

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/078100

発行日 令和2年12月17日 (2020.12.17)

(43) 国際公開日 平成31年4月25日 (2019.4.25)

(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	D 4 K O 1 7
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 9/24	Z 4 K O 1 8
	B 2 2 F 9/24	E
	B 2 2 F 9/24	B
	B 2 2 F 9/24	C

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 21 頁)

出願番号 特願2019-549238 (P2019-549238)	(71) 出願人 304036754 国立大学法人山形大学 山形県山形市小白川町1丁目4-12
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/038040	
(22) 国際出願日 平成30年10月12日 (2018.10.12)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-200202 (P2017-200202)	(74) 代理人 100094569 弁理士 田中 伸一郎
(32) 優先日 平成29年10月16日 (2017.10.16)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(74) 代理人 100103610 弁理士 ▲吉▼田 和彦
	(74) 代理人 100109070 弁理士 須田 洋之
	(74) 代理人 100067013 弁理士 大塚 文昭
	(74) 代理人 100086771 弁理士 西島 孝喜
	(74) 代理人 100109335 弁理士 上杉 浩

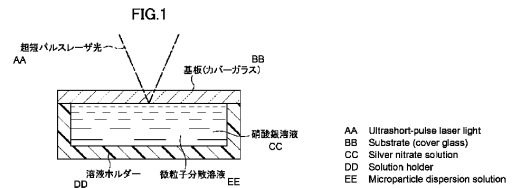
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体微粒子で被覆された金属を含む複合体の製造方法

(57) 【要約】

従来技術では達成することが困難であった、固体微粒子の集積を容易に実施し、パターン形成も容易にする技術を提供する。

金属のイオン、コロイド、及び/または錯体を含む溶液に、超短パルスレーザー光を照射することで金属を析出させ、溶液中に分散された、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子からなる固体微粒子を、析出した金属に被覆する工程を含む、固体微粒子で被覆された金属を含む複合体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属のイオン、コロイド、及び/または錯体を含む溶液に、超短パルスレーザー光を照射することで金属を析出させ、前記溶液中に分散された、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子からなる固体微粒子を、前記析出した金属に被覆する工程を含むことを特徴とする、固体微粒子で被覆された金属を含む複合体の製造方法。

【請求項 2】

前記金属が、銀、銅、ニッケル、鉛、錫、白金及び金からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記固体微粒子の融点が 500 ~ 3500 であることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記固体微粒子が、0.005 μm ~ 1 μm の直径を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記固体微粒子の前記溶液中の濃度が、0.01 質量% ~ 3.0 質量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記超短パルスレーザー光の波長が 200 nm ~ 2000 nm であることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記超短パルスレーザー光のフルエンスが 0.01 mJ / cm² ~ 10 mJ / cm² であることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記超短パルスレーザー光の繰返し周波数が 1 Hz ~ 500 MHz であることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記溶液に基板を浸漬させる工程、及び

前記基板の表面に沿って前記超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記溶液に基板を浸漬させる工程、及び

前記基板の表面から、前記基板から離れた前記溶液中の所定の位置に前記超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 11】

固体微粒子で被覆された金属を含む複合体であって、

前記金属は、溶液中に金属のイオン、コロイド、及び/または錯体として存在し、該溶液に超短パルスレーザー光を照射することで析出しうるものであり、

前記固体微粒子は、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子であり、前記金属がコアを形成し、該コアがその内側に空洞を有する

ことを特徴とする、前記複合体。

【請求項 12】

前記金属が、銀、銅、ニッケル、鉛、錫、白金及び金からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 11 に記載の複合体。

【請求項 13】

前記固体微粒子の融点が 500 ~ 3500 であることを特徴とする、請求項 11 又は請求項 12 に記載の複合体。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記固体微粒子が、 $0.005\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ の直径を有することを特徴とする、請求項11～請求項13のいずれか1項に記載の複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超短パルスレーザー光の非常に短い時間幅を生かし、超短パルス性に由来した金属イオン、コロイド、錯体（以下「金属イオン等」と記す）の非線形光学吸収を利用して、超短パルスレーザー光集光位置に金属を析出させ、熱的効果が現れる前に析出させた金属に非常に大きなエネルギーを瞬間的に与えることで、析出させた金属を被覆する様に、様々な機能を有する固体微粒子集積してなる、複合体の製造方法に関する。また、本発明は、感光性を有しない透明性の高いコーティング膜形成材料、固体電解質型燃料電池電解質材料、発光ダイオードや光応答半導体材料、抵抗膜形成材料、金属磁性体粉末材料、超電導材料、圧電セラミックス厚膜材料、誘電体膜材料、微粒子結合材料等の機能性材料の固体微粒子であっても、超短パルスレーザー光集光位置を移動させることで、パターンを形成する、製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、微粒子衝突による様々なコーティングを乾式で実施する試みがなされている。この技術は、微粒子の運動エネルギーを、衝突によって、時間的にも空間的にも局所的に熱エネルギーに変換することによって、材料が（融点以上の）高温になり、粒子結合が生じることにより、コーティングを形成するものである。

20

微粒子衝突によるコーティング法の例として、まず、電界を用いる方法が挙げられる。具体的には、静電微粒子衝撃コーティング（EPID）法（原料微粒子より硬度の低い基板材料を使用して、原料微粒子を基板の中に埋め込む方法）、クラスターイオンビーム法などがある。また、ガス搬送による方法（ガスデポジション（GD）法）もある。この方法によれば、室温で金属ナノ結晶膜を形成することが可能である。なお、この方法により形成した膜の膜密度は、理論密度の55～80%程度であると考えられ、バルク材料程度の電気伝導を得るには、熱による結晶成長が必要である。更に、エアロゾルデポジション（AD）法も注目されている（特許文献1）。この方法によれば、常温で金属を含めセラミックス材料を含む、緻密かつ高硬度の膜を作ることが可能であるとされている。また、微細なパターンもエッチングなしで得られることも報告されているが、作業環境等の微粉を扱うことの難しさがある。これらの方法はいずれも、大掛かりな装置を必要とするものである。

30

【0003】

一方、レーザー光照射に用いられるレーザーとして、超短パルスレーザーは、主にその非常に短い時間幅を生かし、熱的効果が現れる前に物質に非常に大きなエネルギーを瞬間的に与える特性を持つと考えられる。例えば、非特許文献1には、超短パルスレーザーによる加工の例が報告されており、これによれば、銅をターゲットとして10ps（ピコセカンド）のパルスレーザーを照射した時、表面電子温度は数千にも達する一方で、熱拡散長は μm 以下であると推測される。

