

(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 1 月 28 日(28.01.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/010941 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
G01N 31/00 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/063245
- (22) 国際出願日: 2009 年 7 月 24 日(24.07.2009)
- (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 2008-192713 2008 年 7 月 25 日(25.07.2008) JP
特願 2008-300770 2008 年 11 月 26 日(26.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 西 泰久(NISHI, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 杉本 勲(SUGIMOTO, Isao) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 村田 弘(MURATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 2 5 番 8 号 タカセビル本館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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 (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))

(54) Title: METHOD FOR ANALYZING METALLIC PARTICLES CONTAINED IN SILICEOUS POWDER AND/OR ALUMINEOUS POWDER

(54) 発明の名称: シリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法

(57) Abstract: A method for analyzing metallic particles contained in siliceous powder and/or alumineous powder, which makes it possible to determine the extent of electrical conduction of the metallic particles easily and precisely by utilizing acid-solubility difference of the metallic particles. A method for analyzing metallic particles contained in a siliceous powder and/or an alumineous powder, which comprises the step of adding both an acid solution and a reagent capable of causing a color reaction with a metal ion to a siliceous powder containing metallic particles and/or an alumineous powder containing metallic particles to determine the extent of presence of acid-soluble metallic particles which are not covered with an acid-resistant substance either partially or completely. It is preferable that the metallic particles be magnetizable metallic particles. The acid solution is preferably hydrochloric acid or a mixed acid containing hydrochloric acid; the metal ion is preferably iron ion; and the reagent is preferably at least one compound selected from the group consisting of hexacyanoferrate(II), hexacyanoferrate(III), thiocyanic acid salts, 4-(2-pyridylazo)resorcinol, and 1,10-phenanthroline.

(57) 要約: 本発明の課題は、シリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析において、金属質粒子の酸溶解度の差異を利用して、これらの導電性の程度を簡便かつ精度良く分析できる方法を提供することである。シリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法は、金属質粒子を含有するシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末に、酸性溶液、及び金属イオンに呈色反応を示す試薬を加えて、一部又は全部が耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子の存在の程度を検出する工程を有する。金属質粒子は着磁性金属質粒子であることが好ましい。酸性溶液が塩酸又は塩酸を含有する混酸、金属イオンが鉄イオン、試薬がヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸塩、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸塩、チオシアノ酸塩、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール、及び1,10-フェナントロリンからなる群より選ばれた1種であることが好ましい。

WO 2010/010941 A1

明 細 書

発明の名称：

シリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型軽量化及び高性能化の要求に対応して、半導体の小型化、薄型化、及び高密度実装化が急速に進展している。このため、半導体の構造は、従来のQFPやSOPなどのリード端子型の構造よりも、薄型化及び高密度実装化に有利なBGAやLGAなどのエリアアレイ型の構造が増えつつある。さらに、近年では、一つの半導体パッケージ内に複数のICチップが積層されたスタックドチップ構造も積極的に採用されるようになっており、半導体構造の複雑化及び高密度実装化がますます進んでいる。また、半導体の小型化、薄型化、及び高密度実装化に伴い、半導体内部の金ワイヤーの配線間隔も狭くなっており、最新の半導体では、金ワイヤーの間隔が $50\mu\text{m}$ 程度のものも実用化され始めている。

[0003] 一方、半導体をパッケージング（封止）する半導体封止材には、熱膨張率を下げる、熱伝導率を上げる、難燃性を向上させる、耐湿性を向上させる等の目的で、シリカ質粉末やアルミナ質粉末などのフィラーが充填されているが、これらの粉末には、その製造工程において、微細な金属質粒子が異物として混入することがある。これは、シリカ質粉末及びアルミナ質粉末などのフィラーの製造設備の一部が、一般には、鉄やステンレス鋼などの金属で作られており、その表面が、上記粉末を粉砕する際や、気流で輸送する際、分級、篩分けを行う際、ブレンドを行う際などに、粉末により削られるためである。このように、半導体封止材に充填されるシリカ質粉末及びアルミナ質粉末などに導電性の金属質粒子が混入していると、この導電性の金属質粒子

