

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5105372号
(P5105372)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 21/064 (2006.01) C O 1 B 21/064 G

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-22174 (P2009-22174)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成21年2月3日(2009.2.3)		独立行政法人物質・材料研究機構
(65) 公開番号	特開2010-180066 (P2010-180066A)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(43) 公開日	平成22年8月19日(2010.8.19)	(72) 発明者	チェンチュン タン
審査請求日	平成23年12月27日(2011.12.27)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構
特許法第30条第1項適用	平成20年10月30日	(72) 発明者	板東 義雄
インターネットアドレス	「http://www3.interscience.wiley.com/journal/121495040/abstract」に発表		茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構
		(72) 発明者	ヤン ホワン
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構
		(72) 発明者	チュンイ ズイ
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ホウ素球状ナノ粒子とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化ホウ素の結晶からなる球状の粒子であって、その平均粒子直径が50nm未満であることを特徴とする窒化ホウ素球状ナノ粒子。

【請求項2】

請求項1に記載の窒化ホウ素球状ナノ粒子において、前記平均粒子直径が30nmであることを特徴とする窒化ホウ素球状ナノ粒子。

【請求項3】

請求項1または2に記載の窒化ホウ素球状ナノ粒子において、含有される酸素量が1wt%未満であることを特徴とする窒化ホウ素球状ナノ粒子。

【請求項4】

請求項1から3のいずれかに記載の窒化ホウ素球状ナノ粒子を製造する方法であって、第1段階の反応としてアンモニアガスとアルゴンガスの気流中でホウ酸エステルと窒素ガスとの混合物を加熱して、組成式 $B(OCH_3)_3 \cdot xH_3 \cdot xN$ からなる前駆体を生成させ、さらに当該前駆体を強制冷却にて結晶化して球状の窒化ホウ素前駆体ナノ粒子を生成し、次に、第2段階の反応として前記窒化ホウ素前駆体ナノ粒子を不活性ガス気流中で加熱保持することにより、この前駆体の含有酸素を除去することを特徴とする窒化ホウ素球状ナノ粒子の製造方法。

【請求項5】

請求項4に記載の窒化ホウ素球状ナノ粒子の製造方法において、前記前駆体の組成式に

おける x が 2 . 7 であることを特徴とする窒化ホウ素球状ナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の窒化ホウ素球状ナノ粒子の製造方法において、前記強制冷却の温度が 50 以下であることを特徴とする窒化ホウ素球状ナノ粒子の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はナノメートルサイズの直径を有する窒化ホウ素球状粒子とその製造方法に関する。さらに詳しくは、高硬度、高耐熱性、高熱伝導性、化学的安定性、透明性、電気絶縁性などの特徴を持ち、潤滑材、絶縁保護材、光学用部品のコーティング材、複合材料の充填材などへの応用が期待されるナノメートルサイズの窒化ホウ素球状粒子とその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

窒化ホウ素の粒子を製造する方法として、高温合成法（たとえば、非特許文献 1、2 参照。）、化学的気相成長法（たとえば、非特許文献 3 参照。）、ポリマー焼成法（たとえば、非特許文献 4 参照。）などが知られている。特に、ハロゲン化ホウ素とアンモニアの反応がよく知られており（たとえば、非特許文献 5 参照。）、三塩化ホウ素とアンモニアを低温で反応させて、窒化ホウ素球状粒子を合成している（たとえば、特許文献 1 参照。）。液体アンモニアに溶解したポリ（ボラジニルアミン）の焼成で窒化ホウ素球状粒子を製造する方法も知られている（たとえば、非特許文献 6 参照。）。また、最近、ホウ酸とアンモニアから高温反応で平均直径 1 ~ 2 マイクロメートルの窒化ホウ素粒子を製造する方法も提案されている（たとえば、非特許文献 7 参照。）。なお、球状粒子ではないが、窒化ホウ素のナノチューブの製造方法なども提案されている（たとえば、特許文献 2 ~ 4 参照。）。

