

(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
2024年3月7日(07.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/048377 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)
C01B 21/064 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/030202

(22) 国際出願日: 2023年8月22日(22.08.2023)

(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 2022-137089 2022年8月30日(30.08.2022) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮田 建治 (MIYATA Kenji); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 山本 麻菜 (YAMAMOTO Mana); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 祐輔 (SASAKI Yusuke);

〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 戎 ▲崎 ▼遼 (EBISUZAKI Ryoh); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

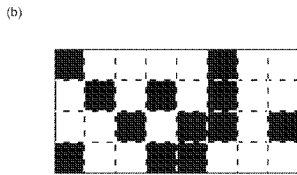
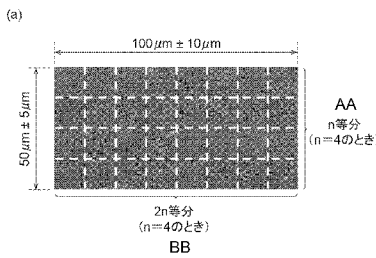
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, 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, MU, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHEET, AND SHEET

(54) 発明の名称: シートの製造方法及びシート

【図2】



AA Division into n equal portions (when n=4)
BB Division into 2n equal portions (when n=4)

(57) Abstract: A method for producing a sheet which comprises a step in which a boron carbide powder is nitrided while being pressed by hot isotactic pressing to obtain a boron carbonitride powder, a step in which the boron carbonitride powder is decarburized to obtain a boron nitride powder, a step in which the boron nitride powder is mixed with a resin to obtain a resin composition, and a step in which the resin composition is formed into a sheet by pressing.

(57) 要約: 炭化ホウ素粉末を熱間等方圧加圧しながら窒化して、炭窒化ホウ素粉末を得る工程と、炭窒化ホウ素粉末を脱炭して、窒化ホウ素粉末を得る工程と、窒化ホウ素粉末を樹脂と混合して、樹脂組成物を得る工程と、樹脂組成物を加圧によりシート状に成形する工程と、を備える、シートの製造方法。

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, SC, 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, 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：シートの製造方法及びシート

技術分野

[0001] 本発明は、シートの製造方法及びシートに関する。

背景技術

[0002] パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、CPU等の電子部品においては、使用時に発生する熱を効率的に放熱することが課題となっている。この課題に対して、熱伝導率が高いセラミックス粉末を含有する放熱部材が用いられる。

[0003] セラミックス粉末としては、高熱伝導率、高絶縁性、低比誘電率等の特性を有している窒化ホウ素粉末が注目されている。窒化ホウ素粉末は、一般的に、鱗片状の窒化ホウ素粒子（一次粒子）が凝集してなる凝集粒子（塊状粒子）で構成されている。例えば、特許文献1には、凝集粒子の形状を一層球状化して充填性を高めると共に、粉末強度の向上を図り、さらには高純度化により、当該粉末を充填した伝熱シート等の絶縁性の向上および耐電圧の安定化を達成したとされる六方晶窒化ホウ素粉末が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-98882号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 窒化ホウ素粉末を用いたシートを得る場合、一般的に、窒化ホウ素粉末と樹脂とを含有する樹脂組成物を加圧してシート状に成形するが、この場合、加圧により樹脂組成物中の窒化ホウ素の凝集粒子が崩れ、凝集粒子を構成していた窒化ホウ素粒子（一次粒子）がシートの主面と平行（加圧方向と垂直）になるように配向しやすい。窒化ホウ素粒子がシートの主面と平行な方向に配向すると、シートの厚み方向への熱伝導率が低下し得ることから、伝熱

シートとして使用するのに適さないおそれがある。

[0006] そこで、本発明の主な目的は、シートの主面と平行な方向への窒化ホウ素粒子の配向が抑制されたシートを製造することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、熱間等方圧加圧法（HIP法）を含む製造方法により得られた窒化ホウ素粉末を用いてシートを成形することにより、シートの主面と平行な方向への窒化ホウ素粒子の配向が抑制されたシートを製造できることを見出した。

本発明は、いくつか側面において、以下の〔1〕～〔3〕を提供する。

〔1〕炭化ホウ素粉末を熱間等方圧加圧しながら窒化して、炭窒化ホウ素粉末を得る工程と、

前記炭窒化ホウ素粉末を脱炭して、窒化ホウ素粉末を得る工程と、

前記窒化ホウ素粉末を樹脂と混合して、樹脂組成物を得る工程と、

前記樹脂組成物を加圧によりシート状に成形する工程と、

を備える、シートの製造方法。

〔2〕窒化ホウ素粒子と、樹脂と、を含有し、

下記（1）～（8）の手順で算出される平均値 X が0.01以上である、シート。

（1）前記シートの任意の断面をSEMにより倍率1000倍で観察した観察画像を取得する。

（2）前記観察画像において前記窒化ホウ素粒子からなる領域とそれ以外の領域とに二値化して、二値化画像を取得する。

（3）前記二値化画像において短辺 $50\mu\text{m}$ ×長辺 $100\mu\text{m}$ の領域Aの短辺方向を n 等分、長辺方向を $2n$ 等分して、複数のセルに区分する（但し、 n は1以上の整数）。

（4）前記複数のセルのうちの1個のセルにおいて、前記1個のセルの全面積を基準とした前記窒化ホウ素粒子からなる領域の面積割合を算出し、前記面積割合が80%以上であれば前記1個のセルが窒化ホウ素領域であると判

断し、前記面積割合が20%未満であれば前記1個のセルが樹脂領域であると判断する。

(5) 前記複数のセルのそれぞれにおいて前記(4)の判断を行い、前記複数のセルの総数を基準とした前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合を算出する。

(6) 前記(3)～前記(5)の手順において、 n が1～200のときの前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合をそれぞれ算出する。

(7) n が1～5のときのそれぞれの前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合の合計値を算出する。

(8) 前記シートの合計5個の断面において前記(1)～(7)の手順で算出されるそれぞれの前記合計値から平均値 X を算出する。

[3] 前記シートの前記合計5個の断面において、 n が200のときのそれぞれの前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合の平均値 Y が0.5以上である、[2]に記載のシート。

発明の効果

[0008] 本発明の一側面によれば、シートの主面と平行な方向への窒化ホウ素粒子の配向が抑制されたシートを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、手順(1)～(7)のフロー図である。

[図2]図2(a)は、二値化画像に含まれる領域Aを複数のセルに区分したときの参考図である。図2(b)は、図2(a)において、複数のセルのそれぞれを窒化ホウ素領域と樹脂領域とのいずれかに判断したときの模式図である。

