

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6506787号
(P6506787)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C 23 C	16/27	(2006.01)	C 23 C	16/27
C 23 C	16/503	(2006.01)	C 23 C	16/503
C 01 B	32/05	(2017.01)	C 01 B	32/05
A 61 L	27/50	(2006.01)	A 61 L	27/50
A 61 L	29/14	(2006.01)	A 61 L	29/14

請求項の数 7 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2017-42037(P2017-42037)

(22) 出願日

平成29年3月6日(2017.3.6)

(65) 公開番号

特開2018-145478(P2018-145478A)

(43) 公開日

平成30年9月20日(2018.9.20)

審査請求日

平成30年3月6日(2018.3.6)

特許法第30条第2項適用 平成28年11月11日、
OUSフォーラム2106アブストラクト集に掲載 平
成28年11月11日、OUSフォーラム2106にて
発表 平成29年2月15日、nano tech 2
O17 第16回国際ナノテクノロジー総合展にて発表

(73) 特許権者 310001067

ストロープ株式会社

神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3
東工大横浜ベンチャーブラザW306

(73) 特許権者 599035627

学校法人加計学園

岡山県岡山市北区理大町1-1

(73) 特許権者 504147243

国立大学法人 岡山大学

岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号

(74) 代理人 110001427

特許業務法人前田特許事務所

(72) 発明者 今井 裕一

神奈川県横浜市緑区長津田町4259-3
東工大横浜ベンチャーブラザW306内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内部圧力を調整可能なチャンバ内に、非導電性の長尺細管を配置し、炭化水素を含む原料ガスを供給した状態において、前記長尺細管の内部にプラズマを発生させて、前記長尺細管の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する工程を備え、

前記長尺細管は、一方の端部に放電電極が配置され、他方の端部は開放された状態で、前記チャンバ内に配置し、

前記放電電極と、前記長尺細管から離間して設けられた対向電極との間に断続的に交流バイアスを印加する、成膜方法。

【請求項2】

前記長尺細管は、多孔性であり、前記長尺細管の外径よりも内径が大きい外筒内に収容されて前記チャンバ内に配置される、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】

前記長尺細管は、人工血管である請求項2に記載の成膜方法。

【請求項4】

前記長尺細管は、カテーテルである請求項1に記載の成膜方法。

【請求項5】

前記対向電極は、前記チャンバの内壁面である、請求項1~4のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項6】

10

20

内部圧力を調整可能なチャンバと、
 前記チャンバ内に炭化水素ガスを供給するガス供給部と、
 前記チャンバ内に設けられた放電電極及び対向電極と、
 前記放電電極と前記対向電極との間に断続的に交流電圧を印加する電源部とを備え、
 前記放電電極を、非導電性の長尺細管の一方の端部に取り付け、前記対向電極を前記長尺細管から離間した状態として放電させることにより、前記長尺細管内にプラズマを発生させて、前記長尺細管の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する、成膜装置。

【請求項 7】

前記長尺細管を収容する外筒をさらに備え、
 前記長尺細管は多孔性である、請求項 6 に記載の成膜装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は成膜方法に関し、特に長尺細管の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する成膜方法、成膜装置及び医療用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年需要が増大している医療用材料に、人工血管がある。一般的に用いられている人工血管は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を延伸して多孔質化した ePTFE (expanded-polytetrafluoroethylene) からなる。ePTFE は生体適合性に優れた材料であるが、閉塞性の面では十分ではない。このため、直径 6 mm 未満の ePTFE 製人工血管の使用は非常にリスクが高い。

20

【0003】

細い人工血管として、ヒトや動物由来の材料を用いたものが存在するが、安全性や安定供給の面で問題がある。このため、生体由来ではない閉塞しにくい細い人工血管が求められている。

【0004】

s p²炭素、s p³炭素及び水素を含む非晶質炭素膜であるダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、生体適合性に優れている。このため、人工血管の内壁面に DLC 膜を形成することにより、人工血管の閉塞を生じにくくできると期待される。しかし、人工血管のような長尺細管の内壁面に DLC 膜を形成することは容易ではない。

30

【0005】

管体の内壁面に DLC 膜を形成する方法として、例えば管体の内部に放電電極を挿入する方法がある（例えば、特許文献 1 を参照。）。また、管体の内部に電極を挿入するのではなく、2 枚の電極板の間に管体を挟み込むことにより管体の内部にプラズマを発生させて成膜する方法も検討されている（例えば、特許文献 2 を参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2015 - 147974 号公報

