

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/116349

発行日 平成23年7月21日(2011.7.21)

(43) 国際公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 1/02 (2006.01)	B 2 2 F 1/02 A	4 K 0 1 8
H O 1 B 5/00 (2006.01)	H O 1 B 5/00 K	5 G 3 0 1
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 5/00 B	5 G 3 0 7
H O 1 B 1/22 (2006.01)	H O 1 B 13/00 5 O 1 Z	
H O 1 B 5/14 (2006.01)	H O 1 B 1/22 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2010-503804 (P2010-503804)	(71) 出願人 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/052939	
(22) 国際出願日 平成21年2月19日(2009.2.19)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-74448 (P2008-74448)	(74) 代理人 100106909 弁理士 棚井 澄雄
(32) 優先日 平成20年3月21日(2008.3.21)	(74) 代理人 100064908 弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100094400 弁理士 鈴木 三義
	(74) 代理人 100106057 弁理士 柳井 則子
	(72) 発明者 中西 啓 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

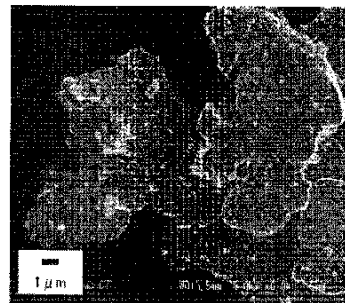
(54) 【発明の名称】 銅ナノ粒子被覆銅フィラー、その製造方法、銅ペーストおよび金属膜を有する物品

(57) 【要約】

従来のものより体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を形成できる銅ナノ粒子被覆銅フィラー、その製造方法、体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を形成できる銅ペーストおよび体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を有する物品を提供する。

平均粒子径が0.5~20 μ mである銅フィラーの表面が、平均粒子径が50~100nmである銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィラーであり、銅フィラー100質量部に対する銅ナノ粒子の量が、5~50質量部である銅ナノ粒子被覆銅フィラーを用いる。

[×12]



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である銅フィルターの表面が、平均粒子径が $50 \sim 100 \text{nm}$ である銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィルターであり、
銅フィルター 100 質量部に対する銅ナノ粒子の量が、 $5 \sim 50$ 質量部である、銅ナノ粒子被覆銅フィルター。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の銅ナノ粒子被覆銅フィルターを製造する方法であって、
下記の工程 (I) ~ (II) を有する、銅ナノ粒子被覆銅フィルターの製造方法。

(I) 平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である銅フィルターの表面に、平均粒子径が $20 \sim 50 \text{nm}$ である水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィルターを得る工程。

10

(II) 前記水素化銅ナノ粒子被覆銅フィルターを、不活性ガス雰囲気下、 $50 \sim 100$ で焼成し、前記銅フィルターの表面が、平均粒子径が $50 \sim 100 \text{nm}$ である銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィルターを得る工程。

【請求項 3】

前記工程 (I) が、下記の工程 (I-1) ~ (I-2) からなる、請求項 2 に記載の銅ナノ粒子被覆銅フィルターの製造方法。

(I-1) 平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である銅フィルターおよび平均粒子径が $20 \sim 50 \text{nm}$ である水素化銅ナノ粒子を分散媒に分散させ、分散液を得る工程。

20

(I-2) 前記分散液から分散媒を揮発させて取り除くことにより、銅フィルターの表面に水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィルターを得る工程。

【請求項 4】

前記分散媒の比誘電率が、 $4 \sim 40$ である、請求項 3 に記載の銅ナノ粒子被覆銅フィルターの製造方法。

【請求項 5】

前記工程 (I-1) における分散媒の量が、前記銅フィルターおよび前記水素化銅ナノ粒子の合計 100 質量部に対して、 $250 \sim 1250$ 質量部である、請求項 3 または 4 に記載の銅ナノ粒子被覆銅フィルターの製造方法。

【請求項 6】

前記水素化銅ナノ粒子が、下記の工程 (a) ~ (c) を経て製造される、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の銅ナノ粒子被覆銅フィルターの製造方法。

30

(a) 水溶性銅化合物を水に溶解し、銅イオンを含む水溶液を調製する工程。

(b) 前記水溶液に酸を加えて pH を 3 以下に調整する工程。

(c) 前記 pH が 3 以下の水溶液を攪拌しながら、該水溶液に還元剤を加えて銅イオンを還元し、平均粒子径が $20 \sim 50 \text{nm}$ である水素化銅ナノ粒子を生成させる工程。

