

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982691号
(P4982691)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl. F I
CO1G 19/00 (2006.01) CO1G 19/00 A
CO9D 5/24 (2006.01) CO9D 5/24
CO9D 201/00 (2006.01) CO9D 201/00

請求項の数 10 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-245701 (P2001-245701)	(73) 特許権者	506334182
(22) 出願日	平成13年8月13日 (2001.8.13)		DOWAエレクトロニクス株式会社
(65) 公開番号	特開2003-54949 (P2003-54949A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成15年2月26日 (2003.2.26)	(74) 代理人	100076130
審査請求日	平成20年6月25日 (2008.6.25)		弁理士 和田 憲治
		(74) 代理人	100129470
			弁理士 小松 高
		(72) 発明者	稲村辰美
			東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内
		(72) 発明者	茂木謙雄
			東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Sn含有In酸化物とその製造方法およびそれを用いた塗料ならびに導電性塗膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

長軸径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下、短軸径が $0.05 \mu\text{m}$ 以下であって、針状または板状の形状を有することを特徴とするSn含有In酸化物。

【請求項2】

長軸径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下、短軸径が $0.05 \mu\text{m}$ 以下であって、針状または板状の形状を有し、結晶子径 D_x が 150 以上であることを特徴とするSn含有In酸化物。

【請求項3】

長軸径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下、短軸径が $0.05 \mu\text{m}$ 以下であって、針状または板状の形状を有し、結晶子径 D_x が 150 以上であり、比表面積から求められる球形換算径 D_{bet} との比 D_x / D_{bet} が 0.45 以上であることを特徴とするSn含有In酸化物。

【請求項4】

長軸径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下、短軸径が $0.05 \mu\text{m}$ 以下であって、針状または板状の形状を有し、結晶子径 D_x が 150 以上であり、比表面積が $27.5 \sim 33 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とするSn含有In酸化物。

【請求項5】

長軸径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下、短軸径が $0.05 \mu\text{m}$ 以下であって、針状または板状の形状を有し、結晶子径 D_x が $165 \sim 210$ であり、比表面積が $27.5 \sim 33 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、該比表面積から求められる球形換算径 D_{bet} との比 D_x / D_{bet} が $0.64 \sim 0.68$ であることを特徴とするSn含有In酸化物。

10

20

【請求項 6】

前記長軸径 / 前記短軸径の軸比が 1.5 ~ 10 である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の Sn 含有 In 酸化物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の Sn 含有 In 酸化物粒子を溶媒中または樹脂を含有した溶媒中に分散させたことを特徴とする塗料。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の Sn 含有 In 酸化物粒子を導電材として含有することを特徴とする導電性塗膜。

【請求項 9】

Sn と In とを含有する酸性水溶液に液温 25 以下においてアルカリを添加して pH 2 ~ 4 に予備中和し、次いで液温を 90 まで昇温しアルカリを添加して pH 7 ~ 8 に中和し、得られた Sn 含有 In 水酸化物を水蒸気を添加した不活性ガス中または水蒸気を添加した還元性ガスを含有する不活性ガス中で 600 ~ 700 において焼成することを特徴とする、Sn 含有 In 酸化物の製造方法。

【請求項 10】

前記酸性水溶液中の酸が HCl、HNO₃ または H₂SO₄ であり、前記アルカリが NH₄OH、NaOH または KOH である、請求項 9 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は Sn 含有 In 酸化物 (ITO ということがある。) とその製造方法に関し、さらにそれをを用いた塗料ならびに導電性塗膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

