

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年6月5日 (05.06.2008)

PCT

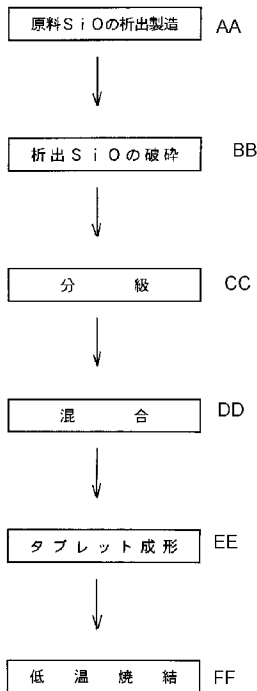
(10) 国際公開番号
WO 2008/065845 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/622 (2006.01) C23C 14/30 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/071194
- (22) 国際出願日: 2007年10月31日 (31.10.2007)
- (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 2006-320277
2006年11月28日 (28.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ (OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 夏目 義丈 (NAT-SUME, Yoshitake) [JP/JP]; 〒6608533 兵庫県尼崎市東
- 浜町1番地 株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 柳館 隆彦 (YANAGIDATE, Takahiko); 〒5410048 大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号 大生特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FABRICATING SiO SINTERED BODY

(54) 発明の名称: SiO焼結体の製造方法



AA SEPARATION AND FABRICATION OF MATERIAL SiO
 BB CRUSHING OF THE SEPARATED SiO
 CC CLASSIFICATION
 DD MIXING
 EE TABLET FORMING
 FF LOW-TEMPERATURE SINTERING

(57) Abstract: In a powder-sintered-type SiO sintered body used for forming an evaporated film of silicon monoxide, evaporated residue is reduced, material strength durable for use is ensured, and the occurrence of splash is prevented. To achieve these objects, a mixed powder of small grain size powder and large grain size powder manufactured from separated SiO is used as a sintered material powder of the SiO sintered body. The mixed ratio of the small grain size powder to the material powder is set to 10 to 30 wt%. The sintering temperature is set to as low as 700 to 1,000 °C.

(57) 要約: 一酸化珪素の蒸着膜の形成に使用される粉末焼結型のSiO焼結体において、蒸発残渣を少なくする。使用に耐える材料強度を確保する。スプラッシュの発生を抑制する。これらを実現するために、SiO焼結体の焼結原料粉末として、析出SiOから製造した小粒径粉と大粒径粉の混合粉末を使用する。原料粉末における小粒径粉の混合比率を10~30wt%とする。焼結温度を700~1000°Cと低くする。

WO 2008/065845 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

SiO₂焼結体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、一酸化珪素の蒸着膜の形成に蒸着材料として使用するのに適したSiO₂焼結体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 食品、医薬品などの包装材料や液晶、有機ELなどのフラットパネルディスプレイの樹脂基板においては、高度のガスバリア性をもつことが求められている。この観点からアルミニウムなどの金属、或いは酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの金属酸化物を高分子フィルム基材上に蒸着させたガスバリア性フィルムが知られており、なかでも一酸化珪素を蒸着させたものは、高い透明性と高いガスバリア性を合せもつことから注目を集めている。

[0003] 一酸化珪素膜の形成に使用される蒸着材料は、通常、真空凝集法を用いて製造された一酸化珪素が使用される。真空凝集法とは、原料室内でSiとSiO₂とを混合して加熱し、原料室の上に連結された管状の凝集室の内面にSiO₂を気相析出させることにより、SiO₂を製造する方法である。製造されたSiO₂は緻密な析出体であり、これを所定のタブレット形状に切り出して蒸着材料に直接使用する場合もあれば、析出体を一旦破碎して粉末にし、これを所定のタブレット形状に焼結して使用する場合もある。高密度などの特性値を広範囲にコントロールできるために、焼結体を蒸着材料に使用する場合が比較的多い。