【請求項 7】

前記工程 (b) における酸が、ギ酸である、請求項 6 に記載の銅ナノ粒子被覆銅フィルターの製造方法。

【請求項 8】

前記工程 (c) における還元剤が、金属水素化物または次亜リン酸である、請求項 6 に記載の銅ナノ粒子被覆銅フィルターの製造方法。

40

【請求項 9】

請求項 1 に記載の銅ナノ粒子被覆銅フィルターと、樹脂バインダとを含む、銅ペースト。

【請求項 10】

銅ナノ粒子被覆銅フィルター 100 質量部に対して、樹脂バインダの量が $5 \sim 50$ 質量部である、請求項 9 に記載の銅ペースト。

【請求項 11】

基材と、該基材上に、請求項 9 に記載の銅ペーストを塗布、焼成して形成された金属膜とを有する、物品。

50

【請求項 1 2】

金属膜の体積抵抗率が 1.0×10^{-4} cm 以下である、請求項 1 1 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅ナノ粒子被覆銅フィラー、その製造方法、該銅ナノ粒子被覆銅フィラーを含む銅ペースト、および該銅ペーストから形成される金属膜を有する物品に関する。

【背景技術】

【0002】

銀フィラーを含む銀ペーストを基材上に所望の配線パターン状に塗布、焼成して、所望の配線パターンの金属膜を有するプリント基板等を製造する方法が知られている。しかし、銀の金属膜は、イオンマイグレーションを起こしやすい。

10

そのため、電子機器の信頼性を考慮して、銀ペーストの代わりに銅ペーストを用いることが検討されている。しかし、銅フィラーは、酸化しやすいため、銅フィラーの表面の酸化皮膜の影響で、銅フィラーを焼成してなる銅の金属膜の体積抵抗率は高くなってしま

う。体積抵抗率の低い金属膜を形成できる金属ペーストとしては、下記のもものが提案されている。

平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である金属フィラーと、平均粒子径が $1 \sim 100 \text{nm}$ である金属超微粒子とを含む金属ペースト（特許文献 1）。

20

【0003】

しかし、該金属ペーストにおいて実際に効果が確認されているのは、金属フィラーとして銀フィラーを選択し、金属超微粒子として銀微粒子を選択した場合だけであり、金属フィラーとして銅フィラーを選択し、金属超微粒子として銅微粒子を選択し、これらを単に混合しても、銅フィラーの酸化皮膜による金属膜の体積抵抗率の上昇を抑えることはできない。

【特許文献 1】国際公開第 02 / 35554 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

本発明は、従来のもものより体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を形成できる銅ナノ粒子被覆銅フィラー、その製造方法、体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を形成できる銅ペーストおよび体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を有する物品を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーは、平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である銅フィラーの表面が、平均粒子径が $50 \sim 100 \text{nm}$ である銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィラーであり、銅フィラー 100 質量部に対する銅ナノ粒子の量が、 $5 \sim 50$ 質量部であることを特徴とする。

【0006】

40

本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーの製造方法は、下記の工程 (I) ~ (II) を有することを特徴とする。

(I) 平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である銅フィラーの表面に、平均粒子径が $20 \sim 50 \text{nm}$ である水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程。

(II) 前記水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを、不活性ガス雰囲気下、 $50 \sim 100$ で焼成し、銅フィラーの表面が、平均粒子径が $50 \sim 100 \text{nm}$ である銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程。

【0007】

前記工程 (I) は、下記の工程 (I-1) ~ (I-2) からなることが好ましい。

50

(I - 1) 平均粒子径が 0 . 5 ~ 2 0 μ m である銅フィラーおよび平均粒子径が 2 0 ~ 5 0 である水素化銅ナノ粒子を分散媒に分散させ、分散液を得る工程。

(I - 2) 前記分散液から分散媒を揮発させて取り除くことにより、銅フィラーの表面に水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程。

【 0 0 0 8 】

前記分散媒の比誘電率は、4 ~ 4 0 であることが好ましい。

前記工程 (I - 1) における分散媒の量は、銅フィラーおよび水素化銅ナノ粒子の合計 1 0 0 質量部に対して、2 5 0 ~ 1 2 5 0 質量部であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

前記水素化銅ナノ粒子は、下記の工程 (a) ~ (c) を経て製造されることが好ましい 10

(a) 水溶性銅化合物を水に溶解し、銅イオンを含む水溶液を調製する工程。

(b) 前記水溶液に酸を加えて p H を 3 以下に調整する工程。

(c) 前記 p H が 3 以下の水溶液を攪拌しながら、該水溶液に還元剤を加えて銅イオンを還元し、平均粒子径が 2 0 ~ 5 0 n m である水素化銅ナノ粒子を生成させる工程。

【 0 0 1 0 】

本発明の銅ペーストは、本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーと、樹脂バインダとを含むことを特徴とする。

本発明の物品は、基材と、該基材上に、本発明の銅ペーストを塗布、焼成して形成された金属膜とを有することを特徴とする。 20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーによれば、体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を形成できる。

本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーの製造方法によれば、体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を形成できる銅ナノ粒子被覆銅フィラーを製造できる。

本発明の銅ペーストによれば、体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を形成できる。

本発明の物品は、体積抵抗率が低く抑えられた銅の金属膜を有する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【 図 1 】 水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーの S E M 像である。