Sn 含有 In 酸化物は ITO と呼ばれ、可視光に対する透光性と高い導電性を示すことから各種表示デバイスや太陽電池などの透明導電膜として用いられている。

この ITO をを用いた透明導電膜の製法としては、スパッタ法などの物理的方法、粒子分散液または有機化合物を塗布する塗布法が知られている。このうち塗布法による膜は、スパッタ法などの物理的方法による膜に比べて導電性が多少低いものの、真空装置等の高価な装置を用いることなく大面積や複雑形状の成膜が可能であり低コストとなる特徴がある。さらにこの塗布法の中でも粒子分散法は有機化合物を熱分解する方法に比べ比較的低温のプロセスで成膜でき、導電性も得られることからブラウン管の電磁波シールド膜として広く用いられており、LCD や EL などの表示デバイスの透明電極への用途も検討されている。しかしながら、この粒子分散法による塗膜はスパッタ膜などに比べてまだ導電性が低く、ブラウン管の大型化や表示デバイスの高精細電極用にはいまだ対応できないため、これらの用途にも対応できる、透光性を保ちつつ導電性の向上した塗膜を実現する ITO 粒子の出現が望まれている。

【0003】

導電性塗膜においては、ITO 粒子同士の接触により導電経路が形成されるため、この導電経路が得られやすい (すなわち、ITO 粒子同士の接触面が多くなるような) 粒子の形状として、フレーク状や針状、板状の粒子を用いることによって導電性を向上させる (すなわち抵抗を低下させる) ことができる。種々の粒子形状を得る試みとしては、

(A) 長軸長 5 μm 以上、長軸 / 短軸の軸比 5 以上の針状 ITO 粒子を得る方法 (特開平 7 - 232920、特開平 7 - 235214)

(B) 長さ 1 ~ 100 μm、幅 0.2 ~ 20 μm、厚み 0.01 ~ 2 μm の短冊状酸化チタン粒子に導電性微粒子を被覆する方法 (特開平 8 - 217446)

(C) 長軸 0.2 ~ 0.95 μm、短軸 0.02 ~ 0.1 μm、アスペクト比 4 以上の針状 ITO の製法 (特開平 6 - 80422)

などの製法が知られている。しかし、(A) については得られる ITO 粒子が大きく、抵

10

20

30

40

50

抗値は低減されるものの、透過率等の光学特性が悪く、特に散乱光が多く発生し塗膜のヘイズが大きくなるという問題がある。(B)については短冊状であり接触点が得られると考えられるが、粒子が大きく(A)と同様の問題があり、さらに、導電性が低い酸化チタン粒子を導電性材料で被覆するので粒子内抵抗が高く塗膜において十分な導電性が得られない。また、(C)については(A)よりも微粒子であり光学特性は多少改善されるが、可視光の波長(400~700nm)の1/2のサイズより大きく、塗膜中に粒子が充填された場合に散乱光が発生し、可視光の十分な光透過率、ヘイズ防止を図ることができないという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、粒子分散液を塗布して高い透光性と導電性を示す塗膜を形成するのに最適な、針状または板状の形状を有するSn含有In酸化物を提供することを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記課題を解決するためには、Sn含有In酸化物の粒子についてその大きさ、さらには軸比を規定した針状または板状の形状とすることにより、塗膜において導電材としてのSn含有In酸化物粒子同士の接触面を多くして導電性を向上し、また散乱光を抑制することが可能と考えて鋭意研究した結果、SnとInとを含有する酸性水溶液にアルカリを添加して2段階以上で中和を行うことにより、凝集のない微細なSn含有In酸化物をつくりだすことに成功し、従来に比べて導電性を向上させるとともに前記散乱光を抑制させることができた。

