

(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 2 月 24 日(24.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/021571 A1

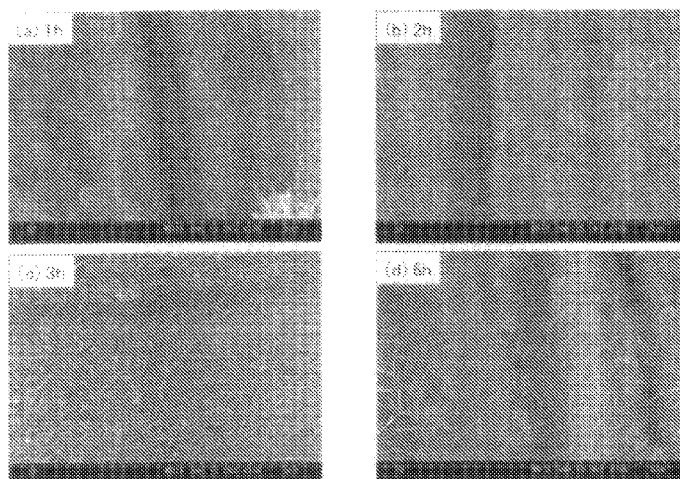
- (51) 国際特許分類:
C23C 22/68 (2006.01) C01F 7/02 (2006.01)
C01F 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063717
- (22) 国際出願日: 2010 年 8 月 12 日(12.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-191376 2009 年 8 月 20 日(20.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 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): 石崎 貴裕 (ISHIZAKI Takahiro) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋市中区守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 番地 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫(NISHIZAWA Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北 4 丁目 3 番 1 4 号 九段堀江ビル 6 F 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, TH, 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, LR, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SURFACE-TREATING BASE OF MAGNESIUM OR ALLOY THEREOF, AND NANOSTRUCTURES

(54) 発明の名称: マグネシウムまたはその合金基材の表面処理方法とナノ構造体

[図2]



(57) Abstract: Nanostructures are formed on the surface of magnesium or of a magnesium alloy to thereby impart a color attributable to the nanostructures. Magnesium or an alloy thereof as a base is immersed in pure water within a closed vessel, and thereafter heated to grow magnesium hydroxide as magnesium nanostructures on the base surface.

(57) 要約: マグネシウムおよびマグネシウム合金上にマグネシウムおよびその合金表面にナノ構造体を形成し、これによって構造色に基づく色彩を付与する。基材としてのマグネシウムまたはその合金を密閉容器内にて純水に浸漬し、その後加熱して、基材表面にマグネシウムナノ構造体としてマグネシウム水酸化物を成長させる。

WO 2011/021571 A1



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：

マグネシウムまたはその合金基材の表面処理方法とナノ構造体

技術分野

[0001] 本発明は、マグネシウムまたはその合金基材の表面処理方法とこの方法により得られるマグネシウム水酸化物並びにマグネシウム・アルミニウム水酸化物のナノ構造体およびそれらのナノ構造体を表面上に成長させたマグネシウムまたはその合金基材に関するものである。また、このナノ構造体によりマグネシウムおよびその合金表面に構造色に基づく色彩を付与する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車部品、電子機器類の筐体、溶液中の毒性公害物質の吸着剤、超撥水表面の構造体形成技術、耐食性皮膜作製等の様々な分野において、マグネシウム水酸化物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等のマグネシウム・アルミニウム水酸化物のナノ構造体に注目が集まっている。特に、生体材料や、溶液中の毒性公害物質の吸着剤、超撥水表面の構造体形成技術としてナノスケールを有する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 構造体が注目されている。また、マグネシウムやその合金についてはその軽量性から様々な応用が検討されているが、耐食性の向上とともに、電子部品の筐体には、意匠性が必要なため、金属感を有する色彩を付与する技術が求められている。

[0003] そこで、従来よりマグネシウム水酸化物等のナノ構造体を形成することの方策が様々な検討されてきている（たとえば非特許文献1および2を参照）。

[0004] しかしながら、従来の方法では、オートクレーブ等の反応容器内で金属源となるマグネシウム塩と界面活性剤等の有機物を用いて合成するため、有機物が不純物としてマグネシウム構造体に取り込まれる。この結果、作製した構造体の機能を低下させることがあった。

- [0005] また、これらの手法では、作製した水酸化マグネシウムのナノおよびマイクロ構造体を基板上に固定化する必要があり、密着性が低いという問題点があった。このため、密着性を向上させるために加熱処理を行う必要があった。
- [0006] さらに、作製した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のナノおよびマイクロ構造体を基板上に固定化するため、構造体を基材に対して垂直方向に制御することが困難であった。
- [0007] また、たとえば、耐食性の向上のために、物理的に湿式ブラスト処理し、その後、相対湿度80%以上で、高温水蒸気処理して、硫化マグネシウム等の耐食性皮膜を形成することも提案されている（特許文献1）。
- [0008] しかし、このような方法では、ブラスト処理や加熱処理により表面構造、結晶構造等が変化し、目的とする機能が低下する原因となっていた。
- [0009] さらに、加熱処理に伴う、高エネルギー消費、高 CO_2 排出、プロセスの複雑化なども問題となっていた。しかも、実際的には多くの薬剤を使用するため処理後の廃液処理が必要であり、環境負荷の高いことも問題であった。

