

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6621401号

(P6621401)

(45) 発行日 令和1年12月18日(2019.12.18)

(24) 登録日 令和1年11月29日(2019.11.29)

(51) Int.Cl. F I
C 2 3 C 14/32 (2006.01) C 2 3 C 14/32 B
C 2 3 C 14/06 (2006.01) C 2 3 C 14/06 F
H 0 5 H 1/48 (2006.01) H 0 5 H 1/48

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2016-511068 (P2016-511068)	(73) 特許権者	504174917
(86) (22) 出願日	平成26年4月30日(2014.4.30)		フラウンホッフアーゲーゼルスシャフト・ツ
(65) 公表番号	特表2016-524651 (P2016-524651A)		アー・フォデラング・デル・アンゲワント
(43) 公表日	平成28年8月18日(2016.8.18)		ン・フォーシュング・エー・ファウ.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/058884		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン 8 0 6 3
(87) 国際公開番号	W02014/177641		6 ハンザシュトラッセ 2 7 c
(87) 国際公開日	平成26年11月6日(2014.11.6)	(73) 特許権者	515302668
審査請求日	平成29年4月5日(2017.4.5)		ハーオーター ヘアター ウント オ
審判番号	不服2018-10773 (P2018-10773/J1)		ーバーフレッヘンテヒニク ゲーエムペー
審判請求日	平成30年8月7日(2018.8.7)		ハー ウント コー. カーゲー
(31) 優先権主張番号	102013007986.1		ドイツ連邦共和国 9 0 4 2 5 ニュルン
(32) 優先日	平成25年4月30日(2013.4.30)		ベルク クラインロイター ヴェーク 1
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)		1 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐摩耗層を生産する方法およびその方法によって生産された耐摩耗層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐摩耗層を、摩耗に曝される内燃機関のコンポーネントの表面上に形成生産する方法であって、

グラファイトのカソードと、前記カソードの近傍に配置されたアノードと、前記カソードから発生するプラズマ中のより大きな滴または小滴の飛翔方向に配置されたアブソーバ電極と、前記カソードと少なくとも1つのコンポーネントの間であって、前記アノードの横方向に配置された永久磁石装置とを有する真空コーティングプラントを用いて、

前記アーク放電は、前記アノードと、前記グラファイトのカソードとの間にもたらされ、前記プラズマのイオン化部分が、s p2およびs p3の混成炭素の混合物を含む少なくとももおおよそ水素フリーの四面体アモルファス(t a - C)から形成される層として、前記少なくとも1つのコンポーネントの表面上に堆積し、前記プラズマについて、前記アブソーバ電極によって、前記プラズマの正に帯電するイオンが前記少なくとも1つのコンポーネントの方向に屈折し、少なくとももおおよそ同じ電圧が前記アノードおよび前記アブソーバ電極に印加され、前記アーク放電がもたらされると同時に、電流が前記アブソーバ電極を通して流れ、該電流は、前記アノードを通して流れる前記電流よりも少なくとも1.5倍大きく、かつ $1.100\text{ A} \pm 1.00\text{ A}$ であり、前記少なくとも1つのコンポーネントのコーティングされた前記表面の機械仕上げおよび/または化学的機械仕上げが実行されなく、前記表面の平滑化をもたらす方法。

【請求項 2】

10

20

前記アブソーバ電極を通して流れる前記電流は、前記アノードを通して流れる前記電流よりも少なくとも2倍大きいことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記プラズマは、レーザーアークチャンバ内で形成されて、前記少なくとも1つのコンポーネントが配置される真空チャンバ中に屈折することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記プラズマの正に帯電するイオンが、前記アブソーバ電極によって、前記少なくとも1つのコンポーネントの前記表面に影響を与えないように屈折して、前記カソードから直接的に放出し、電子が、前記プラズマから前記アブソーバ電極の方向に移動することを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項5】

真空チャンバ内に配置されるアーク放電源、またはスパッター源を用いて、薄い接着層が前記少なくとも1つのコンポーネント上に堆積することを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

複数のストリップを有するアブソーバ電極が用いられ、これらの間に、より大きな滴または小滴が、前記少なくとも1つのコンポーネントの前記表面に影響を与えないように通されることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関のコンポーネント(部品)の表面上であって、真空条件下でのアーク放電による摩耗に曝される表面上に形成される耐摩耗層を生産する方法および該方法を用いて生産された耐摩耗層に関する。