【0006】

すなわち本発明は第1に、長軸径が0.2μm以下、短軸径が0.1μm以下であって、針状または板状の形状を有することを特徴とするSn含有In酸化物；第2に、前記長軸径が0.1μm以下、前記短軸径が0.05μm以下である、第1記載のSn含有In酸化物；第3に、前記長軸径/前記短軸径の軸比が1.5~10である、第1または2記載のSn含有In酸化物；第4に、第1、2または3に記載のSn含有In酸化物粒子を溶媒中または樹脂を含有した溶媒中に分散させたことを特徴とする塗料；第5に、第1、2または3に記載のSn含有In酸化物粒子を導電材として含有することを特徴とする導電性塗膜；第6に、SnとInとを含有する酸性水溶液にアルカリを添加して予備中和した液を昇温させ、次いでアルカリを添加して中和し、得られたSn含有In水酸化物を焼成することを特徴とする、第1、2または3に記載のSn含有In酸化物の製造方法；第7に、前記酸性水溶液中の酸がHCl、HNO₃またはH₂SO₄であり、前記アルカリがNH₄OH、NaOHまたはKOHである、第6記載の製造方法；第8に、前記予備中和後液のpHが2~4であり、前記中和後液のpHが7~8である、第6または7記載の製造方法；第9に、前記予備中和が液温45以下において行われ、前記中和が液温50以上において行われる、第6、7または8記載の製造方法；第10に、前記焼成が水蒸気を含む不活性ガス中または水蒸気と還元性ガスとを含む不活性ガス中で300~1000において前記Sn含有In水酸化物粒子の形状異方性を維持して行われる、第6、7、8または9記載の製造方法、を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

Sn含有In酸化物粒子はつぎの各工程によって製造することができる。

(1)原料酸性水溶液の調製

Inを塩酸で溶解した塩化インジウム水溶液にさらに塩化第二錫を溶解して出発溶液である酸性水溶液を調製するのが好ましい。液中のIn濃度は2~50g/Lが好ましく、2~30g/Lがさらに好ましい。50g/Lを超えると酸化物の前駆体となる水酸化物粒子が凝集してしまって針状化または板状化が抑制され、一方で2g/L未満では微細な塊状粒子しか得られない。また、Sn含有量は最終の酸化物中のSn含有量がSnO₂換算

10

20

30

40

50

で2～20wt%（単に、%という。）が好ましく、5～10%がさらに好ましい。2～20%の範囲を外れると酸化物の導電性が低下する。使用する酸は塩酸（HClということがある。）に限らず、硝酸（HNO₃ということがある。）、硫酸（H₂SO₄ということがある。）等が用いられる。

また、予備中和工程と中和工程で用いるアルカリとしてはNH₄OH（アンモニアまたはNH₃ということがある。）、NaOH、KOH等が用いられる。ただし、炭酸塩系のアルカリは水酸化物粒子が微細塊状化しやすく所望の形状を得るのが困難である。アルカリの添加にあたっては、希釈したアルカリ水溶液として用いるのが好ましい。また、添加アルカリ量は酸性水溶液中のIn、Sn塩を加水分解する当量が必要であり、さらに過剰の酸分を中和するため当量比以上にするのが好ましい。

10

【0008】

（2）予備中和および中和

まず、前駆体であるSn含有In水酸化物の生成にあたり、上記酸性水溶液の液温が好ましくは45以下、さらに好ましくは25以下において、前記アルカリを添加して、好ましくはpH2～4に予備中和する。さらに、その後の中和にあたっては、30分～2時間で昇温し液温を好ましくは50以上、さらに好ましくは80～95に昇温して前記アルカリを添加し、好ましくはpH7～8に中和してSn含有In水酸化物を沈殿させ、これを濾過、洗浄、乾燥する。

SnとInを含有する酸性水溶液を、まず予備中和により微粒子核を生成させ、次いでこれを核として高温の中和過程で成長させ、針状または板状の水酸化物粒子を生成させる。予備中和の中和率（全In量を1とした場合の予備中和で沈殿するIn量の比率をいう。）、温度、pH等の条件により形状を制御する。また、予備中和時、中和時の温度域を使い分けることにより、所望の粒径、形状の粒子を比較的均一に生成できる。また、微粒子核の熟成等の操作を加えることによってより均一化できる。

20

【0009】

（3）Sn含有In水酸化物

こうして得られた水酸化物は、次の焼成工程において焼結するため最終の酸化物よりも大きい粒子とし、長軸径が0.05～0.3μm、短軸径が0.01～0.2μm、軸比が1.5～10の針状または板状の粒子とする。