先行技術文献

非特許文献

- [0010] 非特許文献1: Ding, Y.; Zhang, G.; Wu, H.; Hai, B.; Wang, L.; Qian, Y. Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis Chem. Mater., 2001, 13, 435
- 非特許文献2: Li, Y.; Sui, M.; Ding, Y.; Zhang, G.; Zhuang, J. Wang, C. Preparation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanorods Adv. Mater., 2000, 12, 818.

特許文献

- [0011] 特許文献1: 特開2005-54238号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、以上のとおりの背景から、従来の問題点を解消して、水酸化物

等のマグネシウムナノ構造体を、その機能性を損なうことなく、しかも基材としてのマグネシウムがその合金と一体化して形成することを可能とし、簡便な操作で効率的にナノ構造体を形成可能とする新しい技術手段を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、前記手段として以下のことを特徴としている。

＜１＞基材としてのマグネシウムまたはその合金を密閉容器内にて純水に浸漬し、その後加熱して、基材表面にマグネシウムナノ構造体を成長させるマグネシウムまたはその合金基材の表面処理方法である。

＜２＞基材表面にマグネシウムナノ構造体としてマグネシウム水酸化物を成長させる。

＜３＞基材としてのマグネシウム合金がアルミニウム含有マグネシウム合金であって、基材表面にマグネシウムナノ構造体としてマグネシウム・アルミニウム水酸化物を成長させる。

＜４＞密閉容器内の圧力を0.1～0.4MPaの範囲内とし、加熱温度を100～130℃の範囲内とする。

＜５＞以上のいずれかの表面処理方法において、マグネシウム構造体の成長を制御することで表面構造色の変更・付与を行う。

[0014] そして、以上の方法によって、本発明では、

＜６＞基材としてのマグネシウムまたはその合金の表面に成長されていることを特徴とするマグネシウム水酸化物のナノ構造体を提供する。

＜７＞基材としてのマグネシウムまたはその合金の表面にマグネシウム水酸化物のナノ構造体が成長されていることを特徴とするマグネシウムまたはその合金を提供する。

＜８＞基材としてのアルミニウム含有マグネシウム合金の表面に成長されていることを特徴とするマグネシウム・アルミニウム水酸化物のナノ構造体を提供する。

＜９＞マグネシウム水酸化物のナノ構造体とともに成長されている前記＜８

＞のナノ構造体を提供する。

＜１０＞基材としてのアルミニウム含有マグネシウム合金の表面に、マグネシウム・アルミニウム水酸化物のナノ構造体が成長されていることを特徴とするマグネシウム合金、そして、

＜１１＞マグネシウム水酸化物のナノ構造体も成長されていることを特徴とするマグネシウム合金を提供する。

[0015] さらに本発明においては、

＜１２＞以上いずれかのマグネシウムまたはその合金において、表面上に疎水性官能基を有する有機単分子膜が被覆されていることを特徴とする撥水性マグネシウムまたはその合金基材を提供する。

発明の効果

[0016] 以上のとおりの本発明においては、マグネシウムやその合金上にマグネシウム水酸化物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や、 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等のナノ構造体の直接成長を可能とする。薬剤等を一切使用しない水溶液プロセスであって、そのナノ構造体のサイズや大きさを制御することにより、構造色に基づく色彩を基材表面に付与することを実現した。

[0017] このプロセスでは、薬剤等を一切使用しない水溶液プロセスにおいて、マグネシウムおよびマグネシウム合金上にナノ構造体を形成させることができるため、結晶化や基板上への固定化のための高温加熱処理を必要としない。

[0018] また、水溶液中に導入するマグネシウムおよびマグネシウム合金を、作製する構造体の原料として用いるため、不要な金属塩や界面活性剤等の薬剤を一切使用しない低環境負荷型のプロセスである。

[0019] 更に、マグネシウムおよびマグネシウム合金上に上記のナノ・マイクロ構造体を形成するため、基板との密着性が極めて高い。

[0020] 大型の密閉容器内で処理することにより、大面積化処理が容易にできる。

[0021] また、平板上基板以外に、粒子基材、複雑形状基材等も用いることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] マグネシウム合金 (AZ31) 上の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノ・マイクロ構造体の XRD パターン。(a) 反応時間: 3 時間、(b) 反応時間: 6 時間、(c) 反応時間: 12 時間、(d) 反応時間: 24 時間。

[図2] マグネシウム合金 (AZ31) 上の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノ・マイクロ構造体の FE-SEM 像。(a) 反応時間: 1 時間、(b) 反応時間: 2 時間、(c) 反応時間: 3 時間、(d) 反応時間: 6 時間。

