

(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  
2023年7月27日(27.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/140147 A1

(51) 国際特許分類:  
B23H 5/06 (2006.01) C04B 37/00 (2006.01)  
B23K 20/00 (2006.01) G01N 24/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/000316

(22) 国際出願日: 2023年1月10日(10.01.2023)

(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 2022-005447 2022年1月18日(18.01.2022) JP

(71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 太田 翔一 (OTA, Shoichi); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ブナ国際特許事務所 (BUNA PATENT ATTORNEYS); 〒5406591 大

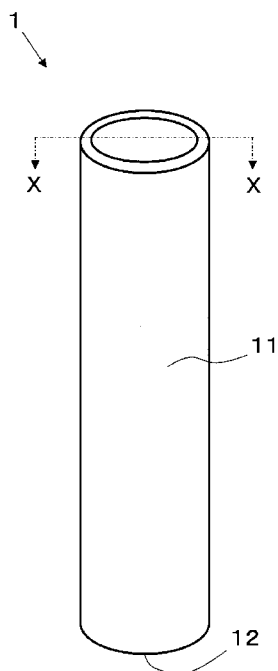
阪府大阪市中央区大手前1丁目7番31号 OMMビル8階 Osaka (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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,

(54) Title: SAMPLE TUBE FOR NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 核磁気共鳴装置用サンプルチューブ



(57) Abstract: This sample tube for nuclear magnetic resonance equipment comprises a tubular member comprising ceramic and a bottom comprising ceramic and closing one end of the tubular member. A first opposing surface of the tubular member opposing the bottom and a second opposing surface of the bottom opposing the tubular member are diffusion-bonded.

(57) 要約: 本開示に係る核磁気共鳴装置用サンプルチューブは、セラミックスを含む円筒状の筒状部と、筒状部の一方の端部を封止する、セラミックスを含む底部とを含む。底部に対向する筒状部の第1対向面と、筒状部に対向する底部の第2対向面とが、拡散接合している。



WO 2023/140147 A1

IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：核磁気共鳴装置用サンプルチューブ

### 技術分野

[0001] 本発明は、核磁気共鳴装置用サンプルチューブに関する。

### 背景技術

[0002] 核磁気共鳴（NMR（Nuclear Magnetic Resonance））は、外部磁場に置かれた原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する現象である。NMR現象は、NMRスペクトロメーターにより観察することができ、分子物理学、結晶物質および非結晶物質を研究するために用いられる。特に、核スピン現象は、様々なスピンおよびスピン相互作用を表すスペクトルを生成するために用いられる。

[0003] 核スピンは、サンプル内で、スペクトルの線幅を広くする多数の相互作用に遭遇する。しかし、このような相互作用は時間に依存する。サンプルが収容された円筒状のロータを、外部磁場の方向に対して、ロータの回転軸をマジック角（54.74度）傾けた状態で回転させることにより平均化することができる。このような平均化によって、スペクトルの線幅は狭くなり、スペクトルの識別が容易になったり、分析するための分解能が向上したりする。例えば、特許文献1には、上述のようなロータ（核磁気共鳴装置用サンプルチューブ）が装着されたステータアセンブリが記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-95261号公報

### 発明の概要

#### 課題を解決するための手段

[0005] 本開示に係る核磁気共鳴装置用サンプルチューブは、セラミックスを含む円筒状の筒状部と、筒状部の一方の端部を封止する、セラミックスを含む底部とを含む。底部に対向する筒状部の第1対向面と、筒状部に対向する底部

の第2対向面とが、拡散接合している。

[0006] 本開示に係る軸受ユニットは、上記の核磁気共鳴装置用サンプルチューブと、核磁気共鳴装置用サンプルチューブの軸方向の両端を支持し、酸化ジルコニウムまたは酸化アルミニウムを主成分とするセラミックスからなる軸受とを含む。本開示に係る核磁気共鳴装置は、この軸受ユニットを含む。

[0007] 本開示に係る核磁気共鳴装置用サンプルチューブの製造方法は、筒状部の第1対向面および底部の第2対向面の少なくとも一方に水を付着させ、筒状部と底部とを吸着させた後に軸方向から押圧し熱処理する工程を含む。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示の一実施形態に係る核磁気共鳴装置用サンプルチューブを示す斜視図である。

[図2]図1に示すX-X線で切断した際の断面を示す説明図である。

[図3]筒状部と底部を拡散接合する前の状態を示す説明図である。

### 発明を実施するための形態

[0009] 従来のロータ（核磁気共鳴装置用サンプルチューブ）は、NMR装置の分解能の向上が要求されると、外部磁場の歪みを小さくしなければならない。このようにするには、ロータを回転させた場合、ロータの偏心を極力抑える必要がある。一体的に形成されたロータは、反りが大きく、研削してもその反りを十分低減することができない。そのため、このようなロータを回転させると、偏心を十分抑制することができず、NMR装置の分解能を向上させることができない。

[0010] したがって、回転が与えられても偏心を低減することができ、核磁気共鳴装置の分解能を向上させることができる核磁気共鳴装置用サンプルチューブが求められている。

[0011] 本開示の核磁気共鳴装置用サンプルチューブは、底部に対向する筒状部の第1対向面と筒状部に対向する底部の第2対向面とが拡散接合している。したがって、本開示の核磁気共鳴装置用サンプルチューブは、回転が与えられても偏心を低減することができ、核磁気共鳴装置の分解能を向上させること

ができる。

- [0012] 本開示の一実施形態に係る核磁気共鳴（NMR）装置用サンプルチューブを、図1～3に基づいて説明する。図1に示す一実施形態に係るNMR装置用サンプルチューブ（以下、NMR装置用サンプルチューブを単に「サンプルチューブ」と記載する場合がある）1は、筒状部11および底部12を含む。
- [0013] 筒状部11は円筒状を有しており、セラミックスを含んでいる。セラミックスとしては限定されず、例えば、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、イットリウムアルミニウム複合酸化物、酸化マグネシウム、炭化珪素、窒化珪素、酸化ジルコニウム、酸化チタン、サイアロンなどを主成分とするセラミックスが挙げられる。これらのセラミックスの中でも、酸化アルミニウムを主成分とするセラミックスであるのがよい。
- [0014] 本明細書において「主成分」とは、セラミックスを構成する成分の合計を100質量%とした場合に、80質量%以上の割合で含まれる成分を意味する。セラミックスに含まれる各成分の同定は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折装置で行い、各成分の含有量は、例えばICP（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析装置または蛍光X線分析装置により求めればよい。
- [0015] 酸化アルミニウムを主成分とするセラミックスを使用することによって、サンプルチューブ1を安価にすることができる。セラミックスが酸化アルミニウムを主成分とするセラミックスである場合、マグネシウム、カルシウム、珪素、ナトリウムなどの酸化物を含んでいてもよい。
- [0016] 筒状部11の大きさは、一般的なサンプルチューブの大きさを考慮して設定される。筒状部11は、例えば、2mm以上5mm以下の外径および1.5mm以上4mm以下の内径を有し、8mm以上20mm以下の長さを有する。
- [0017] 底部12は、筒状部11の一方の端部を封止する部材であり、セラミックスを含んでいる。セラミックスとしては限定されず、筒状部11と同様、例

例えば、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、イットリウムアルミニウム複合酸化物、酸化マグネシウム、炭化珪素、窒化珪素、酸化ジルコニウム、酸化チタン、サイアロンなどを主成分とするセラミックスが挙げられる。これらのセラミックスの中でも、酸化アルミニウムを主成分とするセラミックスであるのがよい。セラミックスが酸化アルミニウムを主成分とするセラミックスである場合、マグネシウム、カルシウム、珪素、ナトリウムなどの酸化物を含んでいてもよい。

[0018] 筒状部 1 1 と底部 1 2 とは、同じ主成分のセラミックスで形成されていてもよく、異なる主成分のセラミックスで形成されていてもよい。生産性などを考慮すると、筒状部 1 1 と底部 1 2 とは、同じ主成分のセラミックスで形成されているのがよい。

[0019] 底部 1 2 の大きさは、一般的なサンプルチューブの大きさを考慮して設定される。上記のように、底部 1 2 は筒状部 1 1 の一方の端部を封止する部材であるため、底部 1 2 の外径は、筒状部 1 1 の外径と一致するように設計される。底部 1 2 の厚みは、例えば、2 mm 以上 10 mm 以下である。底部 1 2 は、厚みによって円板状または円柱状を有する。

