

(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
2010年5月6日(06.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/050430 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068329
- (22) 国際出願日: 2009年10月26日(26.10.2009)
- (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 2008-275056 2008年10月27日(27.10.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人名古屋工業大学 (National University Corporation Nagoya Institute of Technology) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤 正督 (FUJI Masayoshi) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内 Aichi (JP). 高橋 実 (TAKAHASHI Minoru) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内 Aichi (JP). 渡辺 秀夫

(WATANABE Hideo) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋市中村区名駅二丁目35番22号 メビウス名古屋ビル2階 Aichi (JP).

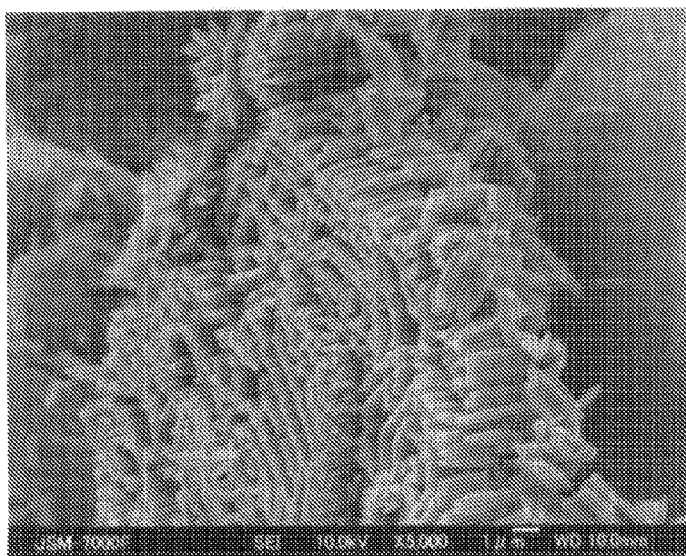
- (74) 代理人: 伊藤 洋二, 外 (ITO Yoji et al.); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅二丁目35番22号 メビウス名古屋ビル2階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: COLUMNAR ZNO PARTICLE MANUFACTURING METHOD AND COLUMNAR ZNO PARTICLES OBTAINED USING THE SAME

(54) 発明の名称: 柱状 ZnO 粒子の製造方法及びそれによって得られた柱状 ZnO 粒子

[図2]



(57) Abstract: Provided are a novel practical method with which columnar ZnO particles can be advantageously manufactured industrially, and columnar ZnO particles that are obtained as a novel material using the method and can be advantageously used. A plate-like Zn compound precipitated by introducing NH_3 into a ZnCl_2 aqueous solution is used as the starting material. After said compound is heat-treated at a low temperature in a liquid, it is heated and dried, and multiple columnar ZnO particles are produced. The particles are such that a single particle is longer in one direction than in another, the direction of the long axis of the ZnO particles is the same, and multiple particles are arranged in a direction perpendicular to the direction of the long axis.

(57) 要約: 【課題】 柱状 ZnO 粒子を工業的に有利に製造し得る、新規且つ実用的な方法及びそのような方法によって得られた新規材料として有利に用いられ得る柱状 ZnO 粒子を提供する。【解決手段】 ZnCl_2 水溶液に NH_3 を導入する

ることにより析出せしめた板状 Zn 化合物を出発原料とし、これを液中で低温加熱処理した後、加熱して乾燥させることにより、1つの粒子が一方向に長く延びる柱状の ZnO 粒子であって、ZnO 粒子の長軸方向の向きが揃っており、長軸方向に垂直な方向に複数並ぶという配列性を持たせて、複数の柱状 ZnO 粒子を生成させる。



(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, 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))

明 細 書

発明の名称：

柱状ZnO粒子の製造方法及びそれによって得られた柱状ZnO粒子

技術分野

[0001] 本発明は、板状Zn化合物を出発原料とした柱状ZnO粒子の製造方法及びそれによって得られた配列性を持つ略柱状及び柱状ZnO粒子に関するものである。

背景技術

[0002] 従来から、ナノワイヤーやナノロッド、ナノベルト、ナノリングなど様々な形態のナノサイズ又はマイクロサイズのZnO（酸化亜鉛）粒子が報告されている。特にチューブのような中空構造を持つ粒子は、中実の粒子と比較して低密度、高比表面積であり、また、固有の光学活性を示し、その適用分野において、新規な若しくは改良された特性が見いだされ得る、また、それらの粒子を基板上へ配列させることで光学的又は電氣的なデバイスとしても応用が期待できることから、特別な興味を惹いている。

[0003] ところで、このような各種の形態のZnO材料を得るべく、各種の方法が、これまでに提案されてきており、例えば、Liming Shenらは非特許文献1において、酢酸亜鉛水溶液とCTAB（臭化セチルトリメチルアンモニウム）の混合物をオートクレーブ中で160℃で24時間加熱することによって、ZnOナノチューブを製造し得ることを明らかにしている。また、Samuel L. Mensahらは非特許文献2において、酸化亜鉛粉末とグラファイト粉末の混合物を管状炉で1100℃に加熱することで、炉内に設置してあるシリコン基板上に配列したZnOナノロッド及びナノチューブを製造し得ることを明らかにしている。

[0004] しかしながら、これら従来の方法では、高温高圧での条件を必要としているため、複雑な装置等が必要となり、実用化を図る上では、好ましくない。それ故に、低温常圧の合成条件によって、柱状ZnO粒子を製造し得るようにした手法の必要性が要請されている。なお、ここでいう柱状とは、一方向に長く延びている形状を意味し、ナノサイズ及びマクロサイズのワイヤー、ロッド

ド、チューブ等の形状が含まれる。

- [0005] そこで、本発明者らは、特許文献 1 に開示されるように、低温常圧の合成条件によって柱状ZnO粒子が得られる柱状ZnO粒子の製造方法を提案している。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2007-290892号公報