【 図 2 】 銅ナノ粒子被覆銅フィラーの S E M 像である。

【 図 3 】 銅フィラーと水素化銅ナノ粒子との混合物の S E M 像である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 3 】

< 銅ナノ粒子被覆銅フィラー >

本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーは、銅フィラーの表面の少なくとも一部が銅ナノ粒子で被覆されたものである。

銅フィラーの表面が銅ナノ粒子で被覆されていることは、走査型電子顕微鏡 (以下、S E M と記す。) 像を観察し、銅フィラーの表面の少なくとも一部に複数の銅ナノ粒子が付着していることから確認できる。銅フィラーと銅ナノ粒子とを単に混合しただけでは、銅フィラーと銅ナノ粒子の集合体とが個別に存在し、銅フィラーの表面が銅ナノ粒子で被覆されているものとは明確に区別できる。 40

【 0 0 1 4 】

(銅フィラー)

銅フィラーとしては、銅ペーストに用いられる公知の銅粒子が挙げられる。

銅フィラーの平均粒子径は、0 . 5 ~ 2 0 μ m であり、1 ~ 1 0 μ m が好ましい。銅フィラーの平均粒子径が 0 . 5 μ m 以上であれば、銅ペーストの流動特性が良好となる。銅フィラーの平均粒子径が 2 0 μ m 以下であれば、微細配線が作製しやすくなる。

銅フィラーの平均粒子径は、透過型電子顕微鏡 (以下、T E M と記す。) 像または S E 50

M像の中から無作為に選ばれた100個の銅フィラーの粒子径を測定し、平均することにより算出する。

【0015】

(銅ナノ粒子)

銅ナノ粒子の平均粒子径は、50~100nmであり、60~80nmが好ましい。銅ナノ粒子の平均粒子径が50nm以上であれば、銅ナノ粒子の融着・成長に伴う体積収縮により金属膜に生じるクラックが発生しにくい。銅ナノ粒子の平均粒子径が100nm以下であれば、表面融解温度が十分に低下するため、表面融解が起こりやすくなり、また、緻密な金属膜を形成できることから導電性の向上が期待できる。

銅ナノ粒子の平均粒子径は、TEM像またはSEM像の中から無作為に選ばれた100個の銅ナノ粒子の粒子径を測定し、平均することにより算出する。

【0016】

銅ナノ粒子の量は、銅フィラー100質量部に対して、5~50質量部であり、10~35質量部が好ましい。銅ナノ粒子の量が5質量部以上であれば、銅フィラー間の導電パスを増やすことができ、金属膜の体積抵抗率が低く抑えられる。銅ナノ粒子の量が50質量部以下であれば、銅ナノ粒子の添加に伴う銅ペーストの流動性の低下を抑えることができる。

本発明における銅ナノ粒子の量は、水素化銅ナノ粒子と銅フィラーを分散媒に添加する際の添加量から算出できる。

【0017】

以上説明した本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーにあっては、銅フィラーの表面が銅ナノ粒子で被覆されているため、金属膜を形成する際に銅フィラー間に銅ナノ粒子が必ず存在することになる。そのため、銅ナノ粒子によって導電パスが確実に形成され、金属膜の体積抵抗率が低く抑えられる。また、銅フィラーから独立して存在する余分な銅ナノ粒子が存在しないため、高価である銅ナノ粒子の量を低く抑えることができる。また、銅フィラーから独立して存在する余分な銅ナノ粒子が存在しないため、銅ペーストにした際に、銅ペーストの粘度の増加を抑えることができる。

【0018】

<銅ナノ粒子被覆銅フィラーの製造方法>

本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーの製造方法は、下記の工程(I)~(II)を有する方法である。

(I)平均粒子径が0.5~20 μ mである銅フィラーの表面に、平均粒子径が20~50nmである水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程。

(II)前記水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを、不活性ガス雰囲気下、50~100で焼成し、銅フィラーの表面が、平均粒子径が50~100nmである銅ナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程。

【0019】

工程(I)：

工程(I)は、下記の工程(I-1)~(I-2)からなることが好ましい。

(I-1)平均粒子径が0.5~20 μ mである銅フィラーおよび平均粒子径が20~50nmである水素化銅ナノ粒子を分散媒に分散させ、分散液を得る工程。

(I-2)前記分散液から分散媒を揮発させて取り除くことにより、銅フィラーの表面に水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る工程。

【0020】

工程(I-1)：

分散媒の比誘電率は、4~40が好ましく、10~30がより好ましい。分散媒の比誘電率が4以上であれば、水素化銅ナノ粒子の分散性が良好となる。分散媒の比誘電率が40以下であれば、銅フィラーの分散性が良好となる。