[0020] 筒状部 1 1 と底部 1 2 とは、拡散接合されている。具体的には、図 2 および図 3 に示すように、底部 1 2 に対向する筒状部 1 1 の第 1 対向面 1 1 3 と、筒状部 1 1 に対向する底部 1 2 の第 2 対向面 1 2 3 とが、拡散接合している。

[0021] 筒状部 1 1 と底部 1 2 とが一体に成形されるのではない。図 3 に示すように、拡散接合する前に筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 の大きな反りや内周面 1 1 2 の形状公差、例えば、真直度、真円度、円筒度などのばらつきを抑制することができる。筒状部 1 1 の回転軸に対する外周面 1 1 1 の同軸度も小さくすることができる。その結果、得られるサンプルチューブ 1 は、回転させても偏心を十分に低減することができる。さらに、要求されるコストやサンプルの種類に応じて、筒状部 1 1 および底部 1 2 の組み合わせを調整することができる。その結果、設計の自由度も向上する。

- [0022] サンプルチューブ 1 において、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 は、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 よりも、粗さ曲線における 25% の負荷長さ率での切断レベルと、粗さ曲線における 75% の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) の平均値が、小さくてもよい。このような場合、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 は、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 よりも凹凸が少なくなる。
- [0023] 筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 の凹凸が少なくなると、回転させるためのガスが筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 に向かって供給されても、乱流が発生しにくくなる。そのため、サンプルチューブ 1 の回転を短時間で安定させることができる。その結果、サンプルの解析効率を向上させることができる。さらに、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 には適度な凹凸が存在し、内周面 1 1 2 と液体との接触角が小さくなって親水性（濡れ性）が向上する。その結果、サンプルを解析した後に洗浄する際、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 に、洗浄液の残渣が付着しにくくなる。
- [0024] 粗さ曲線における切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) は、JIS B0601:2001 で規定されている粗さ曲線における負荷長さ率  $R_{mr1}$  および  $R_{mr2}$  にそれぞれ一致する切断レベル  $C(R_{rm1})$  および  $C(R_{rm2})$  の高さ方向の差を示す指標である。粗さ曲線における切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) は、値が小さいほど凹凸が少ない平滑な表面であることを示す。
- [0025] 切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) は、JIS B 0601:2001 に準拠し、レーザー顕微鏡 ((株)キーエンス製、超深度カラー 3D 形状測定顕微鏡 (VK-X1000 またはその後継機種)) を用いて測定することができる。測定条件としては、照明方式を同軸照明、測定倍率を 480 倍、カットオフ値  $\lambda_s$  を無し、カットオフ値  $\lambda_c$  を 0.08 mm、終端効果の補正を有り、測定対象から 1 か所当たりの測定範囲を  $710 \mu m \times 560 \mu m$  として、測定範囲毎に、測定範囲の長手方向に沿って測定対象とする線を略等間隔に 4 本引いて、線粗さ計測を行えばよい。
- [0026] 計測の対象とする線 1 本当当たりの長さは、例えば  $560 \mu m$  である。筒状

部 1 1 の外周面 1 1 1、底部 1 2 の外周面 1 2 1 および筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 から測定範囲をそれぞれ 3 箇所設定し、各測定範囲で引いた合計 1 2 本の線からそれぞれ切断レベル差 ( $R \delta c$ ) を計測して、その平均値を算出すればよい。

[0027] 筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 において、粗さ曲線における 2 5 % の負荷長さ率での切断レベルと、粗さ曲線における 7 5 % の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R \delta c$ ) の平均値は  $0.07 \mu m$  以下 (但し、 $0 \mu m$  を除く) であってもよい。このような構成であれば、内周面 1 1 2 は鏡面を呈する。その結果、サンプルが粉体の場合、その汚れが筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 に固着していても、発見しやすく容易に取り除くことができる。

[0028] サンプルチューブ 1 において、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 は、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 よりも、粗さ曲線における 2 乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) の平均値が大きくてもよい。このような構成であれば、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 には適度な凹凸が存在し、内周面 1 1 2 と液体との接触角が小さくなって親水性 (濡れ性) が向上する。その結果、サンプルを解析した後に洗浄する際、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 に、洗浄液の残渣が付着しにくくなる。

[0029] 2 乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) は、J I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1 に準拠し、形状解析レーザ顕微鏡 ( (株) キーエンス製、超深度カラー 3 D 形状測定顕微鏡 (V K - X 1 1 0 0 またはその後継機種) ) を用いて測定することができる。測定条件は、切断レベル差 ( $R \delta c$ ) の計測で用いた条件と同じである。

[0030] 筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 において、粗さ曲線における 2 乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) の平均値は  $0.07$  以下 (但し、 $0$  を除く) であってもよい。このような構成であれば、サンプルが粉体の場合、その汚れが筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 に存在する開気孔などの凹部に固着するのを低減することができる。

- [0031] サンプルチューブ 1 において、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 は、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 よりも、粗さ曲線における 25% の負荷長さ率での切断レベルと、粗さ曲線における 75% の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) の平均値が、大きくてもよい。このような場合、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 は、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 よりも凹凸が多くなる。
- [0032] このような構成であれば、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 にコイルなどの薄膜を形成する場合、十分なアンカー効果が発揮される。その結果、薄膜が剥離するのを低減することができる。さらに、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 は、凹凸が少なく光沢を有する面とすることができる。その結果、サンプルが粉体の場合、その汚れが筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 に固着していても、発見しやすく容易に取り除くことができる。
- [0033] 筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 が、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 よりも、切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) の平均値が大きい場合、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 において、粗さ曲線における 25% の負荷長さ率での切断レベルと、粗さ曲線における 75% の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) の平均値は  $0.4 \mu\text{m}$  以下 (但し、 $0 \mu\text{m}$  を除く) であってもよい。このような構成であれば、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 に存在する凹凸が適切に制御された状態となる。そのため、回転させるためのガスが筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 に向かって供給されても、乱流が発生しにくくなる。その結果、サンプルチューブ 1 の回転を短時間で安定させることができ、サンプルの解析効率を向上させることができる。
- [0034] サンプルチューブ 1 において、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 は、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 よりも、粗さ曲線における 2 乗平均平方根傾斜 ( $R_{\Delta q}$ ) の平均値が小さくてもよい。このような構成であれば、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 は、凹凸が少なく光沢を有する面とすることができる。その結果、サンプルが粉体の場合、その汚れが筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 に固着していても、発見しやすく容易に取り除くことができる。

- 。
- [0035] 筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 において、粗さ曲線における 2 乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) の平均値は 0.07 以下 (但し、0 を除く) であってもよい。このような構成であれば、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 に存在する凹凸が適切に制御された状態となる。そのため、回転させるためのガスが筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 に向かって供給されても、乱流が発生しにくくなる。その結果、サンプルチューブ 1 の回転を短時間で安定させることができ、サンプルの解析効率を向上させることができる。
- [0036] 第 2 対向面 1 2 3、筒状部 1 1 の外周面 1 1 1、筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 および底部 1 2 の外周面 1 2 1 の少なくともいずれかが研磨面であってもよい。さらに、研磨面における粒界相はエッチング処理されていてもよい。研磨面の粒界相は、エッチング処理されると、結晶粒子から凹んだ状態に位置する。そのため、エッチング処理を施すことによって純水に対する接触角が小さくなり、親水性が向上する。その結果、水溶性の洗浄液を用いて洗浄した場合、汚れを効率よく除去することができる。
- [0037] 研磨方法としては限定されず、第 2 対向面 1 2 3 を研磨面とする場合、例えば、ラッピング研磨、磁性流体研磨、化学機械研磨などが挙げられる。筒状部 1 1 の外周面 1 1 1 や底部 1 2 の外周面 1 2 1 を研磨面とする場合、例えば、センターレス研削した後、ラッピングフィルムを用いた鏡面研磨、磁性流体研磨、ピンを用いた研磨 (以下、このピンを用いた研磨をピン研磨と記載する場合がある) などをすればよい。筒状部 1 1 の内周面 1 1 2 を研磨面とする場合、例えば、ホーニング加工した後、ピン研磨すればよい。エッチング処理としては、例えば、サーマルエッチング処理、ケミカルエッチング処理などが挙げられる。
- [0038] 一実施形態に係るサンプルチューブ 1 を製造する方法は限定されず、例えば、筒状部 1 1 の第 1 対向面 1 1 3 および底部 1 2 の第 2 対向面 1 2 3 の少なくとも一方に水を付着させ、筒状部 1 1 と底部 1 2 とを吸着させた後に軸方向から押圧し熱処理する工程を含む。具体的には、次のような手順で製造