【背景技術】

【0002】

このような耐摩耗層は、 sp^2 および sp^3 から混成された水素フリーの四面体アモルファス炭素(ta-C)から形成される。この種の層(それでも、最大水素含有量について1原子%、好ましくは最大0.5原子%が容認されるべきである)は、摩耗および摺動特性が特に良好であることが分かっている。したがって、この層を、摩耗に曝される内燃機関のコンポーネント(ピストンリング、バケットタペット、カムシャフトのカムまたはピストンピン等)の最も変化に富む表面上に用いることが提唱されている。

30

【0003】

このような層は、硬度が高いので、耐摩耗性が高い。また、このようにコーティングされなかったベース体またはカウンター体の表面に作用する摺動運動により達成され得る摩擦係数も小さいので、経済活動およびCO₂バランスには有益である。

【0004】

このような層は、グラファイトカソードを用いた種々のPVD真空コーティングプロセスを用いて形成され得る。この点において、アノードとグラファイトから形成されたカソード間のアーク放電により達成され得るプロセスにより、特に高いコーティング速度が実現することができることが分かっている。しかしながら、このプロセスでは、より大きな粒子またはいわゆる小滴がコーティング中に形成されて層に堆積すること、そしてそれによって表面特性が不利益に影響されるので、表面が機械仕上げによって水平にされなければならないという欠点がある。しかしながら、これは、硬度が特に高い層に関して重大な問題を生じさせる。この問題は特に、5000HVを超える微小硬度で不利になる虞がある。これは、この層が良好な摺動挙動のために十分に滑らかな表面を得ることができるように、極めて長時間の努力が必要とされるからである。

40

【0005】

パルス式レーザービームによってアーク放電が真空内で点火され、そしてアーク放電に

50

よって得られたプラズマによってイオン化粒子流を基板に案内することができ、かつイオン化粒子を層として基板上に堆積することができるいわゆるレーザーアークプロセスは、そのような固い層を形成するのに特に適している。しかしながら、この種の層は、また、プラズマを発生させるのに真空内アーク放電が利用されるが、このアーク放電は、レーザービームによっては開始されないということ自体が知られている点で用いられていることもある。この点において、アーク放電は、公知の方法であるが、単にアノードと、カソードとして接続されたターゲットとの間に印加される十分に高い電圧によってのみ点火することができ、他方では、この点火は、電気伝導性点火要素によって、短絡の結果として開始される可能性がある。

【0006】

10

しかしながら、これらの既知のプロセスは、プラズマについて小滴および粒子が比較的多くなるという欠点がある。

【0007】

しかしながら、この欠点に対抗するために、粒子を保存するためのプラズマのいわゆる「フィルタリング」を実行する可能性が提案されている。これらいくつかの可能性が、B. F. Coll および D. M. Sanders によって「Design of Vacuum Arc-Basis Sources」; Surface and Coatings Technology, No. 81 (1996) 42-51 において記載されている。これらの知られている解決策では、磁場を用いる場合に、プラズマのイオン化光コンポーネントを屈折することができ、実質的により大きな粒子（好適でないチャージ/質量比により屈折がより困難となり得る）は、互いに分離され得ると想定される。しかしながら、これらのフィルタ配置は、いくつかの重大な欠点を有する。

20

【0008】

これらシステムの設計は、非常に複雑であり、かつそれに対応して高価である。磁気フィルタの直径、ゆえにコーティング表面の直径は、必要とされる強力な磁場およびこれに必要とされる電力のために、およそ150mmに制限される。コーティング速度は、磁気フィルタを用いないものと比較すると、およそ15~20%にまで低下する。

【0009】

プラズマから大きな粒子を分離するために、従って大きな粒子がコーティング内に堆積して表面幾何構造に不利益を及ぼすのを防止するために、アーク放電がコーティングに用いられるプロセスにおいて、アブソーバ電極および磁石を使用することが、特許文献1に提案されている。

