

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月27日 (27.03.2003)

PCT

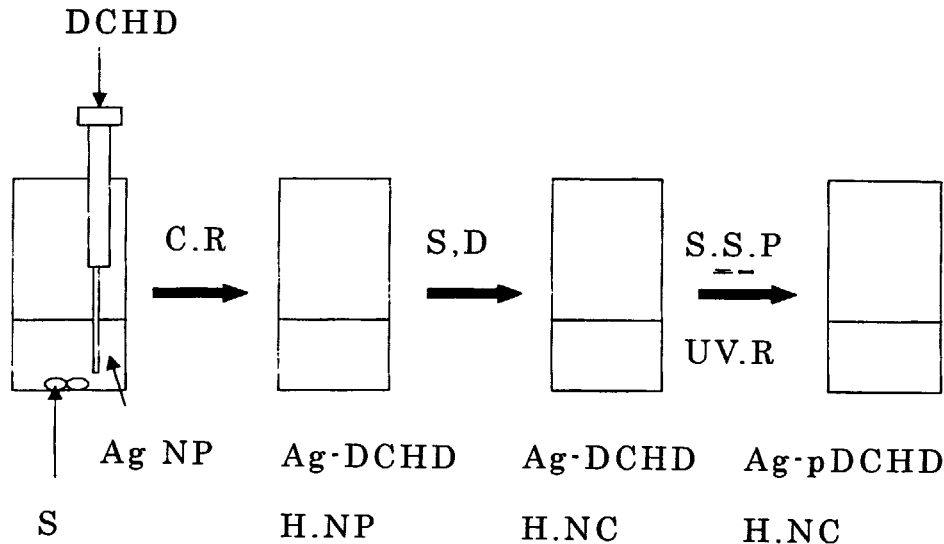
(10) 国際公開番号
WO 03/025664 A1

- (51) 国際特許分類: G02F 1/355 県 仙台市 青葉区米ヶ袋 1-3-2 米ヶ袋ハイム 405 Miyagi (JP). 及川 英俊 (OIKAWA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県 仙台市 太白区郡山 6-5-13-503 Miyagi (JP). 岡田 修司 (OKADA, Shuji) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県 仙台市 太白区郡山 6-5-8-505 Miyagi (JP). 笠井 均 (KASAI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城県 仙台市 太白区郡山 6-5-10-505 Miyagi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02555
- (22) 国際出願日: 2002年3月18日 (18.03.2002)
- (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2001-274462 2001年9月11日 (11.09.2001) JP
- (74) 代理人: 宮本 晴視 (MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001 東京都港区 虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 八郎 (NAKANISHI, Hachiro) [JP/JP]; 〒980-0813 宮城
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE MICROCRYSTAL

(54) 発明の名称: 有機・無機複合微結晶の製造方法



(57) Abstract: A method for preparing a fine inorganic particle-organic microcrystal composite microcrystal which comprises injecting an organic material having a π -conjugated bond dissolved in a solvent being soluble in water into an aqueous dispersion containing inorganic fine particles having a particle size of 50 nm or less selected from among fine metal particles, fine semiconductor particles, fine inorganic phosphor particles and fine inorganic luminous material particles dispersed therein, to co-precipitate an above inorganic fine particle forming a core and a microcrystal of the above organic material forming a shell, thereby forming a microcrystal shell of the organic material on the surface of the core of the fine inorganic particle having a particle size of 50 nm or less; and a method for preparing a composite microcrystal comprising a fine inorganic particle and a microcrystal of a π -conjugated polymer which comprises effecting a solid polymerization of the above organic microcrystal.

[続葉有]



WO 03/025664 A1



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。

(57) 要約:

金属微粒子、半導体微粒子、無機蛍光材料微粒子、無機発光材料微粒子から選択される50 nm以下の無機微細粒子が分散する水性分散液中に π -共役結合を持つ有機材料を水に可溶性溶液として注入し、核を形成する前記無機微細粒子と殻を形成する前記有機材料の微結晶を前記分散液中で共沈させることにより前記無機微粒子のサイズおよび前記有機材料の添加量を制御して前記無機微粒子の50 nm以下の核表面に前記有機材料の微結晶殻を形成させることにより無機微粒子-有機微結晶複合微結晶の製造方法、および該有機微結晶を固相重合させて無機微粒子- π -共役高分子微結晶から構成される複合微結晶の製造方法。

明 細 書

有機・無機複合微結晶の製造方法

技術分野

本発明は、基本的には、無機微細粒子が分散する水性分散液中へ、水に可溶溶媒に溶解した π -共役結合を持つ有機材料を溶液として注入し、核を形成する前記無機微細粒子と殻を形成する前記有機材料を前記分散液中で共沈澱させることにより、前記無機微粒子のサイズおよび前記有機材料の添加量を制御して前記無機微粒子を50nm以下の前記有機材料の微結晶膜で被覆することにより無機微粒子-有機微結晶複合微粒子を製造方法に関する。