分散媒としては、下記のものが挙げられる。括弧内は比誘電率である。

10

20

30

40

50

メチルアルコール(33.0(20))、エチルアルコール(25.3(20))、1-プロパノール(20.8(20))、2-プロパノール(20.2(20))、1-ブタノール(17.8(20))、2-ブタノール(17.3(20))、イソブチルアルコール(17.9(20))、1-ペンタノール(15.1(25))、イソペンチルアルコール(14.7(20))、1-ヘキサノール(13.3(20))、1-オクタノール(10.3(20))、シクロヘキサノール(16.4(20))、シクロヘキサノン(16.1(20))、アセトン(21.0(20))、オクチルアルコール(10.3(20))、酢酸エチル(6.1(20))等。

分散媒としては、銅フィラーと水素化銅ナノ粒子ともに分散性に優れる点から、1-プロパノール(20.8(20))または2-プロパノール(20.2(20))が好ましい。

10

【0021】

工程(I-1)における分散媒の量は、銅フィラーおよび水素化銅ナノ粒子の合計100質量部に対して、250~1250質量部が好ましく、300~750質量部がより好ましい。分散媒の量が250質量部以上であれば、分散媒中に水素化銅ナノ粒子と銅フィラーを均一に分散させることができる。分散媒の量が1250質量部以下であれば、分散媒を揮発させるのに要する時間が短く、製造コストを抑えることができる。

【0022】

水素化銅ナノ粒子は、銅原子が水素原子と結合した状態で存在し、50~100で金属銅と水素とに分解する性質を有する。

20

水素化銅ナノ粒子としては、たとえば、後述する水素化銅ナノ粒子の製造方法で得られるものが挙げられる。

【0023】

水素化銅ナノ粒子の平均粒子径は、20~50nmであり、25~40nmが好ましい。水素化銅ナノ粒子の平均粒子径が20nm以上であれば、焼成時の水素化銅ナノ粒子同士の凝集を抑えることができる。水素化銅ナノ粒子の平均粒子径が50nm以下であれば、表面活性が十分に高い水素化銅ナノ粒子を得ることができる。

水素化銅ナノ粒子の平均粒子径は、TEM像またはSEM像の中から無作為に選ばれた100個の粒子の粒子径を測定し、平均することにより算出する。

【0024】

30

水素化銅ナノ粒子の量は、銅フィラー100質量部に対して、5~50質量部であり、10~35質量部が好ましい。水素化銅ナノ粒子の量が5質量部以上であれば、銅フィラー間の導電パスを増やすことができ、金属膜の体積抵抗率が低く抑えられる。水素化銅ナノ粒子の量が50質量部以下であれば、水素化銅ナノ粒子の添加に伴う分散液の流動性の悪化を抑えることができる。

【0025】

工程(I-2)：

分散媒の揮発は、-40~-20kPaの減圧下で徐々に行うことが好ましい。該圧力が-40kPa以上であれば、分散媒が完全に揮発する直前まで水素化銅ナノ粒子と銅フィラーを均一に分散させておくことができる。該圧力が-20kPa以下であれば、分散媒を揮発させるのに要する時間が短く、製造コストを抑えることができる。

40

銅フィラーの表面が水素化銅ナノ粒子で被覆されていることは、SEM像を観察し、銅フィラーの表面の少なくとも一部に複数の水素化銅ナノ粒子が付着していることから確認できる。

【0026】

工程(II)：

水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを不活性ガス雰囲気下、50~100で焼成することにより、銅フィラーの表面の水素化銅ナノ粒子が金属銅と水素とに分解すると同時に、ナノ粒子同士が焼結し、粒子径が50~100nmの銅ナノ粒子が得られる。

【0027】

50

不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が挙げられ、窒素ガスが好ましい。

焼成温度は、50～100 であり、60～80 が好ましい。焼成温度が50 以上であれば、金属膜に生じるクラックの発生を抑制できる銅ナノ粒子被覆銅ファイラーが得られる。焼成温度が100 以下であれば、銅ナノ粒子表面の活性が失われていない銅ナノ粒子被覆銅ファイラーが得られる。

【0028】

(水素化銅ナノ粒子の製造方法)

水素化銅ナノ粒子は、たとえば、下記の工程(a)～(d)を有する方法(湿式還元法)によって製造される。

(a)水溶性銅化合物を水に溶解し、銅イオンを含む水溶液を調製する工程。

(b)前記水溶液に酸を加えてpHを3以下に調整する工程。

(c)前記pHが3以下の水溶液を攪拌しながら、該水溶液に還元剤を加えて銅イオンを還元し、平均粒子径が20～50nmである水素化銅ナノ粒子を生成させる工程。

(d)必要に応じて、前記水素化銅ナノ粒子を分散媒に再分散させて精製する工程。

【0029】

工程(a)：

水溶性銅化合物としては、硫酸銅、硝酸銅、ギ酸銅、酢酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅等が挙げられる。

水溶性銅化合物の濃度は、水溶液100質量%中、0.1～30質量%が好ましい。水溶液中の水溶性銅化合物の濃度が0.1質量%以上であれば、水の量が抑えられ、また、水素化銅ナノ粒子の生産効率が良好となる。水溶液中の水溶性銅化合物の濃度が30質量%以下であれば、水素化銅ナノ粒子の収率の低下が抑えられる。

