

(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
2016 年 10 月 27 日(27.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/170904 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) B23K 35/14 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
B22F 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059248
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 23 日(23.03.2016)
- (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 2015-087800 2015 年 4 月 22 日(22.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目 2 番 7 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 若野 基樹(WAKANO Motoki).
- (74) 代理人: 奥田 誠司(OKUDA Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目 8 番 1 6 号 大阪証券取引所ビル 1 0 階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

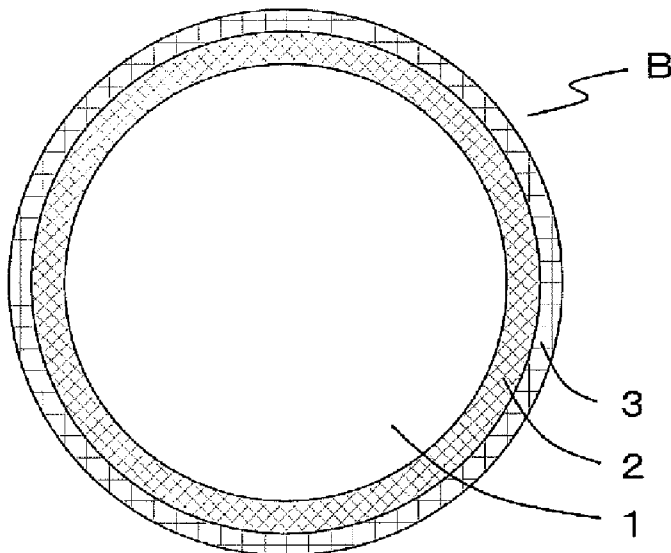
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, ST, 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))

(54) Title: METAL PARTICLES, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, COATED METAL PARTICLES, AND METAL POWDER

(54) 発明の名称: 金属粒子およびその製造方法、被覆金属粒子、金属粉体



(57) Abstract: Provided are metal particles configured from Cu and trace elements, in which the grain diameter of the particles is 10-1,000 μm , the mass ratio of Cu as measured by GDMS analysis exceeds 99.995%, and the total mass ratio of P and S among the trace elements is 3-30 ppm. Also provided is manufacturing method including: a step for melting, in a crucible, a metal material in which Cu exceeds 99.995% as measured by GDMS analysis and the total of P and S is 3-30 ppm to produce a molten metal material; a step for applying a pressure of 0.05-1.0 MPa inside the crucible, and dropping the molten metal material from an orifice 5-1,000 μm in diameter, to produce molten metal droplets; and a step for rapidly solidifying the molten metal droplets in an inert gas having an oxygen concentration of 1,000 ppm or less to produce metal particles having a grain diameter of 10-1,000 μm .

(57) 要約: 粒径が 10 μm 以上 1 0 0 0 μm 以下であり、Cu と微量元素により構成され、GDMS 分析による Cu の質量割合が 99.995%

を超え、前記微量元素のうち P と S の質量割合の合計が 3 ppm 以上 30 ppm 以下である金属粒子とする。また、GDMS 分析で Cu が 99.995% を超え、P と S の合計が 3 ppm 以上 30 ppm 以下である金属材料を坩堝内で溶かして溶融金属材料を作製する工程、坩堝内に 0.05 MPa 以上 1.0 MPa 以下の圧力を加えて溶融金属材料を直径 5 μm 以上 1 0 0 0 μm 以下のオリフィスから滴下して溶融金属液滴を作製する工程、溶融金属液滴を酸素濃度が 1 0 0 0 ppm 以下の不活性ガスで急冷凝固させて粒径が 10 μm 以上 1 0 0 0 μm 以下の金属粒子を作製する工程とを含む製造方法とする。

WO 2016/170904 A1

明 細 書

発明の名称：

金属粒子およびその製造方法、被覆金属粒子、金属粉体

技術分野

[0001] 本発明は、金属粒子およびその製造方法、被覆金属粒子、金属粉体に関する。

背景技術

[0002] 小型情報機器の発展に伴い、集積回路や大規模集積回路などの電子部品の急速な小型化が進んでいる。こうした電子部品には、例えば、パッケージの側面に多数のアウターリードを有するデュアルインラインパッケージ（DIP）、クワッドフラットパッケージ（QFP）、あるいはスモールアウトラインパッケージ（SOP）などがある。これらの電子部品は、その周囲にピン状の接続端子（アウターリード）が設けられ、その接続端子と基板などとはんだを介して接続される。そのため、集積化により周囲に設ける接続端子の数が増えるとパッケージが大型化し、実装密度の向上が困難であった。

[0003] こうした問題に対し、小さなボール状の核（コア）を有さないはんだボールや、主成分がCu（銅）の金属粒子を核（コア）に有して最表面がはんだ層で被覆されたはんだ被覆Cuコアボール（被覆金属粒子）などを用いて接続端子を構成する実装（BGA実装）が進みつつある。さらに、かかるはんだボールやはんだ被覆Cuコアボールを用いて接続端子を構成するとともに、被接続体を高さ方向に積み重ねるパッケージオンパッケージ（POP）やマルチチップモジュール（MCM）などの3次元高密度実装の検討も進みつつある。こうしたBGA実装や3次元高密度実装によれば、パッケージの大型化を抑制しながら実装密度の大幅な向上を図ることができる。

[0004] 近年、BGA実装や3次元高密度実装による高密度化や高性能化の進展とともに接続端子部分の更なるコンパクト化が検討され、上述したはんだボールやはんだ被覆Cuコアボールの更なる小径化が求められている。ところが

、かかるはんだボールやはんだ被覆Cuボールを単純に小径化すると、接続端子部の接合に寄与する面積（接合面積）が低減する。接続端子部の接極面積が低減すると電気抵抗（体積抵抗率）が増大し、従来と同等の電界中であっても接続端子部の電流密度が増大する。かかる電流密度の増大ははんだ部分にエレクトロマイグレーションによるボイドを発生させ、そのボイドの成長により接続端子部が損壊する可能性が高まる。また、強電界に曝された接続端子部は、自らの電気抵抗（体積抵抗率）により発熱してはんだ部分を溶融し、その溶融はんだが隣接する接続端子に接触する短絡不良の発生の可能性が高まる。

[0005] こうした電流密度の増加に起因した問題を解決する一つの方法として、特にはんだ被覆Cuコアボールに着目し、核（コア）となる金属粒子の硬さや変形抵抗値を所定の範囲として塑性変形を容易化し、接続端子部を形成する際に金属粒子を潰すように変形させて接触面積を高めることが検討されている。かかる用途に好適な金属粒子に関し、例えば特許文献1には、均一液滴振動造粒（Uniform Droplet Spray、以下「UDS法」という。）により製造された、純度が質量基準で99.9%以上99.995%以下で真球度が0.95以上であり、ビッカース硬さが20HV以上60HV以下であるCuボール（金属粒子）が開示されている。UDS法は、連続的に滴下される溶融金属液滴を急冷凝固し、粒径のばらつきを安定して抑えながら高い真球度を有する金属粒子を高効率で製造可能な急冷造粒法である。また、特許文献1には、高純度化により金属粒子の結晶組織の微細化が抑制され、金属粒子の硬さの低下とともに真球度が低下する旨の記載がある。なお、接続端子に用いる金属粒子には、はんだをリフローして接続を行う際の金属粒子の位置ずれの抑制やセルフアライメント性の向上、金属粒子による接続ギャップのばらつきの低減、あるいは繰り返しせん断応力に起因する接続端子の亀裂の抑制などのため、高い真球度が求められる。