非特許文献1：Liming Shen, 「J. Physical Chemistry」, 2007, 111, 7280-7287

非特許文献

- [0007] 非特許文献2：Samuel L. Mensah, 「Applied Physics Letters」, 2007, 113108

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] ところで、低温常圧の合成条件によって柱状ZnO粒子が得られる柱状ZnO粒子の製造方法について、本発明者らがさらに研究を進めたところ、特許文献 1 に記載の方法とは異なる柱状ZnO粒子の製造方法を創出するに至った。
- [0009] 本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決課題とするところは、柱状ZnO粒子を工業的に有利に製造し得る、新規且つ実用的な方法を提供するとともに、その方法によって得られた配列性を持つ柱状ZnO粒子を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の第 1 の特徴は、常圧下において、板状Zn化合物を水中で沸点以下の温度で加熱処理した後、加熱による乾燥処理を施すことで、1つの粒子が一方向に長く延びる柱状のZnO粒子であって、ZnO粒子の長軸方向の向きが揃っており、長軸方向に垂直な方向に複数並ぶという配列性を持たせて、複数の柱状ZnO粒子を生成させることにある。

[0011] 本発明の第2の特徴は、前記加熱処理では、50℃以上80℃以下の温度で加熱することにある。

[0012] 本発明の第3の特徴は、Zn塩を水に溶解せしめてZnイオンの生じた水溶液中に、NH₃ガス又はNH₃水溶液を導入することにより、板状Zn化合物を析出させた後、

析出した板状Zn化合物を、Znイオン、Zn塩由来の陰イオン及びアンモニウムイオンを含まない水に分散させた状態で、加熱処理を行うことにある。

[0013] 本発明の第4の特徴は、板状Zn化合物として、直径が5 μm以上100 μm以下、厚みが0.5 μm以上2 μm以下の六角板状のものをを用いることにある。

[0014] なお、ここでいう直径とは、六角形の中心を通る六角形の幅のうち最大幅を意味する。

[0015] 本発明の第5の特徴は、乾燥処理は、板状Zn化合物を加熱処理したものを、常圧下で水の沸点以下の温度で加熱することによって、柱状ZnO粒子のZnO含有率を85重量%以上に高めることにある。

[0016] 本発明の第6の特徴は、第1から第5の特徴の何れか1つの製造方法によって得られたZnO粒子であって、ZnO粒子は、1つの粒子が一方向に長く延びる柱状で、直径が10nm以上3 μm以下、長さが10nmより長く10 μm以下であって、実質的にZnOからなり、複数のZnO粒子は、長軸方向の向きが揃っており、長軸方向に垂直な方向に複数並ぶという配列性を持っていることにある。

[0017] なお、ここでいう直径とは、ZnO粒子の短軸方向での最大長さを意味する。

発明の効果

[0018] このように、本発明に従う柱状ZnO粒子の製造方法によれば、板状Zn化合物を出発原料として用いて、常圧下で水の沸点以下の温度という低温での合成条件によって、配列性を持った柱状ZnO粒子を生成できるので、柱状ZnO粒子を工業的に有利に製造し得る、新規且つ実用的な方法であると言える。また、本発明の柱状ZnO粒子の製造方法によって得られた柱状ZnO粒子は、長軸方向の向きが揃っており、長軸方向に垂直な方向に複数並ぶという配列性を持っており、新規材料として有利に用いられ得るものである。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例 1 において出発原料として用いた板状Zn化合物のSEM画像である。

[図2]実施例 1 において、板状Zn化合物を水中で80℃の液温で0.5時間加熱保持した場合に得られた粒子のSEM画像である。

[図3]実施例 1 において、板状Zn化合物を水中で80℃の液温で1時間加熱保持した場合に得られた粒子のSEM画像である。

[図4]実施例 1 において、板状Zn化合物を水中で80℃の液温で1時間加熱保持した場合に得られた略柱状粒子のSEM画像である。

[図5]実施例 1 において、板状Zn化合物を水中で80℃の液温で2時間加熱保持した場合に得られた粒子のSEM画像である。

[図6]実施例 1 において、板状Zn化合物を水中で80℃の液温で4時間加熱保持した場合に得られた粒子のSEM画像である。

[図7]実施例 1 において、板状Zn化合物、及び板状Zn化合物を水中で80℃の液温で0.5、1、2、及び4時間加熱保持した場合に得られた粒子のX線回折パターンを示す図である。

[図8]実施例 2 において、板状Zn化合物を水中で50℃の液温で0.5時間加熱保持した場合に得られた粒子のSEM画像である。

[図9]実施例 2 において、板状Zn化合物を水中で50℃の液温で1時間加熱保持した場合に得られた粒子のSEM画像である。

[図10]実施例 2 において、板状Zn化合物を水中で50℃の液温で2時間加熱保持した場合に得られた粒子のSEM画像である。

[図11]実施例 2 において、板状Zn化合物を水中で50℃の液温で4時間加熱保持した場合に得られた粒子のSEM画像である。

[図12]実施例 2 において、板状Zn化合物を水中で50℃の液温で0.5、1、2、及び4時間加熱保持した場合に得られた粒子のX線回折パターンを示す図である。

[図13]比較例において、板状Zn化合物を水中で25℃の液温で1日加熱保持し

た場合に得られた粒子のSEM画像である。

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 本発明の柱状ZnO粒子には、上述の通り、一方向に長く延びる形状のナノおよびマイクロサイズのZnO粒子であり、ナノチューブのように中空構造や、ナノワイヤー、ナノロッド等のように中実構造の粒子が含まれる。
- [0021] このような本発明の柱状ZnO粒子を製造するのに際しては、先ず、出発原料として用いる薄く平たい形状である板状Zn化合物を用意することになるが、この板状Zn化合物は以下のようにして製造が可能である。
- [0022] 板状Zn化合物は、Zn塩を水に溶解せしめてZnイオンの生じた水溶液中に、 NH_3 ガス又は NH_3 水溶液を導入することによって製造される。
- [0023] ここで、Zn塩としては、水溶性のものであれば、如何なるものであっても用いることができ、例えば、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩の無機系の化合物や、酢酸塩等のカルボン酸塩や、スルホン酸塩等の有機の化合物を挙げることが出来る。そしてそれらの中でも、特に、本発明にあっては、塩化亜鉛 (ZnCl_2) が、好適に用いられることとなる。また、Zn塩を溶解させる水としては、水道水、蒸留水、純水等を用いることができる。なお、水溶液の温度は、Zn塩が溶解可能な温度とし、例えば、塩化亜鉛 (ZnCl_2) を用いる場合では、 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ とする。
- [0024] また、Znイオンの生じた水溶液中に NH_3 ガスを導入する際には、例えば、水溶液を収容した反応容器内の底部において、多孔ノズルを通じて NH_3 ガスを吹き込むことで、水溶液中にアンモニアを溶解させる。このとき、水溶液が酸性から弱塩基性、例えば、 $\text{pH}=7.5$ となるまで、 NH_3 ガスを導入する。
- [0025] NH_3 ガスを導入するのは、水溶液中にアンモニアを溶解させることを目的としていることから、 NH_3 ガスを導入する代わりに、 NH_3 が溶解した NH_3 水溶液を導入させて良い。この場合も、水溶液が酸性から弱塩基性、例えば、 $\text{pH}=7.5$ となるまで、 NH_3 水溶液を導入する。
- [0026] Znイオンの生じた水溶液中に、 NH_3 ガス又は NH_3 水溶液を導入すると、水溶液中に白色の沈殿物が析出するので、この沈殿物をろ過により水溶液と分離す

