

(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
2017年1月26日(26.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/014002 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 4/18 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C23C 4/12 (2016.01) H01L 21/3065 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068957
- (22) 国際出願日: 2016年6月27日(27.06.2016)
- (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 2015-146236 2015年7月23日(23.07.2015) JP
- (71) 出願人: トーカロ株式会社(TOCALO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町
4丁目1番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 横田 博紀(YOKOTA, Hiroki); 〒6740093
兵庫県明石市二見町南二見14番地の3 トー
カロ株式会社溶射技術開発研究所内 Hyogo (JP).
福士 達也(FUKUSHI, Tatsuya); 〒6740093 兵庫県

明石市二見町南二見14番地の3 トーカロ株
式会社溶射技術開発研究所内 Hyogo (JP). 水津
竜夫(SUIDZU, Tatsuo); 〒6740093 兵庫県明石市二
見町南二見14番地の3 トーカロ株式会社溶
射技術開発研究所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 田中 功雄(TANAKA, Isao); 〒6500025 兵
庫県神戸市中央区相生町4丁目2番28号 神
戸駅前千代田ビル7階 田中特許事務所 Hyogo
(JP).

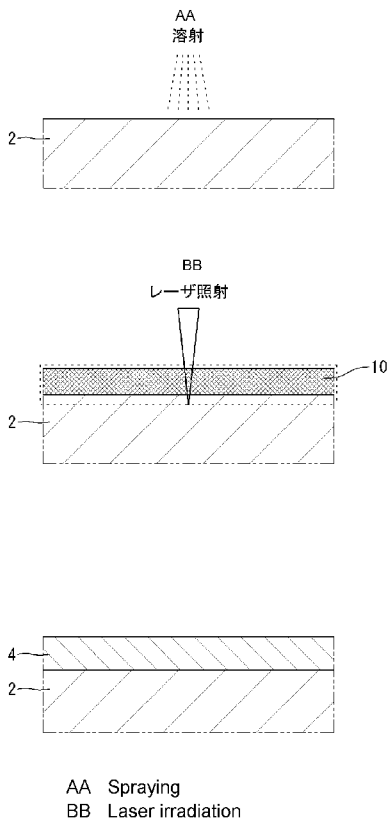
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SURFACE-MODIFIED MEMBER

(54) 発明の名称: 表面改質部材の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing a surface-modified member comprising: a step for forming a sprayed coating on a substrate; a step for irradiating the surface of the sprayed coating with a high-energy beam, melting some of the substrate and all of the sprayed coating in the thickness direction, and solidifying the resulting article so that a densified modified layer is formed; a step for forming a sprayed coating on the modified layer formed immediately therebefore; and a step for irradiating the surface of the sprayed coating with a high-energy beam, melting all of the sprayed coating in the thickness direction and some of the modified layer formed immediately therebefore, and solidifying the resulting article so that a densified modified layer is formed.

(57) 要約: 基材上に溶射皮膜を形成する工程、溶射皮膜の表面に高エネルギービームを照射して、厚み方向における溶射皮膜の全体及び基材の一部を熔融し、凝固させて、緻密化された改質層を形成する工程、直前に形成した改質層上に、溶射皮膜を形成する工程、並びに、溶射皮膜の表面に高エネルギービームを照射して、厚み方向における溶射皮膜の全体及び直前に形成した改質層の一部を熔融し、凝固させて、緻密化された改質層を形成する工程を含む表面改質部材の製造方法とする。

WO 2017/014002 A1



(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：表面改質部材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基材上に溶射皮膜を形成した後、この溶射皮膜の表面に高エネルギービームを照射することによって皮膜を溶融し、凝固させて緻密化された改質層を形成する表面改質部材の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 構造物表面の機能性を向上させるために、構成部材の表面に各種の溶射皮膜を形成することが広く行われている。溶射法は金属、セラミックス、サーメットなどの溶射材料を、可燃性ガスの燃焼フレイム、又はアルゴン、ヘリウム、水素などのプラズマフレイム中に供給し、これらを軟化又は溶融した状態にして、被溶射体の表面に高速で吹き付けることにより、その表面に溶射皮膜をコーティングする表面処理技術である。

[0003] 例えば半導体製造プロセスにおける処理容器内では、ふっ化物や塩化物を含んだガス中でプラズマを発生させるため、処理容器内で各種の部材が腐食してしまうという問題がある。そこで、特許文献1のように、周期律表のⅠⅠa族に属する元素の酸化物である Y_2O_3 を、溶射法によって部分表面に被覆することによって、耐プラズマエロージョン性を向上させている。

[0004] 特許文献2では、更なる改善案として、基材表面に、周期律表のⅠⅠⅠa族元素の酸化物を溶射して多孔質層を形成し、多孔質層の表層にレーザなどの高エネルギービームを照射することで緻密化して二次再結晶層を形成することにより、一段と過酷な腐食性ガス雰囲気中でも耐えられるものとしている。

[0005] また、高エネルギービームの照射によって表層を改質させる他の目的として、特許文献3のように、アルミニウム材の表面の所要部位に付加物質皮膜である溶射皮膜を形成した後、溶射皮膜にパルスレーザを照射することにより皮膜を溶融し、溶射皮膜とアルミニウムとの合金化層又は複合化層を形成

することが知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-164354号公報
特許文献2：特開2007-247043号公報
特許文献3：特開平9-170037号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 溶射法を用いたコーティング技術の課題の一つとして、基材と溶射皮膜の密着性が挙げられる。特許文献2の方法では、溶射皮膜の表層のみをレーザーで熔融し、凝固させて再結晶層を形成しており、耐プラズマエロージョン性を向上させることはできても、基材と溶射皮膜の密着性を向上させることはできない。
- [0008] 一方、特許文献3のように、基材と溶射皮膜の合金化層を得る方法によれば密着性は向上するものの、合金化層を厚く形成するためには、レーザーのエネルギーを過剰にする必要があり、そうすると、皮膜中に基材の成分が過剰に含まれ、所望の表面性能が得られないといった問題が起こる。
- [0009] そこで本発明は従来技術の問題点に鑑み、基材に対して高い密着性を持ち、かつ厚膜化された改質層を、基材成分の混入が低減された状態で得ることのできる表面改質部材の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の表面改質部材の製造方法は、次の工程（a）及び工程（b）をこの順に行った後、工程（c）及び工程（d）をこの順に1回、又はこの順に複数回繰り返し行うことを特徴とするものである。
- （a）：金属、合金又はサーメットからなる基材上に、金属、合金又はサーメットであり、かつ基材と異なる材料からなる溶射皮膜を形成する工程
- （b）：前記工程（a）で形成した溶射皮膜の表面に高エネルギービーム