背景技術

金属および半導体の結晶の微粒子は興味ある光学特性などを示すことから多くの研究がされている。例えば、半導体の無機微結晶は、改善された三次非線形光学特性を示すことが知られている。また、単一原子および/または分子とそれらのバルク粒子との中間のサイズの微粒子は、中間サイズの意味からメソサイズと分類され、そのサイズに基づく特有の特性が検討され、基礎科学および光学的な応用、例えば、量子閉じ込め効果により引き起こされる非線形性光学特性の向上などの観点から大いに検討されている〔T.Cassagneau, T.E.Mallouk and H.Fendler, J.Am.Chem.Soc.120(1998)7848、H.Weller; Angew.Chem, Int.Ed.Engl.35(1996)1079、参照〕。

2

これに対し、本発明者らは、 π -共役結合を持つ有機化合物の微結晶を作る方法として再沈澱法を確立、報告している。この方法は、非常に穏やかな条件で微結晶の生成を実施し得ることから熱的に不安定な有機化合物に対する微結晶化法として非常に有用である。また、調製される有機微結晶のサイズを数十 nm ~ 数百 nm の範囲で制御することも可能である〔(H.Katagi, H.Kasai, S.Okada, H.Oikawa, K.Komatsu, H.Matsuda, Z.Lui and H.Nakanishi: Jpn. J. Appl. Phys. 35(1996)1364、, H.Kasai, H.S.Nalwa, H.Oikawa, S.Okada, H.Matsuda, N.Minami, A.Kakuta, K.Ono, A.Mukoh and H.Nakanishi: Jpn. J. Appl. Phys. 32(1992)1132、 K.Yase, T.Hanada, H.Kasai, T.Sato, S.Okada, H.Oikawa, H.Nakanishi: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 294(1997)71)〕。これにより種々の制御された微結晶が製造され、結晶サイズと光学特性の関連の研究がされ、結晶サイズの減少に伴う光吸収におけるブルーシフトが観察されている〔H.Kasai, H.Kamatani, S.Okada, H.Matsuda and H.Nakanishi, Jpn. J. Appl. Phys., 35.1221(1996)〕。興味あるのは、金属類および半導体類微結晶のサイズより一桁大きなサイズの範囲において、サイズの減少に伴って有機微結晶の励起子吸収ピーク位置がブルーシフトすることである。この現象は量子サイズ効果によっては単純に説明できず、熱的に緩んだ有機結晶格子中での励起子およびフォノンとの間のある種の相互作用によることが推測されている〔J. Harada and K. Ohshima: Surf. Sci. 106(1981)51〕。

しかしながら、有機-無機複合微結晶については今までに研究の報告がない。ただ、金属微粒子（表面プラズモンによる）による有機材料からなる非線形光学材料の特性の向上が理論的に推測

され〔A. E. Neeves and M. H. Birnboim: J. Opt. Soc. Am. B6(1989)787、J. W. Haus, H. S. Zhou, S. Takami, M. Hirasawa, I. Homma and H. Komiya: J. Appl. Phys. 73(1993)1043、特開平2-8822号公報、特開平8-95099号公報〕ている。関連して、基底状態のスペクトルは明確にされていないが、金微粒子を分散させた無定形ポリジアセチレン(PDA)薄膜において非線形光学特性の改善が報告されている〔A. W. Olsen and Z. H. Kafafi: J. Am. Chem. Soc. 113(1991)7758〕。光のみによる超高速スイッチング素子の実現には、最も有望な材料の一つとされるポリジアセチレンの場合でも、なお一桁以上の非線形光学特性の改善が求められており、従って、上記理論が予測しているような複合微結晶の創製は、応用面からも重要な課題である。

前記技術の流れの中で、本発明の課題は、有機-無機複合微結晶を製造する方法を提供することである。またこれに基づいて、種々のサイズ、形態の有機-無機複合微結晶を得、これらの種々の特性と、特に光学特性との関連のデータを得、これにより新規デバイスの基礎的情報を提供することである。前記複合材料は有機微結晶との複合材料の製造であるから、前記有機微結晶の温和な製造の技術は有効であることは明かであるので、これを用いて無機微粒子との複合材料を製造する方法を検討した。その中で、前記有機微結晶の再沈法において、析出に利用されていた貧溶媒として無機微粒子を分散させたものを用い、これに、前記貧溶媒、例えば水、と相溶性を持つ溶媒、例えばアセトンに前記有機微結晶を形成させる材料を溶解させた溶液を注入することにより、無機の微粒子を核とし、その表面に前記有機材料の微結晶殻が形成