【0010】

（4）焼成

このSn含有In水酸化物を焼成し、脱水分解、焼結を行うことによって前記水酸化物粒子の形状異方性を維持して針状または板状の酸化物粒子を得る。この焼成により酸素欠損を導入し導電性を高めた酸化物が得られる。酸化雰囲気中の焼成でも一応導電性を有する酸化物粒子が得られるが、所定の求めるべき抵抗値より一桁高い抵抗値になってしまう。焼成雰囲気は水蒸気を含有する窒素等の不活性ガス中が好ましく、NH₃等の還元性ガスも含有するのがさらに好ましい。

30

焼成温度は水酸化物のサイズ、形状、焼成雰囲気ガスにあわせ設定するが、温度が高いほど、水蒸気が多いほど、還元性が強いほど、焼結がすすみ、得られる酸化物の異方性が低くなる。焼成温度は300～1000が好ましく、300～700がさらに好ましい。上記の温度、雰囲気での焼成によって水酸化物粒子の形状異方性を維持して目的の酸化物粒子を得ることができる。ただし、300未満の温度では水酸化物の分解が不十分であり、1000を超えると水酸化物粒子の形状異方性を維持することが困難になるとともに、粒子間焼結による凝集が多くなり、分散性が低下する。

40

また水酸化物の脱水分解後の粒子は結晶性が悪く、結晶成長しないと粒子内の結晶子間の抵抗により導電性が低くなる。焼結を促進するために焼成雰囲気に水蒸気を添加し、さらに導電性を高めるために還元性のNH₃やH₂を含有させるのが好ましい。

【0011】

（5）Sn含有In酸化物粒子

本発明の酸化物粒子は、長軸径が0.2μm以下、好ましくは0.1μm以下、短軸径が

50

0.1 μm 以下、好ましくは0.05 μm 以下であって、針状または板状の形状を有するSn含有In酸化物であり、さらに、前記長軸径/前記短軸径の軸比について1.5~10が好ましく、2~5がさらに好ましい。

Sn含有In酸化物粒子の長軸径は、0.2 μm を超えると可視光の散乱が発生し、透過率等の光学特性が低下するので、0.2 μm 以下とする。特に、長軸径が0.1 μm 以下では可視光の散乱が一層抑制される。また、短軸径は、0.1 μm を超えると粒子同士の接触面が低く、塗膜導電性が低いので、0.1 μm 以下とする。特に、0.05 μm 以下では塗膜導電性が一層向上する。さらに、長軸径/短軸径の軸比が1.5~10の範囲を外れると導電性、分散性、粒子内結晶性が低下し、特に1.5未満では形状異方性の効果、抵抗値の低下等の効果が得られない。

10

X線回折による(222)面の半価幅より算出した好ましい結晶子径 D_x は150以上であり、比表面積から求められる球形換算径 D_{bet} との比 D_x/D_{bet} が0.45以上で、透過電子顕微鏡(TEMということがある。)観察で粒子内の結晶子が少ないほど粒子としての抵抗は低くなると考えられる。

【0012】

(6)塗料、導電性塗膜

上記ITO粒子を溶媒中に分散させて塗料化しこれを塗布して溶媒を揮発させ、膜を固定して成膜することにより透光性の高い、低抵抗の塗膜を得ることができる。

塗料化の方法は従来を使用することができ、溶媒としてアルコール、ケトン、エーテル等の有機溶媒、分散剤として界面活性剤、カップリング剤等を添加し、ビーズミルの分散装置を用いて分散させる。また、バインダーとなる結合材(有機系、無機系)を添加するか、ITO塗料成膜後バインダーを成膜して固定してもよい。

20

【0013】

【実施例】

以下に実施例、比較例により本発明をさらに説明するが、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

【0014】

[実施例1]