を照射して、厚み方向における当該溶射皮膜の全体及び前記基材の一部を溶融し、凝固させて、緻密化された改質層を形成する工程

(c) : 直前に形成した改質層上に、金属、合金又はサーメットであり、かつ前記基材と異なる材料からなる溶射皮膜を形成する工程

(d) : 前記工程(c)で形成した溶射皮膜の表面に高エネルギービームを照射して、厚み方向における当該溶射皮膜の全体及び前記直前に形成した改質層の一部を溶融し、凝固させて、緻密化された改質層を形成する工程

[0011] 本発明の表面改質部材の製造方法のより詳細な特徴としては、以下の(1)～(7)が挙げられる。

(1) 前記工程(a)で形成した溶射皮膜の熱伝導率は、前記基材の熱伝導率よりも小さい。

(2) 前記工程(c)で形成した溶射皮膜の熱伝導率は、前記直前に形成した改質層の熱伝導率よりも小さい。

(3) 前記製造方法で形成した溶射皮膜の少なくとも一つは、熱伝導率が $20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下である。

(4) 前記製造方法で形成した溶射皮膜の少なくとも一つは、膜厚が $50\sim 300\ \mu\text{m}$ である。

(5) 前記製造方法で形成した溶射皮膜の少なくとも一つは、他の溶射皮膜の少なくとも一つと異なる材料からなる。

(6) 前記製造方法で形成した溶射皮膜の少なくとも一つは、他の溶射皮膜の少なくとも一つと同一の材料からなる。

(7) 前記高エネルギービームは、レーザであり、そのエネルギー密度は $1.0\times 10^2\sim 1.0\times 10^4\ \text{J}/\text{cm}^2$ である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高エネルギービームを照射するときに、最外層の溶射皮膜と、その直下の層を同時に溶融させるため、強固に密着した改質層を得ることができる。また、高エネルギービームの照射の際に、2回目以降の工程では基材を溶融しないため、上層に行くほど基材成分が希釈化される。さら

に、そのような改質層を厚く形成することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]工程（a）及び工程（b）の各段階を表す工程図である。
[図2] 1回目の工程（c）及び工程（d）の各段階を表す工程図である。
[図3] 2回目の工程（c）及び工程（d）の各段階を表す工程図である。
[図4] 2回目の工程（d）が完了した後の表面改質部材の模式断面図である。
[図5] 4回目の工程（d）が完了した後の表面改質部材の模式断面図である。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下に、本発明の表面改質部材の製造方法の一実施形態について説明する。図1～図3は下記実施形態の各段階を表す工程図である。図1～図3中の各工程は、それぞれ上から下に向かって順に行われる。
- [0015] まず、図1に示すように、溶射法によって基材2上に溶射皮膜10を形成する（工程（a））。次に、第1の溶射皮膜10の表面に高エネルギービームを照射する。その際、厚み方向における第1の溶射皮膜10の全体及び基材2の一部を溶融し、凝固させる。これにより、基材2上に緻密化された第1の改質層4を形成する（工程（b））。
- [0016] 続いて、図2に示すように、溶射法によって第1の改質層4（直前に形成した改質層）上に第2の溶射皮膜11を形成する（工程（c））。次に、第2の溶射皮膜11の表面に高エネルギービームを照射する。その際、厚み方向における第2の溶射皮膜11の全体及び第1の改質層4の一部を溶融し、凝固させる。これにより第1の改質層4上に新たな第2の改質層5を形成する（工程（d））。
- [0017] 続いて、図3に示すように、溶射法によって第2の改質層5（直前に形成した改質層）上に第3の溶射皮膜12を形成する（工程（c））。次に、第3の溶射皮膜12の表面に高エネルギービームを照射する。その際、高エネルギービームによって、厚み方向における第3の溶射皮膜12の全体及び第2の改質層5の一部を溶融し、凝固させる。これにより第2の改質層5上に新たな第3の改質層6を形成する（工程（d））。

- [0018] 以上の工程によって作製された表面改質部材1は、図4に示すように、基材2と、基材2の表面を被覆する複数の改質層4、5、6からなる被覆層3とで構成される。
- [0019] 基材2は、金属、合金又はサーメットからなる。金属、合金及びサーメットの種類は特に限定されないが、例えば、Ni、Cr、Co、Cu、Al、Ta、Y、W、Nb、V、Ti、B、Si、Mo、Zr、Fe、Hf、Laの群から選択される元素の単体金属、及びこれら元素の1種以上を含む合金が挙げられ、好ましくは、ステンレス鋼、又はAl、Cu、Ni、Cr、Moの群から選択される元素の単体金属、若しくはこれら元素の1種以上を含む合金である。また、後述するように、基材2の材質は、基材2上に形成する第1の溶射皮膜10の熱伝導率を考慮しながら、適切に選択することが好ましい。なお、基材2は、バルク材そのものに限らず、バルク材上に形成された皮膜であってもよい。
- [0020] 第1～第3の溶射皮膜10、11、12は、金属、合金又はサーメットからなる。第1～第3の溶射皮膜10、11、12を形成する方法としては、大気圧プラズマ溶射法、減圧プラズマ溶射法、高速フレイム溶射法、ガスフレイム溶射法、アーク溶射法、爆発溶射法などが挙げられる。このうち、高速フレイム溶射法は、溶射時の酸化反応を少なくすることができ、比較的緻密な溶射皮膜となるため、後工程において溶融した際に、特に良質な改質層を得ることができる。一方、高速フレイム溶射法では皮膜形成が難しい材料、または皮膜形成が難しい基材に対しては、大気圧プラズマ溶射法を用いると成膜が容易で、溶融した際にも、十分に良質な改質層を得ることができる。他の溶射方法でも、成膜条件や後工程における溶融条件を調節することで、良質な改質層が得られる。
- [0021] 第1～第3の改質層4、5、6は、いずれも溶射皮膜の表面へ高エネルギービームを照射することによって形成されたものである。この処理により、未処理の溶射皮膜に比べて緻密な組織を有する改質層を得ることができ、耐摩耗性や耐食性を向上させることができる。

- [0022] 工程（b）における高エネルギービームの照射では、第1の溶射皮膜10のみならず基材の一部も同時に溶融し、凝固させているので、基材2と第1の改質層4は、強固に密着している。
- [0023] 一回目の工程（d）における高エネルギービームの照射では、第2の溶射皮膜11のみならず、第1の改質層4の一部も同時に溶融し、凝固させているので、第1の改質層4と第2の改質層5は、強固に密着している。
- [0024] 二回目の工程（d）における高エネルギービームの照射では、第3の溶射皮膜12のみならず、第2の改質層5の一部も同時に溶融し、凝固させているので、第2の改質層5と第3の改質層6は、強固に密着している。
- [0025] 以上のことから、本実施形態によれば、基材2から最上層である第3の改質層6までの各層がそれぞれ強固に密着した表面改質部材1が得られることになる。
- [0026] また、工程（b）及び工程（d）では、高エネルギービームが基材2に到達しないように照射されるので、複数の改質層4、5、6からなる被覆層3は、基材2側から表面側に向かうに従って基材2の成分の含有量が減少したものとなる。
- [0027] 本実施形態では、工程（c）及び工程（d）をさらに繰り返すことで、緻密化された改質層の厚膜化を行うことができる。具体的には、工程（c）及び工程（d）は、3回以上、例えば、7～10回程度繰り返し行ってもよい。なお、工程（c）及び工程（d）は、1回のみであってもよい。
- [0028] 本実施形態において、基材2を構成する材料及び第1～第3の溶射皮膜10、11、12を構成する材料は、いずれも金属、合金又はサーメットであるが、基材2を構成する材料は、溶射皮膜10、11、12を構成する材料のいずれとも異なる。
- [0029] 第1～第3の溶射皮膜10、11、12を構成する材料は、全て同一であってもよいし、全て異なってもよい。また、第1～第3の溶射皮膜のうち、一部の材料のみを異ならせ、他の溶射皮膜の材料を同一としてもよい。具体的には、（i）第1及び第2の溶射皮膜10、11の材料を同一とし、

