

(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
2014年2月27日(27.02.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/030293 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/004479
- (22) 国際出願日: 2013年7月23日(23.07.2013)
- (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 2012-182477 2012年8月21日(21.08.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東 正樹(AZUMA, Masaki); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 岡 研吾(OKA, Kengo); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 坂口 智可(SAKAGUCHI, Chika); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 奈部谷 光一郎(NABETANI, Koichiro); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 村松 裕也(MURAMATSU, Yuya); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-2 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 森下 賢樹(MORISHITA, Sakaki); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-1-1-12 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, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, IT, LT, LU, LV, MC, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE THERMAL EXPANSION MATERIAL

(54) 発明の名称: 負熱膨張性材料

(57) Abstract: An embodiment of a negative thermal expansion material comprises a compound represented by general formula (1). $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3 \dots (1)$ In the formula (1), M is a metal element which is stable in the trivalent state. Additionally, in the formula (1), x satisfies $0.02 \leq x \leq 0.50$.

(57) 要約: ある態様の負熱膨張性材料は、下記一般式(1)で表される化合物を含む。 $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3 \dots (1)$ (1)式中、Mは3価が安定な金属元素である。また、(1)式中、xは $0.02 \leq x \leq 0.50$ を満たす。



WO 2014/030293 A1

明 細 書

発明の名称：負熱膨張性材料

技術分野

[0001] 本発明は、負の熱膨張性を有する材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、LSI製造などのナノテクノロジーの発展に伴い、熱膨張による位置決め狂いが問題になっている。この問題に対処するため、温めると縮む性質、すなわち負の熱膨張性を有する材料が樹脂に分散されたゼロ膨張材料の開発が進められている。

[0003] 従来、負の熱膨張性を有する材料としては、ペロブスカイト構造を有する BiNiO_3 のうち、 Bi の一部を La で置換した $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{NiO}_3$ で表される負熱膨張性材料が既存材料の3倍もの負の熱膨張を示し、多くの樹脂の熱膨張係数（たとえば、数 $10 \sim 100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ）に見合った負の熱膨張係数を有することが発見されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Springer 利用者情報／2011年11月 P. 261

発明の概要

発明が解決しようとする課題

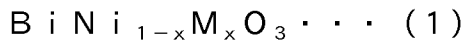
[0005] 上述した負熱膨張性材料では、 Bi の一部を置換するために、高価な希土類元素である La が用いられているため、製造コストが高くなるという課題があった。希土類元素には供給が不安定であるという問題もある。また、 Bi の一部を La で置換した負熱膨張性材料は温度ヒステリシスが大きいいため、ゼロ膨張材料を形成する際に負熱膨張性材料の温度ヒステリシスに応じた樹脂の材料選択が必要となるという課題があった。

[0006] 本発明はこうした課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、製造コ

ストがより安価で原料供給の不安が少ない負熱膨張性材料の提供にある。また、本発明の他の目的は、温度ヒステリシスが抑制された負熱膨張性材料の提供にある。

課題を解決するための手段

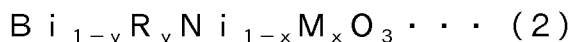
[0007] 本発明のある態様は、負の熱膨張性を有する負熱膨張性材料であって、下記一般式（１）で表される化合物を含むことを特徴とする。



（１）式中、Mは３価イオンとなり得る金属元素である。また、 x は $0.02 \leq x \leq 0.50$ を満たす。

[0008] 上記態様の負熱膨張性材料において、MがAl, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Nb, Ru, Rh, Inからなる群より選ばれてもよい。

[0009] また、Biの一部がRでさらに置換された下記一般式（２）で表される化合物を含んでもよい。



（２）式中、Rは３価イオンにのみなり得る金属元素である。また、 y は $0 < y < 0.50$ を満たす。この場合、RがLa, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yなる群より選ばれてもよい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、製造コストがより安価で原料供給の不安が少なく、温度ヒステリシスが抑制された負熱膨張性材料が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例１～９の各負熱膨張性材料の平均体積の温度依存性を示すグラフである。

