(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 3 月 3 日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024257 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/107 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064785

(22) 国際出願日: 2009 年 8 月 25 日(25.08.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 **(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)** [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１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): 寺内　一利 **(TERAUCHI Kazutoshi)** [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地　電気化学工業株式会社　青海工場内 Niigata (JP). 杉村　真 **(SUGIMURA Shin)** [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地　電気化学工業株式会社　青海工場内 Niigata (JP). 小林　峯登 **(KOBAYASHI Mineto)** [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地　電気化学工業株式会社　青海工場内 Niigata (JP). 河南　光則 **(KAWANAMI Mitsunori)** [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地　電気化学工業株式会社　青海工場内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 園田　吉隆 **(SONODA Yoshitaka)**; 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目１番１号 新宿三井ビル３４階　園田・小林特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, 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.

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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（条約第 21 条(3)）

WO 2011/024257 A1

(54) Title: PURIFICATION OF CHLOROSILANE USING AMINE COMPOUND

(54) 発明の名称 : アミン化合物によるクロロシラン類の精製

(57) Abstract: A method for purifying a chlorosilane, wherein a high-purity chlorosilane is obtained by removing boron impurities from a chlorosilane without reducing the yield of the object chlorosilane. The method for purifying a chlorosilane is characterized by comprising: a step wherein a chlorosilane containing boron impurities is brought into contact with a dehydrated tertiary amine, so that the boron impurities are converted into high-boiling-point compounds; and a step wherein the high-boiling-point compounds and the chlorosilane are separated by distillation, so that the amount of boron impurities contained in the chlorosilane is reduced.

(57) 要約:　本発明は、目的とするクロロシラン類の収量を低減することなくクロロシラン類からホウ素不純物を除去して高純度のクロロシラン類を得るためのクロロシラン類の精製方法に関する。本発明に係るクロロシラン類の精製方法は、ホウ素不純物を含むクロロシラン類と脱水処理した三級アミンとを接触させてホウ素不純物を高沸点化合物に転化させる工程と、高沸点化合物とクロロシラン類とを蒸留分離することによりクロロシラン類中のホウ素不純物を低減させる工程とを有することを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： アミン化合物によるクロロシラン類の精製

技術分野

[0001] 本発明は、半導体、太陽電池、液晶パネル等に用いられるポリシリコンやモノシランガス等の原料となるクロロシラン類の精製に関する。より詳細には、目的とするクロロシラン類の収量を低減することなくクロロシラン類中のホウ素不純物量を低減して高純度のクロロシラン類を得るための精製方法に関する。

背景技術

[0002] シリコンは酸素に次いで地殻中に豊富にある元素で、推定では地殻を構成する元素中の約２８％を占めると言われている。金属シリコンは、１９６０年代から半導体材料として利用されるようになり、エレクトロニクス産業の最重要素材となっている。

金属シリコンから生成されるモノシラン（SiH_4）、モノクロロシラン（$SiHCl_3$）、ジクロロシラン（SiH_2Cl_2）、トリクロロシラン（$SiHCl_3$）、テトラクロロシラン（$SiCl_4$）等のクロロシラン類は、半導体、液晶パネル、太陽電池等の製造に用いられ、近年その需要は順調に拡大し、エレクトロニクス分野で広く使用されるＣＶＤ材料として、今後も伸びが期待されている。

このようなエレクトロニクス分野で用いられるクロロシラン類は、極めて高純度であることが要求される。これは、クロロシラン類にホウ素等の不純物が含まれていると、ポリシリコンの電気特性（抵抗率）に著しい影響を与えるからである。

[0003] しかしながら、クロロシラン類の原料となる金属シリコンはホウ素等の不純物を比較的多量に含んでいるため、クロロシラン類中には不可避的にホウ素不純物が含まれてしまう。クロロシラン中に含まれるホウ素不純物は、金属シリコンからクロロシラン類を製造する際に同時に塩素化されるため、主

として三塩化ホウ素（BCl_3）の形態で残存する。

[0004] 考えられる最も一般的なクロロシラン類の精製方法は、特開昭５９－１３７３１２号公報（特許文献１）等に記載されているように、沸点の相違を利用して、蒸留によって不純物を分離・除去することである。しかしながら、クロロシラン類（中でもジクロロシランおよびトリクロロシラン）と三塩化ホウ素の沸点は、以下に示す通り互いに近接しているため、一般的な蒸留工程で分離・除去することは容易ではない。また、精密蒸留によって不純物を取り除く場合には、蒸留塔の段数を増加させたり、繰り返し行う必要があり、設備の大型化によりコストが増大するなど、実用性に劣る。