される。

- [0039] まず、筒状部 11 の製造方法の一実施形態について説明する。筒状部 11 を形成しているセラミックスの主成分が酸化アルミニウムである場合、酸化アルミニウム（純度が 99.9 質量%以上）、水酸化マグネシウム、酸化珪素、炭酸カルシウムおよび酸化クロムの各粉末と溶媒（イオン交換水）とを、粉碎用ミルに投入する。
- [0040] 次に、粉末の平均粒径（ $D_{50}$ ）が  $1.5 \mu\text{m}$  以下になるまで粉碎した後、有機結合剤と酸化アルミニウム粉末を分散させる分散剤とを添加し、混合してスラリーを得る。有機結合剤としては、例えば、アクリルエマルジョン、ポリビニールアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサライドなどが挙げられる。
- [0041] ここで、上記粉末の合計 100 質量%における水酸化マグネシウム粉末の含有量は 1.5 質量%以上 1.9 質量%以下、酸化珪素粉末の含有量は 5.4 質量%以上 5.8 質量%以下、炭酸カルシウム粉末の含有量は 1.0 質量%以上 1.4 質量%以下、酸化クロム粉末の含有量は 3.7 質量%以上 4.1 質量%以下であり、残部が酸化アルミニウム粉末および不可避不純物である。不可避不純物の含有量の合計は、0.1 質量%以下とする。
- [0042] スラリーを噴霧造粒して顆粒を得た後、成形型に充填し、1軸プレス成形装置あるいは冷間静水圧プレス成形装置を用いて、加圧して円筒状の成形体を得る。成形圧は、例えば、78 MPa 以上 128 MPa 以下である。この成形体を、大気雰囲気中、 $1500^{\circ}\text{C}$  以上  $1700^{\circ}\text{C}$  以下および 4 時間以上 6 時間以下の条件で焼成することによって、円筒状の焼結体を得られる。円筒状の焼結体は、例えば、2 mm 以上 5 mm 以下の外径および 1.5 mm 以上 4 mm 以下の内径を有し、8 mm 以上 20 mm 以下の長さを有する。
- [0043] 筒状部 11 を形成しているセラミックスの主成分が酸化ジルコニウムである場合について説明する。安定化剤である酸化イットリウムの添加量を 1 モル%以上 3 モル%未満として共沈法により作製された酸化ジルコニウム粉末 100 質量部に対して、0.3 質量部以上 5.0 質量部以下の範囲の酸化ア

ルミニウム粉末を添加して混合する。さらに、溶媒であるイオン交換水を加えて、振動ミルあるいはボールミルなどで混合粉砕する。

[0044] ここで、酸化ジルコニウム粉末の平均粒径を $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満とし、酸化アルミニウム粉末の平均粒径を $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下とするのがよい。このように、酸化ジルコニウム粉末の平均粒径よりも、酸化アルミニウム粉末の平均粒径を大きくすることにより、混合粉砕するときに平均粒径の大きな酸化アルミニウム粉末の解砕作用によって酸化ジルコニウム粉末の凝集を防止することができる。このように混合粉砕された粉末を用いて成形し焼成して得られる焼結体は、酸化アルミニウムの分散性がよく、密度が高くなる。

[0045] 混合粉砕に用いるボールは、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムまたは酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムとからなる白色系のセラミックボールを用いるとよい。白色系のセラミックボールとしては、例えば純度が99.5質量%以上の酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) 91mol%以上99mol%以下と、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ )、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) および酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) から選ばれる少なくとも1種の安定化剤1mol%以上9mol%以下とからなる組成のボールや、この組成にさらに純度が99.5質量%以上の酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を1質量%以上40質量%以下の割合で添加した組成のボールまたは純度が99.5質量%以上の酸化アルミニウのみからなるボールが挙げられる。

[0046] 次に、混合粉砕された粉末に有機結合剤を所定量添加し、噴霧造粒して顆粒を得る。有機結合剤としては、例えば、アクリルエマルジョン、ポリビニールアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。得られた顆粒を成形型に充填し、上述した方法と同じ方法で成形体を得る。この成形体を、大気雰囲気中、 $1350^\circ\text{C}$ 以上 $1550^\circ\text{C}$ 以下および4時間以上6時間以下の条件で焼成することによって、円筒状の焼結体を得られる。円筒状の焼結体は、上述した大きさと同じである。

- [0047] あるいは、円柱状の成形体を焼成することによって円柱状の焼結体を得、得られた円柱状の焼結体を研削加工に供して、円筒状の焼結体にしてもよい。得られた円筒状の焼結体の内周を、必要に応じて研磨加工などに供し、筒状部11が得られる。
- [0048] 次に、底部12の製造方法の一実施形態について説明する。底部12も、基本的に筒状部11と同様の手順で製造される。具体的には、筒状部11を得るのに用いた粉末と同じ粉末を使用し、スラリーを噴霧造粒して顆粒を得た後、筒状部11と同様の手順で円板状（厚みによっては円柱状）の成形体を得る。成形体の主成分が酸化アルミニウムである場合、成形体を、大気雰囲気、1500℃以上1700℃以下および4時間以上6時間以下の条件で焼成することによって、円板状（円柱状）の焼結体を得られる。成形体の主成分が酸化ジルコニウムである場合、成形体を、大気雰囲気、1350℃以上1550℃以下および4時間以上6時間以下の条件で焼成することによって、円板状（円柱状）の焼結体を得られる。円板状（円柱状）の焼結体の外径は、筒状部11の外径と一致するように設計される。円板状（円柱状）の焼結体の厚みは、例えば、2mm以上10mm以下である。
- [0049] このようにして得られた筒状部11および底部12を拡散接合させることによって、一実施形態に係るサンプルチューブ1が得られる。具体的には、筒状部11の第1対向面113および底部12の第2対向面123の少なくとも一方に水を付着させ、筒状部11と底部12とを吸着させた後に軸方向から押圧して、熱処理に供することによって、サンプルチューブ1が得られる。
- [0050] 押圧は、例えば筒状部11または底部12の自重によって加圧すればよい。熱処理は、筒状部11および底部12を形成するセラミックスの主成分が酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムいずれであっても、例えば、保持温度を1350℃以上1550℃以下とし、保持時間を1時間以上3時間以下とすればよい。熱処理を行う前に、筒状部11の第1対向面113および底部12の第2対向面123の少なくともいずれかは、研磨処理された研磨面と

してもよい。さらに、研磨面をサーマルエッチング処理などのエッチング処理に供してもよい。エッチング処理することによって、研磨面上の粒界相は結晶粒子よりも数10nm程度内部に向かって後退するので、研磨面と液体との接触角が小さくなって親水性（濡れ性）が向上する。

[0051] 熱処理後、筒状部11の外周および底部12の外周の少なくとも一方を、必要に応じて、研削処理または研磨処理に供して、筒状部11の外周面111および底部12の外周面121としてもよい。筒状部11の内周、筒状部11の外周および底部12の外周とで、これらの処理条件などを変えることによって、上述の切断レベル差( $R\delta c$ )の平均値および2乗平均平方根傾斜( $R\Delta q$ )の平均値を調整すればよい。

[0052] 以下、これらの平均値の具体的な調整方法について説明する。筒状部11の外周面111および底部12の外周面121について、筒状部11の内周面112よりも切断レベル差( $R\delta c$ )の平均値を小さくするには、筒状部11および底部12の外周を、拡散接合した後に研削処理する。その後、筒状部11の内周の処理で用いる砥粒よりも平均粒径 $D_{50}$ が小さい砥粒を含むスラリーを用いて研磨処理すればよい。砥粒の材質は、後述する研磨処理も含め、例えばダイヤモンドなどが挙げられる。

[0053] 筒状部11の内周面112の切断レベル差( $R\delta c$ )の平均値を $0.07\mu\text{m}$ 以下（但し、 $0\mu\text{m}$ を除く）とするには、拡散接合する前に研削処理する。その後、平均粒径 $D_{50}$ が、例えば $4\mu\text{m}$ 以下である砥粒を含むスラリーを用いて研磨処理すればよい。

[0054] 筒状部11の内周面112について、筒状部11の外周面111および底部12の外周面121よりも、2乗平均平方根傾斜( $R\Delta q$ )の平均値を大きくするには、筒状部11の内周を、拡散接合する前に研削処理する。その後、筒状部11および底部12の外周の処理で用いる砥粒よりも平均粒径 $D_{50}$ が大きい砥粒を含むスラリーを用いて研磨処理すればよい。