第3の溶射皮膜12の材料のみ異なるものとしてもよいし、(ii)第1及び第3の溶射皮膜10、12の材料を同一とし、第2の溶射皮膜11の材料のみ異なるものとしてもよいし、(iii)第2及び第3の溶射皮膜11、12の材料を同一とし、第1の溶射皮膜10の材料のみ異なるものとしてもよい。

[0030] 各溶射皮膜で異なる材料を用いる場合には、基材上に、強固に密着した異種材料からなる改質層の積層が形成されることになる。また、同一の材料を用いる場合には、基材上に、ある一種の材料からなる厚膜化された改質層が形成されることになる。

[0031] 各溶射皮膜の材料が異なるか同一かに関わらず、厚膜化された改質層が基材を被覆し、かつ最表面への基材由来の成分の混入が低減された層構成とすることは、実務的には大きなメリットになる。これにより、適用対象に応じたバリエーション豊かな皮膜を形成することができる。

[0032] 本実施形態では、各溶射皮膜10、11、12に照射する高エネルギービームとしてレーザを用いた例を示しているが、代わりに電子ビーム等を使用することもできる。高エネルギービームの照射は、改質層4、5、6に求められる厚み、気孔率、基材成分の希釈率などを考慮して、適宜、条件を調節して行うが、例えば、エネルギー密度を $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$ に設定すると、基材2、又は直前に形成した第1の改質層4、第2の改質層5の溶融が過不足なく行われ、層間密着性の高い被覆層3が得られやすくなるため、好ましい。

[0033] 本実施形態で用いることのできるレーザの種類としては、ファイバーレーザ、半導体レーザ、YAGレーザなどが挙げられる。レーザの発振方式については、連続発振、パルス発振などが挙げられるが、より連続的に溶射皮膜に熱を与えることのできる連続発振方式が好ましい。

[0034] レーザの焦点でのビーム形状は、矩形、円形など適宜設定することができる。レーザの走査は、焦点を固定した状態にして直線的に走査してもよいし、焦点を円又は楕円を描く状態にして直線的に走査してもよい。また、レー

ザヘッド側を走査してもよいし、基材側を走査してもよい。これらの条件に加え、レーザを照射する溶射皮膜の熱伝導率も考慮して、適宜、照射条件を設定する。

[0035] 第1～第3の溶射皮膜10、11、12を構成する金属及び合金の具体例としては、Ni、Cr、Co、Cu、Al、Ta、Y、W、Nb、V、Ti、B、Si、Mo、Zr、Fe、Hf、Laの群から選択される元素の単体金属、及びこれら元素の1種以上を含む合金が挙げられ、好ましくは、Ni、Cr、Co、Al、Y、Moの群から選択される元素の1種以上を含む合金、又はSiである。また、サーメットとしては、Cr₃C₂、TaC、WC、NbC、VC、TiC、B₄C、SiC、CrB₂、WB、MoB、ZrB₂、TiB₂、FeB₂、CrN、Cr₂N、Ta₃N₂、NbN、VN、TiN、BNの群から選択される1種以上のセラミックスを、Ni、Cr、Co、Cu、Al、Ta、Y、W、Nb、V、Ti、B、Si、Mo、Zr、Fe、Hf、Laの群から選択される1種以上の金属と複合化したものが挙げられる。

[0036] レーザを第1の溶射皮膜10の表面に照射したとき、第1の溶射皮膜10の熱伝導率が基材2の熱伝導率よりも大きいと、第1の溶射皮膜10から基材2に熱が拡散しやすいため、溶射皮膜を溶融するためにより大きなエネルギーが必要になり、基材2の溶融が想定しているよりも過剰に溶融しがちになる。これを防ぐために、第1の溶射皮膜10の熱伝導率は、基材2の熱伝導率よりも小さいものとするのが好ましい。溶射皮膜の熱伝導率が基材の熱伝導率よりも小さいと、基材への熱拡散が抑えられ、溶射皮膜が溶融されやすくなるとともに、過剰に基材が溶融しない。

[0037] 同様に、レーザを第2の溶射皮膜11の表面に照射したとき、第2の溶射皮膜11の熱伝導率が第1の改質層4の熱伝導率よりも大きいと、第2の溶射皮膜11から第1の改質層4に熱が拡散しやすいため、溶射皮膜を溶融するためにより大きなエネルギーが必要になり、第1の改質層4が想定しているよりも過剰に溶融しがちになる。また、レーザを第3の溶射皮膜12の表

面に照射したとき、第3の溶射皮膜12の熱伝導率が第2の改質層5の熱伝導率よりも大きいと、第3の溶射皮膜12から第2の改質層5に熱が拡散しやすいため、溶射皮膜を溶融するためにより大きなエネルギーが必要になり、第2の改質層5が想定しているよりも過剰に溶融しがちになる。これらを防ぐために、第2の溶射皮膜11の熱伝導率は、第1の改質層4の熱伝導率よりも小さいことが好ましく、第3の溶射皮膜12の熱伝導率は、第2の改質層5の熱伝導率よりも小さいことが好ましい。溶射皮膜の熱伝導率が直前に形成した改質層の熱伝導率よりも小さいと、改質層への熱拡散が抑えられ、溶射皮膜が溶融されやすくなるとともに、過剰に改質層が溶融しない。

[0038] 第1～第3の溶射皮膜10、11、12の熱伝導率は、それぞれ20W/(m・K)以下が好ましく、より好ましくは15W/(m・K)以下であり、さらに好ましくは10W/(m・K)以下である。

[0039] 熱伝導率(W/(m・K))は、JIS H7801:2005 “金属のレーザフラッシュ法による熱拡散率の測定方法”に準拠した方法で熱拡散率(m²/s)を測定すれば、下記式により算出することができる。

$$\text{熱伝導率 } k \text{ (W/(m・K))} = \text{熱拡散率 } a \text{ (m}^2\text{/s)} \times \text{比熱 } c \text{ (J/(K・kg))} \times \text{密度 } \rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