40

【0004】

このため、銀イオン溶液に超短パルスレーザー光を照射し、溶液中の金属イオンを還元して銀を析出させる方法が報告されている。

例えば、非特許文献2には、波長800nm、パルス幅80fs、周波数82MHz、出力14.97mWの高強度レーザービーム照射による銀イオンの還元により、銀ドットが得られたことが報告されている。

また、非特許文献3には、波長1064nmの近赤外光源と、波長532nmまたは633nmの可視光源とを用いた、比較的弱い連続発振パルスレーザーを利用することにより、硝酸銀の還元反応を利用して銀ナノ粒子集合体のパターンニングをガラス基板上に形成したことが報告されている。

50

【 0 0 0 5 】

これらレーザ光照射による材料パターンニングを行うためには、被加工材料がレーザ光に対する適切な光吸収特性を有すること必須となる。例えば、Agインクなどにレーザ光を照射して金属(Ag)パターンを形成する場合には、インクがレーザ光を適度に吸収することが大前提とされている。

【 0 0 0 6 】

超短パルス光をレーザ発振波長において透過性の高いガラス内部に集光すると、集光点近傍のみを直接に加工することが出来る。非特許文献4には、フェムト秒レーザによる透明材料加工の例が報告されており、波長800nm、パルス幅120fsのパルス光をシリカガラスに照射し、ガラス内部の集光点において格子欠陥を誘起し高密度化を生み出したことが報告されている。

しかしながら、この手法では溶液中で分散している固体微粒子への集光は困難であり、また実現したとしても、照射部の材料特性が改質されるため、固体微粒子の物性もまた変質することは避けられない。

本発明者らは、超短パルスレーザによれば、超短パルス性に由来した非線形光学吸収を利用して、本来吸収を有さない材料の集積方法の検討結果、本発明に至ったものである。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献1 】 特開2003-112976号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献1 】 S.I. Anisimov and B. Rethfeld, Proc. SPIE Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-9), 3093, 192 (1997)

【 非特許文献2 】 A. Ishikawa, T. Tanaka, and S. Kawata, Apply.Phys.Lett.89, 113102(2006)

【 非特許文献3 】 平成21年度一般研究開発助成AF-2009216、大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 助教 吉川裕之

【 非特許文献4 】 K. Miura, Jianrong Qiu, H. Inouye, and T. Mitsuyu, Apply.Phys.Lett.71, 3329(1997)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、従来技術では達成することが困難であった、固体微粒子の集積を容易に実施し、パターン形成も容易にする技術を提供するものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、超短パルスレーザによれば、超短パルス性に由来した非線形光学吸収を利用して、金属粒子の析出させることができとの知見に基づき、この金属粒子を微小熱源としての利用を着想することで、本来、レーザ光に対する吸収を有さない材料の集積方法について鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

そして、本発明者らは、上記課題を解決するために、感光性を有しない材料等の固体微粒子を、金属イオン等が存在する溶液中に分散させ、超短パルスレーザを照射することで、固体微粒子が金属表面に集積してなる複合体を製造することを可能にした。超短パルスレーザは、その短いパルス幅に由来した高強度光パルスを瞬間的に放出することができ、この高強度パルスが生み出す非線形光学吸収は集光点近傍のみを直接に加工することを可能とする。この特性を用いて、溶液中の超短パルスレーザ集光点近傍にのみ金属を析出させるとともに、更にこの析出金属の局所加熱を行うことで、周辺の固体微粒子を金属表面に集積させた。この方法により、感光性を有しない材料のパターンニングを可能にした。

本発明により、感光性を有しない透明性の高いコーティング膜形成材料、固体電解質型

10

20

30

40

50

燃料電池電解質材料、発光ダイオードや光応答半導体材料、抵抗体膜形成材料、金属磁性体粉末材料、超電導材料、圧電セラミックス厚膜材料、誘電体膜材料、微粒子結合材料等の機能性材料の固体微粒子であっても、超短パルスレーザー光集光位置を移動させることで、パターンを形成することが可能となる。

【0011】

すなわち、本発明は、金属のイオン、コロイド、及び/または錯体を含む溶液に、超短パルスレーザー光を照射することで金属を析出させ、前記溶液中に分散された、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子からなる固体微粒子を、前記析出した金属に被覆する工程を含む、固体微粒子で被覆された金属を含む複合体の製造方法である。

【0012】

前記金属は、析出した金属が溶媒と化学反応することが無ければ特に制限されない。溶媒に水を選択した場合には、銀、銅、ニッケル、鉛、錫、白金及び金からなる群から選ばれる、水および高温の水蒸気と反応しない金属が好ましい。

【0013】

前記固体微粒子の融点は、500 ~ 3500 であるのが好ましい。

また、前記固体微粒子は、0.005 μm ~ 1 μm の直径を有するのが好ましい。

さらに、前記固体微粒子の前記溶液中の濃度は、0.01質量% ~ 3.0質量%であるのが好ましい。

【0014】

前記超短パルスレーザー光の波長は、200 nm ~ 2000 nm であるのが好ましい。

また、前記超短パルスレーザー光のフルエンス（単位面積に投入されるエネルギー）は、0.01 mJ / cm² ~ 10 mJ / cm² であるのが好ましい。

さらに、前記超短パルスレーザー光の繰返し周波数は、1 Hz ~ 500 MHz であるのが好ましい。

前記超短パルスレーザー光の平均出力は、10 mW 以上であるのが好ましい。

また、前記超短パルスレーザー光の集光径は、20 μm 以下であるのが好ましい。

【0015】

本発明は、前記溶液に基板を浸漬させる工程、及び前記基板の表面に沿って前記超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させる工程をさらに含むものとして行うことができる。

あるいは、本発明は、前記溶液に基板を浸漬させる工程、及び前記基板の表面から、前記基板から離れた前記溶液中の所定の位置に前記超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させる工程をさらに含むものとして行うことができる。

本発明はさらに、固体微粒子で被覆された金属を含む複合体であって、前記金属は、溶液中に金属のイオン、コロイド、及び/または錯体として存在し、該溶液に超短パルスレーザー光を照射することで析出するものであり、前記固体微粒子は、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子であり、前記金属がコアを形成し、該コアがその内側に空洞を有する、前記複合体である。