Inを18%含む塩酸溶液200gを純水で2.9Lとし、さらに塩化第二錫を5.4g添加して混合溶液として出発溶液の酸性水溶液を調製しガラスピーカーに仕込んだ。25% NH_3 水150gを純水1350gで希釈し、このアルカリ溶液を上記酸性水溶液に添加する。まず、はじめに液温20の酸性水溶液にアルカリ溶液を17分間添加してpH3に予備中和する。次いで、液温を90まで昇温し残りのアルカリ溶液を60分間かけて添加する。最終のpHは7.5であった。これを濾過、脱水、乾燥してSn含有In水酸化物の沈殿を得た。このSn含有In水酸化物のTEM写真を図-1に示す。この水酸化物の長軸径は0.077 μm 、短軸径は0.028 μm 、長軸径/短軸径の軸比は2.8であった。

30

次いで、このSn含有In水酸化物を管状炉に入れ、1.5vol%の水蒸気と0.05vol%の NH_3 ガスとを含有する窒素ガスの雰囲気中で600にて2時間焼成した。得られたSn含有In酸化物のTEM写真を図-2に示す。この得られたSn含有In酸化物粒子は長軸径が0.041 μm 、短軸径が0.025 μm 、長軸径/短軸径の軸比が1.64の板状形状の粒子であった。なお、長軸径、短軸径の求め方としては、TEM写真中の50個の粒子の長軸径、短軸径をノギスで実測して、倍率換算しその平均値を求めた。さらに軸比は前記の長軸径と短軸径の比率より算出した。得られた粉体の比表面積をBET1点法にて測定したところ27.5 m^2/g であった。また、結晶子径 D_x は210であり、 D_x/D_{bet} は0.68であった。

40

【0015】

この粉末5gと混合溶剤20g(エタノール:プロパノール=7:3)及び分散剤としてアニオン系界面活性剤を0.25gを遊星ボールミル(フリッチェ製P-5型、容器容量80ml、PSZ0.3mmボール)に入れ、回転数300rpmで30分間回転させて、この

50

分散液にコロイダルシリカとエタノールを加えて、ITO粉末の含有量が2%、シリカ含有量が2%、残部がエタノール及びプロパノールである塗料を作成し、ガラス板にスピコートした後、200℃で30分間乾燥し、膜厚0.3μmの透明導電性膜を作成した。作成した膜の抵抗値を測定したところ、抵抗値が5KΩであった。また、分光光度計にて透過率を測定したところ透過率は90%(波長540nm)であり、良好な透明導電性膜が得られた。

【0016】

[実施例2]

実施例1と同様にして、酸性水溶液、アルカリ溶液を調製した。まず、はじめに液温20℃の酸性水溶液にアルカリ溶液を15分間添加し、pH3.5に予備中和した。次いで、液温を90℃まで昇温し残りのアルカリ溶液を60分間かけて添加する。最終のpHは7.5であった。これを濾過、脱水、乾燥してSn含有In水酸化物を得た。このSn含有In水酸化物のTEM写真を図-3に示す。得られたSn含有In水酸化物粒子は長軸径が0.246μm、短軸径が0.062μm、長軸径/短軸径の軸比は4であった。

次いで、このSn含有In水酸化物を管状炉に入れ、1.5vol%の水蒸気を含有する窒素ガスの雰囲気中で700℃にて2時間焼成した。得られたSn含有In酸化物粒子のTEM写真を図-4に示す。得られたSn含有In酸化物粒子は長軸径が0.075μm、短軸径が0.029μm、長軸径/短軸径の軸比が2.6の針状形状の粒子であった。得られた粉体の比表面積をBET1点法にて測定したところ33m²/gであった。また、Dxは165nmであり、Dx/Dbetは0.64であった。

この粉末を実施例1と同様にしてスピコートし、膜厚0.3μmの透明導電性膜を作成した。作成した膜の抵抗値を測定したところ、抵抗値が4KΩであった。また、分光光度計にて透過率を測定したところ透過率は90%(波長540nm)であり、良好な透明導電性膜が得られた。