4

された複合微結晶が得られることを見出し、前記本発明の課題を解決することができた。

発明の開示

本発明は、金属微粒子、半導体微粒子、無機蛍光材料微粒子、無機発光材料微粒子から選択される50 nm以下の無機微細粒子が分散する水性分散液中に π -共役結合を持つ有機材料を水に可溶性な溶液として注入し、核を形成する前記無機微細粒子と殻を形成する前記有機材料を前記分散液中で共沈させることにより、前記無機微粒子のサイズおよび前記有機材料の添加量を制御して前記無機微粒子を50 nm以下の前記有機材料微結晶膜で被覆することにより無機微粒子-有機微結晶複合微粒子を製造する方法である。好ましくは、前記共沈法により無機微粒子-有機結晶複合微粒子結晶を製造するのに用いられる金属微粒子の分散液が、金属塩溶液を還元することによって得られる50 nm以下のメゾサイズの金属微粒子が分散されたものであることを特徴とする前記無機微粒子-有機微結晶複合微粒子の製造方法であり、より好ましくは、無機粒子が金または銀であることを特徴とする前記無機微粒子-有機微結晶複合微粒子の製造方法であり、一層好ましくは、有機微結晶の殻を形成する π -共役結合を持つ有機材料がジアセチレンであることを特徴とする前記各無機微粒子-有機微結晶複合微粒子の製造方法であり、より一層好ましくは、前記無機微粒子-有機微結晶複合微粒子の有機微結晶の殻を固相重合してモノマーと同形態の π 共役高分子有機微結晶とすることを特徴とする無機微粒子表面にモノマーと同形態の π 共役高分子有機微結晶の殻を

持つ複合微粒子を製造する方法である。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の無機微粒子-有機微結晶複合微粒子の製造工程を示す一例である。銀微粒子Agが分散され、攪拌子Sにより攪拌された分散液中にジアセチレンDCHDを注入し、共沈C.Rさせて銀微粒子-ジアセチレン微粒子Ag-DCHD H.NPを生成させ、静置S.Dすると銀微粒子-ジアセチレン微結晶Ag-DCHD H.NCが析出してくる。これに紫外線照射UV.Rしてジアセチレンを固相重合S.S.Pさせると、目的物である銀微粒子-ポリジアセチレン複合微結晶Ag-pDCHD H.NCが得られる。

第2図は、本発明の無機微粒子-有機微結晶複合(ハイブリッド)微粒子の生成模式図である。工程1は、小さい○で示されるAgの微粒子Ag NP水分散液に、大きな○のジアセチレンモノマー液滴DCHDが添加された状態を示し、工程2で約20分間静置S.Dしている間にAg微粒子上にジアセチレンモノマー微結晶が形成された微粒子Ag-DCHD-H.NC◎が生成する。該ジアセチレンに工程3においてUVを照射すると前記ジアセチレンモノマー微結晶の固相重合S.S.Pが起こり、銀微粒子-ポリジアセチレン複合微結晶Ag-pDCHD-H.NCが得られる。

第3図は、無機微粒子-有機微結晶複合微粒子への紫外光照射時間と可視光吸収スペクトルの変化の関係を示し、前記複合化における光学特性の変化が理解される。

第4図は、Ag微粒子Ag NPおよびAg微粒子-poly(DCHD)

6

微結晶複合微粒子の吸収スペクトルの変化を示す。

第5図は、poly(DCHD)微結晶サイズと励起子吸収スペクトルピーク位置の相関を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

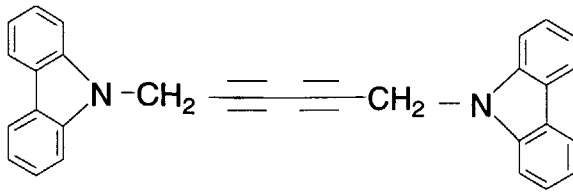
A. 本発明の特徴を図面を参照しながら説明する。

第1図は、本発明の無機微粒子-有機微結晶複合微粒子の製造方法の概略を説明している。

ここでは、Ag微粒子の水性分散液を用い、これにジアセチレン(DCHD)の溶液を加えるもので説明しているが、Ag微粒子に代えて他の金属微粒子、例えばAu、Pt、Pd、Rh、Cu、Ni、Co、Al等、半導体微粒子として、例えば、CdS、CdSe、ZnS、ZnSe、InAsなどを用いることができる。

