

(43) 国際公開日
2008 年 1 月 31 日 (31.01.2008)

PCT

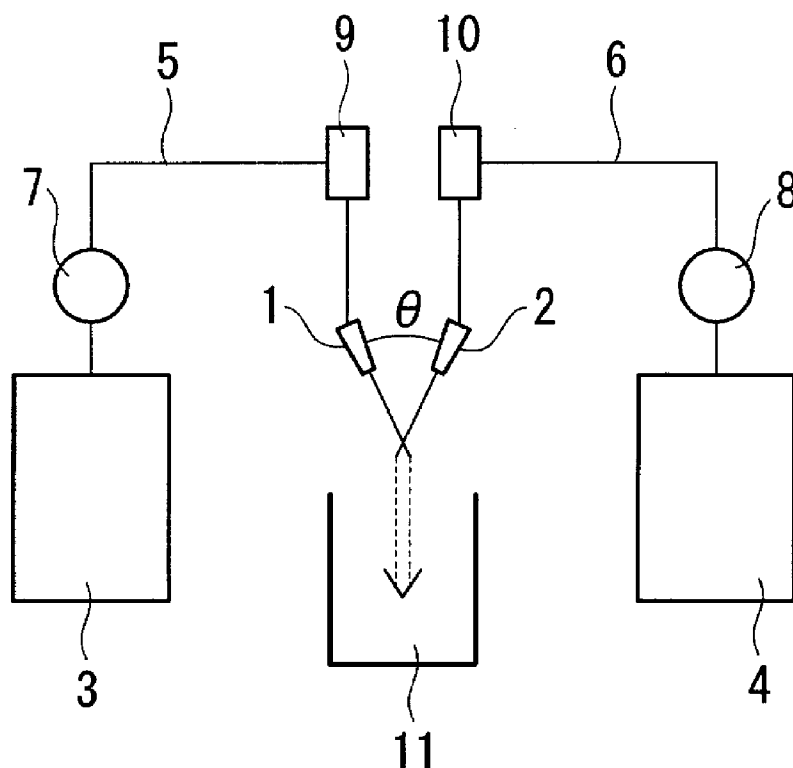
(10) 国際公開番号
WO 2008/013274 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064793
- (22) 国際出願日: 2007 年 7 月 27 日 (27.07.2007)
- (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2006-206742 2006 年 7 月 28 日 (28.07.2006) JP
特願2006-206743 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): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久芳 完治 (KUBA, Kanji) [JP/JP]; 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松 1 5 番地 2 三菱マテリアル株式会社中央研究所反応プロセス開発センター内 Fukushima (JP). 樋上 晃裕 (HIGAMI, Akihiro) [JP/JP]; 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松 1 5 番地 2 三菱マテリアル株式会社中央研究所反応プロセス開発センター内 Fukushima (JP). 宇野 貴博 (UNO, Takahiro) [JP/JP]; 〒9718101 福

[続葉有]

(54) Title: SILVER FINE PARTICLES AND PROCESSES AND EQUIPMENT FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 銀微粒子とその製造方法および製造装置



(57) Abstract: A process for production of silver fine particles which is characterized by making an aqueous silver ammine complex solution and a reducing agent solution meet each other in an open space to reduce the silver ammine complex and deposit silver fine particles, either in which the meeting is conducted by (i) a method of spraying an aqueous silver ammine complex solution and a reducing agent solution through nozzles or (ii) a method of ejecting an aqueous silver ammine complex solution and a reducing agent solution from obliquely downward nozzles opposite to each other thereby produce silver fine particles which are free from coarse particles having particle sizes of $5\mu\text{m}$ or above and have a mean particle size of primary particles of 0.08 to $1.0\mu\text{m}$ and crystallite sizes of 20 to 150nm or in which an aqueous silver ammine complex solution having a silver concentration of 20 to 180g/L and an organic reducing agent solution

having a reducing agent concentration of about 0.6 to about 1.4 times the silver concentration by reaction equivalent are used to thereby stably produce silver fine particles having a mean particle size of primary particles of 0.05 to $1.0\mu\text{m}$ and crystallite sizes of 20 to 150nm .

(57) 要約: 銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを開放空間で合流させて銀アンミン錯体を還元し、銀微粒子を析出させることを特徴とする銀微粒子の製造方法であり、(i) ノズルから銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを噴霧して合

[続葉有]

WO 2008/013274 A1



島県いわき市小名浜字吹松 1 5 番地 2 三菱マテリアル株式会社中央研究所反応プロセス開発センター内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 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, 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, 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, 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.

(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).

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。

流させる方法、(i i) 互いに斜め下方に向かって相対するノズルから銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを放出させて合流させる方法によって、一次粒子の平均粒子径 $0.08 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、結晶子径 $20 \text{nm} \sim 150 \text{nm}$ 、粒子径 $5 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を含まない銀微粒子を製造する、あるいは銀濃度 $20 \sim 180 \text{g/L}$ の銀アンミン錯体溶液と、還元剤濃度が銀濃度に対して約 $0.6 \sim 1.4$ 反応当量倍の有機還元剤溶液を用いることによって、一次粒子の平均粒径 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、結晶子径 $20 \text{nm} \sim 150 \text{nm}$ の銀微粒子を安定に製造する。

明 細 書

銀微粒子とその製造方法および製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、分散性に優れた適度な粒子径を有する銀微粒子とその製造方法に関し、より詳しくは、電子デバイスの配線材料や電極材料となるペースト成分として好適な粒子径と高分散性の銀微粒子とその製造方法に関する。

本願は、2006年7月28日に、日本に出願された特願2006-206742号及び特願2006-206743に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の高機能化を図るために、電子デバイスの小型化と高密度化が要請されており、配線および電極のファイン化を達成するために、これらを形成するペースト材料に用いられる銀微粒子についても、より微細で高分散性の微粒子が求められている。

[0003] 従来、電子機器材料に用いられる銀微粒子の製造方法として、銀塩のアンミン錯体を還元して銀微粒子を沈澱させ、これを洗浄乾燥して平均粒径が数 μm 程度の銀微粒子を得る方法が知られている(特許文献1、2)。しかし、この製造方法では平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を安定に得るのが難しく、また粒度分布が広く、しかも粒子が凝集し易いため、粒径が均一で $1\mu\text{m}$ 以下の微細な銀微粒子を製造するのが難しいと云う問題があった。

[0004] また、銀アンミン錯体水溶液が流れる流路の途中に有機還元剤溶液を合流させることによって、管路内で銀を還元して結晶子径の小さい銀微粒子を製造する方法が知られている(特許文献3、4)。ところが、この製造方法は、管路内で銀アンミン錯体の還元を行うので銀の析出によって流路が狭くなり、しかも管壁に析出した銀片が剥離して粗大な粒子が混入するなどの問題がある。また、銀濃度が非常に薄い銀アンミン錯体水溶液を用いるので製造効率が低い。

特許文献1:特開平8-134513号公報

特許文献2:特開平8-176620号公報

特許文献3:特開2005-48236号公報

特許文献4:特開2005-48237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、銀微粒子について従来の製造方法における上記問題を解決した製造方法と、この方法によって製造した銀微粒子を提供する。本発明の製造方法の第1の態様によれば、銀の析出粗粒子の混入しない適度な粒子径を有する分散性の良い微細な銀微粒子を効率よく製造することができる。また、本発明の製造方法の第2の態様によれば、高濃度の銀アンミン錯体溶液を用いて適度な粒子径を有する分散性の良い微細な銀微粒子を効率よく製造することができる。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、以下の構成によって上記課題を解決した銀微粒子の製造方法および該方法によって製造した銀微粒子が提供される。