によって半導体のワイヤー等の配線間の短絡（ショート）が引き起こされる可能性が高くなってしまう。このため、シリカ質粉末及びアルミナ質粉末などに混入している導電性の金属質粒子を除去あるいは無害化（非導電化）する試みが種々検討されている。

- [0004] シリカ質粉末及びアルミナ質粉末中の金属質粒子を分析する技術としては、シリカ質粉末 1 k g を超純水に分散させ、磁石をスラリーへ浸漬し、10 分間に亘り攪拌した後、磁石に付着した粒子を透明な粘着テープで回収し、この粒子の写真を、実体顕微鏡を用いて撮り、異物粒子の個数を計数する手法が開示されている（特許文献 1）。しかしながら、この手法では、着磁性のある金属質粒子は回収されるものの、最も重要視されている金属質粒子の導電性については何ら情報が得られないという問題がある。また、回収した金属質粒子を顕微鏡にて観察し、光沢の差異等により酸化または非酸化を識別し、導電性を推測する手法も開示されているが（特許文献 2）、この手法は、目視での金属質粒子の一面の光沢に基づいて導電性の有無を判断するだけであり、精度の良い分析技術と言えるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献 1：特開 2004-010420 号公報
特許文献 2：特開 2004-175825 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、シリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析において、金属質粒子の酸溶解度の差異を利用して、これらの導電性の程度を簡便かつ精度良く分析できる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] （1）金属質粒子を含有するシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末に、酸性溶液、及び金属イオンに呈色反応を示す試薬を加えて、一部又は全部が

耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子の存在の程度を検出するシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法。

(2) 金属質粒子が着磁性金属質粒子である前記(1)に記載のシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法。

(3) 酸性溶液が塩酸又は塩酸を含有する混酸、金属イオンが鉄イオン、試薬がヘキサシアノ鉄(II)酸塩、ヘキサシアノ鉄(III)酸塩、チオシアン酸塩、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール、及び1,10-フェナントロリンからなる群より選ばれた1種である前記(1)又は(2)に記載のシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法。

(4) 一部又は全部が耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子の存在の程度に基づいて、金属質粒子の導電性の程度を判別する前記(1)から(3)のいずれか一項に記載のシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、シリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の酸溶解度の差異を利用し、金属質粒子の導電性の程度を簡便かつ精度良く分析できる方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0010] 本発明は、金属質粒子を含有するシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末に、酸性溶液及び金属イオンに呈色反応を示す試薬を加えて、一部又は全部が耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子の存在の程度を検出する方法であり、その検出結果に基づいて金属質粒子の導電性の程度を判別する方法である。シリカ質粉末及びアルミナ質粉末に含まれる金属質粒子のほとんどは、鉄系かステンレス鋼系の粒子、およびこれらの酸化物粒子であるため、イオン交換水又は有機溶剤などでは、その金属粒子に由来する金属イオンが溶出しにくい。金属質粒子から金属イオンを溶出させるためには酸性溶液を加えることが必要であり、酸性溶液としては、鉄、ステンレス鋼の

両方から金属イオンを溶出させることができる硫酸、塩酸、またはこれらの混酸が好ましい。なかでも、金属イオンを短時間で溶出させることができるという点では、塩酸、または塩酸を含有する混酸が好ましい。酸性溶液の濃度は、低ければ金属質粒子から金属イオンの溶出が十分に行われず、高ければハンドリング時に危険をとまなう等の問題があることから、例えば、硫酸を用いる場合は、濃度が20～60質量%、塩酸を用いる場合は、濃度が5～30質量%であることが好ましい。また混酸を用いる場合にも、塩酸が5～30質量%含まれていることが好ましい。