30

【0010】

しかしながら、隆起の平滑化、および凹凸の減少をもたらす以降の表面処理が実行されなくてよいアーク放電によって、 sp^2 および sp^3 から混成された水素フリーの四面体アモルファス炭素(ta-C)から形成され、同時に硬度が高く、摺動摩擦特性が非常に良好であり、迅速なコーティング速度でコンポーネント表面上に堆積された層は、今のところ知られていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0011】

従って、本発明の目的は、摩耗保護が向上し、かつ同時に摺動特性が向上した、内燃機関コンポーネントの表面用の耐摩耗コーティングを提供することであり、少ない労力で、かつアーク放電によってコーティング速度を高めて生産され得る。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的は、請求項1の特徴による本発明に従って達成される。請求項7は、本方法を用いて生産された耐摩耗層に関する。本発明の有利な実施形態および更なる改良を、従属請求項において記載された特徴から認識することができる。

耐摩耗層が、摩耗に曝される内燃機関コンポーネントの表面上に、本発明に係る方法を

50

用いて形成（生産）される。この点において、パルス化レーザー放射によりアーク放電が真空条件下で連続して点火されることによってプラズマが形成され、アーク放電は、アノードと、グラファイトで構成されるカソードとの間にもたらされる。プラズマのイオン化部分が、 sp^2 および sp^3 の混成炭素の混合物を含む少なくともおおよそ水素フリーの四面体アモルファス（ $t a - C$ ）から形成される層（VDI基準2840に従う $t a - C$ ）として形成され、少なくとも1つのコンポーネントの表面上に堆積する。

【0013】

プラズマの正に帯電するイオンが、アブソーバ電極によって少なくとも1つのコンポーネント（部品）の方向に移動する。この点において、同じ電圧がアノードおよびアブソーバ電極に少なくともおおよそ印加される。アーク放電が実行されると同時に、電流がアブソーバ電極を通して流れ、これは、アノードを通して流れる電流よりも少なくとも1.5倍大きく、好ましくは少なくとも2倍大きい。

10

【0014】

表面の平滑化をもたらすための少なくとも1つのコンポーネントのコーティングされた表面の機械仕上げおよび／または化学的機械仕上げは、実行されなかった。形成された耐摩耗層の表面のその後の平滑化も、特に、アノードおよびアブソーバ電極を通して流れるそれぞれ異なる電流の影響によって、必要とされない。

【0015】

プラズマは、有利には、レーザーアークチャンバ内で形成されて、少なくとも1つのコンポーネントが配置される真空チャンバ中で屈折される。レーザーアークチャンバは、この点において、真空チャンバにフランジ形成されてよい。レーザーアークチャンバにおいて真空が同様に維持される。

20

【0016】

プラズマの正に帯電するイオンは、アブソーバ電極によって、少なくとも1つのコンポーネントの表面に影響を与えないように屈折して、カソードから直接的に到達されるべきであり、そして電子は、プラズマからアブソーバ電極の方向に出て、コーティングされるべきコンポーネント表面の方向に移動せず、または少数しか移動しない。

【0017】

真空チャンバ内に配置された少なくとも1つのアーク放電源、またはスパッター源を用いて、薄い接着層を少なくとも1つのコンポーネント上に堆積することができる。

30

【0018】

複数のストリップを有するアブソーバ電極が用いられるのが有利である。より大きな滴または小滴を、少なくとも1つのコンポーネントの表面に影響を与えないように、ストリップ間に通すことができる。このため、小滴の移動の方向をもたらす反射を、かなりの部分回避することができる。

【0019】

本発明によって生産される耐摩耗層は、摩耗に曝される内燃機関コンポーネントの表面上に形成される。これは、真空条件下でのアーク放電を用いて各表面上に形成され、そして sp^2 および sp^3 の混成炭素の混合物を含む少なくともおおよそ水素フリーの四面体アモルファス（ $t a - C$ ）から形成される。これは、好ましくは、既に取り上げられたレーザーアークプロセスを用いて形成することができる。

40

【0020】

耐摩耗層は、微小硬度が少なくとも3500HVであり、算術平均粗さ値 R_a が0.1 μm である。この点において、この粗さ値を維持し得るためのその後の機械的、物理的および／または化学的表面プロセッシングは必要でない。

また、本発明に従って生産された耐摩耗層は、平均粗さ深さ R_z が最大1.0 μm であるのが有益である。平均粗さ深さ R_z は、全ての測定された値の個々の粗さ深さの算術平均値に相当する。