[0004] このような蒸着材料に要求される品質因子の一つとして、蒸発残渣の少ないことがある。蒸発残渣とは蒸着後にルツボ内に残る渣(かす)のことで、二酸化珪素(SiO₂)やルツボを構成する金属(通常W)とのシリサイドなどからなり、粉末焼結型の蒸着材料で特に問題となる。なぜなら、粉末焼結型の蒸着材料では、原料であるSiO₂粉末の粒表面の酸化分(SiO₂)が残渣になるため、残渣量が必然的に多くなり、また同時に、粒表面の酸化膜が蒸着の障害となるため、結果として蒸着速度が低下する。また、蒸着材料の種類に関係なく、蒸着残渣が多いと、長時間の連続蒸着操業ではその

連続操作が阻害されることになる。そして、粉末焼結型の蒸着材料での蒸発残渣を少なくする対策として、蒸着材料の製造に使用する粉末原料の粒径を大きくすること、具体的には250 μ m以上にするものの有効性が特許文献1に記載されている。

[0005] 特許文献1:特許第3828434号公報

[0006] 粉末焼結型の蒸着材料において原料粉末の粒径を大きくすると、粉末単位重量あたりの粒表面積が小さくなり、粒表面の酸化量が少なくなるので、蒸発残渣は減少し、蒸着速度も上昇する。ところが、焼結原料として大粒径粉末を使用すると、一方で焼結体の機械的強度が低下する。蒸着材料の機械的強度が低下すると、蒸着中に材料(タブレット)が割れ、この問題も連続蒸着の障害となる。例えばEB蒸着法では、電子ビーム(EB)によってタブレットの表面を加熱して蒸発させるが、その表面のみが高温に加熱されるために、タブレット内部に大きな熱応力が生じ、これが蒸着途中でタブレットを破壊する原因になると考えられる。この問題は、蒸着速度を高めるために電子ビーム出力を上げた場合に顕著となる。そして、この問題を解決するために、特許文献1では焼結温度が1200°C~1350°C(実施例では1300°C)と非常に高く設定されている。すなわち、大粒径の粉末が高温で硬く焼き固められているのである。

[0007] また、これらの問題とは別に、一酸化珪素蒸着膜の形成プロセスではスプラッシュも解決しなければならない技術課題となっている。スプラッシュは熔融材料の微細な飛び跳ね現象であり、膜形成中にこれが発生すると、形成された蒸着膜にピンホールなどの欠陥が発生し、膜品質が著しく低下する。この現象は成膜速度を高めるほど顕著になり、成膜速度を阻害する要因にもなっている。このため、一酸化珪素蒸着膜の形成作業では、スプラッシュの発生抑制が重要な技術課題になっており、その課題の解決に向けて各方面からアプローチが試みられている。

[0008] そして、このスプラッシュに関しては、蒸着材料の物理的性質が深く関与し、蒸着材料が緻密で硬いほどスプラッシュは発生し難いと考えられており、この観点から判断すれば、高温で焼結された硬い蒸着材料はスプラッシュを発生し難いということになる。しかしながら、実際は、高温で焼結された蒸着材料はスプラッシュを発生しやすく、これがために、特許文献1で提示された蒸着材料は、一酸化珪素蒸着膜の形成プロセスでのスプラッシュの発生が問題になることが判明した。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、一酸化珪素蒸着膜の形成プロセスに使用して、スプラッシュの発生及び割れの発生を効果的に抑制でき、更には蒸発残渣も少なく抑制できる高品質なSiO₂焼結体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 粉末焼結型蒸着材料を使用したときの蒸発残渣を少なくするためには、大粒径粉末の使用は不可欠である。この観点から、大粒径粉末を使用した蒸着材料で問題となる機械的強度の低下、及びスプラッシュの発生を同時に抑制する方法について、本発明者は多方面から検討を重ねた。その結果、以下の事実が判明した。