[図3]実施例1-1のシートの断面のSEM画像である。

[図4]比較例1のシートの断面のSEM画像である。

[図5]実施例4-1のシート及び比較例4のシートを複数のセルに区分したときの1個のセルの一辺の長さ、窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。
- [0011] 本発明の一実施形態に係るシートの製造方法は、炭化ホウ素粉末を熱間等方圧加圧（「熱間静水圧加圧」とも呼ばれる）しながら窒化して、炭窒化ホウ素粉末を得る工程（窒化工程）と、炭窒化ホウ素粉末を脱炭して、窒化ホウ素粉末を得る工程（脱炭工程）と、窒化ホウ素粉末を樹脂と混合して、樹脂組成物を得る工程（混合工程）と、樹脂組成物を加圧によりシート状に成形する工程（成形工程）と、を備える。
- [0012] 炭化ホウ素粉末（炭化ホウ素粒子）は、例えば公知の製造方法により製造することができる。例えば、ホウ酸とアセチレンブラックとを混合した後、不活性ガス雰囲気中で、 $1800\sim 2400^{\circ}\text{C}$ にて、 $1\sim 10$ 時間加熱し、塊状の炭化ホウ素粒子を含む炭化ホウ素粗粉末を得る。得られた炭化ホウ素粗粉末に対して、粉碎、篩分け、洗浄、不純物除去、及び乾燥等を適宜行うことによって炭化ホウ素粉末が得られる。炭化ホウ素粉末の平均粒子径は、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以上、又は $15\mu\text{m}$ 以上であってよく、 $80\mu\text{m}$ 以下、 $60\mu\text{m}$ 以下、又は $40\mu\text{m}$ 以下であってよい。炭化ホウ素粉末の平均粒子径は、体積累積粒度分布が50%となる粒子径（D50）を意味し、レーザー回折散乱法により測定できる。
- [0013] 窒化工程では、窒化反応を進行させる雰囲気下で、炭化ホウ素粉末を容器に充填した状態で熱間等方圧加圧しながら加熱することにより、炭化ホウ素粉末を窒化して炭窒化ホウ素粉末を得る。容器は、例えば、カーボンルツボであってよい。熱間等方圧加圧は、例えば、熱間等方圧加圧装置（例えば、神戸製鋼所製）を用いて行うことができる。
- [0014] 窒化工程における窒化反応を進行させる雰囲気は、炭化ホウ素粉末を窒化する窒化ガス雰囲気であってよい。窒化ガスとしては、窒素ガス、アンモニアガス等であってよく、炭化ホウ素粉末を窒化しやすい観点及びコストの観点から、窒素ガスであってよい。窒化ガスは、1種単独又は2種以上を組合せて用いてよく、窒化ガス中の窒素ガスの割合は、95体積%以上、99体

積%以上又は99.9体積%以上であってよい。

- [0015] 窒化工程における圧力は、10MPa以上、30MPa以上、又は100MPa以上であってよい。窒化工程における圧力は、200MPa以下又は150MPa以下であってよい。
- [0016] 窒化工程における加熱温度は、炭化ホウ素粉末を十分に窒化させる観点から、1600℃以上又は1700℃以上であってよい。窒化工程における加熱温度は、2200℃以下又は2000℃以下であってよい。
- [0017] 窒化工程における加圧及び加熱を行う時間は、炭化ホウ素粉末を十分に窒化させる観点から、3時間以上、5時間以上又は8時間以上であってよい。窒化工程における加圧及び加熱を行う時間は、30時間以下、20時間以下又は10時間以下であってよい。
- [0018] 脱炭工程では、窒化工程にて得られた炭窒化ホウ素粉末（炭窒化ホウ素粒子）と、ホウ素源とを含む混合物を容器に充填した状態で加熱することにより、炭窒化ホウ素粉末を脱炭する。容器は、例えば、窒化ホウ素ルツボであってよい。
- [0019] ホウ素源としては、ホウ酸、酸化ホウ素、又はその混合物が挙げられる。混合物は、必要に応じて当技術分野で用いられるその他の添加物を更に含有していてもよい。炭窒化ホウ素粉末とホウ素源との混合割合は、適宜選定される。ホウ素源としてホウ酸又は酸化ホウ素を用いる場合、ホウ酸又は酸化ホウ素の割合は、炭窒化ホウ素100質量部に対して、例えば50質量部以上又は80質量部以上であってよく、300質量部以下又は200質量部以下であってよい。
- [0020] 脱炭工程における雰囲気は、常圧（大気圧）の雰囲気又は加圧された雰囲気であってよい。脱炭工程における圧力は、例えば0.5MPa以下又は0.3MPa以下であってよく、0.01MPa以上又は0.03MPa以上であってよい。
- [0021] 脱炭工程では、例えば、まず、所定の温度（脱炭開始可能な温度）まで昇温した後に、所定の温度で保持温度まで更に昇温する。所定の温度（脱炭開

始可能な温度)は、例えば、1000℃以上であってよく、1500℃以下又は1200℃以下であってよい。所定の温度(脱炭開始可能な温度)から保持温度へ昇温する速度は、例えば5℃/分以下、4℃/分以下、3℃/分以下、又は2℃/分以下であってよい。

[0022] 保持温度は、粒子成長が良好に起こりやすい観点から、1800℃以上又は2000℃以上であってよい。保持温度は、2200℃以下又は2100℃以下であってよい。

[0023] 保持温度における保持時間は、粒子成長が良好に起こりやすい観点から、例えば、0.5時間以上、1時間以上、3時間以上、又は5時間以上であってよい。保持温度における保持時間は、例えば40時間以下、30時間以下、又は20時間以下であってよい。

[0024] 以上のようにして得られる窒化ホウ素粉末(窒化ホウ素凝集粒子)に対して、篩によって所望の粒子径を有する窒化ホウ素粉末が得られるように分級する工程(分級工程)を実施してもよい。

[0025] 窒化ホウ素凝集粒子は、例えば、複数の窒化ホウ素片(窒化ホウ素一次粒子)により構成されている。窒化ホウ素片は、窒化ホウ素により形成されており、例えば鱗片状の形状を有してよい。

[0026] 複数の窒化ホウ素片同士は、物理的に接触していてもよく、化学的に結合していてもよい。複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合していることは、SEMを用いて、窒化ホウ素片同士の結合部分に窒化ホウ素片間の境界が観察されないことにより確認できる。

[0027] 窒化ホウ素片の平均厚さは、0.5μm以上、1.0μm以上、又は3.0μm以上であってよく、10μm以下であってよい。窒化ホウ素片の長手方向の平均長さは、例えば、1μm以上であってよく、10μm以下であってよい。窒化ホウ素片の平均厚さ及び長手方向の平均長さは、SEMを用いて、倍率1000倍で窒化ホウ素凝集粒子の断面を観察したSEM画像を画像解析ソフトウェア(例えば、株式会社マウンテック製の「Mac-view」)に取り込み、当該SEM画像において測定される40個の窒化ホウ素

片の厚さ及び長手方向の長さの平均値として定義される。

- [0028] 窒化ホウ素凝集粒子は、複数の窒化ホウ素片が積層している領域を有する断面を有していてもよい。複数の窒化ホウ素片が積層していることは、SEMを用いて窒化ホウ素凝集粒子の断面を観察し、複数の窒化ホウ素片が窒化ホウ素片の厚さ方向に並んで配置されていることにより確認できる。
- [0029] 窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $20\ \mu\text{m}$ 以上、又は $30\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下、 $80\ \mu\text{m}$ 以下、又は $60\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、体積累積粒度分布が50%となる粒子径(D50)を意味し、レーザー回折散乱法により測定できる。
- [0030] 窒化ホウ素粉末の嵩密度は、 $0.7\ \text{g}/\text{ml}$ 以上、 $0.72\ \text{g}/\text{ml}$ 以上、 $0.74\ \text{g}/\text{ml}$ 以上、又は $0.75\ \text{g}/\text{ml}$ 以上であってよく、 $0.9\ \text{g}/\text{ml}$ 以下、 $0.8\ \text{g}/\text{ml}$ 以下、又は $0.75\ \text{g}/\text{ml}$ 以下であってよい。
- [0031] 窒化ホウ素凝集粒子は、実質的に窒化ホウ素のみからなってよい。窒化ホウ素凝集粒子が実質的に窒化ホウ素のみからなることは、X線回折測定において、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出されることにより確認できる。
- [0032] 混合工程では、脱炭工程にて得られた窒化ホウ素粉末と、樹脂とを混合することにより、樹脂組成物を得る。
- [0033] 樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変性樹脂、ABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン）樹脂、AAS（アクリロニトリル-アクリルゴム・スチレン）樹脂、及びAES

(アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴムースチレン) 樹脂が挙げられる。

- [0034] 窒化ホウ素粉末の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、樹脂組成物の熱伝導率を向上させ、優れた放熱性能が得られやすい観点から、50体積%以上、55体積%以上、60体積%以上、65体積%以上、又は70体積%以上であってよい。窒化ホウ素粉末の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、成形時に細孔の発生、並びに、絶縁性及び機械強度の低下を抑制できる観点から、85体積%以下、80体積%以下、又は75体積%以下であってよい。
- [0035] 樹脂の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、15体積%以上、20体積%以上、又は25体積%以上であってよく、50体積%以下、45体積%以下、40体積%以下、35体積%以下、又は30体積%以下であってよい。
- [0036] 樹脂組成物は、樹脂を硬化させる硬化剤を更に含有してよい。硬化剤は、樹脂の種類によって適宜選択される。例えば、樹脂がエポキシ樹脂である場合、硬化剤としては、フェノールノボラック化合物、酸無水物、アミノ化合物、及びイミダゾール化合物が挙げられる。硬化剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、例えば、0.5質量部以上又は1.0質量部以上であってよく、15質量部以下又は10質量部以下であってよい。
- [0037] 樹脂組成物は、その他の成分を更に含有してもよい。その他の成分は、硬化促進剤（硬化触媒）、カップリング剤、湿潤分散剤、表面調整剤等であってよい。
- [0038] 硬化促進剤（硬化触媒）としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルフォスフェイト等のリン系硬化促進剤、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール系硬化促進剤、三フッ化ホウ素モノエチルアミン等のアミン系硬化促進剤などが挙げられる。
- [0039] カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップ

リング剤、及びアルミネート系カップリング剤等が挙げられる。これらのカップリング剤に含まれる化学結合基としては、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等が挙げられる。

[0040] 湿潤分散剤としては、リン酸エステル塩、カルボン酸エステル、ポリエステル、アクリル共重合体、ブロック共重合体等が挙げられる。

[0041] 表面調整剤としては、アクリル系表面調整剤、シリコン系表面調整剤、ビニル系調整剤、フッ素系表面調整剤等が挙げられる。

[0042] 窒化ホウ素粉末と樹脂とは、公知の方法により混合することができる。混合工程で得られる樹脂組成物は、必要に応じて溶媒（例えば樹脂を溶解させる溶媒）を更に含んでよく、上述したその他の成分を更に含んでもよい。

[0043] 溶媒としては、アルコール系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、芳香族系溶剤、ケトン系溶剤等が挙げられる。アルコール系溶媒としては、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。グリコールエーテル系溶媒としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等が挙げられる。芳香族系溶剤としては、トルエン、キシレン等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

[0044] 成形工程では、混合工程にて得られた樹脂組成物を加圧によりシート状に成形し、シートを得る。成形工程は、例えば、フィルムアプリケーションを用いて、樹脂組成物を基材上に塗工し、加圧することにより、樹脂組成物をシート状に成形する工程であってよい。

[0045] 成形工程における加圧力は、例えば、1 MPa以上又は5 MPa以上であってもよく、100 MPa以下又は50 MPa以下であってもよい。

[0046] 成形工程においては、成形と同時に又は成形後に、樹脂組成物中の樹脂を一部又は全部を硬化させる工程（硬化工程）が行われてもよい。

[0047] 樹脂を硬化させる方法は、樹脂（及び必要に応じて用いられる硬化剤）の種類に応じて適宜選択される。例えば、樹脂がエポキシ樹脂であり、上述した硬化剤が共に用いられる場合、硬化工程では、加熱により樹脂を硬化させることができる。この場合、加熱温度及び加熱時間を調整することにより、

樹脂を半硬化させることができる。樹脂組成物が溶媒を含む場合は、硬化工程において、樹脂を硬化させると共に、当該溶媒を揮発させてもよい。

[0048] 上記の製造方法により得られるシートは、シートの主面と平行な方向への窒化ホウ素粒子の配向が抑制されている。その理由について本発明者らは以下のように推察する。すなわち、炭化ホウ素粉末を熱間等方圧加圧しながら窒化して炭窒化ホウ素粉末を得た後、当該炭窒化ホウ素粉末を脱炭することによって得られる窒化ホウ素粉末（窒化ホウ素凝集粒子）は、比較的分厚い窒化ホウ素片で構成される。このような窒化ホウ素凝集粒子は、外力が加わってもその形状を維持しやすい傾向がある。そのため、このような窒化ホウ素凝集粒子を用いて樹脂組成物を作製し、樹脂組成物を加圧してシートを形成した場合、シート中の一部の窒化ホウ素凝集粒子は加圧されても崩れにくく、その形状をある程度維持できる。また、このような窒化ホウ素凝集粒子は、窒化ホウ素凝集粒子を構成する窒化ホウ素片のそれぞれが比較的分厚く、窒化ホウ素凝集粒子は高い緻密性（低い空隙率）を有するようになり、窒化ホウ素凝集粒子1粒あたりの窒化ホウ素の量が従来の窒化ホウ素凝集粒子と比べて多くなる。このような窒化ホウ素凝集粒子を用いてシートを形成する場合、従来の窒化ホウ素凝集粒子を用いて同じ充填量（質量基準の仕込み量）でシートを形成する場合と比べて、シートの単位体積当たりの窒化ホウ素凝集粒子（又は窒化ホウ素片）が少なくなるため、シートの形成時に、窒化ホウ素凝集粒子（又は窒化ホウ素片）が圧縮変形する頻度が少なくなる。窒化ホウ素凝集粒子が崩れにくく、シート形成時に圧縮変形する頻度が少ないことにより、窒化ホウ素片（窒化ホウ素一次粒子）がシートの主面と平行な方向に並びにくくなり、シート中で窒化ホウ素粒子の配向が抑制されると推察される。但し、本発明のメカニズムは、上記の理由に限定されない。

[0049] 上記の製造方法により得られるシートは、シートの断面において、窒化ホウ素粒子からなる複数の領域と、それ以外の領域とを有する。上記の製造方法により得られるシートは、シート中で窒化ホウ素凝集粒子がその形状をある程度維持していることにより、シートの断面における窒化ホウ素粒子から

なる領域の面積（窒化ホウ素粒子からなる複数の領域のうちのそれぞれの領域）が、従来の窒化ホウ素凝集粒子を用いて同じ含有量で作製したシートの断面における窒化ホウ素粒子からなる領域の面積よりも大きくなる傾向がある。

[0050] シートの断面における窒化ホウ素粒子からなる領域の面積が比較的大きいことは、下記（１）～（８）の手順で算出される平均値 X が 0.01 以上であることにより確認することができる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、窒化ホウ素粒子と、樹脂と、を含有し、下記（１）～（８）の手順で算出される平均値 X が 0.01 以上である、シートである。図１に手順（１）～（７）のフロー図を示す。

（１）シートの任意の断面をSEMにより倍率 1000 倍で観察した観察画像を取得する。

（２）観察画像において窒化ホウ素粒子からなる領域とそれ以外の領域とに二値化して、二値化画像を取得する。

（３）前記二値化画像において短辺 $50\mu\text{m}$ ×長辺 $100\mu\text{m}$ の領域 A の短辺方向を n 等分、長辺方向を $2n$ 等分して、複数のセルに区分する（但し、 n は 1 以上の整数）。

（４）前記複数のセルのうちの 1 個のセルにおいて、前記 1 個のセルの全面積を基準とした前記窒化ホウ素粒子からなる領域の面積割合を算出し、前記面積割合が 80% 以上であれば前記 1 個のセルが窒化ホウ素領域であると判断し、前記面積割合が 20% 未満であれば前記 1 個のセルが樹脂領域であると判断する。

（５）前記複数のセルのそれぞれにおいて前記（４）の判断を行い、前記複数のセルの総数を基準とした前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合を算出する。

（６）前記（３）～前記（５）の手順において、 n が $1\sim200$ のときの前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合をそれぞれ算出する。