【0030】

工程(b)：

水溶液のpHを3以下に調整する酸としては、クエン酸、マレイン酸、マロン酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、水素化銅ナノ粒子が酸化されにくくなる点から、ギ酸が好ましい。

水溶液のpHを3以下に調整することにより、水溶液中の銅イオンが還元剤により還元されやすくなり、水素化銅ナノ粒子が生成しやすくなる。水溶液のpHが3を超えると、水素化銅ナノ粒子が生成せずに、金属銅ナノ粒子が生成するおそれがある。

水溶液のpHは、水素化銅ナノ粒子を短時間で生成できる点から、2～2.5が好ましい。

なお、工程(a)と工程(b)は、同時に行ってもよい。

【0031】

工程(c)：

銅イオンは酸性下で還元剤により還元され、徐々に水素化物銅ナノ粒子が成長して、平均粒子径が20～50nmである水素化物銅ナノ粒子が生成する。水溶液のpHを3以下に調整する酸としてギ酸を用いた場合、該水素化銅ナノ粒子は、ただちに共存しているギ酸により表面を覆われ、安定化する。

【0032】

還元剤としては、大きな還元作用があることから金属水素化物または次亜リン酸が好ましい。金属水素化物としては、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等が挙げられ、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウムが好ましい。

【0033】

還元剤の添加量は、銅イオンに対して1.5～10倍当量数が好ましい。還元剤の添加量が銅イオンに対して1.5倍当量数以上であれば、還元作用が充分となる。還元剤の添加量が銅イオンに対して10倍当量数以下であれば、水素化銅ナノ粒子に含まれる不純物

10

20

30

40

50

(ナトリウム、ホウ素、リン等。)の量が抑えられる。

還元剤を加える際の水溶液の温度は、5～60 が好ましく、20～50 がより好ましい。水溶液の温度が60 以下であれば、水素化銅ナノ粒子の分解が抑えられる。

【0034】

工程(d)：

水素化銅ナノ粒子を含む懸濁液を静置すると、水素化銅ナノ粒子が凝集して沈殿する。該沈殿物を分散媒に再分散させた後、水素化銅ナノ粒子を再び凝集させて沈殿させる方法で精製することにより、高純度化した水素化銅ナノ粒子が得られる。

【0035】

<銅ペースト>

本発明の銅ペーストは、本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーと、樹脂バインダとを含む。

樹脂バインダとしては、金属ペーストに用いられる公知の樹脂バインダ(熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等。)等が挙げられ、焼成時の温度において十分な硬化がなされる樹脂成分を選択して用いることが好ましい。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、オリゴエステルアクリレート樹脂、キシレン樹脂、ビスマレイドトリアジン樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、オキサタン樹脂、オキサジン樹脂等が挙げられ、フェノール樹脂、エポキシ樹脂またはオキサジン樹脂が好ましい。

熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、アクリル樹脂、ケトン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル等が挙げられる。

【0036】

銅ペースト中の樹脂バインダの量は、銅ナノ粒子被覆銅フィラーの体積と該フィラー間に存在する空隙との比率に応じて適宜選択すればよく、通常、銅ナノ粒子被覆銅フィラー100質量部に対して、5～50質量部が好ましく、5～20質量部がより好ましい。樹脂バインダの量が5質量部以上であれば、ペーストの流動特性が良好となる。樹脂バインダの量が50質量部以下であれば、金属膜の体積抵抗率が低く抑えられる。

【0037】

本発明の銅ペーストは、必要に応じて、溶媒、公知の添加剤(レベリング剤、カップリング剤、粘度調整剤、酸化防止剤等。)等を、本発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。

以上説明した本発明の銅ペーストにあっては、本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーを含んでいるため、従来銅ペーストに比べ体積抵抗率の低い金属膜を形成できる。

【0038】

<物品>

本発明の物品は、基材と、該基材上に、本発明の銅ペーストを塗布、焼成して形成された金属膜とを有する

【0039】

基材としては、ガラス基板、プラスチック基材(ポリイミド基板、ポリエステル基板等。)、繊維強化複合材料(ガラス繊維強化樹脂基板等。)等が挙げられる。

【0040】

塗布方法としては、スクリーン印刷、ロールコート法、エアナイフコート法、ブレードコート法、バーコート法、グラビアコート法、ダイコート法、スライドコート法等の公知の方法が挙げられる。

【0041】

焼成方法としては、温風加熱、熱輻射等の方法が挙げられる。

焼成温度および焼成時間は、金属膜に求められる特性に応じて適宜決定すればよい。焼成温度は、100～300 が好ましい。焼成温度が100 以上であれば、銅フィラーと銅ナノ粒子との焼結が進行しやすくなる。焼成温度が300 以下であれば、金属膜を