【0017】

[比較例1]

実施例1と同様にして、酸性水溶液、アルカリ溶液を調製した。液温35℃の酸性水溶液に60分間かけてアルカリ溶液を添加し、最終のpHが7.5であった。これを濾過、脱水、乾燥してSn含有In水酸化物を得た。このSn含有In水酸化物のTEM写真を図-5に示す。得られたSn含有In水酸化物粒子は長軸径が0.039μm、短軸径が0.032μmの凝集体となっていた。

次いで、このSn含有In水酸化物を管状炉に入れ、1.5vol%の水蒸気と0.05vol%NH₃とを含有する窒素ガスの雰囲気中で645℃で2時間焼成した。得られたSn含有In酸化物TEM写真を図-6に示す。この得られたSn含有In酸化物粒子は塊状形状であった。得られた粉体の比表面積をBET1点法にて測定したところ28m²/gであった。また、Dxは260nmであり、Dx/Dbetは0.86であった。

この粉末を実施例1と同様にしてスピコートし、膜厚0.3μmの透明導電性膜を作成した。作成した膜の抵抗値を測定したところ、抵抗値が20KΩであった。また、分光光度計にて透過率を測定したところ透過率は90%(波長540nm)であり、実施例1、2と異なり、Sn含有In酸化物同士が点接触となり、塗膜抵抗値が上がる結果となった。

【0018】

[比較例2]

中和時の液温を50℃とした以外は比較例1と同様にしてSn含有In水酸化物を得た。このSn含有In水酸化物のTEM写真を図-7に示す。得られたSn含有In水酸化物粒子は長軸径が0.215μm、短軸径が0.105μm、軸比が2.1となっていた。次いで、これを窒素ガス雰囲気中にて700℃で2時間焼成した。焼成後のSn含有In酸化物のTEM写真を図-8に示した。得られたSn含有In酸化物は長軸径が0.270μm、短軸径が0.150μm、軸比が1.8の粗大な粒子となっていた。得られた粉体の比表面積をBET1点法にて測定したところ13.6m²/gであった。また、Dxは270nm

0 であり、 D_x / D_{bet} は0.43であった。

この粉末を実施例1と同様にしてスピコートし、膜厚0.3 μm の導電性膜を作成した。透過率は70%と低く、抵抗値は15K / と高いものであった。

【0019】

【発明の効果】

本発明によれば、長軸径および短軸径が所定値以下、軸比が所定範囲の針状または板状の形状を有するSn含有In酸化物粒子を得ることができ、この粒子を含有する導電性塗膜は粒子同士の接触面が増加し導電性、透光性とも優れたものであり、ブラウン管の大型化及び表示デバイスの高精細電極用へ塗布方式で対応することができ低コスト化を実現できる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1におけるSn含有In水酸化物粒子の透過電子顕微鏡写真である（撮影条件：200.0KV \times 100K、図中下方の白抜き直線は50nmを示す）。

【図2】実施例1におけるSn含有In酸化物粒子の透過電子顕微鏡写真である（撮影条件：200.0KV \times 100K、図中下方の白抜き直線は50nmを示す）。

【図3】実施例2におけるSn含有In水酸化物粒子の透過電子顕微鏡写真である（撮影条件：200.0KV \times 30K、図中下方の白抜き直線は200nmを示す）。

【図4】実施例2におけるSn含有In酸化物粒子の透過電子顕微鏡写真である（撮影条件：200.0KV \times 100K、図中下方の白抜き直線は50nmを示す）。

【図5】比較例1におけるSn含有In水酸化物粒子の透過電子顕微鏡写真である（撮影条件：200.0KV \times 100K、図中下方の白抜き直線は50nmを示す）。