30

【0003】

さらに、ホウ酸エステルの加水分解物であるホウ素酸化物と単体炭素からなる生成物を含む窒素化合物ガス中で加熱して平均直径 100 ~ 180 nm の窒化ホウ素球状粒子を得る方法も知られている（たとえば、特許文献 5 参照。）。また、有機ホウ素前駆体、不活性ガスおよび窒化剤を 600 ~ 1800 に加熱して $BN_xO_yC_z$ からなる粉末を生成させ、ここで生成した粉末にさらに窒化剤を加えて 600 ~ 1800 に加熱して 50 ~ 100000 nm の窒化ホウ素球状粒子を得ることも知られている（たとえば、特許文献 6 参照。）。本発明者等も以前、ホウ酸トリメチルとアンモニアから酸素含有量が少なく高純度のサブミクロンサイズの窒化ホウ素球状粒子を製造する方法について出願した（たとえば、特許文献 7 参照。）。しかしながら、上記で述べた既知の方法はいずれも製造条件や製造方法について、十分に検討されているとは言えず、生成した窒化ホウ素球状粒子の直径が大きく、このことが起因して複合材料の充填材として用いたとき、その熱伝導率が十分に高くないのが現状である。また、窒化ホウ素球状粒子ではないが、結晶の堆積する位置によって、生成した結晶の形態（ナノベルト、ナノロッド）が異なる例があり、方法等が既知の範疇であっても条件等を詳細に検討することにより、新規な形態や寸法を有する材料が生まれる可能性が十分にある（たとえば、非特許文献 8 参照。）。

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

窒化ホウ素の特徴の一つである高熱伝導性を十分に発現させるためには、ポリマーコンポジットのフィラー等に用いる場合、その粒子の直径が小さいほど良好であり、現在、その粒子直径が50 nmのものまで知られているが、これよりも小さい直径を有する球状粒子ができればさらに有用性が増す。この小径化を実現するとともに、酸素含有量を極力減少させ、結晶性を良好にすることで、実用性の高いものが得られるとの知見に基づき、これらを達成することを本発明の目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0005】

発明1の窒化ホウ素球状ナノ粒子は、その平均粒子直径が50 nm未満であることを特徴とする。

発明2は、発明1の窒化ホウ素球状ナノ粒子において、前記平均粒子直径が30 nmであることを特徴とする。

発明3は、発明1または2の窒化ホウ素球状ナノ粒子において、含有される酸素量が1 wt %未満であることを特徴とする。

【0006】

発明4は、発明1から3のいずれかの窒化ホウ素球状ナノ粒子を製造する方法であって、

第1段階の反応として、アンモニアガスとアルゴンガス気流中でホウ酸エステルと窒素ガスとの混合物を加熱して組成式 $B(OCH_3)_3 \cdot x H_3 \cdot x N$ からなる前駆体を生成させ、さらに当該前駆体を強制冷却にて結晶化して球状の窒化ホウ素前駆体ナノ粒子を生成し、次に、第2段階の反応として前記窒化ホウ素前駆体ナノ粒子を不活性ガス気流中で加熱保持することにより、前記前駆体ナノ粒子の含有酸素を除去することを特徴とする。

発明5は、前記前駆体結晶の $B(OCH_3)_3 \cdot x H_3 \cdot x N$ において、 x が2.7であることを特徴とする。

発明6は、発明4または5の窒化ホウ素球状ナノ粒子の製造方法において、前記強制冷却の温度が50 以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明により、本発明の窒化ホウ素球状ナノ粒子は、複合材料のフィラーとして実用的な機能である高硬度、高耐熱性、高熱伝導性、化学的安定性、透明性、電気絶縁性を従来に比べ向上したものを提供することができた。さらにその製法によって、これら機能を発現できる上記窒化ホウ素球状ナノ粒子を良好な収率で得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の実施例に用いた反応装置の図である。

【図2】図2(a)は、本発明の実施例における第1段階の反応で得られた窒化ホウ素前駆体ナノ粒子の粉末X線回折のパターンである。図2(b)は、実施例の第2段階の反応において、アンモニアガス気流中で加熱処理した後の粉末X線回折のパターンである。図2(c)は、実施例の第2段階の反応において、アルゴンガス気流中で加熱処理した後の粉末X線回折のパターンである。

【図3】図3(a)は、実施例の第1段階の反応で得られた窒化ホウ素球状粒子の前駆体($B(OCH_3)_3 \cdot x H_3 \cdot x N$)($x = 2.7$)のフーリエ変換赤外吸収スペクトルの測定結果である。図3(b)は、実施例の第2段階の反応において、アンモニアガス気流中で加熱処理した後のフーリエ変換赤外吸収スペクトルの測定結果である。図3(c)は、実施例の第2段階の反応において、アルゴンガス気流中で加熱処理した後のフーリエ変換赤外吸収スペクトルの測定結果である。