前記金属は、銀、銅、ニッケル、鉛、錫、白金及び金からなる群から選ばれるのが好ましい。

また、前記固体微粒子の融点は、500 ~ 3500 であるのが好ましい。

さらに、前記固体微粒子が、0.005 μm ~ 1 μm の直径を有するのが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

静電微粒子衝撃コーティング（EPID）法、クラスターイオンビーム法、エアロゾルデポジション（AD）法などの、従来の固体微粒子を使った膜形成方法には、数々のプロセスを有すること、体積密度の低い微粉体の飛散防止、健康面や安全面での対策など装置が大掛かりなこと、粉体のまま使用するために原料ロスが大きいことなど、数多くの問題があったが、本発明によれば、これら従来技術が有する問題をいずれも解決することが可能である。

【0017】

10

20

30

40

50

また、本発明によれば、溶媒に固体微粒子（シリカ、アルミナ、酸化チタン粒子等）を分散させた液に、金属イオンや金属錯体などの状態で金属を溶解させておき、この溶液に超短パルスレーザー光を照射することで、溶液中に分散する固体微粒子を金属表面に容易に被覆して、固体微粒子で被覆された金属を含む複合体の製造することができ、その際、超短パルスレーザー光の照射を制御することなどにより、金属酸化物、非金属酸化物又はセラミクス等の様々な機能を有する固体微粒子を自在にパターン形成させ、デバイスを製造する等、様々な機会に本発明を適用することが期待できる。

【0018】

さらに、本発明の複合体の製造方法を、基板上や基板に垂直方向に連続的に行うことにより、従来レーザー照射によるパターンニングが困難であった感光性を有しない材料によってコーティングされた金属からなる三次元パターンを、基板上に形成することが可能となる。その際、本発明は、溶液中で超短パルスレーザー光を照射する低温の光プロセスであることから、プラスチック基板や基板上の素子に大きなダメージを与えることなくパターンニングを行うことができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施形態を示す概念断面図である。

【図2】本発明の原理を示す概念断面図である。

【図3】本発明の他の実施形態を示す概念断面図である。

【図4】実施例1で製造された複合体の断面の顕微鏡写真である。

20

【図5】実施例2で製造された複合体の断面の顕微鏡写真である。

【図6】被膜の断面積と平均レーザー出力との関係を示すグラフである。

【図7】酸化チタン濃度と被膜の断面積との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明は、金属のイオン、コロイド、及び/または錯体を含む溶液に、超短パルスレーザー光を照射することで金属を析出させ、前記溶液中に分散された、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子からなる固体微粒子を、前記析出した金属に被覆する工程を含む、固体微粒子で被覆された金属を含む複合体の製造方法である。

30

【0021】

本発明の一実施形態を示す概念断面図である図1を参照して、本発明ではまず、溶液ホルダー中に、硝酸銀が溶解され、かつ固体微粒子が分散された溶液を収容し、その上に、レーザー光を透過させる基板を、基板の一方の面が溶液と接触するように載置する。次いで、基板の他の一方の面側から超短パルスレーザー光を溶液に照射して、溶液中の銀を析出させるとともに、溶液中に分散された固体微粒子により析出した銀を被覆して、固体微粒子で被覆された銀を含む複合体を製造する。

【0022】

本発明の原理を示す概念断面図である図2を参照して、いかなる理論にも拘束されるものではないが、超短パルスレーザー光を硝酸銀溶液に照射することにより、基板表面（溶液側）に金属（銀）が析出し、この金属がコアとなって、金属表面が局所的に加熱され、金属表面での溶媒の気化による急激な膨張の後に、減圧による急激な収縮がおこる現象を通じて、コアの周囲に存在する溶液中に分散された固体微粒子が急激な収縮の力を受け、高速で金属表面に衝突することで緻密な集合体が金属表面に集積され、固体微粒子で被覆された金属を含む複合体が生成されるものと考えられる。

40

【0023】

< 金属 >

本発明で使用する金属は、超短パルスレーザー光を照射する溶液中に金属のイオン、コロイド、及び/または錯体として存在しているものである。また、析出した金属が溶媒と化学反応することが無ければ金属の種類は特に制限されない。

50

本発明で使用する金属は特に、溶媒に水を選択した場合には、銀、銅、ニッケル、鉛、錫、白金及び金からなる群から選ばれる、水および高温の水蒸気と反応しない金属であるのが好ましい。水や高温の水蒸気と反応する金属（例えば、カリウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄などイオン化傾向の高い金属）の場合であっても、溶媒を適宜選択することにより、好ましい金属を選択することが可能である。

【0024】

金属が溶液中にイオンとして存在する場合、金属イオンは、例えば Ag^+ 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Au^+ 、 Au^{3+} などであってよい。

金属塩の対イオンは、硝酸イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオン、シアニ化物イオン、スルホン酸イオン、ホウ酸イオン、ハロゲンイオン、炭酸イオン、リン酸イオンおよび過塩素酸イオンからなる群から選択されるのが好ましい。

【0025】

金属が溶液中にコロイドとして存在する例としては、銀コロイド、銅コロイド、ニッケルコロイドなどが挙げられる。

金属が溶液中に錯体として存在する場合としては、例えば、金属原子に配位子を配位することにより、溶媒に分散、溶解しやすくしたような場合が挙げられる。

銀錯体の例としては、ドコサン酸銀、クロロ[1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン]銀、ピリジン-2-カルボン酸銀(II)、スルファジアジン銀等あげることができる。また、銅の錯体としては、酢酸銅(I)、ビス(1,3-プロパンジアミン)銅(II)ジクロリド、第二銅アセチルアセトナート、ビス(8-キノリノラト)銅(II)等あげることができる。金の錯体の例としては、テトラクロロ金(III)酸四水和物、(ジメチルスルフィド)金(I)クロリド、クロロ[1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン]金(I)等あげることができる。鉛の錯体としては、四酢酸鉛、酢酸鉛(II)等あげることができる。更に、銀ナノインク、銅ナノインクのような金属錯体を含む製品であってよい。

【0026】

本発明で使用する金属の溶液中の濃度は、特に限定されない。0.1質量%以上で均一に溶解、または分散可能であれば制限を受けない。0.1質量%未満の薄い溶液では、固体微粒子の集積があっても光効率が悪くなる。溶液中の金属濃度を高くすると、超短パルスレーザ光を照射することにより形成される金属コアのサイズが大きくなる。金属の溶液中の濃度は、3.0質量%以下であるのが好ましい。