[0011] 前述したとおり、一酸化珪素の蒸着作業でのスプラッシュの原因は、これまでは蒸着材料の物理的性質、特に緻密性の低さにあると考えられていた。すなわち、材料の緻密性が低く、脆さが顕著であることがスプラッシュの原因と考えられていた。しかし、本発明者による種々の調査の結果からは、これとは別の新たな原因が浮上してきた。すなわち、本発明者は粉末焼結型蒸着材料における焼結温度のスプラッシュへの影響度に着目し、これを詳細に調査した。その結果は、意外にも焼結温度が従来の理想値よりも若干低い温度で焼結された蒸着材料を使用した場合に、スプラッシュが効果的に抑制されるというものであった。その理由を本発明者は次のように考えている。

[0012] 従来は緻密性を上げるために、粉末焼結温度は1200°C以上というような高温に設定されていた。大粒径粉末を使用する場合は特にこの高温焼結が必要とされていた。このような高温焼結の場合は、焼結プロセスでSiO₂が熱分解してSiが析出することになる。そして蒸着作業では、その析出Siが蒸発飛散し、これがスプラッシュとなる。蒸着材料の脆さがスプラッシュの一因である可能性は否定できないが、それよりも高温焼結において析出したSiの、蒸着プロセスでの蒸発現象の方が、スプラッシュに対して支配的である。実際、焼結温度を種々変更した蒸着材料にXRD(X-Ray Diffraction spectroscopy)を実施したところ、焼結温度の低下にともなってSiピークが消え、スプラッシュも激減することが確認された。

- [0013] しかしながら、大粒径粉末の焼結において焼結温度を下げると、焼結体の機械的強度が極端に低下し、蒸着材料(タブレット)使用中の破損が一層顕著となる。
- [0014] このような事情から、本発明者は、蒸発残渣抑制のために大粒径粉末の使用は不可欠であり、また、スプラッシュの防止のために焼結温度の低下も不可欠であると考え、これらに悪影響を及ぼすことなく、大粒径粉末を低温焼結した場合に問題となる焼結体の機械的強度の低下を補う方法について検討を行った。その結果、大粒径粉末に小粒径粉末を混合して使用することの有効性が判明した。その理由としては、大粒径粉末に小粒径粉末を混合して焼結すると、大粒径粉末粒子間に小粒径粉末粒子が入り込み、これがバインダーのような機能を果たして、大粒径粉末粒子同士を強固に結合することが考えられる。
- [0015] 本発明のSiO₂焼結体の製造方法は、かかる知見を基礎にして完成されたものであり、大粒径SiO₂粉と小粒径SiO₂粉を原料とし、これらを混合した後に成形して焼結するものである。
- [0016] 本発明のSiO₂焼結体の製造方法においては、焼結原料粉末として大粒径SiO₂粉と小粒径SiO₂粉の混合粉末が使用される。本発明のSiO₂焼結体の製造方法において使用される原料粉末の粒度分布のイメージを図1に実線で示す。本発明のSiO₂焼結体の製造方法においては、SiO₂粉末を分級した上で細粒粉末と粗粒粉末の2種類を混合して使用するため、粒度分布ピークは2つ生じ、より詳しくは、粗粒が主体であるため、粗粒のピークは高く、細粒のピークは低い。参考のために、一般の粉末の粒度分布を図1に破線で示す。ツブが揃っていないブロードな粉末の場合、粗粒も細粒も含むが、粒度分布のピークは1つであり、この点が前記混合粉末と相違する。
- [0017] 本発明のSiO₂焼結体の製造方法においては、焼結粉末の主体として大粒径SiO₂粉を使用するので、表面積が減少し、蒸着プロセスでは蒸発残渣が少なくなり、蒸着速度も向上する。小粒径SiO₂粉を混合使用するので、低温焼結により蒸着プロセスでのスプラッシュの発生を抑制する場合にも、蒸着材料の機械的強度の低下が抑制され、蒸着プロセスでのスプラッシュの発生が抑制される。
- [0018] 本発明のSiO₂焼結体の製造方法においては、原料中の小粒径SiO₂粉の混合比率、両粉末の粒径、及び焼結プロセスでの焼結温度が重要である。