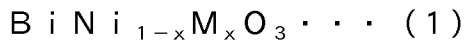
[図2]実施例３、実施例１０および比較例１の各負熱膨張性材料の平均体積の温度依存性を示すグラフである。

[図3]実施例１１の樹脂複合材の熱膨張率の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] (実施形態1)

実施形態1に係る負熱膨張性材料は、母物質の BiNiO_3 において、Niの一部が3価が安定な金属元素Mで置換された化合物である。具体的には、実施形態1に係る負熱膨張性材料は、下記一般式(1)で表される化合物を含む。



(1) 式中、Mは3価イオンとなり得る金属元素であり、好ましくは、3価が他の価数よりも安定な金属元素である。具体的には、MはAl, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Nb, Ru, Rh, Inからなる群より選ばれる。また、(1)式中、xは $0.02 \leq x \leq 0.50$ を満たす。本実施形態に係る負熱膨張性材料は、所定の温度範囲（たとえば、300–390 K）において $-40 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上の負の熱膨張を示す。なお、xが0.02より小さいと、十分な負の熱膨張性を得ることができない。

[0013] 上記一般式(1)で表される化合物の母物質である BiNiO_3 は、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特徴的な価数状態を持つペロブスカイト酸化物である。ペロブスカイト構造では、Ni–O結合が構造の骨格を作っており、Biはその隙間を埋めている。Niの一部を3価が安定な金属元素で置換することにより、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という価数状態が不安定化する。この結果、昇温によって $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni}, \text{M})^{3+}\text{O}_3$ という価数状態への変化が生じ、 Ni^{2+} から Ni^{3+} への価数変化に伴ってNi–Oが収縮すると、全体の体積が収縮する。すなわち、本実施形態に係る負熱膨張性材料によって負の熱膨張が実現される。

[0014] 本実施形態の負熱膨張性材料によれば、高価な希土類元素を用いることなく、より安価で供給の不安が少ない金属元素を用いることにより、負熱膨張性材料の製造コストを低減することができる。さらに、本実施形態の負熱膨張性材料では、Biの一部をLaで置換した $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{NiO}_3$ で表される負熱膨張性材料で生じるような温度ヒステリシスを抑制することができる。

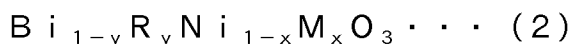
[0015] 本実施の形態の負熱膨張性材料をエンジニアリングプラスチックなどの樹脂材料中に分散させ、樹脂材料の熱膨張が負熱膨張性材料の負の熱膨張で相殺するように材料の選択や各成分の含有量を設定することにより、ゼロ熱膨張材料を得ることができる。

[0016] (負熱膨張性材料の作製方法)

上記一般式(1)で表される化合物の作製方法は特に限定されないが、各金属元素が均一に固溶した複合金属酸化物を合成して任意の形状に成形できる方法であると好ましい。例えば、Bi、M、Niの各酸化物を目的物と同じモル比で混合して高圧(例えば2GPa以上)を付与しながら焼結すると、各金属元素が均一に固溶した複合金属酸化物が得られる。得られた酸化物を粉砕してから、成形して前記焼結の温度以下で焼き固めると、上記一般式(1)で表される化合物からなる熱膨張抑制部材が得られる。この他、本実施の形態に係る負熱膨張性材料は、上述した作製方法に限られず、スパッタ法、化学溶液法、レーザアブレーション法などによる、単結晶基板上の薄膜育成によっても作製することができる。

[0017] (実施形態2)

実施形態2に係る負熱膨張性材料は、母物質のBiNiO₃において、実施形態1と同様にNiの一部が3価イオンとなり得る金属元素Mで置換され、かつ、Biの一部が3価のみを取り得る金属元素Rで置換された化合物である。具体的には、実施形態2に係る負熱膨張性材料は、下記一般式(2)で表される化合物を含む。



(2)式中、Mは3価イオンとなり得る金属元素であり、好ましくは、3価が他の価数よりも安定な金属元素である。具体的には、MはAl、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ga、Nb、Ru、Rh、Inからなる群より選ばれる。xは0.02 ≤ x ≤ 0.50を満たす。Rは3価イオンにのみなり得る金属元素である。RはLa、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Yなる群より選ばれる。また