[0040] 溶射皮膜の熱伝導率は、溶射条件や、溶射材料が固有に有する熱伝導率の組み合わせなどにより、適宜設定される。金属や合金が固有に有する熱伝導率は、金属データブック改訂3版(社団法人日本金属学会編)などを参考にすればよい。

[0041] 第1～第3の溶射皮膜10、11、12の膜厚は、例えば、10～500μmで形成することができ、50～300μmであることが好ましい。第1～第3の溶射皮膜10、11、12の膜厚を50～300μmとすることで、基材2、又は直前に形成した第1の改質層4、第2の改質層5の溶融が過不足なく行われ、層間密着性の高い被覆層3が得られやすくなる。

[0042] 第1～第3の溶射皮膜10、11、12は、溶融し、凝固する際にやや収縮するが、膜厚は大きくは変わらないため、第1～第3の改質層4、5、6

の膜厚は、第1～第3の溶射皮膜10、11、12の膜厚とほぼ同一である。

[0043] 本実施形態によれば、第1～第3の改質層4、5、6の気孔率は、3%以下とすることができ、好ましくは、1%以下とする。これにより、耐摩耗性や耐食性などの物理的、化学的特性が向上する。気孔率は、溶射皮膜の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、断面写真を2値化処理して、皮膜内部の黒色領域を気孔部分とみなし、その黒色領域の全体に占める面積の割合を算出することで、測定することができる。

[0044] 本実施形態によれば、1回のレーザ照射によって、基材成分を、例えば10～50%に希釈することができる。仮に1回のレーザ照射で基材成分を30%希釈するにすれば、理論上は、第1の改質層4の基材成分の含有率は30%となり、第2の改質層5の基材成分の含有率は9%となり、第3の改質層6の基材成分の含有率は2.7%となる。そして、この作業を繰り返すことにより基材成分はさらに相乗的に希釈されるため、層数を増やせば増やすほど、基材成分の含有率が低減された表面改質層を得ることができる。好ましくは、最上層の改質層の基材成分の含有率は10%未満であり、より好ましくは5%未満であり、さらに好ましくは1%未満である。基材成分の含有率が1%未満になれば、基材成分を全く含まない溶射皮膜に高エネルギービームを照射して得られた改質層とほぼ同一とみなすことができる。

[0045] このようにして、基材2上に、緻密化した第1～第3の改質層4、5、6を得る。より厚みを確保する必要がある場合は、溶射皮膜の形成及び溶射皮膜の表面への高エネルギービームの照射をさらに繰り返し行えばよい。図4で示した表面改質部材1に対し、さらに工程（c）及び工程（d）を2回繰り返し行えば、図5に示すような、基材2と、基材2上に形成された第1～第5の改質層4、5、6、7、8からなる被覆層3とを有する表面改質部材20が得られる。つまり、基材上にn層の改質層を形成する場合、工程（a）及び工程（b）を行った後、さらに工程（c）及び工程（d）をこの順に（n-1）回（n>1、nは整数）繰り返し行えばよい。

[0046] 本実施形態によれば、基材上に形成される複数の改質層からなる被覆層の厚みを、合計で3.0mm以上とすることもできる。

[0047] 本実施形態の表面改質部材の製造方法は、上記(a)～(d)工程以外の他の工程を含めてもよい。例えば、上記(d)工程の後、最表面に対して研磨処理などの後処理を行ってもよい。また、溶射皮膜を形成する際又はその前に、必要に応じて、基材や改質層を予熱する工程を含めてもよい。

実施例

[0048] 以下に、本発明を適用した実施例及びその比較例について説明する。

[0049] 実施例1

基材として100mm角×10mmのステンレス鋼(SUS304)のバルク材を用意し、Co合金(ステライトNo.21)の粉末を溶射材料として、高速フレイム溶射法により、基材上に1層目の溶射皮膜を膜厚150 μ mで形成した。次に、1層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー(CW)をエネルギー密度3000J/cm²で照射して、1層目の溶射皮膜の全体及び基材の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された1層目の改質層が得られた。続いて、1層目の改質層に対し、1層目と同じCo合金(ステライトNo.21)の粉末を溶射材料として、高速フレイム溶射法により、基材上に2層目の溶射皮膜を膜厚150 μ mで形成した。次に、2層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー(CW)をエネルギー密度3000J/cm²で照射して、2層目の溶射皮膜の全体及び1層目の改質層の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された2層目の改質層が得られた。続いて、2層目の改質層に対し、1層目と同じCo合金(ステライトNo.21)の粉末を溶射材料として、高速フレイム溶射法により、2層目の改質層上に3層目の溶射皮膜を膜厚150 μ mで形成した。次に、3層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー(CW)をエネルギー密度3000J/cm²で照射して、3層目の溶射皮膜の全体及び2層目の改質層の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された3層目の改質層が得られた。以上の操作を繰り返し、実施例1における表面改質部材を作製した。

[0050] 実施例 2

連続発振レーザ（CW）のエネルギー密度を 1000 J/cm^2 としたこと、及び各溶射皮膜の膜厚を $50 \mu\text{m}$ としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 2 における表面改質部材を作製した。

[0051] 実施例 3

連続発振レーザ（CW）のエネルギー密度を 6000 J/cm^2 としたこと、及び各溶射皮膜の膜厚を $300 \mu\text{m}$ としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 3 における表面改質部材を作製した。

[0052] 実施例 4

連続発振レーザ（CW）のエネルギー密度を 200 J/cm^2 としたこと、及び各溶射皮膜の膜厚を $10 \mu\text{m}$ としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 4 における表面改質部材を作製した。

[0053] 比較例 1

基材として 100 mm 角 \times 10 mm のステンレス鋼（SUS304）のバルク材を用意し、Co合金（ステライトNo. 21）の粉末を溶射材料として、高速フレーム溶射法により、基材上に溶射皮膜を膜厚 $5 \mu\text{m}$ で形成した。次に、溶射皮膜に対し、連続発振レーザ（CW）をエネルギー密度 100 J/cm^2 で照射したところ、溶射皮膜は溶融したが、基材までは溶融させることができず、溶融時に溶射皮膜が凝集し、基材表面が露出する結果となった。

[0054] 実施例 5

連続発振レーザ（CW）のエネルギー密度を 9000 J/cm^2 としたこと、及び各溶射皮膜の膜厚を $450 \mu\text{m}$ としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 5 における表面改質部材を作製した。

[0055] 比較例 2

基材として 100 mm 角 \times 10 mm のステンレス鋼（SUS304）のバルク材を用意し、Co合金（ステライトNo. 21）の粉末を溶射材料として、高速フレーム溶射法により、基材上に溶射皮膜を膜厚 $600 \mu\text{m}$ で形成

した。次に、溶射皮膜に対し、連続発振レーザー（CW）をエネルギー密度 12000 J/cm^2 で照射したところ、溶射皮膜は溶融することができたものの、溶射皮膜の表面に多くのブローホールが発生し、基材が露出する結果となった。