[0055] 筒状部11の内周面112の2乗平均平方根傾斜( $R\Delta q$ )の平均値を $0.07$ 以下（但し、 $0$ を除く）とするには、拡散接合する前に研削処理する

。その後、平均粒径 $D_{50}$ が、例えば $2\ \mu\text{m}$ 以下である砥粒を含むスラリーを用い、研磨する時間を70秒以上にして処理すればよい。筒状部11の外周面111および底部12の外周面121を筒状部11の内周面112よりも切断レベル差( $R\delta c$ )の平均値を大きくするには、筒状部11および底部12の外周を、筒状部11の内周の処理で用いる砥粒よりも平均粒径 $D_{50}$ が大きい砥粒を含むスラリーを用いて研磨処理すればよい。

[0056] 筒状部11の外周面112の切断レベル差( $R\delta c$ )の平均値を $0.4\ \mu\text{m}$ 以下(但し、 $0\ \mu\text{m}$ を除く)とするには、拡散接合した後に研削処理する。その後、平均粒径 $D_{50}$ が、例えば $8\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である砥粒を含むスラリーを用いて研磨処理すればよい。

[0057] 筒状部11の内周面112について、筒状部11の外周面111および底部12の外周面121よりも2乗平均平方根傾斜( $R\Delta q$ )の平均値を小さくするには、拡散接合する前に筒状部11の内周を研削処理する。その後、筒状部11および底部12の外周の処理で用いる砥粒よりも平均粒径 $D_{50}$ が小さい砥粒を含むスラリーを用いて研磨処理すればよい。

[0058] 筒状部11の外周面111の2乗平均平方根傾斜( $R\Delta q$ )の平均値を $0.07$ 以下(但し、 $0$ を除く)とするには、平均粒径 $D_{50}$ が、例えば $1\ \mu\text{m}$ 以下である砥粒を含むスラリーを用い、研磨する時間を50秒以上にして処理すればよい。

[0059] これらの処理を行った後、研磨面をサーマルエッチング処理などのエッチング処理に供してもよい。エッチング処理することによって、研磨面上の粒界相は結晶粒子よりも数 $10\ \text{nm}$ 程度内部に向かって後退するので、研磨面112と液体との接触角が小さくなって親水性(濡れ性)が向上する。

[0060] このようにして得られたサンプルチューブ1は、拡散接合する前に筒状部11の外周面111の大きな反りや内周面112の形状公差のばらつきを抑制することができる。その結果、得られるサンプルチューブ1は、回転させても偏心を十分に低減することができる。さらに、要求されるコストやサンプルの種類に応じて、筒状部11および底部12の組み合わせを調整するこ

とができる。その結果、設計の自由度も向上する。

[0061] 本開示に係るサンプルチューブは、核磁気共鳴（NMR）装置に含まれる部材である。具体的には、NMR装置に備えられる軸受ユニットに含まれる。

[0062] 軸受ユニットは、本開示に係るサンプルチューブと、このサンプルチューブの軸方向の両端を支持する軸受とを含む。軸受は、例えば、酸化ジルコニウムまたは酸化アルミニウムを主成分とするセラミックスで形成されている。

[0063] 本開示に係るサンプルチューブを含むNMR装置は、サンプルチューブを回転させても偏心を低減することができ、核磁気共鳴装置の分解能を向上させることができる。

## 実施例

[0064] （実施例1）

安定化剤である酸化イットリウムの添加量を2モル%として共沈法により作製された酸化ジルコニウム粉末100質量部に対して、酸化アルミニウム粉末を2.7質量部添加して混合し、さらに溶媒であるイオン交換水をボールミルに加えて、純度が99.5質量%以上の酸化ジルコニウムからなるボールで混合粉碎した。ここで、酸化ジルコニウム粉末の平均粒径を0.28 $\mu\text{m}$ とし、酸化アルミニウム粉末の平均粒径を1.3 $\mu\text{m}$ とした。混合粉碎後、さらに結合剤としてパラフィンワックスを所定量添加した後、スプレードライヤーで噴霧乾燥して顆粒とした。

[0065] 得られた顆粒を成形型に充填し、1軸プレス成形装置を用いて、加圧して円筒状の成形体と円板状の成形体とを得た。成形圧は98Maとした。これらの成形体を大気雰囲気中、保持温度を1450 $^{\circ}\text{C}$ 、保持時間を5時間として焼成することによって、円筒状の焼結体である筒状部と円板状の焼結体である底部とを得た。

[0066] 次に、筒状部の内周を次のようにホーニング加工した。筒状部の軸を回転軸として、筒状部を2000rpmで回転させた状態を保持した。研削工

具の回転軸を筒状部の外周面の回転軸に対して1.8°傾けて研削工具を円筒部の回転方向とは反対の方向に120000rpmで回転させた状態を保持した。筒状部の軸方向に沿って筒状部の内周面に研削工具を当接させながら往復運動させて内周面をホーニング加工により研削した。研削工具は、外径が1.8mmの先端部に平均粒径が20μmのダイヤモンド砥粒が固定された工具を用いた。

[0067] ホーニング加工した後、表1に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用いて、一部の筒状部の内周をピン研磨した。一部の筒状部は、表1に示す試料No.3~5であり、試料No.1および2の筒状部は、ピン研磨をしていない。筒状部の一方の端面と、この端面に対向する底部の主面とをラッピング研磨し、それぞれ第1対向面、第2対向面とした。筒状部の長さは11mm、内径は2mm、外径は3.2mmであった。底部の厚みは5mm、外径は3.2mmであった。

[0068] 第1対向面と第2対向面とを対向配置した状態で、筒状部と底部とを拡散接合した。拡散接合の保持温度は1450℃とし、保持時間を2時間とした。筒状部の外周および底部の外周は、センターレス研削した。次いで、表1に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用い、筒状部の外周、内周および底部の外周をピン研磨して、それぞれ筒状部の外周面、筒状部の内周面、底部の外周面とした。このピン研磨によって得られるサンプルチューブは、試料No.3~5である。研磨した時間は表1に示す通りである。

[0069] 比較例として、上記顆粒を成形型に充填し、一体的に成形、焼成して得られる有底筒状の焼結体を作製した。次いで、この焼結体の外周をセンターレス研削し、表1に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用い、ピン研磨して得られるサンプルチューブを試料No.1とした。センターレス研削による外周の研削量（研削深さ）は、試料No.1~5とも同じになるようにした。

[0070] 筒状部の外周面、底部の外周面および筒状部の内周面の粗さ曲線における

25%の負荷長さ率での切断レベルと、粗さ曲線における75%の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R\delta c$ ) をそれぞれ測定し、その平均値を求めた。筒状部の内周面は、後述する外周面の同軸度を測定した後、筒状部の回転軸に沿って各試料を切断し、切断レベル差 ( $R\delta c$ ) を測定した。

[0071] 切断レベル差 ( $R\delta c$ ) の測定方法は上述した方法である。筒状部の回転軸に対する外周面の同軸度は、同軸度測定器を用い、JIS B 0621 : 1984 に準拠して測定した。ここで、筒状部の回転軸は、JIS B 0621 : 1984 で定義されるデータム軸直線である。内周面の表面状態を目視で観察した。切断レベル差 ( $R\delta c$ ) の平均値、同軸度の測定値および表面状態の観察結果を表1に示す。

[0072]

[表1]

| No. | 平均粒径(D <sub>50</sub> )<br>(μm) |         | 筒状部および底部の外周面<br>研磨時間<br>(秒) | 筒状部の内周面<br>研磨時間<br>(秒) | 切断レベル差(Rδc)の<br>平均値(μm) |        |         | 筒状部および底部の外周面の<br>同軸度<br>(μm) | 筒状部の内周面の<br>表面状態 |     |
|-----|--------------------------------|---------|-----------------------------|------------------------|-------------------------|--------|---------|------------------------------|------------------|-----|
|     | 筒状部および底部の外周面                   | 筒状部の内周面 |                             |                        | 筒状部の外周面                 | 底部の外周面 | 筒状部の内周面 |                              |                  |     |
| 1   | 1                              | -       | 40                          | -                      | 0.6                     | 0.6    | 0.6     | 0.7                          | 20               | 非鏡面 |
| 2   | 1                              | -       | 40                          | -                      | 0.05                    | 0.05   | 0.05    | 0.6                          | 5                | 非鏡面 |
| 3   | 1                              | 10      | 40                          | 40                     | 0.05                    | 0.05   | 0.05    | 0.4                          | 3                | 非鏡面 |
| 4   | 1                              | 4       | 40                          | 40                     | 0.05                    | 0.05   | 0.05    | 0.07                         | 3                | 鏡面  |
| 5   | 1                              | 3       | 40                          | 40                     | 0.05                    | 0.05   | 0.05    | 0.065                        | 3                | 鏡面  |
| 6   | 1                              | 2       | 40                          | 40                     | 0.05                    | 0.05   | 0.05    | 0.06                         | 3                | 鏡面  |