[0011] 金属イオンに呈色反応を示す試薬を加えない場合、金属質粒子から溶出した金属イオン自体が着色すれば、一部又は全部が耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子と、酸不溶性又は酸難溶性の金属質粒子との判別が可能ではあるが、判別がしにくいうえに、無色の金属イオンが溶出する際には判別が不可能であるという問題がある。したがって、金属イオンに呈色反応を示す試薬を加えることが必要である。加える試薬としては、鉄イオンに鮮やかな紺色の呈色反応を示すヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸塩、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸塩、鮮やかな赤血色を示すチオシアン酸塩、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール、1,10-フェナントロリン、クロムイオンに赤紫色の呈色反応を示すジフェニルカルバジド水溶液などが挙げられる。この中でも、特に、鉄イオンに鮮やかな紺色の呈色反応を示すヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸塩、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸塩、鮮やかな赤血色を示すチオシアン酸塩、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール、1,10-フェナントロリンが好適である。酸性溶液、金属イオンに呈色反応を示す試薬を加える順序としては、特に制限はなく、酸性溶液、呈色反応を示す試薬の順に加えてもよく、同時に加えるか、これらを事前に混合した混合液を加えてもよい。ただし、酸性溶液を加えた後、1～15分程度経過した後に、金属イオンに呈色反応を示す試薬を加えると、呈色反応を最も観察しやすい。また、呈色反応を観察しやすくするために、試薬は適当な濃度の水溶液又は有機溶剤の溶液の形態で加える方が好ましい。

[0012] 酸性溶液や、金属イオンに呈色反応を示す試薬を加える際は、色の変化が観察しやすいように、金属質粒子を含有するシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末を薄く広げておくことが好ましい。また、酸性溶液、試薬を加える量は、シリカ質粉末、アルミナ質粉末が湿潤する程度で足り、粉末がペースト状又はスラリー状になる程であると、逆に色の変化が観察しづらくなる。着色により一部又は全部が耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子の存在の程度（有無）を検出するためには、光学顕微鏡、マイクروسコープ等を使用することができる。マイクروسコープとしては、例えば、H I R O X社製商品名KH-3000モデル等が使用できる。測定は、測定機器のマニュアルに基づいて行なうことができるが、具体的には、サンプルをマイクروسコープの観察視野にセットし、50～200倍にして観察する。サンプルが一視野に入らない場合には、金属質粒子およびそれらの着色をカウントしつつ、サンプルの全領域を移動する。

[0013] ここで、酸溶解性と導電性との関係は以下のとおりである。シリカ質粉末、アルミナ質粉末中のほとんどの金属質粒子の組成は、ステンレス鋼（74%Fe-18%Cr-8%Ni）、鉄（Fe）である。また、シリカ質粉末、アルミナ質粉末中の製造工程において極短時間であっても300℃以上の熱履歴を経た金属質粒子は、その外層から、ヘマタイト（ Fe_2O_3 ）、マグネタイト（ Fe_3O_4 ）、ウスタイト（ FeO ）のような酸化物で構成されている。このうち、ステンレス鋼、鉄は酸溶解性及び導電性を有する一方、ヘマタイトは酸溶解性がなく、導電性もほとんどない絶縁体である。したがって、金属質粒子の酸溶解性の程度（有無）が検出できれば、金属質粒子の導電性の程度（有無）も同時に判別することができることになる。すなわち、酸の作用により金属質粒子の表面から金属イオンが溶出し、試薬を加えた際に、鮮やかな呈色反応を示す場合の金属質粒子は導電性を有すると判別し、呈色反応を示さない場合の金属質粒子は導電性を有しないと判別することができる。

[0014] 本発明においては、金属質粒子が着磁性金属質粒子であることが好ましい

。これは、金属質粒子を含有するシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末から磁力を用いて着磁性金属質粒子を収集し、収集した着磁性金属質粒子に、酸性溶液及び金属イオンに呈色反応を示す試薬を加えて、一部又は全部が耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子の存在の程度（有無）を検出することによって、さらに精度良く金属質粒子の分析を行うことができるからである。

- [0015] シリカ質粉末、アルミナ質粉末からの磁力を用いた着磁性金属質粒子の収集は、特に限定されないが、例えば、特開2008-145246号公報に記載された方法によって行うことができる。このような方法で収集を行うことによって、シリカ質粉末、アルミナ質粉末中から金属質粒子のみが収集されるので、酸溶解性の金属質粒子の存在の程度（有無）の検出精度が増す。摩耗したステンレス鋼粒子、鉄粒子が着磁性を有するのは言うまでもないが、これらが熱履歴を受け酸化された金属質粒子も強磁性のマグネタイトを含み着磁性を有するため、磁力を用いた操作を追加的に行っても、測定精度が落ちることはない。