【0027】

< 固体微粒子 >

本発明で使用する固体微粒子は、超短パルスレーザ光を照射する溶液中に分散された、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子である。ここでの分散は、必ずしも溶液全体に均一に固体微粒子が分布している必要はなく、集光点近傍に固体微粒子が存在してさえいれば、その一部が沈殿していても良い。

本発明で使用する固体微粒子として、例えば、炭化物、窒化物、ホウ化物などの無機化合物等を使用することができる。また、透明性の高いコーティング膜形成材料、固体電解質型燃料電池電解質材料、発光ダイオードや光応答半導体材料、抵抗体膜形成材料、金属磁性体粉末材料、超電導材料、圧電セラミックス厚膜材料、誘電体膜材料、微粒子結合材料等の機能性材料の固体微粒子を、目的に応じて使用することも可能である。

【0028】

これらの固体微粒子は、異なる種類のものを複数同時に溶媒に分散させてもよく、あるいは、固体微粒子同士が接合した固体微粒子や、複数成分からなる固体微粒子を使用してもよい。更に、金担持酸化チタン(Au/TiO_2)のような固体微粒子を固体微粒子とともに用いることもできる。

【0029】

前記固体微粒子の融点は、500 ~ 3500 であるのが好ましい。

これは例えば、金属として銀を、固体微粒子として酸化チタンを用いた場合、図4の様な断面が観察される。酸化チタンと銀の境界面は広範囲に接触しているのに対し、銀の内側には空洞が存在する。銀の断面積に対し、空洞の断面の比は、5対1程度と測定されること、酸化チタンの線膨張係数(室温から1000までの平均)が 8×10^{-6} (1/K)であるのと、銀の線膨張係数は 25×10^{-6} (1/K)であることから、超短パルスレーザー光を照射することによる銀表面の最高到達温度が5000K(4700以上)程度であろうと推定される。従って、3500以下の融点を持つ固体微粒子であれば、融解して容易に、金属表面に集積させることが考えられるためである。

【0030】

コーティング材料として有用な固体微粒子としては、酸化物の固体微粒子として、例えば、シリカ(1650)、酸化錫(1080)、酸化鉄(1565)、酸化クロム(2435)、酸化ベリリウム(2570)、酸化ハフニウム(2758)、(水と反応)、三酸化ニマンガン(1080)、四酸化三マンガン(1567)、酸化マンガン(1650)、酸化バリウム(1920)、酸化ストロンチウム(2531)、四酸化三鉄(1538)、酸化コバルト(1933)、酸化ニッケル(1984)、チタン酸ジルコン酸鉛(1400)、チタン酸リチウム(1520)、チタン酸アルミニウム(1860)、チタン酸ストロンチウム(2080)、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、チタン酸鉛とジルコン酸鉛の混晶(チタン酸ジルコン酸鉛)、酸化スカンジウム(1000)、酸化ネオジウム(2270)、酸化ガドリニウム(2330)、酸化サマリウム(2300)、酸化イットリウム(2410)、酸化ニッケル(600)、四酸化三コバルト(895)、酸化インジウムスズ(1800)、酸化マグネシウム(2852)、酸化ジルコニウム(2715)、コージェライト(1450)、アノーサイト(1553)、ゲーレンナイト(1593)、カルシウム・アルミネート(1600)、リチウムアルミネート(1625)、アルミン酸ストロンチウム(1790)、ムライト(1850)、アルミン酸イットリウム(1970)、スピネル(2130)、酸化ネオジウム(1900)、酸化スカンジウム(2485)、ランタンガレート系酸化物、PbZrTi系酸化物、LaSrCo系酸化物、LaSrMn系酸化物、YBa系酸化物、BiSrCa系酸化物、TlBaCa系酸化物、酸化鉄を主成分とするフェライト、上記以外の酸化物セラミックスなどが挙げられる(カッコ内の温度は融点である。以下同様)。

【0031】

また、炭化化合物としては、炭化クロム(1890)、炭化硼素(2763)、炭化バナジウム(2840)、炭化タングステン(2870)、炭化モリブデン(2687)、炭化チタン(3170)、炭化ジルコニウム(3500)、炭化ニオブ(3500)、炭化タンタル(3880)、炭化珪素(2730)、チタン酸ビスマス(1203)などが挙げられる。

窒化化合物としては、窒化ニオブ(2573)、窒化チタン(2930)、窒化タンタル(3090)、窒化インジウム(1100)、窒化ガリウム(2500)、窒化インジウム(1100)、窒化ガリウム(2500)、窒化硼素(2967)、窒化アルミニウム(2200)などが挙げられる。

硼素化合物としては、硼素(2076)、硼化アルミニウム(1655)、硼化クロム(2373)、硼化チタン(2400)、硼化モリブデン(2543)、硼化タングステン(2643)、硼化バナジウム(2673)、硼化ジルコニウム(3100)、硼化マグネシウム(800)、硼化ニオブ(3000)、硼化タンタル(3037)などが挙げられる。

さらに、ハロゲン化合物としてはフッ化セリウム(1800)などが、リン酸化合物としてはハイドロキシアパタイト(1650)などが、リチウム系化合物としては $Li_2S - P_2S_5$ 、 $LiCoO_2$ 、 $xLi_2O - BPO_4$ (0.5 \times 1.5)などが、化合物半導体としてはII族元素とVI族元素を用いた半導体などが、それぞれ挙げられる。

【0032】

特に、透明性の高いコーティング膜形成材料として有用な固体微粒子としては、酸化ニッケル、四酸化三コバルト、酸化インジウムスズ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化アルミニウム、硼化マグネシウム、窒化珪素、炭化珪素、フッ化セリウム等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0033】

固体電解質型燃料電池電解質材料として有用な固体微粒子としては、酸化スカンジウム、酸化ネオジウム、酸化ガドリニウム、酸化サマリウム(2300)、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化スカンジウム、 LiCoO_2 、硫化リチウム系化合物等を挙げることができる。

硫化リチウム系化合物の具体例として、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{B}_2\text{S}_3 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{ZmSn}$ (ただし、m、nは正の数。Zは、Ge、Zn、Gaのいずれか。)、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_x\text{MO}_y$ (ただし、x、yは正の数。Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、Inのいずれか。)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $x\text{Li}_2\text{O} - \text{BPO}_4$ ($0.5 < x < 1.5$)、 $\text{Li}_x\text{B}_{1-x/3}\text{PO}_4$ ($0.75 < x < 3$)等を挙げることができる。

10

【0034】

発光ダイオードや光応答半導体材料として有用な固体微粒子としては、窒化インジウム、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、II族元素とVI族元素を用いた半導体等を挙げることができる。

