

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

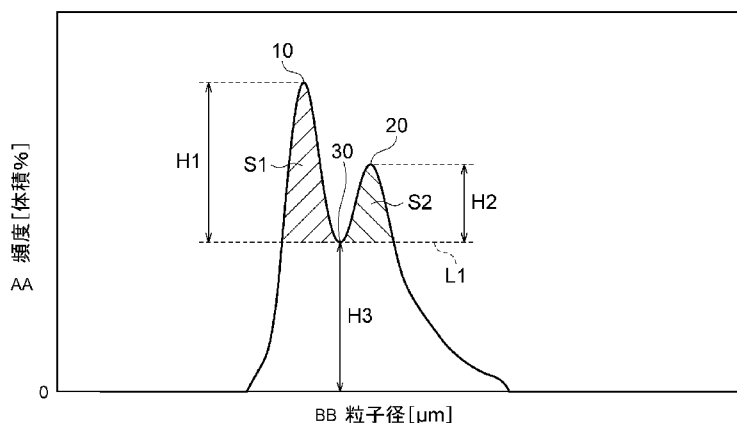
WO 2022/210179 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 21/068 (2006.01) C04B 35/584 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013589
- (22) 国際出願日: 2022年3月23日(23.03.2022)
- (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 2021-057675 2021年3月30日(30.03.2021) 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: 宮下 敏行 (MIYASHITA Toshiyuki); 〒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). 中村 祐三 (NAKAMURA Yuzo); 〒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,

(54) Title: SILICON NITRIDE POWDER, AND METHOD FOR PRODUCING SILICON NITRIDE SINTERED BODY

(54) 発明の名称: 窒化ケイ素粉末、及び窒化ケイ素焼結体の製造方法

【図1】



AA Frequency [vol%]
BB Particle diameter

(57) Abstract: This silicon nitride powder contains primary particles of silicon nitride, wherein the particle diameter distribution by volume, measured with a particle diameter distribution measurement device that uses laser diffraction and scattering, has a first peak 10 and a second peak 20 which is in the particle diameter region above that of the first peak 10. Defining H1 and H2 respectively as the heights of the first peak 10 and the second peak 20 with reference to the minimum height H3 of frequencies between the first peak 10 and the second peak 20, H2/H1 is less than or equal to 1.04.

(57) 要約: 窒化ケイ素の一次粒子を含み、レーザー回折・散乱法を用いた粒子径分布測定装置で測定される体積基準の粒子径分布が、第1ピーク10と、第1ピーク10よりも大きい粒子径領域に第2ピーク20とを有し、第1ピーク10と第2ピーク20との間の頻度の最低高さH3を基準とする第1ピーク10及び第2ピーク20の高さをそれぞれH1及びH2としたときに、H2/H1が1.04以下である、窒化ケイ素粉末を提供する。



WO 2022/210179 A1

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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, 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, 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：窒化ケイ素粉末、及び窒化ケイ素焼結体の製造方法
技術分野

[0001] 本開示は、窒化ケイ素粉末、及び窒化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 窒化ケイ素は、強度、硬度、靱性、耐熱性、耐食性、耐熱衝撃性等に優れた材料であることから、ダイカストマシン及び溶解炉等の各種産業用の部品、及び自動車部品等に利用されている。また、窒化ケイ素は、高温における機械的特性にも優れることから、高温強度、高温クリープ特性が求められるガスタービン部品に用いることが検討されている。

[0003] 窒化ケイ素焼結体には、熱伝導率及び機械的特性の更なる向上が求められている。例えば、特許文献1では、常温における熱伝導率が100～300 W/(m・K)であり、常温における3点曲げ強度が600～1500 MPaであることを特徴とする窒化珪素質焼結体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-262756号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 熱伝導率及び機械的特性の向上には、窒化ケイ素焼結体の原料として、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が低減された窒化ケイ素粉末を用いることが有効であると考えられる。そこで、本開示は、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が十分に抑制されている窒化ケイ素粉末を提供する。また、本開示は、このような窒化ケイ素粉末を用いることによって、優れた性状を有する窒化ケイ素焼結体の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、一つの側面において、窒化ケイ素の一次粒子を含み、レーザー

回折・散乱法を用いた粒子径分布測定装置で測定される体積基準の粒子径分布が、第1ピークと、第1ピークよりも大きい粒子径領域に第2ピークとを有し、第1ピークと第2ピークとの間の頻度の最低高さを基準とする第1ピーク及び第2ピークの高さをそれぞれH1及びH2としたときに、 $H2/H1$ が1.04以下である、窒化ケイ素粉末を提供する。

[0007] 上記粒子径分布において、第1ピークよりも大きい粒子径領域にある第2ピークは、第1ピークで示される粒子径を有する一次粒子が凝集して構成される凝集粒子が窒化ケイ素粉末に含まれることを示している。上記窒化ケイ素粉末は、第1ピークの高さH1に対する第2ピークの高さH2の比が所定値以下であることから、窒化ケイ素粉末における凝集粒子の含有割合が低い。このため、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が十分に抑制されている。このような窒化ケイ素粉末は、窒化ケイ素焼結体の原料として好適に用いることができる。

[0008] 上記最低高さを基準とする第1ピーク及び第2ピークの面積をそれぞれS1及びS2としたときに、 $S2/S1$ が3.00以下であってもよい。これによって、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が一層抑制された窒化ケイ素粉末とすることができる。

[0009] 本開示は、一つの側面において、窒化ケイ素の一次粒子を含み、レーザー回折・散乱法を用いた粒子径分布測定装置で測定される体積基準の粒子径分布が、第1ピークと、第1ピークよりも大きい粒子径領域に第2ピークとを有し、第1ピークと第2ピークとの間の頻度の最低高さを基準とする第1ピーク及び第2ピーク的面積をそれぞれS1及びS2としたときに、 $S2/S1$ が3.00以下である、窒化ケイ素粉末を提供する。

[0010] 上記粒子径分布において、第1ピークよりも大きい粒子径領域にある第2ピークは、第1ピークで示される粒子径を有する一次粒子が凝集して構成される凝集粒子が窒化ケイ素粉末に含まれることを示している。上記窒化ケイ素粉末は、第1ピーク的面積S1に対する第2ピーク的面積S2の比が所定値以下であることから、窒化ケイ素粉末における凝集粒子の含有割合が低い

。このため、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が十分に抑制されている。このような窒化ケイ素粉末は、窒化ケイ素焼結体の原料として好適に用いることができる。

[0011] 120℃で測定される窒化ケイ素粉末の水分率が0.4質量%以下であってよい。これによって、窒化ケイ素粒子が経時的に凝集することを十分に抑制することができる。