【図4】図4(a)は、実施例における第1段階の反応後の窒化ホウ素前駆体ナノ粒子(

10

20

30

40

50

$B(OCH_3)_3 \cdot x H_3 \cdot x N$ ($x = 2 \sim 7$) の走査型電子顕微鏡像の写真である。図4(b)は、実施例の第2段階の反応において、アンモニアガス気流中で加熱処理した後の走査型電子顕微鏡像の写真である。図4(c)は、実施例の第2段階の反応において、アルゴンガス気流中で加熱処理した後の走査型電子顕微鏡像の写真である。

【図5】参考例の実験に用いた反応装置の図である。

【図6】参考例における第1段階の反応で得られた球状粒子の走査型電子顕微鏡像の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明では平均粒子直径を、得られた窒化ホウ素球状ナノ粒子の最大直径と最小直径の平均値(中央値)をいう。 10

そして、その粒子直径は結晶化のための強制冷却の温度に大きく依存し、反応温度と冷却温度との差を大きくすれば粒子直径を小さくすることができる。すなわち、高温での反応により生成した窒化ホウ素前駆体ナノ粒子が急激に冷却されると直ちに結晶化が起こり固体となるため、結晶の成長が妨げられ、粒子が大きくなれない。本発明においては、前駆体を生成させるときの反応温度は、 $6 \times 10^2 \sim 15 \times 10^2$ の高温であるので、50 nm未満の平均粒子直径のものを得るには、当該強制冷却温度を50 以下にすれば十分であり、この温度以下では、前駆体の融点よりもはるかに低いので、いったん生成した結晶はさらに結晶成長することができない。また、酸素の含有量が出来だけ少ないものが、最終生成物中での不純物が少ないことになるから結果として良好な結晶性を有することになり、熱伝導性の向上に寄与する。 20

本発明では、窒化ホウ素球状ナノ粒子において平均粒子直径が50 nm未満であることと酸素含有量が1 wt %未満であることの両立を達成したものである。

【0010】

本発明の窒化ホウ素球状ナノ粒子の製法に最良の方法で用いる原材料は、ホウ酸エステルとアンモニアガスである。

ホウ酸エステルとしては、実施例に示すホウ酸トリメチルの他に、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチルが、同様に利用できる。

実施例では、窒素源としてアンモニアと窒素ガスを用いたが、窒素/水素混合物、アルキルアミン類、ヒドラジン、シアナミド、及びジシアナミド、又はそれらの混合物を用いることも可能と考えられる。 30

さらに、ガス中にアルゴン等の不活性ガスを混合して、反応箇所から冷却箇所への移送手段を確保するのが望ましい。

また、当該原料により第1段階の窒化ホウ素前駆体を生成する反応温度は、 6×10^2 から 15×10^2 でも可能であるが、 $8 \times 10^2 \sim 12 \times 10^2$ とするのがより好ましい。

この温度範囲よりも高温であると生成したナノメートルサイズの窒化ホウ素球状粒子前駆体の粒子が凝集してしまい直径が大きくなってしまふ。逆に、上記の温度範囲よりも低温の場合は窒化ホウ素球状粒子が十分に生成しない。

このような条件で反応させると、組成式 $B(OCH_3)_3 \cdot x H_3 \cdot x N$ で示される窒化ホウ素球状ナノ粒子の前駆体が生成される。 40

【0011】

本発明では、上記のようにして得られた球状の窒化ホウ素前駆体ナノ粒子をさらに第2段階の加熱を行って前駆体から窒化ホウ素球状ナノ粒子へと転換させる。この第2段階の加熱温度は前記第1段階の反応温度を超える窒化ホウ素の融点未満とすることで、粒形を壊さずに、窒化ホウ素球状ナノ粒子へと変換することができ、変換反応が進むにつれて、窒化ホウ素としての含量が増すから結晶性も向上してくる。