（７） n が $1\sim5$ のときのそれぞれの前記窒化ホウ素領域と判断されたセル

の数の割合の合計値を算出する。

(8) 前記シートの合計5個の断面において前記(1)～(7)の手順で算出されるそれぞれの前記合計値から平均値 X を算出する。

[0051] 手順(1)において、取得する観察画像の画像形式は、b m pとする。取得する画像は、窒化ホウ素粒子からなる領域と、それ以外の領域とに二値化できる程度の鮮明さを有するものであればよい。

[0052] 手順(2)において、観察画像を画像処理ソフトウェア「i m a g e J」に取り込み、M e d i a nフィルタ(3×3 p i x c e l)によりフィルタ処理を行う。その後、窒化ホウ素粒子からなる領域と、それ以外の領域(例えば、樹脂からなる領域)とに大津法による二値化処理を行い、二値化画像を取得する。

[0053] 手順(3)において、領域Aの全体は、二値化画像中に含まれる。領域Aは、短辺50 μ m×長辺100 μ mの領域である。なお、画像処理の都合上、領域Aとして正確に短辺50 μ m×長辺100 μ mの範囲を指定することは難しいため、短辺(50 μ m±5 μ m)×長辺(100 μ m±10 μ m)の領域であれば、平均値 X の算出結果への影響は無視できることから、当該領域を領域Aとみなすことができる。

[0054] 手順(3)において、領域Aは、 n を1以上の整数として、領域Aの短辺方向を n 等分し、領域Aの長辺方向を $2n$ 等分することにより複数のセルに区分される。言い換えると、領域Aは $2n^2$ 個のセルに区分され、各セルは、一辺が50/ n (μ m)の正方形である。例えば、 $n=1$ のとき、領域Aは、領域Aの短辺方向を1等分され(すなわち、領域Aの短辺方向には分割せず)、領域Aの長辺方向を2等分され、2個の正方形(50 μ m×50 μ m)のセルに区分される。

[0055] 図2(a)は、二値化画像に含まれる領域Aを複数のセルに区分したときの参考図である。図2(a)において、領域Aは短辺方向を4等分され、長辺方向を8等分されており、32個の正方形のセルに区分されている。

[0056] 手順(4)において、複数のセルのうちの1個のセルに着目し、1個のセ

ルの全面積を基準とした窒化ホウ素粒子からなる領域の面積割合を算出する。1個のセルにおいて、窒化ホウ素粒子からなる領域の面積割合が80%以上であれば、当該セルは窒化ホウ素粒子により占有される領域であると判断でき、窒化ホウ素粒子からなる領域の面積割合が20%未満であれば、当該セルは窒化ホウ素粒子以外の成分により占有される領域（窒化ホウ素粒子により占有されていない領域）であると判断できる。このように、領域Aを複数のセルに区分し、各セルについて窒化ホウ素粒子からなる領域（窒化ホウ素領域）か、それ以外からなる領域（樹脂領域）かを判断することにより、シートの断面において、窒化ホウ素粒子からなる複数の領域のうちのそれぞれの領域の面積が、比較的大きいか否かを判断することができる。

[0057] 図2(b)は、図2(a)において、複数のセルのそれぞれを窒化ホウ素領域と樹脂領域とのいずれかに判断したときの模式図である。図2(b)において、窒化ホウ素領域と判断されたセルを黒色のセルで示し、樹脂領域と判断されたセルを白色のセルで示している。

[0058] 手順(5)において、複数のセルのそれぞれについて手順(4)の判断を行い、複数のセルの総数を基準とした窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合を算出する。すなわち、窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合は、窒化ホウ素領域と判断されたセルの総数を複数のセルの総数で除することにより算出される。

[0059] 手順(6)において、手順(3)～(5)により、 n が1～200のときの窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合を算出する。すなわち、領域Aを2個のセル、8個のセル、18個のセル、32個のセル、50個のセル、…80000個のセルに区分したときのそれぞれの窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合を算出する。例えば、図2(b)においては、セルの総数は32個であり、窒化ホウ素領域と判断されたセルの数は12個であるから、窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合は、 $0.375 (= 12 / 32)$ である。

[0060] 手順(7)において、 n が1～5のときのそれぞれの窒化ホウ素領域と判

断されたセルの数の割合から合計値を算出する。シートの作製時に窒化ホウ素凝集粒子が崩れにくく、シート中で窒化ホウ素凝集粒子がその形状をある程度維持できている場合、シートの断面において窒化ホウ素粒子からなる領域の面積が比較的大きいことから、 n が1～5のとき（すなわち、領域Aが粗く区分されているとき）であっても、各セルにおいて窒化ホウ素領域と判断されやすくなり、窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合が大きくなる傾向がある。

[0061] 手順（8）において、シートの合計5個の断面の観察画像を取得し、それぞれの観察画像から（1）～（7）の手順により合計値を算出し、合計5個の断面のそれぞれから算出される合計値から平均値 X を算出する。

[0062] 平均値 X は、窒化ホウ素粒子の充填量が多いときでも窒化ホウ素粒子の配向が抑制され、優れた放熱性能を有するシートが得られやすい観点から、0.01以上、0.03以上、0.05以上、0.07以上、0.08以上、0.09以上、又は0.10以上であってもよく、絶縁性及び機械強度の低下を抑制できる観点から、5以下、3以下、2以下、1.8以下、1.6以下、1.2以下、1以下、0.8以下、0.5以下、0.3以下、又は0.2以下であってもよい。

[0063] シートの合計5個の断面において、 n が200のときのそれぞれの窒化ホウ素領域の割合の平均値 Y は、シートの熱伝導率を向上させ、優れた放熱性能が得られやすい観点から、0.5以上、0.52以上、又は0.54以上であってもよい。平均値 Y は、絶縁性及び機械強度の低下を抑制できる観点から、0.8以下、0.75以下、0.7以下、又は0.65以下であってもよい。

[0064] シートの配向性指数は、シートの主面と平行な方向への窒化ホウ素粒子の配向を抑制する観点から、1.5以下、1.3以下、又は1.1.5以下であってもよい。シートの配向性指数は、1以上、3以上、又は5以上であってもよい。

[0065] シートの厚さは、50 μm 以上、80 μm 以上、又は100 μm 以上であ

ってよく、 $500\mu\text{m}$ 以下、 $400\mu\text{m}$ 以下、又は $300\mu\text{m}$ 以下であってよい。

実施例

[0066] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0067] (実施例1-1)

平均粒子径(D50)が $26\mu\text{m}$ である炭化ホウ素粉末をカーボンルツボに充填し、熱間等方圧加圧装置(神戸製鋼所製、02-SYSTEM15×)を用いて窒素ガス雰囲気中で、 1800°C 、 196MPa の条件で1.5時間HIP法により加熱及び加圧し、炭化ホウ素粉末を窒化して炭窒化ホウ素粉末(B_4CN_4)を得た。得られた炭窒化ホウ素粉末100質量部と、ホウ酸150質量部(ホウ酸60質量%)とをヘンシェルミキサーを用いて混合した後、混合物を窒化ホウ素ルツボに充填し、抵抗加熱炉を用いて、常圧、窒素ガス雰囲気中で、保持温度 2000°C 、 0.03MPa の条件で、保持時間5時間で加熱することにより、粗大な粒子を含む粉末(粗粉末)を得た。粗粉末を乳鉢により10分間解砕した後、篩目 $175\mu\text{m}$ のナイロン篩にて分級を行った。これにより、粒子の集合体(粉末)を得た。得られた粉末の一部を回収し、X線回折装置(株式会社リガク製、「ULTIMA-IV」)を用いてX線回折測定したところ、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出され、得られた粉末が窒化ホウ素粉末(平均粒子径 $42.3\mu\text{m}$ 、嵩密度 $0.75\text{g}/\text{ml}$)であることを確認した。