実施例

- [0016] 以下、本発明について、実施例及び比較例により、更に、詳細に説明する。

（金属質粒子の調製）

ステンレス鋼粉末「大同特殊鋼株式会社製商品名DAP304L」および、純鉄粉「JFE株式会社製商品名JIP304A」を、それぞれ45 μ m、75 μ mの目開きのJIS標準ふるいを用いて篩い分け、粒度を45～75 μ mに調整した。また、これらの粒度調整したステンレス鋼粉および鉄粉の一部を、石英ガラス製ポートに入れ、管状炉「株式会社アサヒ理化製作所製商品名ARF-30KC」中、大気開放下、1100℃で3時間加熱し、加熱酸化されたステンレス鋼粉および鉄粉を調製した。これらの加熱酸化したステンレス鋼粉、鉄粉の導電性を、絶縁抵抗計「サンワ株式会社製DG-8」を用いて測定したところ、抵抗値が40M Ω ・cm以上であり、加熱

酸化したステンレス鋼粉、鉄粉は導電性を有しない絶縁体であることが確認された。また、同様の方法で測定した加熱酸化していないステンレス鋼粉および鉄粉は、抵抗値が約 $10^{-5} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、導電性を示すことを確認した。なお、抵抗値を測定する際は、マイクروسコープを用い、粉末に絶縁抵抗計のプローブを接触させやすいように、プローブ先端に市販の裁縫用金属針を取り付けて行った。

[0017] (金属質粒子を含有するシリカ質粉末、アルミナ質粉末の調製)

球状シリカ粉末「電気化学工業株式会社製商品名FB-950X」1 kgにつき、ステンレス鋼粉又は鉄粉、上記方法で調製した加熱酸化されたステンレス鋼粉又は鉄粉を0.002 gずつ添加し、十分に混合して、下に示す2種類の、金属質粒子を含有するシリカ質粉末を調製した。A粉、B粉ともに、シリカ質粉末1 kgに対し、金属質粉末を0.004 g含有する。

(A) 球状シリカ粉末+ステンレス鋼粉+加熱ステンレス鋼粉

(B) 球状シリカ粉末+鉄粉+加熱鉄粉

同様の方法で、球状アルミナ粉末「電気化学工業株式会社製商品名DAB-30SI」1 kgにつき、ステンレス鋼粉又は鉄粉、上記方法で調製した加熱酸化されたステンレス鋼粉又は鉄粉を0.002 gずつ添加し、十分に混合して、下に示す2種類の、金属質粒子を含有するアルミナ質粉末を調製した。C粉、D粉ともに、アルミナ質粉末1 kgに対し、金属質粉末を0.004 g含有する。

(C) 球状アルミナ質粉末+ステンレス鋼粉+加熱ステンレス鋼粉

(D) 球状アルミナ質粉末+鉄粉+加熱鉄粉

[0018] (金属質粒子を含有するシリカ質粉末、アルミナ質粉末中の金属質粒子の分析)

金属質粒子を含有するシリカ質粉末A、B、アルミナ質粉末C、Dを各50 g精秤し、ろ紙「アドバンテック東洋株式会社製No. 131 JISP3801化学分析用3種」に約0.1 mm以下の厚さになるように、ウレタン製スキージを用いて、A~D粉末を薄く広げた。次に、表に示す各条件の試

薬（いずれも2質量%水溶液）を加え、マイクロ스코プ「HIROX社製商品名KH-3000」を用いて、100倍の倍率で、金属質粒子およびそれらの呈色をカウントした。異なるサンプルについて、この操作を5回行い、A～D粉末中の金属質粒子の分析値の平均値、標準偏差を求めた。