[0019] 原料中の小粒径SiO₂粉の混合比率は10～30wt%が好ましい。小粒径SiO₂粉の混合比率が小さすぎると、焼結体の機械的強度の低下を十分に補うことができない。反対に小粒径SiO₂粉の混合比率が大きすぎると、粉末単位重量あたりの表面積が増大し、蒸発残渣や蒸着速度低下が問題になるおそれがある。

[0020] 図2は粉末の累積分布を示す。径が異なる粒子の集合体である粉末では、粒子径と累積の関係は図のようになる。累積重量が50%となる粒径をメディアン径と呼び、 D_{50} で表す。換言すれば、粉末をある粒子径で2分したとき、大きい側と小さい側が等重量となる径のことでもある。この D_{50} で表して、小粒径SiO₂粉の粒径は0.1～45 μmが好ましく、0.3～20 μmがより好ましい。また、大粒径SiO₂粉の粒径は100～300 μmが好ましい。小粒径SiO₂粉の粒径が小さすぎると、原料粉末の表面積が過大となり、粒子表面の酸化による蒸発残渣の問題、蒸着速度低下の問題を生じるおそれがある。反対に大きすぎると、焼結体の機械的強度が不十分となるおそれがある。大粒径SiO₂粉の粒径が小さすぎる場合は、原料粉末の表面積が過大となり、大粒径粉末を使用する本来目的、すなわち粒子表面の酸化による蒸発残渣の問題、蒸着速度低下の問題を解決する効果が不十分となる。反対に大きすぎる場合は焼結体の機械的強度の低下が問題になるおそれがある。

[0021] 焼結温度は700～1000℃が好ましい。700～1000℃は従来に比べると低温である。このような低温焼結でも、小粒径粉末の使用により、必要な機械的強度が確保されることは前述したとおりである。低温焼結といえども700℃未満というような極端な低温の場合は必要な機械的強度が確保されない。焼結温度が1000℃を超えると焼結過程でSiが析出し、これがスプラッシュの原因となる。

[0022] 本発明の製造方法により製造されたSiO₂焼結体は、蒸着材料、特に蒸着プロセスでの温度差によるタブレット割れが顕著なEB蒸着材料として好適である。

発明の効果

[0023] 本発明のSiO₂焼結体の製造方法は、焼結原料粉末として、大粒径SiO₂粉に小粒径SiO₂粉を混合して使用するにより、大粒径SiO₂粉を低温焼結する場合に問題となる焼結体の機械的強度の低下を回避でき、蒸着プロセスでの蒸着材料の損傷を防止できる。そして、大粒径SiO₂粉の使用により蒸着プロセスでの蒸発残渣を少なくでき、

蒸着速度の低下を阻止できる。また、低温焼結により蒸着プロセスでのスプラッシュの発生を顕著に抑制できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0024] 以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図3は本発明の一酸化珪素系蒸着材料の製造工程の説明図である。
- [0025] 本実施形態では、次の工程を経て蒸着材料が製造される。第1工程は原料(析出SiO)の製造である。この工程では、真空凝集装置で析出SiOを製造する。真空凝集装置は、原料室とその上に連結された円管状の凝集室とを備えている。操業では、Si粉末とSiO₂粉末の混合物を原料室にチャージする。室内を所定の真空度に減圧し、所定温度(1200~1400°C)に加熱する。これより、原料室でSiOの蒸気が発生し、これが上方の凝集室に導入される。凝集室では、凝集管温度が外面温度で数百度に管理されており、その内面にSiOが析出する。
- [0026] 真空凝集装置で析出SiOが製造されると、その析出SiOを粉砕機により所定粒度に粉砕する。粉砕により製造されたSiO粉末を分級する。種々粒径の粉末のなかからD₅₀が1~45 μmの小粒径粉と同じくD₅₀が100~300 μmの大粒径粉を選択し、小粒径粉の比率が10~30wt%となるように混合する。混合が終わると、その混合粉末を所定のバインダーにより蒸着材料(タブレット)の形状(通常は円柱形状)に成形し、焼結する。焼結温度は700~1000°Cとする。
- [0027] D₅₀が100~300 μmの粉末は粗粒子の集合である。また700~1000°Cは従来に比べると低温である。このような粗粒の低温焼結においても、小粒径粉末の混合により所定の機械的強度が確保されることは前述したとおりである。
- [0028] 焼結はホットプレスでもよいが、成形にバインダーを使用して焼結を行う方が経済的である。バインダーを使用すると緻密性が低下し、従来はその使用が問題視されていたが、前述したとおり、その緻密性はスプラッシュの発生に大きな影響を及ぼさない。バインダーの使用による経済的メリットは少なくない。バインダーとしては、一般に市販されているもので問題ないが、特に500°C以下の低温で脱バインダーをできるものが好ましい。バインダーの添加量は15~30重量%が好ましい。バインダーが少なすぎると成形性が悪化し、多すぎる場合はスラリー状となって成形が困難となる。

