間加熱した。加熱後、同じ窒素中で徐々に室温まで冷却した。

分散液中の微粒子を回収してX線回折で同定を行ったところ、金属銅微粒子であることが確認された。

該分散液中に分散した微粒子の平均粒子径は、18nmであった。

該分散液中の金属銅微粒子の濃度は、8%であった。

[0066] 金属銅微粒子分散液を空気中に1日放置した後、ポリイミド基材上にバーコーターを用いて塗布し、乾燥させた後、形成された塗膜を、酸素濃度が40ppmの窒素雰囲気中で、200°Cで1時間焼成した。赤褐色の膜が形成された。

該膜の体積抵抗率は、10000 $\mu \Omega$ cmであった。

該膜についてX線回折で同定を行ったところ、亜酸化銅および金属銅の混合物であることが確認された。

[0067] [例4]

クエン酸水溶液を添加しないこと以外は、例1と同様にして加熱前の微粒子分散液を得た。

該分散液中の微粒子を回収してX線回折で同定を行ったところ、金属銅微粒子であることが確認された。

該分散液中に分散した微粒子の平均粒子径は、18nmであった。

該分散液中の金属銅微粒子の濃度は、10%であった。

[0068] 金属銅微粒子分散液をガラス容器内に入れ、酸素濃度が200ppmの窒素中で80°Cで60分間加熱した。加熱後、同じ窒素中で徐々に室温まで冷却した。

分散液中の微粒子を回収してX線回折で同定を行ったところ、金属銅微粒子であることが確認された。

該分散液中に分散した微粒子の平均粒子径は、18nmであった。

該分散液中の金属銅微粒子の濃度は、8%であった。

[0069] 金属銅微粒子分散液を空気中に1日放置した後、ポリイミド基材上にバーコーターを用いて塗布し、乾燥させた後、形成された塗膜を、酸素濃度が40ppmの窒素雰囲気中で、200°Cで1時間焼成した。赤褐色の膜が形成された。

該膜の体積抵抗率は、15000 $\mu \Omega$ cmであった。

該膜についてX線回折で同定を行ったところ、亜酸化銅および金属銅の混合物であることが確認された。

[0070] [例5]

市販の金属銅微粒子(石原産業社製、MD-50)2.0gをテトラデシルアミン0.4gおよびキシレン20gを混合した溶液に加え、超音波中で分散させ、金属銅微粒子分散液を得た。

該分散液中の微粒子を回収してX線回折で同定を行ったところ、金属銅微粒子であることが確認された。

金属銅微粒子の平均粒子径は、50nmであった。しかし、金属銅微粒子分散液においては、金属銅微粒子の一部が凝集し、凝集物が生じていた。

[0071] 金属銅微粒子分散液を空気中に1日放置した後、ポリイミド基材上にバーコーターを用いて塗布し、乾燥させた後、形成された塗膜を、酸素濃度が40ppmの窒素雰囲気中で、200°Cで1時間焼成した。赤褐色の膜が形成された。

該膜の体積抵抗率は、25000 $\mu \Omega$ cmであった。

該膜についてX線回折で同定を行ったところ、金属銅および亜酸化銅の混合物であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の製造方法で製造された金属微粒子分散液は、インクジェット印刷法等による、プリント配線等の回路パターン形成および修復、半導体パッケージ内の層間配線、プリント配線板と電子部品との接合等に有用である。

なお、2006年7月28日に出願された日本特許出願2006-206454号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示とし