(1) 銀アンミン錯体の還元によって製造された銀微粒子であって、一次粒子の平均粒子径が $0.08\ \mu\text{m}$ ～ $1.0\ \mu\text{m}$ 、結晶子径が 20nm ～ 150nm であり、粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を含まないことを特徴とする銀微粒子。

(2) 銀アンミン錯体を還元して銀微粒子を製造する方法において、銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを開放空間で合流させて銀アンミン錯体を還元し、銀微粒子を析出させることを特徴とする銀微粒子の製造方法。

(3) 所定の角度で向き合うノズルから銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを、これらの溶液がノズルの外側で重なるように噴霧してノズルの外側で銀アンミン錯体を還元し、銀微粒子を析出させることを特徴とする上記(2)に記載する銀微粒子の製造方法。

(4) 互いに斜め下方に向かって相対するノズルからおのおの銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを流出させて上記ノズルの下方で両溶液を合流させることによって銀アンミン錯体を還元し、銀微粒子を析出させることを特徴とする上記(2)に記載する銀微粒子の製造方法。

(5) 銀濃度 $20\sim 180\text{g/L}$ の銀アンミン錯体水溶液と、還元剤濃度 $6\sim 130\text{g/L}$ の有機

還元剤溶液とを用いる上記(2)または(4)に記載する銀微粒子の製造方法。

(6)互いに斜め下方に向かって相対するノズルと、一方のノズルから銀アンミン錯体水溶液を流出し、他方のノズルから還元剤溶液を流出させて両溶液が流下する間に合流させる手段、各ノズルに銀アンミン錯体水溶液または還元剤溶液をおのおの供給する手段と、上記ノズルから放出された溶液を受ける受槽とを有し、上記ノズルから放出される銀アンミン錯体溶液と還元剤溶液とを上記ノズルの下方で交わらせて銀微粒子を析出させることを特徴とする銀微粒子の製造装置。

(7)ノズルの角度、ノズル間距離、ノズルから放出される流量の各調整手段を有する上記(6)に記載する製造装置。

(8)ノズルの吹出口が円筒状であり、またはスリット状である上記(6)または(7)に記載する製造装置。

(9)銀アンミン錯体を還元して銀微粒子を析出させる銀微粒子の製造方法において、還元剤溶液にアルカリを添加した後に、該還元剤溶液の酸化還元電位の安定域において、該還元剤溶液と銀アンミン錯体溶液とを混合して銀微粒子を析出させることを特徴とする銀微粒子の製造方法。

(10)還元剤溶液の酸化還元電位の安定域が該酸化還元電位の極小値に至る前の領域における極小値より0.02V(vs.Ag/AgCl)高い酸化還元電位から極小値を経て極小値以降の定常値の範囲を含む領域であることを特徴とする上記(9)に記載する銀微粒子の製造方法。

(11)銀濃度20～180g/Lの銀アンミン錯体溶液と、還元剤濃度が銀濃度に対して約0.6～約1.4反応当量倍の有機還元剤溶液を用いる上記(9)または上記(10)に記載する銀微粒子の製造方法。

(12)一次粒子の平均粒径0.05～1.0 μ m、結晶子径20nm～150nmの銀微粒子を析出させる上記(9)～上記(11)の何れかに記載する銀微粒子の製造方法。

(13)析出した銀微粒子を回収し、pH10～15でアルカリ洗浄して不純物炭素量を0.8wt%以下にする上記(9)～上記(12)の何れかに記載する銀微粒子の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の製造方法の第1の態様は、銀アンミン錯体と還元剤をこれらの送液管路の

外側で合流させることによって、銀微粒子の析出場を開放空間とし、析出場の周囲に銀微粒子が付着しないようにして粗大な剥離粒子の混入を防止したので、均一な粒径の銀微粒子を得ることができる。

[0008] 本発明の銀微粒子は、一次粒子の平均粒子径が $0.08\ \mu\text{m}$ ～ $1.0\ \mu\text{m}$ 、結晶子径が 20nm ～ 150nm であり、粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を含まない分散性の良い銀微粒子であり、電子機器の配線および電極のファイン化を達成する銀ペースト材料などの銀微粒子として好適に用いることができる。

[0009] また、本発明の製造方法の第1の態様および装置は、適度な銀濃度の銀アンミン錯体水溶液を用いることによって製造効率が良く、また、送液管路内に銀微粒子が析出しないので該管路の閉塞等を引き起こすことがなく、装置の維持が容易である。

[0010] 本発明の製造方法の第1の態様は、銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを開放空間で合流させて銀アンミン錯体を還元し、銀微粒子の析出させる具体的な手段として、例えば、(i) 銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とがノズルの外側で重なるように各々のノズルから銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを噴霧して銀微粒子を析出させる方法〔噴霧合成方法〕、(ii) 互いに斜め下方に向かって相対するノズルから銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを流出させて上記ノズルの下方で合流させることによって銀微粒子を析出させる方法〔流出合成方法〕を含む。これら何れの方法によっても上記粒子径の銀微粒子を得ることができる。

[0011] 本発明の製造方法の第1の態様および装置によれば、ノズルの角度とノズル間距離、噴霧速度ないし放出速度などを調整することによって銀微粒子の粒子径等を制御することができ、目的の粒子径の銀微粒子を効率よく製造することができる。また、吹出口がスリット状のノズルを用いることによって生産量を高めることができる。

[0012] また、本発明の製造方法の第2の態様は、還元剤溶液にアルカリを添加して調製した還元剤溶液の酸化還元電位(ORPと云う)を監視し、該還元剤溶液の酸化還元電位の安定域において、該還元剤溶液と銀アンミン錯体溶液とを混合するので、目的の粒子径を有する銀微粒子を効率よく得ることができる。具体的には、一次粒子の平均粒径 0.05 ～ $1.0\ \mu\text{m}$ 、結晶子径 20nm ～ 150nm の銀微粒子を効率よく得ることができる。

[0013] 還元析出する銀微粒子の粒子径は上記ORP値に大きく影響される。従来の銀微粒子の合成方法は、専ら合成溶液のpH管理に基づいて銀微粒子の合成を行っているが、還元剤溶液の調製後しばらくの間は、pH値が安定しても、ORP値が急激に低下する変動域が存在し、この時期に還元剤溶液と銀イオン溶液とを混合して銀の還元を行うと、析出する銀微粒子の粒径が変動し、目的の粒子径を有する銀微粒子を効率よく得ることが難しい。

[0014] また、本発明の製造方法の第2の態様は、従来の合成方法より高濃度の銀イオン溶液を用いても微細な粒径の銀微粒子を得ることができる。従来の合成方法によって粒径 $0.5\mu\text{m}$ 前後 $\sim 0.5\mu\text{m}$ 以下の銀微粒子を析出させるには、銀濃度が数g/L $\sim 50\text{g/L}$ 前後の銀アンミン錯体溶液などが用いられているが、本発明の製造方法の第2の態様によれば、銀濃度 50g/L 前後以上の銀アンミン錯体溶液などを用いても上記粒径の銀微粒子を得ることができ、得られる銀微粒子の収量が多い。従って、本発明の製造方法の第2の態様によれば、従来の合成方法よりも生産性良く微小粒径の銀微粒子を製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明に係る製造装置の概念図
[図2]吹出口がスリット状のノズルの概念図
[図3]ノズル相互の角度、ノズル間距離を示す説明図
[図4]実施例1－試料A6の銀微粒子の電子顕微鏡写真
[図5]還元剤溶液の酸化還元電位の変化を示すグラフ。