II族元素とVI族元素を用いた半導体の具体例として、 CuInSe_2 、 CuInS_2 (CIS)、 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)、CdTe系半導体等を挙げることができる。

20

【0035】

抵抗体膜形成材料として有用な固体微粒子としては、四酸化三鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化レニウム、酸化イリジウム、酸化ルテニウム、フェライト、酸化物セラミックス等を挙げることができる。

酸化物セラミックスの具体例として、 SrVO_3 、 CaVO_3 、 LaTiO_3 、 SrMoO_3 、 CaMoO_3 、 SrCrO_3 、 CaCrO_3 、 LaVO_3 、 GdVO_3 、 SrMnO_3 、 CaMnO_3 、 NiCrO_3 、 BiCrO_3 、 LaCrO_3 、 LnCrO_3 、 SrRuO_3 、 CaRuO_3 、 SrFeO_3 、 BaRuO_3 、 LaMnO_3 、 LnMnO_3 、 LaFeO_3 、 LnFeO_3 、 LaCoO_3 、 LaRhO_3 、 LaNiO_3 、 PbRuO_3 、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 LaTaO_3 、 BiRuO_3 、 LaB_6 等を挙げることができる。

30

【0036】

超電導材料として有用な固体微粒子としては、YBa系酸化物、BiSrCa系酸化物、TlBaCa系酸化物等を挙げることができる。

圧電セラミックス厚膜材料として有用な固体微粒子としては、酸化マグネシウム、三酸化ニマンガン、四酸化三マンガン、酸化マンガン、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、チタン酸バリウム、ハイドロキシアパタイト等を挙げることができる。

【0037】

誘電体膜材料として有用な固体微粒子としては、酸化チタン、シリカ、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、酸化物セラミックス等を上げることができる。

40

酸化物セラミックスの具体例として、 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)の一般式で示されるPZT、 $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0 < x, y < 1$)の一般式で示されるPLZT、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 BaTiO_3 、 BaTi_4O_9 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 、 ZrSnTiO_4 、 CaTiO_3 、 MgTiO_3 、 SrTiO_3 等を挙げること

50

ができる。

【0038】

微粒子結合材料として有用な固体微粒子としては、コージエライト、アノーサイト、ゲーレンナイト、カルシウム・アルミネート、リチウムアルミネート、アルミン酸ストロンチウム、ムライト、アルミン酸イットリウム、スピネル、窒化アルミニウム等を挙げることができる。

【0039】

本発明において、超短パルスレーザー光を照射する方法には、大きく2つある。1つは、金属を析出させる透明基板を通し照射する方法と、もう1つは、溶液を介し基板表面に照射する方法である。前者の場合には、溶液と通過しないため、溶液中に分散している固体微粒子の影響を受けにくい。

後者の場合には、固体微粒子による溶液中での光吸収が小さければ、光損失や散乱が抑制され、より多くの固体微粒子を溶媒中に分散させることができ、かつ、析出した金属に効率的にレーザー光を吸収させることができると考えられ問題とならないが、逆に、光吸収が大きければ、光損失や散乱が起こりやすくなり、この場合は、固体微粒子の粒子径を変化させるか、溶液中の濃度を低くすることなどにより、析出金属へのレーザー光の照射が効率的になるように制御することが可能である。

【0040】

< 溶媒 >

本発明で使用する溶液のための溶媒は、固体微粒子の分散に適したものであれば特に限定されない。トルエン等の有機溶媒に分散された固体微粒子を、アルコールと水の混合溶媒に再分散させるなど、使用に応じ溶媒を選択することができる。

本発明で使用する溶液の粘度は、特に限定されない。コアとなる金属を覆う固体微粒子の被覆を厚くしたい場合には、固体微粒子の濃度を高くすることが考えられ、そのような場合には、溶液の粘度は高くなる。

【0041】

< その他の成分 >

溶液中には、固体微粒子の分散のために使用される分散剤など溶解するもの、レーザー光の照射を妨げるものでなければ含まれていても構わない。

【0042】

< レーザ >

本発明において、「超短パルスレーザー」とは、数フェムト秒（1フェムト秒は 1×10^{-15} 秒、fsとも表記される。）～数百ピコ秒（1ピコ秒は 1×10^{-12} 秒、psとも表記される。）のパルス幅をもつパルスレーザーである。

【0043】

本発明で使用する超短パルスレーザー光の平均出力は、10mW以上であるのが好ましい。

また、超短パルスレーザー光の集光径は、20 μ m以下であるのが好ましい。

超短パルスレーザー光の照射量および強度を制御することで、生成される金属コアの大きさを制御することが可能である。

また、超短パルスレーザー光の繰返し周波数は、1Hz～500MHzであるのが好ましい。

【0044】

本発明で使用する超短パルスレーザー光の波長は、本発明で使用する金属イオン等により吸収される波長であって、モル吸光係数の高い波長であれば、特に限定されない。固体微粒子による吸収の少ない波長であれば、本発明による複合体の生成効率が更に良くなり好ましい。

具体的には、本発明で使用する超短パルスレーザー光の波長を、溶液に溶解した感光性の金属化合物の吸収波長に合わせて、例えば本発明で使用する金属のモル吸光係数が5l/mol \cdot cm以上となるように選択するのが好ましいが、特にこれに限定されるものでは

10

20

30

40

50

ない。

超短パルスレーザー光の波長は、200nm～2000nmであるのが好ましい。

さらに、超短パルスレーザー光のフルエンス（単位面積に投入されるエネルギー）は、 $0.01\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{mJ}/\text{cm}^2$ であるのが好ましい。

【0045】

本発明は、溶液に基板を浸漬させる工程、及び基板の表面に沿って超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させる工程をさらに含むものとして行うことができる。

本発明の他の実施形態を示す概念断面図である図3を参照して、基板はその一方の表面が溶液に浸漬されており、この状態で基板を走査方向に移動させることにより、基板の表面に沿って超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させることができる。

超短パルスレーザー照射による溶液中での金属析出は、非線形光学吸収を介してレーザー集光点近傍でのみ起こる。このため、本発明では、基板の表面上だけでなく、基板から離れた溶液中の任意位置にレーザー焦点を配置し三次元的に走査することで、固体微粒子に被覆された三次元金属構造を製造することが可能である。すなわち、本発明は、溶液に基板を浸漬させる工程、及び基板の表面から、基板から離れた溶液中の所定の位置に超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させる工程をさらに含むものとして行うことができる。