[0068] ナフタレン型エポキシ樹脂(DIC社製、HP4032)100質量部と、硬化剤としてイミダゾール化合物(四国化成社製、2E4MZ-CN)10質量部とを混合し、次いで、得られた窒化ホウ素粉末を窒化ホウ素粉末の充填率が70体積%となるように混合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、 500Pa の減圧脱泡を10分間行い、PET製シート上に厚さが 1.0mm になるように塗布した。その後、温度 150°C 、圧力 30MPa の条件で60分間のプレス加熱加圧を行って、厚さ 0.5mm のシートを作製

した。

[0069] (実施例 1-2)

ホウ酸の量を 100 質量部 (50 質量%) に変更して窒化ホウ素粉末 (平均粒子径 44.7 μm 、嵩密度 0.75 g/ml) を得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてシートを作製した。

[0070] (実施例 1-3)

ホウ酸の量を 81.8 質量部 (45 質量%) に変更して窒化ホウ素粉末 (平均粒子径 51.5 μm 、嵩密度 0.74 g/ml) を得たこと以外は、実施例 1 と同様にしてシートを作製した。

[0071] (比較例 1)

炭化ホウ素粉末を HIP 法により窒化して炭化ホウ素粉末を得るのに代えて、抵抗加熱炉を用いて窒素ガス雰囲気、2000°C、0.85 MPa の条件で 25 時間加熱及び加圧し、炭化ホウ素粉末を窒化して炭窒化ホウ素粉末を得たこと以外は、実施例 1-1 と同様にして窒化ホウ素粉末 (平均粒子径 42.3 μm 、嵩密度 0.67 g/ml) を得て、シートを作製した。

[0072] (実施例 2-1)

温度 150°C、圧力 15 MPa の条件で 60 分間のプレス加熱加圧を行って、シートを作製したこと以外は実施例 1-1 と同様にしてシートを作製した。

[0073] (実施例 2-2)

温度 150°C、圧力 15 MPa の条件で 60 分間のプレス加熱加圧を行って、シートを作製したこと以外は実施例 1-2 と同様にしてシートを作製した。

[0074] (比較例 2)

温度 150°C、圧力 15 MPa の条件で 60 分間のプレス加熱加圧を行って、シートを作製したこと以外は比較例 1 と同様にしてシートを作製した。

[0075] (実施例 3-1)

窒化ホウ素粉末の充填率を 65 体積%に変更して樹脂組成物を得たこと以

外は実施例 2-1 と同様にしてシートを作製した。

[0076] (実施例 3-2)

窒化ホウ素粉末の充填率を 65 体積%に変更して樹脂組成物を得たこと以外は実施例 2-2 と同様にしてシートを作製した。

[0077] (実施例 3-3)

窒化ホウ素粉末の充填率を 65 体積%に変更して樹脂組成物を得たこと以外は実施例 2-3 と同様にしてシートを作製した。

[0078] (比較例 3)

窒化ホウ素粉末の充填率を 65 体積%に変更して樹脂組成物を得たこと以外は比較例 2 と同様にしてシートを作製した。

[0079] (実施例 4-1)

窒化ホウ素粉末の充填率を 60 体積%に変更して樹脂組成物を得たこと以外は実施例 2-1 と同様にしてシートを作製した。

[0080] (実施例 4-2)

窒化ホウ素粉末の充填率を 60 体積%に変更して樹脂組成物を得たこと以外は実施例 2-2 と同様にしてシートを作製した。

[0081] (実施例 4-3)

窒化ホウ素粉末の充填率を 60 体積%に変更して樹脂組成物を得たこと以外は実施例 2-3 と同様にしてシートを作製した。

[0082] (比較例 4)

窒化ホウ素粉末の充填率を 60 体積%に変更して樹脂組成物を得たこと以外は比較例 2 と同様にしてシートを作製した。

[0083] [窒化ホウ素粉末の平均粒子径の測定]

各実施例及び比較例で得られた窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、ISO 13320:2009 に準拠し、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置（ベックマン・コールター株式会社製、「LS-13320」）を用いて測定した。ただし、測定処理の前に試料にホモジナイザーをかけずに測定した。粒度分布測定に際し、窒化ホウ素粉末を分散させる溶媒には水を用い、分散剤

にはヘキサメタリン酸を用いた。このとき水の屈折率には1.33を用い、また、窒化ホウ素粒子の屈折率については1.7の数値を用いた。

[0084] [配向性指数の測定]

各実施例及び比較例で作製したシートについて、X線回折装置（Ultima IV-N）を用いてX線回折ピークを測定し、（002）面のピーク強度／（100）面のピーク強度を、シートにおける窒化ホウ素粒子の配向性指数として測定した。配向性指数の測定結果を表1～4に示す。

[0085] [平均値X、Yの算出]

以下の手順により平均値X、Yを算出した。平均値X、Yの算出結果を表1～4に示す。

（1）各実施例及び比較例で作製したシートの断面をSEMにより倍率1000倍で観察し、bmp形式の観察画像を得た。

（2）得られた観察画像を画像処理ソフトウェア「imageJ」に取り込み、Medianフィルタ（3×3pixel）によりフィルタ処理をした。次いで、窒化ホウ素粒子からなる領域と、それ以外の領域（樹脂領域）とに大津法による二値化処理を行い、二値化画像を得た。

（3）得られた二値化画像における短辺50μm×長辺100μmの領域Aにおいて、領域Aの短辺方向をn等分、長辺方向を2n等分する直線を作図し、複数のセルに区分した（但し、nは1以上の整数）。

（4）まず、n=1として領域Aを2個の50μm×50μmのセルに区分した。2個のセルのうちの1個のセルにおいて、1個のセルの全面積（2500μm²）を基準とした窒化ホウ素粒子からなる領域の面積割合を算出した。算出した面積割合が80%以上であれば当該1個のセルが窒化ホウ素領域であると判断し、面積割合が20%未満であれば当該1個のセルが樹脂領域であると判断した。

（5）2個のセルのそれぞれにおいて上記の（4）の判断を行い、セルの総数（2個）を基準とした窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合を算出した。

(6) n が2～200のときに、上記の(4)、(5)を行い、窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合をそれぞれ算出した。

(7) n が1～5のときのそれぞれの窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合から合計値を算出した。

(8) シートの合計5個の断面において上記の(1)～(7)の手順を行い、各断面において合計値を算出した。合計5個の断面から算出した合計値から平均値 X を算出した。また、合計5個の断面から n が200のとき(領域Aの短辺方向を200等分、長辺方向を400等分したとき)のそれぞれの窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合の平均値 Y を算出した。実施例1-1のシートの断面のSEM画像を図3に、比較例1のシートの断面のSEM画像を図4にそれぞれ示す。また、実施例4-1のシート及び比較例4のシートを複数のセルに区分したときの1個のセルの一辺の長さと、窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合との関係を示すグラフを図5に示す。

[0086] [表1]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1
配向性指数	11.4	9.6	8.0	16.7
平均値 X	1.59	0.73	0.30	0.00
平均値 Y	0.55	0.50	0.54	0.47

[0087] [表2]

	実施例 2-1	実施例 2-2	比較例 2
配向性指数	6.8	5.9	9.7
平均値 X	0.85	1.86	0.00
平均値 Y	0.56	0.65	0.51

[0088]

[表3]

	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	比較例 3
配向性指数	6.0	5.6	5.3	9.3
平均値X	0.26	0.33	0.11	0.00
平均値Y	0.58	0.53	0.56	0.52

[0089] [表4]

	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	比較例 4
配向性指数	5.6	5.7	5.2	10.4
平均値X	0.13	0.45	0.13	0.00
平均値Y	0.52	0.56	0.54	0.51

[0090] [熱伝導率の測定]