[0006] 高純度化による真球度の低下の問題に対し、特許文献1には、不純物（微量元素）の質量割合が0.005%（50ppm）以上かつPb（鉛）とB

i (ビスマス) の合計 (Pb + Bi) が所定以上となるCuボールをUDS法により急凝固して好適な真球度を確保し、その後に保持温度700℃のアニーリング処理によりCuボールを好適に軟質化することが開示されている。そして、具体的に、Cuが99.995%以下かつPb + Biが27.0ppmであり、ビッカース硬さが67.5HVで真球度が0.991682のCuボール (比較例2参照) がアニーリング処理によりビッカース硬さが55.8HVで真球度が0.984764のCuボール (実施例2参照) にできたことが明記されている。なお、他の不純物 (微量元素) としてはSn、Sb、Zn、As、Ag、Cd、Ni、Au、P、S、U、Thなどが挙げられ、金属粒子の成分分析法としては高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES分析) によるとの記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5585751号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 不純物 (微量元素) のうちからPbとBiを選定し、Pb + Biを27.0ppmとして真球度を確保したCuボールは、Cu材には従来行われないアニーリング処理を行うことにより、ビッカース硬さが所望の範囲となるよう軟質化される。しかし、金属粒子へのアニーリング処理は、上述した真球度の低下の問題の他、通常よりも厚く形成された表面酸化膜の除去処理などによる生産効率低下や高コスト化の問題がある。

[0009] 本発明の目的は、アニーリング処理を行わなくても特許文献1に記載されたような好適な真球度やビッカース硬さを有する金属粒子およびその製造方法、その金属粒子の集合体である金属粉体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、金属粒子の主成分 (Cu) の質量割合を高めてビッカース硬

さを好適に低減するにあたり、従来の ICP-AES 分析に替えてグロー放電質量分析 (Glow Discharge Mass Spectrometry、以下「GDMS 分析」という。) を適用した上で、幾多の元素の中から微量元素を特定し、その質量割合を適切に定めることにより、上述した課題が解決できることを見出し、本発明に想到した。

[0011] 本発明による実施形態の金属粒子は、粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であり、GDMS 分析による Cu の質量割合が 99.995% を超え、P と S の質量割合の合計が 3 ppm 以上 30 ppm 以下である。

[0012] 本発明による実施形態の金属粒子は、その表面を Ni 層で被覆することにより、被覆金属粒子とすることができる。本発明による実施形態の被覆金属粒子は、上記の本発明による実施形態の金属粒子を核 (コア) に有し、最表面に Ni 層を有する Ni 被覆 Cu コアボールである。

[0013] また、前記 Ni 層の表面をはんだ層で被覆することにより、被覆金属粒子とすることができる。本発明による他の実施形態の被覆金属粒子は、上記のいずれかの金属粒子を核 (コア) に有し、中間層に Ni 層を有し、最表面にはんだ層を有するはんだ被覆 Cu コアボールである。本発明による実施形態の金属粉体は、上記のいずれかの金属粒子または上記のいずれかの被覆金属粒子の集合体である。

[0014] 上述した本発明による実施形態の金属粒子は、GDMS 分析による Cu の質量割合が 99.995% を超え、P と S の質量割合の合計が 3 ppm 以上 30 ppm 以下である金属材料を、坩堝内で溶かして熔融金属材料を作製する工程 a と、前記坩堝内に 0.05 MPa 以上 1.0 MPa 以下の圧力を加え、前記熔融金属材料を直径 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下のオリフィスから滴下して熔融金属液滴を作製する工程 b と、前記熔融金属液滴を酸素濃度が 1000 ppm 以下の不活性ガスを用いて急凝固させることにより、粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下の金属粒子を作製する工程 c とを含む製造方法により、作製することができる。

[0015] 本発明の実施形態の製造方法においては、前記工程 c の後に前記金属粒子

を700℃以上の温度でアニーリングする工程を含まないことが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、アニーリング処理を行わなくても、好適な真球度やビッカース硬さを有する金属粒子を得ることができる。また、その金属粒子の集合体である金属粉体が提供される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明による実施形態の金属粒子を核（コア）に有する被覆金属粒子（はんだ被覆Cuコアボール）の構成例を示す図である。

[図2]本発明による実施形態の金属粒子の製造方法を適用した金属粒子製造装置の構成例を示す図である。

[図3]本発明例（No. 3）の金属粒子のSEMによる表面観察像である。

[図4]比較例（No. 6）の金属粒子のSEMによる表面観察像である。

[図5]比較例（No. 9）の金属粒子のSEMによる表面観察像である。

[図6]（P+S）の質量含有割合を横軸とし、ビッカース硬さおよび真球度を縦軸とした散布図であって、ビッカース硬さには対数近似による曲線を併記し、真球度には4次多項式近似による曲線を併記して示す図である。

[図7]金属粒子の体積抵抗率の測定方法を示す図である。

[図8]金属粒子の変形抵抗値の測定方法を示す図である。

[図9]本発明による実施形態の金属粒子を核（コア）に有し、中間層にNi層を有し、最表面にはんだ層を有する被覆金属粒子（はんだ被覆Cuコアボール）のSEMによる断面観察像である。

[図10]図9に示す被覆金属粒子（はんだ被覆Cuコアボール）の一部のSEMによる断面拡大観察像である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照して、本発明による実施形態の金属粒子、被覆金属粒子および金属粉体、ならびにこれらの製造方法を説明するが、本発明による実施形態は、例示するものに限定されない。

[0019] 本発明による実施形態の金属粒子は、粒径が10μm以上1000μm以

下であり、Cu（銅）と微量元素により構成され、GDMS分析によるCuの質量割合が99.995%を超え、前記微量元素のうちP（燐）とS（硫黄）の質量割合の合計が3ppm以上30ppm以下である。従って、金属粒子に含まれるCu以外の元素がPとSのみであると仮定した場合は、その金属粒子のCuの質量割合は99.9970%（ $P + S = 30 \text{ ppm}$ ）以上99.9997%（ $P + S = 3 \text{ ppm}$ ）以下となる。なお、本発明による実施形態の金属粒子は、現在の技術によりPとS以外の元素の混入を防止できないため、実質的にPとS以外の他の微量元素を含有する。混入しやすい元素としては、例えばPb、Bi、Sn、Sb、Zn、As、Ag、Cd、Ni、Au、U、Th、Si、Al、Cr、Se、Ca、Co、Mo、Feなどが挙げられる。また、表面酸化による酸素は、酸化被膜除去剤で除去できるので金属粒子に含む微量元素ではないが、表面酸化層が厚くなるとその影響も無視できなくなることには留意したい。また、本発明による実施形態の金属粒子は、上述した接続端子の用途に限られず、例えば、バインダと混合してペースト化する用途や、樹脂やゴムに混合してシート化する用途や、めっき処理などの電極用途などへの適用も可能である。