[0056] 実施例 6

連続発振レーザー（CW）のエネルギー密度を 12000 J/cm^2 としたこと、及び各溶射皮膜の膜厚を $450 \mu\text{m}$ としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 6 における表面改質部材を作製した。

[0057] 実施例 7

溶射皮膜を形成する際の溶射条件（具体的には、溶射距離と燃焼炎の温度）を制御し、熱伝導率の異なる溶射皮膜を形成したこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 7 における表面改質部材を作製した。

[0058] 実施例 8

基材に Ni 合金（ハステロイ C276）を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 8 における表面改質部材を作製した。

[0059] 比較例 3

基材として 100 mm 角 $\times 10 \text{ mm}$ の Ni 合金（ハステロイ C276）のバルク材を用意し、Co 合金（ステライト No. 21）の粉末を溶射材料として、高速フレーム溶射法により、基材上に溶射皮膜を膜厚 $150 \mu\text{m}$ で形成した。続いて、溶射皮膜に対し、連続発振レーザー（CW）をエネルギー密度 3000 J/cm^2 で照射したところ、溶射皮膜は溶融することができたものの、基材に対して熱拡散が起こり、基材を溶融させることができず、溶融した溶射皮膜が凝集し、基材の一部が露出する結果となった。

[0060] 実施例 9

3層目の溶射皮膜を形成するための溶射材料として、Ni 合金（NiCrAlY）の粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 9 における表面改質部材を作製した。

[0061] 実施例 10

2層目の溶射皮膜を形成するための溶射材料として、Ni合金（NiCrAlY）の粉末を用いたこと以外は実施例1と同様の方法により、実施例10における表面改質部材を作製した。

[0062] 実施例11

1層目の溶射皮膜を形成するための溶射材料として、Ni合金（NiCrAlY）の粉末を用いたこと以外は実施例1と同様の方法により、実施例11における表面改質部材を作製した。

[0063] 実施例12

基材として100mm角×10mmのAlのバルク材を用意し、Siの粉末を溶射材料として、大気圧プラズマ溶射法により、基材上に1層目の溶射皮膜を膜厚100 μ mで形成した。次に、1層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー（CW）をエネルギー密度2000J/cm²で照射して、1層目の溶射皮膜の全体及び基材の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された1層目の改質層が得られた。続いて、1層目の改質層に対し、1層目と同じSiの粉末を溶射材料として、大気圧プラズマ溶射法により、基材上に2層目の溶射皮膜を膜厚100 μ mで形成した。次に、2層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー（CW）をエネルギー密度2000J/cm²で照射して、2層目の溶射皮膜の全体及び1層目の改質層の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された2層目の改質層が得られた。続いて、2層目の改質層に対し、1層目と同じSiの粉末を溶射材料として、大気圧プラズマ溶射法により、2層目の改質層上に3層目の溶射皮膜を膜厚100 μ mで形成した。次に、3層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー（CW）をエネルギー密度2000J/cm²で照射して、3層目の溶射皮膜の全体及び2層目の改質層の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された3層目の改質層が得られた。以上の操作を繰り返し、実施例12における表面改質部材を作製した。

[0064] 実施例13

基材として、Ni合金（ハステロイC276）を用いたこと以外は実施例

12と同様の方法により、実施例13における表面改質部材を作製した。

[0065] 実施例14

基材として100mm角×10mmのCuのバルク材を用意し、Ni合金(NiCrAlY)の粉末を溶射材料として、大気圧プラズマ溶射法により、基材上に1層目の溶射皮膜を膜厚100 μ mで形成した。次に、1層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー(CW)をエネルギー密度2500J/cm²で照射して、1層目の溶射皮膜の全体及び基材の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された1層目の改質層が得られた。続いて、1層目の改質層に対し、Ni合金(NiCrAlY)の粉末を溶射材料として、大気圧プラズマ溶射法により、基材上に2層目の溶射皮膜を膜厚100 μ mで形成した。次に、2層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー(CW)をエネルギー密度2500J/cm²で照射して、2層目の溶射皮膜の全体及び1層目の改質層の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された2層目の改質層が得られた。続いて、2層目の改質層に対し、Ni合金(NiCrAlY)の粉末を溶射材料として、大気圧プラズマ溶射法により、2層目の改質層上に3層目の溶射皮膜を膜厚100 μ mで形成した。次に、3層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー(CW)をエネルギー密度2500J/cm²で照射して、3層目の溶射皮膜の全体及び2層目の改質層の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された3層目の改質層が得られた。以上の操作を繰り返し、実施例14における表面改質部材を作製した。

[0066] 実施例15

基材として100mm角×10mmのステンレス鋼(SUS304)を用意し、Cr₃C₂サーメット(Cr₃C₂-NiCr)の粉末を溶射材料として、高速フレイム溶射法により、基材上に1層目の溶射皮膜を膜厚100 μ mで形成した。次に、1層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー(CW)をエネルギー密度1500J/cm²で照射して、1層目の溶射皮膜の全体及び基材の一部を溶融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された1層目の

改質層が得られた。続いて、1層目の改質層に対し、 Cr_3C_2 サーメット（ Cr_3C_2-NiCr ）の粉末を溶射材料として、高速フレイム溶射法により、基材上に2層目の溶射皮膜を膜厚 $100\mu m$ で形成した。次に、2層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー（CW）をエネルギー密度 $1500J/cm^2$ で照射して、2層目の溶射皮膜の全体及び1層目の改質層の一部を熔融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された2層目の改質層が得られた。続いて、2層目の改質層に対し、 Cr_3C_2 サーメット（ Cr_3C_2-NiCr ）の粉末を溶射材料として、高速フレイム溶射法により、2層目の改質層上に3層目の溶射皮膜を膜厚 $100\mu m$ で形成した。次に、3層目の溶射皮膜に対し、連続発振レーザー（CW）をエネルギー密度 $1500J/cm^2$ で照射して、3層目の溶射皮膜の全体及び2層目の改質層の一部を熔融させ、冷却凝固させた。これにより、緻密化された3層目の改質層が得られた。以上の操作を繰り返し、実施例15における表面改質部材を作製した。

[0067] 以上のようにして、実施例1～15及び比較例1～3における各部材が完成した。表1は、実施例1～15及び比較例1～3における各部材の評価結果をまとめた表である。1層目の溶射皮膜を成膜した際に、その膜の表面状態を目視で観察した。また、2層目以降の施工を行い、10層以上積層した後の表面状態を目視で観察した。なお、表1中の溶射皮膜及び改質層の熱伝導率は、同じ材料及び溶射条件で作製した溶射皮膜、さらにはそれをレーザー照射して作製した別サンプルを用意し、それぞれレーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定し、算出した値を掲載している。また、基材成分の含有率については、同条件で3層目までの改質層を形成した別サンプルを用意し、その断面をSEMのEDS（エネルギー分散型X線分析器）を用いて元素分析を行い、測定した結果を示している。基材が合金やサーメットの場合は、ある特定の元素に着目し、その元素量の変化量から基材成分の含有率を算出している。