符号の説明

- [0016] 1－ノズル、2－ノズル、3－貯槽、4－貯槽、5－管路、6－管路、7－送液ポンプ、8－送液ポンプ、9－調整部、10－調整部、11－受槽、 θ －ノズル角、L－ノズル間距離、d－スリット間隙幅、w－スリット長さ。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 以下、本発明の銀微粒子とその製造方法および製造装置について具体的に説明する。

本発明の製造方法の第1の態様は、銀アンミン錯体を還元して銀微粒子を製造す

る方法において、銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とをこれらの送液管路の外側で合流させることによって、開放空間で銀アンミン錯体を還元し銀微粒子の析出させる方法である。

[0018] 本発明の製造方法の第1の態様は、送液管路外側の開放空間で銀微粒子を析出させるので、析出場の周囲に銀微粒子が付着することがなく、粗大な剥離粒子が生じない。従って、粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を含まない銀微粒子を得ることができる。

[0019] 本発明の製造方法の第1の態様は、銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とが流れる状態で合流させるので、連続的に銀アンミン錯体を還元することができる。また、上記溶液の濃度、流量、流圧、ノズル口径、相対するノズルの交叉角、ノズル間距離などの条件を調整することによって、一次粒子の平均粒子径が $0.08\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 、結晶子径が $20\text{nm}\sim 150\text{nm}$ の銀微粒子を連続的に析出させることができる。また、本発明の方法によって製造される銀微粒子は分散性が良く、例えば、凝集度が1.7以下である。

[0020] なお、一次粒子の平均粒子径 $D1$ はSEM観察によって測定することができる。結晶子径はX線回折法などによって測定することができる。また、凝集度 G はレーザ回折・散乱法による分布量50重量%の平均粒子径 $D50$ と上記一次粒子の平均粒子径 $D1$ の比 $[G=D50/D1]$ によって示すことができる。本発明の一次粒子の平均粒子径、結晶子径、凝集度はこれらの測定方法による値である。

[0021] 銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを開放空間で合流させて銀微粒子を析出させる具体的な手段としては、例えば、以下の手段をとることができる。

(i) 銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とがノズルの外側で重なるように所定の角度で向き合う各々のノズルから銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを噴霧して合流させる方法〔噴霧合成方法〕。

(ii) 互いに斜め下方に向かって相対するノズルから銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを流出させて上記ノズルの下方で両溶液を合流させる方法〔流出合成方法〕。この方法は溶液を噴霧せず、衝突させずに溶液が流下する間に自然に合流するように各ノズルから溶液を流出させる。ノズルから流出する溶液が周囲に飛散せず、かつ

噴霧による衝撃を受けないので、収率が良く、球状の粒子を得やすい。

- [0022] 噴霧合成方法によれば、銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを数十 μm の霧状にして混合するので、反応場所が限られ合成粒子径がより小さくなる。一方、流出合成方法は噴霧手段や噴霧空間を覆う手段などを必要としないので、装置構成が簡便であり、かつ容易に処理量を大きくすることができる。
- [0023] 本発明の製造方法の第1の態様において、噴霧合成方法および流出合成方法の何れの場合も、銀アンミン錯体水溶液の銀濃度は20～180g/Lが適当である。この銀アンミン錯体水溶液は、銀濃度34～200g/Lの硝酸銀溶液にアンモニア水溶液を混合して調製すれば良い。還元剤としてはヒドロキノン、アスコルビン酸などの有機還元剤を用いると良い。還元剤の濃度は濃度6～130g/Lが適当である。
- [0024] 従来の製造方法では、銀濃度1～6g/Lの銀アンミン錯体水溶液および濃度1～3g/Lのヒドロキノン溶液を用いる方法(特許文献1および2)が知られているが、このように銀濃度が薄いものは、析出する銀微粒子の量が少なく、製造効率が低いと云う問題がある。一方、本発明の製造方法は上記従来方法よりも銀濃度が約4倍～約180倍程度高いので、製造効率が良い。
- [0025] 本発明の上記噴霧合成方法において、銀アンミン錯体の噴霧量は0.1～10L/minの範囲が良く、同様にヒドロキノン等の有機還元剤の噴霧量は0.1～10L/minの範囲が良い。噴霧される液滴のサイズは5～100 μm の範囲が好ましい。噴霧量が上記範囲よりも少ないと処理速度が遅く効率が悪く、噴霧量が多過ぎると広い噴霧範囲が必要になる。また、液滴のサイズが上記範囲よりも小さいと、噴霧量を少なくする必要があり、生産性が低下すると共に回収が難しくなる。一方、液滴サイズが大き過ぎると粒子径が小さくならず、噴霧合成法の利点が得られない。液滴のサイズが上記範囲になるようにノズル口径、ノズルの角度、噴霧圧力、噴霧量などを調整する。本発明の噴霧合成方法によれば球状の微粒子を得ることができる。具体的には、例えば、互いに90度で向き合うノズルから噴霧量0.1～10L/minで、上記液滴サイズになるノズル口径とノズル間距離を設定して噴霧する。
- [0026] 本発明の流出合成方法では、吹出口が円筒状のノズルの他に、吹出口がスリット状のノズルを用いることができる。吹出口がスリット状のノズルを用いることによって流量

を多くすることができるので、生産量を高めることができる。この流出合成方法は球状の微粒子を得るのに適する。図2に吹出口がスリット状のノズルを示す。また、図3に流出合成方法におけるノズルの角度 θ 、ノズル間距離 L を示す。図3のノズルは吹出口が円筒状またはスリット状の何れでも良い。

[0027] 吹出口が円筒状のノズルを用いる場合、ノズルの角度(ノズルの流出方向が交叉する角、図中 θ)は45度～70度の範囲が好ましい。また、ノズルの口径は1～50mmが適当であり、ノズルから放出される流量は1～20L/minが好ましい。ノズル相互の間隔は0.5～5mmが適当である。これらの条件が上記範囲から外れると一次粒子の平均粒子径 $0.08\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ および結晶子径20nm～150nmの銀微粒子を安定に析出させるのが難しい。

[0028] 吹出口がスリット状のノズルを用いる場合、スリットの隙間幅 d は0.2～50mm、スリット長さ w は10～200mmが適当である。また、ノズルの角度(ノズルの流出方向が交叉する角、図中 θ)は45度～70度の範囲が好ましく、ノズルから放出される流量は1～20L/minが適当であり、ノズル相互の間隔は0.5～5mmが好ましい。

[0029] 本発明の流出合成方法において、吹出口が円筒状のノズル、吹出口がスリット状のノズルの何れを用いる場合でも、ノズル相互の角度、ノズル間距離、ノズル口径ないしスリット隙間幅の範囲で、一次粒子の平均粒子径が $0.08\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ 、結晶子径が20nm～150nmとなるように流圧等の条件を調整すればよい。これにより、一次粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の粗粒を実質的に含まない銀微粒子を安定に製造することができる。

[0030] 上記噴霧合成方法および流出合成方法の何れの製造方法においても、分散剤を用いる必要はない。また、何れの方法においても析出した銀微粒子を回収し、アルカリ洗浄して粒子表面の有機物を除去すると良い。