資料No. 1は、本開示の範囲外。

[0073] 試料No. 2~6は、底部に対向する筒状部の第1対向面と筒状部に対向する底部の第2対向面とが、拡散接合している。そのため、表1に示すように、筒状部の外周面および底部の外周面の同軸度は小さい。したがって、試料No. 2~6は、回転させても偏心を十分に低減することができると言える

。

[0074] 試料N o. 2～6は、筒状部の外周面および底部の外周面は、筒状部の内周面よりも切断レベル差 ( $R \delta c$ ) の平均値が小さい。そのため、試料N o. 2～6は、筒状部の回転軸に対する外周面の同軸度が小さいと言える。したがって、回転させるためのガスが筒状部および底部の外周面に向かって供給されても、乱流が発生しにくくなり、サンプルの解析効率を向上させることができると言える。

[0075] さらに、試料N o. 4～6は、筒状部の内周面の切断レベル差 ( $R \delta c$ ) の平均値は $0.07 \mu m$ 以下であり、内周面は鏡面を呈する。そのため、サンプルが粉体の場合、その汚れが内周面に固着していても、発見しやすく容易に取り除くことができると言える。

[0076] (実施例2)

実施例1に示した製法と同じ製法で得られた筒状部の内周をホーニング加工した。ホーニング加工した後、表2に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用いて筒状部の内周をピン研磨した。筒状部の一方の端面と、この端面に対向する底部の主面とをラッピング研磨し、それぞれ第1対向面、第2対向面とした。底部は、実施例1に示した製法と同じ製法で得られたものである。

[0077] 次に、実施例1で示した製法と同じ製法で、筒状部と底部とを拡散接合した。筒状部の外周および底部の外周は、センターレス研削した。その後、表2に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用いて、筒状部の外周、筒状部の内周および底部の外周をピン研磨し、それぞれ筒状部の外周面、筒状部の内周面および底部の外周面としたサンプルチューブを試料N o. 7～11を得た。研磨した時間は表2に示す通りである。

[0078] 実施例1に示した方法と同じ方法で2乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) および同軸度を求めた。内周面の表面状態を目視で観察し、純水に対する接触角を測定した。内周面に対する純水の接触角は、J I S R 3257:1999に記載の静滴法により求めた。2乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) の平均値、

同軸度の測定値、表面状態の観察結果および内周面に対する純水の接触角を表2に示す。

[0079] [表2]

| No. | 平均粒径(D <sub>50</sub> )<br>(μm) |         | 筒状部および底部の外周面の研磨時間(秒) | 筒状部の内周面の研磨時間(秒) | 2乗平均平方根傾斜(RΔq)の平均値 |        |         | 筒状部および底部の外周面の同軸度(μm) | 筒状部の内周面の接触角(°) | 筒状部の内周面の表面状態 |
|-----|--------------------------------|---------|----------------------|-----------------|--------------------|--------|---------|----------------------|----------------|--------------|
|     | 筒状部および底部の外周面                   | 筒状部の内周面 |                      |                 | 筒状部の外周面            | 底部の外周面 | 筒状部の内周面 |                      |                |              |
| 7   | 4                              | 2       | 40                   | 40              | 0.3                | 0.3    | 0.25    | 5                    | 26             | 非鏡面          |
| 8   | 0.5                            | 2       | 40                   | 40              | 0.04               | 0.04   | 0.25    | 3                    | 26             | 非鏡面          |
| 9   | 0.5                            | 2       | 40                   | 70              | 0.04               | 0.04   | 0.07    | 3                    | 30             | 鏡面           |
| 10  | 0.5                            | 2       | 40                   | 80              | 0.04               | 0.04   | 0.06    | 3                    | 32             | 鏡面           |
| 11  | 0.5                            | 2       | 40                   | 90              | 0.04               | 0.04   | 0.05    | 3                    | 34             | 鏡面           |

[0080] 表2に示すように、試料N o. 8～11の筒状部の内周面は、筒状部の外周面および底部の外周面よりも2乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) の平均値が大きい。したがって、試料N o. 8～11は、筒状部の外周面および底部の外周面の同軸度は小さい上に、内周面に対する純水の接触角が小さくなっており、親水性（濡れ性）が向上している。その結果、サンプルを解析した後に洗浄すると、洗浄液の残渣が内周面に付着しにくくなっていると言える。

[0081] さらに、試料N o. 9～11は、筒状部の内周面の2乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) の平均値が0.07以下である。その結果、内周面は鏡面を呈し、サンプルが粉体の場合、その汚れが内周面に存在する開気孔などの凹部に固着するのを低減することができると言える。

[0082] (実施例3)

実施例1に示した製法と同じ製法で得られた筒状部の内周をホーニング加工した。ホーニング加工した後、表3に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用いて筒状部の内周をピン研磨した。筒状部の一方の端面と、この端面に対向する底部の主面とをラッピング研磨し、それぞれ第1対向面および第2対向面とした。底部は、実施例1に示した製法と同じ製法で得られたものである。

[0083] 次に、実施例1で示した製法と同じ製法で、筒状部と底部とを拡散接合した。筒状部の外周および底部の外周は、センターレス研削した。その後、表3に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用いて、筒状部の外周、筒状部の内周および底部の外周をピン研磨し、それぞれ筒状部の外周面、筒状部の内周面および底部の外周面としたサンプルチューブを試料N o. 12～15を得た。研磨した時間は、表3に示す通りである。

[0084] 実施例1に示した方法と同じ方法で切断レベル差 ( $R \delta c$ ) および同軸度を求めた。筒状部の外周面、筒状部の内周面および底部の外周面の表面状態を目視で観察した。切断レベル差 ( $R \delta c$ ) の平均値、同軸度の測定値および表面状態の観察結果を表3に示す。

[0085] [表3]

| No. | 平均粒径(D <sub>50</sub> )<br>(μm) |         | 筒状部および底部の外周面 | 筒状部の内周面 | 筒状部および底部の外周面の研磨時間(秒) | 筒状部の内周面の研磨時間(秒) | 切断レベル差(Rδc)の<br>平均値(μm) |        |         | 筒状部の外周面 | 筒状部の内周面 | 筒状部および底部の外周面の同軸度の同軸度(μm) | 筒状部および底部の外周面の表面状態 | 筒状部の内周面の表面状態 |
|-----|--------------------------------|---------|--------------|---------|----------------------|-----------------|-------------------------|--------|---------|---------|---------|--------------------------|-------------------|--------------|
|     | 筒状部および底部の外周面                   | 筒状部の内周面 |              |         |                      |                 | 筒状部の外周面                 | 底部の外周面 | 筒状部の内周面 |         |         |                          |                   |              |
| 12  | 1                              | 4       | 40           | 40      | 40                   | 40              | 0.05                    | 0.05   | 0.05    | 0.07    | 3       | 鏡面                       | 鏡面                |              |
| 13  | 10                             | 4       | 20           | 40      | 40                   | 40              | 0.5                     | 0.5    | 0.5     | 0.07    | 6       | 非鏡面                      | 鏡面                |              |
| 14  | 10                             | 4       | 40           | 40      | 40                   | 40              | 0.4                     | 0.4    | 0.4     | 0.07    | 5       | 非鏡面                      | 鏡面                |              |
| 15  | 8                              | 3       | 40           | 40      | 40                   | 40              | 0.3                     | 0.2    | 0.2     | 0.065   | 5       | 非鏡面                      | 鏡面                |              |

[0086] 表3に示すように、試料No. 13~15の筒状部の外周面および底部の外周面は、筒状部の内周面よりも切断レベル差(Rδc)の平均値が大きく、これらの各外周面は、非鏡面である。したがって、試料No. 13~15の