なお、この第2段階の窒化ホウ素球状ナノ粒子への変換温度は $12 \times 10^2 \sim 16 \times 10^2$ とするのが望ましい。

この温度範囲よりも高温の場合は、ナノメートルサイズの個々の粒子が凝集してその直 50

径が大きくなってしまふ。逆に、上記の温度範囲よりも低温の場合は、窒化ホウ素球状粒子中に酸素が残存し酸素含有量の高い窒化ホウ素球状粒子となってしまう。

また、この際に加熱反応時間は、粒子直径が小さい程、加熱温度が高い程、短時間とすることが可能であり、20時間～1時間、10時間から2時間より好ましくは6時間～3時間とするのが望ましい。

上述の時間よりも加熱反応時間が短いと、最終生成物である窒化ホウ素球状ナノ粒子中の酸素の残存量が多くなる。

【0012】

次に、実施例を示して、さらに具体的に説明する。

【実施例】

【0013】

第1段階の窒化ホウ素前駆体ナノ粒子を製造するための反応に用いた横型管状電気炉を図1に示した。この管状電気炉の石英管の部分の長さは1.5mで直径は50mmであり、その外側の炉の部分の長さは1mである。石英管の下流端に氷で冷却した容量2Lの冷却トラップを設置し、冷却トラップの温度を3℃にした。石英管の上流端にはガス導入管を付属した容量500mLの容器を取り付けた。導入ガスの流れを円滑にするため、石英管の中を720 Torrの減圧にした。

このような管状電気炉の中に、流量250 sccmのアンモニアガスと流量1000 sccmのアルゴンガスを流すとともに、和光純薬工業(株)製の純度99%のホウ酸トリメチル200mLを上記の500mLの容器に入れ、この中に流量800 sccmの窒素ガスを吹き込んで管状電気炉内へ流した。このとき、管状電気炉の中央部の温度を980℃に保ち、6時間反応させた。冷却トラップ内にふわふわした白色生成物が堆積した。収量は40gであった。

【0014】

図2(a)に、このふわふわした白色生成物のX線回折のパターンを示した。この図において、B-N相の存在を示す2θ = ~25°と~41°に(002)面および(100)面に相当する二つの幅広い回折ピークが現れていることが分かった。なお、この図において、シャープなピークが見られるが、それは、B₂O₃やB(OH)₃に帰属されるものである。

【0015】

図3(a)に、ふわふわした白色生成物のフーリエ変換赤外吸収スペクトルの測定結果を示したが、3420 cm⁻¹と3250 cm⁻¹にB-NH₂とB-OHの振動、1630 cm⁻¹にCO、1400 cm⁻¹にBN、1160 cm⁻¹にB-N-O、1080 cm⁻¹にCO、930 cm⁻¹にB-N-O、780 cm⁻¹にBNの振動に基づく吸収がそれぞれ現れていることが分かった。

【0016】

さらに、このふわふわした白色生成物の元素分析を行った。C、N、Hは通常元素分析装置で測定し、Bは誘導結合プラズマ発光分光分析により測定した。Oは計算により求めた。その結果、このふわふわした白色の生成物の組成はB_{1+a}O_{0.4+b}C_{0.3+c}H_{2+d}Nで表されることが分かった。ここにおいて、a、b、c、dはいずれも1より小さい。この生成物が湿気に敏感で加水分解されやすいことを考慮すると化学組成はB(OCH₃)_{3-x}H_{3-x}Nと表されることが適切と考えられる。ここで、xは2.7である。このB(OCH₃)_{3-x}H_{3-x}N(x=2.7)で示される化合物は窒化ホウ素球状ナノ粒子になる前の前駆体に相当する。

【0017】

図4(a)に、この前駆体の走査型電子顕微鏡像の写真を示したが、粒子の直径は10nmから50nmのものまで含まれており、その平均直径は30nmの球状粒子であることが分かった。

【0018】

次に、第1段階の反応で得られた窒化ホウ素前駆体ナノ粒子を第2段階の反応として流

10

20

30

40

50

量 1 0 0 0 s c c m のアンモニアガス気流中あるいは流量 1 0 0 0 s c c m のアルゴンガス気流中において横型抵抗加熱炉中で 1 4 0 0 で 5 時間加熱処理した。