[0068]

[表1]

No.	基材	溶射材料			熱伝達率 (W/m ² ·K)			レーザー加工 エネルギー密度 (J/cm ²)	溶射 膜厚 (μm)	1層目 ○:成膜可能 △:成膜可能(ただし、 一部欠陥あり) x:成膜不可	3層加工後の基 材成分の含有率 ◎:5%未満 ○:20%未満 △:20%以上	10層以上積層 後の表面状態 ○:良好 x:不良
		1層目	2層目	3層目	1層目(レーザー 照射前/照射 後)	2層目(レーザー 照射前/照射 後)	3層目(レーザー 照射前/照射 後)					
実施例1	SUS鋼	Co合金	Co合金	Co合金	6.5/14.2	6.5/14.2	6.5/14.2	3000	150	○	◎	○
実施例2	SUS鋼	Co合金	Co合金	Co合金	6.5/14.2	6.5/14.2	6.5/14.2	1000	50	○	◎	○
実施例3	SUS鋼	Co合金	Co合金	Co合金	6.5/14.2	6.5/14.2	6.5/14.2	6000	300	○	◎	○
実施例4	SUS鋼	Co合金	Co合金	Co合金	6.5/14.2	6.5/14.2	6.5/14.2	200	10	○	◎	○
比較例1	SUS鋼	Co合金	—	—	6.5/—	—	—	100	5	x(基材露出)	—	—
実施例5	SUS鋼	Co合金	Co合金	Co合金	6.5/14.2	6.5/14.2	6.5/14.2	9000	450	△(プロールあり)	◎	x(プロール起因)
比較例2	SUS鋼	Co合金	—	—	6.5/—	—	—	12000	600	x(基材露出)	—	—
実施例6	SUS鋼	Co合金	Co合金	Co合金	6.5/14.2	6.5/14.2	6.5/14.2	12000	450	△(プロールあり)	△	x(プロール起因)
実施例7	SUS鋼	Co合金	Co合金	Co合金	10.6/15.1	10.6/15.1	10.6/15.1	3000	150	○	◎	○
実施例8	Ni合金	Co合金	Co合金	Co合金	6.5/14.2	6.5/14.2	6.5/14.2	3000	150	○	◎	○
比較例3	Ni合金	Co合金	Co合金	Co合金	12.3/—	—	—	3000	150	x(基材露出)	—	—
実施例9	SUS鋼	Co合金	Co合金	Ni合金	6.5/14.2	6.5/14.2	6.1/10.4	3000	150	○	◎	○
実施例10	SUS鋼	Co合金	Ni合金	Co合金	6.5/14.2	6.1/10.4	6.5/14.2	3000	150	○	◎	○
実施例11	SUS鋼	Ni合金	Co合金	Co合金	6.1/10.4	6.5/14.2	6.5/14.2	3000	150	○	◎	○
実施例12	Al	Si	Si	Si	9.7/89.3	9.7/89.3	9.7/89.3	2000	100	○	◎	○
実施例13	Ni合金	Si	Si	Si	9.7/89.3	9.7/89.3	9.7/89.3	2000	100	○	◎	○
実施例14	Cu	Ni合金	Ni合金	Ni合金	6.1/10.4	6.1/10.4	6.1/10.4	2500	100	○	◎	○
実施例15	SUS鋼	Cr ₃ C ₂ サ マツ	Cr ₃ C ₂ サ マツ	Cr ₃ C ₂ サ マツ	5.8/21.4	5.8/21.4	5.8/21.4	1500	100	○	◎	○

[0069] 以上の結果から分かるように、実施例1～3、7～15では、複数の改質層の積層からなる良好な被覆層を得ることができ、3層積層後の基材成分の含有率は5%未満であった。これらによれば、10層以上積層した後も表面状態は良好であった。

[0070] 実施例4では、複数の改質層の積層からなる良好な被覆層を得ることができ、3層積層後の基材成分の含有率は5%以上、20%未満であった。なお、実施例4では、さらに4層以上に多層化することで、基材成分の含有率を5%未満に低減させることが可能である。また、実施例4によれば、10層以上積層した後も表面状態は良好であった。

[0071] 実施例5では、複数の改質層の積層からなる被覆層を得ることができ、3層積層後の基材成分の含有率は5%未満であった。ただし、1層目のレーザ加工後において、いくつかの箇所ではブローホールの発生が見られた。また、10層以上の多層化を行ったところ、1層目の溶射皮膜に形成されたブローホールの影響により、表面に大きなブローホールが現れる結果となった。

[0072] 実施例6では、複数の改質層の積層からなる被覆層を得ることができたが、3層積層後の基材成分の含有率は20%以上であった。また、1層目の改質層において、いくつかの箇所ではブローホールの発生が見られた。そして、10層以上の多層化を行ったところ、1層目の溶射皮膜に形成されたブローホールの影響により、表面に大きなブローホールが現れる結果となった。

[0073] 比較例1～3では、すでに述べたように、1層目の改質層を形成した際に基材表面が露出したため、2層目以降は溶射皮膜を形成しなかった。

産業上の利用性

[0074] 本発明は、自動車産業、半導体産業、鉄鋼産業、航空・宇宙産業、エネルギー産業など、多くの産業分野において有効活用することができる。

符号の説明

- [0075] 1 表面改質部材
2 基材
3 被覆層

- 4 第1の改質層
- 5 第2の改質層
- 6 第3の改質層
- 7 第4の改質層
- 8 第5の改質層
- 10 第1の溶射皮膜
- 11 第2の溶射皮膜
- 12 第3の溶射皮膜
- 20 表面改質部材

請求の範囲

[請求項1] 次の工程（a）及び工程（b）をこの順に行った後、工程（c）及び工程（d）をこの順に1回、又はこの順に複数回繰り返し行うことを特徴とする表面改質部材の製造方法。

（a）：金属、合金又はサーメットからなる基材上に、金属、合金又はサーメットであり、かつ前記基材と異なる材料からなる溶射皮膜を形成する工程

（b）：前記工程（a）で形成した溶射皮膜の表面に高エネルギービームを照射して、厚み方向における当該溶射皮膜の全体及び前記基材の一部を熔融し、凝固させて、緻密化された改質層を形成する工程

（c）：直前に形成した改質層上に、金属、合金又はサーメットであり、かつ前記基材と異なる材料からなる溶射皮膜を形成する工程

（d）：前記工程（c）で形成した溶射皮膜の表面に高エネルギービームを照射して、厚み方向における当該溶射皮膜の全体及び前記直前に形成した改質層の一部を熔融し、凝固させて、緻密化された改質層を形成する工程

[請求項2] 前記工程（a）で形成した溶射皮膜の熱伝導率は、前記基材の熱伝導率よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の表面改質部材の製造方法。