- [0029] 焼結時の雰囲気・圧力については、不活性雰囲気・大気圧でよく、特に細かい制御は不要である。
- [0030] 次に、このような方法で製造したSiO₂焼結体の蒸着材料としての特性を調査した結果について説明する。
- [0031] 真空凝集装置で析出SiO₂を製造した。その析出SiO₂から粉砕、分級を経て得たD₅₀が0.5 μmの小粒径粉末とD₅₀が125 μmの大粒径粉末を、重量比20:80の比率で混合し、直径30mm、高さ40mmのタブレット形状にバインダー成形し焼結した。焼結温度は850°Cとした。焼結雰囲気・圧力は不活性雰囲気・大気圧とした。バインダーは市販のものを使用し、添加量は20重量%とした。
- [0032] 製造されたタブレット(蒸着材料)の蒸発残渣、圧縮破壊強度、及びスプラッシュ特性を測定評価した。蒸発残渣は、熱重量測定器によりサンプルを蒸発させたときの重量変化を測定し、重量変化がなくなったとき重量を測定前の重量に対する比率で表し、5%以下を良好とした。加熱条件は、温度1300°C、圧力10Pa以下の真空雰囲気とした。圧縮破壊強度は10MPa以上を良好とした。スプラッシュ特性については、製造された蒸着材料を実際に真空蒸着試験(イオンプレーティング)に用い、基材フィルムにおけるピンホール数をカウントし、10以下を良好とした。
- [0033] 焼結体の製造に使用した小粒径粉末と大粒径粉末の粒度分布を表1に示し、スプラッシュ特性を評価するための真空蒸着試験の試験条件を表2に示す。そして、各特性の評価結果を表3に示す。また、比較のために、上記本発明例において、焼結原料粉末をD₅₀が125 μmの大粒径粉末のみとした場合(比較例1)、比較例1において焼結温度を1200°Cに高めた場合(比較例2)、上記本発明例において、焼結原料粉末をD₅₀が0.5 μmの小粒径粉末のみとした場合(比較例3)についても、同様に焼結体の蒸着材料としての評価を行った。結果を表3に併記する。
- [0034] [表1]

	各原料の粒径分布 (μm)		
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
大粒径SiO ₂ 粉	50	125	250
小粒径SiO ₂ 粉	0.2	0.5	10

[0035] [表2]

成膜装置	イオンプレーティング装置
加熱源	イオンビーム
材料径	$\Phi 30\text{ mm}$
基材材質	PETフィルム
基材径	$\Phi 80\text{ mm}$
材料-基板距離	300 mm
蒸着速度	20 Å/sec

[0036] [表3]

	原料中の混合比率(w%)		蒸発残渣	破壊強度	スプラッシュ	総合評価
	大粒径SiO ₂ 粉	小粒径SiO ₂ 粉				
本発明	80	20	○	○	○	○
比較例1	100	0	○	×	○	×
比較例2*	100	0	○	○	×	×
比較例3	0	100	×	○	○	×