[図3] 多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ・マイクロ構造体を形成したマグネシウム合金の断面 FE-SEM 像。(a) 反応時間: 3 時間、(b) 反応時間: 6 時間、(c) 反応時間: 12 時間。

[図4] 多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ・マイクロ構造体を形成したマグネシウム合金 (AZ31) 表面の外観写真。(a) 反応時間: 0 時間、(b) 反応時間: 1 時間、(c) 反応時間: 3 時間、(d) 反応時間: 4 時間、(e) 反応時間: 6 時間、(f) 反応時間: 9 時間。

[図5] 多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ・マイクロ構造体を形成したマグネシウム合金 (AZ31) 表面の分光反射率スペクトル。(a) 反応時間: 0 時間、(b) 反応時間: 1 時間、(c) 反応時間: 3 時間、(d) 反応時間: 6 時間、(e) 反応時間: 9 時間。

[図6] マグネシウム合金 (AZ31) 上に形成した多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ・マイクロ構造体の X 線光電子分光 (XPS) 測定結果。反応時間: 6 時間。

[図7] 多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ・マイクロ構造体を形成 (6 時間の処理) したマグネシウム合金 (AZ31) 表面上に疎水性官能基を有する有機単分子膜を被覆した表面上での水滴挙動。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0024] 本発明においてはマグネシウムまたはその合金を基材としているが、この場合の合金は、組成においてマグネシウムを主として、少なくとも 50 原子% を含有し、マグネシウム合金の特性、機能を発現する各種のものであってよい。共存してもよい添加元素としては、たとえばアルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn)、マンガン (Mn) 等が好適に考慮される。たとえば、合金としては、

アルミニウムとの合金であるAZ31、AZ91D、AM60B等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0025] このような基材としては、様々な手段において成形された各種の形状を有していてもよい。

[0026] 本発明の表面処理は、密閉容器内の純水により好適には、たとえば抵抗率18.2M Ω の超純水中に、前記の基材を浸漬し、その後、加熱炉において加熱することで、基材表面にマグネシウム水酸化物Mg(OH)₂や合金添加成分との複合物としてのマグネシウム・アルミニウム水酸化物 $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2] (CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ 等のマグネシウムナノ構造体を成長させる。

[0027] ここで、「ナノ」の用語については、本発明では、通常は、1 μ m未満のナノスケールの大きさであることを意味している。

[0028] 基材を浸漬する密閉容器内の圧入は1MPa以下、たとえば0.1~0.4MPaとすることが好ましい。そして、加熱温度については100~130℃の範囲が、また加熱時間は3~12時間が考慮される。

[0029] そして本発明においては、以上のような条件の選択をもってナノ構造体の成長を制御することで、基材の構造色を様々に変更・付与することが可能となる。

[0030] 本発明品は、自動車部品、電子機器類の筐体、溶液中の毒性公害物質の吸着剤、超撥水表面の構造体、耐食性皮膜の一部等として利用できる。

[0031] 以下の実施例では、多結晶性のMg(OH)₂および $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2] (CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ ナノ構造体を作製し、反応時間を制御することにより、様々な色彩を基材表面に付与した。ここで、マグネシウム・アルミニウム水酸化物を示す化学式中の係数xについては合金の種類、組成等によって定まってくる。また、実施例では、多結晶性のMg(OH)₂および $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2] (CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ ナノ構造体を形成した基材表面に疎水性官能基を有する有機単分子膜を被覆させることにより、その基材表面に超撥水性を付与した。

実施例

[0032] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの

実施例に何ら限定されるものではない。

- [0033] 抵抗率18.2M Ω の超純水20mLとマグネシウム合金（AZ31）を密閉容器内に入れ、電気炉を用いて密閉容器を加熱し、密閉容器内を120°C、内圧0.2MPaに所定時間（1-24時間）、マグネシウム合金（AZ31）を超純水に浸漬した状態で保持し、反応を行った（超純水溶液pH=7.5）。
- [0034] 反応終了後、エタノール中で10分間の超音波洗浄を行い、アルゴンガスで乾燥させた。
- [0035] Mg(OH)₂および[Mg_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}・nH₂Oナノ構造体の形成により、反応時間に応じて基材表面が赤色や緑色等に着色した。
- [0036] これは、Mg(OH)₂および[Mg_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}・nH₂Oナノ構造体形成における可視光の波長に対応した数百nmオーダーの凹凸や膜厚によるものと考えられる。
- [0037] また、着色はマグネシウム合金表面の全面に渡って均一であり、構造体の均一性を示している。
- [0038] エタノール中での超音波処理30分において、形成したMg(OH)₂および[Mg_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}・nH₂Oナノ構造体の破壊や剥離、色彩の変化は見られなかった。
- [0039] マグネシウム合金上に形成したMg(OH)₂および[Mg_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}・nH₂Oナノ構造体のXRDパターンを示す（図1）。
- [0040] 2 θ =18.5, 37.9, および50.8°の位置に回折線が観察され、Mg(OH)₂(JCPDS No. 44-1482)の001, 101, 102, 110および111回折線に帰属された。また、2 θ =11.3, 22.6, 60.1および62.1°の位置に回折線が観察され、[Mg_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}・nH₂Oの003, 006, 110および1013回折線に帰属された。
- [0041] Mg(OH)₂の101回折線の強度は非常に強く、高い配向を示している。
- [0042] (101)面に垂直方向の結晶子サイズは、回折線半値幅よりシェラーの式を用いて約15.17nmと見積もられた。
- [0043] マグネシウム合金表面には、Mg(OH)₂および[Mg_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}・nH₂Oに起因する構造体が形成されており、その構造は、ナノスケールの凹凸を有

