(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6月29日(29.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/120422 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 21/068 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/046411

(22) 国際出願日： 2022年12月16日(16.12.2022)

(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 2021-207697 2021年12月22日(22.12.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社トクヤマ (**TOKUYAMA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 河合 秀昭(**KAWAI, Hideaki**); 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 石本 竜二(**ISHIMOTO, Ryuji**); 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外(**TAGUCHI, Masahiro** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル８階 ダイヤ特許事務所 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, 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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/120422 A1

(54) **Title:** SILICON NITRIDE POWDER

(54) 発明の名称： 窒化ケイ素粉末

(57) **Abstract:** The present invention relates to a silicon nitride powder characterized by having a β conversion rate of at least 80% and a crystal strain of at least 1.0×10^{-3}. According to the present invention, it is possible to provide a silicon nitride powder having high sintering properties even at a low temperature of about 1,800 °C.

(57) 要約： 本発明は、β化率が８０％以上であり、結晶歪が１．０×１０$^{-3}$以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末である。 本発明によれば、１８００℃程度の低温においても焼結性が高い窒化ケイ素粉末を提供することができる。

明　細　書

発明の名称 ： 窒化ケイ素粉末

技術分野

[0001] 本発明は、新規な窒化ケイ素粉末に関する。詳しくは、焼結性が改良されたβ型窒化ケイ素粉末を提供するものである。

背景技術

[0002] 窒化ケイ素粉末に各種の焼結助剤を添加し、高温で焼結させた窒化ケイ素焼結体は、各種セラミックス焼結体の中でも、軽量で且つ常温から高温までの機械的強度が強く、耐薬品性、電気絶縁性に優れる、等の特徴があり、ボールベアリング等の耐摩耗用部材、高温構造用部材として用いられている。また助剤の種類や焼結条件を工夫することにより、熱伝導性も高めることが可能であるため、薄くて強度の高い放熱用基板材料としても使用されるようになってきた。

[0003] 窒化ケイ素粉末の結晶形態としては、α型とβ型とが存在することが知られている。そのうち、α型窒化ケイ素粉末は、焼結過程でβ型として再析出することで、緻密で熱伝導率の高い焼結体を得ることができるため、現在広く使用されている（非特許文献１参照）。

[0004] 一方、燃焼合成法などで得られるβ型窒化ケイ素粉末は、α型窒化ケイ素粉末に比べて焼結性が悪いとされており、焼結体を製造する技術として、例えば、平均粒径０．５μｍのβ型窒化ケイ素粉末と、酸化イッテルビウム及び窒化ケイ素マグネシウム粉末からなる焼結助剤とを含むグリーンシート（被焼成体）を、１０気圧の加圧窒素中、１９００℃で２～２４時間焼結を行い、窒化ケイ素焼結体を得る方法が提案されている（特許文献１参照）。

[0005] 上記のように、β型窒化ケイ素粉末を使用して焼結体を製造する場合は、高温、高圧を必要としていた。

[0006] 上記問題に対して、窒化ケイ素粉末の粒度分布を調整することにより焼結性を向上させることも提案されている（特許文献２参照）が、工業的な実施

において更なる焼結性の改良が望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００２－１２８５６９号公報

特許文献2：ＷＯ２０２１／１０７０２１号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：日本舶用機関学会誌、１９９３年９月、第２８巻、第９号、ｐ５４８－５５６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明の目的は、低温においても焼結性が高い窒化ケイ素粉末を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、粉末を構成するβ型窒化ケイ素の結晶歪を制御することにより、前記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明によれば、β化率が８０％以上であり、結晶歪が１．０×１０$^{-3}$以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明の窒化ケイ素粉末によれば、焼成温度が１８００℃程度の低温においても良好な焼結性を発揮するため、窒化ケイ素の分解を防止するための加圧を殆ど行うことなく、緻密で、熱伝導性及び強度の高い焼結体を得ることが可能となる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の窒化ケイ素粉末は、β化率が８０％以上、好ましくは８５％以上、より好ましくは９０％以上である。

[0014] なお、窒化ケイ素粉末のβ化率とは、窒化ケイ素粉末におけるα相とβ相

の合計に対するβ相のピーク強度割合［１００×（β相のピーク強度）／（α相のピーク強度＋β相のピーク強度）］を意味し、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により求められる。より詳細には、Ｃ．Ｐ．Ｇａｚｚａｒａ ａｎｄ Ｄ．Ｒ．Ｍｅｓｓｉｅｒ：Ｃｅｒａｍ．Ｂｕｌｌ．，５６（１９７７），７７７－７８０に記載された方法により、窒化ケイ素粉末のα相とβ相の重量割合を算出することで求められる。

[0015] 本発明の窒化ケイ素粉末は、結晶歪みが１．０×１０$^{-3}$以上に調整されたものであることが重要である。即ち、本発明者らの研究により、結晶歪が窒化ケイ素粉末の焼結性に影響を与えること、また、かかる結晶歪を特定値以上に調整することにより、焼結性の改良効果が顕著に表れることが判明した。

前記窒化ケイ素粉末の結晶歪は、焼結性の改良効果を高める観点から、好ましくは２．０×１０$^{-3}$以上であり、より好ましくは３．０×１０$^{-3}$以上であり、さらに好ましくは５．０×１０$^{-3}$以上である。また、結晶歪の上限値は特に限定されるものではないが、窒化ケイ素粉末の結晶歪は好ましくは５．０×１０$^{-2}$以下、より好ましくは３．０×１０$^{-2}$以下である。