ジアセチレンとしては、例えば式1の化合物である、1,6-ジ(N-カルバゾリル)-2,4-ヘキサジン(DCHD)が利用されている。これに代わりうるものとしては、固相重合してもモノマーの形態、光学特性などを維持し得るものであれば使用可能であり、そのようなものとして、例えば、5,7-ドデカジン-1,12-ジイルピス(N-(ブトキシカルボニルメチル)カルバメート)(4BCMU)、2,4-ヘキサジン-1,6-ジイルジ(p-トルエンスルホネート)(PTS)を挙げるることができる。

7



式 1

第 1 図の無機微粒子－有機微結晶複合微粒子の製造方法において、最初の第 1 工程は、激しく攪拌されている Ag 微粒子の水分散液に、DCHD のアセトン溶液を注入する操作である。第 2 工程は共沈（co-precipitation）により Ag－DCHD 微粒子を生成させる操作である。第 3 工程は静置し Ag－DCHD 微結晶の複合結晶粒子 Ag-DCHD-H.NC を生成させる操作である。第 4 工程は、前工程で生成した Ag－DCHD 微結晶の複合粒子に、例えば紫外線（UV）を照射して DCHD を固相重合させ Ag-poly（DCHD）複合微結晶 Ag-pDCHD-H.NC する操作である。

第 2 図では、第 1 図の工程での本発明の無機微粒子－有機微結晶複合微粒子が形成される状態を模式的に示している。工程 1 は、第 1 図の第 1，2 工程における、分散液中での Ag 微粒子 Ag NP と、注入された DCHD 液滴の存在形態を示す。

B. 複合微粒子の核を構成する微粒子である金属、例えば Ag 微粒子は、硝酸銀を水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元して製造される。

他の金属微粒子も、例えばハロゲン化金酸、ハロゲン化ロジウム等の金属酸またはその塩を還元することにより得られる。また、半導体材料の微粒子分散体も、分散媒中で前記半導体化合物の合成を、場合によってはドーパ剤の存在下で反応させて実施することにより得ることができる。

無機微粒子は、均一で、球状で、単分散に近いものほど、複合微粒子化における機能の向上に良い。

C. 共沈法により有機微結晶層を形成する有機材料としては、非線形光学特性を持つことが知られている、ジアセチレン類を典型的なものとして挙げる事ができ、固相重合により高分子単結晶となり得るものとして、前記のものや特開昭62-255475号公報、特開2000-95762号公報、特開平8-95099号公報(4~5頁)などに記載の化合物類を挙げる事ができる。他のモノマーとしては5,7-ドデカジイン-1,12-ジイルピス(N-(ブトキシカルボニルメチル)カルバメート)(4BCMU)、2,4-ヘキサジン-1,6-ジイルジ(p-トルエンスルホネート)(PTS)等がある。

D. これらのモノマー類の溶媒は、前記モノマーを溶解し、かつ無機微粒子が分散する溶媒に相溶性を持ち、該溶媒が分散溶媒と相溶することによりモノマーの溶解度が低下し有機微結晶を共沈させる特性を有することが、共沈を実現するための必用条件である。

E. 固相重合の手段としては、UV光源、ガンマー線、電子線を採用することができる。

実施例

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明する。これは本発明の有用性を更に明確にすることを意図するものであって、本発明を限定するものではない。

実施例 1

1, 水素化ホウ素ナトリウム NaBH_4 を 3.5 mg、超純水 60 mL に溶解し、この溶液を約 4 °C まで冷却した。次いで、予め 12 °C に保持された AgNO_3 水溶液 ($2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$) 20 mL に前記 NaBH_4 溶液上に滴下し、 Ag 微粒子分散液を調製した。該分散液の波長吸収ピークは 395 nm であり、 Ag 微粒子の直径は、SEM による測定から約 15 nm であった。

2, DCHD モノマーの希釈アセトン溶液 (7.5 mM) 200 μL を強く攪拌された前記 Ag 微粒子の水性分散液 (10 mL) 中に注入した。

3, 20 分間保持した後、分散系に 20 分間 UV 照射し、DCHD モノマー結晶ドメインを、固相重合プロセスによりポリ (DCHD) 微結晶ドメインを形成させた。UV 光源として、20 W 紫外光源 (EF-160C/J, SPECTROLINE Co. $\lambda = 254 \text{ nm}$) を用いた。

ポリ (DCHD) 微結晶のサイズ、形状および形態、 Ag 微結晶および複合微結晶は、動的光散乱 (DLS: DLS-700, 0tska Electronics Co.)、走査電子顕微鏡 (SEM: S-900, Hitachi Ltd.) および透過電子顕微鏡 (TEM: JEM-2010, JEOL Ltd.) により評価した。