していた（図2）。

[0044] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノ構造体の大きさおよび密度は、反応時間とともに増加した。占有面積は反応時間とともに増加した（図2(a)、(b)、(c)、(d)）。

[0045] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノ構造体で形成される膜厚は処理時間に依存して増加した。たとえば、処理時間が3、6、12時間の時の膜厚はそれぞれ400、600、1800nmであった（図3(a)、(b)、(c)矢印表示）。

[0046] 多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ構造体を形成したマグネシウム合金（AZ31）表面の外観写真を示す（図4）。反応時間1時間では、金属光沢は無く黒灰色を呈した(b)。反応時間3時間では、赤みを帯びた黄色を呈した(c)。一方、反応時間4、6時間では、青みを帯びた緑色を呈した(d)、(e)。反応時間9時間では、緑と赤色が入り混じった色を示した(f)。

[0047] 反応時間に応じて、様々な色彩に対応した反射スペクトルのピークを確認できる（図5(a)、(b)、(c)、(d)、(e)）。

[0048] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ構造体は、Bruciteタイプの多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相により構成されていた。

[0049] また、6時間反応後のナノ・マイクロ構造体の酸化状態をX線光電子分光法（XPS）により測定した結果、形成した構造体は酸化物（ MgO ）ではなく水酸化物（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）であった（図6）。

[0050] 6時間反応させ多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ・マイクロ構造体を形成したマグネシウム合金（AZ31）表面に疎水性官能基を有する有機単分子膜を被覆した表面での水滴挙動について、その表面は 157° の水滴接触角となり、超撥水性を示した（図7）。

[0051] 多結晶性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ・マイクロ構造体を形成したマグネシウム合金（AZ31）表面の色彩は、その表面を観察する角度に依存して変化した。この変化は、構造色に起因する。