実施例1-2及び比較例1で作製したそれぞれのシートから10mm×10mmの大きさの測定用試料を切り出し、キセノンフラッシュアナライザ（NETZSCH社製、LFA447NanoFlash）を用いたレーザーフラッシュ法により、測定用試料の熱拡散率A（ $\text{m}^2/\text{秒}$ ）を測定した。また、測定用試料の比重B（ kg/m^3 ）をアルキメデス法により測定した。また、測定用試料の比熱容量C（ $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ）を、示差走査熱量計（株式会社リガク製、ThermoPlusEvodSC8230）を用いて測定した。これらの各物性値を用いて、熱伝導率H（ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ）を $H=A\times B\times C$ の式から求めた。実施例1-2の熱伝導率の測定結果は、 $24.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、比較例1の熱伝導率の測定結果は、 $17.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった。

請求の範囲

[請求項1] 炭化ホウ素粉末を熱間等方圧加圧しながら窒化して、炭窒化ホウ素粉末を得る工程と、

前記炭窒化ホウ素粉末を脱炭して、窒化ホウ素粉末を得る工程と、

前記窒化ホウ素粉末を樹脂と混合して、樹脂組成物を得る工程と、

前記樹脂組成物を加圧によりシート状に成形する工程と、

を備える、シートの製造方法。

[請求項2] 窒化ホウ素粒子と、樹脂と、を含有し、

下記(1)～(8)の手順で算出される平均値 X が0.01以上である、シート。

(1) 前記シートの任意の断面をSEMにより倍率1000倍で観察した観察画像を取得する。

(2) 前記観察画像において前記窒化ホウ素粒子からなる領域とそれ以外の領域とに二値化して、二値化画像を取得する。

(3) 前記二値化画像において短辺 $50\mu\text{m}$ ×長辺 $100\mu\text{m}$ の領域Aの短辺方向を n 等分、長辺方向を $2n$ 等分して、複数のセルに区分する(但し、 n は1以上の整数)。

(4) 前記複数のセルのうちの1個のセルにおいて、前記1個のセルの全面積を基準とした前記窒化ホウ素粒子からなる領域の面積割合を算出し、前記面積割合が80%以上であれば前記1個のセルが窒化ホウ素領域であると判断し、前記面積割合が20%未満であれば前記1個のセルが樹脂領域であると判断する。

(5) 前記複数のセルのそれぞれにおいて前記(4)の判断を行い、前記複数のセルの総数を基準とした前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合を算出する。

(6) 前記(3)～前記(5)の手順において、 n が1～200のときの前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合をそれぞれ算出する。

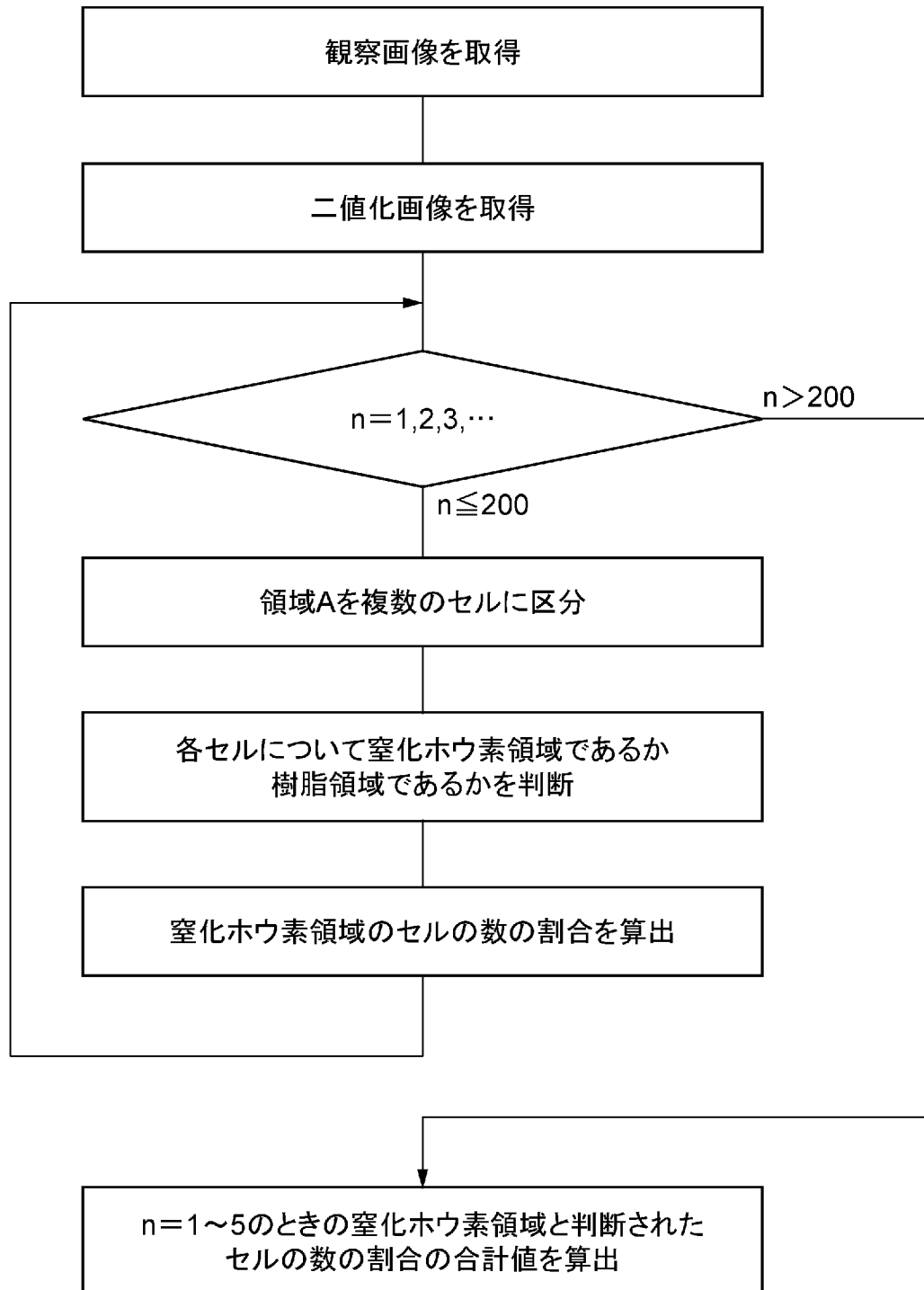
(7) n が 1 ～ 5 のときのそれぞれの前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合の合計値を算出する。

(8) 前記シートの合計 5 個の断面において前記 (1) ～ (7) の手順で算出されるそれぞれの前記合計値から平均値 X を算出する。

[請求項3]

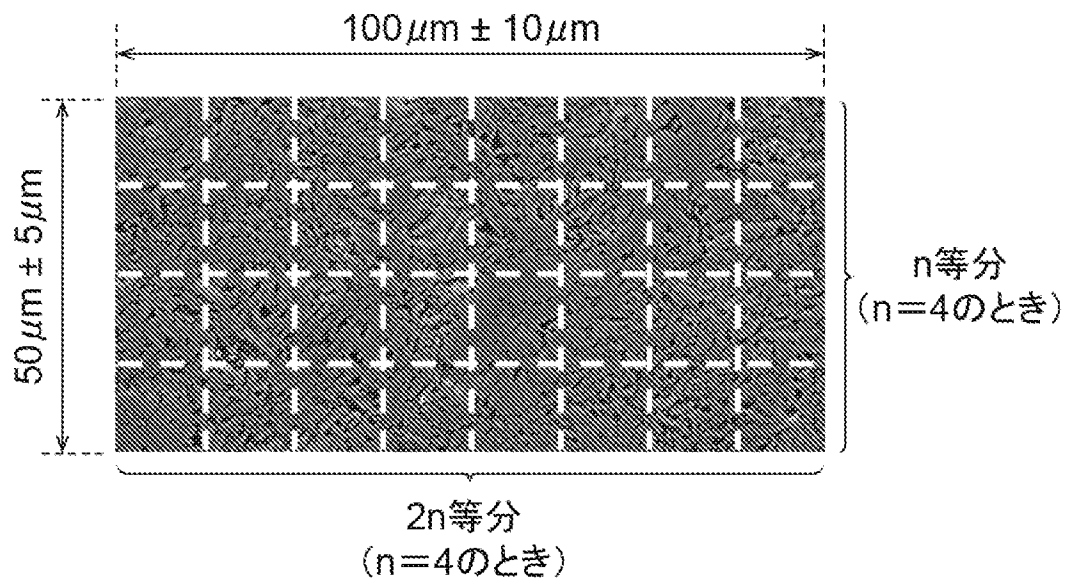
前記シートの前記合計 5 個の断面において、 n が 200 のときのそれぞれの前記窒化ホウ素領域と判断されたセルの数の割合の平均値 Y が 0.5 以上である、請求項 2 に記載のシート。