[0012] 上記粒子径分布における第1ピークの粒子径 d_1 は0.2~1.0 μm であってよい。また、第2ピークの粒子径 d_2 は1.5 μm を超え且つ4.0 μm 未満であってよい。このような窒化ケイ素粉末を窒化ケイ素焼結体の原料に用いると、窒化ケイ素焼結体の熱伝導率及び機械的特性を一層高水準にすることができる。

[0013] 窒化ケイ素粉末の平均粒子径は0.8~1.8 μm であってよい。このような窒化ケイ素粉末を窒化ケイ素焼結体の原料に用いると、窒化ケイ素焼結体の熱伝導率及び機械的特性を一層高水準にすることができる。

[0014] 窒化ケイ素粉末の表面酸素量は3.0質量%以下であってよい。これによって、窒化ケイ素粉末に含まれる二酸化ケイ素等の酸化物の含有量が低くなり、水分を吸着し難くなる。これによって、長期間保管したときの一次粒子の凝集を十分に抑制することができる。

[0015] 水と1:1の質量比で混合して得られるスラリーの25℃における粘度(30rpm)が15Pa·s以下であってよい。このような窒化ケイ素粉末は、一次粒子の凝集が抑制されているため、窒化ケイ素焼結体を製造したときに十分に緻密化することができる。したがって、窒化ケイ素焼結体の熱伝導率及び機械的特性を一層高水準にすることができる。

[0016] 本開示は、一つの側面において、上述の窒化ケイ素粉末を含む焼結原料を用いて窒化ケイ素焼結体を得る工程を有する、窒化ケイ素焼結体の製造方法を提供する。この製造方法で得られる窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素粒子の凝集が十分に抑制されている窒化ケイ素粉末を含む焼結原料を用いる。このため、窒化ケイ素焼結体の微細組織の均一性を向上することができる。こ

れによって、熱伝導率及び機械的特性に優れるとともに、性状のばらつきが低減された窒化ケイ素焼結体を得ることができる。

発明の効果

[0017] 窒化ケイ素の一次粒子の凝集が十分に抑制されている窒化ケイ素粉末を提供することができる。また、このような窒化ケイ素粉末を用いることによって、優れた性状を有する窒化ケイ素焼結体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]レーザー回折・散乱法を用いた粒子径分布測定装置で測定される窒化ケイ素粉末の体積基準の粒子径分布の一例を示す図である。

[図2]実施例1の粒子径分布の測定結果を示す図である。

[図3]比較例1の粒子径分布の測定結果を示す図である。

[図4]各実施例及び各比較例の $H2/H1$ とスラリーの粘度との関係を示すグラフである。

[図5]各実施例及び各比較例の $S2/S1$ とスラリーの粘度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

[0019] 以下、本開示の一実施形態を説明する。ただし、以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本開示を以下の内容に限定する趣旨ではない。

[0020] 本実施形態に係る窒化ケイ素粉末は、窒化ケイ素の一次粒子を含む。この他に、この一次粒子が凝集している凝集粒子を含んでよい。また、一次粒子及び凝集粒子は、表面に二酸化ケイ素等の酸化物を有してよい。窒化ケイ素粉末における窒化ケイ素の純度は98質量%以上であってよく、99質量%以上であってもよい。

[0021] 図1は、レーザー回折・散乱法を用いた粒子径分布測定装置で測定される窒化ケイ素粉末の体積基準の粒子径分布の一例を示す図である。横軸は、対数目盛の粒度 [μm] であり、縦軸は頻度 [体積%] である。本開示におけ

る粒子径分布は、JIS Z 8825:2013「粒子径解析—レーザー回折・散乱法」に記載の方法に準拠して測定される。測定の際、前処理として超音波分散を行う。具体的には、500 mLの容器に60 mgの窒化ケイ素粉末を計り取る。これに、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムの20%水溶液(20 mL)と水(200 g)を入れて測定試料を得る。この測定試料が入った容器を、シャープ株式会社製の超音波分散機にセットし、1分間の超音波分散を行う。このような前処理で得られた分散液を用いて、粒子径分布測定を行う。粒子径分布測定には、ベックマンコールター社製のLS-13320(商品名)を用いる。測定条件としては、粒子屈折率を2.2、溶媒の屈折率を1.33とする。

[0022] 上述の条件で測定される粒子径分布は、第1ピーク10と、第1ピーク10よりも大きい粒子径領域に第2ピーク20とを有する。第1ピーク10は、窒化ケイ素の一次粒子の粒子径を示している。第1ピーク10の粒子径 d_1 は、0.2~1.0 μm であってよい。粒子径 d_1 の下限は、製造の容易性の観点から、0.3 μm であってよく、0.4 μm であってよく、0.5 μm であってもよい。粒子径 d_1 の上限は、焼結性向上の観点から、0.9 μm であってよく、0.8 μm であってよく、0.7 μm であってもよい。

[0023] 第2ピーク20は、一次粒子、及び一次粒子が凝集して構成される凝集粒子の粒子径を示している。第2ピーク20の粒子径 d_2 は1.5 μm を超え且つ4.0 μm 未満であってよい。粒子径 d_2 の下限は、焼結性向上の観点から、1.6 μm であってよく、1.7 μm であってよく、1.8 μm であってもよい。粒子径 d_2 の上限は、焼結性向上の観点から、3.5 μm であってよく、3.0 μm であってよく、2.5 μm であってもよい。

[0024] 第1ピーク10と第2ピーク20との間の谷底30の粒子径 d_3 は、1.0 μm を超え且つ1.5 μm 以下であってよい。粒子径 d_3 は、1.1 μm ~1.3 μm であってもよい。第1ピーク10と第2ピーク20の間における谷底30のベースラインからの高さが最低高さ H_3 である。粒子径 d_3 を含む第1ピーク10と第2ピーク20の粒子径範囲には、粒子径分布測定

装置（ベックマンコールター社製、商品名：LS-13320）の検出器が切り替わる粒子径が含まれる。したがって、一次粒子と凝集粒子の境界を十分明瞭にすることができる。すなわち、第1ピーク10と第2ピーク20との間の領域において検出器が切り替わる粒子径分布測定装置を用いることによって、一次粒子と凝集粒子の境界を十分明瞭にすることができる。粒子径 d_3 は、検出器が切り替わる粒子径であってよい。

[0025] 最低高さ H_3 を基準とする第1ピーク及び第2ピークの高さをそれぞれ H_1 及び H_2 としたときに、 H_2/H_1 が1.04以下であってよい。このように、最低高さ H_3 を基準とする第1ピークの高さ H_1 と第2ピークの高さ H_2 の比を所定値以下にすることによって、各ピークを中心とする分布同士の重なりの影響が低減され、凝集粒子の割合を十分に低くすることができる。したがって、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が十分に抑制されている窒化ケイ素粉末とすることができる。凝集粒子を一層低減する観点から、 H_2/H_1 は、1.00以下であってよく、0.80以下であってよく、0.71以下であってよい。 H_2/H_1 の下限は、調製の容易性の観点から、0.1であってよく、0.3であってよい。 H_2/H_1 は、例えば、窒化ケイ素粉末を製造する際の粉砕工程における粉砕条件、及び、分級工程における分級条件等によって調整することができる。