ポリ (DCHD) 微結晶、金属微粒子および複合微粒子の分散液の可視-紫外吸収スペクトルの測定には、UV-VIS スペクトルメーター (V-570DS, JASCO Ltd) を用いた。

得られた複合微結晶を SEM で観察したところ、サイズおよび形状の異なる 2 タイプの微結晶が観察された。1 つは、全体の大きさが 180 nm 程度の大サイズのものであり、固有の長方形の

ポリ(DCHD)微結晶であり、その中に球状のAg微粒子が埋設されていた。他方、多くの複合微結晶は、そのサイズが25nm程度の球状であり、Ag微粒子と相似であった。

しかしながら、サイズが約25nmのものはすべてAg微粒子より大きいことが分かった。かくして、Ag微粒子はポリ(DCHD)微結晶のドメインにより覆われていることは明らかである。換言すれば、Ag微粒子はポリ(DCHD)微結晶のドメイン内に埋設されている構造に見えた。

この形態をより明らかにするために、更に透過電子顕微鏡TEMによる観察を行った。いくつかの小さな黒点が観察され、これはAg微粒子であり、その周囲にポリ(DCHD)微結晶層が確認された。

DCHD微結晶およびAg微粒子からなる複合分散体の色は、黄色であり、20分間の紫外光照射により青紫色に変色した。

第3図は、種々の時間での紫外光照射と可視光吸収スペクトルの変化の関係を示す。655nmでの吸収ピークはポリ(DCHD)の π -共役主鎖の励起子吸収に起因し、その吸収はUV-照射時間の増加と共に増加する。

複合微結晶中における電子的相互作用は、ポリ(DCHD)の励起子吸収ピークのレッドシフト中に現れている。すでに報告されていることであるが、ポリ(DCHD)微結晶の励起子吸収ピーク位置は結晶サイズに依存し、結晶サイズの減少に伴ってブルーシフトする。

したがって、第4図および第5図中に示される様に、25nmサイズのポリ(DCHD)微結晶単独の場合、吸収ピークは637

1 1

nm付近である。しかしながら、複合微結晶の励起子吸収ピーク位置は、同サイズにも拘わらず、実際には655nmである。

このように、励起子吸収のレッドシフトはAg粒子のプラズモン吸収の消滅と密接に関連する。本発明者らはポリ(DCHD)微結晶(殻層)およびAg微粒子ドメイン(核部)から構成される複合微結晶の調製に成功し、両ドメイン間の電子的相互作用を初めて明らかにすることができた。

この相互作用の発現は、現象論的に以下のように推測される、

- 1、プラズモンのエネルギーレベルは励起子のエネルギーとあまり違わない、
- 2、有機と金属の界面接触は、限定されたナノスペースにおいて完璧である。
- 3、有機と金属類との間の容量比は複合微結晶中では最適化されている。

特に項目2、および3は大変重要で、有機、金属の一方または双方がバルク状態では意味がなく、制限されたナノ空間で接触している必要がある。

産業の利用可能性

以上述べたように、本発明で提供する、形態、サイズなどを制御して無機微粒子-有機微結晶複合微粒子を製造する方法は、前記形態および/またはサイズなどにより従来の微粒子の特性の改善をするばかりでなく、新しい機能材料を提供する可能性を提供するという優れた効果をもたらすものである。

12

請 求 の 範 囲

1. 金属微粒子、半導体微粒子、無機蛍光材料微粒子、無機発光材料微粒子から選択される50nm以下の無機微細粒子が分散する水性分散液中に π -共役結合を持つ有機材料を水に可溶性溶液として滴下し、核を形成する前記無機微細粒子と殻を形成する前記有機材料の微結晶を前記分散液中で共沈させることにより前記無機微粒子のサイズおよび前記有機材料の添加量を制御して前記無機微粒子の50nm以下の核の表面に前記有機材料の微結晶殻を形成させることにより無機微粒子-有機微結晶複合微結晶の製造方法。

2. 有機結晶の殻を形成する π -共役結合を持つ有機材料がジアセチレンであることを特徴とする請求の範囲1に記載の無機微粒子-有機結晶複合微結晶の製造方法。

3. 請求項2の無機微粒子-有機結晶複合微結晶の有機結晶殻を固相重合してモノマーと同形態の π 共役高分子有機結晶とすることを特徴とする無機微粒子表面にモノマーと同形態の π 共役高分子有機微結晶の殻を持つ複合微結晶の製造方法。

4. 前記共沈澱法により無機微粒子-有機微結晶複合微結晶を製造するのに用いられる金属微粒子の分散液が、金属塩溶液を還元することによって得られる50nm以下のメゾサイズの金属微粒子が分散されたものであることを特徴とする請求の範囲1に記載の無機微粒子-有機結晶複合微結晶の製造方法。