[図1]

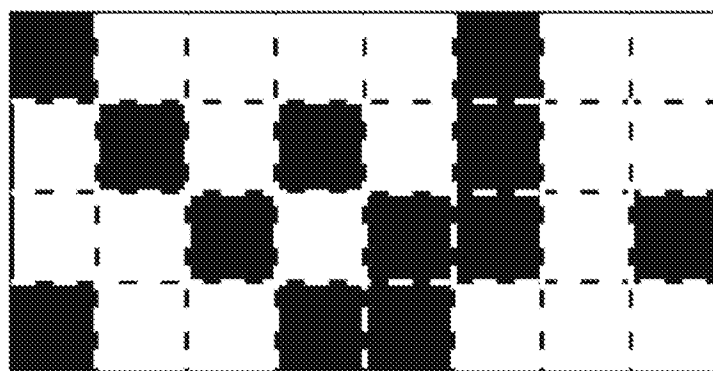


[図2]

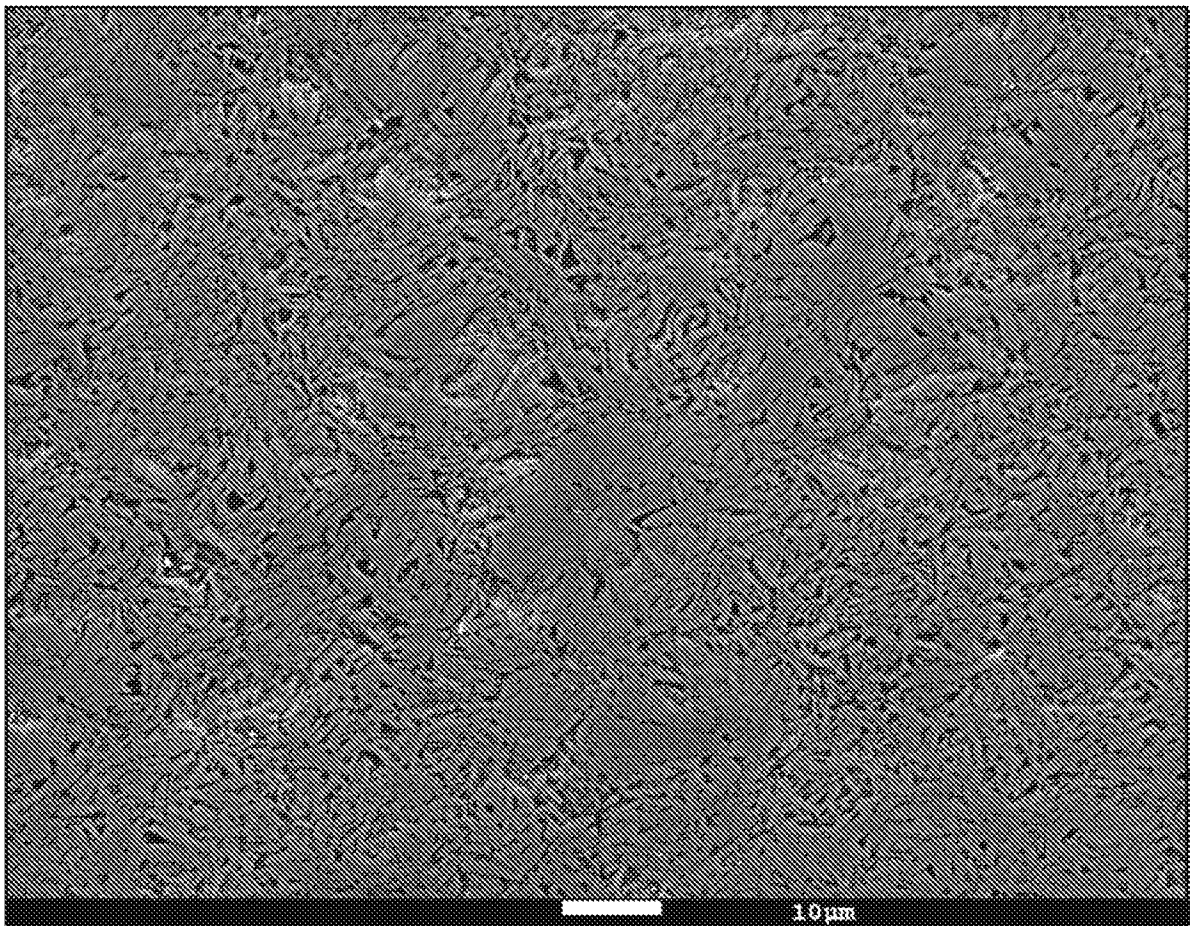
(a)



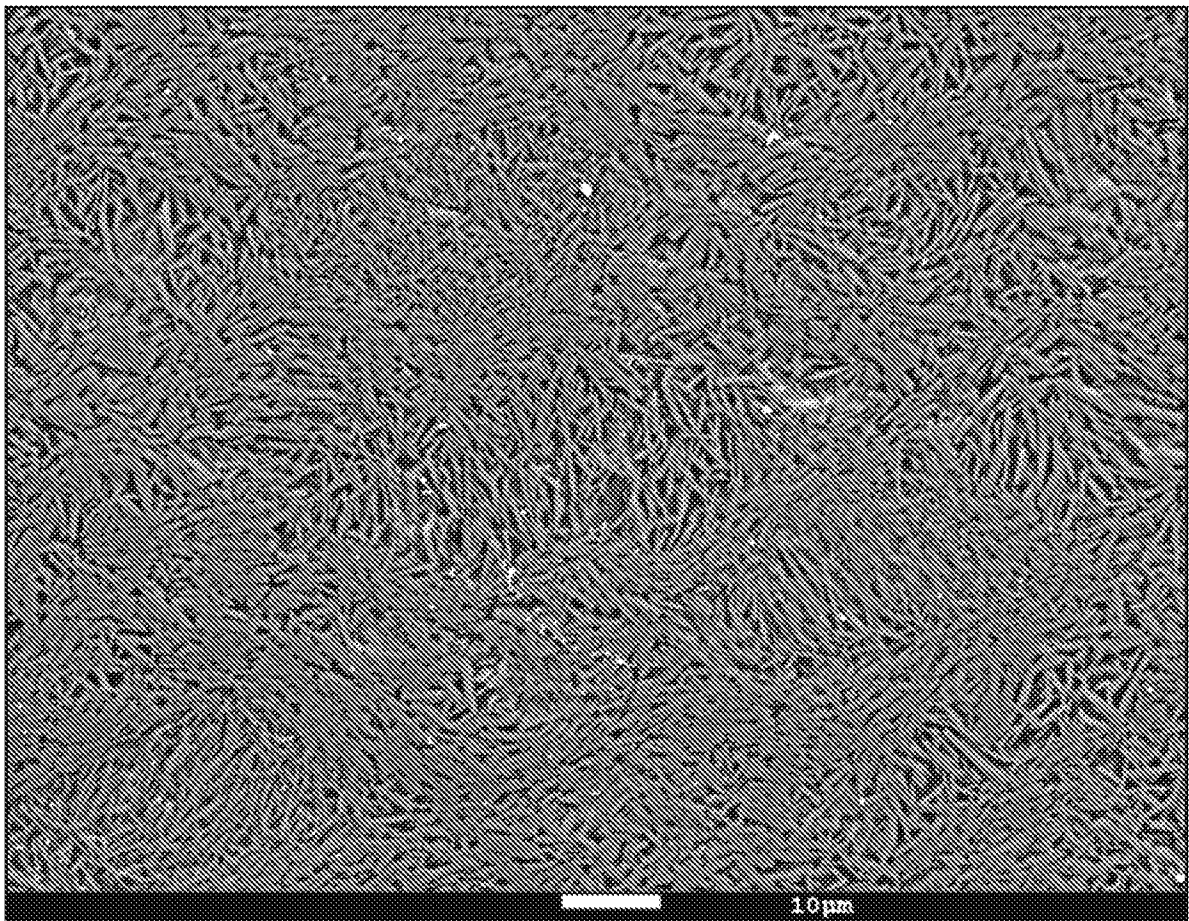
(b)