40

【特許文献 2】特開 2008 - 192567 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の成膜方法には以下のような問題がある。管体の内部に放電電極を挿入する場合には、成膜対象の管体よりも長く且つ管体の内径よりも細い放電電極が必要となる。高圧がかかる放電電極にはある程度以上の太さが必要であり、6 mm 以下の細管の内壁面に成膜することは事実上不可能である。また、放電電極と内壁面との距離が小さくなると、放電電極から脱離した金属成分が内壁面に付着してしまうおそれもある。放電

50

電極を炭素電極とすれば、金属付着は生じないが、細く長い炭素電極を形成することは困難である。

【0008】

2枚の電極の間に管体を挟み込む場合には、長尺の管体全体に成膜しようとすると大きな電極板が必要となる。電極の間を管体が移動するようにしたり、管体に沿って電極を移動させたりする方法もあるが、この場合には移動させるための機構が必要となる。また、管体の内部に炭化水素ガスを封じ込める必要があるため、多孔性の人工血管の場合、直接電極の間に配置してもうまく成膜することができない。

【0009】

カテーテル等においても、生体適合性及び内面の摩擦低減等の効果が得られるため、内壁面にDLC膜を形成することは有用であると期待される。しかし、カテーテル等に用いる長尺細管の医療用材料についても、人工血管の場合と同様の問題が発生する。10

【0010】

本開示の課題は、長尺細管の医療用材料の内壁面にDLC膜を容易に形成できるようにすることである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本開示の成膜方法の一態様は、内部圧力を調整可能なチャンバ内に、非導電性の長尺細管を配置し、炭化水素を含む原料ガスを供給した状態において、長尺細管の内部にプラズマを発生させて、長尺細管の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する工程を備え、長尺細管は、一方の端部に放電電極が配置され、他方の端部は開放された状態で、チャンバ内に配置し、放電電極と、長尺細管から離間して設けられた対向電極との間に断続的に交流バイアスを印加する。20

【0012】

成膜方法の一態様において、長尺細管は、多孔性であり、長尺細管の外径よりも内径が大きい外筒内に収容されてチャンバ内に配置されるようにできる。

【0013】

この場合において、長尺細管は、人工血管とすることができます。

【0014】

成膜方法の一態様において、長尺細管は、カテーテルとすることができます。30

【0015】

成膜方法の一態様において、対向電極は、チャンバの内壁面とすることができます。

【0016】

本開示の成膜装置の一態様は、内部圧力を調整可能なチャンバと、チャンバ内に炭化水素ガスを供給するガス供給部と、チャンバ内に設けられた放電電極及び対向電極と、放電電極と対向電極との間に断続的に交流電圧を印加する電源部とを備え、放電電極を、非導電性の長尺細管の一方の端部に取り付け、対向電極を長尺細管から離間した状態として放電させることにより、長尺細管内にプラズマを発生させて、長尺細管の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する。

【0017】

成膜装置の一態様は、長尺細管を収容する外筒をさらに備え、長尺細管は多孔性とすることができます。

【0018】

本開示の医療用材料の一態様は、内径が0.1mm以上、6mm以下で、長さが2cm以上であり、内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜が形成されている非導電性の長尺細管を有する。

【0019】

医療用材料の一態様において、長尺細管は、人工血管又はカテーテルとすることができます。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0020】

本開示の成膜方法によれば、長尺細管の医療用材料の内壁面にDLC膜を容易に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】一実施形態に係る成膜装置を示す模式図である。

【図2】放電電極の接続部分を示す断面図である。

【図3】放電電極の接続部分の変形例を示す断面図である。

【図4】放電電極の変形例を示す断面図である。

【図5】外筒を用いる変形例を示す断面図である。

【図6】対向電極の変形例を示す断面図である。

【図7】試料のラマンスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

図1は、本実施形態において用いる成膜装置を示している。成膜装置は、内部に成膜対象の長尺細管102を収容するチャンバ101を有している。チャンバ101には、真空排気部110と、チャンバ101内に成膜用のガスを供給するガス供給部115とが接続されており、内部の圧力を調整することができる。また、電力を供給する電源部120が接続されており、チャンバ101内にプラズマを発生させることができる。