[0020] 本発明による実施形態の金属粒子を用いた構成例を、図1に示す。

[0021] はんだ被覆ボールBは、本発明による実施形態の金属粒子1を核（コア）に用いて、その表面をNi（ニッケル）層2で被覆してNi被覆金属粒子とし、さらにそのNi層2の表面をはんだ層3で被覆してはんだ被覆金属粒子とした、はんだ被覆Cuコアボールである。核（コア）となる金属粒子1は、粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上 $1000 \mu\text{m}$ 以下であり、Cuと微量元素により構成され、GDMS分析によるCuの質量割合が99.995%を超え、微量元素のうちPとSの質量割合の合計（ $P + S$ ）が3ppm以上30ppm以下である。

[0022] はんだ層3を有するはんだ被覆ボールBは、加熱によりはんだ層3が溶融はんだとなるため、上述した接続端子の形成が容易であり、利便性が高く好ましい。かかるはんだ層3を金属粒子1の表面に形成する方法としては、例

例えば、溶融はんだ中へのディッピング、バレル中での電解めっき、置換反応を用いた無電解めっきなどが適用できる。また、S n（錫）を含むはんだ層3の下地として、N i層2を金属粒子1の表面に有することは好ましい。金属粒子1の表面に直接はんだ層3を有し、両者の中間にN i層2を有さない場合、はんだ層3が溶融はんだとなった際に金属粒子1からC uが溶出し、例えばC u₃S nやC u₆S n₅などのC u S n合金相を形成する可能性がある。こうしたC u S n合金相を有した接続端子は、硬化により脆化しやすいため、温度変化を繰り返すような環境下にあると亀裂や断裂が発生しやすい傾向があるからである。

[0023] 本発明による実施形態の金属粒子1の特徴の1つは、金属粒子1におけるC uの質量割合が99.995%を超えることである。GDMS分析によるC uの質量割合が99.995%以下であった従来の金属粒子は、混入する微量元素の影響によって表面の結晶組織が微細化され、金属粒子の真球化および硬質化が進む。本発明の金属粒子1のようにC uの質量割合が99.995%を超えて高純度になると、微量元素の種類や含有割合にもよるだろうが、その影響が低減して結晶組織の微細化が抑制されると考えられる。そこで、C uの質量割合が99.995%を超えるような金属粒子の高純度化を行うに当たり、幾多の元素の中から特定の微量元素を選定し、その質量割合を適切に定め、適度な微細化を生じさせて真球化と軟質化のバランスを好適にすることが重要になる。

[0024] 上述した観点において、本発明による実施形態の金属粒子1は、微量元素としてPとSを特定し、PとSの質量割合の合計（P+S）を3ppm以上30ppm以下と定めている。P+Sが3ppm以上30ppm以下であると、金属粒子1が形成される際にPとSが凝固核を容易に形成して表面組織を適度に微細化する。そのため、金属粒子の硬質化が過剰に進むことなく真球化が好適に進むようになる。その結果、金属粒子は好適な真球度と表面の硬さを得ることができる。したがって、急冷凝固によって過剰に硬質化した金属粒子を好適に軟質化するために行われていた従来のアニーリング処理が

必要なくなる。なお、 $P + S$ が 3 ppm 未満であると凝固核が十分に形成されず金属粒子の真球度が低下しやすい。また、 $P + S$ が 30 ppm を超えると結晶組織の微細化が適度に抑制されず、表面の凹凸が増して真球度が低下し、さらに金属粒子の硬さも増大しやすい。

[0025] また、金属粒子1のCuの質量割合が 99.995% を超えるようになると、Cuよりも体積抵抗率が大きい他元素の質量割合が相対的に低減するため、Cuよりも体積抵抗率が高い元素の質量割合を低減することにより、その低減分だけ金属粒子1の体積抵抗率を低減することができる。微量元素の種類およびその含有割合や、金属粒子の製造条件などを適切に調整すれば、例えば、 $4.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ 以下、 $3.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ 以下、 $2.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ 以下、あるいは $1.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ 以下など、所望の水準の体積抵抗率を有する金属粒子1を得ることができる。その結果、従来と同等の電界中であっても、金属粒子1の体積抵抗率が従来よりも低減された分だけ電流密度の増加が抑制され、エレクトロマイグレーションによるボイドの発生が抑制される。また、強電界に曝されたとしても、金属粒子1の体積抵抗率が従来よりも低減された分だけ発熱が抑制され、接続後のはんだ部分の溶融が抑制される。こうした体積抵抗率が小さい金属粒子1は、金属粒子1の小径化によるコンパクト化により接合面積が低減された接続端子において、電流密度の増加の抑制に有効である。

[0026] 上述した金属粒子1の高純度化を行うに当たり、金属粒子1を構成するCuや微量元素の質量割合について小数点下第3位に着目し、少なくとも小数点下第3位の数値が高い信頼性を有すること、つまり高精度に分析できることも重要である。そこで、本発明においては、従来のICP-AES分析に替えてGDMS分析を適用する。GDMS分析の原理は、Ar（アルゴン）雰囲気下で試料を陰極としてグロー放電を発生させ、プラズマ内で試料表面をスパッタし、イオン化された構成元素を質量分析計で測定する。周期律上で安定同位体を持つほとんどの元素（Li～U）を対象とし、多くの元素に対して質量割合でppb水準の測定が可能である。

[0027] こうしたGDMS分析によれば、金属材料に含有する化学成分を、ICP-AES分析よりも高精度に測定できる。具体的には、金属粒子1におけるCuの質量割合を0.0001% (1ppm) 以下の分解能で測定することができる。よって、金属粒子1の化学成分の管理をGDMS分析による測定値を用いて行うことにより、高い信頼性をもって金属粒子1を提供することができる。なお、GDMS分析は、試料のスパッタにArガスを使用してグロー放電が生じる圧力下で分析するため、Arガス内などに残留する例えばC (炭素)、N (窒素)、O (酸素) などの大気成分元素の影響を受ける。そのため、これらの元素が、試料に含まれていたものか、バックグラウンドの影響によるものか、区別することが困難である。従って、表面が酸化しやすい例えばCuを主成分とする金属粒子1は、試料 (金属粒子1) の表面酸化層の除去処理を実施した後、速やかにGDMS分析を行うことが好ましい。

[0028] 本発明による実施形態の金属粒子1は、上述したように粒径が10 μ m以上1000 μ m以下である。例えば、金属粒子1を上述した接続端子部に用いる場合、金属粒子1の粒径が10 μ m以上1000 μ m以下であると、POPやMCMなどの3次元高密度実装において、金属粒子1による接続ギャップの高精度化やばらつきの低減が可能になる。なお、粒径が10 μ m未満であると、小さ過ぎてハンドリングや位置決め精度の確保が容易でなく、金属粒子1を構成するCuなどの元素が溶融はんだ中へ拡散する可能性が高まるため好ましくない。また、粒径が1000 μ mを超えると、大き過ぎて3次元高密度実装によるコンパクト化の実質的な効果がなくなる可能性がある。