[0031] 本発明の製造方法の第一の態様を実施する装置構成の一例(流出合成方法に基づく装置構成)を図1に示す。図示するように、本発明の製造装置は、互いに斜め下方に向かって相対するノズル1およびノズル2、銀アンミン錯体水溶液の貯槽3、還元剤溶液の貯槽4、貯槽3および貯槽4からノズル1およびノズル2の溶液を供給する管路5および管路6、管路5および管路6に設けた送液ポンプ7および送液ポンプ8、送

液ポンプ7および8とノズル1および2の間に設けた調整部9および10、ノズル1および2の下方に設置した受槽11を有している。

[0032] 図示する製造装置において、ノズル1および2の交叉角度 θ 、ノズル相互の距離 L 、ノズルから放出される流量ないし流圧を調整可能に形成すると良い。ノズル角 θ およびノズル間距離 L 、放出流量ないし流圧を調整することによって、析出する銀微粒子の粒子径および形状などを制御することができる。

[0033] 具体的には、例えば、ノズル角 θ を小さくしてノズル間距離 L を大きくし、流圧を調整して流量を減少することによって、粒径が大きくなり、粒度分布は広がる傾向になり、一方、ノズル角 θ を大きくしてノズル間距離 L を小さくし、流量を増加することによって、粒径が小さくなり、粒度分布は狭くなる傾向になる。

[0034] 次に、本発明の製造方法の第2の態様について説明する。

本発明の製造方法の第2の態様は、銀アンミン錯体を還元して銀微粒子を析出させる銀微粒子の製造方法において、還元剤溶液にアルカリを添加した後に、該還元剤溶液の酸化還元電位の安定域において、該還元剤溶液と銀アンミン錯体溶液とを混合して銀微粒子を析出させることを特徴とする銀微粒子の製造方法である。

[0035] 銀微粒子を製造する湿式合成法として、硝酸銀溶液にアンモニア水を添加して銀アンミン錯体水溶液を調製し、これに還元剤を加えて銀アンミン錯体を還元して銀微粒子を析出させる方法が知られている。この還元剤として、例えばヒドロキノンなどの有機還元剤が用いられており、通常、還元時のpHを調整するため、還元剤溶液に水酸化ナトリウム等のアルカリを添加し、還元剤溶液のpHを11～12に調整している。

[0036] このような、水酸化ナトリウム等のアルカリを添加した還元剤溶液では、溶液のpHは11～12に保たれていても、アルカリ添加直後から該溶液の酸化還元電位(ORP)が急激に低下し、アルカリ添加から約60分～約90分後にORP値が極小になり、その後、ORP値は僅かに高くなって、その値を数時間保つ定常域になる現象がみられる。還元剤溶液のORP変化の具体例を図5に示す。

[0037] 図5は、濃度0.48モル/Lのヒドロキノン溶液20Lに、濃度14.3モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.6Lを添加した還元剤溶液について、アルカリ添加後のORP値の経

時変化を示すグラフであり、該溶液のpH変化および温度変化と共に示している。図5の例では、アルカリ添加直後からORP値が急激に低下し、添加後約60分にはORP値が約 -0.6V (vs,Ag/AgCl、以下同様)になり、添加後約90分にはORP値がさらに低下して極小値(約 -0.62V)に達し、その後はORP値が次第に僅かずつ高くなる安定域になり、アルカリ添加から約6時間後にORP値が約 -0.6V まで回復する。なお、還元剤溶液においては、概ね、ORP値の変動範囲は還元剤の濃度に基づき、その変動状態は還元剤の濃度およびアルカリの濃度による。

[0038] このように、概ね還元剤溶液にアルカリを添加した直後から約90分の間はORPが急激に低下する変動域の時期であり、この時期の還元剤溶液を銀アンミン錯体溶液に混合すると、銀アンミン錯体の還元反応がORP変動の影響を受けるため、析出する銀微粒子の粒径が不均一になりやすい傾向がある。

[0039] そこで、本発明の製造方法では、アルカリを添加した還元剤溶液について、ORP値の変動域を避け、ORP値の安定域において、該還元剤溶液と銀アンミン錯体溶液とを混合することによって、微小な銀微粒子を安定に析出させるようにした。

[0040] 上記ORP値の安定域としては、その極小値の直前からその後の定常域の範囲であり、例えば、上記極小値より 0.02V (vs.Ag/AgCl)高い範囲から始まり、極小値を経てORPが徐々に回復する定常値の範囲を含む領域である。なお、極小値を経てORPが徐々に回復する領域を定常値の範囲と云う。図5に示す例では、アルカリ添加から約60分経過後以降の範囲である。

[0041] 上記ORP値の安定域において銀の還元を行うことによって、銀アンミン錯体溶液の銀濃度が比較的高くても、微小な銀微粒子を安定に析出させることができる。具体的には、例えば、銀濃度 $20\sim 180\text{g/L}$ の銀アンミン錯体溶液を用いて、一次粒子の平均粒径 $0.05\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、結晶子径 $20\text{nm}\sim 150\text{nm}$ の銀微粒子を安定に析出させることができる。なお、銀濃度が 20g/L より低いと従来の方法と同様に生産効率が低下する。銀濃度が 180g/L より高いと銀微粒子の粒径が大きくなり、粒子どうしの凝集が多くなるので好ましくない。

[0042] 上記還元反応において、還元剤の濃度は銀濃度に対して約 $0.6\sim 1.4$ 反応当量倍(約 $6\sim 107\text{g/L}$)が適当である。還元剤としてはヒドロキノン、ピロガロール、3, 4

ージヒドロキシトルエンなどを用いると良い。

[0043] 析出した銀微粒子を回収してpH10～15でアルカリ洗浄する。アルカリとしてはアンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などを用いれば良い。アルカリ洗浄によって銀微粒子の表面に付着しているベンゾキノンなどが除去され、炭素不純物量の少ない銀微粒子を得ることができる。具体的には、例えば、炭素不純物量0.8wt%以下の銀微粒子を得ることができる。

[0044] 本発明の製造方法の第2の態様によれば、一次粒子の平均粒径0.05～1.0 μm 、結晶子径20nm～150nmの銀微粒子を安定に得ることができ、この銀微粒子は電子デバイスの高密度化とファイン化を図るための配線形成材料や電極材料として好適である。

実施例

[0045] 以下、本発明の実施例を示す。何れの実施例においても還元剤溶液としてヒドロキノン溶液を用いた。

[実験例1]

噴霧合成方法によって銀微粒子を製造した。約90°の角度で向き合うノズルからおのおの銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液を同一の噴霧量で、表1に示す噴霧量になる噴霧圧とノズル口径を選定して、噴霧し合流させた。合成条件および結果を表1に示す。また、試料A6の銀微粒子の電子顕微鏡写真(倍率7500)を図4に示した。

[0046] [実験例2]

吹出口が円筒状のノズルを用いた流出合成方法によって銀微粒子を製造した。表2に示す濃度の銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液を、表2に示すノズル角度およびノズル間距離で向き合うノズルから同一流量で流出させて合流させた。合成条件および結果を表2に示した。

[0047] [実験例3]

吹出口がスリット状のノズル(スリット隙間幅 $d=0.5\text{mm}$ または 10mm 、スリット長さ $w=50\text{mm}$ または 150mm)を用いた流出合成方法によって銀微粒子を製造した。表3に示す濃度の銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液を、表3に示すノズル角度およびノズル間距離で向き合うノズルから同一流量で流出させて合流させた。合成条件およ