【 0 0 1 9 】

アンモニアガス気流中で加熱処理した第 2 段階反応後の生成物の走査型電子顕微鏡像の写真を図 4 (b) に示した。この写真を見ると比較的滑らかな表面を有する球状粒子であることが分かった。そして、粒子の直径は第 1 段階の反応後の前駆体のそれにほぼ一致していることが分かった。

【 0 0 2 0 】

しかしながら、図 2 (b) に X 線回折のパターンを示したが、この図から分かるように、幅広いパターンを示しており、酸化ホウ素やホウ酸の不純物が含まれていることが分かった。

10

【 0 0 2 1 】

さらに、図 3 (b) にアンモニアガス気流中で加熱処理した生成物のフーリエ変換赤外吸収スペクトルの測定結果を示したが、 $3 5 0 0 \text{ cm}^{-1}$ に B - O H、 $1 4 1 0 \text{ cm}^{-1}$ と $8 1 0 \text{ cm}^{-1}$ に B - N の吸収、 $9 0 0 \sim 1 2 0 0 \text{ cm}^{-1}$ に B - N - O の吸収が現れている。 $1 6 3 0 \text{ cm}^{-1}$ の C O の吸収は消失している。このことは、アンモニアガス気流中での加熱処理では C や H を含むグループは比較的よく除去できるが、酸素は除去できないことを示している。

【 0 0 2 2 】

そこで、実際に元素分析を行ったところ、C は 0 . 1 w t % であり、H は 0 . 2 w t % であつたが、酸素の含有量は 1 1 . 5 w t % であつた。

20

【 0 0 2 3 】

上記のように、アンモニアガス気流中では、酸素は十分に除去できなかったため、アルゴンガス気流中で、1 4 0 0 、 5 時間加熱処理した生成物の X 線回折のパターンを図 2 (c) に示した。この図に見られるように鋭いピークが現れており、これは (0 0 2) 面の層間隔 0 . 3 3 8 n m であり、標準物質である六方晶系の窒化ホウ素の 0 . 3 3 3 n m の値に近いものであつた。また、高度に結晶化が進んだ生成物であつた。

【 0 0 2 4 】

この生成物の元素分析による O、C、H の値はそれぞれ 0 . 6 w t %、0 . 2 w t %、0 . 1 w t % であつた。

30

【 0 0 2 5 】

図 3 (c) にフーリエ変換赤外吸収スペクトルの測定結果を示したが、 $1 4 1 0 \text{ cm}^{-1}$ と $8 1 0 \text{ cm}^{-1}$ に B - N の吸収が現れているだけであり、窒化ホウ素が生成したことが確認できた。そしてアルゴンガス気流中で 1 4 0 0 の処理を施したことにより、吸収スペクトル中に酸素に基づく吸収がないことから酸素が十分に除去できていることが分かった。

【 0 0 2 6 】

アルゴンガス気流中で加熱処理して生成した窒化ホウ素球状ナノ粒子の走査型電子顕微鏡像の写真を図 4 (c) に示したが、滑らかな表面を有し、平均直径 3 0 n m の球状を維持していることが分かった。また、窒素ガス中での脱 - 吸着法による比表面積の値は $5 2 . 7 \text{ m}^2 / \text{g}$ と計算された。

40

【 0 0 2 7 】

[参考例]

実施例で用いた図 1 の装置の代わりに、図 5 に示した冷却トラップのない装置を用いて、実施例と同様に第 1 段階の反応を 9 8 0 で行って図 5 の装置の中央部よりも 2 5 c m 下流の位置の 6 0 0 になっていた位置に白色固体が堆積した。

【 0 0 2 8 】

この生成した白色固体の走査型電子顕微鏡像の写真を図 6 に示した。この写真から白色固体は、球状を示し、5 ~ 4 0 0 n m の範囲にわたる直径の粒子を含んでおり、その平均直径は 9 0 n m であり、前記実施例で示した値よりも大きいことが分かった。

50

【 0 0 2 9 】

この白色固体をアンモニアガス気流中で1400、5時間加熱処理して、第2段階の反応を行った。加熱処理後のサンプルの元素分析の測定結果は、炭素0.3wt%、酸素6.3wt%であり、アンモニアガス気流中では、酸素を十分に除去することは困難であった。比表面積は26.8m²/gであった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 0 】