請求の範囲

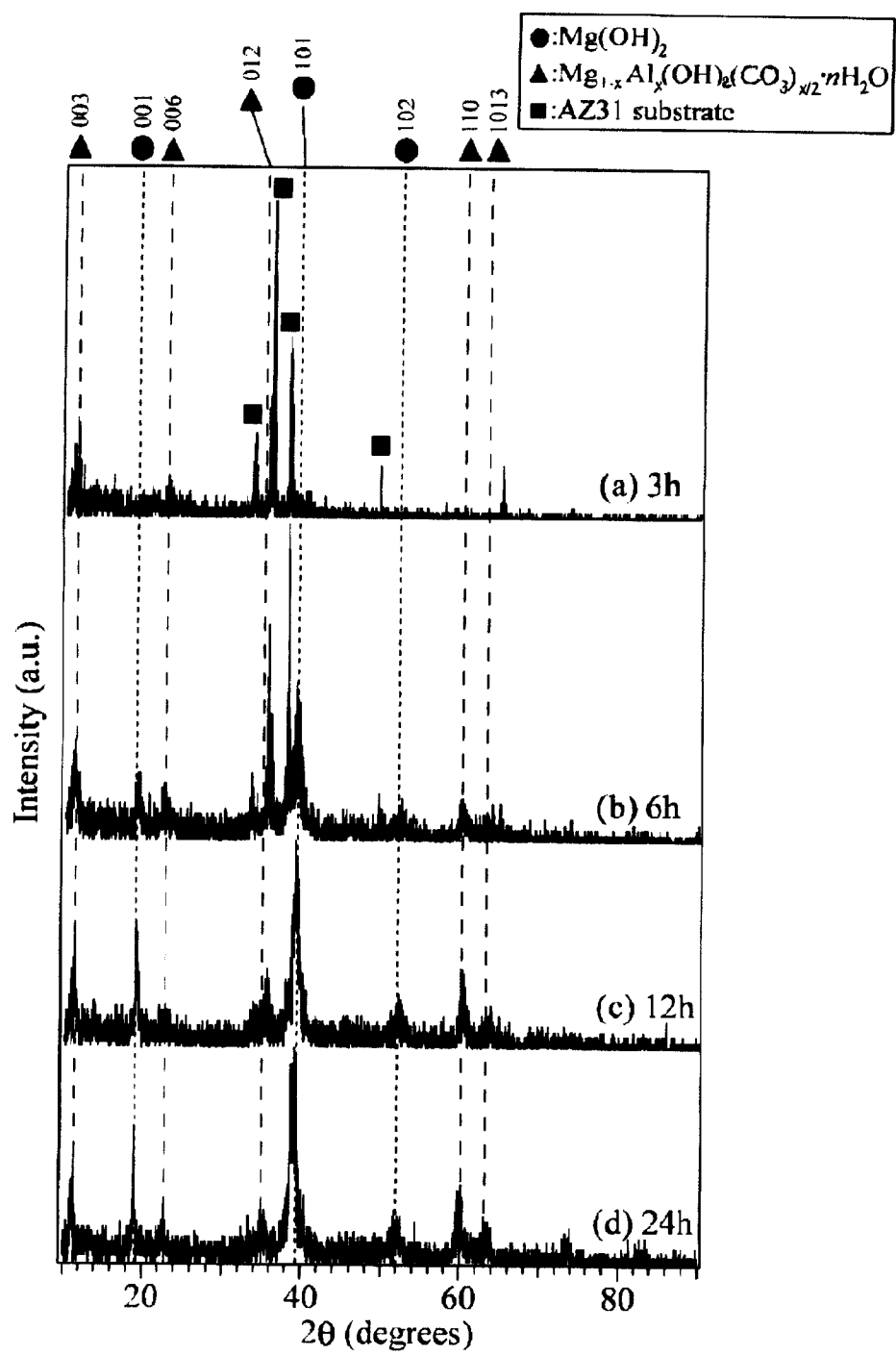
- [請求項1] 基材としてのマグネシウムまたはその合金を密閉容器内にて純水に浸漬し、その後加熱して、基材表面にマグネシウムナノ構造体を成長させることを特徴とするマグネシウムまたはその合金基材の表面処理方法。
- [請求項2] 基材表面にマグネシウムナノ構造体としてマグネシウム水酸化物を成長させることを特徴とする請求項1に記載の表面処理方法。
- [請求項3] 基材としてのマグネシウム合金がアルミニウム含有マグネシウム合金であって、基材表面にマグネシウムナノ構造体としてマグネシウム・アルミニウム水酸化物を成長させることを特徴とする請求項1に記載の表面処理方法。
- [請求項4] 密閉容器内の圧力を0.1～0.4MPaの範囲内とし、加熱温度を100～130℃の範囲内とすることを特徴とする請求項1から3のうちのいずれかに記載の表面処理方法。
- [請求項5] 請求項1から4のうちのいずれかに記載の表面処理方法において、マグネシウム構造体の成長を制御することで表面の色調を変更することを特徴とする表面構造色の変更・付与方法。
- [請求項6] 基材としてのマグネシウムまたはその合金の表面に成長されていることを特徴とするマグネシウム水酸化物のナノ構造体。
- [請求項7] 基材としてのマグネシウムまたはその合金の表面にマグネシウム水酸化物のナノ構造体が成長されていることを特徴とするマグネシウムまたはその合金。
- [請求項8] 基材としてのアルミニウム含有マグネシウム合金の表面に成長されていることを特徴とするマグネシウム・アルミニウム水酸化物のナノ構造体。
- [請求項9] マグネシウム水酸化物のナノ構造体とともに成長されていることを特徴とする請求項8に記載のナノ構造体。
- [請求項10] 基材としてのアルミニウム含有マグネシウム合金の表面に、マグネ

シウム・アルミニウム水酸化物のナノ構造体が成長されていることを特徴とするマグネシウム合金。

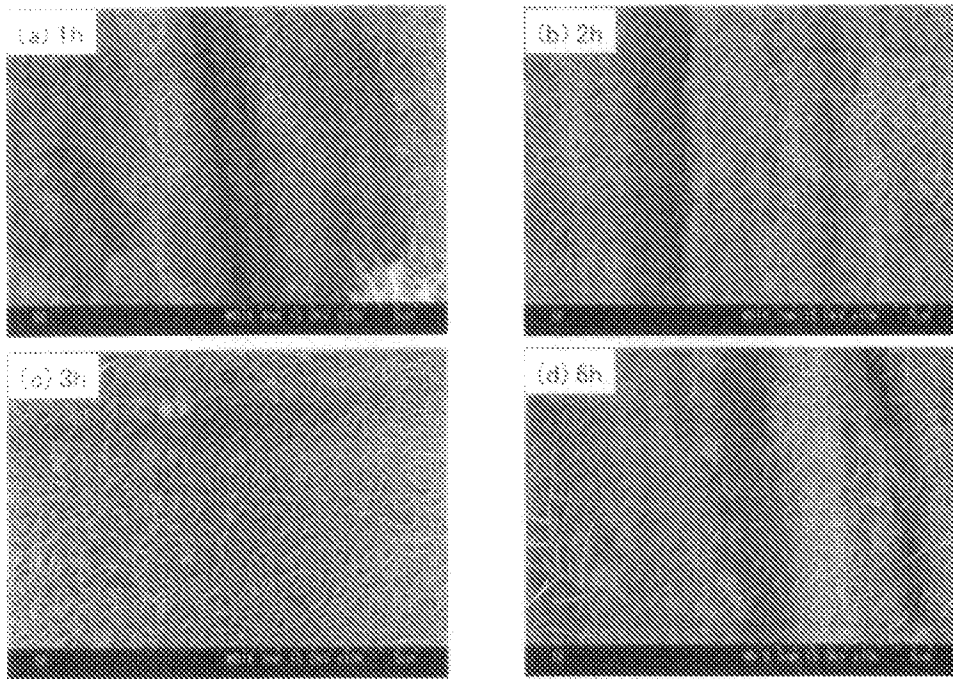
[請求項11] マグネシウム水酸化物のナノ構造体も成長されていることを特徴とする請求項10に記載のマグネシウム合金。