【0021】

本発明に従って生産された耐摩耗層は、緩和ピーク高さ（*reduced peak*

50

height) R_{pk} が最大 $0.35 \mu m$ 、好ましくは最大 $0.25 \mu m$ であるべきである。この値は、摺動摩擦を引き下げる態様において特に重要である。

【0022】

算術平均粗さ値 R_a ならびにその他の2つの粗さ値 R_z および R_{pk} は、知られているスタイラスプロセスを用いて判定される。この点において、ダイヤモンドを備え、かつ先端半径が小さいスタイラスが用いられるのが好ましい。

耐摩耗層の微小硬度が少なくとも 3500 HV 、好ましくは 4000 HV 、さらに好ましくは少なくとも 5000 HV 、特に好ましくは少なくとも 5700 HV 、特に非常に好ましくは 6000 HV である場合、平均粗さ値 R_a が $0.08 \mu m$ 未満、特に好ましくは $0.05 \mu m$ 未満であることが特に良好であり、これによって耐摩耗性を向上させ、また耐用年数を増大し得る。Helmut Fischer GmbH & Co. KG 社の機器「FISCHERSCOPE H100C XYP」が、硬度測定に用いることができる。試験力は、インデンターの侵入深さが、層厚さの最大 $1/10$ に達するように選択されるべきである。

【0023】

ブッシング（真鍮）付きコネクティングロッドのカウンター体およびアルミニウムのピストンを備えるトライボロジ系において、Optimol Instruments Pruftechnik GmbH 社のピストンピンモジュールによるオシレーション摩擦摩耗計を用いた 0.03 未満、好ましくは 0.025 未満の摩擦値が、本発明に従ってピストンピン上に生産された耐摩耗層によって達成することができる。これはまた、内燃機関のコンポーネントに典型的である例えば 100 から 130 の温度範囲の油潤滑式トライアルに適用される。摩擦値は、コーティングされたコンポーネントの耐用年数の全体にわたって、僅かしか変わらず、摩擦値の低下は、短い、ならし期間の後に認識することができた。

【0024】

摩耗速度は、従来の DLC 層に対して3倍引き下げることができた。

この点において、 sp^3 の混成炭素の割合は、 40% を超えて、好ましくは 50% を超えて存在すべきである。

【0025】

さらに、金属、ハロゲンまたは燐光体等の更なる化学元素が、耐摩耗層中に含有されるべきでない。これは、化合物にも適用される。この目的のために、場合によっては、特にアルゴン等の不活性ガスしか、レーザーアークチャンバおよび真空チャンバ内に含有されず、炭化水素化合物は含有されるべきでない。

【0026】

層の厚さは、少なくとも $0.5 \mu m$ 、好ましくは $2 \mu m$ 以上であるべきである。

【0027】

少なくとも1層の接着層および/または中間層が、コーティングされる表面上に形成されるのが有利であり、その上に本発明に係る耐摩耗層がその後形成される。層厚が少なくとも $0.1 \mu m$ であるクロミウム層が、例えばこの目的のために選択される。

【0028】

グラファイトの円筒状のカソード（ターゲット）が、生産の際に用いられるのが有益であり、これは、プロセス中に、その長手軸の周りを回転するので、アーク放電の各アーク放電底部が、カソードの総表面の全体にわたって延び、これにより炭素の均一な除去が達成され得る。レーザービームを用いたパルス式アーク放電の点火直後、レーザービームも同様に、対応してパルス運転され、かつ屈折し得、予め定義された様々な位置にてカソードの表面に影響を与え、かつそこでアーク放電が、エネルギー入力の結果として、各レーザーパルス直後に点火され得る。アノードとカソード間の電圧は、この点において、予め定義された各時間の後にアークが再び消され、その後、別の位置で更なるアーク放電が点火されるように制御される。形成された耐摩耗層の層厚さは、コーティングされる既知のサイズの表面に用いられるアーク放電数によって支配され得る。しかしながら、他のプロ

10

20

30

40

50

セスパラメータは、できるだけ一定に維持されるべきである。

【0029】

同様に、アーク放電がもたらされる電流および電圧、その期間、そのパルス周波数、ならびにアークパルス中にコーティングされるコンポーネント（担体）に印加されるバイアス電圧のパラメータを用いて、形成されるべき層に影響が及ぶことが判る。これは特に、層設計に、特に sp^2 および sp^3 の混成炭素の割当てに適用される。