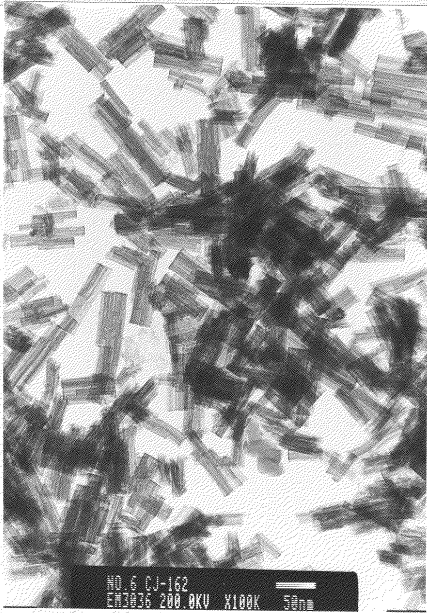
20

【図6】比較例1におけるSn含有In酸化物粒子の透過電子顕微鏡写真である（撮影条件：200.0KV \times 100K、図中下方の白抜き直線は50nmを示す）。

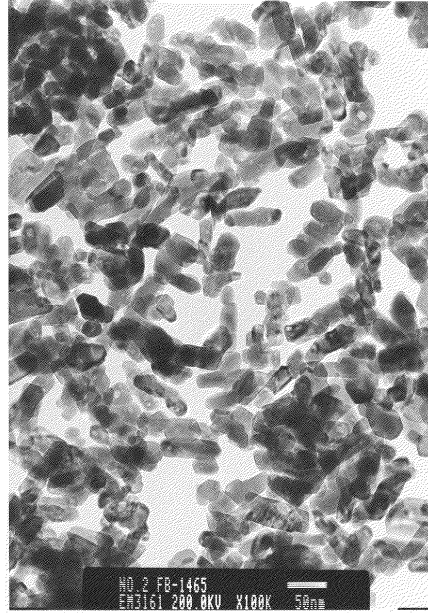
【図7】比較例2におけるSn含有In水酸化物粒子の透過電子顕微鏡写真である（撮影条件：200.0KV \times 50K、図中下方の白抜き直線は100nmを示す）。

【図8】比較例2におけるSn含有In酸化物粒子の透過電子顕微鏡写真である（撮影条件：200.0KV \times 30K、図中下方の白抜き直線は200nmを示す）。