[0029] また、本発明による実施形態の金属粒子1は、上述したように従来のCuボール (特許文献1参照) よりも高純度化され、より純Cuに近い諸特性を有することができる。そのため、本発明による実施形態の金属粒子1は、従来同様の20HV以上60HV以下のビッカース硬さ (特許文献1参照) を有することができる。よって、本発明による実施形態の金属粒子1は、上述した接続端子などの用途に従来のCuボールと同様に使用でき、BGA実装

や3次元高密度実装における電流密度の増加の課題の解決が期待できる。

[0030] 次に、上述した本発明による実施形態の金属粒子1の製造方法について、その方法を適用した金属粒子製造装置の構成例を図2に示し、これを参照して説明する。図2に示す金属粒子製造装置は、主要な構成として、底部にオリフィス10を備える坩堝7と、圧電素子4とロッド5を備える振動ユニット6と、矢印11で示すように内部に不活性ガスの導入が可能なチャンバー9とを含む。かかる金属粒子製造装置を使用し、金属粒子1の集合体である金属粉体を作製することができる。

[0031] (溶融金属材料の作製工程)

まず、坩堝7内に、金属粒子1の原料となる金属材料を挿入して加熱し、溶融金属材料8を作製する。かかる金属材料は、GDMS分析によるCuの質量割合が99.995%を超え、微量元素のうちPとSの質量割合の合計が3ppm以上30ppm以下であり、それを用いて作製された溶融金属材料8も実質的に同様の成分を有する。よって、後の工程において作製される金属粒子もまた実質的に同様の成分を有することができる。

[0032] なお、金属材料に含まれる微量元素の質量割合は、例えば、次の様にして調整する。マスターインゴットとする純銅の組成をGDMS分析により求める。マスターインゴットに不足する微量元素そのもの、あるいは不足元素を含有する銅合金を目標の組成になるよう、マスターインゴットに添加し、溶解する。なお、不足元素を補うために添加する銅合金の組成もGDMS分析によって予め求めておく。

[0033] (溶融金属液滴の作製工程)

次いで、坩堝7内で溶融金属材料8を所定の温度範囲に制御するとともに、坩堝7内に0.05MPa以上1.0MPa以下の圧力を加え、溶融金属材料8を直径5 μ m以上1000 μ m以下のオリフィス10から矢印Baで示すように滴下してボール状の溶融金属液滴を作製する。なお、図2中では、連続的に滴下される溶融金属液滴を、簡便のため矢印Baで示している。その際、振動ユニット6を用いて坩堝7内の溶融金属材料8に所定の周期振

動を付与することにより、凝固後に金属粒子になる溶融金属液滴をその振動周期に対応する大きさに制御することができる。こうした造粒方法はUDS法に属する。

[0034] 坩堝7内に加える圧力（付加圧力）は、0.05MPa以上1.0MPa以下の範囲に制御することが好ましく、高い真球度が期待できるボール状の前記溶融金属液滴を形成することができる。付加圧力が0.05MPa未満であると、溶融金属材料8がオリフィス10を通過する際の摩擦の影響が大きくなってオリフィス10からの溶融金属材料8の滴下が不安定になりやすいため、溶融金属液滴の凝固により作製される金属粒子の粒径のばらつきが大きくなりやすい。また、付加圧力が1.0MPaを超えるようになると、オリフィス10から滴下した溶融金属液滴が楕円球のようなボール状に形成されやすいため、溶融金属液滴の凝固により作製される金属粒子の真球度が低下しやすい。

[0035] オリフィス10の直径は、造粒しようとする金属粒子の粒径や真球度、上述した付加圧力や振動周期の調整可能範囲を考慮の上、適切な値に設定することが好ましい。なお、オリフィス10の直径とは、溶融金属材料8が通過するノズルの開口径である。例えば、オリフィス10の直径が小さい場合は、付加圧力を大きくし、振動周期を長くするなどの調整を行い、オリフィス10の直径が大きい場合は、小さい場合の逆向きの調整を行えばよい。なお、付加圧力や振動周期の大小の設定が一方に偏り過ぎると、金属粒子の粒径や真球度のばらつきが大きくなるため、粒径が10 μ m以上1000 μ m以下の範囲の金属粒子を作製する場合、オリフィス10の直径を5 μ m以上1000 μ m以下の範囲に設定することが好ましい。また、オリフィス10の交換は、造粒プロセス毎には可能であるが、1回の造粒プロセス中には困難である。よって、造粒する金属粒子の粒径に対応するオリフィス10の直径を設定した後に、付加圧力や振動周期などの他条件を調整することが好ましい。

[0036] （金属粒子の作製工程）

上述した熔融金属液滴の作製工程の進行と同時に、酸素濃度が1000 ppm以下の不活性ガスを吹き付けるなどの方法により、連続的に滴下する矢印Baで示す熔融金属液滴を急凝固させる。このように熔融金属液滴を急凝固させることにより、粒径が10 μ m以上1000 μ m以下であり、Cuと微量元素により構成され、GDMS分析によるCuの含有質量割合が99.995%を超え、微量元素のうちPとSの質量割合の合計が3 ppm以上30 ppm以下である、金属粒子1を作製することができる。

[0037] 不活性ガスは、非酸化性のアルゴンガスや窒素ガスなどが使用でき、いずれのガスであっても酸素濃度を1000 ppm以下とする。ガス中の酸素濃度を高めていくと、熔融金属液滴が凝固する過程で酸化銅が生成され、それが微細な凝固核となって凝固組織を微細化し、金属粒子に表面酸化層が形成され、その厚さが増大する傾向が強まる。金属粒子に厚い表面酸化層が形成されると、その除去処理に多くの時間を要するとともに、その除去処理による金属粒子の粒径や真球度に係る不具合が懸念される。また、表面酸化層を有する金属粒子の表面にNi層を形成すると、Ni層の密着不良や、Ni層を有さない領域が混在する表面形態（形成斑）を発生させることがある。こうした不具合があると、金属粒子とはんだ層を接触させないバリア層としてNi層が機能しなくなり、はんだ層が溶融はんだになった際、上述したようにCuSn合金層が形成される可能性が高まる。よって、本発明による実施形態においては、金属粒子1の表面酸化層の形成を抑制するために、酸素濃度が1000 ppm以下の不活性ガスを使用する。

実施例

[0038] 以下、実施例を示して本発明による実施形態をより詳細に説明する。本発明による実施形態は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0039] 本発明による実施形態となる本発明例の金属粒子1（目標粒径180 μ m）の集合体である金属粉体（平均粒径180 μ m）を、UDS法を適用した図2に示す金属粒子製造装置を用いて、所定の製造条件（付加圧力：0.25 MPa、熔融金属材料8の温度：1300℃、不活性ガス：窒素ガス、不