[0026] ベースラインを基準とする最低高さ H_3 は、0.1～6.0体積%であってよく、1.0～5.0体積%であってよい。最低高さ H_3 を基準とする第1ピークの高さ H_1 は、1.0～6.0体積%であってよく、1.5～5.0体積%であってよい。最低高さ H_3 を基準とする第2ピークの高さ H_2 は、0.5～4.0体積%であってよく、0.8～3.0体積%であってよい。

[0027] 最低高さ H_3 を基準とする第1ピーク及び第2ピークの面積をそれぞれ S_1 及び S_2 としたときに、 S_2/S_1 は3.00以下であってよい。このように、最低高さ H_3 を基準とする第1ピーク的面積 S_1 と第2ピーク的面積 S_2 の比を所定値以下にすることによって、各ピークを中心とする分布同

士の重なりの影響が低減され、凝集粒子の割合を十分に低くすることができる。したがって、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が十分に抑制されている窒化ケイ素粉末とすることができる。凝集粒子を一層低減する観点から、 $S2/S1$ は、2.00以下であってよく、1.95以下であってよく、1.90以下であってよい。 $S2/S1$ の下限は、調製の容易性の観点から、0.1であってよく、0.3であってよい。 $S2/S1$ は、例えば、窒化ケイ素粉末を製造する際の粉砕工程における粉砕条件、及び、分級工程における分級条件等によって調整することができる。

[0028] 第1ピークの面積 $S1$ 及び第2ピークの面積 $S2$ は、最低高さ $H3$ を通り、横軸に平行な直線（図1中の破線 $L1$ ）よりも上側の各面積である。最低高さ $H3$ を基準とする第1ピークの面積 $S1$ の割合は、0.3~2.0 [$\mu\text{m}\cdot\text{体積}\%$]であってよく、0.4~1.5 [$\mu\text{m}\cdot\text{体積}\%$]であってよい。最低高さ $H3$ を基準とする第2ピークの面積 $S2$ の割合は、0.3~3.0 [$\mu\text{m}\cdot\text{体積}\%$]であってよく、0.4~1.6 [$\mu\text{m}\cdot\text{体積}\%$]であってよい。本開示において、面積 $S1$ の割合及び面積 $S2$ の割合は、粒子径分布全体の面積を基準にして算出される。

[0029] 粒子径分布より求められる窒化ケイ素粉末の平均粒子径（ $D50$ 、メディアン径）は、0.8~1.8 μm であってよい。このような窒化ケイ素粉末を窒化ケイ素焼結体の原料として用いれば、窒化ケイ素焼結体の熱伝導率及び機械的特性を一層高水準にすることができる。同様の観点から、平均粒子径は1.0~1.6 μm であってよく、1.1~1.5 μm であってよい。

[0030] 窒化ケイ素粉末の BET 比表面積の上限値は、例えば、5.0~9.0 m^2/g であってよく、6.0~8.0 m^2/g であってよく、6.4~7.5 m^2/g であってよい。窒化ケイ素粉末の BET 比表面積は、例えば、窒化ケイ素粉末の製造時における粉砕条件等を変えることで調整してもよい。本開示における BET 比表面積は、 $JIS\ Z\ 8830:2013$ 「ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法」に記載の方法に準拠し、窒素ガス

を使用してBET一点法によって測定される値である。

[0031] 窒化ケイ素粉末の表面酸素量は、3.0質量%以下であってよく、2.5質量%以下であってよく、2.2質量%以下であってもよい。窒化ケイ素粉末の表面酸素量が上記範囲内であると、窒化ケイ素焼結体を製造した際の粒界相をより十分に低減することができる。窒化ケイ素粉末の表面酸素量は、0.2質量%以上であってよく、0.5質量%以上であってもよい。窒化ケイ素粉末の表面酸素量が上記範囲内であると、窒化ケイ素粉末を焼成したときの粒成長を促進することができる。

[0032] 本開示における「表面酸素量」は以下の手順で求められる。測定には市販の酸素・窒素分析装置を用いる。測定手順は以下のとおりである。測定用の試料を、ヘリウムガスの雰囲気中、8℃/秒の昇温速度で20℃から2000℃まで昇温する。昇温に伴って脱離する酸素を赤外線吸収法によって検知する。昇温当初は、窒化ケイ素粉末の表面に結合している酸素が脱離する。更に加熱し、温度が1400℃近傍に到達すると、窒化ケイ素が分解し始める。窒化ケイ素が分解すると、窒素が検出される。これ以降、窒化ケイ素粉末の内部にある酸素が脱離する。このため、窒素が検出し始めてから検出される酸素は、内部酸素量に相当する。したがって、窒素が検出され始める前までに検出され、定量された酸素量が、本開示における表面酸素量となる。

[0033] 120℃で測定される窒化ケイ素粉末の水分率は、0.4質量%以下であってよく、0.3質量%以下であってよく、0.2質量%以下であってもよい。120℃で測定される窒化ケイ素粉末の水分率を低くすることによって、窒化ケイ素の一次粒子の凝集を抑制することができる。窒化ケイ素粉末の水分率は、製造の容易性の観点から、0.05質量%以上であってよく、0.1質量%以上であってもよい。

[0034] 500℃で測定される窒化ケイ素粉末の水分率は、0.5質量%以下であってよく、0.4質量%以下であってよく、0.3質量%以下であってもよい。このように500℃で測定される窒化ケイ素粉末の水分率が低い窒化ケイ素粉末は、高い純度を有する。このため、例えば窒化ケイ素焼結体を作製

したときの熱伝導率及び機械的特性を一層高くすることができる。

[0035] 本開示における「120℃で測定される水分率（水分率1）」及び「500℃で測定される水分率（水分率2）」は、それぞれ以下の手順で求められる。水分率1は、空の秤量瓶を秤量した後、窒化ケイ素粉末のサンプルを5g投入して、秤量瓶とサンプルの合計重量を測定する。これを120℃に設定された乾燥機にて3時間乾燥する。乾燥後、秤量瓶ごとデシケーターに入れ、冷却する。その後、秤量して、サンプルの重量減少量をサンプルの初期重量で割る。この値が水分率1である。