【0023】

本実施形態において、真空排気部110は、真空ポンプ112とバルブ113とを有している。本実施形態において、ガス供給部115は、ポンベ116とマスフローコントローラ117とを有している。ガス供給部115は、複数のガスを供給するようにもできる。本実施形態において、電源部120は、電圧発生器121と増幅器122とを有しており、放電電極125と対向電極との間に交流電圧を印加する。対向電極は、接地電極であり、チャンバ101の内壁となっている。

【0024】

チャンバ101内に配置された長尺細管102の一方の端部を、放電電極125の位置に配置し、他方の端部は開放状態とする。チャンバ内を減圧した後、ガス供給部115から炭化水素を含む原料ガスを供給し、交流電圧を放電電極125と対向電極であるチャンバ101の内壁との間に印加する。交流電圧の印加により放電電極125の周囲において温度が上昇する。これにより長尺細管102内の圧力が、長尺細管102外よりも若干低くなり、放電電極125付近において炭化水素のプラズマが発生する。長尺細管102の他端は解放されているため、生成したプラズマは長尺細管102内を解放端側へ移動し、長尺細管102内の全体にプラズマが発生する。これによって、長尺細管102の内壁面にDLC膜が形成される。

【0025】

チャンバ101内を原料ガスで十分に置換する観点から、成膜前にチャンバ内を一旦 1×10^{-3} Pa～ 5×10^{-3} Pa程度まで減圧することが好ましい。原料ガスに含まれる炭化水素は、通常のCVD法において用いられる、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、アセチレン及びベンゼン等を用いることができ、取り扱いの観点からメタンが好ましい。また、原料ガスには、テトラメチルシラン等の有機ケイ素化合物や、ヘキサメチルジシロキサン等の酸素含有有機ケイ素系化合物を気化させて用いることができる。原料ガスは、必要に応じてアルゴン、ネオン及びヘリウム等の不活性ガスにより希釈して供給することができ、取り扱いの観点からアルゴンにより希釈することが好ましい。希釈する場合、炭化水素と不活性ガスとの比率は、10：1～10：5程度とすることが好ましい。

【0026】

長尺細管102内に均一にDLC膜を形成する観点から、原料ガスを供給した状態で、チャンバ101内の圧力は5Pa～200Pa程度とすることが好ましい。また、原料ガ

10

20

30

40

50

スのフローレートは 50 sccm ~ 200 sccm 程度とすることができます。

【0027】

成膜の際に放電電極 125 に印加するバイアス電圧は、1 kV ~ 20 kV 程度とすることができます。放電電極の損傷や温度上昇を避ける観点から 10 kV 以下とすることが好ましい。交流電圧の周波数は、1 kHz ~ 50 kHz 程度とすることが好ましい。交流電圧は、温度上昇を抑える観点から、断続的に加えるパルスバイアスとすることが好ましい。交流をバースト波とする場合には、パルス繰り返し周波数を 3 pps ~ 50 pps 程度とすることが好ましい。長尺細管 102 の内径、成膜時間、交流印加電圧等にもよるが、パルス繰り返し周波数を 30 pps 程度以下とすることによりチューブ温度を 200 以下とすることができます。成膜速度を高くしたい場合には、パルス繰り返し周波数を高くし、温度上昇を抑えたい場合はパルス繰り返し周波数を低くすればよい。

10

【0028】

放電を安定させ、 DLC 膜の密着性を得るために、放電電極 125 にオフセット負電圧を印加することが好ましい。オフセット電圧は 0 ~ 3 kV 程度とすることができます。

【0029】

長尺細管 102 の材質は、非導電性であればどのようなものであってもよい。本開示において、非導電性とは、比抵抗が $1 \times 10^8 / \text{cm}$ 以上程度であることである。具体的には、PTFE 等のフッ素樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂及びシリコーン樹脂等とすることができます。長尺細管の具体的な用途は特に限定されないが、カテーテル及び人工血管等の血液と接触する医療用機器に用いる医療用材料が挙げられる。

20

【0030】

長尺細管 102 の内径は特に限定されないが、人工血管又はカテーテル等の場合は、好ましくは 10 mm 以下、より好ましくは 6 mm 以下、さらに好ましくは 4 mm 以下、好ましくは 0.1 mm 以上、より好ましくは 0.2 mm 以上である。長尺細管 102 の長さも特に限定されないが、人工血管又はカテーテル等の場合には好ましくは 2 cm 以上、より好ましくは 4 cm 以上、さらに好ましくは 10 cm 以上である。均一に成膜する観点から好ましくは 5 m 以下、より好ましくは 3 m 以下、さらに好ましくは 1.5 m 以下である。但し、成膜条件を調整することにより 5 m 以上の細管の内壁に成膜することも可能である。