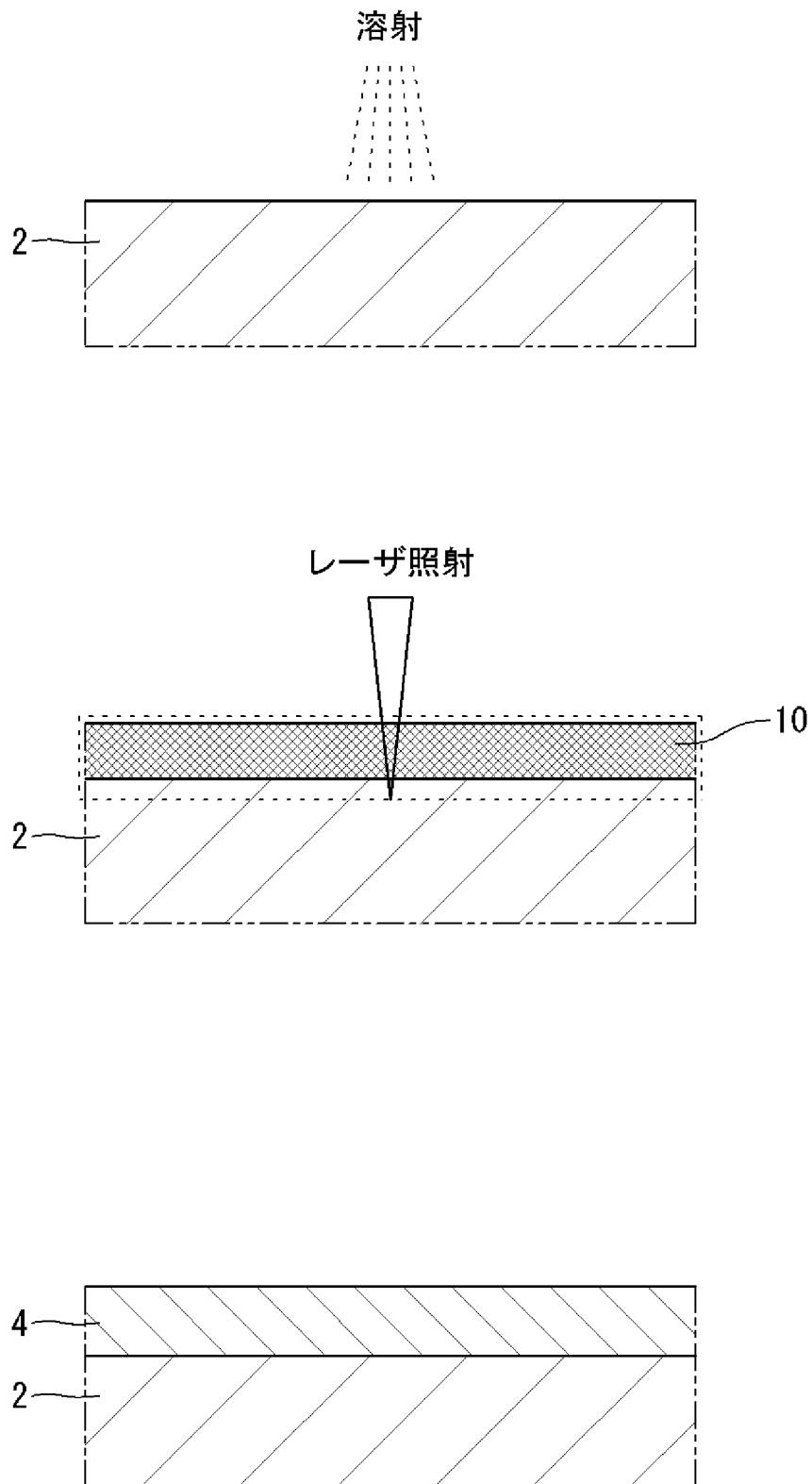
[請求項3] 前記工程（c）で形成した溶射皮膜の熱伝導率は、前記直前に形成した改質層の熱伝導率よりも小さいことを特徴とする請求項1又は2に記載の表面改質部材の製造方法。

[請求項4] 前記製造方法で形成した溶射皮膜の少なくとも一つは、熱伝導率が $20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の表面改質部材の製造方法。

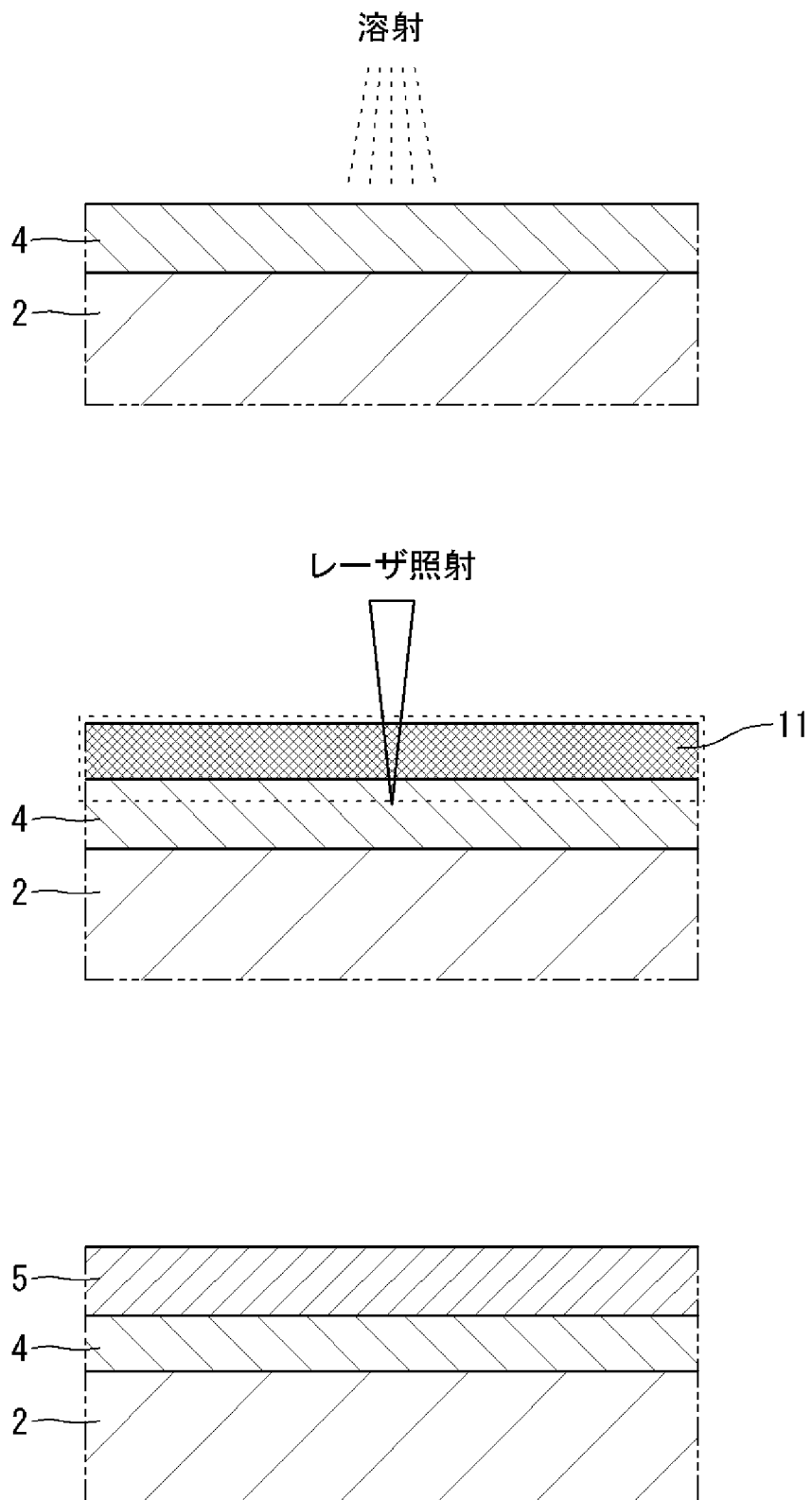
[請求項5] 前記製造方法で形成した溶射皮膜の少なくとも一つは、膜厚が $50\sim 300\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の表面改質部材の製造方法。