また、製造された複合体から金属コアをエッチング処理などにより除去することにより、固体微粒子からなる三次元構造を取り出すことも可能である。

【0046】

<後処理>

本発明の製造方法により製造された複合体について、電気炉、炭酸ガスレーザー照射などによる熱処理を行うことにより、構造安定化を得ることが可能である。また、製造された複合体から金属コアをエッチング処理などにより除去することにより、被覆部分のみを取り出すことも可能である。

【実施例】

【0047】

以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

(実施例1)

褐色ピン中に、純水6mlとエタノール10mlを入れ、硝酸銀溶液（1mol/l、純正化学株式会社）を4ml入れて、攪拌した。その後、シリカナノ粒子分散水溶液（Sigma-aldrich, LUDOX, TM-50、ナノ粒子粒径22nm、濃度50質量%）を0.7ml入れて、再度1時間攪拌した。この時のシリカの濃度は、2.5質量%であった。

褐色ピンから溶液をテフロン（登録商標）製の溶液ホルダーに移し、基板となるカバーガラスを、基板の一方表面がホルダー中の溶液と直接接触するようにホルダーに被せた。

次に、フェムト秒レーザー（C-Fiber780、MenloSystems Ltd.）を用いて、焦点が基板と溶液との接触面となるように調整し、中心波長780nm、繰返し周波数100MHz、パルス幅127fs、平均レーザー出力20mW、集光径（理論値）2 μm 、フルエンス6.4 mJ/cm^2 の条件で照射した。

ホルダーを走査速度10 $\mu\text{m}/\text{s}$ で水平に動かすことで、基板表面に複合体が走査方向に連続的に形成された。

形成された複合体にカーボン保護膜をつけ、集束イオンビームで切片を切り出して形成された複合体の断面形状を顕微鏡観察した（図4）。半円の直径約2.5 μm 銀のコアとそれを覆う厚み約2.5 μm のシリカナノ粒子による被覆が確認された。

【0049】

(実施例2)

実施例1において、シリカナノ粒子分散水溶液に代えて酸化チタンナノ粒子分散水溶液（NTB-1、昭和電工株式会社、ナノ粒子粒径10～20nm（カタログ値）、濃度15質量%）を1.9ml使用したこと以外は、実施例1と同じ条件で、溶液の分散及びレーザー

10

20

30

40

50

光照射を行った。この時の酸化チタン濃度は、1.5質量%であった。

形成された複合体の断面形状を顕微鏡観察したところ、半円の直径約5 μ m銀のコアとそれを覆う厚み約5 μ mの酸化チタンナノ粒子による被覆が確認された(図5)。

【0050】

(実施例3~7)

実施例1において、シリカナノ粒子に代えて、表1に示す様々な種類の固体微粒子を使用して、実施例1と同じ条件で、溶液の分散及びレーザー光照射を行った。

いずれの実施例においても、実施例1の場合と同様に、複合体の形成が確認された。

【0051】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7
固体微粒子	シリカ	酸化チタン	アパタイト	酸化亜鉛	アルミナ	イットリア	窒化硼素
微粒子の融点(°C)	1650	1855	1650	1975	2030	2410	2967
粒子径(μ m)	0.022	0.01 -0.02	<0.2	<0.1	0.03 -0.06	<0.1	0.15
固体微粒子濃度(質量%)	2.5	1.5	5.1	1.7	2.0	2.0	0.5

10

20

*アパタイト及び窒化ホウ素の粒子径は、BET法での見積りによる。

*酸化亜鉛及びアルミナの粒子径は、TEM観察による。

【0052】

(実施例8)

ホルダーの走査速度を30 μ m/s、酸化チタン濃度は、1.5質量%とし、平均レーザー出力を15mW、25mW、30mWと変化させたこと以外は、実施例2と同じ条件で、溶液の分散及びレーザー光照射を行った。

得られた複合体の断面を顕微鏡観察して、酸化チタンによる被膜の断面積と平均レーザー出力との関係を図6に整理した。

30

図6から、レーザー出力が増加するにしたがって、大きな断面積を有する複合体が得られることがわかる。

【0053】

(実施例9~12)

実施例6において、平均レーザー出力を25mWに固定し、1.5質量%であった酸化チタン濃度を0.8質量%(実施例9)、0.3質量%(実施例10)、0.2質量%(実施例11)、0.01質量%(実施例12)と減少させて、実施例6と同様に、溶液の分散及びレーザー光照射を行った。

得られた複合体の断面を顕微鏡観察した。

40

酸化チタンによる被膜の断面積と、酸化チタン濃度との関係を図7に整理した。

図7から、酸化チタン濃度を変化させると断面積が変化するものの、濃度が0.1質量%以上であれば、低い酸化チタン濃度であっても良好な複合体が得られていることがわかる。

【0054】

(実施例13~15)

実施例2において、酸化チタン濃度を1.5質量%とし、ナノ粒子粒径をさらに大きいものとしたこと以外は、実施例2と同じ条件で、溶液の分散及びレーザー光照射を行った。

ナノ粒子粒径を0.1 μ m(実施例13)、0.5 μ m(実施例14)、1.0 μ m(実施例15)とした場合に得られた複合体の断面を顕微鏡観察した結果、いずれの場合も

50

被覆層が形成された良好な複合体が得られていることが確認された。

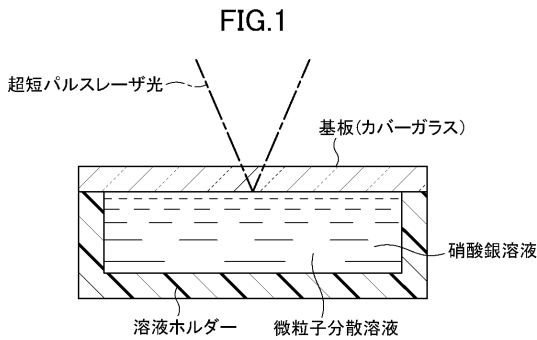
(実施例 16 ~ 19)

実施例 1 の硝酸銀溶液 (1 mol/l) 4 ml を、硫酸銅 (実施例 16)、テトラクロロ金(III)酸四水和物 (実施例 17)、硫酸ニッケル (実施例 18)、硝酸鉛(II) (実施例 19)、各水溶液 (1 mol/l) 4 ml に置き換え、褐色ビン中で、純水 6 ml とエタノール 10 ml と共に攪拌した。その後、シリカナノ粒子分散水溶液 (Sigma-aldrich, LUDOX, TM-50、ナノ粒子粒径 22 nm、濃度 50 質量%) を 0.7 ml 入れて、再度 1 時間攪拌し、実施例 1 と同じ条件で、溶液の分散及びレーザ照射を行った。この時のシリカの濃度は、2.5 質量%であった。