、 y は $0 < y < 0.05$ を満たす。本実施形態に係る負熱膨張性材料は、金属元素Rの含有量を低減しつつ、実施形態1と同様に負の熱膨張を示す。さらに、本実施形態では、MおよびRの比率を調節することにより、負の熱膨張を示す温度領域を B_i の一部のみを置換した場合と、 N_i の一部のみを置換した場合との間の温度領域に設定することができる。また、本実施の形態では、負の熱膨張を示す温度領域を、 B_i の一部のみを置換した場合と、 N_i の一部のみを置換した場合に比べて、広げることができる。このため、ゼロ熱膨張材料を作製する際に、樹脂材料の選択の幅を広げたり、より幅広い温度範囲でゼロ膨張を実現できるといった効果を奏する。

[0018] (実施形態3)

実施形態3に係る負熱膨張性複合体は、上述したいずれかの実施形態の負熱膨張性材料と樹脂材料とを混合した複合体である。樹脂材料は特に限定されないが、たとえば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネートなどが挙げられる。負熱膨張性材料と樹脂材料との混合比（体積比）は、使用する負熱膨張性材料および樹脂材料の熱膨張係数にもよるが、たとえば、5 : 95 ~ 80 : 20である。本実施形態によれば、樹脂材料の正の熱膨張が負熱膨張性材料の負の熱膨張によって相殺されることにより、温度変化に対する寸法変化の割合が小さい材料が提供される。

実施例

[0019] 以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

[0020] (実施例1 : $B_i N_{i-1-x} M_x O_3$ ($M = Al$ 、 $x = 0.05$))

$B_i_2 O_3$ (3.7040 g)、 N_i (0.9822 g)、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.3139 g)を35%硝酸溶液50mlに溶解し、スターラーで攪拌しながら蒸発乾固させた。得られた粉体を空气中で750℃で熱処理し、酸化物の混合粉とした後、酸化剤として働く過塩素酸カリウムを20質量%混ぜ込み、金カプセルに封入した。このカプセルを高圧合成装置を用いて、6万気圧、1000℃の条件下で30分間処理した。得られた試料を水

洗して塩化カリウムを除去して負熱膨張性材料を得た。

[0021] (実施例2 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 $x=0.10$))

Niを0.8169gを用い、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を0.6278g用いて、Alの比率xを0.10としたことを除いて、実施例1と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0022] (実施例3 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ga}$ 、 $x=0.05$))

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に代えて Ga_2O_3 を0.0798g用いて、Gaの比率xを0.05としたことを除いて、実施例1と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0023] (実施例4 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ga}$ 、 $x=0.10$))

Niを0.9068gを用い、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に代えて Ga_2O_3 を0.1596g用いて、Gaの比率xを0.10としたことを除いて、実施例1と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0024] (実施例5 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Cr}$ 、 $x=0.05$))

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に代えて Cr_2O_3 を0.06490g用いて、Crの比率xを0.05としたことを除いて、実施例1と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0025] (実施例6 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 $x=0.05$))

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に代えて $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を0.3269g用いて、Feの比率xを0.05としたことを除いて、実施例1と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0026] (実施例7 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 $x=0.10$))

Niを0.9068g用い、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に代えて $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を0.6538g用いて、Feの比率xを0.10としたことを除いて、実施例1と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0027] (実施例8 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 $x=0.15$))

Niを0.8788g用い、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に代えて $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を0.9807g用いて、Feの比率xを0.15としたこと

を除いて、実施例 1 と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0028] (実施例 9 : $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 $x=0.05$))

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に代えて $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.2399 g 用いて、 Co の比率 x を 0.05 としたことを除いて、実施例 1 と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0029] (実施例 10 : $\text{Bi}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{La}$ 、 $y=0.05$ 、 $\text{M}=\text{Ga}$ 、 $x=0.05$))