*焼結温度1200℃

[0037] 焼結原料粉末として小粒径粉末と大粒径粉末の混合粉末を使用した本発明例では、蒸発残渣特性、圧縮破壊強度特性、及びスプラッシュ特性ともに良好である。焼結原料粉末として大粒径の単独粉末を使用した比較例1では、大粒径粉末を低温で

焼結したため、圧縮破壊強度特性が不良である。比較例1において焼結温度を高めた比較例2では、圧縮破壊強度特性は良好に転じるが、スプラッシュ特性は不良となる。比較例1及び2では、大粒径粉末を使用しているために、蒸発残渣特性は良好である。これらに対し、比較例3では、小粒径の単独粉末を低温焼結しているために、圧縮破壊強度特性、及びスプラッシュ特性は良好であるが、蒸発残渣特性は不良である。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]混合粉末の粒度分布の説明図である。

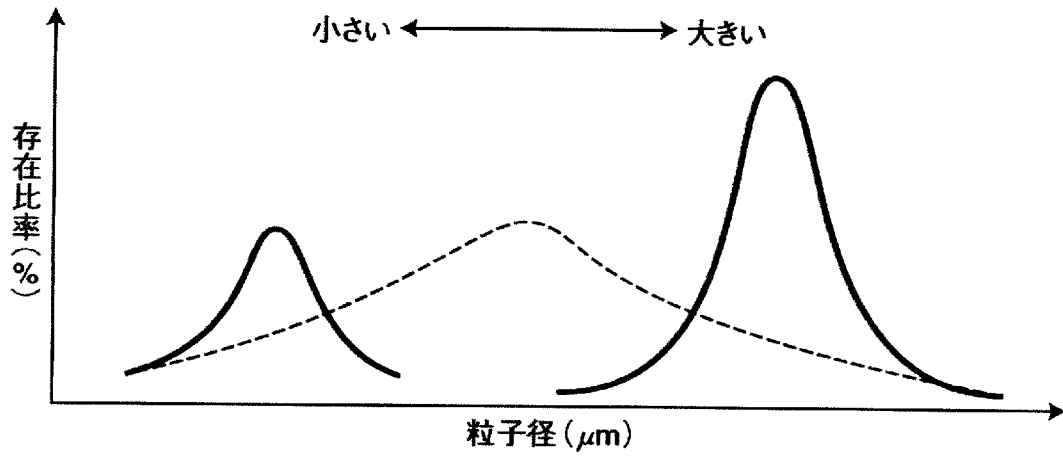
[図2]メディアン D_{50} を説明するための累積分布図である。

[図3]SiO₂焼結体の製造工程の説明図である。

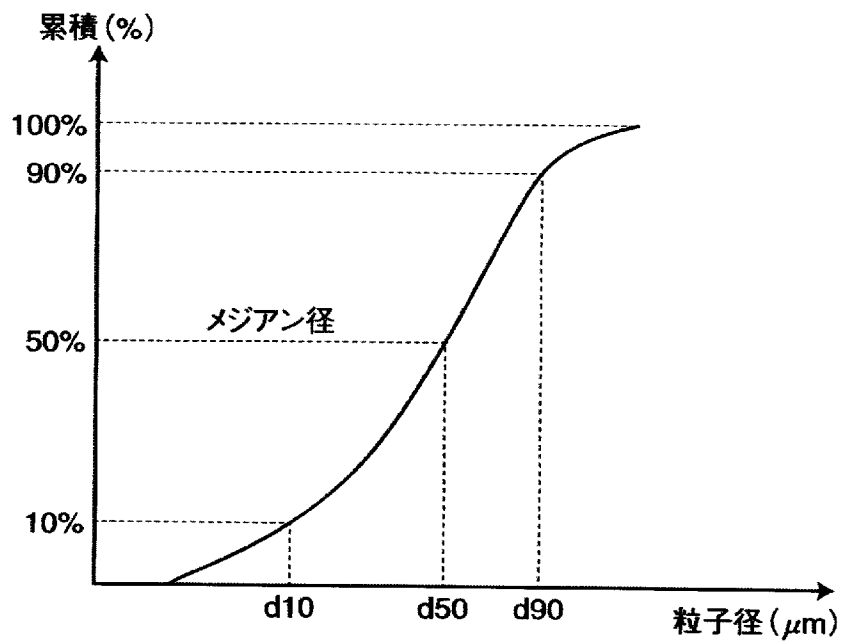
請求の範囲

- [1] 大粒径SiO粉と小粒径SiO粉を原料とし、これらを混合した後に成形して焼結することを特徴とするSiO焼結体の製造方法。
- [2] 原料中の小粒径SiO粉の混合比率が10～30wt%である請求項1に記載のSiO焼結体の製造方法。
- [3] 小粒径SiO粉の粒径は D_{50} で0.1～45 μ mであり、大粒径SiO粉の粒径は D_{50} で100～300 μ mである請求項1に記載のSiO焼結体の製造方法。
- [4] 焼結温度が700～1000℃である請求項1に記載のSiO焼結体の製造方法。

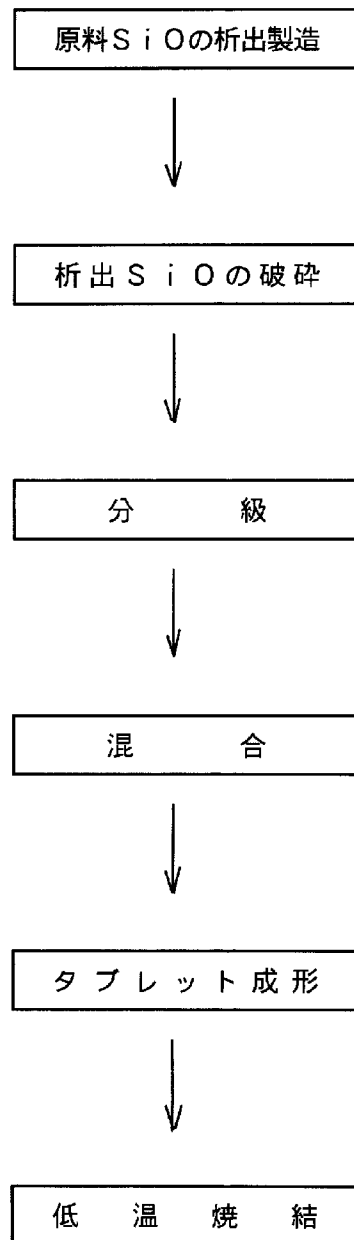
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/071194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/622(2006.01)i, C04B35/01(2006.01)i, C23C14/30(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)
C04B35/622, C04B35/626, C04B35/01, C23C14/24-14/32