[0019] また、金属質粒子を含有するシリカ質粉末Aを各50g精秤し、特開2008-145246号公報の段落（0023）～（0025）に記載された方法で、シリカ質粉末Aから磁力を用いて着磁性金属質異物を収集し、表に示す各条件の試薬を加え、マイクロ스코プ「HIROX社製商品名KH-3000」を用いて、100倍の倍率で、金属質粒子およびそれらの着色をカウントした。異なるサンプルについて、この操作を5回行い、シリカ質粉末A粉末中の金属質粒子の分析値の平均値、標準偏差を求めた。

[0020] 実施例では、呈色の有無で金属質粒子の導電性の有無を判別した。呈色があった場合の金属質粒子を導電性ありと判別し、呈色がなかった場合の金属質粒子を導電性なしと判別した。

比較例では、事前に呈色の有無によって金属質粒子の導電性の有無を判別したところ、すべての比較例で呈色が無かった（表2）ので、金属光沢の有無で金属質粒子の導電性を判別した。金属光沢のあった金属質粒子を導電性ありと判別し、金属光沢のなかった金属質粒子を導電性なしと判別した。

金属質粒子の抵抗値を測定し、導電性粒子の判別エラー率を算出した（n＝5の平均値）。判別エラー率は、下記の式により、絶対値で表す。

判別エラー率（％）＝

$$|100 - (\text{実際に導電性があった粒子の個数} / \text{導電性ありと判別した粒子の個数}) \times 100|$$

[0021]

[表1]

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
酸性溶液	塩酸	塩酸	塩酸	塩酸	塩酸	塩酸	塩酸	塩酸	塩酸	硫酸	10%塩酸と30%硫酸との混酸
酸性溶液濃度	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	30%	
試薬	ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム				ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム	チオシアノン酸カリウム	1、10-フェナントロリン	4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール	ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム		
磁力収集	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり
粉末の種類	A	B	C	D	A	A	A	A	A	A	A
呈色の色	紺色	紺色	紺色	紺色	紺色	赤色	赤橙色	赤色	紺色	紺色	紺色

酸性溶液を加えた5分後に試薬を加えたが、酸性溶液と試薬の混合液を加えても、呈色の色、測定値に変動はなかった。

[0022] [表2]

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
酸性溶液	イオン交換水	イオン交換水	塩酸	硫酸	イオン交換水	塩酸
酸性溶液濃度			10%	10%		10%
試薬	なし	ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム	なし	なし	なし	なし
磁力収集	なし	なし	なし	なし	あり	あり
粉末の種類	A	A	A	A	A	A
呈色の有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[0023] [表3]

	実施例(*1)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
n=1 (個/個)	108/115	98/117	108/115	105/120	105/109	108/115	122/105	106/109	111/111	107/104	115/100
n=2 (個/個)	123/104	105/110	118/122	111/117	123/108	124/118	114/117	114/117	109/105	107/101	110/106
n=3 (個/個)	110/114	122/111	104/99	114/107	115/118	117/105	106/110	120/112	114/108	105/103	107/104
n=4 (個/個)	117/105	110/121	124/105	115/104	112/104	103/107	99/107	104/115	113/106	108/110	112/114
n=5 (個/個)	120/118	109/100	118/102	108/113	108/113	117/108	102/111	105/100	108/110	106/104	121/108
平均値 (個/個)	116/111	109/112	114/109	111/112	113/110	114/111	109/110	110/111	111/108	107/104	113/106
標準偏差	6/6	9/8	8/10	4/7	7/5	8/6	9/5	7/7	3/3	1/3	5/5
判別エラー率 (%) (*2)	0.8	2.6	1.9	0.8	0.8	0.0	1.7	1.9	0.0	0.0	0.8

*1: 呈色の有無で判別した。呈色あり(導電性ありと判別)/呈色なし(導電性なしと判別)

*2: 実際に粒子の抵抗値を測定し、導電性粒子の判別のエラー率を算出した(n=5の平均値)。

判別エラー率(%) = $100 - (\text{実際に導電性があった粒子の個数} / \text{導電性ありと判別した粒子の個数}) \times 100$

[0024]

[表4]