[0016] 前記窒化ケイ素粉末の結晶歪は、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）により以下の手順で算定した値である。

[0017] 即ち、２θが１５～８０°の範囲を０．０２°のステップでＸ線検出器を走査して得られたＸ線回折パターンより、β相の（１０１）、（１１０）、（２００）、（２０１）および（２１０）面の各々の積分幅を算出し、前記積分幅を下記の式２のＷｉｌｌｉａｍｓｏｎ－Ｈａｌｌ式に代入し、下記の式２における「２ｓｉｎθ／λ」をＸ軸、「βｃｏｓθ／λ」をＹ軸としてプロットし、最小二乗法により得られた直線の傾きより結晶歪み（η）を算定する。

[0018] βｃｏｓθ／λ＝η×（２ｓｉｎθ／λ）＋（１／Ｄｃ） （２）

（β：積分幅（ｒａｄ）、θ：ブラッグ角度（ｒａｄ）、η：結晶歪み、λ：Ｘ線波長、Ｄｃ：結晶径（ｎｍ））

本発明の窒化ケイ素粉末において、他の特性は特に制限されるものではなく、焼結に使用される公知の窒化ケイ素粉末の特性を有することができる。

[0019] 例えば、窒化ケイ素粉末の平均粒径Ｄ５０は、０．５～３μｍであることが好ましく、０．７～１．７μｍであることがより好ましい。このような平均粒径の窒化ケイ素粉末を用いると、焼結が一層進行し易くなる。平均粒径Ｄ５０は、レーザー回折散乱法により測定して得られた粒度分布を示す体積基準の累積曲線における５０％値である。また、上記窒化ケイ素粉末において、粒度分布を示す体積基準の累積曲線における９０％値であるＤ９０は、５μｍ以下、好ましくは、２～５μｍであることが好ましい。

[0020] このような粒度分布を有する窒化ケイ素粉末を用いると、前記結晶歪を調整することによる効果と相俟って、緻密で、熱伝導性及び強度の高い窒化ケイ素焼結体を一層得易くなる。

[0021] また、窒化ケイ素粉末の比表面積は７～２０ｍ^2／ｇであることが好ましい。窒化ケイ素粉末の比表面積が２０ｍ^2／ｇを超えると、固溶酸素量が増大し易くなり、比表面積が７ｍ^2／ｇ未満であると、焼結性が低下し、緻密で、熱伝導性及び強度の高い窒化ケイ素焼結体が得難くなる傾向にある。窒化ケイ素粉末の比表面積は、より好ましくは１２～１５ｍ^2／ｇである。

[0022] なお、本発明において比表面積は、窒素ガス吸着によるＢＥＴ１点法を用いて測定したＢＥＴ比表面積を意味する。

[0023] 更に、本発明の窒化ケイ素粉末の全酸素量は、特に限定されないが１質量％以上であることが好ましい。全酸素量とは、上記した固溶酸素（内部酸素）量と、外部酸素量との合計である。全酸素量がこれら下限値以上であると、例えば、粒子表面の酸化ケイ素などにより焼結が促進されやすくなるという効果が発揮される。また、窒化ケイ素粉末の全酸素量は、１０質量％以下であることが好ましい。

[0024] 更にまた、本発明の窒化ケイ素粉末の固溶酸素量は、０．２質量％以下であることが好ましい。固溶酸素量が０．２質量％を超えると、本発明の特徴である焼成条件で焼成して得られる窒化ケイ素焼結体の熱伝導率が低くなる

傾向にある。高熱伝導率の窒化ケイ素焼結体を得る観点から、窒化ケイ素粉末の固溶酸素量は、特に０．１質量％以下が好ましい。

[0025] ここで、固溶酸素量とは、窒化ケイ素粉末の粒子内部に固溶された酸素（以下、内部酸素ともいう）のことを意味し、粒子表面に不可避的に存在するSiO_2などの酸化物由来の酸素（以下、外部酸素ともいう）は含まない。

[0026] 本発明の窒化ケイ素粉末は、後述のように、窒化ケイ素粉末の粉砕を比較的長時間行うことにより得ることができるが、粉砕によって混入し易い金属不純物の量が可及的に低く抑えたものであることが好ましい。具体的には、鉄、及びアルミニウムの含有量がそれぞれ５００ｐｐｍ以下、好ましくは、１００ｐｐｍ以下、更に好ましくは、５０ｐｐｍ以下、上記金属を含んだ不純物金属の総含有量が１０００ｐｐｍ以下、好ましくは３００ｐｐｍ以下、更に好ましくは、２００ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0027] ＜窒化ケイ素粉末の製造＞

本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法は、上述した特性を有する窒化ケイ素粉末を得られる方法であれば特に限定されない。窒化ケイ素粉末の製造方法としては、例えば、シリカ粉末を原料として、炭素粉末存在下において、窒素ガスを流通させて窒化ケイ素を生成させる還元窒化法、シリコン粉末と窒素とを高温で反応させる直接窒化法、ハロゲン化ケイ素とアンモニアとを反応させるイミド分解法などを適用できるが、上述した特性を有する窒化ケイ素粉末を製造しやすい観点から、直接窒化法が好ましく、中でも自己燃焼法を利用する直接窒化法（燃焼合成法）がより好ましい。