5. 有機結晶の殻を形成する π -共役結合を持つ有機材料がジアセチレンであることを特徴とする請求の範囲4に記載の無機微粒

子－有機結晶複合微結晶の製造方法。

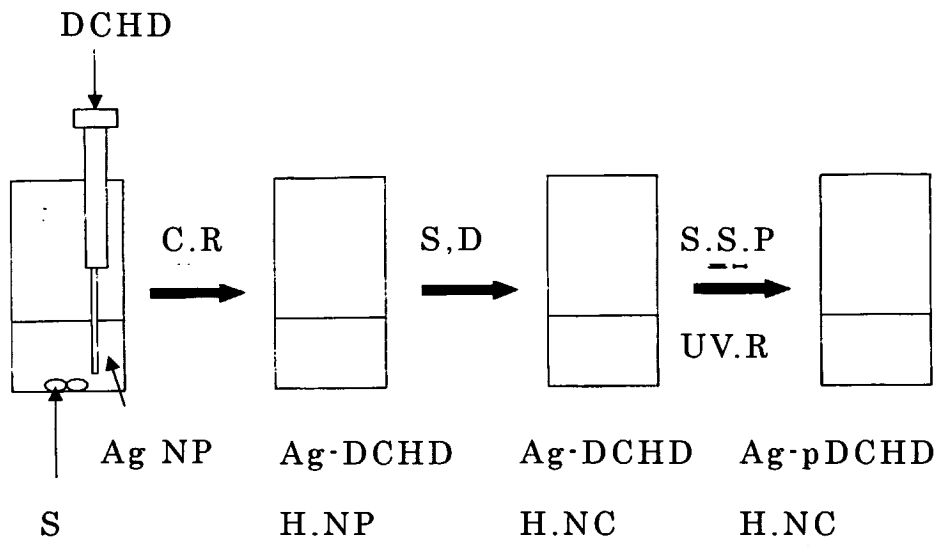
6．請求項5の無機微粒子－有機結晶複合微結晶の有機結晶殻を固相重合してモノマーと同形態の π 共役高分子有機結晶とすることを特徴とする無機微粒子表面にモノマーと同形態の π 共役高分子有機微結晶の殻を持つ複合微結晶の製造方法。

7．無機微粒子が金または銀であることを特徴とする請求の範囲4に記載の無機微粒子－有機結晶複合微結晶の製造方法。

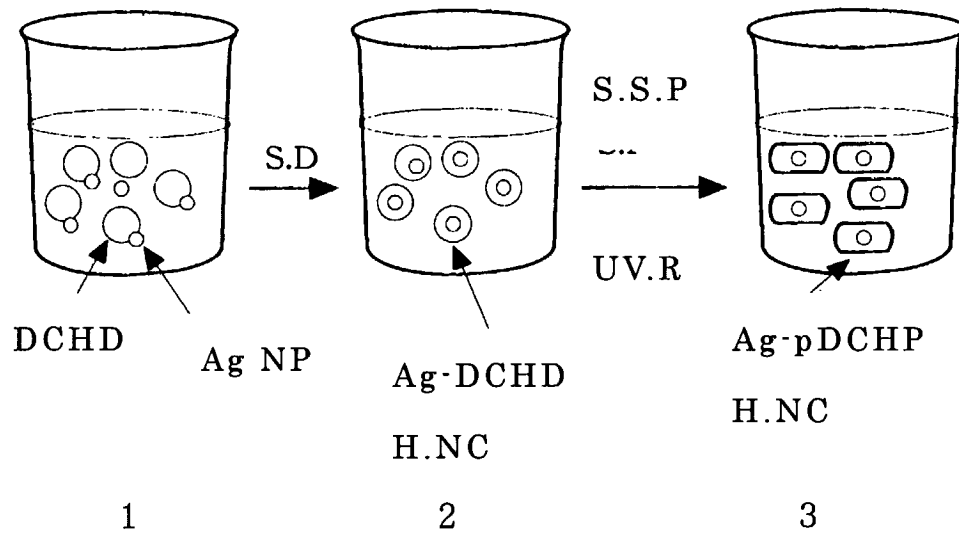
8．有機結晶の殻を形成する π －共役結合を持つ有機材料がジアセチレンであることを特徴とする請求の範囲7に記載の無機微粒子－有機結晶複合微結晶の製造方法。

9．請求項8の無機微粒子－有機結晶複合微結晶の有機結晶殻を固相重合してモノマーと同形態の π 共役高分子有機結晶とすることを特徴とする無機微粒子表面にモノマーと同形態の π 共役高分子有機微結晶の殻を持つ複合微結晶の製造方法。