物質名	化学式	沸点
テトラクロロシラン	$SiCl_4$	５７℃
トリクロロシラン	$SiHCl_3$	３２℃
ジクロロシラン	SiH_2Cl_2	８℃
モノクロロシラン	SiH_3Cl	－３１℃
モノシラン	SiH_4	－１１２℃
三塩化ホウ素	BCl_3	１２．５℃

[0005] このような事情から、クロロシラン類に含まれるホウ素不純物の含有量を低減させる種々の方法が提案されている。

例えば、特開２００７－１７９１号公報（特許文献２）には、蒸留装置において三塩化シランを含む混合流体に塩化シラン系ポリマーを接触させることによって、三塩化ホウ素などのホウ素化合物を高沸点錯体に転化して分離する方法が提案されている。

[0006] また、特開平２００１－２４０７号公報（特許文献３）には、ボロン化合物を含有するクロロシラン類にフッ素元素を含む塩を作用させて、ボロン化合物をフッ素元素を含む塩に吸着させて分離する方法が提案されている。

[0007] 特許文献1：特開昭５９－１３７３１２号公報

特許文献2：特開２００７－１７９１号公報

特許文献3：特開平２００１－２４０７号公報

発明の概要

[0008] しかし、特許文献２に提案されている方法では、不純物除去剤である塩化シラン系ポリマーが発火性を有しているため、取扱いが難しく、入手も困難である。また、特許文献３に提案されている方法では、不純物除去剤であるフッ素元素を含む塩が固体であることから、輸送コストが高く、廃棄物処理も煩雑になるなどの問題がある。

[0009] ところで、特許文献１には、不純物を錯化して結合させるためにクロロシラン類にアミン類を添加する処理方法が従来技術として記載されている。しかしながら、アミン類は、以下の式１に示すようにクロロシラン類中に水分が混入することによって生じる塩化水素（ＨＣｌ）と結びついて、式２に従って三級アンモニウム塩を生成する。このとき生成したアンモニウム塩は、式３に示すようにクロロシラン類の不均化反応の触媒として作用し、目的とするクロロシラン類（以下の例では、トリクロロシラン）を損失してしまう。

式１：$SiHCl_3 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 3HCl + H_2$ （加水分解反応）

式２：$NR_3 + HCl \rightarrow (NHR_3)^+Cl^-$ （不均化反応触媒形成）

式３：$2SiHCl_3 \rightarrow SiCl_4 + SiH_2Cl_2$ （不均化反応）

[0010] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ホウ素不純物を含有するクロロシラン類から、副反応による目的とするクロロシラン類の損失を抑制しつつ、簡便かつ安全に、しかも安価にホウ素不純物を除去し、クロロシラン類を精製することを可能にする手法を提供することを目的とする。

[0011] かかる課題を解決するために、本発明者らは、ホウ素不純物を含有するクロロシラン類を精製する方法について鋭意研究したところ、クロロシラン類と脱水処理した三級アミンとを接触させると、孤立電子対を有し電子対供与体（ルイス塩基）として作用する三級アミンと、電子対受容体（ルイス酸）として作用するホウ素不純物とが反応して錯体を形成し、ホウ素不純物が高沸点化合物に転化され、後の蒸留分離が容易になると同時に、未処理の三級

アミンを用いる場合と比べてクロロシラン類の加水分解が低減され、かくしてクロロシラン類の不均化反応を引き起こす触媒（アンモニウム塩）の生成が抑制されることから、目的とするクロロシラン類の損失を低減し、その収率を向上し得ることを見出し、本発明に至った。

[0012] すなわち、本発明のクロロシラン類の精製方法は、ホウ素不純物を含むクロロシラン類と脱水処理した三級アミンとを接触させてホウ素不純物を高沸点化合物に転化させる工程と、高沸点化合物とクロロシラン類とを蒸留分離することによりクロロシラン類中のホウ素不純物を低減させる工程とを有することを特徴とする。

[0013] ホウ素不純物を含有するクロロシラン類を脱水処理した三級アミンで処理することによって生成する高沸点化合物は、ホウ素不純物やトリクロロシランをはじめとするクロロシラン類と比べて沸点が顕著に高く、また、蒸留分離の際に受ける熱により錯体の解離や、副反応を引き起こさないため、蒸留処理によって容易にクロロシラン類から分離することが可能である。また、三級アミンは取り扱いが容易で安価であることから、本発明によれば、簡便かつ安価に、しかも設備の大型化を要することなくクロロシラン類を精製することができる。なお、ここでいう副反応とはクロロシラン類の分解反応または不均化反応を指す。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