[0028] 燃焼合成法は、シリコン粉末を原料として使用し、窒素雰囲気下で原料粉末の一部を強制着火し、原料化合物の自己発熱により窒化ケイ素を合成する方法である。燃焼合成法は、公知の方法であり、例えば、特開２０００－２６４６０８号公報、国際公開第２０１９／１６７８７９号などを参照することができる。

[0029] 上記燃焼合成法において使用する上記原料粉末は、シリコン粉末を少なくとも含み、好ましくはシリコン粉末及び希釈剤を含有する。以下のとおり、

原料粉末を調製することにより、本発明の窒化ケイ素粉末を得やすくなる。

原料粉末に含まれるシリコン粉末の平均粒径は、好ましくは１～２０μｍであり、より好ましくは２～１０μｍである。

希釈剤としては、窒化ケイ素粉末を使用することが好ましい。該希釈剤として使用する窒化ケイ素粉末の平均粒径は、好ましくは０．１～１０μｍであり、より好ましくは０．５～５μｍである。

なお、上記シリコン粉末及び窒化ケイ素粉末の平均粒径は、レーザー回折散乱法により測定して得られた粒度分布を示す体積基準の累積曲線における５０％値である。

原料粉末におけるシリコン粉末の含有量は、好ましくは５０～９５質量％であり、より好ましくは７０～９０質量％である。また、原料粉末における希釈剤の含有量は、好ましくは５～５０質量％であり、より好ましくは１０～３０質量％である。希釈剤の含有量がこれら下限値以上であると、原料粉末の発熱が低減されて、温度のコントロールが容易になる。希釈剤の含有量がこれら上限値以下であると、反応容器内に充填された原料粉末全般に金属の窒化燃焼熱を容易に伝播させることができる。

[0030] 原料粉末には、シリコン粉末及び必要に応じて用いられる希釈剤以外のその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩化物、酸化カルシウム、酸化イットリウム、酸化マグネシウム等の酸化物などが挙げられる。その他の成分は、原料粉末全量基準で好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは１質量％以下、さらに好ましくは０質量％である。

[0031] 前記窒化ケイ素粉末の製造方法において、高純度の原料を用いることにより、固溶酸素量を前記範囲に低く抑えることができる。例えば、直接窒化法により窒化ケイ素粉末を製造する場合は、使用する原料として、内部に酸素が固溶する要因が無いシリコン粉末を使用することが好ましく、具体的には、半導体グレードのシリコン由来、例えば、上記シリコンを切断等の加工する際に発生する切削粉を代表とするシリコン粉末を使用することが好ましい

。上記半導体グレードのシリコンは、ベルジャー式反応容器内で、高純度のトリクロロシランと水素とを反応させる、いわゆる「ジーメンス法」により得られる多結晶シリコンが代表的である。

[0032] 燃焼合成法において、上述した原料粉末は、反応容器（セッター）に充填される。反応容器は、セラミックス製、黒鉛製などの耐熱性の反応容器であることが好ましい。本発明の窒化ケイ素粉末を得やすくする観点から、反応容器内の原料粉末層の嵩密度は、好ましくは０．１～１．０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲、より好ましくは０．３～０．７ｇ／ｃｍ^{3}の範囲に設定することが好ましい。

[0033] 本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法において、前記結晶歪みの調整方法は特に制限されるものではなく、また、前記燃焼合成法を採用することによりある程度大きい結晶歪みを有するβ型窒化ケイ素粉末が得られるが、更に特定の粉砕を比較的長時間行うことにより、結晶歪みを前記範囲まで大きくすることが可能である。上記粉砕方法としては、振動ボールミルのようにシェアが掛かり易い粉砕機を用いて、前記結晶歪となるまで粉砕する方法が挙げられる。

[0034] 例えば、振動ボールミルによる粉砕の具体的な条件を挙げれば、直径１０～２０ｍｍのボールを見掛け充填率で７０～９５％、好ましくは、７５～９０％となるように充填し、窒化ケイ素粉末を、ボールを充填後の空隙の５０～１００％、好ましくは、６０～８０％充填し、振動幅４～１６ｍｍ、好ましくは、５～１３ｍｍ、振動数６００～２０００回／分、好ましくは、１０００～１５００回／分、重力加速度倍率４～１０Ｇ、好ましくは、４～７Ｇの条件とすることが好ましい。上記条件において、粉砕を５～２０時間、好ましくは、１０～１５時間行うことが好ましい。また、粉砕中の温度は、５０～１２０℃となるように調整することが更に好ましい。

[0035] 更に、前記ボールとして、硬度がβ型窒化ケイ素とほぼ等しい材質のもの、具体的には、窒化ケイ素焼結体よりなるボールを使用することにより、粉砕を長時間行った場合の微粉の発生を適度に抑制しながら結晶歪みを調整す

ることができ好ましい。また、共材の使用により、粉砕して得られる窒化ケイ素粉末のボールからの汚染を効果的に防止することも可能となる。

[0036] 尚、粉砕においては、エタノール等の粉砕助剤を必要に応じて使用することができる。また、粉砕により生成した微粉は、前記粒度分布に調整するため、一部をカットすることも必要に応じて実施することができる。