[請求項12] 請求項7、10および11のうちのいずれかに記載のマグネシウムまたはその合金において、表面上に疎水性官能基を有する有機単分子膜が被覆されていることを特徴とする撥水性マグネシウムまたはその合金基材。

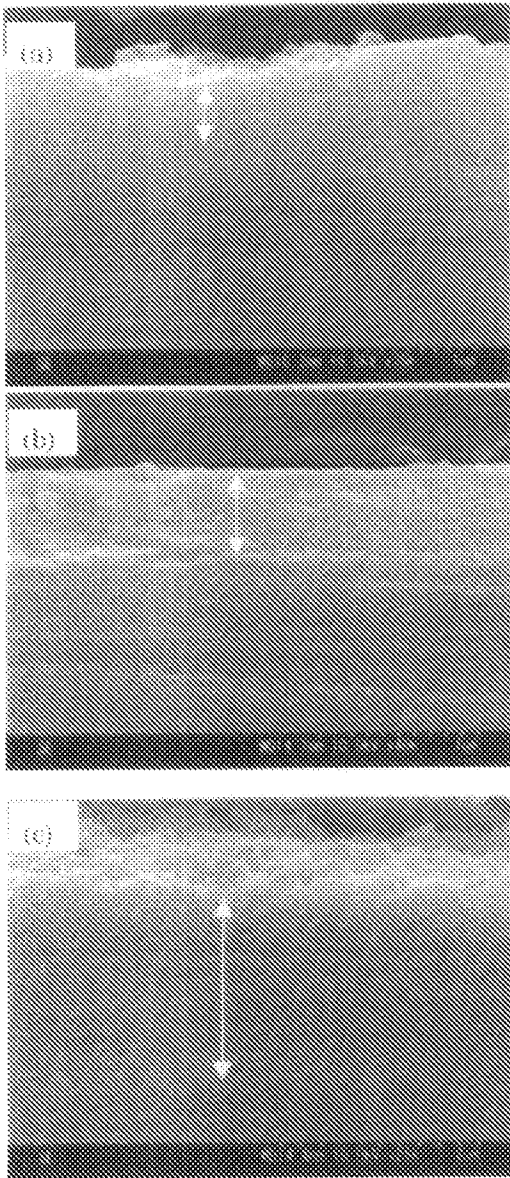
[図1]