[0036] 水分率2は、カール・フィッシャー水分計を用いて測定する。測定方法としては空の試料ボードを燃焼管にセットして500℃まで昇温を行ない、ブランク測定を行う。その後、窒化ケイ素粉末のサンプルを装置の試料ボードに0.9～1.0g計り取り、燃焼管にセットする。500℃まで昇温を行なって水分量を分析し、初期重量で割る。この値が水分率2である。

[0037] 窒化ケイ素粉末と水とを、1：1の質量比で混合して得られるスラリーの25℃における粘度（30rpm）は、15Pa・s以下であってよく、10Pa・s以下であってよく、8.0Pa・s以下であってよく、5.0Pa・s以下であってよい。このように低い粘度を有するスラリーは、固形分である窒化ケイ素粉末の分散性に優れる。このため、湿式成形プロセスで窒化ケイ素焼結体を製造したときに、窒化ケイ素焼結体の性状のばらつきを十分に低減することができる。したがって、高い熱伝導率及び機械的特性を有する窒化ケイ素焼結体を安定的に製造することができる。

[0038] 同様の理由により、窒化ケイ素粉末と水とを、1：1の質量比で混合して得られるスラリーの25℃における粘度（60rpm）は、9.0Pa・s以下であってよく、8.0Pa・s以下であってよく、6.0Pa・s以下であってよく、3.0Pa・s以下であってよい。

[0039] 製造コスト低減の観点から、上記スラリーの25℃における粘度（30rpm）は、1.0Pa・s以上であってよく、2.0Pa・s以上であってよい。同様の観点から、上記スラリーの25℃における粘度（60rpm

)は、 $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であってよく、 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であってもよい。

[0040] スラリーの粘度は、窒化ケイ素の一次粒子の凝集状態によって変化する。すなわち、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が抑制された窒化ケイ素粉末であれば、スラリーの粘度を低くすることができる。したがって、スラリーの粘度を低くすることが可能な窒化ケイ素粉末を用いれば、乾式成形プロセスであっても、窒化ケイ素焼結体の性状のばらつきを十分に低減することができる。したがって、いずれのプロセスであっても、高い熱伝導率及び機械的特性を有する窒化ケイ素焼結体を安定的に製造することができる。

[0041] 本開示における「スラリーの粘度」は、以下の手順で測定される。水と窒化ケイ素粉末とを1：1の質量比で配合し、容器下部に粉末が沈殿しない状態になるまで手動で攪拌する。これによって、水中に窒化ケイ素粉末を分散させる。調製したスラリーの粘度を、市販のB型粘度計を用いて測定する。粘度の測定は、 25°C において、所定の回転速度（ 30 rpm 、及び 60 rpm 等）で行う。B型粘度計としては、東機産業株式会社製のTVB-10（商品名）を用いることができる。

[0042] 上述の窒化ケイ素粉末の製造方法の一例を以下に説明する。本例の窒化ケイ素粉末の製造方法は、ケイ素粉末を、窒素と、水素及びアンモニアからなる群より選択される少なくとも一種と、を含む雰囲気下で焼成して焼成物を得る焼成工程と、上記焼成物を乾式粉砕して粉砕物を得る粉砕工程と、上記粉砕物を乾式分級する分級工程と、を有する。

[0043] ケイ素粉末としては、酸素濃度の低いケイ素粉末を用いてもよい。ケイ素粉末の酸素濃度は、例えば、 0.40 質量%以下であってよく、 0.30 質量%以下であってよく、 0.20 質量%以下であってよい。ケイ素粉末の酸素濃度を上記範囲内とすることで、得られる窒化ケイ素粉末の内部における酸素量をより低減できる。ケイ素粉末の酸素濃度の下限値は、例えば、 0.10 質量%であってよく、 0.15 質量%であってよい。ケイ素粉末の酸素濃度は、例えば、 $0.10 \sim 0.40$ 質量%であってよい。なお、ケイ

素粉末の酸素濃度は、赤外線吸収法によって測定することができる。

- [0044] ケイ素粉末は、市販の物を用いてよく、反応によって調製したものを用いてもよい。ケイ素粉末の酸素濃度が高い場合には、例えば、フッ化水素酸を含む前処理液を用いて、ケイ素粉末に結合する酸素量を低減することができる。この場合、フッ化水素酸を含む前処理液を用いてケイ素粉末を前処理し、酸素濃度が0.4質量%であるケイ素粉末を得る前処理工程を更に有していてもよい。
- [0045] 前処理液は、フッ化水素酸を含んでよい。前処理液は、例えば、塩酸等の酸との混酸であってもよく、フッ化水素酸のみからなってもよい。前処理工程における前処理液の温度は、例えば、40～80℃であってよい。また、前処理液とケイ素粉末との接触時間は、例えば、1～10時間であってよい。
- [0046] 焼成工程では、ケイ素粉末を、窒素と、水素及びアンモニアからなる群より選択される少なくとも一種と、を含む混合雰囲気下で焼成して窒化ケイ素を含む焼成物を得る。混合雰囲気における水素及びアンモニアの合計の含有量は、混合雰囲気全体を基準として、例えば、10～40体積%であってよい。焼成温度は、例えば、1100～1450℃であってよく、1200～1400℃であってもよい。焼成時間は、例えば、30～100時間であってよい。
- [0047] 粉砕工程では、焼成工程で得られた上記焼成物を乾式で粉砕して粉砕物を得る。粉砕工程は、粗粉砕と微粉砕というように複数段階に分けて行ってもよい。例えば、粉砕工程は、ボールミル粉砕工程及び振動ミル粉砕工程の2つの工程を含んでよい。焼成物を粉砕し、粒度を調整することによって、後の分級工程を円滑に行うことができる。
- [0048] ボールミル粉砕工程における容器へのボールの充填率は、30～70体積%であってよい。容器へのボールの充填率の下限は、容器の容積を基準として、例えば、50体積%であってよく、60体積%であってもよい。容器へのボールの充填率の上限は、容器の容積を基準として、例えば、65体積%