本実施形態で扱うクロロシラン類の精製方法は、ホウ素不純物を含むクロロシラン類と脱水処理した三級アミンとを接触させてホウ素不純物を高沸点化合物に転化させる工程と、クロロシラン類から高沸点化合物を分離するための工程とを含む。

[0015] ＜クロロシラン類＞

精製の対象とされるクロロシラン類は、例えば、金属シリコンとＨＣｌとの反応により副生されたクロロシラン類、このようなクロロシラン類から高沸成分および／または低沸成分を除去したクロロシラン類など、種々のもの

を用いることができる。

具体的には、クロロシラン類は、SiR_nCl_mの一般式で表わすことができる化合物を含み、ここでＲは同一でも異なっていてもよく、水素原子もしくは１以上の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基もしくは１以上の炭素原子を有する１又は複数の直鎖状又は分枝状のアルキル基で置換された又は置換されていないアリール基であり、ｎ＋ｍ＝４、０≦ｎ≦４、０≦ｍ≦４である。このようなクロロシラン類としては、例えば、モノシラン（沸点＝－１１２℃）、モノクロロシラン（沸点＝－３１℃）、ジクロロシラン（沸点＝８℃）、トリクロロシラン（沸点＝３２℃）、テトラクロロシラン（沸点＝５７℃）、メチルジクロロシラン（沸点＝４１℃）、ジメチルジクロロシラン（沸点＝７０℃）、メチルトリクロロシラン（沸点＝６６℃）等を含む。

[0016] ＜三級アミン＞

クロロシラン類中に含まれるホウ素不純物を除去するための除去剤として使用される三級アミンは、NR_3の一般式で表すことができ、ここでＲは同一でも異なっていてもよく、２以上の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基、もしくは１以上の炭素原子を有する１又は複数の直鎖状又は分枝状のアルキル基で置換された又は置換されていないアリール基である。

このような三級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、エチルメチルプロピルアミン、トリフェニルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－オクチルミアミン等が含まれる。

[0017] 上記具体例の中でも、トリ－ｎ－オクチルアミンは、ホウ素不純物との反応性が高く、しかも、沸点が３７０℃であり未反応分をクロロシラン類から容易に分離できるため、特に実用性に優れている。

[0018] 三級アミンは一対の孤立電子対を有し、ルイス塩基として作用する。これに対し、ホウ素不純物は空軌道を有し、ルイス酸として作用するため、三級アミンとホウ素不純物とは容易に錯体（すなわち高沸点化合物）を形成する。一方、クロロシラン類はルイス塩基に対して不活性であるため、三級アミ

ンと接触させても反応することはない。この三級アミンとホウ素不純物からなる錯体は、ホウ素不純物およびクロロシラン類と比べて沸点が格段に高く、また、蒸留操作の際に受ける熱によって錯体の解離や、副反応を引き起こすことがないため、容易にクロロシラン類から分離することができる。

[0019] 例えば、三級アミンと、主要なホウ素不純物である三塩化ホウ素（沸点＝１２．５℃）とを接触させることによって、（C_2H_5）$_3$Ｎ－ＢＣｌ$_3$（沸点＝８９℃以上）、（CH_3）$_2$（C_6H_5）Ｎ－ＢＣｌ$_3$（沸点＝１９２℃以上）等の高沸点化合物が形成される。上述した何れの三級アミンも最も低分子量であるトリエチルアミンより沸点が高く、形成される高沸点化合物の沸点も（C_2H_5）$_3$Ｎ－ＢＣｌ$_3$より高いため、クロロシラン類の沸点（例えば、ジクロロシランの沸点８℃、トリクロロシランの沸点３２℃）から大きく異なることになり、蒸留操作によってこれらホウ素不純物とクロロシラン類とを分離することが極めて容易になる。

[0020] 三級アミンは水分を実質的に含まないことが好ましく、具体的には、三級アミン中の含水率は３００ｐｐｍ以下、さらには１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。三級アミンの脱水方法は、シリカゲル等の乾燥剤を用いた乾燥吸着処理や、蒸溜などの周知の方法を用いることができる。

三級アミン中の含水率が高いと、上述したように、クロロシラン類の加水分解を引き起こし、塩化水素（ＨＣｌ）を生成してしまう。生成した塩化水素（ＨＣｌ）は、三級アミンと結びついてアンモニウム塩（（NHR_3）$^+$Ｃｌ$^-$）を生成し、このアンモニウム塩が触媒となってクロロシラン類の不均化反応を引き起こし、目的とするクロロシラン類を損失することになる。かくして、含水率を低減した三級アミンを用いることにより、クロロシラン類から容易に不純物を取り除くことができると同時に、目的とするクロロシランの収率を改善することができる。