び結果を表2に示した。

[0048] なお、一次粒子の平均粒子径D1は電子顕微鏡写真に写る粒子が凝集していないものと仮定し、全ての粒子径の合計を粒子の個数で除する方法によって測定した。また、顕微鏡写真において重なって写っているものについては可視部の曲率から補完して径を算出した。凝集度Gは平均粒子径D1と、上記レーザ回折・散乱法によって求めた粒子径D50の比を示す式 $[G = D50 / D1]$ に基づいて測定した。

[0049] 表1～表3に示すように、本発明の製造方法によれば、噴霧合成方法および流出合成方法の何れにおいても、結晶子径20nm～150nm、一次粒子の平均粒子径0.1～1.0 μm 、凝集度1.7以下であって、粒径5 μm 以上の粒子を含まない球状微粒子を98%以上の収率で得ることができる。

[0050] 一方、表1に示す試料B1、B3～B5は収率が低く、試料B2は球状粒子が得られない。また試料B6は還元剤濃度が高すぎるため汚染が多い。表2に示す試料B11はノズル角が小さいため粗粒になり、試料B12はノズル角が大き過ぎ、試料B18は流量が多過ぎ、試料B21はノズル口径が小さ過ぎるため、何れも二液が衝突して周囲に液が飛散し収率が大幅に低下する。試料B13および試料B15は銀濃度および流量が少ないため収率が低い。試料B14および試料B16は銀濃度および還元剤量が高すぎるので球状粒子が得られない。試料B17は流量が少ないので収率が低い。試料B19はノズル間距離が小さ過ぎるため一方のノズル端に他方の液がかかりノズルが閉塞するので収率が大幅に低下している。また、試料B20はノズル間距離が大きすぎ、試料B22はノズル口径が大き過ぎるため球状粒子が得られない。

[0051] [表1]

	合成条件			合成結果				
	噴霧量 L/min	銀濃度 g/L	還元剤濃度 g/L	平均粒径 μm	粒子形	凝集度	収率 %	備考
A1	0.1	100	50	0.32	○	1.3	98	何れも粒径 5 μm 以上の粒 子含まず 結晶粒径： 20nm～150nm
A2	5	100	50	0.53	○	1.3	100	
A3	10	100	50	0.69	○	1.3	100	
A4	5	20	6	0.10	○	1.2	99	
A5	5	180	130	0.81	○	1.6	100	
A6	5	100	30	0.71	○	1.5	100	
A7	5	100	70	0.44	○	1.2	100	
B1	0.05	100	50	0.48	○	1.3	94	低生産性
B2	15	100	50	1.21	×	1.9	99	低生産性 低生産性 低生産性 汚染多い
B3	5	10	6	0.29	○	1.2	89	
B4	5	200	130	1.12	×	2.1	95	
B5	5	20	4	1.49	×	2.5	75	
B6	5	130	150	0.94	○	1.8	100	

(注) A1～A7は好ましい範囲の例、B1～B6は好ましい範囲から外れる例

○は球状粒子、×は凝集粒子、凝集度は無次元、収率は%

[0052] [表2]

	合成条件						合成結果				
	銀濃度 g/L	還元剤濃度 g/L	流量 L/min	θ ($^{\circ}$)	L mm	ϕ mm	平均粒径 μ m	粒子形	凝集度	収率 %	備考
A11	100	50	10	30	2.5	25	0.82	○	1.6	100	何れも粒径 5 μ m以上の粒子含まず 結晶子径: 20nm～150nm
A12	100	50	10	50	2.5	25	0.59	○	1.4	100	
A13	100	50	10	70	2.5	25	0.57	○	1.3	100	
A14	100	50	1	50	2.5	25	0.85	○	1.7	100	
A15	100	50	20	50	2.5	25	0.55	○	1.4	99	
A16	100	50	10	50	0.5	25	0.52	○	1.3	100	
A17	100	50	10	50	5	25	0.63	○	1.5	98	
A18	100	50	10	50	2.5	1	0.45	○	1.3	100	
A19	180	50	10	50	2.5	50	0.70	○	1.4	100	
A20	20	6	10	50	2.5	25	0.19	○	1.3	100	
A21	180	130	10	50	2.5	25	0.89	○	1.7	100	
B11	100	50	10	20	2.5	25	1.12	粗粒	1.9	100	二液衝突 低生産性
B12	100	50	10	80	2.5	25	0.58	○	2.1	85	
B13	10	6	10	50	2.5	25	0.25	○	1.3	95	低生産性
B14	200	130	10	50	2.5	25	1.35	×	2.3	100	
B15	20	4	10	50	2.5	25	1.68	×	2.7	78	低生産性
B16	180	150	10	50	2.5	25	1.05	×	1.9	100	
B17	100	50	0.5	50	2.5	25	0.98	○	1.5	98	二液衝突 ノズル閉塞
B18	100	50	25	50	2.5	25	0.50	○	1.9	88	
B19	100	50	10	50	0.2	25	0.58	×	2.5	50	二液衝突
B20	100	50	10	50	7.5	25	1.23	×	1.8	100	
B21	100	50	10	50	2.5	0.5	0.41	○	1.6	82	二液衝突
B22	100	50	10	50	2.5	70	1.11	×	1.8	100	

(注) A11~A21は好ましい範囲の例、B11~B22は好ましい範囲から外れる例
 θ はノズル角、L はノズル間の距離(mm)、 ϕ はノズル口径(mm)
 ○は球状粒子、×は凝集粒子、凝集度は無次元、収率は%

	合成条件							合成結果				
	銀濃度 g/L	還元剤濃度 g/L	流量 L/min	θ ($^{\circ}$)	L mm	d mm	w mm	平均粒径 μ m	粒子形	凝集度	収率 %	備考
C11	100	50	20	50	2.5	10	50	0.52	○	1.3	100	
C12	100	50	15	50	2.5	0.5	150	0.43	○	1.2	100	**

(注) C11、C12は何れも粒径5 μ m以上の粗粒を含まず、結晶子径は20nm～150nm

[0054] [実施例1]

濃度38wt%の硝酸銀溶液に、濃度28wt%のアンモニア水、および水をおのおの適量加えて、銀濃度176g/Lの銀アンミン錯体水溶液(a)、銀濃度88g/Lの銀アンミン錯体水溶液(b)、銀濃度22g/Lの銀アンミン錯体水溶液(c)を調製した。一方、濃度5.4wt%のヒドロキノン溶液に適量の水酸化ナトリウム溶液を加えてORP値を監視し、安定域のORP値がおのおの表1に示すように還元剤溶液を調製した。次いで、上記銀アンミン錯体水溶液(a)(b)(c)に、ORP値が安定域にある上記還元剤溶液を混合して銀微粒子を析出させた。この銀微粒子を回収して濃度28%のアンモニア水で洗浄した後に乾燥した。この銀微粒子について一次粒子の平均粒径と粒度分布、および結晶子径、炭素不純物量を測定した。この結果を表4に示した。

[0055] 上記銀微粒子について、一次粒子の平均粒径はレーザー散乱法、結晶子径はX線回折法、炭素不純物量は化学分析によって測定した。

[0056] [比較例]

ヒドロキノン溶液に適量の水酸化ナトリウム溶液を加えた直後の還元剤溶液を用いた以外は上記実施例と同様にして銀微粒子を析出させ、アルカリ洗浄した。この結果を表4に示す。