【0030】

ゆえに、1000 A を超える、好ましくは1500 A を超える電流が用いられるのがよく、パルス周波数が、300 Hz から600 Hz の間で選択されてよい。-50 V から-200 V の範囲、好ましくは100 V の範囲のバイアス電圧が、コーティングされるコンポーネントに印加されるのがよい。このため、アーク放電が点火されてもたらされるとき、500 A \pm 100 A（好ましくは \pm 50 A）の電流がアノードを通過して、1100 A \pm 100 A（好ましくは \pm 50 A）の電流を、アブソーバ電極を通過して流すことができる。アーク放電の動作は、250 μ s から600 μ s の範囲のパルス持続時で行われる。アーク放電の終了は、少なくともアノードにて、電圧を下げることによって達成され得る。表面上に導かれるレーザービームによるカソードの表面のパルス実行照射の後のアーク放電の点火は、それぞれのアーク放電の点火後に引き下げられた電圧の増大時に起こり得る。

【0031】

より大きな粒子が、コーティングされる表面に影響し得ないような装置がコーティングに用いられるべきである。これは、それぞれの場合において単独で、アブソーバ電極を用いることができる。

【0032】

この点において、例えば、特許文献1から知られている設計を用いることができ、その開示内容の全体は明細書で引用される。この場合、カソードの回転軸線と平行に、またはカソードの表面と平行にアラインされた少なくとも1つの永久磁石要素が用いられる。また、アブソーバ電極が存在し、これにより電場が形成され、かつアーク放電によって形成されるプラズマがそこを通過して案内される。プラズマ中に含有されるより大きな粒子の移動、特に移動の方向は、永久磁石要素によって、かつアブソーバ電極によって、コーティングされる表面に影響を与えないように、または、層中への統合を回避する角度で表面に影響を与えないように、設定され得る。また、少なくとも1枚のダイアフラムが、コーティングされるコンポーネントの表面とカソードとの間に配置されてよく、そこを通過して層形成に用いられ得る炭素イオンを含有するプラズマが、コーティングされる表面の方向に案内される。アブソーバ電極は、ダイアフラムおよび/またはアノードの後のプラズマの移動の方向に配置されてよい。永久磁石要素を、例えば、ダイアフラムの、またはダイアフラム要素の陰影に配置することができる。

【0033】

本発明は、一例として以下に、一層詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明に係る耐摩耗層を形成するのに適した装置の設計の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

(実施例)

図1は、真空チャンバ1を有する真空コーティングプラントを示しており、回転装置には、コーティングされるコンポーネント14が、固定され、2回、および3回の回転でコーティングされ得る。既知のアーク放電源もしくはスパッター源2、またはこれらの組合せが、プラズマエッチングのため、または薄い接着層を堆積させるために真空チャンバ1内に存在する。

【0036】

カソード10としての回転グラフィトロローラを有し、かつレーザーエントリウインド

10

20

30

40

50

ウを堆積から保護するホイルカバー 11 を有するレーザーアークチャンバ 3 が、真空チャンバ 1 にフランジ形成されている。フィルタモジュール 4 が、真空チャンバ 1 の方向に設けられており、かつこのフィルタモジュールは、アブソーバアノード装置 5、6 のサービスドアおよび内部設計、ならびに横方向に取り付けられた永久磁石装置 7 を有する。

【0037】

さらに、スキャナ・集束システム 8 が、レーザーアークチャンバ 3 に存在し、かつ全体のカソード長さに亘ってレーザービーム 9 の直線性(リニア)をガイドするためのレーザーエントリウインドウを有する。カソード 10 とアノード 6 との間のアーク放電によって発生するプラズマから選択されるより大きな粒子の、アブソーバ電極 5 の方向における経路が、参照符号 12 の矢印によって示されている。アーク放電は、99.9% グラファイトで構成されるカソード 10 の表面上への偏向可能なレーザービーム 9 によって点火される。この点において、カソード 10 は、図面の平面に対して垂直に整列された回転軸線の周りを回転し、レーザービーム 9 は、この回転軸線に沿って屈折される。カソード材料の均一な除去、そして同時に、真空チャンバ 1 におけるコーティングのために大きな領域が利用され得る。