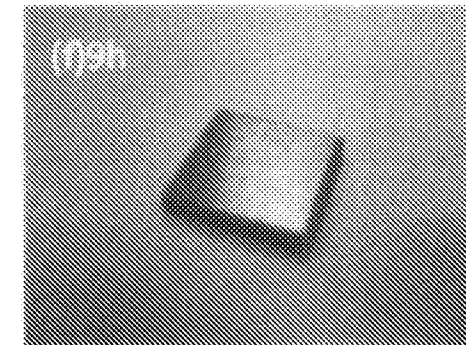
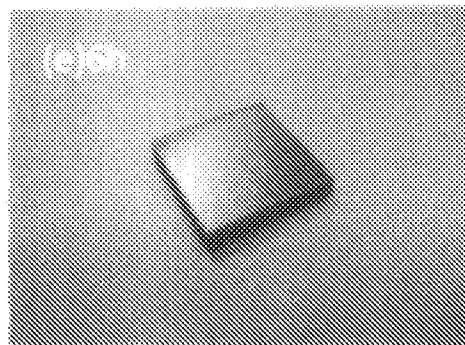
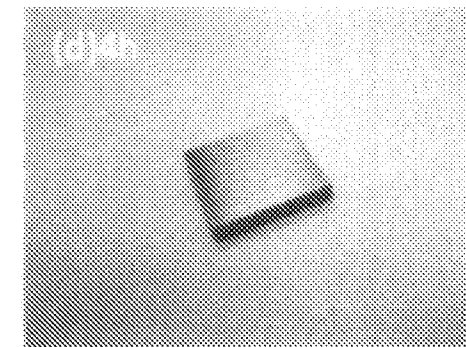
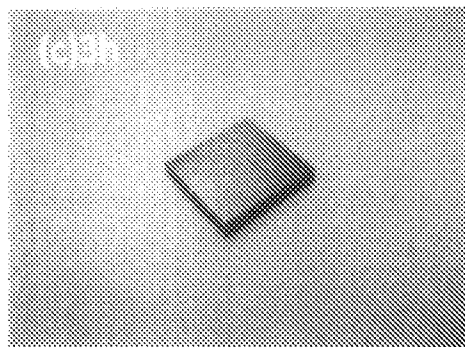
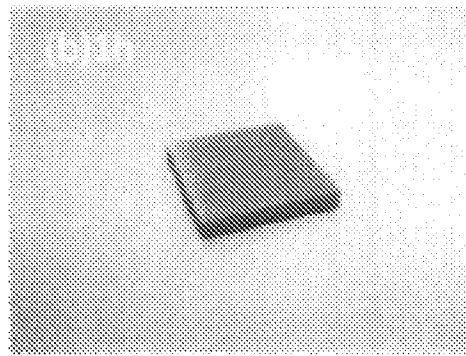
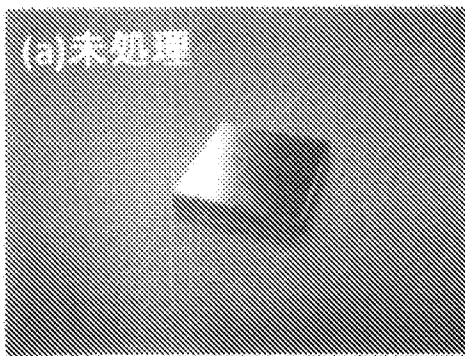
[図2]



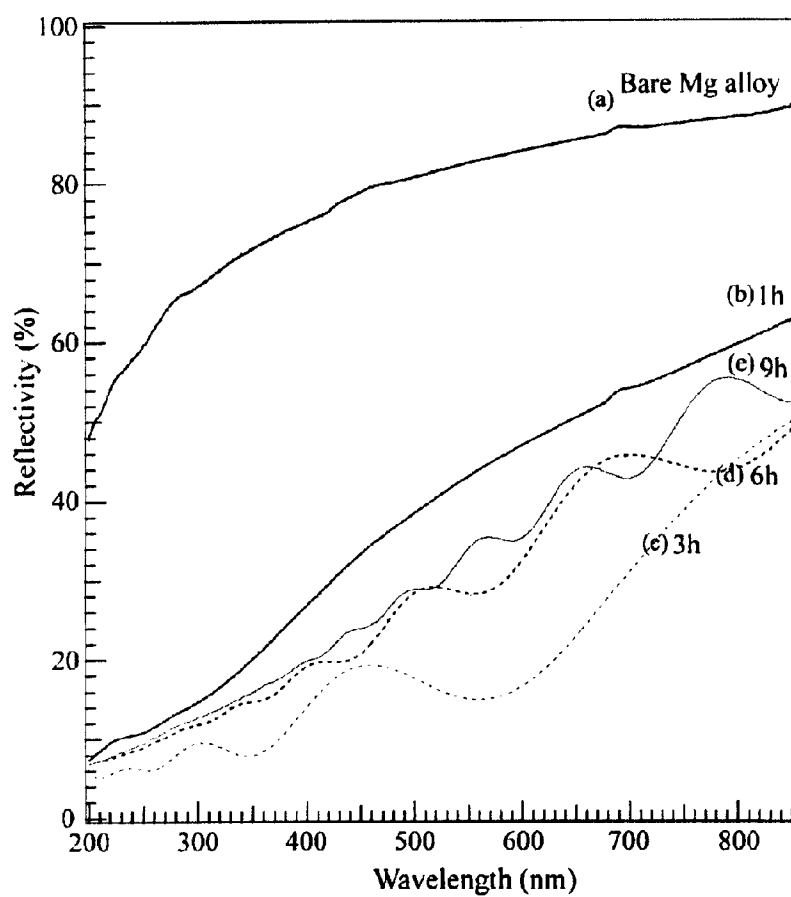
[図3]