[0057] 表4に示すように、本発明の実施例4では、ORP値の各範囲において、特定範囲の粒径を有する銀微粒子が高い収量で得られる。具体的には、No.1～No.11では、合成された銀微粒子の平均粒子径は $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であり、各試料において平均粒子径に対する累積20%粒径の粒径差、および累積80%粒径の粒径差は概ね0.02～0.15程度と小さい。一方、比較例では水酸化ナトリウム溶液を加えた直後のORP値の各値において、銀微粒子の粒径が不均一であり、平均粒子径が $0.6 \sim 1.6 \mu\text{m}$ である。すなわち、比較例の方法は水酸化ナトリウム溶液を加えた直後から極小値に至る前の領域における極小値より0.02V(vs.Ag/AgCl)高い酸化還元電位までの時間内では非常に短時間(ORP値が一定値を保つ数分内)で合成を終了させなければ均一粒径の合成粒子を得ることが出来ず、長時間の合成に適さない。

[0058] [表4]

No	合成条件			合成銀微粒子				
	Ag濃度 g/L	還元剤濃度 (反応当量)	合成時ORP mV	平均粒径 μm	累積20% 粒径 μm	累積80% 粒径 μm	結晶子径 nm	炭素量 wt%
1	176	54g/L (0.6倍)	-620	0.330	0.230	0.430	23	0.69
2	88 g/L	54 g/L (1.2倍)	-560	0.607	0.426	0.777	25	0.78
3			-570	0.495	0.345	0.645	25	0.77
4			-600	0.387	0.267	0.507	24	0.75
5			-620	0.275	0.195	0.355	23	0.75
6	22 g/L	54 g/L (4.8倍)	-340	0.475	0.335	0.615	23	0.80
7			-360	0.388	0.268	0.508	23	0.80
8			-380	0.295	0.205	0.465	24	0.79
9			-400	0.187	0.314	0.385	24	0.78
10			-450	0.102	0.072	0.132	23	0.78
11			-620	0.062	0.042	0.082	22	0.78
12	88 g/L	54 g/L (1.2倍)	添加直後 (-340mV)	1.525	1.065	1.985	25	0.72
13			添加直後 (-450mV)	1.105	0.775	1.435	24	0.74
14			添加直後 (-550mV)	0.654	0.454	0.854	24	0.74

(注) No. 1～No. 11は実施例、No. 12～No. 14は比較例

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の製造方法の第1の態様および装置によれば、適度な銀濃度の銀アンミン錯体水溶液を用いるので製造効率が良く、また、管路内に銀微粒子が析出しないので管路の閉塞等を引き起こすことがなく、装置の維持が容易である。また、の製造方法の第1の態様および装置によれば、ノズルの角度とノズル間距離、噴霧速度ないし放出速度などを調整することによって銀微粒子の粒子径等を制御することができ、目的の粒子径の銀微粒子を効率よく製造することができる。

また、本発明の製造方法の第2の態様によれば、還元剤溶液にアルカリを添加して調製した還元剤溶液の酸化還元電位(ORP)を監視し、該還元剤溶液の酸化還元電位の安定域において、該還元剤溶液と銀アンミン錯体溶液とを混合するので、目的の粒子径を有する銀微粒子を効率よく得ることができる。また、本発明の製造方法の第2の態様によれば、従来の合成方法より高濃度の銀イオン溶液を用いても微細な粒径の銀微粒子を得ることができる。

従って、本発明は産業上極めて有用である。

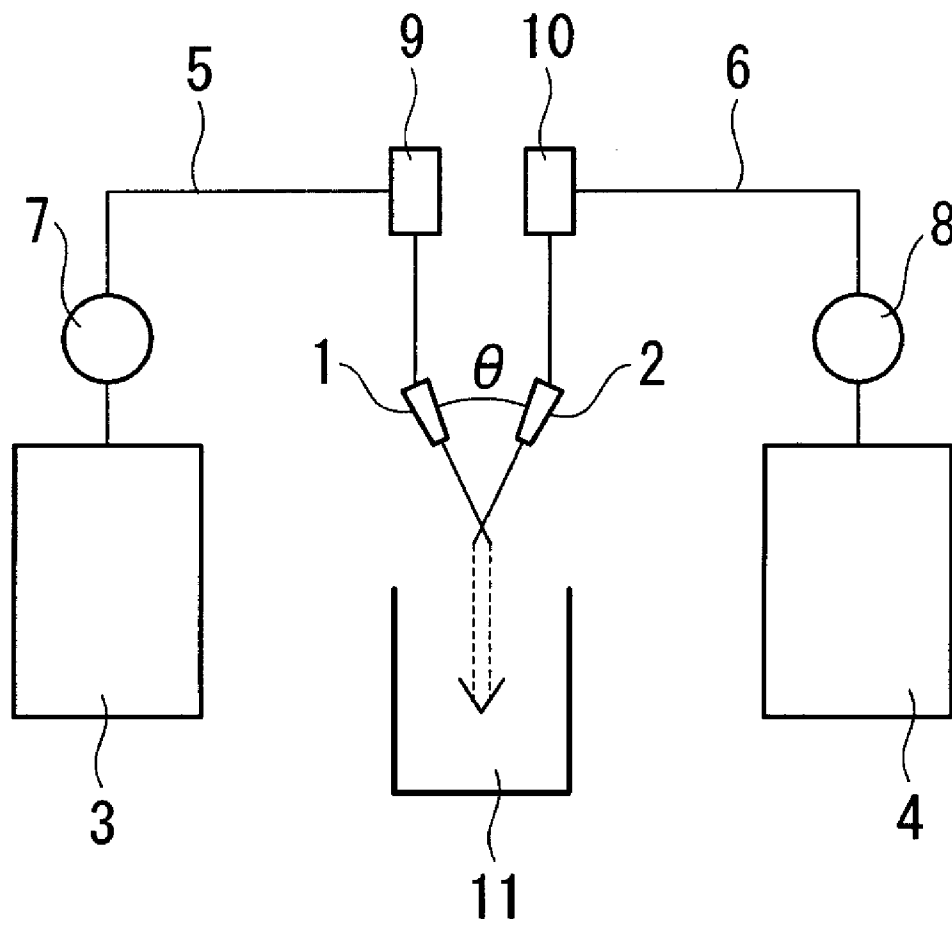
請求の範囲

- [1] 銀アンミン錯体の還元によって製造された銀微粒子であって、一次粒子の平均粒子径が $0.08\text{ }\mu\text{m}$ ～ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、結晶子径が 20nm ～ 150nm であり、粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を含まないことを特徴とする銀微粒子。
- [2] 銀アンミン錯体を還元して銀微粒子を製造する方法において、銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを開放空間で合流させて銀アンミン錯体を還元し、銀微粒子を析出させることを特徴とする銀微粒子の製造方法。
- [3] 所定の角度で向き合うノズルから銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを、これらの溶液がノズルの外側で重なるように噴霧してノズルの外側で銀アンミン錯体を還元し、銀微粒子を析出させることを特徴とする請求項2に記載する銀微粒子の製造方法。
- [4] 互いに斜め下方に向かって相対するノズルからおのおの銀アンミン錯体水溶液と還元剤溶液とを流出させて上記ノズルの下方で両溶液を合流させることによって銀アンミン錯体を還元し、銀微粒子を析出させることを特徴とする請求項2に記載する銀微粒子の製造方法。
- [5] 銀濃度 $20\sim 180\text{g/L}$ の銀アンミン錯体水溶液と、還元剤濃度 $6\sim 130\text{g/L}$ の有機還元剤溶液とを用いる請求項2または4に記載する銀微粒子の製造方法。
- [6] 互いに斜め下方に向かって相対するノズルと、一方のノズルから銀アンミン錯体水溶液を流出し、他方のノズルから還元剤溶液を流出させて両溶液が流下する間に合流させる手段、各ノズルに銀アンミン錯体水溶液または還元剤溶液をおのおの供給する手段と、上記ノズルから放出された溶液を受ける受槽とを有し、上記ノズルから放出される銀アンミン錯体溶液と還元剤溶液とを上記ノズルの下方で交わらせて銀微粒子を析出させることを特徴とする銀微粒子の製造装置。
- [7] ノズルの角度、ノズル間距離、ノズルから放出される流量の各調整手段を有する請求項6に記載する製造装置。
- [8] ノズルの吹出口が円筒状であり、またはスリット状である請求項6または請求項7に記載する製造装置。
- [9] 銀アンミン錯体を還元して銀微粒子を析出させる銀微粒子の製造方法において、還元剤溶液にアルカリを添加した後に、該還元剤溶液の酸化還元電位の安定域に