[0037] ［窒化ケイ素焼結体の製造方法］

本発明は、前記窒化ケイ素粉末の成形体を窒素雰囲気下で焼成することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法をも提供する。上記焼結体の形状は特に制限されないが、基板が代表的であり、かかる窒化ケイ素焼結基板の代表的な製造方法を例示すれば、前記した本発明の窒化ケイ素粉末と焼結助剤とを含有し、アルミニウム元素の総含有量が８００ｐｐｍ以下に調整されたグリーンシートを、不活性ガス雰囲気及び０．１ＭＰａ・Ｇ以上０．５ＭＰａ・Ｇ未満の圧力下、１２００～１８００℃の温度に加熱して窒化ケイ素を焼結する方法が挙げられる。

[0038] 上記方法においては、窒化ケイ素粉末のβ化率が高いにも拘わらず、特定の結晶歪みを有する本発明の窒化ケイ素粉を使用することにより、低温且つ低定圧で緻密な焼結を行うことを可能とし、高い熱伝導性及び強度を有する窒化ケイ素焼結基板を得ることができる。

[0039] 前記窒化ケイ素焼結基板の製造方法において、焼結助剤は、公知のものが特に制限なく使用されるが、特に、酸素を持たない化合物を含む焼結助剤を含有することが好ましい。このような焼結助剤を用いることにより、得られる窒化ケイ素焼結体の熱伝導率の低下を防止することができる。

[0040] 上記酸素を持たない化合物としては、希土類元素又はマグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物（以下、特定の炭窒化物系の化合物ともいう）が好ましい。このような、特定の炭窒化物系の化合物を用いることで、より効果的に熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくなる。この理由は定かではないが、上記特定の炭窒化物系の化合物が、窒化ケイ素粉末に含まれる酸素を吸着するゲッター剤として機能し、結果として熱伝導率が高い窒化ケイ素

焼結体が得られるものと推定される。

[0041] 希土類元素を含む炭窒化物系の化合物において、希土類元素としては、Ｙ（イットリウム）、Ｌａ（ランタン）、Ｓｍ（サマリウム）、Ｃｅ（セリウム）などが好ましい。希土類元素を含む炭窒化物系の化合物としては、例えば、$Y_2Si_4N_6C$、$Yb_2Si_4N_6C$、$Ce_2Si_4N_6C$、などが挙げられ、これらの中でも、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくする観点から、$Y_2Si_4N_6C$、$Yb_2Si_4N_6C$が好ましい。マグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物としては、例えば$MgSiN_2$、$MgSi_4N_6C$などが挙げられる。また、これら特定の炭窒化物系の化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0042] また、焼結助剤は、上記酸素を持たない化合物に加えて、さらに金属酸化物を含むことができる。焼結助剤が、金属酸化物を含有することで、窒化ケイ素粉末の焼結が進行しやすくなり、より緻密で強度が高い焼結体を得やすくなる。

[0043] 金属酸化物としては、例えば、イットリア（Y_2O_3）、マグネシア（ＭｇＯ）、セリア（ＣｅＯ）などが挙げられる。これらの中でも、イットリアが好ましい。金属酸化物は１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0044] 焼結助剤に含まれる、前記特定の炭窒化物系の化合物を代表とする酸素を持たない化合物と金属酸化物との質量比（酸素を持たない化合物／金属酸化物）は、好ましくは０．２～４であり、より好ましくは０．６～２である。このような範囲であると、より緻密で、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得易くなる。

[0045] また、前記グリーンシートにおける焼結助剤の含有量は、窒化ケイ素粉末１００質量部に対して、好ましくは３～２０質量部であり、より好ましくは７～１０質量部である。

[0046] 更に、前記グリーンシートは、バインダーを使用して成形することができる。この場合、グリーンシートは後述する成形用組成物をシート状に成形し

、これを必要に応じて乾燥し、公知の条件にて脱脂を行うことによりバインダーを除去して焼成に供される。

[0047] バインダーとしては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、アルギン酸、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、アクリル樹脂などが挙げられる。

[0048] グリーンシートの製造に使用するバインダーの含有量は、窒化ケイ素粉末１００質量部に対して、好ましくは１～３０質量部であり、成形方法に応じて適宜その割合を決定すればよい。

[0049] 前記グリーンシートのアルミニウム元素の総含有量（質量）は８００ｐｐｍ以下であることが好ましい。すなわち、本発明において使用するグリーンシートは、アルミニウム元素の量が非常に少ないものであり、これにより得られる窒化ケイ素焼結体のアルミニウム元素の含有量をかかる範囲に低く抑えることができ、高い熱伝導率を発揮することが可能となる。グリーンシートのアルミニウム元素の総含有量は、好ましくは７００ｐｐｍ以下であり、より好ましくは６００ｐｐｍ以下である。

[0050] 本発明において使用するグリーンシートの製造方法は特に限定されず、例えば、窒化ケイ素粉末、及び焼結助剤を少なくとも含有する成形用組成物を、公知の成形手段によって成形する方法が挙げられる。公知の成形手段としては、例えば、プレス成形法、押出し成形法、射出成形法、ドクターブレード法などが挙げられるが、特に、ドクターブレード法が好適である。