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に代えて Ga_2O_3 を 0.0808 g 用いて、 Ga の比率 x を 0.05 とし、さらに、 Bi_2O_3 を 3.8170 g とし、 La_2O_3 (0.1405 g) を用いて、 La の比率 y を 0.05 としたことを除いて、実施例 1 と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0030] (比較例 1 : $\text{Bi}_{1-y}\text{R}_y\text{NiO}_3$ ($\text{R}=\text{La}$ 、 $y=0.05$))

Bi_2O_3 を 3.8402 g とし、 La_2O_3 (0.1413 g) を用いて La の比率 y を 0.05 し、かつ、 Ni (1.0185 g) を用いて、 M を用いない点を除いて、実施例 1 と同様な手順にて負熱膨張性材料を得た。

[0031] 実施例 1 ～ 10、比較例 1 の各負熱膨張性材料について、粉末 X 線回折装置 (ブルカー社製 D8 ADVANCE) により温度を変えながら格子定数を見積もり、単位胞当たりの平均体積を算出した。図 1 に、実施例 1 ～ 9 の各負熱膨張性材料の平均体積の温度依存性を示す。また、図 2 に、実施例 3、実施例 10 および比較例 1 の各負熱膨張性材料の平均体積の温度依存性を示す。表 1 に実施例 1 ～ 10、比較例 1 の各負熱膨張性材料の線熱膨張係数を示す。

[表1]

	温度範囲 [K]	線熱膨張係数 [ppm/°C]
実施例1	450～520	-179
実施例2	510～520	-184
実施例3	510～530	-440
実施例4	510～570	-230
実施例5	380～420	-190
実施例6	420～480	-140
実施例7	300～390	-84
実施例8	240～320	-44
実施例9	460～480	-320
実施例10	340～380	-98
比較例1	340～390	-100

[0032] 図1および図2に示すように、実施例1～10では、Niの一部を3価イオンとなり得る金属元素Mで置換することにより、比較例1のように希土類元素であるLaを用いずに、あるいはLaの量を減らした状態で、比較例1と同様に負の熱膨張を起こすことを確認した。さらに、実施例7、9では、比較例1と比べて温度ヒステリシスが小さくなることが確認された。

[0033] また、BiおよびNiの一部を同時置換した実施例10では、負の熱膨張を示す温度領域がBiの一部のみをLaで置換した比較例1と、Niの一部のみをGaで置換した実施例3の負の熱膨張を示す温度領域の間に位置することが確認された。BiおよびNiをともに置換し、MおよびRの比率を調節することにより、負の熱膨張を示す温度領域を所望の領域に設定できることが示唆された。また、比較例1では、負の熱膨張の温度ヒステリシスが30Kであるのに対して、実施例9では、負の熱膨張の温度ヒステリシスが15Kに減少すること確認された。

[0034] (実施例11)

実施例8の負熱膨張性材料と、ビスフェノール型のエポキシ樹脂（ナミックス社製）とを体積比20：80にて混合し、樹脂複合体を作製した。この樹脂複合体の熱膨張率の温度依存性を歪みゲージを用いて計測した。図3に、実施例11の樹脂複合材の熱膨張率の温度依存性を示す。エポキシ樹脂単

体の熱膨張係数は 80 ppm/K である。これに対して、実施例 11 の樹脂複合材では、室温近傍での熱膨張係数は -8.4 ppm/K であり、負の値を示すことが確認された。このことから、負熱膨張性材料の添加量を 17 体積％にすれば、熱膨張がゼロになると推察される。