10

20

30

40

50

形成する基材としてプラスチックフィルムを用いることができる。

【0042】

金属膜の体積抵抗率は、 1.0×10^{-4} cm以下が好ましい。体積抵抗率が 1.0×10^{-4} cmを超えると、電子機器用の導電体としての使用が困難となる場合がある。

以上説明した本発明の物品にあつては、金属膜を本発明の銅ペーストから形成しているため、従来の銅の金属膜に比べ金属膜の体積抵抗率が低い。

【実施例】

【0043】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

例1～5は実施例であり、例6～9は比較例である。

【0044】

(水素化銅ナノ粒子の同定)

水素化銅ナノ粒子の同定は、X線回折装置(リガク社製、TTR-III)にて行った。

【0045】

(平均粒子径)

銅フィラーおよびナノ粒子の平均粒子径は、TEM(日本電子社製、JEM-1230)にて得られたTEM像の中から無作為に選ばれた100個の粒子の粒子径を測定し、平均することにより算出した。

【0046】

(金属膜の厚さ)

金属膜の厚さは、DEKTA3(Veeco metrology Group社製)を用いて測定した。

【0047】

(金属膜の体積抵抗率)

金属膜の体積抵抗率は、四探針式体積抵抗率計(三菱油化社製、型式:loresta IPMCP-T250)を用いて測定した。

【0048】

[例1]

ガラス容器内にて、酢酸銅(II)水和物の5.2gを蒸留水の30gおよびギ酸の3.3gで溶解して、銅イオンを含む水溶液を調製した。該水溶液のpHは2.7であった。

該水溶液を激しく攪拌しながら、20で該水溶液に4質量%の水素化ホウ素ナトリウム水溶液の23gをゆっくり滴下した。滴下終了後、10分間そのまま攪拌を続け、懸濁液を得た。

【0049】

遠心分離によって懸濁液中の凝集物を沈殿させ、沈殿物を分離した。該沈殿物を2-プロパノールの30gに再分散させた後、再び遠心分離によって凝集物を沈殿させ、沈殿物を分離した。精製後の沈殿物をX線回折で同定したところ、水素化銅ナノ粒子であることが確認された。水素化銅ナノ粒子の平均粒子径は30nmであった。

【0050】

水素化銅ナノ粒子の0.8gおよび銅フィラー(三井金属鉱業社製、1400YP、平均粒子径:7μm)の3.2gをそれぞれ2-プロパノール(比誘電率:20.2(20))の20gに分散させ、両者を混合し、分散液を得た。水素化銅ナノ粒子の添加量は銅フィラー100質量部に対して、25質量部であった。また、2-プロパノールの添加量は、銅フィラーおよび水素化銅ナノ粒子の合計100質量部に対して500質量部であった。分散液から2-プロパノールを-35kPaの減圧下で揮発させて徐々に取り除き、銅フィラーの表面に水素化銅ナノ粒子を被覆させ、水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを

10

20

30

40

50

得た。水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーのSEM像を図1に示す。

【0051】

水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを、窒素ガス雰囲気下、80℃で30分間焼成し、銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得た。銅ナノ粒子の平均粒子径は70nmであり、銅フィラーの平均粒子径は7μmであった。また、銅フィラー100質量部に対する銅ナノ粒子の量は、25質量部であった。銅ナノ粒子被覆銅フィラーのSEM像を図2に示す。

【0052】

銅ナノ粒子被覆銅フィラーの1.2gを、非晶質ポリエステル樹脂（東洋紡績社製、バイロン103）の0.135gをシクロヘキサノン（純正化学社製、特級）の0.315gに溶解した樹脂バインダ溶液の0.45gに加えた。非晶質ポリエステル樹脂の添加量は銅フィラーおよび水素化銅ナノ粒子100質量部に対して、11.3質量部であった。該混合物を乳鉢中で混ぜ合わせた後、室温で減圧下に置き、シクロヘキサノンを除去し、銅ペーストを得た。

【0053】

銅ペーストをガラス基板に塗布し、窒素ガス雰囲気下、150℃で1時間焼成し、厚さ100μmの金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0054】

〔例2〕

水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを、窒素ガス雰囲気下、50℃で30分間焼成した以外は、例1と同様にして銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得た。銅ナノ粒子の平均粒子径は51nmであり、銅フィラーの平均粒子径は7μmであった。また、銅フィラー100質量部に対する銅ナノ粒子の量は、25質量部であった。

【0055】

該銅ナノ粒子被覆銅フィラーを用いた以外は、例1と同様にして銅ペーストを調製し、金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0056】

〔例3〕

水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを、窒素ガス雰囲気下、100℃で30分間焼成した以外は、例1と同様にして銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得た。銅ナノ粒子の平均粒子径は97nmであり、銅フィラーの平均粒子径は7μmであった。また、銅フィラー100質量部に対する銅ナノ粒子の量は、25質量部であった。

【0057】

該銅ナノ粒子被覆銅フィラーを用いた以外は、例1と同様にして銅ペーストを調製し、金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0058】