ることで、板状Zn化合物を得ることができる。ここで、沈殿物をろ過するのは、得られた板状Zn化合物と、水溶液中の未反応物とを分離するためである。また、pH=7.5となるまでNH₃ガス又はNH₃水溶液等を導入するのは、Znイオンの生じた水溶液にNH₃ガス又はNH₃水溶液を導入していくと、pH=7付近から板状Zn化合物が多く生成し、最終的にpH=7.5で完全に板状Zn化合物のみとなるからである。

[0027] このようにして得られた板状Zn化合物は、直径が5 μ m以上100 μ m以下、厚みが0.5 μ m以上2 μ m以下の六角板状となる。

[0028] そして、このようにして製造された板状Zn化合物を、水に分散させ、水中で低温常圧条件での加熱処理を行った後、加熱による乾燥処理を施す。

[0029] ここで、水としては、水道水、蒸留水、純水等の水性媒体を用いることができるが、Znイオン、Zn塩由来の陰イオン及びアンモニウムイオンを含まないものを用いる。

[0030] また、加熱処理条件は、常圧下であって、水の沸点以下の温度、一般的には、100℃以下の温度とする。100℃以下とするのは、従来よりも低温かつ常圧でZnO粒子を合成するためである。なお、後述する実施例からわかるように、このときの加熱温度は50℃以上80℃以下が好ましい。

[0031] そのような液温を与えるには、水を予め所定の温度に加熱せしめたり、或いは板状Zn化合物を水に導入したものを加熱せしめたりすることによって実現され、目的とする水温となるように調整されることとなるのである。

[0032] かくの如く水中で加熱処理した後の沈殿物を、ろ過や遠心分離等の通常分離操作によって、水中から取り出して、常圧下で水の沸点以下、すなわち、100℃以下の温度で加熱して乾燥させることにより、ZnO粒子が得られる。加熱処理後に、水中から取り出された粒子には、Zn水酸化物も含まれており、100℃以下の温度で加熱処理されることによって、Zn水酸化物が熱分解されてZnOとなり、得られた粒子のZnO含有率が85mass%以上に高められる。

[0033] このようにして得られたZnO粒子は、1つの粒子が一方向に長く延びる柱状で、直径が10nm以上3 μ m以下、長さが10nmより長く10 μ m以下であって、実質

的にZnOからなり、複数のZnO粒子は、長軸方向の向きが揃っており、長軸方向に垂直な方向に複数並ぶという配列性を持っている。

[0034] ところで、このような配列性を持つ柱状ZnO粒子は、現在のところ、板状Zn化合物の溶解再析出によって生成するものと考えられている。

[0035] すなわち、Znイオン、Zn塩由来の陰イオン及びアンモニウムイオンを含まない水に対して、板状Zn化合物を分散させた状態として、板状Zn化合物を水中で低温加熱すると、板状Zn化合物表面が溶解し、加熱処理後のZn化合物を乾燥させることで、形状が柱状となるとともに、結晶構造がZn水酸化物ではなくZnOになるものと考えられる。

[0036] ちなみに、加熱処理後のZn化合物を自然乾燥させた場合、柱状のZnO粒子が得られなかったことから、乾燥処理は、自然乾燥ではなく加熱によって強制的に乾燥させることが重要である。

実施例 1

[0037] 以下に、本発明の代表的な実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

[0038] 先ず、濃度0.5mol/L、90℃のZnCl₂水溶液400mL中に、PH=7.5となるように、NH₃ガスを導入して白色の沈殿物を析出せしめ、生成した沈殿物をろ過により分離した。得られた生成物を室温乾燥させることで板状Zn化合物を得た。得られた板状Zn化合物について走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、その形態を観察し、その結果を図1に示した。

[0039] 図1のSEM画像からわかるように、得られた板状Zn化合物は、大きいもので直径が50μm程度、厚みが0.5μm程度の六角板状であった。

次いで、板状Zn化合物1gを50mLの蒸留水に混合せしめた懸濁液を、ウォーターバスを用いて各種の温度、及び時間において加熱保持せしめられるように

した。

[0040] 所定の温度において所定の時間、加熱保持した懸濁液をろ過により分離し、得られた生成物を90℃の温度で48時間乾燥することで目的とする粒子を得た。

[0041] そして、上記の実験手順において、ウォーターバスの加熱保持温度を80℃として、0.5、1、2、又は4 時間加熱保持した沈殿物を、ろ過により分離し乾燥させた。得られた生成物について走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてその形態を観察し、また、粉末X線回折により結晶構造を評価した。その結果を図2乃至6及び図7に示した。

[0042] それら図2乃至6に示されるSEM画像から明らかなように、板状Zn化合物を液中において80℃で加熱処理を行った場合（図2乃至6）では、何れも、柱状ZnO粒子が生成されていることが認められる。生成した柱状ZnO粒子は、直径が0.3～1 μm、長さが1.5～5 μmであった。また、生成した柱状ZnO粒子は、長軸方向の向きが揃っており、長軸方向に垂直な方向に複数並ぶという配列性を有することも認められる。

[0043] また、得られた柱状ZnO粒子の多くは中実構造であったが、図4のSEM画像からわかるように、一部の柱状ZnO粒子は中空構造であった。

[0044] 更に、図6等のSEM画像に示されるように、得られた柱状ZnO粒子は、長軸方向に垂直な方向に複数並ぶ配列が六角形をなしていることから、出発原料である板状Zn化合物表面より成長して得られたことが想定される。