10

【0038】

アブソーバ電極 5 は、電氣的に正の電位に接続されている。これは、互いに間隔を置いて配置される複数の電氣的に導電性のストリップ状の要素によって形成される。ストリップ状の要素間にギャップが形成され、そこを通過してより大きな粒子が案内され得る。

【0039】

参照符号 13 は、コンポーネント 14 がコーティングされる回転装置に向かうプラズマの屈折された炭素イオンの経路を矢印によって示している。

20

コーティングが、好ましくは、コンポーネント 14 の表面上への耐摩耗層の形成時に、3 倍の回転で形成すべきである。真空チャンバ 1 を空にして、表面のクリーニングおよび表面活性化を実行した後に、厚さがおよそ 0.1 μm の Cr 接着層が、スパッタリングによって堆積される。

【0040】

その後、厚さがおよそ 1 μm の ta-C 層の堆積が形成される。パルス化レーザーアーク源の選択されたパラメータ：パルス長 350 μs での高電圧レンジ - 800 V、かつパルス長 200 μs での低電圧レンジ - 100 V のレーザーアーク源に適合したバイアスパラメータと組み合わせた、周波数 520 Hz でのアーク電流 1600 A、パルス長 350 μs によって、コンポーネント表面への接着が強い、非常に固く滑らかな ta-C 層 (Rc 1) が堆積する。電流の分割が生じ、1100 A がアブソーバ電極 5 を通って流れ、500 A がアノード 6 を通って流れる。アノード 6 は、カソード 10 の方向に面したアブソーバ電極 5 の足部よりもカソード 10 の近くに配置される。

30

【0041】

粗面計によって判定される粗さ値は、以下の通りであった。

R_a が平均で 0.09 μm 、 R_z が平均で 1.0 μm 、 R_{pk} が平均で 0.28 μm 。フィッシャー스코ープ (Fischer scope) を用いて判定された耐摩耗層の微小硬度は、7040 HV であり、Lawave を用いて判定されたヤング率は、740 GPa であった。

40

【0042】

摩擦値 0.022 が、オシレーション摩擦摩耗計 (潤滑剤として Castrol 社のランニングオイル OW30 を用いた、Optimol Instruments Pruftechnik GmbH 社のピストンピンモデルによる) において測定された。従来の DLC 層と比較して、摩耗速度を、およそ 30% にまで引き下げることができた。

【先行技術文献】

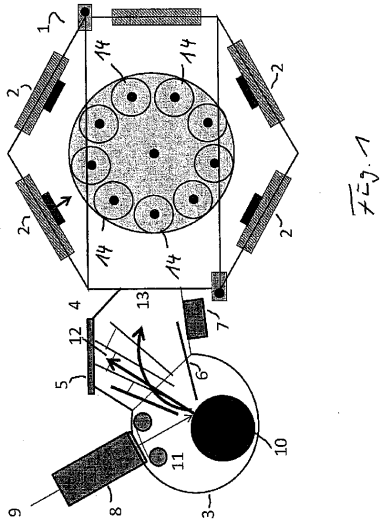
【特許文献】

【0043】

【特許文献 1】独国特許出願公開第 10 2006 009 160 号明細書

50

【図 1】



フロントページの続き

(74)代理人 240000327

弁護士 弁護士法人クレオ国際法律特許事務所

(72)発明者 レゾン アンドレアス

ドイツ連邦共和国 0 1 3 2 8 ドレスデン ハインリッヒ - ランゲ - シュトラーセ 3 2

(72)発明者 シャイベ ハンス - ヨアヒム

ドイツ連邦共和国 0 1 3 0 9 ドレスデン ゲーテアレー 1 4 アー

(72)発明者 バッハ フランク - ペーター

ドイツ連邦共和国 9 0 4 2 5 ニュルンベルク クラインロイター ヴェーク 1 1 8

合議体

審判長 服部 智

審判官 宮澤 尚之

審判官 後藤 政博

(56)参考文献 米国特許出願公開第2007/0209934 (US, A1)

国際公開第2012/100847 (WO, A1)

特開2008-106361 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C14/00-14/58

H05H1/48