[0051] また、成形用組成物には、取り扱い易さや、成形のし易さなどの観点から、溶剤を含有させてもよい。溶剤としては、特に限定されず、アルコール類、炭化水素類などの有機溶剤、水などを挙げることができるが、本発明においては、水を用いることが好ましい。すなわち、窒化ケイ素粉末、焼結助剤、及び水を含む成形用組成物を成形して、グリーンシートを得ることが好ましい。溶剤として水を用いる場合は、有機溶剤を用いる場合と比較して、環境負荷が低減され好ましい。

[0052] 前記窒化ケイ素焼結体の製造方法においては、上記したグリーンシートを必要に応じて脱脂後、一定の条件下で焼成し、窒化ケイ素を焼結させる。上記焼成においてグリーンシートには予め窒化ホウ素粉末よりなる離型材を塗布するのが一般的である。

[0053] 上記焼成は、不活性ガス雰囲気下において行う。不活性ガス雰囲気下とは、例えば、窒素雰囲気下、又はアルゴン雰囲気下などを意味する。また、焼成は上記不活性ガス雰囲気下において、０ＭＰａ・Ｇ以上０．１ＭＰａ・Ｇ未満の圧力下で行うことが好ましい。また、圧力は、好ましくは０ＭＰａ・Ｇ以上０．０５ＭＰａ・Ｇ以下であることが好ましい。ここで、圧力単位のＭＰａ・Ｇの末尾のＧはゲージ圧力を意味する。

[0054] かかる焼成条件においては高圧を必要としないため、マッフル炉、管状炉などのバッチ炉で行うこともできるし、プッシャー炉などの連続炉で行うことも可能である。

[0055] グリーンシートは、１５００～１８００℃の温度に加熱して焼成させる。温度が１５００℃未満であると窒化ケイ素の焼結が進行し難くなり、１８００℃を超えると窒化ケイ素が分解しやすくなる。このような観点から、焼成させる際の加熱温度は、１６００～１８００℃が好ましい。また、焼成時間は、特に限定されないが、３～２０時間程度とすることが好ましい。

[0056] 尚、前記グリーンシートの形成にバインダーを使用する場合、バインダーなどの有機成分の除去は、脱脂工程を設けて行うことが好ましい。上記脱脂条件は、特に限定されないが、例えば、グリーンシートを空気中又は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で４５０～６５０℃に加熱することにより行えばよい。

[0057] 尚、窒化ケイ素焼結基板は、焼成後、必要に応じてブラスト処理を行い付着する窒化ホウ素粉末よりなる離型材等の付着物を除去して製品とされる。

実施例

[0058] 以下、本発明をさらに具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において、各種物性の測定

は以下の方法によって行ったものである。

[0059] （１）窒化ケイ素粉末のβ化率

窒化ケイ素粉末のβ化率は、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により求めた。具体的には、Ｃ．Ｐ．Ｇａｚｚａｒａ　ａｎｄ　Ｄ．Ｒ．Ｍｅｓｓｉｅｒ：Ｃｅｒａｍ．Ｂｕｌｌ．，５６（１９７７），７７７－７８０に記載された方法により、窒化ケイ素粉末のα相とβ相の重量割合を算出し、β化率を求めた。

[0060] （２）窒化ケイ素粉末の結晶歪み

ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）により次の手順で算定した。２θが１５～８０°の範囲を０．０２°のステップでＸ線検出器を走査して得られた試料粉末のＸ線回折パターンより、β相の（１０１）、（１１０）、（２００）、（２０１）および（２１０）面の各々の積分幅を算出し、前記積分幅を下記の式２のＷｉｌｌｉａｍｓｏｎ－Ｈａｌｌ式に代入。下記の式２における「２ｓｉｎθ／λ」をＸ軸、「βｃｏｓθ／λ」をＹ軸としてプロットし、最小二乗法により得られた直線の傾きより結晶歪み（η）を算定した。

βｃｏｓθ／λ＝η×（２ｓｉｎθ／λ）＋（１／Ｄｃ）　（２）

（β：積分幅（ｒａｄ）、θ：ブラッグ角度（ｒａｄ）、η：結晶歪み、λ：Ｘ線波長、Ｄｃ：結晶径（ｎｍ））

[0061] （３）窒化ケイ素粉末の粒子径

（ｉ）試料の前処理

試料の窒化ケイ素粉末の前処理として、窒化ケイ素粉末を空気中で約５００℃の温度で２時間焼成処理を行った。上記焼成処理は、粒子径測定において、窒化ケイ素粉末の表面酸素量が少ないか、粉砕時の粉砕助剤等によって粒子表面が疎水性物質で覆われ、粒子そのものが疎水性を呈している場合があり、このような場合、水への分散が不十分となって再現性のある粒子径測定が困難となることがある。そのため、試料の窒化ケイ素粉末を空気中で２００℃～５００℃程度の温度で数時間焼成処理することによって窒化ケイ素

粉末に親水性を付与し、水溶媒に分散しやすくなって再現性の高い粒子径測定が可能となる。この際、空気中で焼成しても測定される粒子径にはほとんど影響がないことを確認している。