であってもよい。

- [0049] ボールミル粉砕工程における粉砕処理の時間（粉砕時間）は、5～15時間であってよく、8～12時間であってもよい。これによって、過剰な粉砕を抑制しつつ、凝集粒子を十分に細かくすることができる。
- [0050] ボールミル粉砕工程で得られた粉砕物を、振動ミル粉砕工程によってさらに粉砕してよい。振動ミル粉砕工程における容器へのボールの充填率は、50～80体積%であってよく、60～75体積%であってもよい。振動ミル粉砕工程における粉砕処理の時間（粉砕時間）は、8～20時間であってよく、12～17時間であってもよい。これによって、過剰な粉砕を抑制しつつ、凝集粒子を十分に細かくすることができる。また、分級工程の処理効率をより向上することができる。
- [0051] 分級工程では、粉砕工程によって得られた上記粉砕物を乾式で分級して、所望の粒子径分布を有する窒化ケイ素粉末を得る。例えば、凝集粒子の少なくとも一部を排除して窒化ケイ素粉末の粒子径分布を調整することができる。乾式分級は、気流分級等によって行うことができる。気流分級器は、二次空気を用いる旋回気流式のものをを用いて分級することができる。このような気流分級器としては、例えば、日本ニューマチック工業株式会社製のDS-10（商品名）を用いてよい。
- [0052] 気流分級器の運転条件の一例は以下のとおりである。一次空気圧力（入口圧力）は、例えば、0.2～0.8MPaであってよく、0.3～0.7MPaであってもよい。一次空気量は、1～4m³/minであってよく、2～3m³/minであってもよい。二次空気取り込み口のクリアランスは、25～45mmであってよく、30～40mmであってもよい。このような条件で分級することによって、粉砕工程で十分に粉砕されない凝集粒子を、粗粒として高精度に除去することができる。
- [0053] 上述の範囲で、二次空気取り込み口のクリアランスを大きくして空気量を増やすと混合比（粉体/空気量）が小さくなって、微粉側の凝集粒子の比率を小さくすることができる。すなわち、微粉として回収される窒化ケイ素粉

末に含まれる凝集粒子の割合を小さくすることができる。上述の範囲で、二次空気取り込み口のクリアランスを小さくして空気量を減らすと混合比（粉体／空気量）が小さくなって、微粉側の凝集粒子の比率を大きくなる。すなわち、微粉として回収される窒化ケイ素粉末に含まれる凝集粒子の割合が大きくなる。

[0054] 分級工程前の粉碎粉の全量に対する、分級後（粗粒除去後）の窒化ケイ素粉末の比率は、40～60質量%であってよく、45～55質量%であってよい。この比率を低くすれば、凝集粒子の含有割合を一層低くすることができる。すなわち、ピークの高さの比（ H_2/H_1 ）及びピークの面積の比（ S_2/S_1 ）を一層小さくすることができる。一方、上記比率を高くすれば、窒化ケイ素粉末の製造コストを低減できる。

[0055] 以上の工程によって、本実施形態の窒化ケイ素粉末を製造することができる。ただし、上述の製造方法は一例であり、これに限定されない。本実施形態の窒化ケイ素粉末は、凝集粒子が低減されていることから、焼結性に優れる。このため、窒化ケイ素粉末は焼結原料に用いてもよい。

[0056] 窒化ケイ素焼結体の製造方法の一実施形態は、上述の窒化ケイ素粉末を含む焼結原料を成形して焼成する工程を有する。

[0057] 焼結原料は、窒化ケイ素粉末の他に、酸化物系焼結助剤を含んでもよい。酸化物系焼結助剤としては、例えば、 Y_2O_3 、 MgO 及び Al_2O_3 等が挙げられる。焼結原料における酸化物系焼結助剤の含有量は、例えば、3～10質量%であってよい。

[0058] 上記工程では、上述の焼結原料を例えば3.0～30MPaの成形圧力で加圧して成形体を得る。成形体は一軸加圧して作製してもよいし、CIPによって作製してもよい。また、ホットプレスによって成形しながら焼成してもよい。成形体の焼成は、窒素ガス又はアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中で行ってよい。焼成時の圧力は、0.7～1MPaであってよい。焼成温度は1860～2100℃であってよく、1880～2000℃であってもよい。当該焼成温度における焼成時間は6～20時間であってよく、8～1

6時間であってよい。焼成温度までの昇温速度は、例えば1.0～10.0℃/時間であってよい。

[0059] 得られる窒化ケイ素焼結体は、粗粒が低減されており、均一性に優れる微細組織を有する。また、十分に緻密な組織を有するため、熱伝導率及び機械的特性に優れる。また、粒子の大きさの変動が低減されているため、窒化ケイ素焼結体の性状のばらつきを低減することができる。

[0060] 以上、幾つかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。また、上述した各実施形態についての説明内容は、互いに適用することができる。

実施例

[0061] 以下、実施例及び比較例を参照して本開示の内容をより詳細に説明する。ただし、本開示は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0062] (実施例1)

<窒化ケイ素粉末の調製>

ケイ素粉末を用いて成形体（嵩密度：1.4g/cm³）を作製した。得られた成形体を電気炉内に静置し、1400℃で60時間焼成し、窒化ケイ素を含む焼成体を作製した。焼成時の雰囲気として、窒素と水素との混合ガス（N₂とH₂とを標準状態における体積比で80：20となるように混合した混合ガス）を供給した。得られた焼成体を粗粉碎した後、ボールミルで乾式粉碎した。ボールミルによる粉碎では、容器に対するボールの充填率を60体積%とし、粉碎時間を8時間とした。更に振動ミルにて乾式粉碎した、容器に対するボールの充填率を70体積%とし、粉碎時間を15時間とした。

[0063] 乾式粉碎して得られた窒化ケイ素粉末を、気流分級器（日本ニューマチック工業株式会社製、商品名：DS-10）を用いて分級した。分級条件は、以下のとおりとした。

一次空気圧力：0.4MPa

一次空気量：2m³/min

二次空気取り込み口のクリアランス：30mm

[0064] 分級によって、窒化ケイ素粉末から粗粒（凝集粒子）を除去した。分級前の窒化ケイ素粉末の全質量を基準とする、分級後の窒化ケイ素粉末の質量比率は、43質量%であった。この分級後の窒化ケイ素粉末とは、粗粒（凝集粒子）を除去して得られた窒化ケイ素粉末を意味する。以下の実施例及び比較例でも同様である。このようにして得られた窒化ケイ素粉末を、以下のとおり評価した。

[0065] <粒子径分布の測定>

レーザー回折・散乱法によって窒化ケイ素粉末の粒子径分布を測定した。測定は、JIS Z 8825:2013「粒子径解析—レーザー回折・散乱法」に記載の方法に準拠して行った。粒子径分布の測定は、500 mLの容器に60 mgの窒化ケイ素粉末を計り取った。これに、分散剤として、ヘキサメタリン酸ナトリウムの20%水溶液（2 mL）と水（200 g）を配合した。この容器を、シャープ株式会社製の超音波分散機に、分散液の収容部分が全て浸漬されるようにセットし、1分間の超音波分散を行った。超音波分散後の試料を用いて上述の粒子径分布測定を行った。測定した粒子径分布は、図2に示すとおりであった。