〔例4〕

水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る際の分散媒としてメチルアルコール（比誘電率：33.0（20℃））を用いた以外は、例1と同様にして銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得た。銅ナノ粒子の平均粒子径は70nmであり、銅フィラーの平均粒子径は7μmであった。また、銅フィラー100質量部に対する銅ナノ粒子の量は、25質量部であった。

【0059】

該銅ナノ粒子被覆銅フィラーを用いた以外は、例1と同様にして銅ペーストを調製し、金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0060】

〔例5〕

水素化銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得る際の分散媒として酢酸エチル（比誘電率：6.1（20℃））を用いた以外は、例1と同様にして銅ナノ粒子被覆銅フィラーを得た。銅ナノ粒子の平均粒子径は71nmであり、銅フィラーの平均粒子径は7μmであった。また、銅フィラー100質量部に対する銅ナノ粒子の量は、25質量部であった。

【0061】

10

20

30

40

50

該銅ナノ粒子被覆銅フィラーを用いた以外は、例1と同様にして銅ペーストを調製し、金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0062】

〔例6〕

銅フィラー（三井金属鉱業社製、1400YP、平均粒子径：7 μ m）の1.2gを、非晶質ポリエステル樹脂（東洋紡績社製、パイロン103）の0.135gをシクロヘキサノン（純正化学社製、特級）の0.315gに溶解させた樹脂バインダ溶液の0.45gに加えた。非晶質ポリエステル樹脂の添加量は銅フィラー100質量部に対して、11.3質量部であった。該混合物を乳鉢中で混ぜ合わせた後、室温で減圧下に置き、シクロヘキサノン除去し、銅ペーストを得た。

10

【0063】

銅ペーストをガラス基板に塗布し、窒素ガス雰囲気下、150で1時間焼成し、厚さ100 μ mの金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0064】

〔例7〕

例1で得られた水素化銅ナノ粒子の0.8gと、銅フィラー（三井金属鉱業社製、1400YP、平均粒子径：7 μ m）の3.2gとを乳鉢中で混ぜ合わせた。水素化銅ナノ粒子と銅フィラーとの混合物のSEM像を図3に示す。銅フィラー（SEM像の中央）と水素化銅ナノ粒子の集合体（SEM像の上および右下）が個別に存在することが確認された。該混合物を、窒素ガス雰囲気下、80で30分間焼成し、銅ナノ粒子と銅フィラーとの混合物を得た。銅ナノ粒子の平均粒子径は70nmであり、銅フィラーの平均粒子径は7 μ mであった。銅ナノ粒子の添加量は銅フィラー100質量部に対して、2.5質量部であった。

20

【0065】

銅ナノ粒子と銅フィラーとの混合物の1.2gを、非晶質ポリエステル樹脂（東洋紡績社製、パイロン103）の0.135gをシクロヘキサノン（純正化学社製、特級）の0.315gに溶解させた樹脂バインダ溶液の0.45gに加えた。非晶質ポリエステル樹脂の添加量は銅ナノ粒子と銅フィラーとの混合物100質量部に対して、11.3質量部であった。該混合物を乳鉢中で混ぜ合わせた後、室温で減圧下に置き、シクロヘキサノン除去し、銅ペーストを得た。

30

【0066】

銅ペーストをガラス基板に塗布し、窒素ガス雰囲気下、150で1時間焼成し、厚さ100 μ mの金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0067】

〔例8〕

例1で得られた水素化銅ナノ粒子の0.8gと、銅フィラー（三井金属鉱業社製、1400YP、平均粒子径：7 μ m）の3.2gとを乳鉢中で混ぜ合わせた後、該混合物を、窒素ガス雰囲気下、50で30分間焼成し、銅ナノ粒子と銅フィラーとの混合物を得た。銅ナノ粒子の平均粒子径は51nmであり、銅フィラーの平均粒子径は7 μ mであった。銅ナノ粒子の添加量は銅フィラー100質量部に対して、2.5質量部であった。

40

【0068】

該銅ナノ粒子と銅フィラーとの混合物を用いた以外は、例7と同様にして銅ペーストを調製し、金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

【0069】

〔例9〕

例1で得られた水素化銅ナノ粒子の0.8gと、銅フィラー（三井金属鉱業社製、1400YP、平均粒子径：7 μ m）の3.2gとを乳鉢中で混ぜ合わせた後、該混合物を、窒素ガス雰囲気下、100で30分間焼成し、銅ナノ粒子と銅フィラーとの混合物を得た。銅ナノ粒子の平均粒子径は97nmであり、銅フィラーの平均粒子径は7 μ mであった。銅ナノ粒子の添加量は銅フィラー100質量部に対して、2.5質量部であった。

50

【 0 0 7 0 】

該銅ナノ粒子と銅フィラーとの混合物を用いた以外は、例 7 と同様にして銅ペーストを調製し、金属膜を形成した。金属膜の体積抵抗率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