[0045] また、図7に示されるように、板状Zn化合物はZn水酸化物であり、得られた柱状ZnO粒子は、どれもZnOであることが確認された。

[0046] なお、この実施例1では、NH₃ガスを導入して板状Zn化合物を生成したが、NH₃ガスの代わりに、NH₃水溶液を導入しても、本実施例と同様の柱状ZnO粒子が得られた。

実施例 2

[0047] 実施例1の実験手順に対して、加熱保持温度を50℃に変更し、その他は、実施例1と同様である。

[0048] 図 8 ～ 11 に、それぞれ、加熱保持時間を 0.5、1、2、4 時間とした場合に得られた粒子の SEM 画像を示す。図 8 ～ 11 に示される SEM 画像から明らかなように、本実施例においても、実施例 1 と同様に、配列性を持った柱状粒子が生成されていることが認められる。

[0049] また、図 12 に、それぞれ、加熱保持時間を 0.5、1、2、4 時間とした場合に得られた粒子の X 線回折パターンを示す。図 12 からわかるように、得られた柱状粒子の結晶相は、主に ZnO であることが確認された。なお、全ての試料において、ZnO 以外に水酸基を含む結晶相が含まれていた。

(比較例)

実施例 1 の実験手順に対して、加熱保持温度を室温の 25℃ に変更し、保持時間を 4 時間、1 日に変更した。その他は、実施例 1 と同様である。

[0050] 図 13 に、加熱保持時間を 1 日とした場合の液中から取り出したものの SEM 画像を示す。図 13 の SEM 画像からわかるように、保持時間が 4 時間、1 日のどちらのものも、板状 Zn 化合物のままであり、配列性を持った柱状 ZnO 粒子は生成していなかった。

[0051] したがって、実施例 1、2 および比較例から、配列性を持った柱状 ZnO 粒子を生成させるためには、加熱温度を 50℃ 以上にすることが好ましいと言える。また、実施例 1 と実施例 2 を比較すると、実施例 1 の方が ZnO の結晶性が良く、実施例 1 では ZnO 以外の結晶相が見られなかったことから、保持温度は 50℃ よりも高い方が好ましく、80℃ が特に好ましいと言える。

産業上の利用可能性

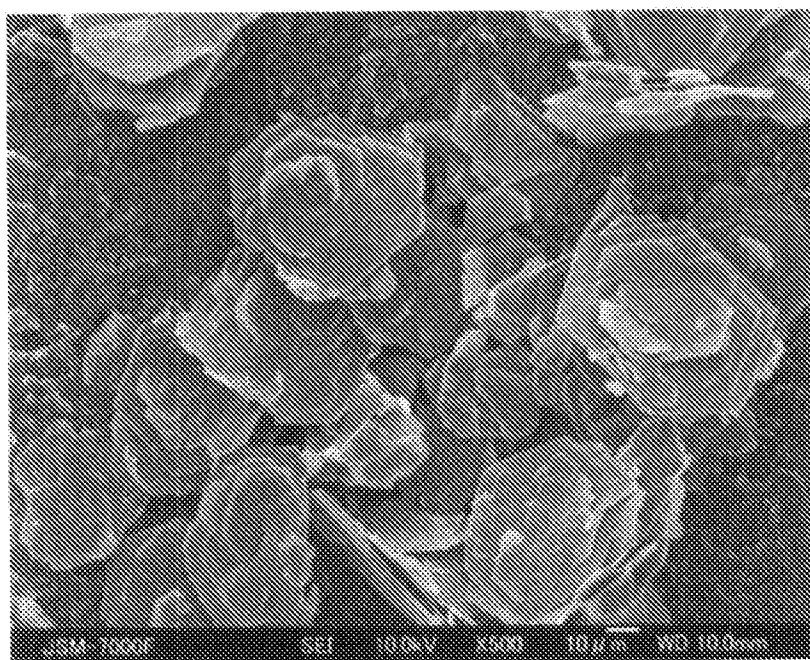
[0052] 本発明は、板状 Zn 化合物の水中での低温加熱処理及び乾燥処理により柱状酸化亜鉛粒子の合成が可能であり、さらに、得られる柱状酸化亜鉛粒子については、その形状及び配列性による比表面積の増大や光散乱特性の発現などが期待できることから、光学デバイスやガスセンサー素子または吸着剤、触媒などの様々な産業分野での利用が可能である。

請求の範囲

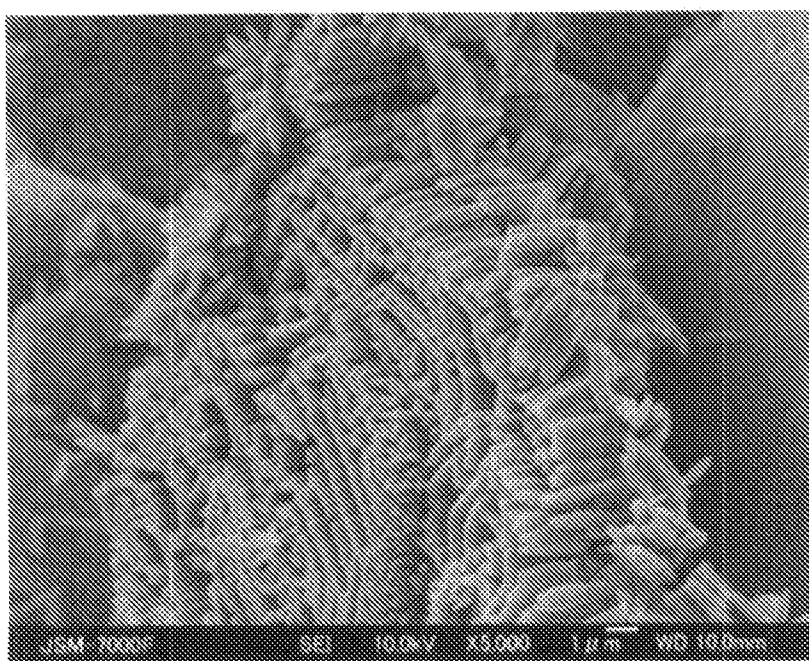
- [請求項1] 常圧下において、板状Zn化合物を水中で沸点以下の温度で加熱処理した後、加熱による乾燥処理を施すことで、
- 1つの粒子が一方方向に長く延びる柱状のZnO粒子であって、
- 前記ZnO粒子の長軸方向の向きが揃っており、前記長軸方向に垂直な方向に複数並ぶという配列性を持たせて、複数の柱状ZnO粒子を生成させることを特徴とする柱状ZnO粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記加熱処理では、50℃以上80℃以下の温度で加熱することを特徴とする請求項1に記載の柱状ZnO粒子の製造方法。
- [請求項3] Zn塩を水に溶解せしめてZnイオンの生じた水溶液中に、NH₃ガス又はNH₃水溶液を導入することにより、前記板状Zn化合物を析出させた後、
- 析出した前記板状Zn化合物を、Znイオン、前記Zn塩由来の陰イオン及びアンモニウムイオンを含まない水に分散させた状態で、前記加熱処理を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の柱状ZnO粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記板状Zn化合物として、直径が5 μm以上100 μm以下、厚みが0.5 μm以上2 μm以下の六角板状のものをを用いることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の柱状ZnO粒子の製造方法。
- [請求項5] 前記乾燥処理は、前記板状Zn化合物を前記加熱処理したものを、常圧下で水の沸点以下の温度で加熱することによって、前記柱状ZnO粒子のZnO含有率を85重量%以上に高めることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の柱状ZnO粒子の製造方法。
- [請求項6] 請求項1乃至5の何れか1項に記載の製造方法によって得られたZnO粒子であって、前記ZnO粒子は、1つの粒子が一方方向に長く延びる柱状で、直径が10nm以上3 μm以下、長さが10nmより長く10 μm以下であって、実質的にZnOからなり、
- 複数の前記ZnO粒子は、長軸方向の向きが揃っており、前記長軸方