筒状部および底部の外周面は、コイルなどの薄膜を形成する場合、十分なアンカー効果を発揮する。その結果、薄膜が剥離しにくくなると言える。さらに、筒状部の内周面は、鏡面となっているため、凹凸が少なく光沢を有する面である。サンプルが粉体の場合、その汚れがこのような筒状部の内周面に固着していても、発見しやすく容易に取り除くことができると言える。

[0087] 試料No. 14および15は、筒状部の外周面の切断レベル差 ( $R\delta c$ ) の平均値が $0.4\mu m$ 以下であるので、外周面に存在する凹凸が適切に制御された状態となる。そのため、回転させるためのガスが外周面に向かって供給されても、乱流が発生しにくくなる。その結果、サンプルチューブ1の回転を短時間で安定させることができ、サンプルの解析効率を向上させることができると言える。

[0088] (実施例4)

実施例1に示した製法と同じ製法で得られた筒状部の内周をホーニング加工した。ホーニング加工した後、表4に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用いて筒状部の外周、筒状部の内周および底部の外周をピン研磨した。筒状部の一方の端面と、この端面に対向する底部の主面とをラッピング研磨し、それぞれ第1対向面および第2対向面とした。底部は、実施例1に示した製法と同じ製法で得られたものである。

[0089] 次に、実施例1で示した製法と同じ製法で、筒状部と底部とを拡散接合した。筒状部の外周および底部の外周は、センターレス研削した後、表4に示す平均粒径のダイヤモンド砥粒を含むスラリーが塗布されたピンを用いて、筒状部の外周、筒状部の内周および底部の外周をピン研磨した。それぞれ筒状部の外周面、筒状部の内周面および底部の外周面としたサンプルチューブを試料No. 16~20を得た。研磨した時間は表4に示す通りである。実施例1に示した方法と同じ方法で2乗平均平方根傾斜 ( $R\Delta q$ ) および同軸度を求めた。内周面の表面状態を目視で観察した。2乗平均平方根傾斜 ( $R\Delta q$ ) の平均値、同軸度の測定値および表面状態の観察結果を表4に示す。

[0090]

[表4]

| No. | 平均粒径(D <sub>50</sub> )<br>(μm) |             | 筒状部および<br>底部の外<br>周面 | 筒状部の<br>内周面 | 筒状部およ<br>び底部の外<br>周面の研磨<br>時間<br>(秒) | 筒状部の<br>内周面の<br>研磨時間<br>(秒) | 2乗平均平方根傾斜(RΔq)の<br>平均値 |            |             | 筒状部およ<br>び底部の<br>同軸度<br>(μm) | 筒状部およ<br>び<br>底部の<br>外周面の<br>表面状態 | 筒状部の<br>内周面の<br>表面状態 |
|-----|--------------------------------|-------------|----------------------|-------------|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------|-------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
|     | 筒状部およ<br>び底部の外<br>周面           | 筒状部の<br>内周面 |                      |             |                                      |                             | 筒状部の<br>外周面            | 底部の<br>外周面 | 筒状部の<br>内周面 |                              |                                   |                      |
| 16  | 4                              | 4           | 4                    | 4           | 40                                   | 40                          | 0.3                    | 0.3        | 0.3         | 5                            | 非鏡面                               | 非鏡面                  |
| 17  | 1                              | 1           | 1                    | 1           | 40                                   | 80                          | 0.09                   | 0.09       | 0.04        | 5                            | 非鏡面                               | 鏡面                   |
| 18  | 1                              | 1           | 1                    | 1           | 50                                   | 80                          | 0.07                   | 0.07       | 0.04        | 4.8                          | 鏡面                                | 鏡面                   |
| 19  | 1                              | 1           | 1                    | 1           | 60                                   | 80                          | 0.06                   | 0.06       | 0.04        | 4.2                          | 鏡面                                | 鏡面                   |
| 20  | 1                              | 1           | 1                    | 1           | 70                                   | 80                          | 0.05                   | 0.05       | 0.04        | 4.2                          | 鏡面                                | 鏡面                   |

[0091] 表4に示すように、試料No. 17~20の筒状部の内周面は、筒状部の外周面および底部の外周面よりも、2乗平均平方根傾斜(RΔq)の平均値

が小さい。そのため、筒状部の内周面は、凹凸が少なく光沢を有する面となる。その結果、サンプルが粉体の場合、その汚れが筒状部の内周面に固着していても、発見しやすく容易に取り除くことができると言える。

[0092] 試料No. 18～20の筒状部の外周面の2乗平均平方根傾斜 ( $R \Delta q$ ) の平均値が0.07以下であるので、筒状部の外周面に存在する凹凸が適切に制御された状態となる。そのため、回転させるためのガスが筒状部の外周面に向かって供給されても、乱流が発生しにくくなる。その結果、サンプルチューブの回転を短時間で安定させることができ、サンプルの解析効率を向上させることができる。

### 符号の説明

- [0093] 1 核磁気共鳴 (NMR) 装置用サンプルチューブ (サンプルチューブ)
- 1 1 筒状部
    - 1 1 1 筒状部の外周面
    - 1 1 2 筒状部の内周面
    - 1 1 3 第1対向面
  - 1 2 底部
    - 1 2 1 底部の外周面
    - 1 2 3 第2対向面

## 請求の範囲

- [請求項1] セラミックスを含む円筒状の筒状部と、  
該筒状部の一方の端部を封止する、セラミックスを含む底部と、  
を含み、  
前記底部に対向する前記筒状部の第1対向面と、前記筒状部に対向する前記底部の第2対向面とが、拡散接合している、  
核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。
- [請求項2] 前記筒状部および前記底部の各外周面は、前記筒状部の内周面よりも、粗さ曲線における25%の負荷長さ率での切断レベルと、前記粗さ曲線における75%の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) の平均値が小さい、請求項1に記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。
- [請求項3] 前記筒状部の内周面の前記粗さ曲線における25%の負荷長さ率での切断レベルと、前記粗さ曲線における75%の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) の平均値が、 $0.07\ \mu\text{m}$ 以下（但し、 $0\ \mu\text{m}$ を除く）である、請求項2に記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。
- [請求項4] 前記筒状部の内周面は、前記筒状部および前記底部の各外周面よりも、粗さ曲線における2乗平均平方根傾斜 ( $R_{\Delta q}$ ) の平均値が大きい、請求項1～3のいずれかに記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。
- [請求項5] 前記筒状部の内周面の粗さ曲線における2乗平均平方根傾斜 ( $R_{\Delta q}$ ) の平均値が、 $0.07$ 以下（但し、 $0$ を除く）である、請求項4に記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。
- [請求項6] 前記筒状部および前記底部の各外周面は、前記筒状部の内周面よりも、粗さ曲線における25%の負荷長さ率での切断レベルと、前記粗さ曲線における75%の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R_{\delta c}$ ) の平均値が大きい、請求項1に記載の核磁気共鳴

装置用サンプルチューブ。

[請求項7] 前記筒状部の外周面の前記粗さ曲線における25%の負荷長さ率での切断レベルと、前記粗さ曲線における75%の負荷長さ率での切断レベルとの差である切断レベル差 ( $R\delta c$ ) の平均値が、 $0.4\ \mu\text{m}$  以下 (但し、 $0\ \mu\text{m}$  を除く) である、請求項6に記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。

[請求項8] 前記筒状部の内周面は、前記筒状部および前記底部の各外周面よりも、粗さ曲線における2乗平均平方根傾斜 ( $R\Delta q$ ) の平均値が小さい、請求項1、6または7に記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。

[請求項9] 前記筒状部の外周面の粗さ曲線における2乗平均平方根傾斜 ( $R\Delta q$ ) の平均値が、 $0.07$  以下 (但し、 $0$  を除く) である、請求項8に記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。

[請求項10] 前記第2対向面、前記筒状部の外周面、前記筒状部の内周面および前記底部の外周面の少なくともいずれかは研磨面であり、該研磨面はエッチング処理されている、請求項1～9のいずれかに記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブ。