例	水素化銅ナノ粒子 (nm)	分散媒の誘電率	焼成温度 (°C)	銅ナノ粒子 (nm)	銅フィラー (μm)	銅フィラーと銅ナノ粒子との状態	銅フィラーに対する銅ナノ粒子の量 (質量部)	金属膜の体積抵抗率 (Ω cm)
1	30	20.2	80	70	7	被覆	25	5.0×10^{-5}
2	30	20.2	50	51	7	被覆	25	8.0×10^{-5}
3	30	20.2	100	97	7	被覆	25	9.3×10^{-5}
4	30	33.0	80	70	7	被覆	25	8.1×10^{-5}
5	30	6.1	80	71	7	被覆	25	8.0×10^{-5}
6	—	—	—	—	7	—	—	3.5×10^{-4}
7	30	—	80	70	7	混合	25	3.2×10^{-4}
8	30	—	50	51	7	混合	25	3.1×10^{-4}
9	30	—	100	97	7	混合	25	3.3×10^{-4}

10

20

【産業上の利用可能性】

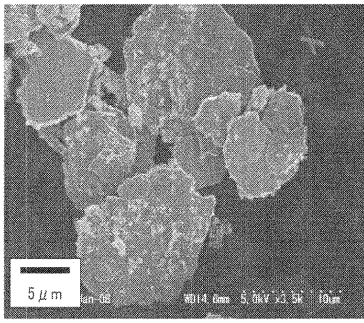
【 0 0 7 2 】

本発明の銅ナノ粒子被覆銅フィラーおよび銅ペーストは、様々な用途に利用でき、たとえば、プリント配線板等における配線パターンの形成および修復、半導体パッケージ内の層間配線、プリント配線板と電子部品との接合等の用途に利用できる。

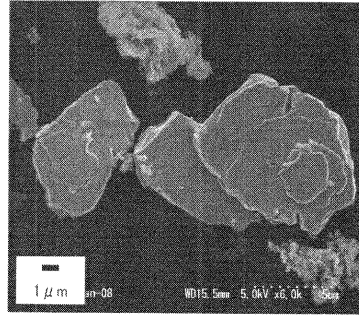
なお、2008年3月21日に出願された日本特許出願2008-074448号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

30

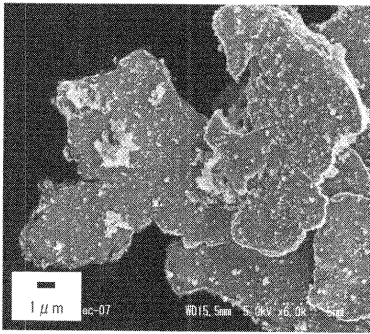
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/052939
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B1/22(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) B22F1/00, B22F1/02, B22F9/00-B22F9/30, H01B1/22, H01B5/00 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 1996-2009 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)		
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 2006-339057 A (NEC Corp.), 14 December, 2006 (14.12.06), Claims (Family: none)	1, 9-12 2-8
A	JP 2007-100155 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 19 April, 2007 (19.04.07), Claims & WO 2007/040195 A1 & KR 10-2008-52646 A	1-12
A	JP 2006-124814 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 May, 2006 (18.05.06), Claims; Par. Nos. [0014] to [0019] (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 12 May, 2009 (12.05.09)		Date of mailing of the international search report 26 May, 2009 (26.05.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052939

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 2001-176325 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 29 June, 2001 (29.06.01), Claims & US 2001/3362 A1 & US 2004/26669 A1 & US 2005/161643 A1 & KR 10-2001-61953 A	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 2 9 3 9									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, H01B5/00(2006.01)i, H01B1/22(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 (IPC)) Int.Cl. B22F1/00, B22F1/02, B22F9/00-B22F9/30, H01B1/22, H01B5/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009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									
X A	JP 2006-339057 A (日本電気株式会社) 2006.12.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1,9-12 2-8									
A	JP 2007-100155 A (三井金属鉱業株式会社) 2007.04.19, 特許請求の範囲 & WO 2007/040195 A1 & KR 10-2008-52646 A	1-12									
A	JP 2006-124814 A (旭硝子株式会社) 2006.05.18, 特許請求の範囲, 段落0014-0019 (ファミリーなし)	1-12									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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 12.05.2009		国際調査報告の発送日 26.05.2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 浅井 雅弘	4 K 3950								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3435								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 2 9 3 9

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 2001-176325 A (同和鉱業株式会社) 2001.06.29, 特許請求の範囲 & US 2001/3362 A1 & US 2004/26669 A1 & US 2005/161643 A1 & KR 10-2001-61953 A	1-12

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	H 0 1 B 5/14	Z
	B 2 2 F 1/00	L
	B 2 2 F 1/02	D

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, 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, 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, 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

(72) 発明者 平社 英之
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 阿部 啓介
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 小林 一志
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4K018 BA02 BB04 BC22 BD04
5G301 DA06 DA43 DA51 DA53 DA55 DA57 DA59 DD01
5G307 AA08 GA06

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。