30

【0031】

放電電極 125 は、長尺細管 102 の一方の端部に配置されていればよい。本実施形態において、放電電極 125 が長尺細管 102 の端部に配置されている状態は、以下のいずれの状態であってもよい。まず、図 2 に示すように、放電電極 125 の少なくとも先端が長尺細管 102 の内部に位置している状態とすることができます。また、図 3 に示すように、長尺細管 102 の端部に電極コネクタ 103 が接続されており、放電電極 125 の少なくとも先端が電極コネクタ 103 の内部に位置している状態とすることができます。電極コネクタ 103 は絶縁性のチューブ等により形成することができる。図 3 において、電極コネクタ 103 を、長尺細管 102 に外嵌するチューブとしたが、電極コネクタ 103 を長尺細管 102 に内嵌するチューブとすることもできる。また、複数のチューブを組み合わせて電極コネクタ 103 を形成することもできる。この場合、長尺細管 102 との接続部分には硬質の材料を用い、それ以外の部分には可撓性を有する材料を用いれば、取り扱いが容易となる。

40

【0032】

放電電極 125 は、長尺細管 102 又は電極コネクタ 103 の内径よりも 外径 を小さくして、放電電極 125 側の端部から長尺細管 102 内に原料ガスが供給されるようにすることができます。また、図 4 に示すように、放電電極 125 を中空として長尺細管 102 内に原料ガスが供給されることもできる。

【0033】

放電電極 125 は、導電性であればよく、例えば金属とすることができます。金属の場合

50

、耐食性等の観点からステンレス鋼が好ましい。細管を貫通するように金属の電極を挿入すると、電極から細管への金属の移行が生じるおそれがある。しかし、本実施形態の成膜装置の場合、電極コネクタ103を用いれば金属の影響はほとんど生じない。電極コネクタ103を用いない場合においても、放電電極125から5cm程度以上離れた位置においては、金属の影響はほとんど生じない。金属の影響を避ける観点からは、放電電極125を炭素電極とすることが好ましい。本実施形態の成膜装置の場合、炭素電極も容易に形成することができる。

【0034】

長尺細管102が多孔性であり、長尺細管102の内側と外側とに圧力差が生じない場合は、そのままの状態では長尺細管102内にプラズマを発生させることができない。この場合には、図5に示すように、長尺細管102を外筒104内に収容し、外筒104の内側と外側とに圧力差が生じるようにすることにより成膜を行うことができる。10

【0035】

外筒104は、内部にプラズマを発生させるために、長尺細管102と同様に非導電性とする。具体的には、プラスチック等とする。外筒104は可撓性を有する軟質の材料により形成することも、硬質の材料により形成することもできる。透明又は半透明とすることによりプラズマの発生を目視により確認できるという利点が得られる。

【0036】

外筒104は、放電電極125に交流電圧を印加した際の温度上昇により、内側と外側との間に圧力差が生じるように、壁面に細孔等が存在しないものを用いる。外筒104の内径は長尺細管102の外径よりも太く、長さは長尺細管102の全体を収容できる長さ以上であればよい。外筒104の反対側の端部は開放状態とする。20

【0037】

外筒104の内径を長尺細管102の外径とほぼ一致させ、長尺細管102の外壁面と外筒104の内壁面との間にほぼ隙間がない状態とすることにより、実質的に長尺細管102の内側にのみプラズマが存在し、内壁面のみに成膜することができる。長尺細管102の外壁面と外筒104の内壁面との隙間を大きくすることにより、長尺細管102の外側にもプラズマが存在する状態となり、長尺細管102の内壁面だけでなく外壁面にも成膜することができる。

【0038】

図5においては、外筒104に内嵌する電極コネクタ103を用いて、放電電極125を長尺細管102の端部に配置する例を示したが、電極コネクタ103を外筒104に外嵌させることもできる。また、電極コネクタ103を用いずに、放電電極125の先端が、外筒104の内部に位置するようにしてもよい。この場合、放電電極125の先端が、長尺細管102の内部に位置していてもよい。30