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 3725200 B2 (Sumitomo Titanium Corp.), 07 December, 2005 (07.12.05), Example 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2005-35846 A (Nippon Denko Kabushiki Kaisha), 10 February, 2005 (10.02.05), Par. Nos. [0009] to [0010] (Family: none)	1-4
Y	JP 3828434 B2 (Sumitomo Titanium Corp.), 04 October, 2006 (04.10.06), Par. Nos. [0010] to [0015] & US 2005-85095 A1 & WO 2003/070659 A1	1-4

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
09 January, 2008 (09.01.08)

Date of mailing of the international search report
22 January, 2008 (22.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B35/622(2006.01)i, C04B35/01(2006.01)i, C23C14/30(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. C04B35/622, C04B35/626, C04B35/01, C23C14/24-14/32

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
Y	JP 3725200 B2 (住友チタニウム株式会社) 2005. 12. 07, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2005-35846 A (日本電工株式会社) 2005. 02. 10, 段落 0009-0010 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 3828434 B2 (住友チタニウム株式会社) 2006. 10. 04, 段落 0010-0015 & US 2005-85095 A1 & WO 2003/070659 A1	1-4

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、一般的な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 09.01.2008	国際調査報告の発送日 22.01.2008		
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) 大橋 賢一	4T	8825
電話番号 03-3581-1101 内線 3465			