[0066] 図2に示すとおり、粒子径分布では2つのピークが検出された。粒子径が小さい方を第1ピーク、及び、粒子径が大きい方を第2ピークと称する。第1ピークと第2ピークの間の谷底の粒子径 d_3 と、粒子径 d_3 における頻度を最低高さ H_3 とした。第1ピークの粒子径 d_1 及び第2ピークの粒子径 d_2 と、この最低高さ H_3 を基準とする第1ピーク及び第2ピークの高さ（ H_1 及び H_2 ）は、表1に示すとおりであった。すなわち、第1ピークの高さ H_1 は、第1ピークの頻度（体積%）から、最低高さ H_3 （体積%）を差し引いて算出される値である。第2ピークの高さ H_2 は、第2ピークの頻度（体積%）から、最低高さ H_3 （体積%）を差し引いて算出される値である。また、最低高さ H_3 （体積%）を基準（底辺）とする第1ピーク及び第2ピークの面積（ S_1 及び S_2 ）は、表1に示すとおりであった。高さ H_1 に対する高さ H_2 の比（ H_2/H_1 ）、面積 S_1 に対する面積 S_2 の比（ S_2/S_1 ）

S1)、及び、窒化ケイ素粉末の平均粒子径（D50、メディアン径）は、表2に示すとおりであった。

[0067] <BET比表面積の測定>

BET比表面積は、JIS Z 8803：2013に準拠し、窒素ガスを使用してBET一点法により測定した。結果は表2に示すとおりであった。

[0068] <表面酸素量の測定>

表面酸素量は、酸素・窒素分析装置（株式会社堀場製作所製、装置名：EMGA-920）を用いて測定した。具体的には、窒化ケイ素粉末を、ヘリウム雰囲気中、昇温速度8℃/秒で20℃から2000℃まで加熱し、窒素が検出される前までの酸素量を定量することで測定した。結果は表2に示すとおりであった。

[0069] <水分率（120℃）の測定>

空の秤量瓶を秤量した後、窒化ケイ素粉末のサンプルを5g投入し、合計の重量を秤量した。これを120℃に設定した乾燥機内で3時間乾燥した。乾燥後、秤量瓶ごとデシケーターに入れて冷却した。その後、秤量を行い、サンプルの重量減少量をサンプルの初期重量で割った。この値を120℃で測定される水分率とした。結果は表3に示すとおりであった。

[0070] <水分率（500℃）の測定>

カール・フィッシャー水分計を準備した。空の試料ボードを燃焼管にセットして500℃まで昇温を行ない、ブランク測定を行った。その後、窒化ケイ素粉末のサンプルを装置の試料ボードに0.9～1.0g計り取り、燃焼管にセットした。500℃まで昇温を行なって水分量を分析し、初期重量で割った。この値を500℃で測定される水分率とした。結果は表3に示すとおりであった。

[0071] <スラリー粘度の測定>

水と窒化ケイ素粉末とを1：1の質量比で配合し、手動で容器下部に粉末が沈殿しない状態になるまで攪拌してスラリーを調整した。調製したスラリー

一の25℃における粘度をB型粘度計（東機産業株式会社製、商品名：TVB-10）を用いて測定した。測定は30rpmと60rpmで行った。結果は、表3に示すとおりであった。

[0072]（実施例2）

分級条件を、以下のとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化ケイ素粉末を調製した。分級前の窒化ケイ素粉末の全質量を基準とする、分級後の窒化ケイ素粉末の質量比率は、45質量%であった。得られた窒化ケイ素粉末について、実施例1と同様の各測定を行った。結果は表1、表2及び表3に示すとおりであった。

一次空気圧力：0.4MPa

一次空気量：2m³/min

二次空気取り込み口のクリアランス：35mm

[0073]（実施例3）

分級条件を、以下のとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化ケイ素粉末を調製した。分級前の窒化ケイ素粉末の全質量を基準とする、分級後の窒化ケイ素粉末の質量比率は、48質量%であった。得られた窒化ケイ素粉末について、実施例1と同様に各測定を行った。結果は表1、表2及び表3に示すとおりであった。

一次空気圧力：0.4MPa

一次空気量：2m³/min

二次空気取り込み口のクリアランス：40mm

[0074]（実施例4）

分級条件を、以下のとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化ケイ素粉末を調製した。分級前の窒化ケイ素粉末の全質量を基準とする、分級後の窒化ケイ素粉末の質量比率は、50質量%であった。得られた窒化ケイ素粉末について、実施例1と同様に各測定を行った。結果は表1、表2及び表3に示すとおりであった。

一次空気圧力：0.4MPa

一次空気量：2 m³/min

二次空気取り込み口のクリアランス：45 mm

[0075] (比較例1)

分級条件を、以下のとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化ケイ素粉末を調製した。分級前の窒化ケイ素粉末の全質量を基準とする、分級後の窒化ケイ素粉末の質量比率は、62質量%であった。得られた窒化ケイ素粉末について、実施例1と同様に各測定を行った。結果は表1、表2及び表3に示すとおりであった。測定した粒子径分布は、図3に示すとおりであった。

一次空気圧力：0.4 MPa

一次空気量：2 m³/min

二次空気取り込み口のクリアランス：50 mm

[0076] (比較例2)

分級条件を、以下のとおりに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、窒化ケイ素粉末を調製した。分級前の窒化ケイ素粉末の全質量を基準とする、分級後の窒化ケイ素粉末の質量比率は、65質量%であった。得られた窒化ケイ素粉末について、実施例1と同様に各測定を行った。結果は表1、表2及び表3に示すとおりであった。

一次空気圧力：0.2 MPa

一次空気量：1 m³/min

二次空気取り込み口のクリアランス：50 mm

[0077]

[表1]

	谷底	第1ピーク			第2ピーク		
	d3	d1	H1	S1	d2	H2	S2
	[μm]	[μm]	[体積%]	[$\mu\text{m}\cdot\text{体積\%}$]	[μm]	[体積%]	[$\mu\text{m}\cdot\text{体積\%}$]
実施例1	1.16	0.69	2.21	0.68	1.95	1.20	0.95
実施例2	1.16	0.63	2.19	0.69	1.95	1.47	1.31
実施例3	1.16	0.69	1.91	0.56	1.95	1.35	1.11
実施例4	1.16	0.69	1.51	0.42	1.95	1.56	1.25
比較例1	1.16	0.69	1.40	0.39	1.78	1.48	1.18
比較例2	1.16	0.69	1.50	0.42	1.95	1.72	1.44

[0078] [表2]

	高さ比	面積比	平均粒子径 D50	BET 比表面積	表面 酸素量
	H2/H1	S2/S1	[μm]	[m^2/g]	[質量%]
実施例1	0.54	1.40	1.22	7.3	1.55
実施例2	0.67	1.90	1.28	6.5	1.14
実施例3	0.71	1.98	1.31	6.4	1.17
実施例4	1.03	2.98	1.31	6.7	1.22
比較例1	1.06	3.03	1.35	6.5	1.33
比較例2	1.15	3.43	1.36	6.1	1.66

[0079] [表3]