向に垂直な方向に複数並ぶという配列性を持っていることを特徴とする柱状ZnO粒子。

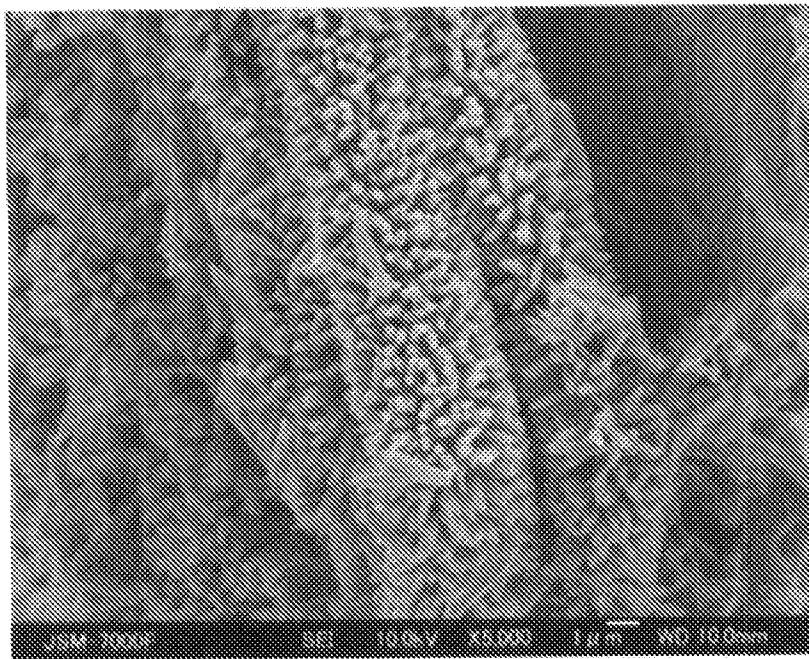
[図1]



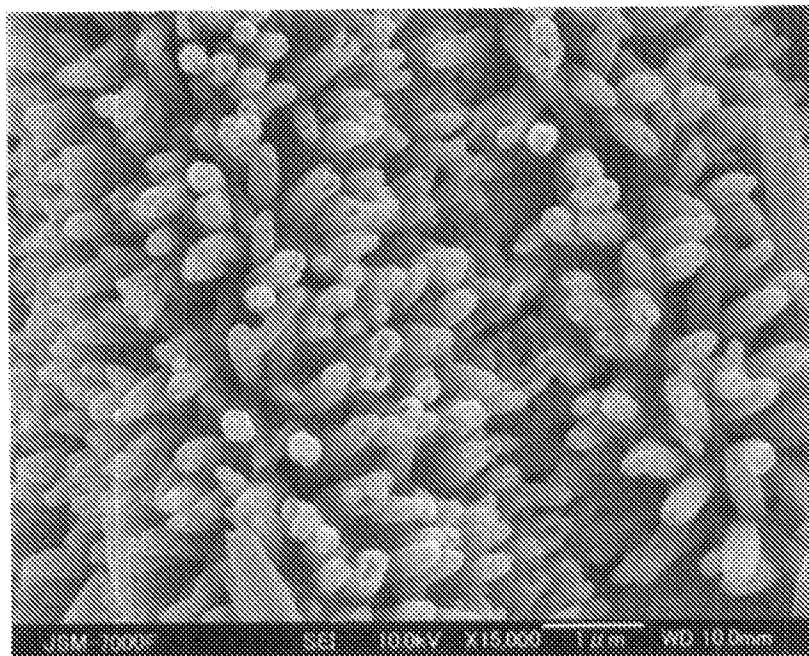
[図2]



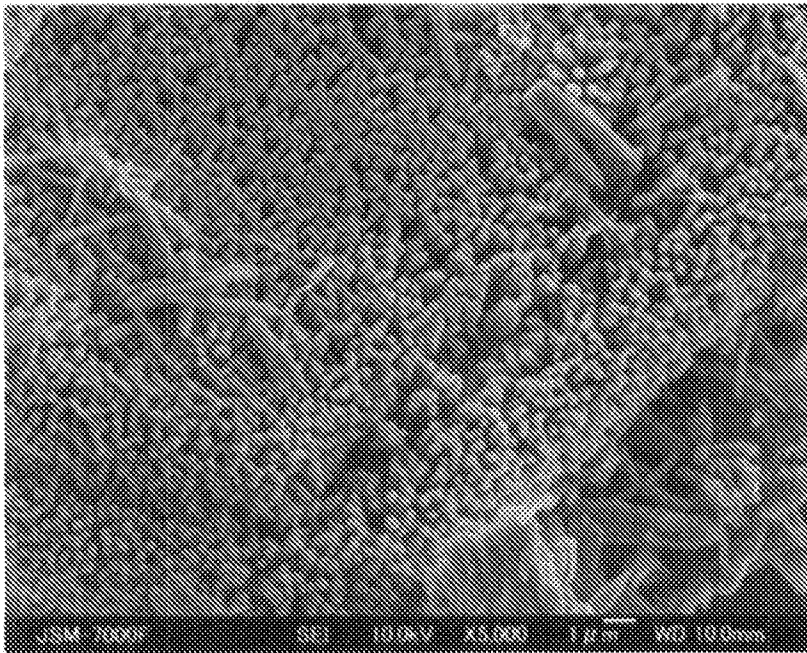
[図3]