[0021] ＜高沸点化合物の生成＞

ホウ素不純物を含有するクロロシラン類と三級アミンとを接触させる際の重量比（クロロシラン類：三級アミン）は、特に限定されるわけではないが

、１００：０．１～１００：１０００、更には１００：１～１００：１００であることが好ましい。このような重量比でクロロシラン類と三級アミンとを混合することにより、クロロシラン類に含まれるホウ素不純物を効率的に除去することが可能である。

[0022] また、三級アミンの量を、クロロシラン類中に含有されるホウ素不純物量に対して、モル比で１以上、さらに好ましくは２以上となるように導入すると、三級アミン分子のモル数がホウ素不純物のモル数を上回るため、ホウ素不純物を効率よく高沸点化合物に転化させることができる。

[0023] 三級アミンをクロロシラン類に混合してホウ素不純物との錯体を形成させる際の処理温度、圧力、時間は、ホウ素不純物と三級アミンとが効率よく反応できる範囲であれば適宜設定することができる。また、三級アミンとクロロシラン類に含有されるホウ素不純物との反応効率を向上させるために、混合物全体を撹拌もしくは振とうさせてもよい。

[0024] ＜蒸留＞

蒸留方法は、クロロシラン類から高沸点化されたホウ素不純物を分離除去するものであれば、バッチ式蒸留と連続式蒸留の何れでもよい。また、単蒸留、フラッシュ蒸留、連続蒸留の何れの方式も採用することができ、蒸留塔の種類、蒸留段数、本数なども任意に選ぶことができる。さらに、蒸留塔としては、充填塔や棚段塔のいずれも選択することができる。

[0025] 蒸留の際のボトムの液温は、ホウ素不純物を効率的に高沸点化するために、三級アミンの分解温度以下とすることが好ましい。具体的には、三級アミンとしてトリーｎーヘキシルアミンを用いる場合には、２４０℃以下、さらには１００℃以下とすることが好ましい。また、三級アミンとしてトリーｎーオクチルアミンを用いる場合には、２００℃以下、さらには１００℃以下とすることが好ましい。

[0026] バッチ式蒸留の場合には、蒸留釜で三級アミンをホウ素不純物を含有するクロロシラン類に導入して処理した後、そのまま蒸留操作に移行することもできる。また、連続方式の場合には、三級アミンとクロロシラン類を連続的

に蒸留塔にフィードして蒸留することもでき、また、あらかじめ別の容器で三級アミンをクロロシラン類に導入してホウ素不純物を高沸点化させた後に、その混合物を連続的に蒸留釜もしくは蒸留塔へ移送して蒸留することもできる。

[0027] 連続式蒸留を行う場合には、リボイラーの負荷を低減し、生産性を高めるために還流比は１０以下、更には４以下とすることが好ましい。

[0028] 蒸溜操作によって、クロロシラン類中のホウ素不純物が転化した高沸点化合物は、クロロシラン類と分離して蒸留残渣となって蒸留釜や蒸溜塔に残留するので、系外へ適宜排出する。また、三級アミンの未反応分は、適宜、蒸留・抽出等により回収することができる。

[0029] 本発明をさらに具体的に説明するために以下に実施例及び比較例を記すが、本発明はこれらにより限定を受けるものではない。

実施例

[0030] ［実施例１］

塔径８０Ａ、シーブトレイ１０段、トレイ間隔２５０ｍｍ、液深２５ｍｍのＳＵＳ３０４からなる蒸留塔を準備した。蒸留塔に用いるシーブトレイは内径１ｍｍの孔を１０８個有するものであり、ダウンカマーを加えたトレイの開孔率は１３．３％である。

塔頂圧１５５ｋＰａＧ、塔頂温度６２℃、還流量が６Ｌ／ｈになる様に加熱した後、ホウ素濃度が１５００ｐｐｂのトリクロロシランを２．１ｋｇ／ｈ、脱水処理を行ったトリーｎーオクチルアミン（含水率１００ｐｐｍ以下）を１．４ｋｇ／ｈで連続的フィードし、還流比は４で連続的に蒸留を行った。その結果、留出液中のホウ素濃度は１０ｐｐｂ以下まで低下した。また、トリクロロシランの収率は９５％であった。ホウ素濃度の測定にはＦＩＡ蛍光法を用いた。

[0031] この結果から、トリクロロシランに三級アミンを重量比（トリクロロシラン：三級アミン）約１００：７０で導入することにより、クロロシラン類中のホウ素濃度は１／１００以下の１０ｐｐｂまで低下し、三級アミンの導入