	水分率		粘度	
	120°C	500°C	60rpm	30rpm
	[質量%]	[質量%]	Pa·s	Pa·s
実施例1	0.19	0.22	1.4	2.9
実施例2	0.13	0.17	1.5	4.6
実施例3	0.15	0.16	2.3	4.2
実施例4	-	-	7.9	13.1
比較例1	0.13	0.19	15.1	28.1
比較例2	-	-	9.7	17.7

[0080] 各実施例の窒化ケイ素粉末は、水中の分散性が良好であり、各比較例の窒化ケイ素粉末を用いた場合よりも、スラリーの粘度を低減できることが確認された。図4は、各実施例及び各比較例の第1ピークと第2ピークの高さ比

($H1/H2$) と、スラリーの粘度との関係を示すグラフである。図5は、各実施例及び各比較例の第1ピークと第2ピークの面積比 ($S2/S1$) と、スラリーの粘度との関係を示すグラフである。各実施例の窒化ケイ素粉末を用いれば、低粘度のスラリーを調製することができる。このような窒化ケイ素粉末を用いることによって、性状のばらつきが十分に低減された窒化ケイ素焼結体を製造することができる。

産業上の利用可能性

[0081] 本開示によれば、窒化ケイ素の一次粒子の凝集が十分に抑制されている窒化ケイ素粉末が提供される。また、このような窒化ケイ素粉末を用いることによって、性状のばらつきを低減することが可能な窒化ケイ素焼結体の製造方法が提供される。

符号の説明

[0082] 10…第1ピーク、20…第2ピーク、30…谷底。

請求の範囲

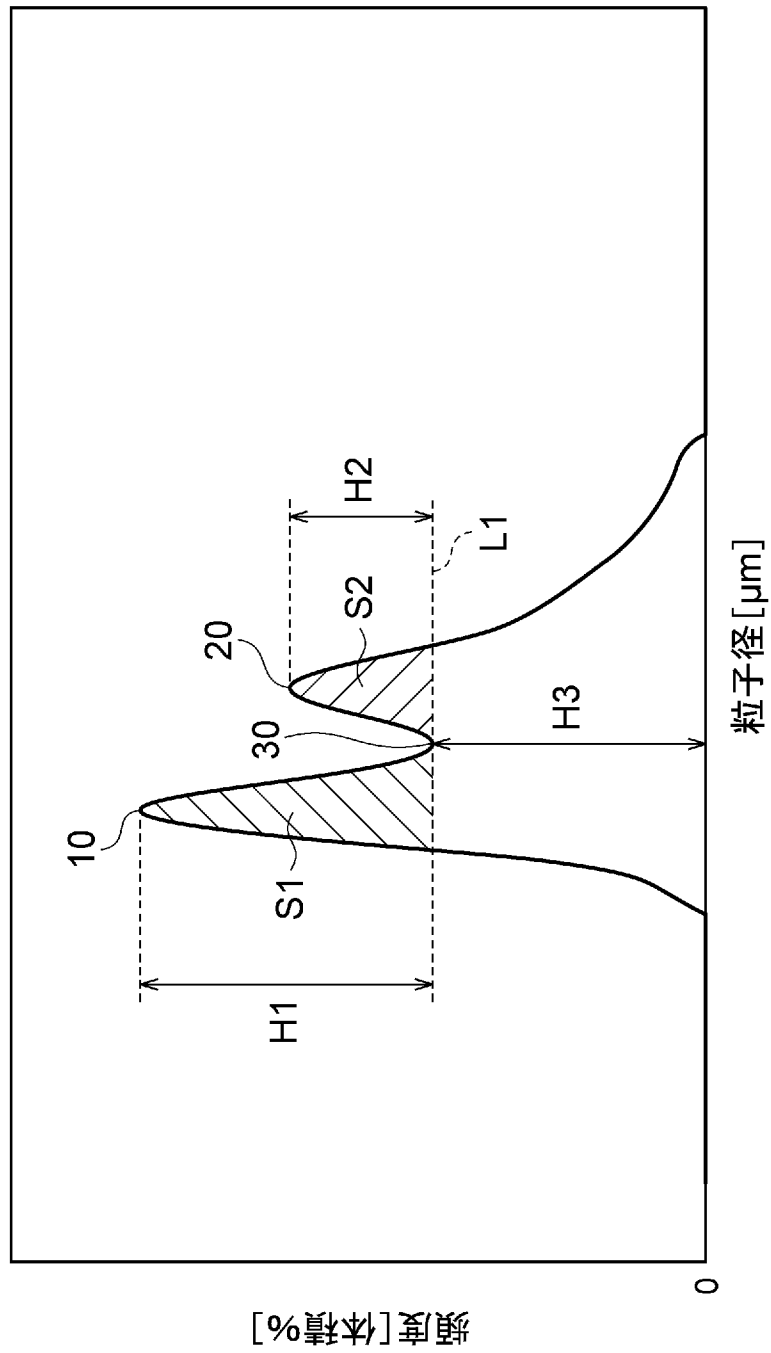
- [請求項1] 窒化ケイ素の一次粒子を含み、
レーザー回折・散乱法を用いた粒子径分布測定装置で測定される体積基準の粒子径分布が、第1ピークと、第1ピークよりも大きい粒子径領域に第2ピークとを有し、
前記第1ピークと前記第2ピークとの間の頻度の最低高さを基準とする前記第1ピーク及び前記第2ピークの高さをそれぞれH1及びH2としたときに、 $H2/H1$ が1.04以下である、窒化ケイ素粉末。
- [請求項2] 前記最低高さを基準とする前記第1ピーク及び前記第2ピークの面積をそれぞれS1及びS2としたときに、 $S2/S1$ が3.00以下である、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項3] 窒化ケイ素の一次粒子を含み、
レーザー回折・散乱法を用いた粒子径分布測定装置で測定される体積基準の粒子径分布が、第1ピークと、第1ピークよりも大きい粒子径領域に第2ピークとを有し、
前記第1ピークと前記第2ピークとの間の頻度の最低高さを基準とする前記第1ピーク及び前記第2ピークの間面積をそれぞれS1及びS2としたときに、 $S2/S1$ が3.00以下である、窒化ケイ素粉末。
- [請求項4] 120℃で測定される水分率が0.4質量%以下である、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] 前記第1ピークの粒子径d1は0.2～1.0μmであり、前記第2ピークの粒子径d2は1.5μmを超え且つ4.0μm未満である、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] 平均粒子径は0.8～1.8μmである、請求項1～5のいずれか一項に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項7] 表面酸素量は3.0質量%以下である、請求項1～6のいずれか一