活性ガスの酸素濃度：200 ppm、チャンバー9内の圧力：0.01 MPa など）により作製した。また、熔融金属材料の成分を変えた比較例の金属粒子の集合体である金属粉体も同様に作製した。この際、金属粒子1の粒径に対応するオリフィス10の直径を例えば金属粒子1の粒径の30%～90%の大きさで選定し、次いで、付加圧力などの条件を設定し、所定の粒径が得られる振動周期に調整するようにした。作製した金属粒子1について、主成分のCuと主な微量元素の分析結果を、表1に示す。なお、その元素が分析の下限界値に満たなかった場合は、記号（<）を付けてその元素の下限界値を表1に記載した。

[0040]

[表1]

評価項目		本発明例					比較例				
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
Cu	%	99.9971	99.9964	99.9969	99.9972	99.9974	99.9938	99.9912	99.9874	99.9788	99.9623
P	ppm	2.70	2.80	5.60	4.90	2.70	33.00	56.00	93.00	170.00	320.00
S	ppm	9.30	8.00	9.90	7.00	8.20	5.50	5.30	4.30	4.10	5.00
P+S	ppm	12.00	10.80	15.50	11.90	10.90	38.50	61.30	97.30	174.10	325.00
Pb	ppm	0.03	0.20	0.47	0.18	0.12	0.08	0.14	0.18	0.38	0.46
Bi	ppm	0.03	0.10	0.18	0.10	0.09	0.06	0.07	0.08	0.10	0.11
Sn	ppm	0.08	5.00	0.07	0.06	0.04	0.09	0.18	0.15	0.18	0.47
Sb	ppm	0.16	2.00	0.30	0.35	0.18	0.14	0.14	0.13	0.16	0.26
Zn	ppm	<0.05	0.14	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.2	0.22	0.56	0.27
As	ppm	0.28	0.19	1.30	0.59	0.52	0.11	0.16	0.25	0.27	0.39
Ag	ppm	14.00	13.00	8.90	12.00	12.00	19.00	19.00	18.00	17.00	15.00
Cd	ppm	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni	ppm	0.35	2.20	0.95	0.85	0.54	0.38	0.35	0.49	0.87	1.20
Au	ppm	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
U	ppm	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Th	ppm	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Si	ppm	0.16	0.52	0.32	0.21	0.25	0.12	0.14	0.21	0.21	0.32
Al	ppm	0.12	0.22	0.10	0.10	0.20	0.06	0.09	0.09	0.10	0.17
Cr	ppm	0.05	0.04	0.12	0.13	0.16	0.01	0.02	0.03	0.03	0.05
Se	ppm	0.08	0.22	0.98	0.19	0.26	0.21	0.24	0.15	0.14	0.20
Ca	ppm	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.02	0.05	0.06
Co	ppm	<0.005	0.37	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.07	0.04	0.01
Mo	ppm	0.02	0.05	0.19	0.05	0.06	<0.005	0.01	0.02	0.22	<0.005
Fe	ppm	1.10	1.30	1.30	1.00	0.86	3.50	6.00	8.70	18.00	33.00

金属粒子

[0041] アニール処理を行わない状態において、上述した製造方法で作製した

本発明例（No. 1～5）の金属粒子はいずれも、GDMS分析によるCuの質量割合が99.995%を超え、P+Sが3ppm以上30ppm以下の範囲内であることが確認された。一方、比較例（No. 6～10）のCuボールは、P+Sがいずれも30ppmを超えていることを確認した。

[0042] (粒径、真球度)

本発明例（Ｎｏ．１～５）および比較例（Ｎｏ．６～１０）のアニーリング処理を行わない状態の金属粒子について、粒径と真球度を測定した。具体的には、平板上に載置した金属粒子に対して平行光を照射し、テレセントリックレンズを用いてＣＣＤに結像し、得られた画像データから金属粒子の面積を求めた。続いて、その金属粒子の面積から円相当径を求めた。なお、本発明における金属粒子の粒径は、かかる円相当径のことである。続いて、その円相当径を画像データから求まる最大投影長で除した長さ比率を求めた。なお、かかる長さ比率は、個々の金属粒子の真球度である。また、表２に示す本発明例（Ｎｏ．１～５）の金属粒子の真球度は、上述した測定方法による５００個の金属粒子の個々の真球度を算術平均して求めた平均値である。

[0043] 表2に、真球度を示す。本発明例の金属粒子の真球度は0.9982以上0.9987以下であることが確認された。一方、比較例の金属粒子の真球度は0.9973以上0.9976以下であり、P+Sが30ppmを超えると真球度が低下していくことが分かる。また、P+Sが15.5ppmの本発明例(No. 3)の金属粒子と、P+Sが38.5ppmの比較例(No. 6)および174.1ppmの比較例(No. 9)の金属粒子について、図3～図5に走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)による表面の観察像を示す。P+Sが増加するに伴い、結晶粒が微細化し、結晶粒界の谷が深くなり、表面の凹凸が激しくなることが分かる。

[0044] [表2]

[illegible]

[0045] (ビッカース硬さ)

本発明例 (No. 1、2) および比較例 (No. 6～10) のアニーリング処理を行わない状態の金属粒子について、ビッカース硬さ試験—試験方法 (JIS-Z2244) に準拠し、ビッカース硬さを測定した。具体的には、被検体となる金属粒子を樹脂に埋め込み、その金属粒子のほぼ中心部まで研磨して平滑な断面 (平面) を形成し、その平面のビッカース硬さを測定した。

[0046] 表3に、ビッカース硬さを示す。本発明例の金属粒子は53HV～55HV程度で特許文献1に記載されるCuボールと同等の好適な範囲内 (20HV～60HV) であることが確認された。一方、P+Sの増加によりビッカース硬度は増加し、比較例のNo. 8～No. 10は60.2HV以上であった。

[0047] [表3]

評価項目	本発明例		比較例				
	No.1	No.2	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
ビッカース硬さ (HV)	54.3	53.4	58.5	58.9	60.2	61.2	64.1
アニーリング処理	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[0048] また、図6は、本発明例および比較例の表1に示すP+S、表2に示す真球度、および表3に示すビッカース硬さに基づいて散布図を作成し、ビッカース硬さに対数近似による曲線を併記し、真球度に4次多項式近似による曲線を併記したものである。図3～図5に示す金属粒子の表面の観察結果に加えて、図6に示すP+Sの含有割合に対する真球度やビッカース硬さの変化の傾向を勘案すれば、P+Sの好ましい含有割合は30ppm以下である。また、0.9980以上の真球度がより好ましいため、P+Sが26ppm以下であることがより好ましいといえる。この場合のP+Sは、図6中、真球度が0.9980の直線と真球度の近似曲線との交点で求めることができる。

[0049] (体積抵抗率)

加えて、本発明例（No. 1、2）のアニーリング処理を行わない状態の金属粒子の体積抵抗率を測定した。なお、粒径が $180\mu\text{m}$ である1個の金属粒子の体積抵抗率の正確な測定は困難であるため、金属粒子の集合体である金属粉体の体積抵抗率（ R_c ）を図7に示す測定方法により求めた。