（ｉｉ）粒子径の測定

最大１００ｍＬの標線を持つビーカー（内径６０ｍｍφ、高さ７０ｍｍ）に、４５ｍＬの水と濃度５質量％のピロリン酸ナトリウム５ｍＬを入れてよく撹拌した後、耳かき一杯程度の試料の窒化ケイ素粉末を投入し、超音波ホモイナイザー（（株）日本精機製作所製ＵＳ－３００Ｅ、チップ径２６ｍｍ）によってＡＭＰＬＩＴＵＤＥ（振幅）５０％（約２アンペア）で２分間、窒化ケイ素粉末を分散させた。上記チップは、その先端がビーカーの２０ｍＬの標線の位置まで挿入して分散を行った。次いで、得られた窒化ケイ素粉末の分散液について、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル（株）製マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸＩＩ）を用いて粒度分布を測定した。測定条件は、溶媒は水（屈折率１．３３）を選択し、粒子特性は屈折率２．０１、粒子透過性は透過、粒子形状は非球形を選択した。上記の粒子径分布測定で測定された体積基準の粒子径分布の累積曲線が５０％になる粒子径をＤ５０、９０％になる粒子径をＤ９０とした。

[0062] （４）窒化ケイ素粉末の比表面積

窒化ケイ素粉末の比表面積は、（株）マウンテック製のＢＥＴ法比表面積測定装置（Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ　ｍｏｄｅｌ－１２０１）を用いて、窒素ガス吸着によるＢＥＴ１点法を用いて測定した。

[0063] 尚、上述した比表面積測定を行う前に、測定する窒化ケイ素粉末は事前に空気中で６００℃、３０分熱処理を行い、粉末表面に吸着している有機物を除去した。

[0064] （５）窒化ケイ素粉末の全酸素量、固溶酸素量

窒化ケイ素粉末の固溶酸素量は、不活性ガス融解－赤外線吸収法により測定した。測定は、酸素・窒素分析装置（ＨＯＲＩＢＡ社製「ＥＭＧＡ－９２０」）により行った。

[0065] 試料として各実施例、比較例で使用した窒化ケイ素粉末２５ｍｇをスズカプセルに封入（スズカプセルはＬＥＣＯ製のＴｉｎ　Ｃｕｐｓｕｌｅを使用）しグラファイト坩堝に導入し、５．５ｋＷで２０秒間加熱し、吸着ガスの脱ガスを行った後、０．８ｋＷで１０秒、０．８ｋＷから４ｋＷまで３５０秒かけて昇温しその間に発生した二酸化炭素の量を測定し、酸素含有量に換算した。３５０秒の昇温中、初期に発生する酸素が、窒化ケイ素粒子の表面に存在する酸化物由来の酸素（外部酸素）であり、遅れて発生する酸素が窒化ケイ素の結晶に固溶する固溶酸素（内部酸素）に相当することから、予め測定したバックグランドを差し引いたこれら２つの測定ピークの谷に相当する部分から垂線を引き、２つのピークを分離した。それぞれのピーク面積を比例配分することより、固溶酸素（内部酸素）量と、外部酸素量とを算出した。

[0066] （６）窒化ケイ素粉末中、成形体中の不純物金属量

窒化ケイ素粉末中、成形体中の鉄、アルミニウム元素及びその他の不純物金属量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフック社製「ｉＣＡＰ　６５００　ＤＵＯ」）を用いて測定した。

[0067] （７）窒化ケイ素焼結基板の細孔の積算容積

試料として、２×２×（０．０４）ｃｍの大きさのものを窒化ケイ素焼結基板より任意に２０枚切り出し、各試料について、側面からの圧入の影響を無くするため、試料の側面を平面の周縁が０．１ｍｍ没するように、細孔に浸入しない高粘度樹脂（エポキシ樹脂）にディップして側面を封止した。このようにして得られた試料について、水銀ポロシメーター（Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ社製、商品名：オートポアＩＶ９５２０）により細孔径分布曲線を得、これより、所定の範囲の積算容積を求め、試料の平均値として示した。

[0068] （８）成形体の密度

自動比重計（新光電子（株）製：ＤＭＡ－２２０Ｈ型）を使用してそれぞれの成形体について密度を測定し、１５ピースの平均値を成形体の密度とし

た。

[0069] （９）窒化ケイ素焼結基板の熱伝導率

試料の窒化ケイ素焼結体の熱伝導率は、ＮＥＴＺＣＨ製　ＬＦＡ４６７を用いたフラッシュ法により測定した。熱伝導率は、熱拡散率と焼結体密度と焼結体比熱の掛け算によって求められる。尚、窒化ケイ素焼結体の比熱は０．６８（Ｊ／ｇ・Ｋ）の値を採用した。焼結体密度は、自動比重計（新光電子（株）製：ＤＭＡ－２２０Ｈ型）を用いて測定した。

[0070] 上記熱伝導率の測定は、窒化ケイ素焼結体の表面をブラスト処理した後、表面にＡｕコート及びカーボンコートをした後に行った。

[0071] （１０）３点曲げ強度

ＩＳＯ　ＤＩＳ　２３２４２：２０１９に準拠して、窒化ケイ素焼結基板の３点曲げ強度を測定した。

[0072] ＜実施例１＞（窒化ケイ素粉末Ａ）

シリコン粉末（半導体グレード、平均粒径５μｍ）と、希釈剤である窒化ケイ素粉末（平均粒径１．５μｍ）とを混合し、原料粉末（Ｓｉ：８０質量％、Si_3N_4：２０質量％）を得た。該原料粉末を反応容器に充填し、原料粉末層を形成させた。次いで、該反応容器を着火装置とガスの給排機構を有する耐圧性の密閉式反応器内に設置し、反応器内を減圧して脱気後、窒素ガスを供給して窒素置換した。その後、窒素ガスを除々に供給し、０．７ＭＰａまで上昇せしめた。所定の圧力に達した時点（着火時）での原料粉末の嵩密度は０．５ｇ／ｃｍ^{3}であった。