【0039】

長尺細管102がカテーテル等であり多孔性でない場合においても、長尺細管102を外筒104内に収容して成膜することができる。

【0040】

本実施形態において、対向電極をチャンバ101の内壁としたが、図6に示すように対向電極126を長尺細管102を挟んで放電電極125と対向するように配置することもできる。対向電極126をこのように配置することにより、交流電圧を低くしても安定してプラズマを発生させることができる。これに限らず対向電極126はチャンバ内のどの位置に設けてもよい。対向電極126が長尺細管102と接していくてもプラズマを発生させることができる。但し、金属製の対向電極126の場合、長尺細管102と離間して設けることにより、長尺細管102の金属汚染を生じにくくすることができる。40

【0041】

長尺細管102の内壁に形成するDLC膜の膜厚は特に限定されないが、人工血管の閉塞性を改善する観点、及びカテーテルの内面の摩擦係数を低減する観点からは、好ましくは3nm以上、より好ましくは10nm以上である。また、剥離等を防止する観点からは50

好ましくは 50 nm 以下、より好ましくは 30 nm 以下である。

【0042】

成膜時間は、必要な膜厚が得られるようすればよく、長尺細管の内径、交流電圧、パルス繰り返し周波数等の成膜条件に応じて最適な値を選択すればよいが、生産性の観点からは好ましくは 60 分以下、より好ましくは 30 分以下、さらに好ましくは 10 分以下である。

【実施例】

【0043】

<成膜装置>

図 1 に示す成膜装置により、試料の内壁面に DLC 膜を形成した。チャンバ 101 は、直径が 200 mm で、長さが 500 mm のステンレス容器とした。チャンバ 101 には真空排気部 110 及びガス供給部 115 が接続されており、電源部 120 は、電圧発生器 121 (IWATSU 製 SG-4104) と増幅器 122 (NF Corporation 製 HVA4321) とにより構成した。放電電極 125 は、直径 6 mm、長さ 70 mm のステンレス電極とした。ガス供給部 115 は、メタンガスのボンベ 116 からマスフローコントローラ 117 を介して原料ガスを供給する構成とした。バルブの開度及びガス供給量を制御することにより、チャンバ 101 内の圧力を調整した。

【0044】

< DLC 膜の評価>

膜形成の確認は、ラマン分光測定装置 (nano photon 製 RAMAN11) により行った。測定条件は光源波長 532 nm、対物レンズ 50 倍、開口数 (Numerical Aperture) 0.8、回折格子 600 gr/mm とした。

【0045】

<シリコンチューブへの成膜>

内径が 2 mm、3 mm 及び 4 mm で、長さが 500 mm、1000 mm 及び 1500 mm の 9 種類のシリコンチューブの内壁に DLC 膜を形成した。原料ガスは CH₄ とし、流量は 96.2 cm³ (室温) とし、チャンバ内の圧力は 39.06 Pa とした。成膜の際のバイアス電圧は 5 kV とし、周波数は 10 kHz とした。交流電圧の印加は、パルス繰り返し周波数が 10 ppm 又は 30 ppm となるように断続的に、5 分間行った。なお、成膜の際には増幅器により 2 kV のオフセットを印加した。

【0046】

いずれの試料においても、チューブ内に電極側から解放端側までプラズマが発生し、チューブ内壁面に DLC 膜が形成された。

【0047】

成膜の際に、電極から 5 cm の位置にサーモラベル (Wahl 社製) を設置し、チューブ内の温度を測定したところ、パルス繰り返し周波数が 10 ppm の場合は、132 ~ 154 であり、30 ppm の場合は、171 ~ 193 であった。

【0048】

<人工血管への成膜>

内径が 5 mm で長さが 150 mm のシリコンチューブ製の外筒内に、内径が 4 mm、外径が 5 mm で、長さが 150 mm の ePTFE 製人工血管 (ゴアテックス社製、SGTW-0415BT) を入れて成膜を行った。成膜の条件はシリコンチューブの場合と同様にした。成膜時間は 5 分、20 分及び 40 分とした。

【0049】

人工血管内にプラズマが発生し、DLC 膜が形成された。図 7 にラマンスペクトルの測定例を示す。成膜時間が長くなるに従い、PTFE に特異的なピークが弱くなり、1330 cm⁻¹ 付近の炭素の D バンドのピーク及び 1550 cm⁻¹ 付近の炭素の G バンドのピークが出現している。