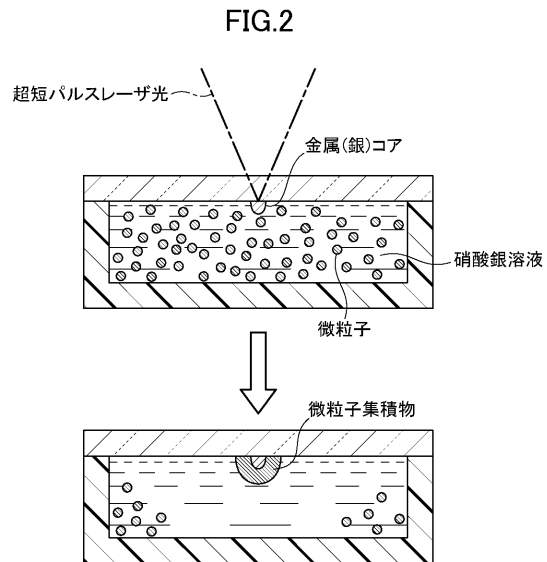
実施例 16 ~ 19 のいずれの場合にもシリカ微粒子の集積が確認され、断面の顕微鏡観察においても、被覆層が形成された良好な複合体が得られていることが確認された。

10

【図 1】

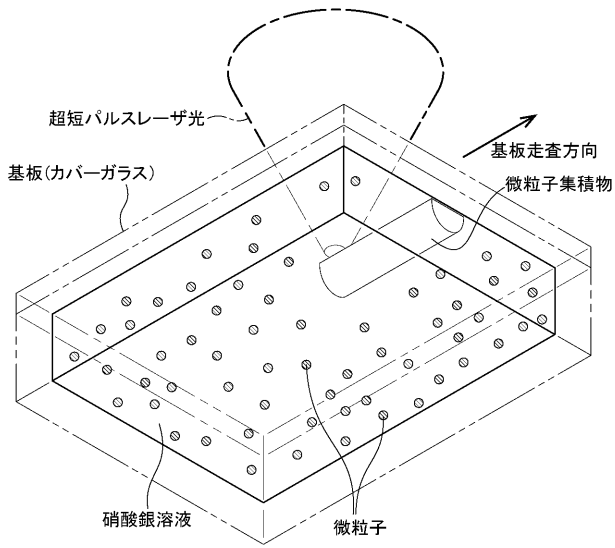


【図 2】



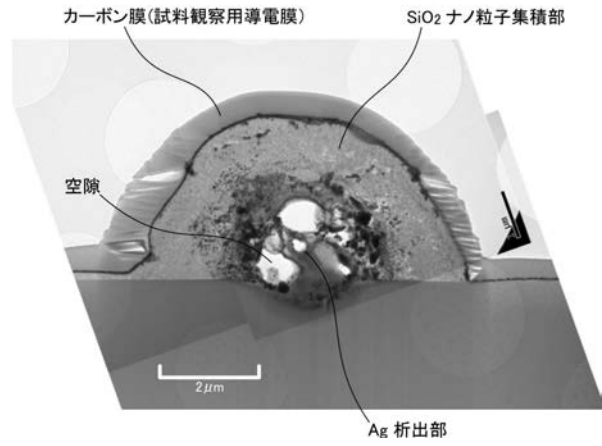
【 図 3 】

FIG.3



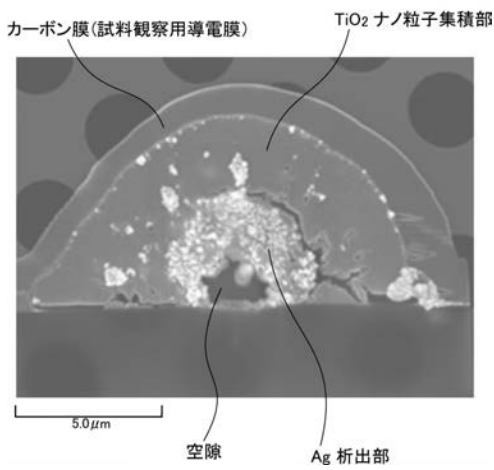
【 図 4 】

FIG.4



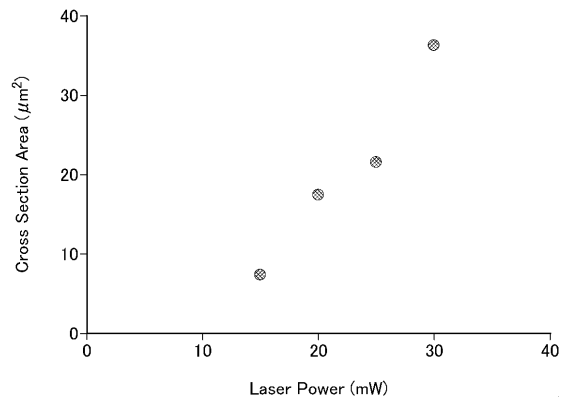
【 図 5 】

FIG.5



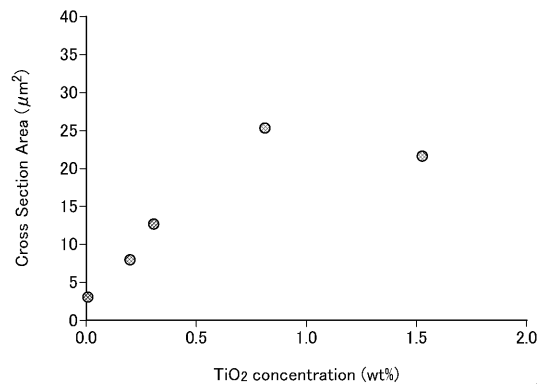
【 図 6 】

FIG.6



【 図 7 】

FIG.7



【手続補正書】

【提出日】平成31年3月14日(2019.3.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属のイオン、コロイド、及び/または錯体を含む溶液に、超短パルスレーザー光を照射することで金属を析出させ、前記溶液中に分散された、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子からなる固体微粒子を、前記析出した金属に被覆する工程を含むことを特徴とする、固体微粒子で被覆された金属を含む複合体の製造方法。