本発明により、不純物としての酸素含有量が少なく、微細な直径を有するナノメートルサイズの窒化ホウ素球状粒子が得られたので、ポリマーコンポジットへの高熱伝導性充填材、電気絶縁部品、セラミックス焼成用治具、放熱シートなどへの応用展開が可能となった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 3 1 】

【特許文献1】EP396448

【特許文献2】特開2000-109306号公報。

【特許文献3】特開2001-270707号公報。

【特許文献4】特開2002-097004号公報。

【特許文献5】特開昭60-200811号公報

【特許文献6】USP6,824,753

20

【特許文献7】特開2004-182572号公報

【非特許文献】

【 0 0 3 2 】

【非特許文献1】T. H a g i o , ほか、ジャーナル・オブ・マテリアル・サイエンス・レターズ(J. Mater. Sci. Lett.) 16巻、795頁、1997年。

【非特許文献2】D. F i s t e r , セラミックス・サイエンス・アンド・エンジニアリング・プロセス(Ceram. Sci. Eng. Proc.) 6巻、1305頁、1985年。

【非特許文献3】S. P. S. A r y a , ほか、シン・ソリッド・フィルムズ(Thin Solid Films) 157巻、267頁、1988年。

30

【非特許文献4】J. E c o m o m y , ほか、インオーガニック・ケミストリー(Inorg. Chem.) 5巻、989頁、1966年。

【非特許文献5】T. M a t s u d a , ほか、ジャーナル・オブ・マテリアル・サイエンス(J. Mater. Sci.) 21巻、649頁、1986年。

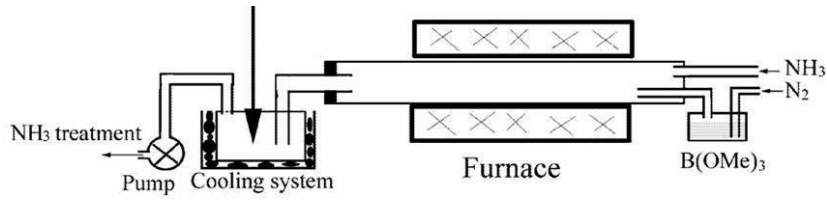
【非特許文献6】D. A. L i n d q u i s t , ほか、ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミックス・ソサイエティ(J. Am. Ceram. Soc.) 74巻、3126頁、1994年。

【非特許文献7】E. A. P r u s s , ほか、ケミカル・マテリアルズ(Chem. Mater.) 12巻、19頁、2000年。

【非特許文献8】X. S. F a n g , ほか、アドバンスト・ファンクショナル・マテリアルズ(Adv. Funct. Mater.) 15巻、1号、63頁、2005年。