【0050】

試料の解放端側から 100 mm について、20 mm ずつに切り分け、それぞれの試験片

10

20

30

40

50

について膜の密着性を評価した。各試験片は、平行部の幅が3mm、長さが10mmで、つかみ部の幅が10mmのダンベル形状とした。各測定片について、引張試験機（IMADA製、force gauge MX-500N）により歪み率が20%、40%、60%、80%、80%となるように引張試験を行い、各歪み率において膜の剥離の有無を確認した。各試験片について、歪み率が80%まで引張試験を行っても、DLC膜の剥離は認められなかった。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本開示の成膜方法は、長尺細管の内壁面に DLC 膜を容易に形成することができ、医療用材料の製造方法等として有用である。

【符号の説明】

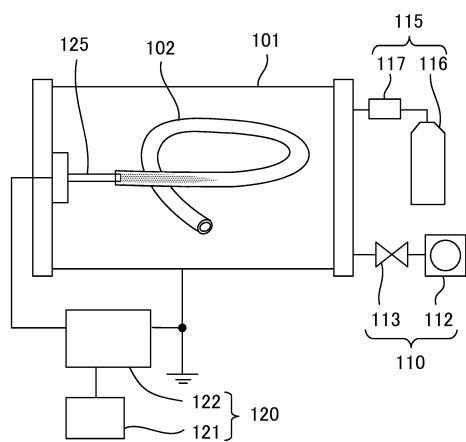
【0052】

101	チャンバ
102	長尺細管
103	電極コネクタ
104	外筒
110	ガス供給部
120	電源部
121	電圧発生器
122	増幅器
125	放電電極
126	対向電極

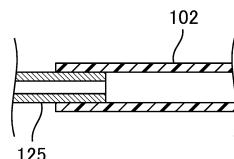
10

20

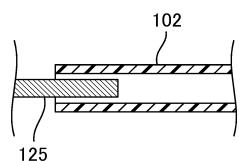
【図1】



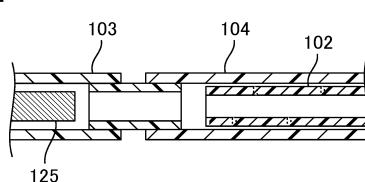
【図4】



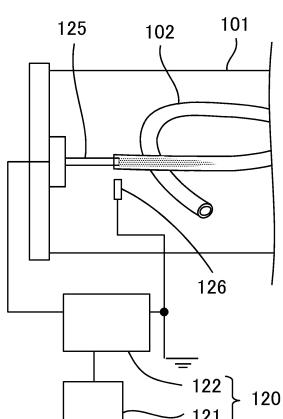
【図2】



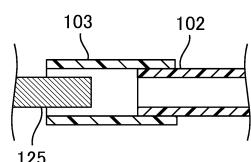
【図5】



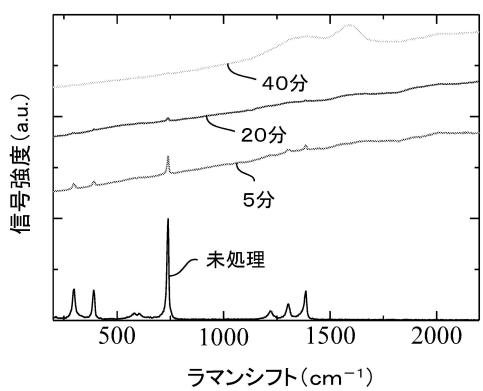
【図6】



【図3】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
A 6 1 L 27/56 (2006.01)	A 6 1 L 27/56
A 6 1 L 27/30 (2006.01)	A 6 1 L 27/30 1 0 0
A 6 1 L 29/10 (2006.01)	A 6 1 L 29/10
A 6 1 F 2/06 (2013.01)	A 6 1 F 2/06
A 6 1 M 25/00 (2006.01)	A 6 1 M 25/00 5 0 0

(72)発明者 中谷 達行

岡山県岡山市北区理大町1 - 1 学校法人加計学園岡山理科大学 技術科学研究所内

(72)発明者 大澤 晋

岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内

(72)発明者 藤井 泰宏

岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内

(72)発明者 内田 治仁

岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開2008-192567 (JP, A)

特開平05-237141 (JP, A)

特開平06-246142 (JP, A)

特表2000-503874 (JP, A)

国際公開第2009/123243 (WO, A1)

特開2015-147974 (JP, A)

特開2006-216468 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 23 C 16 / 00 - 16 / 56