【請求項2】

前記金属が、銀、銅、ニッケル、鉛、錫、白金及び金からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記固体微粒子の融点が500 ~ 3500 であることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記固体微粒子が、0.005 μm ~ 1 μm の直径を有することを特徴とする、請求項1 ~ 請求項3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】

前記固体微粒子の前記溶液中の濃度が、0.01質量% ~ 3.0質量%であることを特徴とする、請求項1 ~ 請求項4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】

前記超短パルスレーザー光の波長が200 nm ~ 2000 nmであることを特徴とする、請求項1 ~ 請求項5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項7】

前記超短パルスレーザー光のフルエンスが0.01 mJ/cm^2 ~ 10 mJ/cm^2 であることを特徴とする、請求項1 ~ 請求項6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項8】

前記超短パルスレーザー光の繰返し周波数が1 Hz ~ 500 MHzであることを特徴とする、請求項1 ~ 請求項7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】

前記溶液に基板を浸漬させる工程、及び
前記基板の表面に沿って前記超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1 ~ 請求項8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】

前記溶液に基板を浸漬させる工程、及び
前記基板の表面から、前記基板から離れた前記溶液中の所定の位置に前記超短パルスレーザー光のビームスポットを移動させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1 ~ 請求項8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項11】

固体微粒子で被覆された、溶液から析出した金属を含む複合体であって、
前記金属は、前記溶液中に金属のイオン、コロイド、及び/または錯体として存在し、該溶液に超短パルスレーザー光を照射することで析出するものであり、
前記固体微粒子は、金属酸化物粒子、非金属酸化物粒子、又はセラミクス粒子であり、
前記金属がコアを形成し、該コアがその内側に空洞を有することを特徴とする、前記複合体。

【請求項 1 2】

前記金属が、銀、銅、ニッケル、鉛、錫、白金及び金からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の複合体。

【請求項 1 3】

前記固体微粒子の融点が 5 0 0 ~ 3 5 0 0 であることを特徴とする、請求項 1 1 又は請求項 1 2 に記載の複合体。

【請求項 1 4】

前記固体微粒子が、0 . 0 0 5 μm ~ 1 μm の直径を有することを特徴とする、請求項 1 1 ~ 請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の複合体。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/038040
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. B22F1/02 (2006.01) i, B22F3/105 (2006.01) i, B22F3/16 (2006.01) i, B22F9/30 (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) Int.Cl. B22F1/02, B22F3/105, B22F3/16, B22F9/30 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	梅津寛、阿部祐真、西山宏昭、酸化チタンナノ粒子含有溶液中でのフェムト秒レーザ金属造形の高速化、日本機械学会第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集、一般社団法人日本機械学会、21 October 2015, 29pm3-PN-35, non-official translation (UMETSU, Kan, ABE, Yuma, NISHIYAMA, Hiroaki, "Enhancement effects of TiO ₂ nanoparticles on femtosecond laser metal precipitation", Lecture abstracts of the 7th micro-nano engineering symposium of the Japan Society of Mechanical Engineers, The Japan Society of Mechanical Engineers)	1-14
X <u>A</u>	JP 2000-311764 A (TOKIN CORPORATION) 07 November 2000, paragraphs [0016]-[0023], fig. 1-3 (Family: none)	11-14 <u>1-10</u>
<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 26 December 2018 (26.12.2018)		Date of mailing of the international search report 15 January 2019 (15.01.2019)
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/JP2018/038040

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/0168669 A1 (CHE, Yong) 05 July 2012, abstract, claims, paragraphs [0047]-[0063], fig. 1-4 & WO 2012/094221 A2	1-14
A	WO 2008/114866 A1 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25 September 2008, entire text, fig. 1-9 & TW 200902191 A	1-14
A	JP 2008-654 A (3R CORPORATION) 10 January 2008, entire text, fig. 1 & WO 2007/148460 A1	11-14
A	WO 2011/058976 A1 (NAGOYA UNIVERSITY) 19 May 2011, entire text, fig. 1-25 & US 2012/0219800 A1, entire text, fig. 1-25	11-14
A	JP 2005-342601 A (KANAGAWA UNIVERSITY) 15 December 2005, entire text, fig. 1-14 (Family: none)	11-14

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 8 0 4 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B22F1/02(2006.01)i, B22F3/105(2006.01)i, B22F3/16(2006.01)i, B22F9/30(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. B22F1/02, B22F3/105, B22F3/16, B22F9/30											
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>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018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	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2018年										
日本国実用新案登録公報	1996-2018年										
日本国登録実用新案公報	1994-2018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) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)											
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	梅津寛、阿部祐真、西山宏昭、酸化チタンナノ粒子含有溶液中でのフェムト秒レーザ金属造形の高速度化、日本機械学会第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集、一般社団法人 日本機械学会、2015.10.21, 29pm3-PN-35	1-14									
X A	JP 2000-311764 A (株式会社トーキン) 2000.11.07, 段落[0016]-[0023], 図 1-3 (ファミリーなし)	11-14 <u>1-10</u>									
<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 「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 26.12.2018		国際調査報告の発送日 15.01.2019									
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) 藤長 千香子 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 5796								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 8 0 4 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 請求項の番号
A	US 2012/0168669 A1 (CHE Yong) 2012.07.05, 要約、特許請求の範囲、段落[0047]-[0063]、図 1-4 & WO 2012/094221 A2	1-14
A	WO 2008/114866 A1 (日立化成工業株式会社) 2008.09.25, 全文、図 1-9 & TW 200902191 A	1-14
A	JP 2008-654 A (株式会社スリー・アール) 2008.01.10, 全文、図 1 & WO 2007/148460 A1	11-14
A	WO 2011/058976 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2011.05.19, 全文、図 1-25 & US 2012/0219800 A1 , 全文、図 1-25	11-14
A	JP 2005-342601 A (学校法人神奈川大学) 2005.12.15, 全文、図 1-14 (ファミリーなし)	11-14

 フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(74)代理人 100120525

弁理士 近藤 直樹

(74)代理人 100139712

弁理士 那須 威夫

(72)発明者 西山 宏昭

山形県米沢市城南四丁目3 - 1 6 国立大学法人山形大学工学部内

(72)発明者 梅津 寛

山形県米沢市城南四丁目3 - 1 6 国立大学法人山形大学大学院内

Fターム(参考) 4K017 AA02 AA06 BA01 BA02 BA03 BA10 CA07 DA01 EF05 EJ01
EJ02 FB11

4K018 BA01 BA02 BA04 BA20 BB04 BC28 KA32

(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。