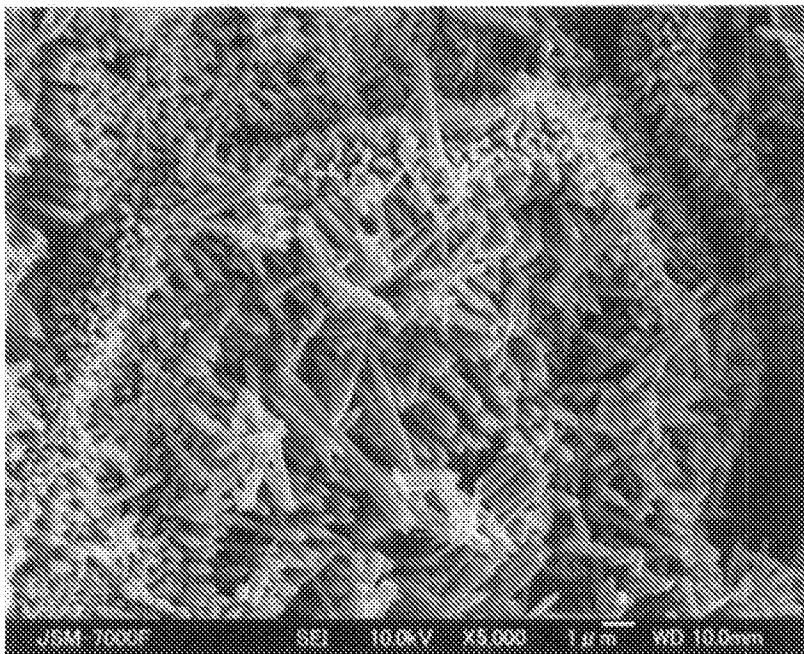
[図4]



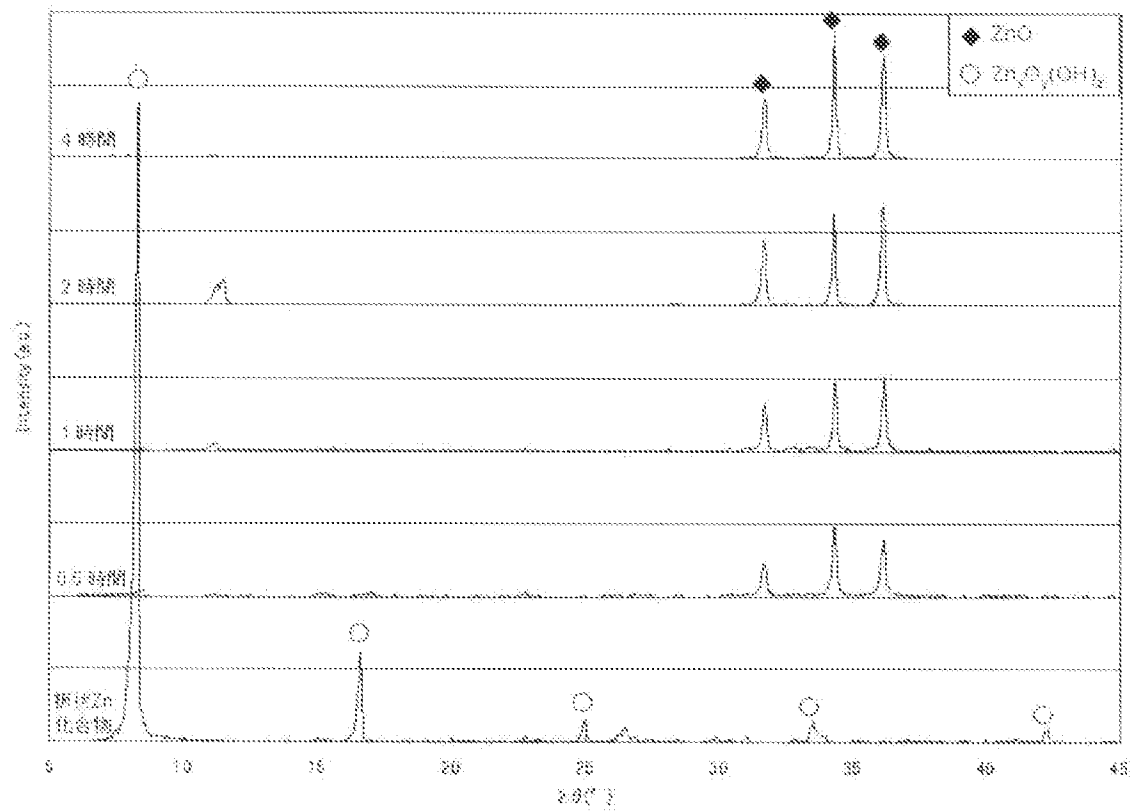
[図5]



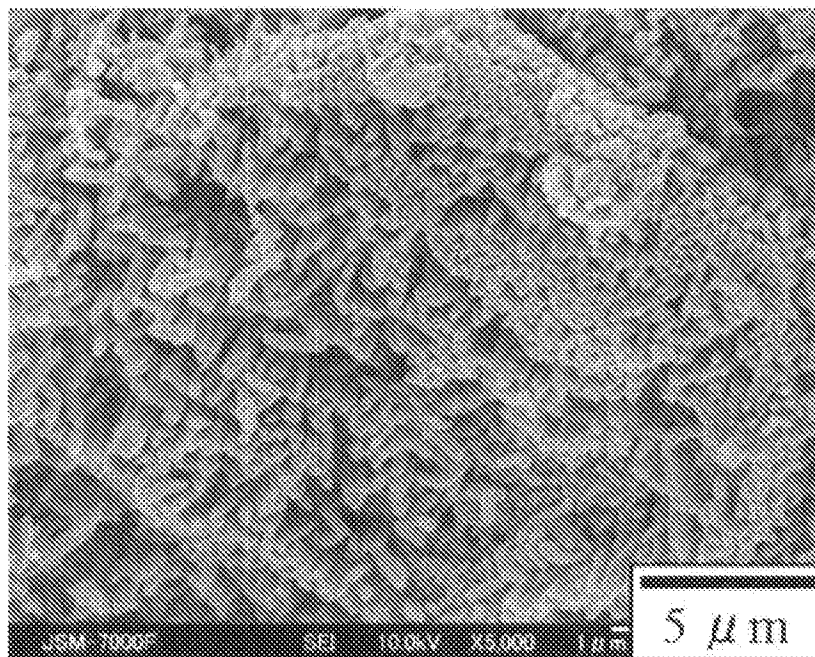
[図6]