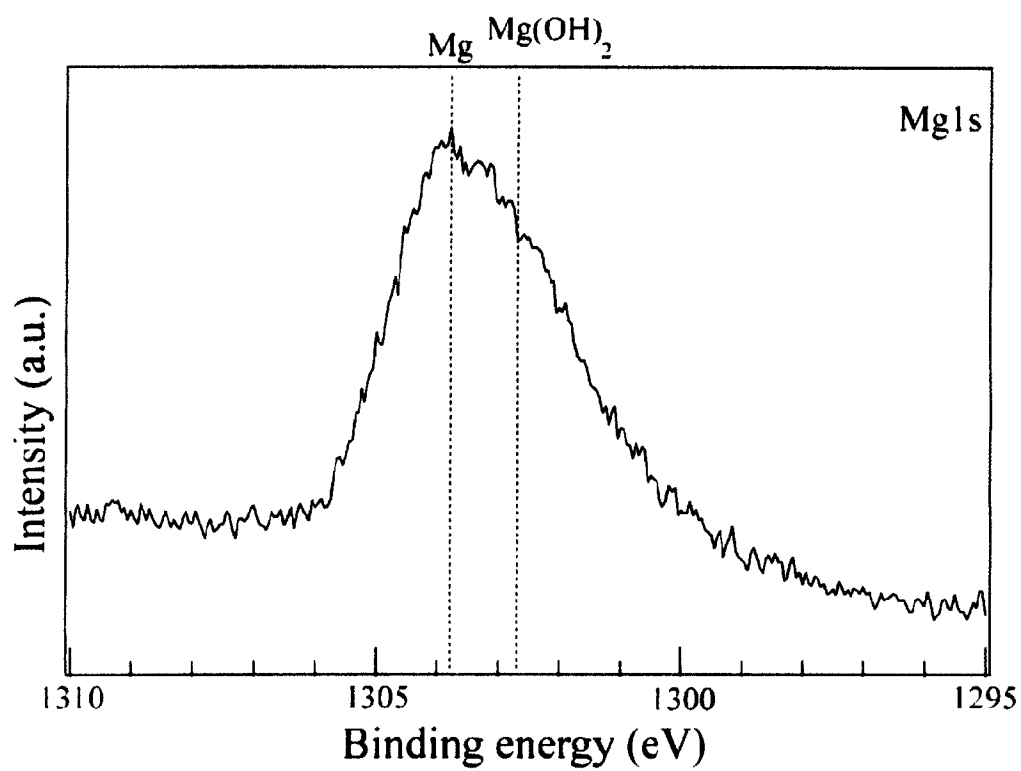
[図4]



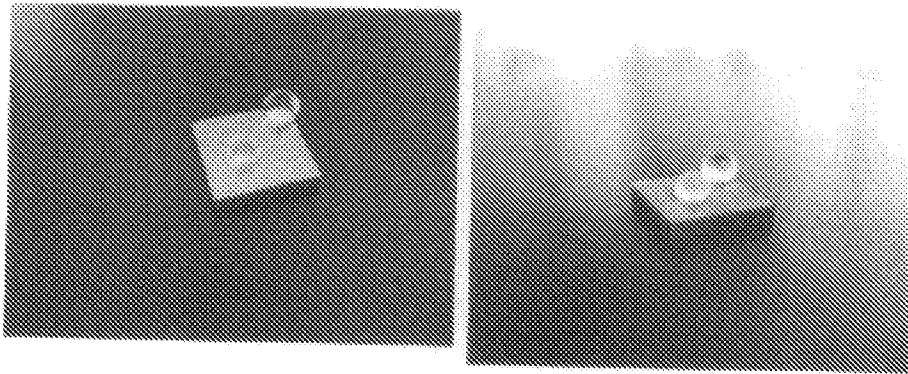
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/68(2006.01)i, C01F5/14(2006.01)i, C01F7/02(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)

C23C22/00-22/86, C01F5/14, C01F7/02

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
Y	JP 2008-266709 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 November 2008 (06.11.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0006] to [0010], [0016] (Family: none)	1-12
Y	JP 2005-54238 A (Araco Corp.), 03 March 2005 (03.03.2005), claim 1; paragraphs [0012], [0013] (Family: none)	1-12
Y	JP 2009-114504 A (Kabushiki Kaisha Shin Gijutsu Kenkyusho), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraphs [0001], [0029] to [0031] (Family: none)	3,8-12

☒ 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
31 August, 2010 (31.08.10)Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063717

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 52-30262 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 07 March 1977 (07.03.1977), claims; page 1, left column, lines 12 to 20; page 2, upper right column, line 3 to lower left column, line 4 (Family: none)	12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C22/68(2006.01)i, C01F5/14(2006.01)i, C01F7/02(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 (I P C))

Int.Cl. C23C22/00-22/86, C01F5/14, C01F7/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 2008-266709 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.11.06, 請求項 1-3, 【0001】, 【0006】-【0010】, 【0016】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2005-54238 A (アラコ株式会社) 2005.03.03, 請求項 1, 【0012】, 【0013】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2009-114504 A (株式会社新技術研究所) 2009.05.28, 【0001】, 【0029】-【0031】 (ファミリーなし)	3, 8-12

☒ 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

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

伊藤 寿美

4 E

4 1 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

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
Y	JP 52-30262 A (協和化学工業株式会社) 1977.03.07, 特許請求の範囲, 第1頁左欄第12行ー第20行, 第2頁右上欄第3行ー左下欄第4行 (ファミリーなし)	1 2