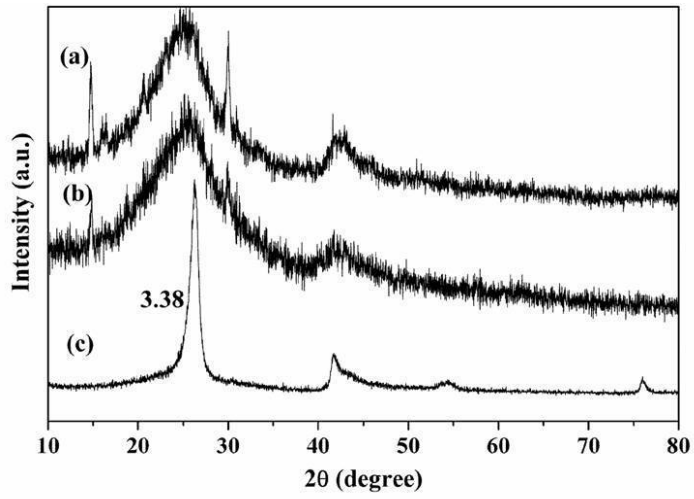
40

【 図 1 】



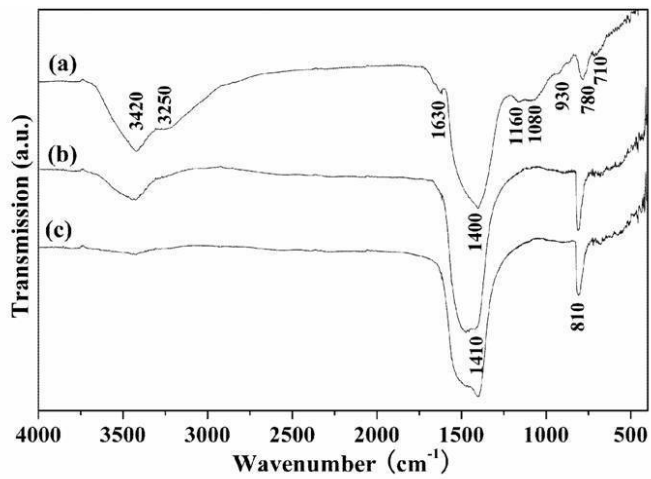
【 図 1 】

【 図 2 】



【 図 2 】

【 図 3 】



【 図 3 】

【 図 4 】

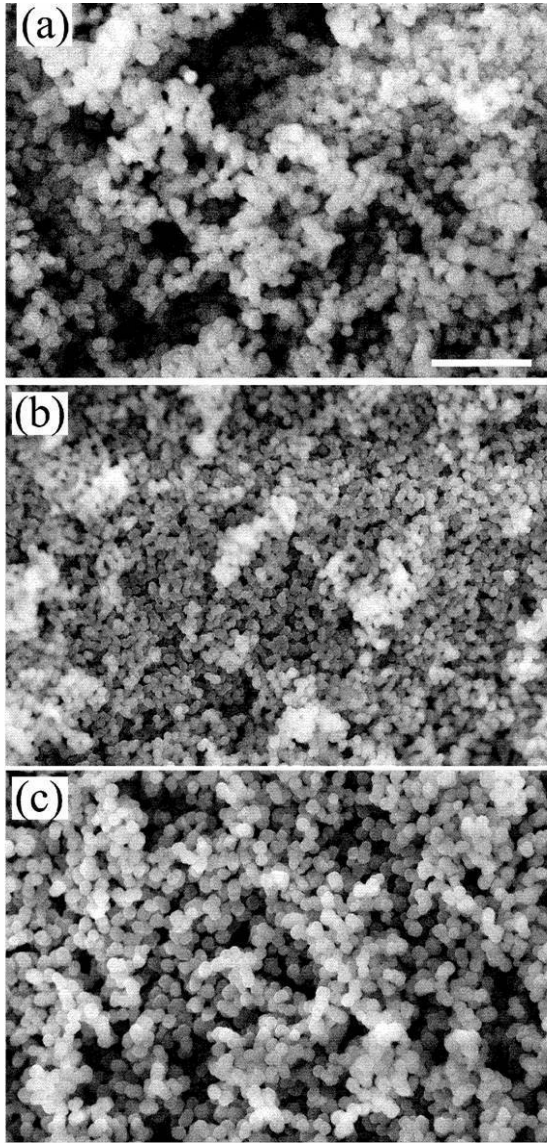


図 4

【 図 5 】

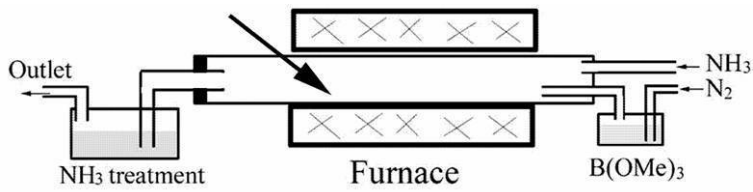


図 5

【 図 6 】

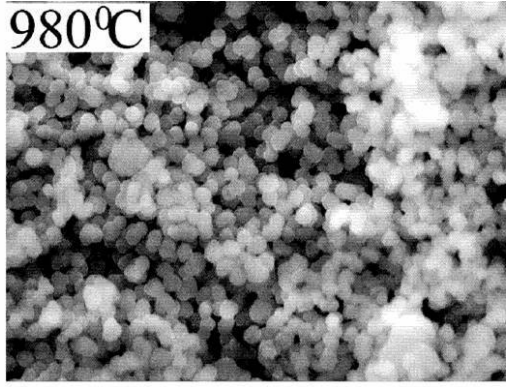


図 6

フロントページの続き

(72)発明者 デミトリー ゴルバーグ

茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特表2010-520846(JP,A)

特開2005-097022(JP,A)

特開2004-182572(JP,A)

特開平01-203205(JP,A)

特開昭60-200811(JP,A)

特開平01-278404(JP,A)

特開平11-322310(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 21/064