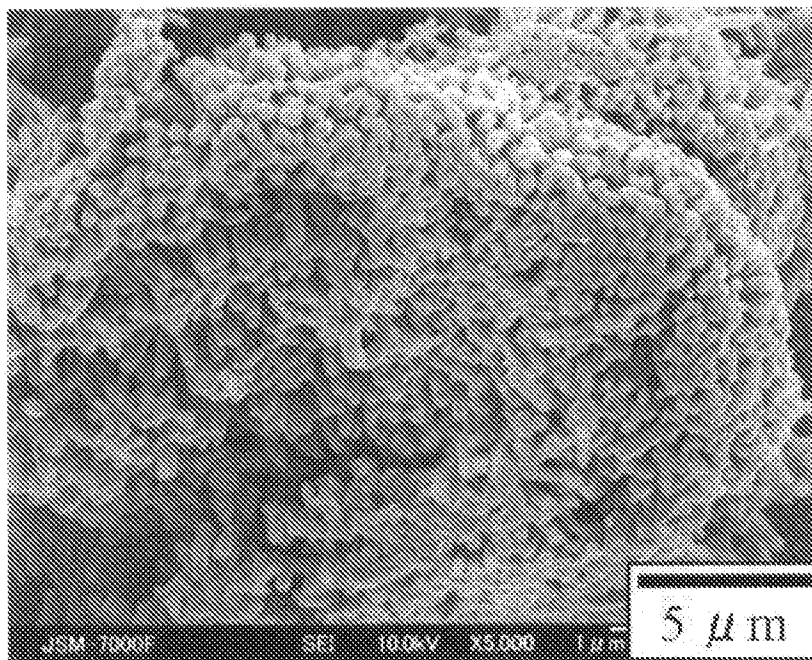
[図7]



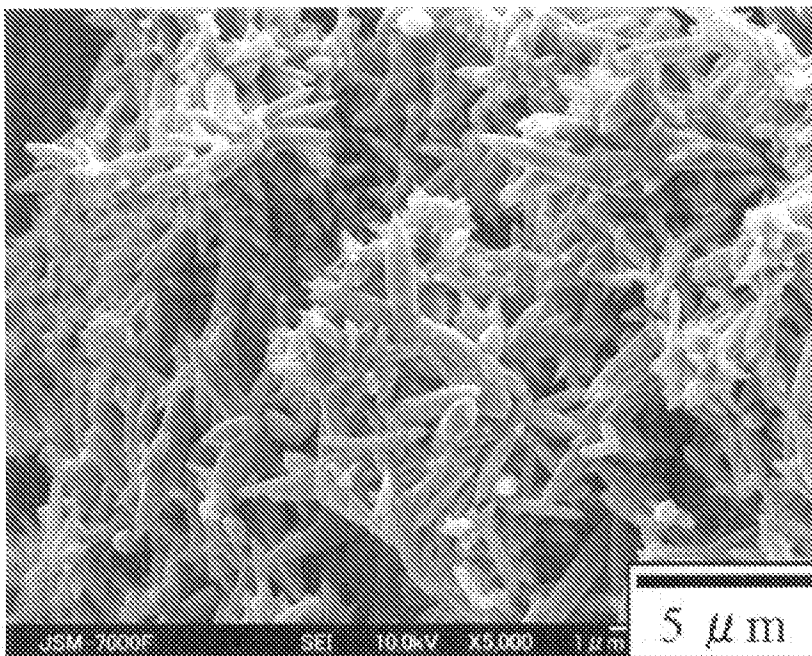
[図8]



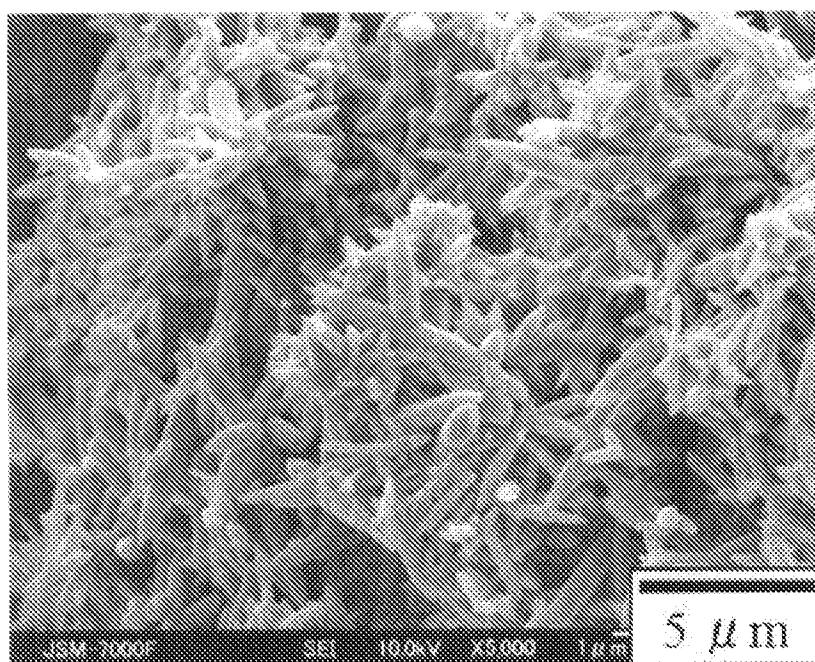
[図9]