産業上の利用可能性

[0035] 本発明は、負の熱膨張性を有する材料に利用可能である。

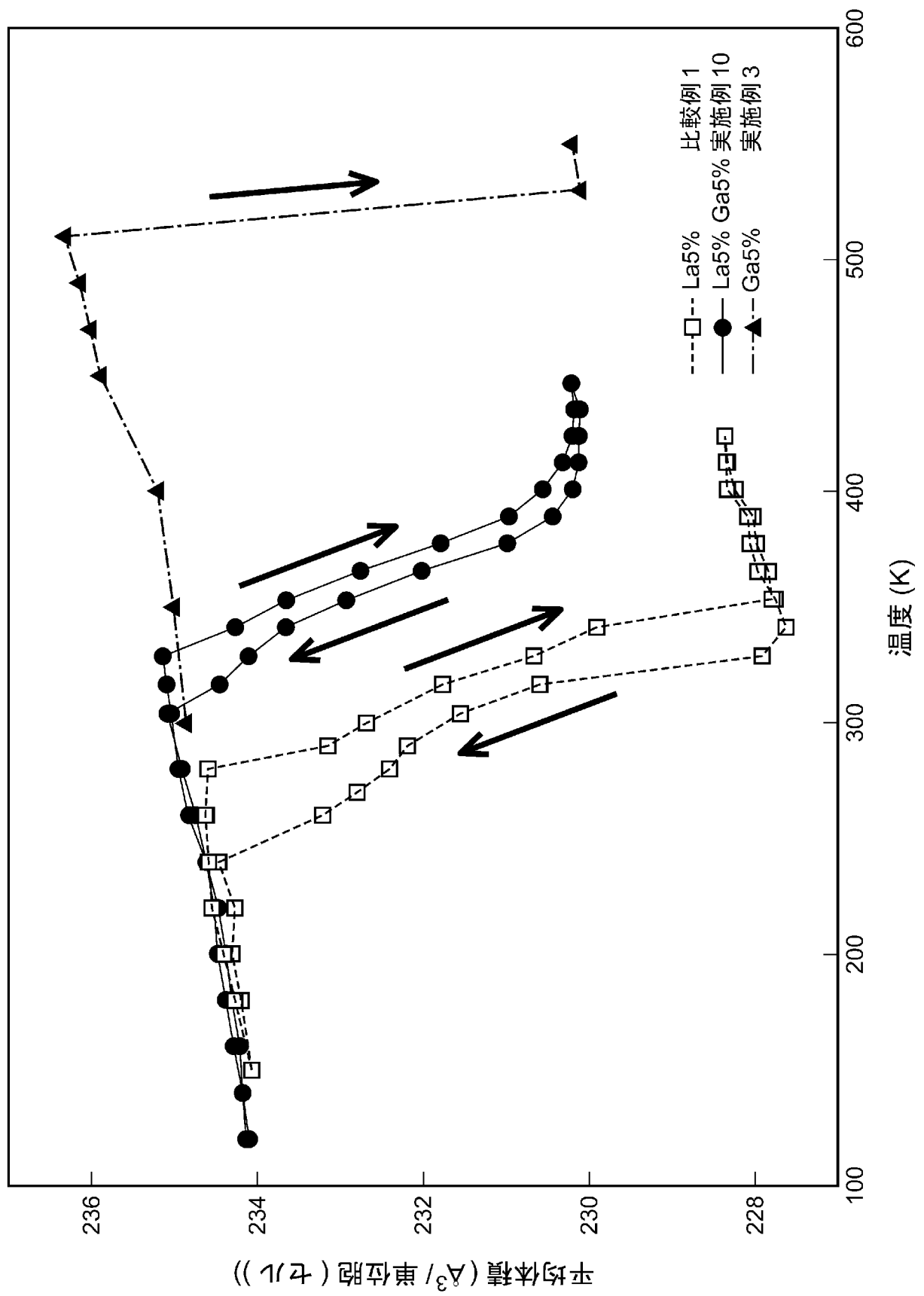
請求の範囲

- [請求項1] 負の熱膨張性を有する負熱膨張性材料であって、
 下記一般式（１）で表される化合物を含むことを特徴とする負熱膨張性材料。

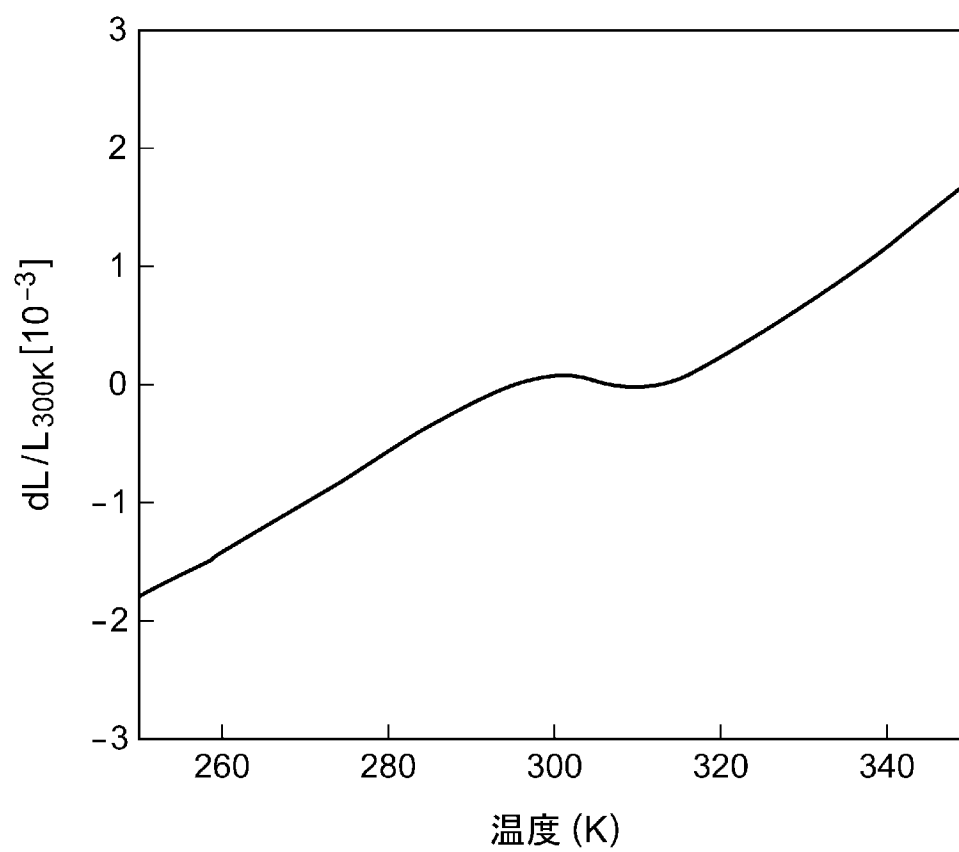
$$\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3 \cdots (1)$$
 （１）式中、Mは３価イオンとなり得る金属元素である。また、 x は $0.02 \leq x \leq 0.50$ を満たす。
- [請求項2] MがAl, Fe, Cr, Gaからなる群より選ばれる請求項１に記載の負熱膨張性材料。
- [請求項3] Biの一部がRでさらに置換された下記一般式（２）で表される化合物を含む請求項１または２に記載の負熱膨張性材料。

$$\text{Bi}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3 \cdots (2)$$
 （２）式中、Rは３価イオンにのみなり得る金属元素である。また、 y は $0 < y < 0.05$ を満たす。
- [請求項4] RがLa, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yからなる群より選ばれる請求項３に記載の負熱膨張性材料。
- [請求項5] 請求項１乃至４のいずれか１項に記載の負熱膨張性材料と樹脂材料とを混合した複合体。

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G53/00(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C04B35/626(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)

C01G53/00, C04B35/00, C04B35/626

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/028005 A1 (Kyoto University), 16 March 2006 (16.03.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2007-194429 A (Fujitsu Ltd.), 02 August 2007 (02.08.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2012-056830 A (Canon Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), entire text; all drawings & US 2012/0040196 A1 & EP 2418923 A1 & CN 102373032 A	1-5

☒ 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
03 October, 2013 (03.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/101153 A1 (Kyoto University), 10 September 2010 (10.09.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2010-029990 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 February 2010 (12.02.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C04B35/626(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. C01G53/00, C04B35/00, C04B35/626

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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
A	WO 2006/028005 A1 (国立大学法人京都大学) 2006.03.16, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-194429 A (富士通株式会社) 2007.08.02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-056830 A (キヤノン株式会社) 2012.03.22, 全文、全図 & US 2012/0040196 A1 & EP 2418923 A1 & CN 102373032 A	1-5

☒ 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

0 3 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

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）

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
A	WO 2010/101153 A1 (国立大学法人京都大学) 2010.09.10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-029990 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010.02.12 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5