て、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 分散媒と、該分散媒中に分散した平均粒子径が50nm以下である水素化金属微粒子と、アミノ基を有する炭素数4～1000の有機化合物と、を含む水素化金属微粒子を含有する分散液を不活性雰囲気下に60～350℃で加熱し、前記水素化金属微粒子を金属微粒子にせしめることにより得られる、金属微粒子を含有する分散液の製造方法。
- [2] 前記水素化金属微粒子を含有する分散液を、下記(a)～(e)工程を有する方法にて得る、請求項1に記載の金属微粒子を含有する分散液の製造方法。
- (a) 水溶性金属化合物を水に溶解して金属イオンを含有する水溶液を調製する工程。
- (b) 水溶液に酸を加えてpHを3以下に調整する工程。
- (c) pHが3以下に調整された水溶液に、アミノ基を有する有機化合物および非水溶性有機溶媒を加えた後、これらを攪拌して懸濁液を得る工程。
- (d) 懸濁液を攪拌しながら、懸濁液に還元剤を加えて金属イオンを還元し、平均粒子径が50nm以下である水素化金属微粒子を生成させる工程。
- (e) 懸濁液を水層と油層とに分離させた後、油層を水素化金属微粒子を含有する分散液として回収する工程。
- [3] 前記金属が、銅またはニッケルである、請求項1または2に記載の金属微粒子を含有する分散液の製造方法。
- [4] 前記不活性雰囲気が、酸素を1000ppm以下含有する、請求項1～3のいずれかに記載の金属微粒子を含有する分散液の製造方法。
- [5] 前記金属微粒子を含有する分散液が、平均粒子径が50nm以下である金属微粒子を含有する、請求項1～4のいずれかに記載の金属微粒子を含有する分散液の製造方法。
- [6] 前記金属微粒子を含有する分散液が、金属微粒子を含有する分散液100質量%中に5～60質量%の金属微粒子を含有する、請求項1～5のいずれかに記載の金属微粒子を含有する分散液の製造方法。
- [7] 前記水素化金属微粒子を含有する分散液が、水素化金属微粒子100質量部に対

して1～50質量部のアミノ基を有する炭素数4～1000の有機化合物を含有する、請求項1～6のいずれかに記載の金属微粒子を含有する分散液の製造方法。

[8] 前記水素化金属微粒子を含有する分散液が、水素化金属微粒子を含有する分散液100質量%中に1～40質量%の水素化金属微粒子を含有する、請求項1～7のいずれかに記載の金属微粒子を含有する分散液の製造方法。

[9] 請求項1～8のいずれかに記載の製造方法によって得られた、金属微粒子を含有する分散液。

[10] 基材と、該基材上に、請求項1～8のいずれかに記載の製造方法によって得られた金属微粒子を含有する分散液を塗布、焼成して形成された金属膜とを有する、物品

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/061936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D17/00(2006.01) i, B22F9/24(2006.01) i, H05K1/09(2006.01) i, H05K3/12(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)
C09D17/00, B22F9/24, H05K1/09, H05K3/12

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X	JP 2002-317215 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims; examples; Par. No. [0037] (Family: none)	9
X	WO 2004/110925 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 December, 2004 (23.12.04), Claim 4 & EP 1640338 A1 & US 2006/070493 A1 & KR 2006037260 A & CN 1805901 A	10
X	JP 2006-124814 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 May, 2006 (18.05.06), Claims (Family: none)	10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 July, 2007 (06.07.07)	Date of mailing of the international search report 17 July, 2007 (17.07.07)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061936

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 2002-334618 A (Harima Chemicals, Inc.), 22 November, 2002 (22.11.02), (Family: none)	1-10
A	JP 2002-126869 A (Harima Chemicals, Inc.), 08 May, 2002 (08.05.02), (Family: none)	1-10
A	JP 2002-324966 A (Harima Chemicals, Inc.), 08 November, 2002 (08.11.02), (Family: none)	1-10
A	JP 2004-179125 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), (Family: none)	1-10
A	JP 2003-193118 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/12(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. C09D17/00, B22F9/24, H05K1/09, H05K3/12			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号	
X	JP 2002-317215 A (三ツ星ベルト株式会社) 2002. 10. 31、特許請求の範囲、【実施例】、【0037】 (ファミリーなし)	9	
X	WO 2004/110925 A1 (旭硝子株式会社) 2004. 12. 23、請求の範囲 4 & EP 1640338 A1 & US 2006/070493 A1 & KR 2006037260 A & CN 1805901 A	10	
X	JP 2006-124814 A (旭硝子株式会社) 2006. 05. 18、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 06. 07. 2007		国際調査報告の発送日 17. 07. 2007	
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) 中島 庸子	4V 8416
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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
A	JP 2002-334618 A (ハリマ化成株式会社) 2002. 11. 22 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-126869 A (ハリマ化成株式会社) 2002. 05. 08 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-324966 A (ハリマ化成株式会社) 2002. 11. 08 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-179125 A (三ツ星ベルト株式会社) 2004. 06. 24 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-193118 A (三ツ星ベルト株式会社) 2003. 07. 09 (ファミリーなし)	1-10