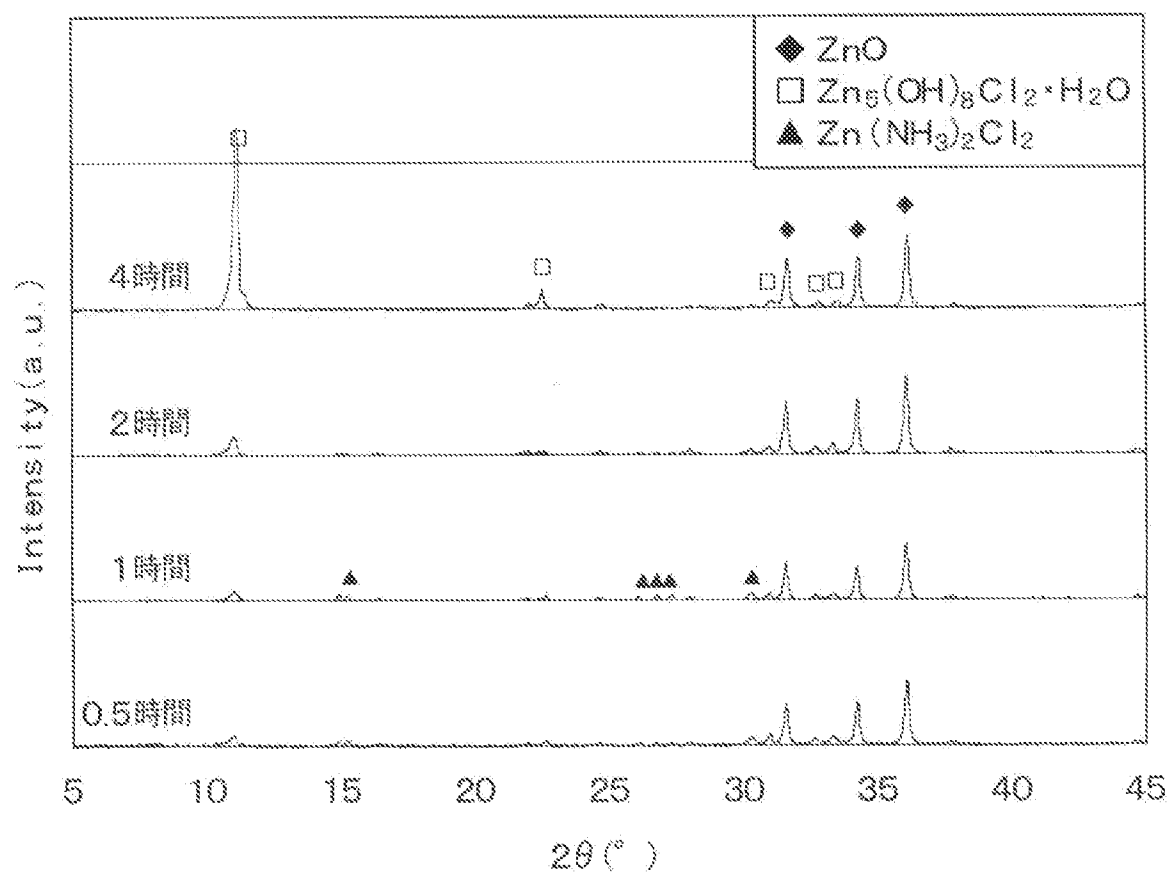
[図10]



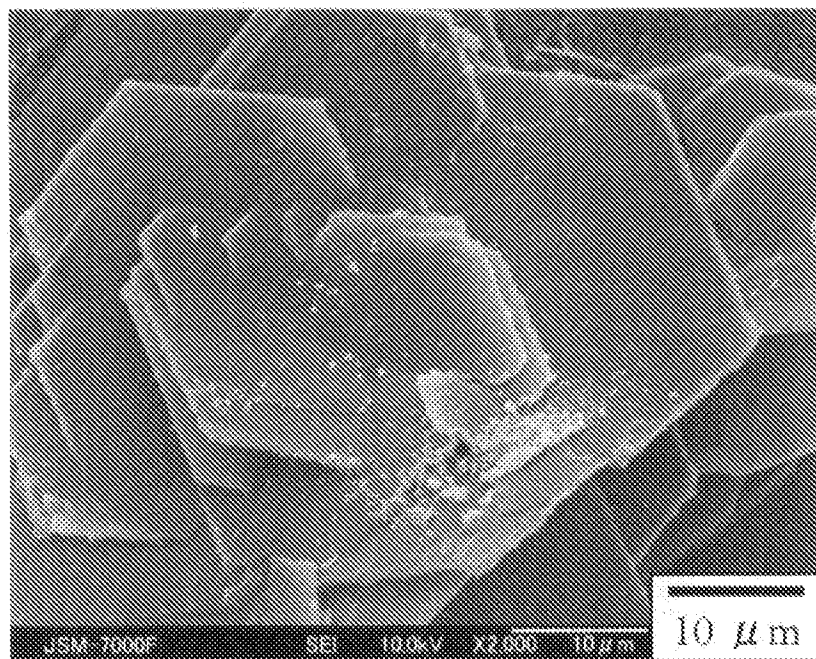
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G9/02 (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)

C01G9/02

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	QIAN, H. et al., Growth of ZnO Crystals with Branched Spindles and Prismatic Whiskers from $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Nanosheets by a Hydrothermal Route, Cryst. Growth Des., 2005, Vol.5, No.3, p.935-939	1, 2, 4-6 3
A	JP 2007-290892 A (Nagoya Institute of Technology), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2007-182370 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 19 July 2007 (19.07.2007), claims; examples & US 2007/0154385 A1	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

05 January, 2010 (05.01.10)

Date of mailing of the international search report

12 January, 2010 (12.01.10)

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（I P C）） Int.Cl. C01G9/02 (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. C01G9/02			
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 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)			
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
X A	QIAN, H. et al., Growth of ZnO Crystals with Branched Spindles and Prismatic Whiskers from $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Nanosheets by a Hydrothermal Route, Cryst. Growth Des., 2005, Vol. 5, No. 3, p. 935-939		1, 2, 4-6 3
A	JP 2007-290892 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 2007. 11. 08, 特許請求の範囲、実施例（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 0 5 . 0 1 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 1 2 . 0 1 . 2 0 1 0	
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 大工原 大二 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 4 0 3 4

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 2007-182370 A (三星電子株式会社) 2007.07.19, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0154385 A1	1-6