[請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブと、

該核磁気共鳴装置用サンプルチューブの軸方向の両端を支持し、酸化ジルコニウムまたは酸化アルミニウムを主成分とするセラミックスからなる軸受と、

を含む、軸受ユニット。

[請求項12] 請求項11に記載の軸受ユニットを含む、核磁気共鳴装置。

[請求項13] 請求項1～10のいずれかに記載の核磁気共鳴装置用サンプルチューブの製造方法であって、

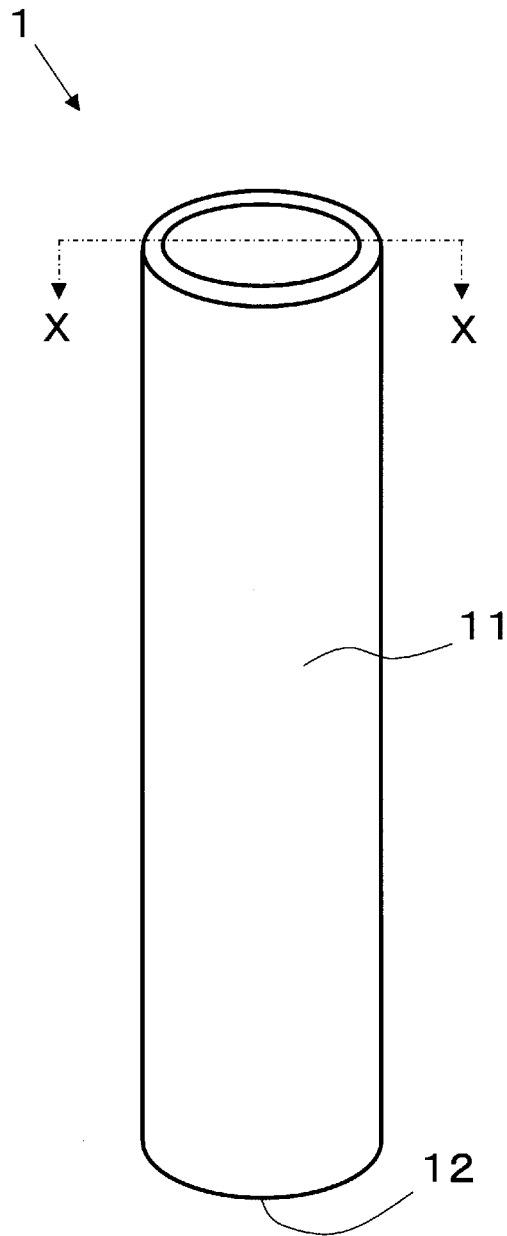
前記筒状部の前記第1対向面および前記底部の前記第2対向面の少なくとも一方に水を付着させ、前記筒状部と前記底部とを吸着させた

後に軸方向から押圧し熱処理する工程を含む、  
核磁気共鳴装置用サンプルチューブの製造方法。

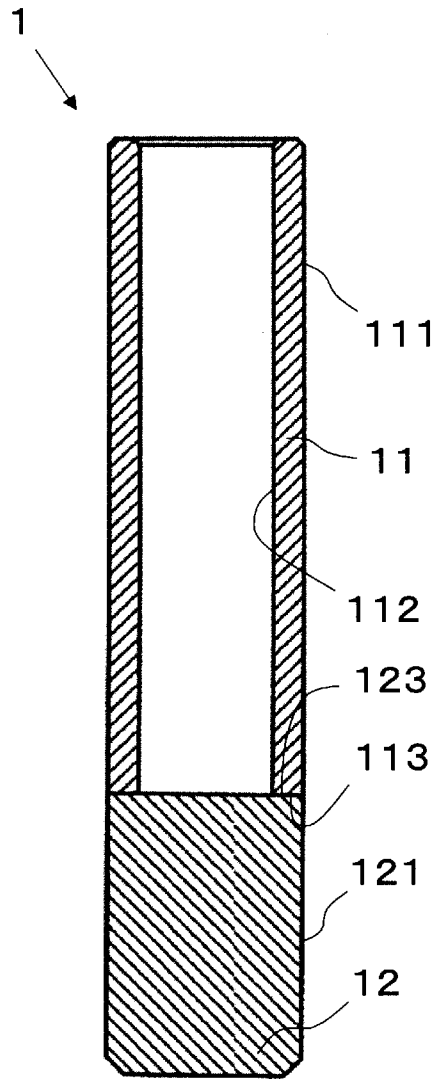
[請求項14] 熱処理する前に、前記筒状部の内周を研磨して内周面とする、請求項13に記載の製造方法。

[請求項15] 熱処理した後に、前記筒状部の外周および前記底部の外周の少なくとも一方を研削または研磨して外周面とする、請求項13または14に記載の製造方法。

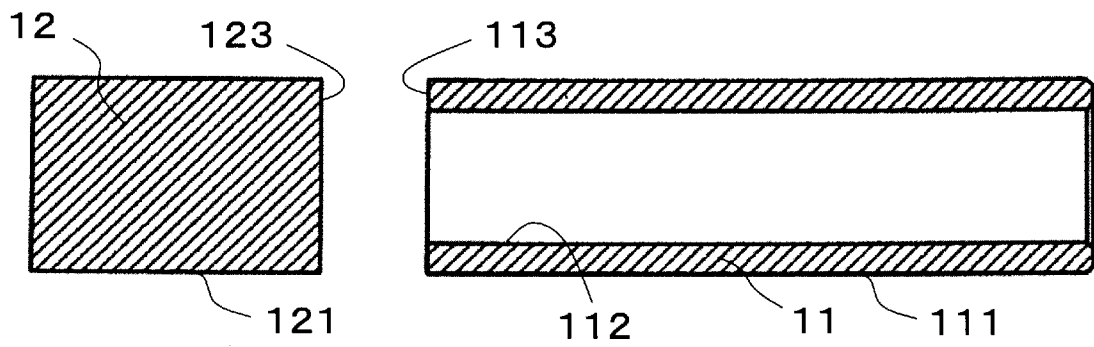
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000316

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  |   |   |
|---|---|---|
| <i>B23H 5/06</i> (2006.01)i; <i>B23K 20/00</i> (2006.01)i; <i>C04B 37/00</i> (2006.01)i; <i>G01N 24/00</i> (2006.01)i<br>FI: G01N24/00 510A; C04B37/00 C; B23K20/00 310N; B23H5/06  |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>   |   |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>G01N24/00-G01N24/14, G01N21/00-G01N21/958, G01N23/00-G01N23/2276, G01N29/00-G01N29/52, G01N15/00-G01N15/14, G01N33/00-G01N33/98, G01N35/00-G01N35/10, G01N37/00, B23H5/00-B23H5/14, B23K20/00-B23K20/26, C04B37/00-C04B37/04   |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023   |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII), Science Direct, Scitation, APS Journals, Oxford Journals, SPIE Digital Library  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |
| X<br>A  | WO 2021/015092 A1 (KYOCERA CORPORATION) 28 January 2021 (2021-01-28)<br>claim 1, paragraphs [0007]-[0041], fig. 1-2   | 1, 10-15<br>2-9   |
| X<br>A  | JP 2021-196198 A (KYOCERA CORPORATION) 27 December 2021 (2021-12-27)<br>claim 1, paragraphs [0006]-[0007], [0012]-[0016], [0018], [0022]-[0026], [0031]-[0032], [0037]-[0040]   | 1, 10-15<br>2-9   |
| P, A<br>A   | WO 2022/163657 A1 (KYOCERA CORPORATION) 04 August 2022 (2022-08-04)<br>Spherical fused silica cells filled with pure helium for nuclear magnetic resonance-magnetometry. Review of Scientific Instruments. 07 January 2016, vol. 87, 015103, doi: 10.1063/1.4938251<br>fig. 1-4 | 1-15<br>1-15  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |   |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>26 January 2023</b>   |   | Date of mailing of the international search report<br><b>07 February 2023</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>  |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000316

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A                                      | JP 2004-518558 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 24 June 2004 (2004-06-24)      | 1-15                  |
| A                                      | JP 61-201675 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD) 06 September 1986 (1986-09-06) | 1-15                  |
| A                                      | JP 01-289582 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD) 21 November 1989 (1989-11-21)  | 1-15                  |
| A                                      | JP 63-005887 A (HITACHI LTD) 11 January 1988 (1988-01-11)                            | 1-15                  |
| A                                      | JP 05-269595 A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 19 October 1993 (1993-10-19)          | 1-15                  |
| A                                      | JP 60-079292 A (KUROKI KOGYOSHO KK) 30 April 1985 (1985-04-30)                       | 1-15                  |
| A                                      | JP 09-019713 A (DAIDO STEEL CO LTD) 21 January 1997 (1997-01-21)                     | 1-15                  |
| A                                      | JP 2003-073177 A (KYOCERA CORPORATION) 12 March 2003 (2003-03-12)                    | 1-15                  |
| A                                      | JP 2003-165779 A (KYOCERA CORPORATION) 10 June 2003 (2003-06-10)                     | 1-15                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/000316**