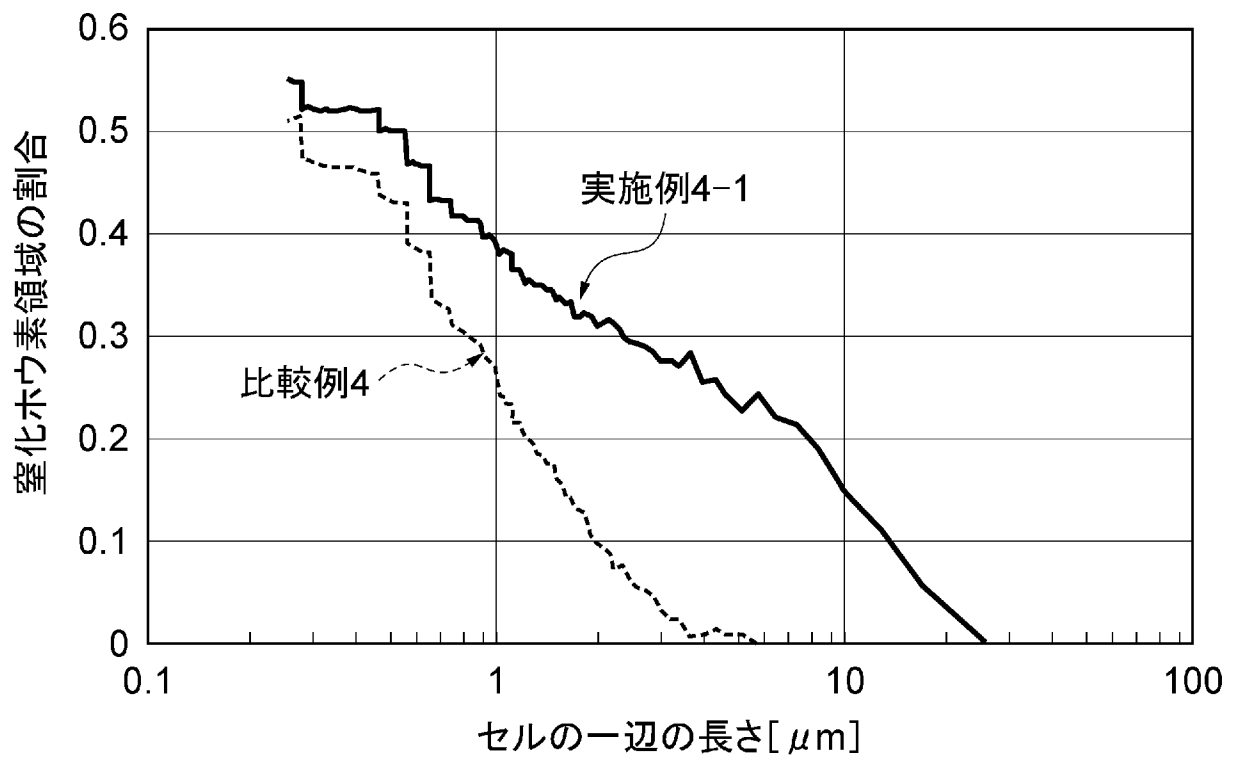
[3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/030202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>C01B 21/064</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/38</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i FI: C08J5/18; C01B21/064 B; C08K3/38; C08L101/00		
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) C08J5/18; C01B21/064; C08K; C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/004600 A1 (DENKA CO., LTD.) 02 January 2020 (2020-01-02) claims, paragraphs [0012]-[0014], [0018]-[0024], [0035], [0045], [0047], [0050], [0061], [0067], examples	1-3
X	WO 2021/079912 A1 (DENKA CO., LTD.) 29 April 2021 (2021-04-29) claims, paragraphs [0034], [0036], [0041], examples	1
A		2, 3
A	JP 2022-106113 A (DENKA CO., LTD.) 19 July 2022 (2022-07-19) entire text	1-3
A	JP 2013-543834 A (ESK CERAMICS GMBH & CO. KG) 09 December 2013 (2013-12-09) entire text	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 30 October 2023		Date of mailing of the international search report 14 November 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/030202

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/004600	A1	02 January 2020	US 2021/0261413 claims, examples	A1
				CN 112334408	A
				KR 10-2021-0022569	A

WO	2021/079912	A1	29 April 2021	US 2022/0388845 claims, examples	A1
				CN 114514195	A
				KR 10-2022-0088418	A

JP	2022-106113	A	19 July 2022	(Family: none)	

JP	2013-543834	A	09 December 2013	US 2012/0114905	A1
				WO 2012/062627	A1
				EP 2637985	A1
				DE 102010050900	A
				CN 103249695	A
				KR 10-2013-0105682	A
				BR 112013011660	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/18(2006.01)i; C01B 21/064(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i FI: C08J5/18; C01B21/064 B; C08K3/38; C08L101/00		
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）） C08J5/18; C01B21/064; C08K; C08L 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 請求項の番号
X	WO 2020/004600 A1 (デンカ株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 請求の範囲、[0012]～[0014]、[0018]～[0024]、[0035]、[0045]、[0047]、[0050]、[0061]、[0067]、実施例	1-3
X	WO 2021/079912 A1 (デンカ株式会社) 29.04.2021 (2021-04-29) 請求の範囲、[0034]、[0036]、[0041]、実施例	1
A		2,3
A	JP 2022-106113 A (デンカ株式会社) 19.07.2022 (2022-07-19) 全文	1-3
A	JP 2013-543834 A (イーエスケイ セラミクス ゲーエムペーハー アンド カンパニー カーゲー) 09.12.2013 (2013-12-09) 全文	1-3
<input 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。		
* 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 “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	30.10.2023	国際調査報告の発送日 14.11.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 芦原 ゆりか 4F 9161 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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/JP2023/030202

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/004600	A1	02.01.2020	US	2021/0261413	A1	
					クレーム、実施例		
				CN	112334408	A	
				KR	10-2021-0022569	A	

WO	2021/079912	A1	29.04.2021	US	2022/0388845	A1	
					クレーム、実施例		
				CN	114514195	A	
				KR	10-2022-0088418	A	

JP	2022-106113	A	19.07.2022	(ファミリーなし)			

JP	2013-543834	A	09.12.2013	US	2012/0114905	A1	
				WO	2012/062627	A1	
				EP	2637985	A1	
				DE	102010050900	A	
				CN	103249695	A	
				KR	10-2013-0105682	A	
				BR	112013011660	A	