[0050] 具体的には、内径Dのシリンダ13内に銅製治具14を設け、1.15gの金属粒子の集合体である金属粉体12を収め、銅製ピストン15によってシリンダ13の開口側から矢印16の方向に約22MPaの荷重を加えた状態で銅製治具14と銅製ピストン15の間隔Lを一定に保持した。なお、銅製治具14と銅製ピストン15は、互いの抵抗値がほぼ同等になるように作製した。続いて、銅製治具14と銅製ピストン15との間で通電し、市販の抵抗計（日置電機製抵抗計3541）を用いて抵抗値 R_m を測定した。このように測定した全体の抵抗値 R_m （ Ω ）と、銅製治具14および銅製ピストン15の抵抗値 R_j （ Ω ）と、シリンダ13の内径D（m）および銅製治具14と銅製ピストン15の間隔L（m）とにより、 $R_c = (R_m - R_j) \times \pi \times (D/2)^2 / L$ の式を用いて金属粉体12の体積抵抗率 R_c （ Ωm ）を求めた。本明細書において「 $\times$ 」は乗算を意味する。

[0051] 表4に、体積抵抗率を示す。なお、表4に示す体積抵抗率は、上述した測定方法により数回測定して求めた平均値である。この水準の体積抵抗率を有する金属粒子は、例えば上述した接続端子の用途において接続端子部の発熱などに起因する不具合が発生し難いため好ましく、特に $1.0 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 以下である本発明例No. 1の金属粒子は多くの用途で好ましい作用効果を奏することが期待される。

[0052] [表4]

評価項目	本発明例	
	No.1	No.2
体積抵抗率（ $\times 10^{-5} \Omega\text{m}$ ）	0.81	3.68
変形抵抗値（mN） （変位量2%）	222	232
アニーリング処理	なし	なし

[0053] また、本発明例（N o. 1、2）のアニーリング処理を行わない状態の金属粒子の変位量 2 % における変形抵抗値を、株式会社島津製作所製の微小圧縮試験器（M C T M - 5 0 0）を用いて図 8 に示す測定方法により測定した。具体的には、室温（2 0 °C ~ 2 5 °C）において、合金工具鋼（S K S）製の平板 1 9 上に載置した金属粒子をダイヤモンド製の台形状の圧子 1 7 により挟持した状態から、圧子 1 7 を矢印 1 8 で示す方向に 2 0 7 m m / s（圧縮速度）で 3. 6 μ m だけ移動したときの力（加圧力）を求めた。この場合、粒径が 1 8 0 μ m であった金属粒子の圧縮変形率は 2 %（3. 6 μ m / 1 8 0 μ m × 1 0 0（%））であるから、このときの加圧力を金属粒子の常温下での変位量 2 % における変形抵抗値と定義した。この水準の変形抵抗値を有する金属粒子は、加圧により塑性変形させやすいため、例えば上述した接続端子の用途において接続端子部の接触面積を高めるために好ましい作用効果を奏することが期待される。

[0054]（N i 被覆金属粒子）

次に、上述した方法で作製した本発明による実施形態の金属粒子 1 を核（コア）に用いて、かかる金属粒子 1 の表面に N i 層 2 を有する、N i 被覆金属粒子を作製した。具体的には、まず、室温（2 0 °C ~ 2 5 °C）の 1 0 % 塩酸水溶液中に金属粒子 1 を投入し、適時攪拌し、金属粒子 1 の表面に形成された自然酸化による酸化被膜を除去した。その後、N i 電極を陽極に用いて電流密度を 1. 0 A / d m²とし、硫酸 N i と塩化 N i を含む液温 6 0 °C の N i めっき液を用いたバレルめっき装置により N i めっきを行い、金属粒子 1 の表面に N i 層 2 を形成した。

[0055]（はんだ被覆金属粒子）

続いて、上述した方法で作製した N i 被覆金属粒子を用いて、かかる N i 被覆金属粒子の表面にはんだ層 3 を有する、はんだ被覆金属粒子（はんだ被覆ボール B）を作製した。具体的には、めっき槽内の円周部に陰極を設け、中央部に陽極を設け、表面を浄化した N i 被覆金属粒子を投入しためっき槽内のはんだめっき液を垂直軸で水平回転し、かかる水平回転により陰極に対

してNi被覆金属粒子を電氣的に接触させるはんだめっきを行い、Ni被覆金属粒子の表面にはんだ層3を形成した。この際、めっき液およびめっき槽は、水平回転数を50rpm以上800rpm以下の範囲で選定し、また、電流密度を0.01A/dm²以上5A/dm²以下の範囲で選定し、水平回転を一定速度にして通電する制御を行った。なお、めっき液は、メタンスルホン酸Sn、メタンスルホン酸Ag、メタンスルホン酸Cu、およびpH調整剤などにより構成された水溶液を用いた。

[0056] 上述した方法により作製したはんだ被覆金属粒子（はんだ被覆ボールB）のSEMによる断面観察像を図9に、その一部のSEMによる断面拡大観察像を図10に示す。この観察像により、かかるはんだ被覆金属粒子は、核（コア）となる金属粒子1の粒径が179.9μmであり、Ni層2の厚さが2.2μmであり、はんだ層3の厚さが17.8μmであることが確認された。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明は、例えば、BGA実装や3次元高密度実装などの接続端子の用途にかかる金属粒子、被覆金属粒子およびその製造法として好適に用いられる。

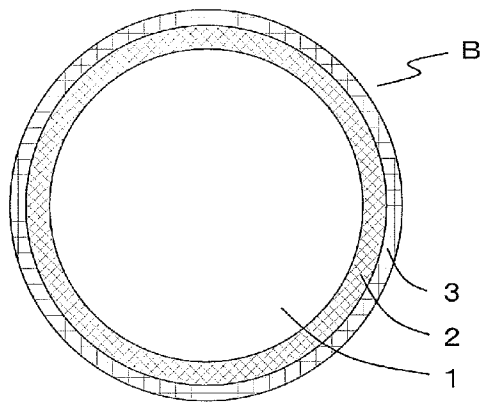
符号の説明

[0058] 1. 金属粒子、2. Ni層、3. はんだ層、4. 圧電素子、5. ロッド、6. 振動ユニット、7. 坩堝、8. 溶融金属材料、9. チャンバー、10. オリフィス、11. 矢印、12. 金属粉体（金属粒子の集合体）、13. シリンダ、14. 銅製治具、15. 銅製ピストン、16. 矢印（荷重方向）、17. 圧子、18. 矢印（加圧方向）、19. 平板、B. はんだ被覆ボール、Ba. 矢印