- [請求項6] 前記製造方法で形成した溶射皮膜の少なくとも一つは、他の溶射皮膜の少なくとも一つと異なる材料からなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の表面改質部材の製造方法。
- [請求項7] 前記製造方法で形成した溶射皮膜の少なくとも一つは、他の溶射皮膜の少なくとも一つと同一の材料からなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の表面改質部材の製造方法。
- [請求項8] 前記高エネルギービームは、レーザであり、そのエネルギー密度は $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$ であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の表面改質部材の製造方法。

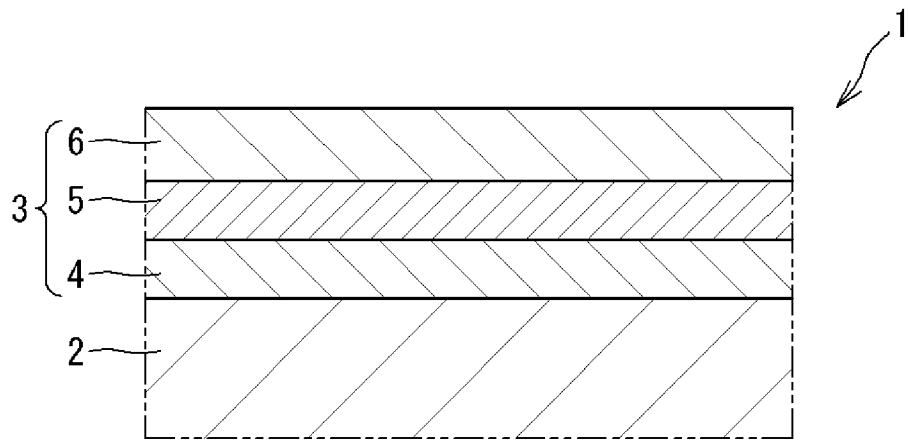
[図1]



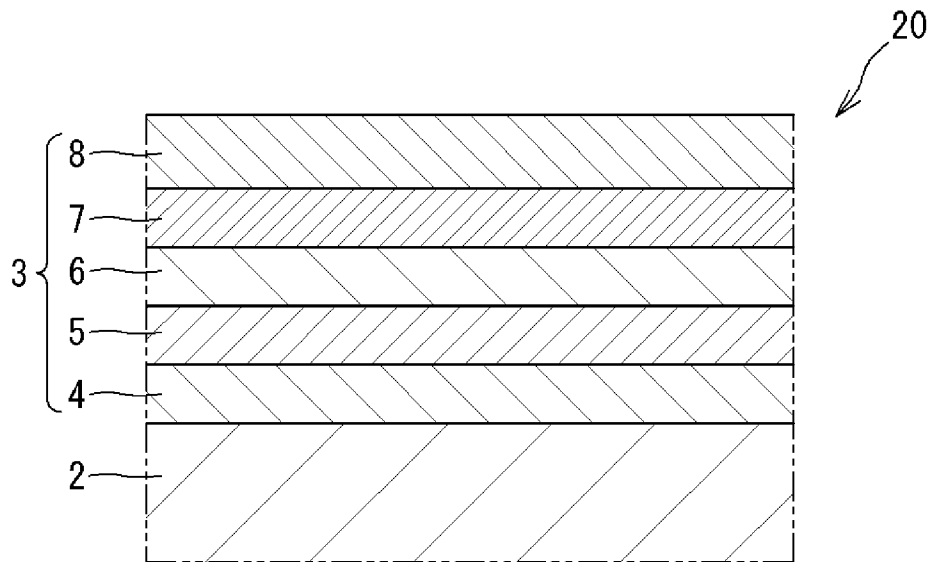
[図2]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/068957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C4/18(2006.01)i, C23C4/12(2016.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L21/3065(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)
C23C4/18, C23C4/12, H01L21/205, H01L21/3065

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 6-322508 A (Hitachi, Ltd.), 22 November 1994 (22.11.1994), claims; paragraphs [0015], [0018] (Family: none)	1, 5, 7, 8 <u>2-4, 6</u>
A	JP 60-234958 A (Kabel und Metallwerke Gutehoffnungshütte AG.), 21 November 1985 (21.11.1985), entire text & GB 2157600 A & DE 3415050 A & FR 2563130 A & CH 667412 A	1-8
A	JP 61-235551 A (Kobe Steel, Ltd.), 20 October 1986 (20.10.1986), entire text (Family: none)	1-8

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 application or patent 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 27 July 2016 (27.07.16)	Date of mailing of the international search report 09 August 2016 (09.08.16)
--	---

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/JP2016/068957

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 5-255832 A (Hitachi, Ltd.), 05 October 1993 (05.10.1993), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2000-054105 A (Sulzer Metco AG), 22 February 2000 (22.02.2000), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C4/18(2006.01)i, C23C4/12(2016.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L21/3065(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. C23C4/18, C23C4/12, H01L21/205, H01L21/3065

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 6-322508 A (株式会社日立製作所) 1994. 11. 22, 【特許請求の範囲】【0015】【0018】 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 8 2-4, 6
A	JP 60-234958 A (カーベル - ウント・メタルウエルケ・グーテホフ ヌングスヒユツテ・アクチエンゲゼルシャフト) 1985. 11. 21, 全文 & GB 2157600 A & DE 3415050 A & FR 2563130 A & CH 667412 A	1-8

☑ 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

27. 07. 2016

国際調査報告の発送日

09. 08. 2016

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)

菅原 愛

4E

5372

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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 61-235551 A (株式会社神戸製鋼所) 1986. 10. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 5-255832 A (株式会社日立製作所) 1993. 10. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-054105 A (スルツァー メトコ アーゲー) 2000. 02. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-8