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s)   | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| WO                                     | 2021/015092 | A1 | 28 January 2021                   | US 2022/0281200 A1<br>claim 1, paragraphs [0009]-<br>[0045], fig. 1-2<br>CN 114126784 A<br>KR 10-2022-0024798 A |                                   |
| JP                                     | 2021-196198 | A  | 27 December 2021                  | (Family: none)  |                                   |
| WO                                     | 2022/163657 | A1 | 04 August 2022                    | (Family: none)  |                                   |
| JP                                     | 2004-518558 | A  | 24 June 2004                      | WO 2002/060683 A1<br>EP 1324879 A1<br>CN 1407925 A  |                                   |
| JP                                     | 61-201675   | A  | 06 September 1986                 | (Family: none)  |                                   |
| JP                                     | 01-289582   | A  | 21 November 1989                  | (Family: none)  |                                   |
| JP                                     | 63-005887   | A  | 11 January 1988                   | (Family: none)  |                                   |
| JP                                     | 05-269595   | A  | 19 October 1993                   | (Family: none)  |                                   |
| JP                                     | 60-079292   | A  | 30 April 1985                     | (Family: none)  |                                   |
| JP                                     | 09-019713   | A  | 21 January 1997                   | (Family: none)  |                                   |
| JP                                     | 2003-073177 | A  | 12 March 2003                     | (Family: none)  |                                   |
| JP                                     | 2003-165779 | A  | 10 June 2003                      | (Family: none)  |                                   |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B23H 5/06(2006.01)i; B23K 20/00(2006.01)i; C04B 37/00(2006.01)i; G01N 24/00(2006.01)i<br/>                 FI: G01N24/00 510A; C04B37/00 C; B23K20/00 310N; B23H5/06</p>   |  |  |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
|--|--|--|-----------------|-----------------------------------|----------------|--------|---|---------------------|--------|---|---------------------|------|---|------|---|--|------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G01N24/00-G01N24/14, G01N21/00-G01N21/958, G01N23/00-G01N23/2276, G01N29/00-G01N29/52, G01N15/00-G01N15/14, G01N33/00-G01N33/98, G01N35/00-G01N35/10, G01N37/00, B23H5/00-B23H5/14, B23K20/00-B23K20/26, C04B37/00-C04B37/04</p> <p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年<br/>                 日本国公開実用新案公報 1971-2023年<br/>                 日本国実用新案登録公報 1996-2023年<br/>                 日本国登録実用新案公報 1994-2023年</p> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII), Science Direct, Scitation, APS Journals, Oxford Journals, SPIE Digital Library</p>   |  |  |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X<br/>A</td> <td>WO 2021/015092 A1 (京セラ株式会社) 28.01.2021 (2021-01-28)<br/>請求項1、[0007]-[0041]、図1-図2</td> <td>1, 10-15<br/><br/>2-9</td> </tr> <tr> <td>X<br/>A</td> <td>JP 2021-196198 A (京セラ株式会社) 27.12.2021 (2021-12-27)<br/>請求項1、[0006]-[0007]、[0012]-[0016]、[0018]、[0022]-[0026]、[0031]-[0032]、[0037]-[0040]</td> <td>1, 10-15<br/><br/>2-9</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2022/163657 A1 (京セラ株式会社) 04.08.2022 (2022-08-04)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Spherical fused silica cells filled with pure helium for nuclear magnetic resonance-magnetometry, Review of Scientific Instruments, 2016.01.07, Vol. 87, 015103, doi: 10.1063/1.4938251<br/>FIGs. 1-4</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> |  |  | 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 | X<br>A | WO 2021/015092 A1 (京セラ株式会社) 28.01.2021 (2021-01-28)<br>請求項1、[0007]-[0041]、図1-図2 | 1, 10-15<br><br>2-9 | X<br>A | JP 2021-196198 A (京セラ株式会社) 27.12.2021 (2021-12-27)<br>請求項1、[0006]-[0007]、[0012]-[0016]、[0018]、[0022]-[0026]、[0031]-[0032]、[0037]-[0040] | 1, 10-15<br><br>2-9 | P, A | WO 2022/163657 A1 (京セラ株式会社) 04.08.2022 (2022-08-04) | 1-15 | A | Spherical fused silica cells filled with pure helium for nuclear magnetic resonance-magnetometry, Review of Scientific Instruments, 2016.01.07, Vol. 87, 015103, doi: 10.1063/1.4938251<br>FIGs. 1-4 | 1-15 |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号   |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
| X<br>A   | WO 2021/015092 A1 (京セラ株式会社) 28.01.2021 (2021-01-28)<br>請求項1、[0007]-[0041]、図1-図2  | 1, 10-15<br><br>2-9  |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
| X<br>A   | JP 2021-196198 A (京セラ株式会社) 27.12.2021 (2021-12-27)<br>請求項1、[0006]-[0007]、[0012]-[0016]、[0018]、[0022]-[0026]、[0031]-[0032]、[0037]-[0040]  | 1, 10-15<br><br>2-9  |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
| P, A   | WO 2022/163657 A1 (京セラ株式会社) 04.08.2022 (2022-08-04)  | 1-15   |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
| A  | Spherical fused silica cells filled with pure helium for nuclear magnetic resonance-magnetometry, Review of Scientific Instruments, 2016.01.07, Vol. 87, 015103, doi: 10.1063/1.4938251<br>FIGs. 1-4 | 1-15   |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>   |  |  |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>26.01.2023</p>  |  | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>07.02.2023</p>  |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)<br/>〒100-8915<br/>日本国<br/>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>   |  | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>嶋田 行志 2W 8353</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3257</p> |                 |                                   |                |        |   |                     |        |   |                     |      |   |      |   |  |      |

| C. 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*  | 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<br>請求項の番号 |
| A               | JP 2004-518558 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 24.06.2004 (2004 - 06 - 24) | 1-15           |
| A               | JP 61-201675 A (石川島播磨重工業株式会社) 06.09.1986 (1986 - 09 - 06)                   | 1-15           |
| A               | JP 01-289582 A (石川島播磨重工業株式会社) 21.11.1989 (1989 - 11 - 21)                   | 1-15           |
| A               | JP 63-005887 A (株式会社日立製作所) 11.01.1988 (1988 - 01 - 11)                      | 1-15           |
| A               | JP 05-269595 A (東海ゴム工業株式会社) 19.10.1993 (1993 - 10 - 19)                     | 1-15           |
| A               | JP 60-079292 A (株式会社黒木工業所) 30.04.1985 (1985 - 04 - 30)                      | 1-15           |
| A               | JP 09-019713 A (大同特殊鋼株式会社) 21.01.1997 (1997 - 01 - 21)                      | 1-15           |
| A               | JP 2003-073177 A (京セラ株式会社) 12.03.2003 (2003 - 03 - 12)                      | 1-15           |
| A               | JP 2003-165779 A (京セラ株式会社) 10.06.2003 (2003 - 06 - 10)                      | 1-15           |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/000316

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献  | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|--|-----|
| WO   | 2021/015092 | A1 | 28.01.2021 | US 2022/0281200 A1<br>claim 1, [0009]-[0045],<br>FIGs. 1-2 |     |
|      |             |    |            | CN 114126784 A   |     |
|      |             |    |            | KR 10-2022-0024798 A                                       |     |
| JP   | 2021-196198 | A  | 27.12.2021 | (ファミリーなし)  |     |
| WO   | 2022/163657 | A1 | 04.08.2022 | (ファミリーなし)  |     |
| JP   | 2004-518558 | A  | 24.06.2004 | WO 2002/060683 A1  |     |
|      |             |    |            | EP 1324879 A1  |     |
|      |             |    |            | CN 1407925 A   |     |
| JP   | 61-201675   | A  | 06.09.1986 | (ファミリーなし)  |     |
| JP   | 01-289582   | A  | 21.11.1989 | (ファミリーなし)  |     |
| JP   | 63-005887   | A  | 11.01.1988 | (ファミリーなし)  |     |
| JP   | 05-269595   | A  | 19.10.1993 | (ファミリーなし)  |     |
| JP   | 60-079292   | A  | 30.04.1985 | (ファミリーなし)  |     |
| JP   | 09-019713   | A  | 21.01.1997 | (ファミリーなし)  |     |
| JP   | 2003-073177 | A  | 12.03.2003 | (ファミリーなし)  |     |
| JP   | 2003-165779 | A  | 10.06.2003 | (ファミリーなし)  |     |