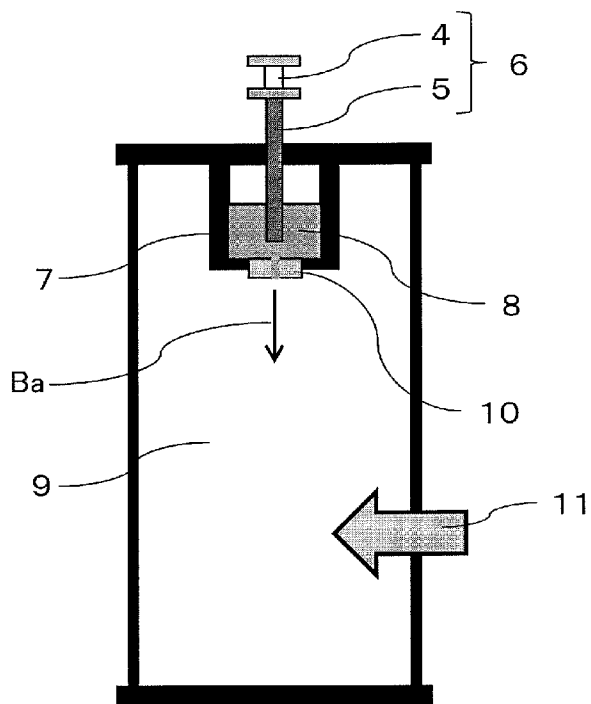
請求の範囲

- [請求項1] 粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であり、Cuと微量元素により構成され、GDMS分析によるCuの質量割合が99.995%を超え、前記微量元素のうちPとSの質量割合の合計が3ppm以上30ppm以下である、金属粒子。
- [請求項2] 請求項1に記載の金属粒子の表面がNi層で被覆されている、被覆金属粒子。
- [請求項3] 前記Ni層の表面がはんだ層で被覆されている、請求項2に記載の被覆金属粒子。
- [請求項4] 請求項1に記載の金属粒子、または請求項2または3に記載の被覆金属粒子を用いて構成された、金属粉体。
- [請求項5] GDMS分析によるCuの質量割合が99.995%を超え、PとSの質量割合の合計が3ppm以上30ppm以下である金属材料を、坩堝内で溶かして熔融金属材料を作製する工程aと、
前記坩堝内に0.05MPa以上1.0MPa以下の圧力を加え、前記熔融金属材料を直径 $5\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下のオリフィスから滴下して熔融金属液滴を作製する工程bと、
前記熔融金属液滴を酸素濃度が1000ppm以下の不活性ガスを用いて急凝固させることにより、粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下の金属粒子を作製する工程c
とを含む、金属粒子の製造方法。
- [請求項6] 前記工程cの後に前記金属粒子を 700°C 以上の温度でアニーリングする工程を含まない、請求項5に記載の金属粒子の製造方法。

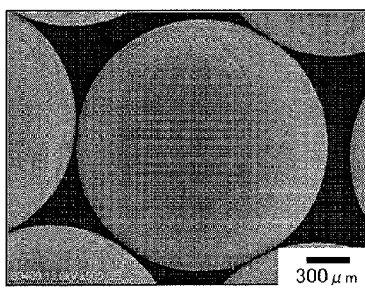
[図1]



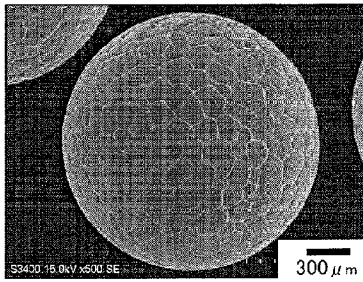
[図2]



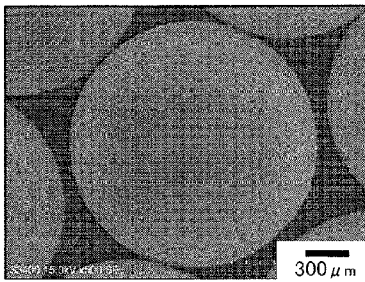
[図3]



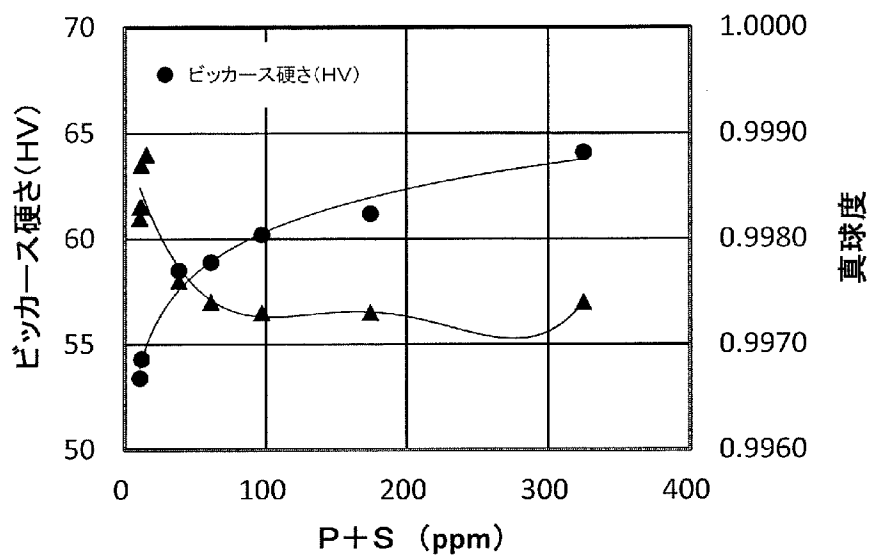
[図4]



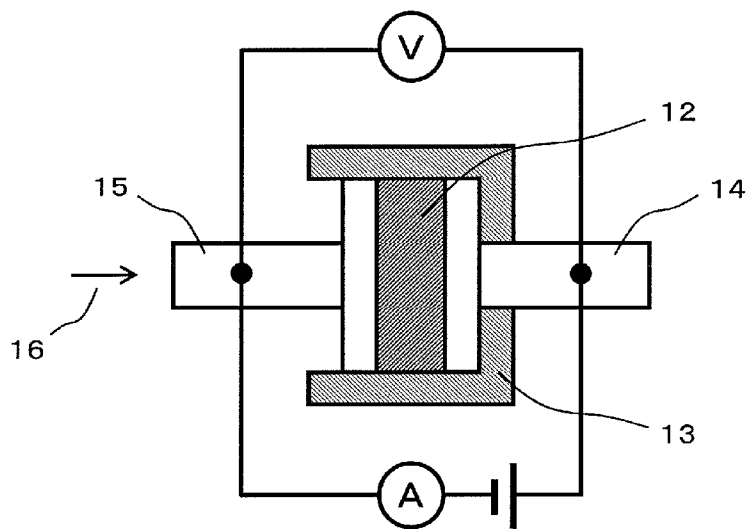
[図5]