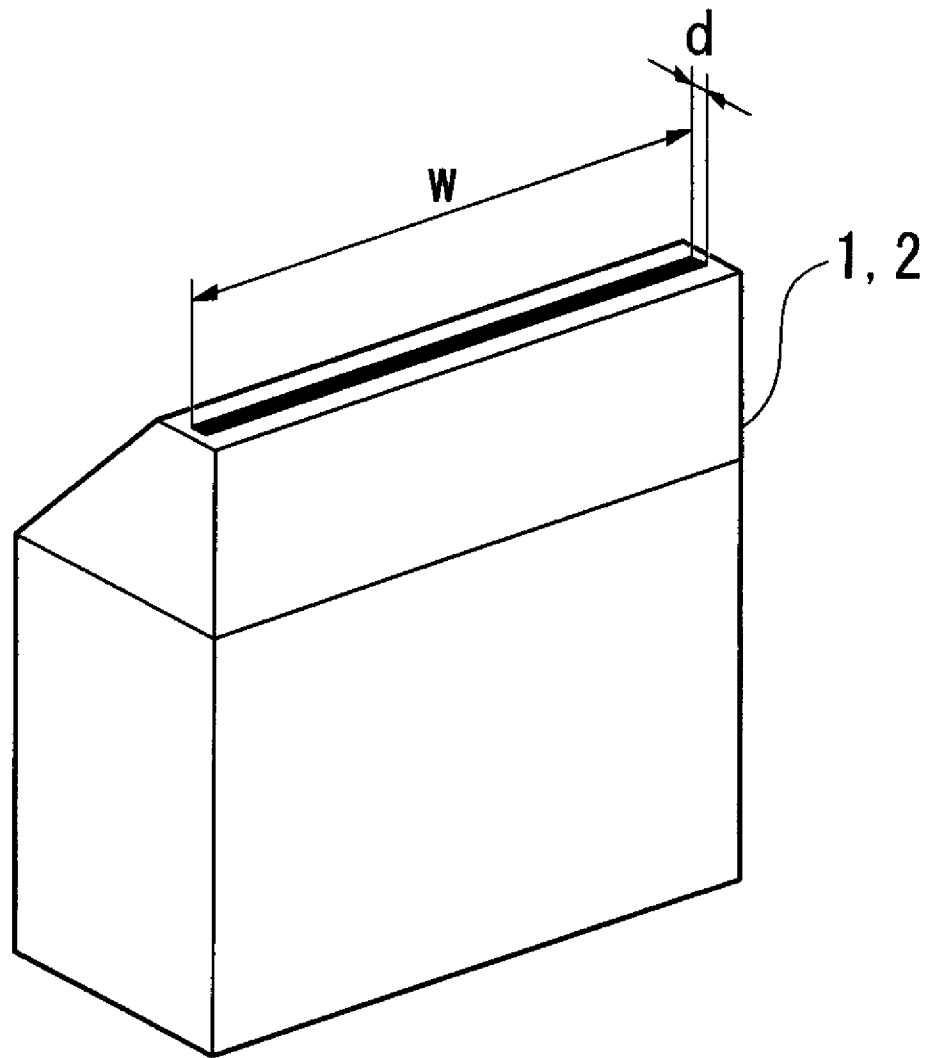
において、該還元剤溶液と銀アンミン錯体溶液とを混合して銀微粒子を析出させることを特徴とする銀微粒子の製造方法。

- [10] 還元剤溶液の酸化還元電位の安定域が該酸化還元電位の極小値に至る前の領域における極小値より0.02V(vs.Ag/AgCl)高い酸化還元電位から極小値を経て極小値以降の定常値の範囲を含む領域であることを特徴とする請求項9に記載する銀微粒子の製造方法。
- [11] 銀濃度20～180g/Lの銀アンミン錯体溶液と、還元剤濃度が銀濃度に対して約0.6～約1.4反応当量倍の有機還元剤溶液を用いる請求項9または請求項10に記載する銀微粒子の製造方法。
- [12] 一次粒子の平均粒径0.05～1.0 μ m、結晶子径20nm～150nmの銀微粒子を析出させる請求項9～11の何れかに記載する銀微粒子の製造方法。
- [13] 析出した銀微粒子を回収し、pH10～15でアルカリ洗浄して不純物炭素量を0.8wt%以下にする請求項9～12の何れかに記載する銀微粒子の製造方法。

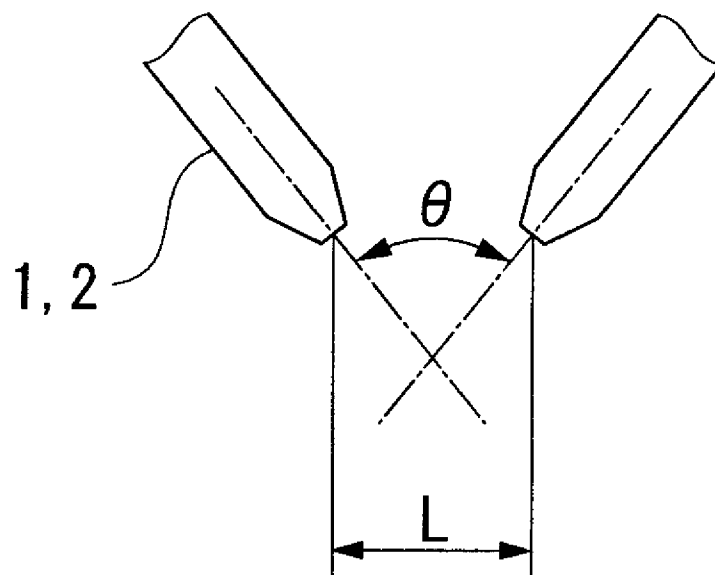
[図1]