その後、反応容器内の原料粉末の端部に着火し、燃焼合成反応を行い、窒化ケイ素よりなる塊状生成物を得た。得られた塊状生成物を、お互いに擦り合わせることで解砕した後、振動ボールミルに適量を投入して１２時間粉砕を行った。上記振動ボールミルによる粉砕は、直径１５ｍｍの窒化ケイ素焼結体よりなるボールを、見掛け充填率８５％充填し、窒化ケイ素粗粉を空隙に対して７０％となるように充填し、振動幅８ｍｍ、振動数１２００回／分、重力加速度倍率５．６Ｇとし、また、粉砕中の温度は、約１００℃となる

ように調整した。

[0073] 尚、重力加速度倍率は、振動数と振幅の遠心効果の相関関係により算出した値である。また、上記粉砕機は、重金属汚染防止対策として容器内部はウレタンライニングを施した。また微粉砕開始直前に粉砕助剤としてエタノールを１質量％添加して行った。

このようにして得られた窒化ケイ素粉末Ａの測定結果を表１に示した。

[0074] 更に、上記得られた窒化ケイ素粉末Ａを使用して、以下の方法により窒化ケイ素焼結基板を製造した。

窒化ケイ素粉末Ａを１００質量部、焼結助剤として、後述の方法により製造した、$Y_2Si_4N_6C$　２質量部、$MgSi_4N_6C$　４質量部、及びイットリア３質量部を秤量し、水を分散媒として樹脂ポットと窒化ケイ素ボールを用いたボールミルにより、２４時間混合を行った。なお、水はスラリーの濃度が６０ｗｔ％となるように予め秤量し、樹脂ポット内に投入した。粉砕混合後、ポリビニルアルコール樹脂を２２質量部添加し、さらに１２時間混合を行いスラリー状の成形用組成物を得た。次いで、該成形用組成物を、真空脱泡機を用いて粘度調整して塗工用スラリーを作製した。その後、この粘度調整した成形用組成物をドクターブレード法によりシート成形を行い、幅７５ｃｍ、厚さ０．３５ｍｍｔのシート成形体を得た。

[0075] 上記の通り得られたシート成形体を、乾燥空気中５５０℃の温度で脱脂処理し、脱脂された成形体を得た。その後、該脱脂後の成形体を焼成容器に入れて、窒素雰囲気及び０．０２ＭＰａ・Ｇの圧力下において、１７８０℃で９時間焼成を行い、窒化ケイ素焼結体を得た。得られた窒化ケイ素焼結基板の物性を表２に示した。

[0076] ＜焼結助剤の製造方法＞

・$Y_2Si_4N_6C$粉末：　イットリア（信越化学工業株式会社製）、前記方法にて得られた窒化ケイ素粉末および炭素粉末（三菱化学製）を、下記反応式を用い加熱合成を行い作製した。

$$8Si_3N_4+6Y_2O_3+15C+2N_2\rightarrow 6Y_2Si_4N_6C+9CO_2$$

[0077] ・ＭｇＳｉＮ$_2$粉末：　マグネシウム粉末（山石金属株式会社）、前記方法にて得られた窒化ケイ素粉末および金属ケイ素粉末（自社保有）を、下記反応式を用い加熱合成を行い作製した。

[0078] $Si_3N_4+Si+4Mg+2N_2\rightarrow 4MgSiN_2$

[0079] ・イットリア（Ｙ２Ｏ３）粉末：　信越化学工業株式会社製

[0080] ＜実施例２＞（窒化ケイ素粉末Ｂ）

結晶歪みの相違による焼結性の違いを確認するために、後述の比較例１で得られる窒化ケイ素粉末Ｃに粒度分布を極力合わせるよう、窒化ケイ素粉末Ａの製造方法において、振動ボールミルによる粉砕後の粉末について、微粉の一部をカットした窒化ケイ素粉末を製造した。

[0081] このようにして得られた窒化ケイ素粉末Ｂの測定結果を表１に示した。

[0082] 更に、上記得られた窒化ケイ素粉末Ｂを使用して、実施例１と同様な方法により窒化ケイ素焼結基板を製造した。得られた窒化ケイ素焼結基板の物性を表２に示した。

[0083] 尚、前記得られた窒化ケイ素粉末、窒化ケイ素焼結体のＴｈ（トリウム）、Ｕ（ウラン）の存在量を前記方法で測定した結果、定量下限（０．５ｐｐｂｗ）以下であった。

[0084] ＜比較例１＞（窒化ケイ素粉末Ｃ）

窒化ケイ素粉末Ａの製造方法において、粉砕時間を４時間とした以外は同様にして窒化ケイ素粉末を製造した。

[0085] このようにして得られた窒化ケイ素粉末Ｃの測定結果を表１に示した。

[0086] 更に、上記得られた窒化ケイ素粉末Ｃを使用して、実施例１と同様な方法により窒化ケイ素焼結基板を製造した。得られた窒化ケイ素焼結基板の物性を表２に示した。