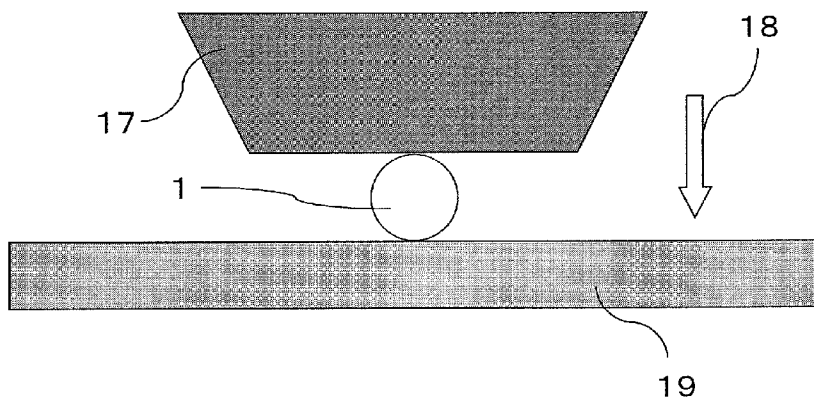
[図6]



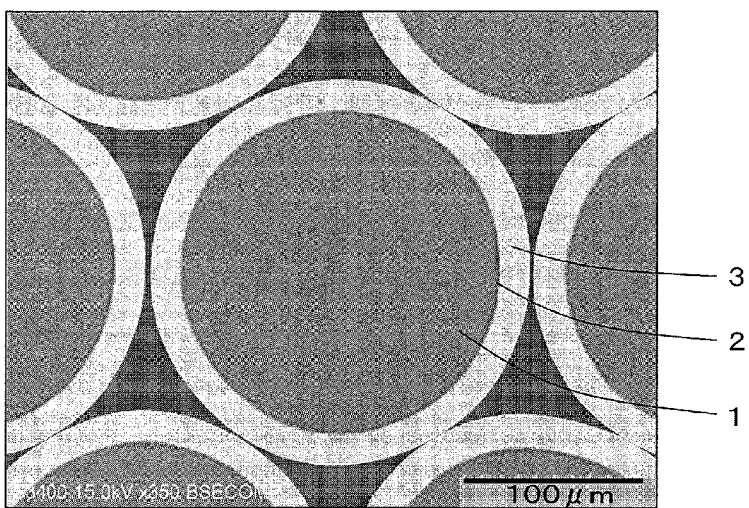
[図7]



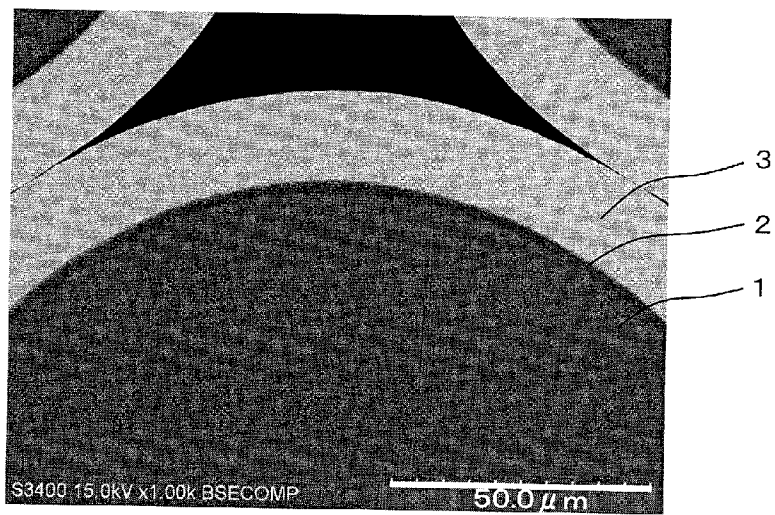
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/08(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, C22C9/00(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)

B22F1/00, B22F1/02, B22F9/08, B23K35/14, C22C9/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2013-513032 A (Poongsan Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), paragraphs [0001] to [0032]; fig. 1 to 3 & EP 2511032 A1 paragraphs [0001] to [0035]; fig. 1 to 3 & US 9061353 B2 & WO 2011/071225 A1 & KR 10-2011-0064036 A & CN 102665972 A	1-6
A	JP 7-166273 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 27 June 1995 (27.06.1995), paragraph [0012] (Family: none)	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
25 May 2016 (25.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059248

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 11-7830 A (Alps Electric Co., Ltd.), 12 January 1999 (12.01.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2009-74152 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraphs [0048] to [0049], [0056] to [0058], [0061] to [0090] & WO 2009/038207 A1 & KR 10-2010-0071970 A & CN 101801568 A & TW 200932405 A	1-6
A	JP 5447745 B1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 19 March 2014 (19.03.2014), paragraphs [0001] to [0059]; fig. 1 to 9 & WO 2014/109052 A1 & EP 2944400 A1 paragraphs [0001] to [0056]; fig. 1 to 9 & US 2015/336216 A1 & KR 10-2015-0097808 A & CN 104994974 A	1-6
A	JP 5590259 B1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 17 September 2014 (17.09.2014), paragraphs [0001] to [0141]; fig. 1 to 3 & JP 2015-140454 A & US 2015/0209912 A1 paragraphs [0001] to [0174]; fig. 1 to 3 & EP 2918706 A1 & CN 104801879 A & KR 10-2015-0089957 A & TW 201540395 A	1-6
A	JP 5585751 B1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 10 September 2014 (10.09.2014), entire text; all drawings & WO 2015/118611 A1	1-6
P,A	JP 5846341 B1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 20 January 2016 (20.01.2016), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F9/08(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, C22C9/00(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. B22F1/00, B22F1/02, B22F9/08, B23K35/14, C22C9/00

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 2013-513032 A (ポーンサン コーポレイション) 2013.04.18, 段落[0001]-[0032], 図 1-3 & EP 2511032 A1, 段落[0001]-[0035], 図 1-3 & US 9061353 B2 & WO 2011/071225 A1 & KR 10-2011-0064036 A & CN 102665972 A	1-6
A	JP 7-166273 A (住友金属鉱山株式会社) 1995.06.27, 段落[0012] (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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 6

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)

田中 永一

4 K

9 5 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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 11-7830 A (アルプス電気株式会社) 1999. 01. 12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-74152 A (三井金属鉱山株式会社) 2009. 04. 09, 段落 [0048]-[0049], [0056]-[0058], [0061]-[0090] & WO 2009/038207 A1 & KR 10-2010-0071970 A & CN 101801568 A & TW 200932405 A	1-6
A	JP 5447745 B1 (千住金属工業株式会社) 2014. 03. 19, 段落 [0001]-[0059], 図 1-9 & WO 2014/109052 A1 EP 2944400 A1, 段落[0001]-[0056], 図 1-9 & US 2015/336216 A1 & KR 10-2015-0097808 A & CN 104994974 A	1-6
A	JP 5590259 B1 (千住金属工業株式会社) 2014. 09. 17, 段落 [0001]-[0141], 図 1-3 & JP 2015-140454 A & US 2015/0209912 A1, 段落[0001]-[0174], 図 1-3 & EP 2918706 A1 & CN 104801879 A & KR 10-2015-0089957 A & TW 201540395 A	1-6
A	JP 5585751 B1 (千住金属工業株式会社) 2014. 09. 10, 全文, 全図 & WO 2015/118611 A1	1-6
P, A	JP 5846341 B1 (千住金属工業株式会社) 2016. 01. 20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6