がホウ素除去に有効であることを確認した。

[0032] ［実施例２］

ホウ素濃度が１０ｐｐｂであるトリクロロシラン（実施例１で精製したトリクロロシラン）を用いたこと以外は、実施例１と同じ装置、操作条件を用いて、三級アミンによるホウ素化合物の除去限界を調べた。その結果、留出液中のホウ素濃度は、０．１ｐｐｂまで低下した。

[0033] ［実施例３］

ホウ素濃度２００ｐｐｂのトリクロロシラン、ホウ素化合物に対し３倍モル量の三級アミンを導入し、塔頂圧１５５ｋＰａＧ、塔頂温度６２℃、還流量が６Ｌ／ｈになる様に加熱した。その後、還流比３となるような条件でバッチ蒸留を行った。装置については実施例１、２と同様のものを用いた。その結果、留出液中のホウ素濃度は１ｐｐｂ以下まで低下した。

この結果から、バッチ蒸留でも同様に三級アミンによるホウ素除去が可能であることを確認した。

[0034] ［比較例１］

脱水処理を行っていないトリーｎーオクチルアミン（含水率６６０ｐｐｍ）を用いて実施例１に記載した塔条件で連続的に蒸留を行った。その結果、留出液中のホウ素濃度は１０ｐｐｂ以下まで低下した。また、トリクロロシランの収率は８３％であった。更に蒸留塔内にはシリカが析出していた。

この結果から、三級アミン中の含水率が高いと、不均化反応により目的とするトリクロロシランが損失してしまうこと、また生成したシリカによって蒸留塔の配管が閉塞する可能性があることを確認した。

[0035] ［比較例２］

蒸留塔に三級アミンを導入することなく、実施例１と同じ装置、操作条件を用いてトリクロロシランの精製を行った。この場合には、留出液中のホウ素濃度は１５００ｐｐｂ程度のままであり、実質的な精製効果は見られなかった。

この結果から、三級アミンを除去剤として用いることによりトリクロロシ

ラン中のホウ素化合物を効率的に除去できることが確認された。

[0036] 以上、本発明を実施例に基づいて説明した。この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

請求の範囲

[請求項1] ホウ素不純物を含むクロロシラン類と脱水処理した三級アミンとを接触させてホウ素不純物を高沸点化合物に転化させる工程と、高沸点化合物とクロロシラン類とを蒸留分離することによりクロロシラン類中のホウ素不純物を低減させる工程とを有するクロロシラン類の精製方法。

[請求項2] 三級アミンの含水率が３００ｐｐｍ以下である、請求項１に記載の精製方法。

[請求項3] 三級アミンが、NR_3で表され、ここでＲは同一でも異なっていてもよく、２以上の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基、もしくは１以上の炭素原子を有する一又は複数の直鎖状又は分枝状のアルキル基で置換された又は置換されていないアリール基である、請求項１または２に記載の精製方法。

[請求項4] 三級アミンが、トリエチルアミン、エチルメチルプロピルアミン、トリフェニルアミン、トリーｎーヘキシルアミン、トリーｎーオクチルアミンからなる群から選択される、請求項１ないし３のいずれか一項に記載の精製方法。

[請求項5] 三級アミンを、クロロシラン類中に含有されるホウ素不純物量に対して、モル比で１以上となるように導入する、請求項１ないし４のいずれか一項に記載の精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/064785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B33/107(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)
C01B33/00-33/193

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)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 49-74199 A (Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.), 17 July 1974 (17.07.1974), claims; page 2, lower left column, line 3 to lower right column, line 4 (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-294597 A (Tokuyama Corp.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; paragraphs [0005], [0010], [0011], [0014], [0015], [0017]; example 4 (Family: none)	1-5

☐ 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 November, 2009 (16.11.09)	Date of mailing of the international search report 01 December, 2009 (01.12.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６４７８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/107(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.　C01B33/00-33/193

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	１９７１－２００９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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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
Y	JP 49-74199 A（三菱金属鉱業株式会社）1974.07.17，特許請求の範囲、第２頁左下欄第３行－右下欄第第４行（ファミリーなし）	１－５
Y	JP 2003-294597 A（株式会社トクヤマ）2003.10.15，特許請求の範囲、段落【０００５】、【００１０】、【００１１】、【００１４】、【００１５】、【００１７】、実施例４（ファミリーなし）	１－５

☐　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	国際調査報告の発送日
１６．１１．２００９	０１．１２．２００９

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）　４Ｇ　４０３５

西山　義之

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６