[0087]

[表1]

表1

	窒化ケイ素粉末A	窒化ケイ素粉末B	窒化ケイ素粉末C
β化率(%)	99.2	99.2	99.2
結晶歪み	5.7×10^{-3}	2.8×10^{-3}	1.6×10^{-4}
比表面積(m^2／g)	13.2	8.9	8.2
D50(μm)	1.1	1.3	1.4
D90(μm)	2.4	2.5	2.6
全酸素量(質量%)	1.55	1.52	1.50
固溶酸素量(質量%)	0.1	0.1	0.1
鉄含有量(ppm)	14	12	11
アルミニウム含有量(ppm)	23	23	23
不純物金属総含有量(ppm)	57	57	56

[0088] [表2]

表2

			実施例1	実施例2	比較例1
グリーンシート	窒化ケイ素粉末(質量部)	A	100	—	—
		B	—	100	—
		C	—	—	100
	焼結助剤(質量部)	$MgSiN_2$	4	4	4
		$Y_2Si_4N_6C$	2	2	2
		Y_2O_3	3	3	3
焼成条件	圧　力(MPa・G)		0.02	0.02	0.02
	温　度(℃)		1780	1780	1780
焼結基板	物　性	相対密度(%)	＞99%	＞99%	98%
		1～10μmの細孔積算容積($ml／cm^2$)	2.0×10^{-5}	2.2×10^{-5}	4.0×10^{-5}
		1～100μmの細孔積算容積($ml／cm^2$)	4.0×10^{-4}	4.1×10^{-4}	6.0×10^{-4}
		アルミニウム元素濃度(ppm)	200	190	200
		熱伝導率(W／mK)	90	90	85
		3点曲げ強度(MPa)	720	715	680

請求の範囲

[請求項1] β化率が８０％以上であり、結晶歪が１．０×１０$^{-3}$以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末。

[請求項2] レーザー回折散乱法により測定して得られた粒度分布を示す体積基準の累積曲線における５０％値（Ｄ５０）が０．５～３μｍ、上記累積曲線における９０％値（Ｄ９０）が５μｍ以下である請求項１記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項3] ＢＥＴ１点法により測定される比表面積が７～２０ｍ^2／ｇである請求項１又は２記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項4] 全酸素量が１～１０質量％である請求項１～３のいずれか一項に記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項5] 鉄、及びアルミニウムの含有量がそれぞれ５００ｐｐｍ以下、上記金属を含んだ不純物金属の総含有量が１０００ｐｐｍ以下である請求項１～４のいずれか一項に記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載された窒化ケイ素粉末の成形体を窒素雰囲気下で焼成することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/046411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 21/068(2006.01)i
FI: C01B21/068 D

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)

C01B21/068; C04B35/584

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.
A	JP 2020-23406 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 13 February 2020 (2020-02-13) claims	1-6
A	JP 6-48838 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 22 February 1994 (1994-02-22) claims	1-6
A	JP 2021-113138 A (TOKUYAMA CORP.) 05 August 2021 (2021-08-05) examples 1, 2	1-6
P, X	WO 2022/004755 A1 (TOKUYAMA CORP.) 06 January 2022 (2022-01-06) paragraphs [0106]-[0143], example 1, tables 1, 2	1-6
P, X	WO 2022/034810 A1 (FJ COMPOSITE KK) 17 February 2022 (2022-02-17) paragraphs [0039]-[0044], [0082]-[0085], example 1, tables 1, 2	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15 February 2023	**07 March 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/JP2022/046411

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-23406 A	13 February 2020	WO 2018/110565 A1 claims TW 201829299 A	
JP 6-48838 A	22 February 1994	(Family: none)	
JP 2021-113138 A	05 August 2021	(Family: none)	
WO 2022/004755 A1	06 January 2022	TW 202208308 A	
WO 2022/034810 A1	17 February 2022	TW 202216339 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/046411

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 21/068(2006.01)i
FI: C01B21/068 D

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））

C01B21/068; C04B35/584

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
A	JP 2020-23406 A (宇部興産株式会社) 13.02.2020 (2020-02-13) 特許請求の範囲	1-6
A	JP 6-48838 A (電気化学工業株式会社) 22.02.1994 (1994-02-22) 特許請求の範囲	1-6
A	JP 2021-113138 A (株式会社トクヤマ) 05.08.2021 (2021-08-05) 実施例1-2	1-6
P, X	WO 2022/004755 A1 (株式会社トクヤマ) 06.01.2022 (2022-01-06) 段落0106-0143, 実施例1, 表1-2	1-6
P, X	WO 2022/034810 A1 (株式会社ＦＪコンポジット) 17.02.2022 (2022-02-17) 段落0039-0044, 0082-0085, 実施例1, 表1-2	1-6

☐ 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	国際調査報告の発送日
15.02.2023	07.03.2023

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）

田口　裕健 4G 2560

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2022/046411

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-23406 A	13.02.2020	WO 2018/110565 A1 請求の範囲 TW 201829299 A	
JP 6-48838 A	22.02.1994	（ファミリーなし）	
JP 2021-113138 A	05.08.2021	（ファミリーなし）	
WO 2022/004755 A1	06.01.2022	TW 202208308 A	
WO 2022/034810 A1	17.02.2022	TW 202216339 A	