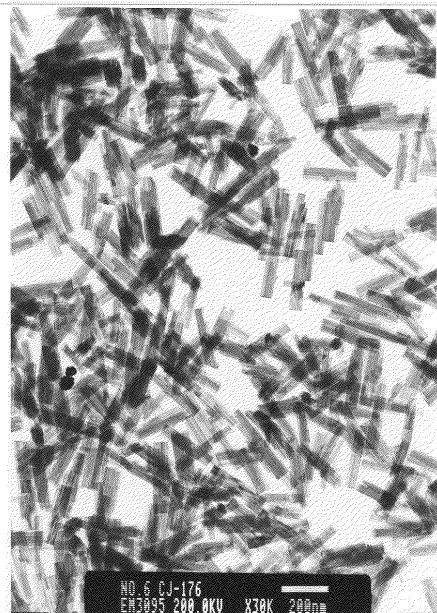
【図 1】



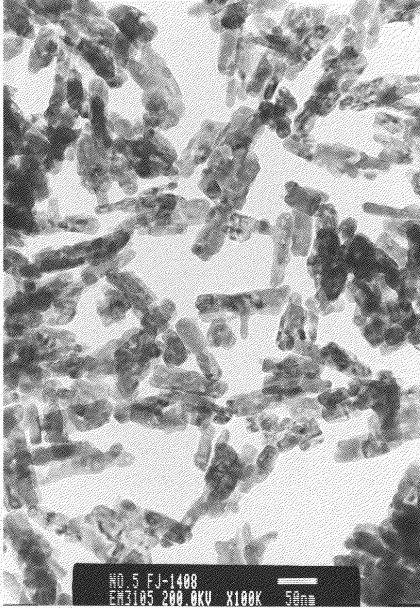
【図 2】



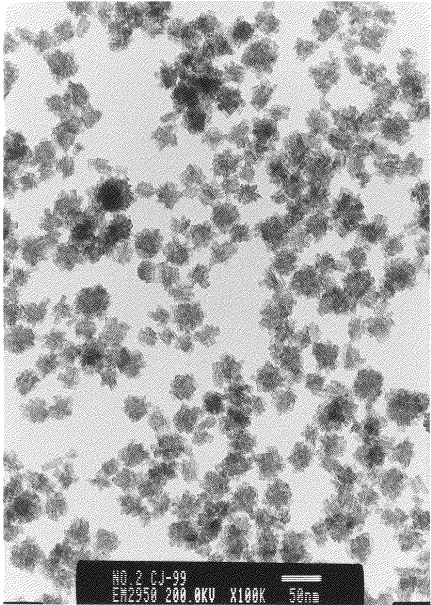
【図 3】



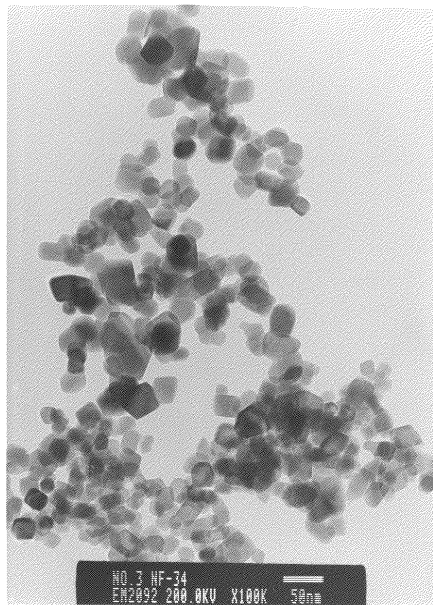
【図 4】



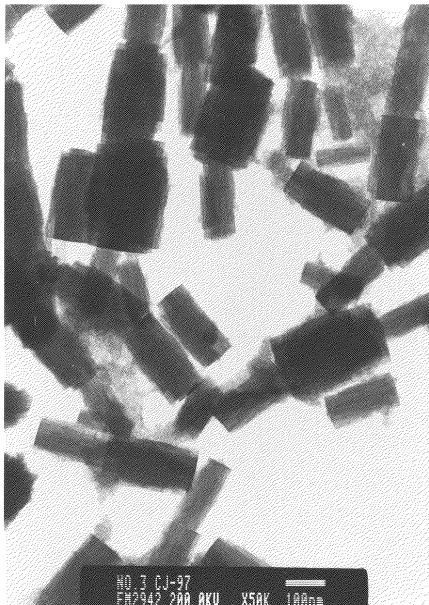
【 図 5 】



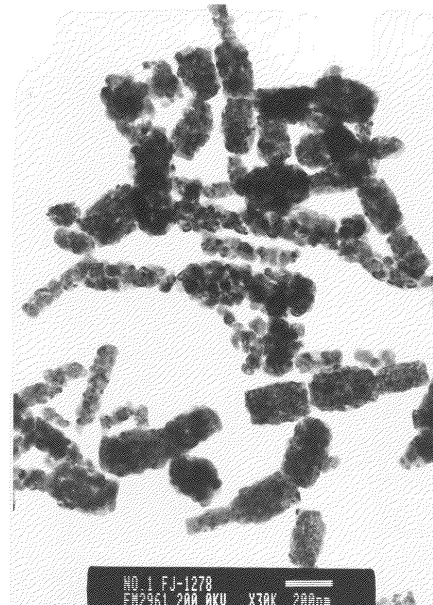
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 堀川義史
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内
- (72)発明者 江島光一郎
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内

審査官 山田 貴之

- (56)参考文献 特開平06-080422(JP,A)
特開平08-302246(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 1/00-23/08
JSTPlus(JDreamII)