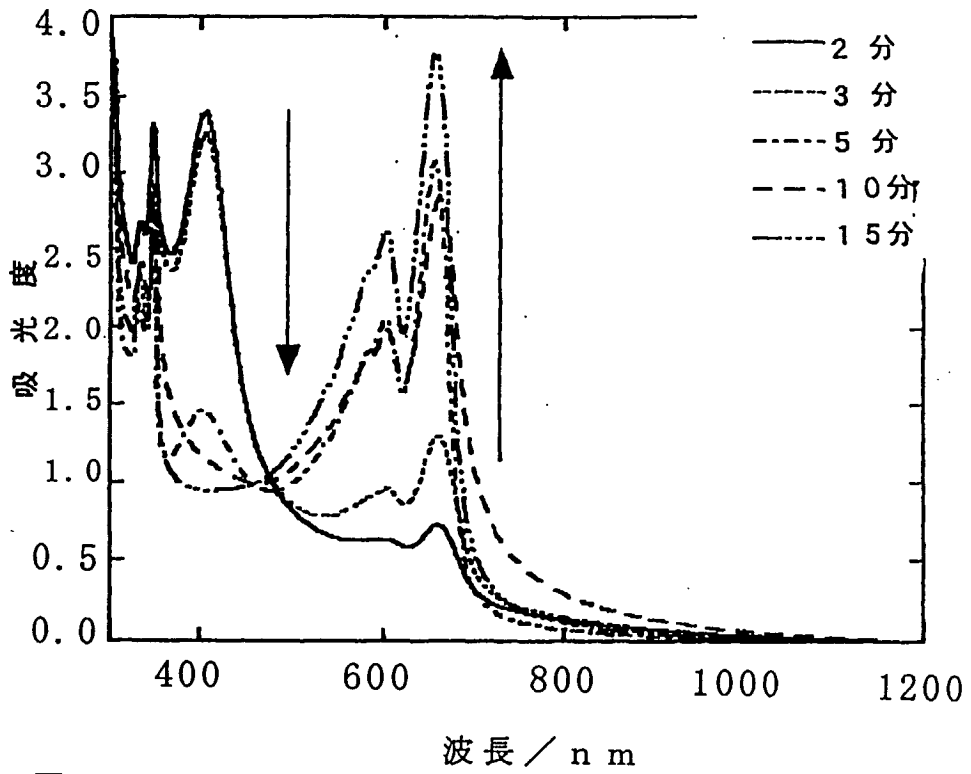
第 1 図



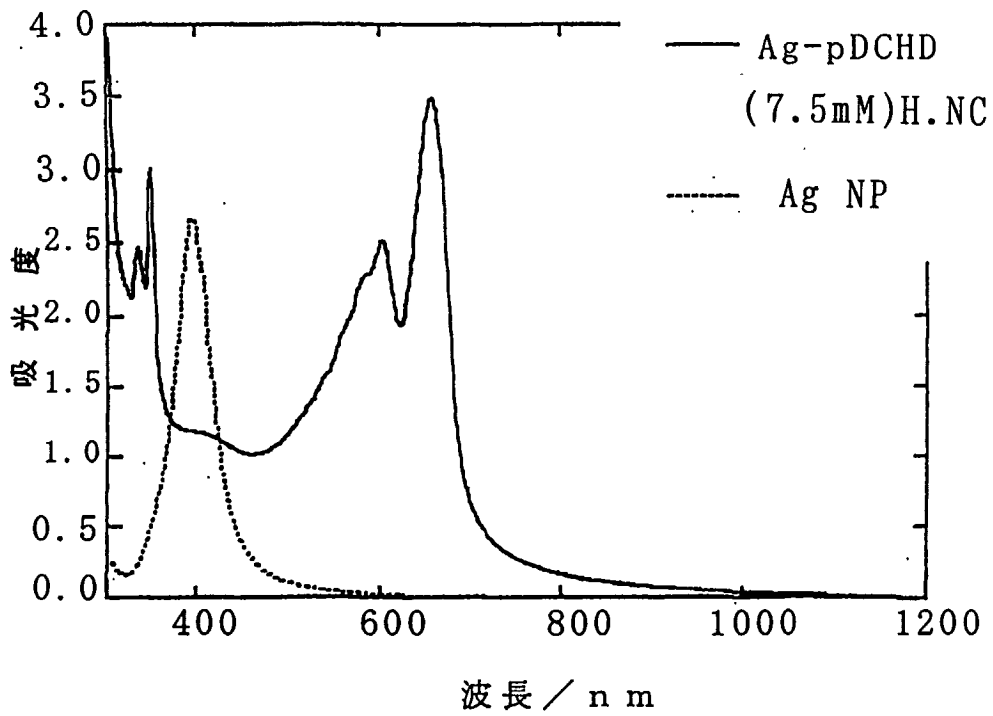
第 2 図



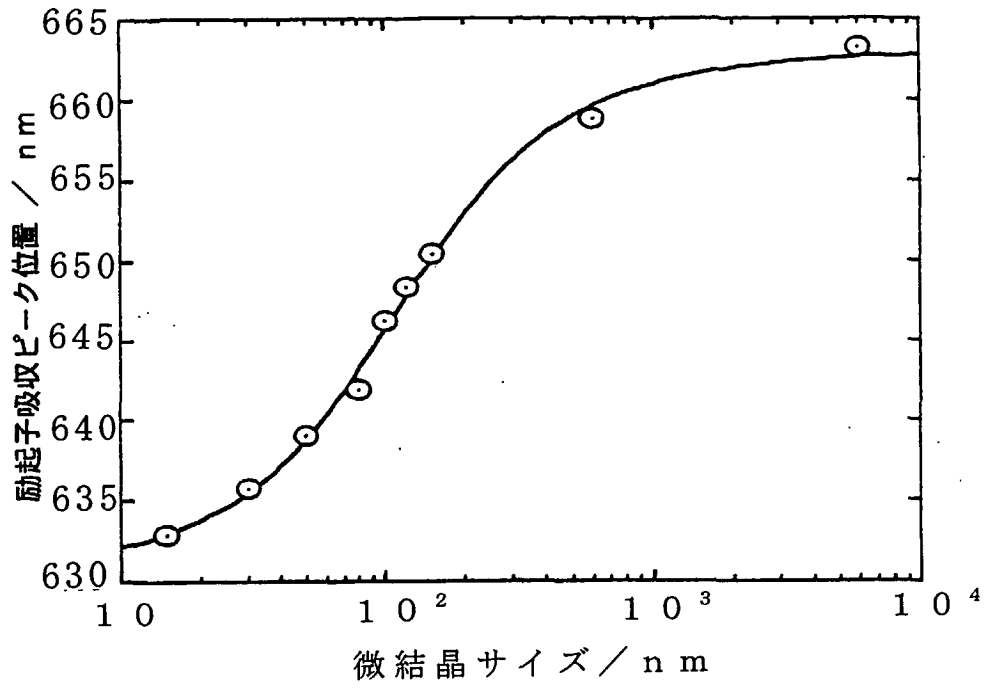
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02F1/355

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)

Int.Cl⁷ G02F1/355, B22F1/02, B01J2/00, C08F2/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Akihito MASUHARA et al., "Kinzoku-Kobunshi Hybrid Bikessho no Sakusei to sono Kogaku Jisei", The Society of Polymer Science, Japan Yokoshu, 28 August, 2001 (28.08.01), Vol.50, No.13, pages 3362 to 3363	1-9
X	Akihito MASUHARA et al., "30a-ZW-3 Kyochinho ni yoru Kinzoku Biryushi-Polydiacetylene Bikessho Fukugotai no Sakusei to sono Kogaku Tokusei", Dai 48 Kai Oyo Butsurigaku Kankei Rengo Koenkai Koen Yokoshu, 28 March, 2001 (28.03.01), Separate Vol. 3, page 1220	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 June, 2002 (10.06.02)	Date of mailing of the international search report 25 June, 2002 (25.06.02)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-36517 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 6-238161 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 August, 1994 (30.08.94), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-9
Y	US 4828758 A (Hoechst Gelanese Corp.), 09 May, 1989 (09.05.89), Full text & JP 2-8822 A & EP 334176 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02F1/355

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. Cl⁷ G02F1/355 B22F 1/02 B01J2/00 C08F2/44

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST

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	増原陽人他, 金属-高分子ハイブリット微結晶の作成とその光学特性, 高分子学会予稿集, 2001.8.28, 第50巻, 第13号, p. 3362-3363	1-9
X	増原陽人他, 30a-ZW-3 共沈法による金属微粒子-ポリジアセチレン微結晶複合体の作製とその光学特性, 第48会応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 2001.3.28, 第3分冊, p. 1220	1-9
Y	JP 10-36517 A (工業技術院長, 三井東圧株式会社) 1998.02.10, 全文 (ファミリーなし)	1-9

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
10.06.02

国際調査報告の発送日
25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)
 佐藤 宙子
 2 X 9 3 1 6
 電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 6-238161 A(三井東圧化学株式会社) 1994. 08. 30, 全文, 図1 (ファミリーなし)	1-9
Y	US 4828758 A(HOECHST GELANESE Corp.) 1989. 05. 09, 全文 & JP 2 -8822 A & EP 334176 A	1-9