	比較例(*1)					
	1	2	3	4	5	6
n=1 (個/個)	86/136	79/148	67/144	82/151	67/141	65/165
n=2 (個/個)	73/150	64/150	59/168	77/142	81/136	85/132
n=3 (個/個)	105/115	80/129	75/141	92/118	94/135	72/148
n=4 (個/個)	94/111	58/139	87/129	84/121	74/129	59/151
n=5 (個/個)	102/145	99/124	90/136	61/159	58/171	81/129
平均値(個/個)	92/131	76/138	76/144	79/138	75/142	76/145
標準偏差	13/18	16/11	13/15	12/18	14/17	11/15
判別エラー率 (%)(*2)	20.7	46.0	48.7	43.0	51.3	43.4

*1: 金属光沢の有無で判別した。光沢有り(導電性ありと判別)/光沢無し(導電性なしと判別)

*2: 実際に粒子の抵抗値を測定し、導電性粒子の判別のエラー率を算出した(n=5の平均値)。

判別エラー率(%) = $|100 - (\text{実際に導電性があった粒子の個数} / \text{導電性ありと判別した粒子の個数}) \times 100|$

[0025] 実施例と比較例との対比から明らかなように、本発明の分析方法によれば、シリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の導電性の程度（有無）を簡便かつ精度良く分析することができる。

産業上の利用可能性

[0026] 本発明の分析方法は、自動車、携帯電子機器、パソコン、家庭電化製品等に使用される半導体封止材および、半導体が搭載される積層板などのフィラーとして使用されるシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法として利用される。

請求の範囲

- [請求項1] 金属質粒子を含有するシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末に、酸性溶液、及び金属イオンに呈色反応を示す試薬を加えて、一部又は全部が耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子の存在の程度を検出するシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法。
- [請求項2] 前記金属質粒子が着磁性金属質粒子である請求項1に記載のシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法。
- [請求項3] 前記酸性溶液が塩酸又は塩酸を含有する混酸、前記金属イオンが鉄イオン、前記試薬がヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸塩、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）酸塩、チオシアン酸塩、4（－2－ピリジルアゾ）レゾルシノール、及び1、10－フェナントロリンからなる群より選ばれた1種である請求項1又は2に記載のシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法。
- [請求項4] 一部又は全部が耐酸性の物質で覆われていない酸溶解性の金属質粒子の存在の程度に基づいて、金属質粒子の導電性の程度を判別する請求項1から3のいずれか一項に記載のシリカ質粉末及び／又はアルミナ質粉末中の金属質粒子の分析方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/063245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N31/00(2006.01)i, G01N31/22(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)

G01N31/00, G01N31/22

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2004-10420 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), (Family: none)	1-4
A	JP 2004-175825 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), (Family: none)	1-4
A	PICHOT V. et al., An efficient purification method for detonation nanodiamonds, Diam. Relat. Mater., 2008.01, Vol.17, No.1, P.13-22	1-4

☒ 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
17 August, 2009 (17.08.09)

Date of mailing of the international search report
01 September, 2009 (01.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/063245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tetsuya NISHIDA, "Tetsu Ion no Seishitsu no Hitotsu, Turnbull's Blue-no Aoiro Chinden no Seisei o Yuko ni Kansatsu Rikai saseru Tame no Kufu", Annual Meeting on Chemical Society of Japan in 87 Spring -Koen Yokoshu I, 12 March, 2007, (12.03.07), page 327, 1 H2-45	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N31/00(2006.01)i, G01N31/22(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. G01N31/00, G01N31/22

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
A	JP 2004-10420 A (三菱レイヨン株式会社) 2004.01.15, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2004-175825 A (松下電工株式会社) 2004.06.24, (ファミリーなし)	1-4
A	PICHOT V. et al., An efficient purification method for detonation nanodiamonds, Diam. Relat. Mater., 2008.01, Vol.17, No.1, P.13-22	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 0 9

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)

海野 佳子

2 J

3 9 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

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	西田哲也，鉄イオンの性質の一つ、ターンブルブルー濃青色沈殿の生成を有効に観察理解させる為の工夫，日本化学会第87春季年会－講演予稿集 I，2007.03.12，P.327，1 H2-45	1-4