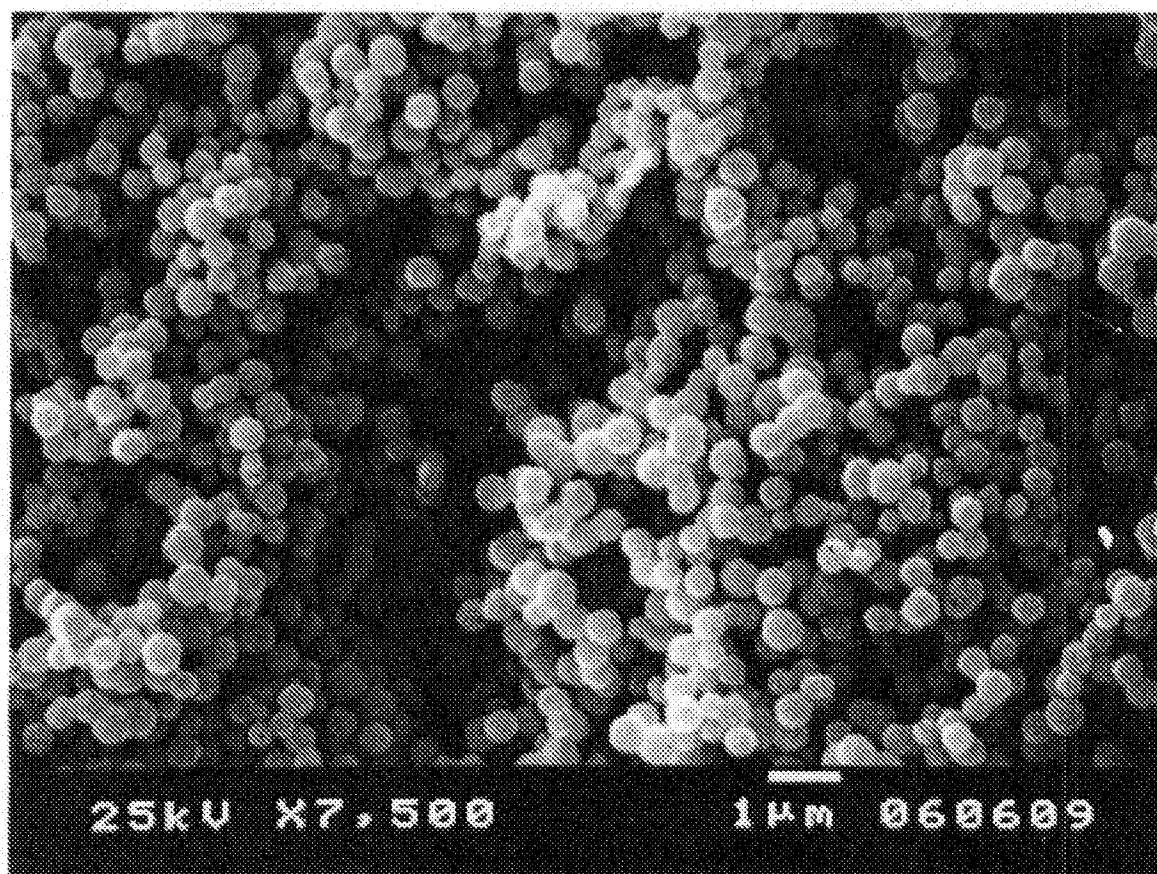
[[図2]]



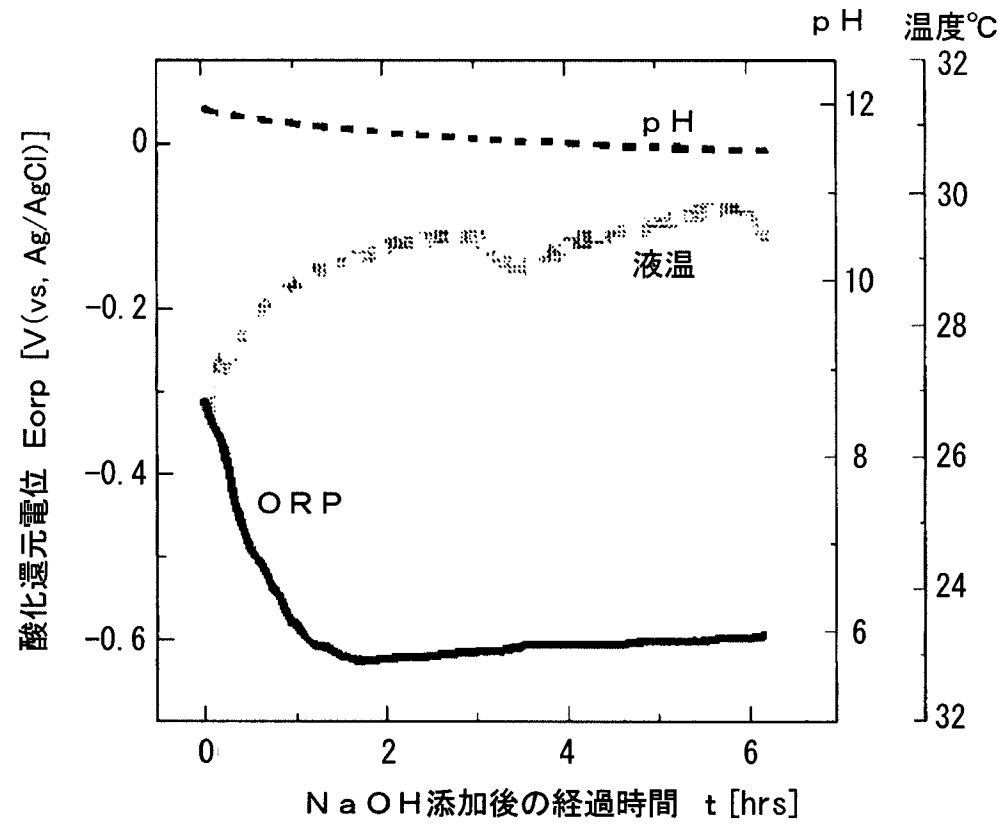
[[図3]]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)i, H01B13/00(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)

B22F1/00-8/00, B22F9/00-9/30, H01B13/00

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 1996-2007
 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 A	JP 2006-183072 A (Namics Corp.), 13 July, 2006 (13.07.06), Claims 1, 4; Par. Nos. [0022], [0033] (Family: none)	1 2-13
X A	JP 2006-077252 A (Optnics Precision Co., Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), Claims 1, 3; Par. No. [0050]; Fig. 1 (Family: none)	2, 5 3, 4, 6-8
A	JP 2006-075708 A (Optnics Precision Co., Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), Par. No. [0035] & WO 2006/028257 A1	2-8

☒ 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
16 October, 2007 (16.10.07)Date of mailing of the international search report
30 October, 2007 (30.10.07)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064793

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 2004-124133 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claim 1; Par. No. [0071]; Figs. 1, 7 & US 2004/0131538 A1	3-8
A	JP 04-059904 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 26 February, 1992 (26.02.92), Claims (Family: none)	9-13
A	JP 05-156326 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 June, 1993 (22.06.93), Par. No. [0011] & EP 0508757 A1 & US 5250101 A	13

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, B22F9/24(2006.01)i, H01B13/00(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. B22F1/00-8/00, B22F9/00-9/30, H01B13/00

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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 A	J P 2 0 0 6 - 1 8 3 0 7 2 A (ナミックス株式会社) 2 0 0 6 . 0 7 . 1 3, 請求項 1, 4, 【0 0 2 2】, 【0 0 3 3】 (ファミリーなし)	1 2 - 1 3
X A	J P 2 0 0 6 - 0 7 7 2 5 2 A (株式会社オプトニクス精密) 2 0 0 6 . 0 3 . 2 3, 請求項 1, 3, 【0 0 5 0】, 図 1 (ファミリーなし)	2, 5 3, 4, 6 - 8

☒ 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 6 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 0 . 2 0 0 7

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)

河口 展明

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

4 K

3 7 7 0

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	J P 2006-075708 A (株式会社オプトニクス精密) 2006.03.23, 【0035】 & WO 2006/028 257 A1	2-8
A	J P 2004-124133 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.04.22, 請求項1, 【0071】, 図1, 7 & U S 2004/0131538 A1	3-8
A	J P 04-059904 A (住友金属鉱山株式会社) 1992. 02.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9-13
A	J P 05-156326 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1993. 06.22, 【0011】 & EP 0508757 A1 & U S 5250101 A	13