項に記載の窒化ケイ素粉末。

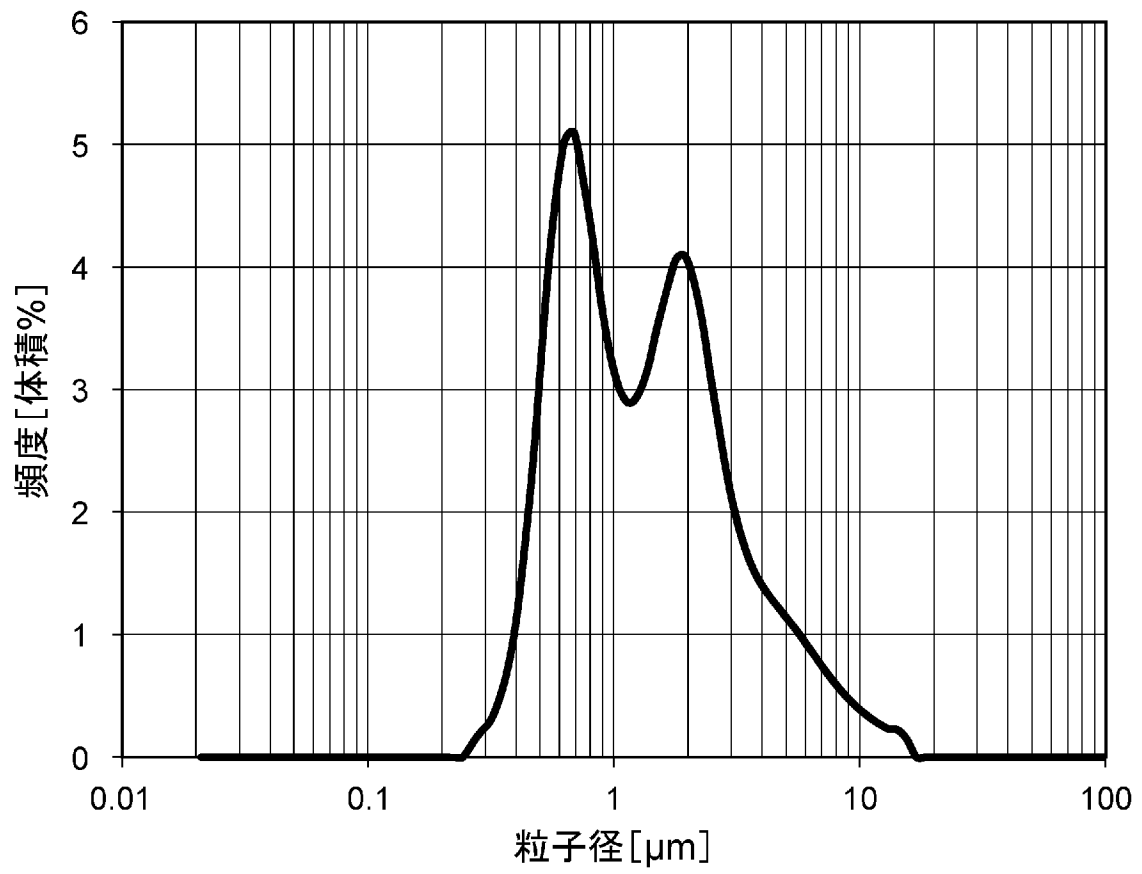
[請求項8] 1 : 1 の質量比で水と混合して得られるスラリーの 25℃における粘度 (30 rpm) が 15 Pa · s 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項9] 請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素粉末を含む焼結原料を用いて窒化ケイ素焼結体を得る工程を有する、窒化ケイ素焼結体の製造方法。

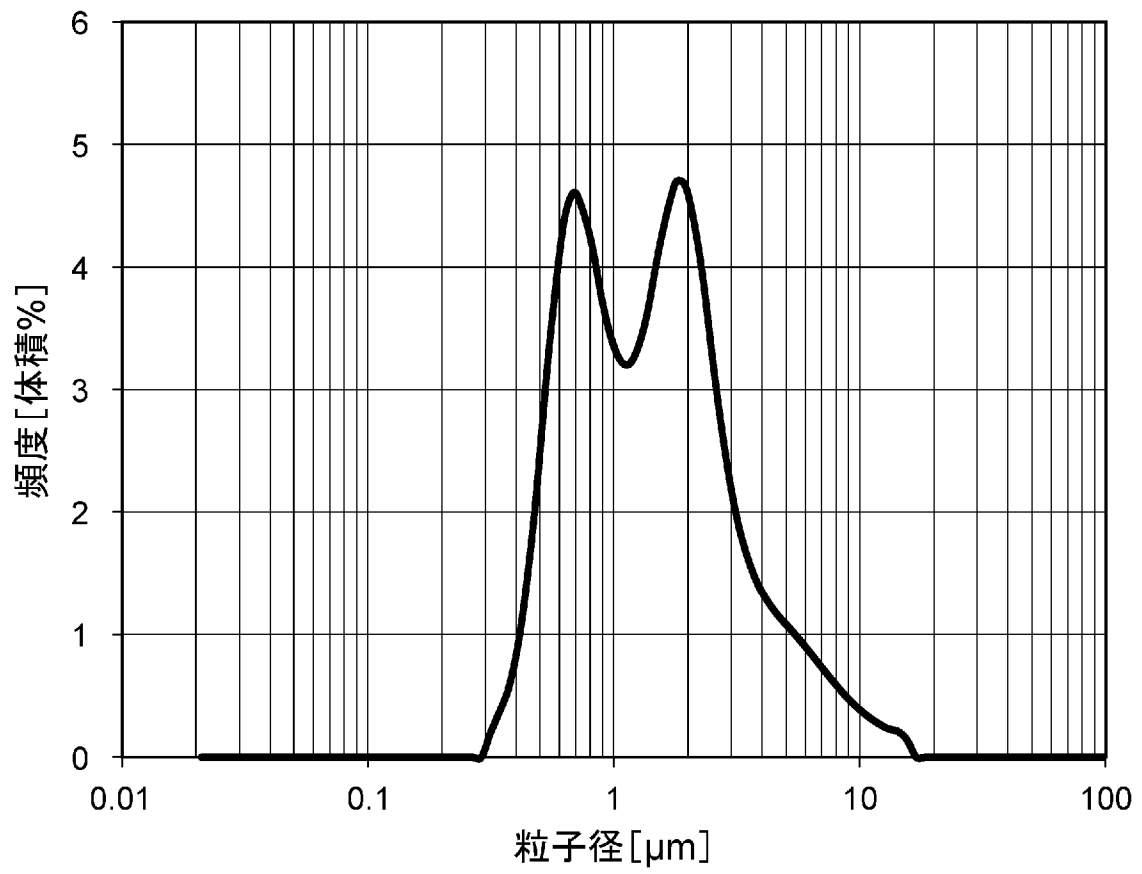
[図1]



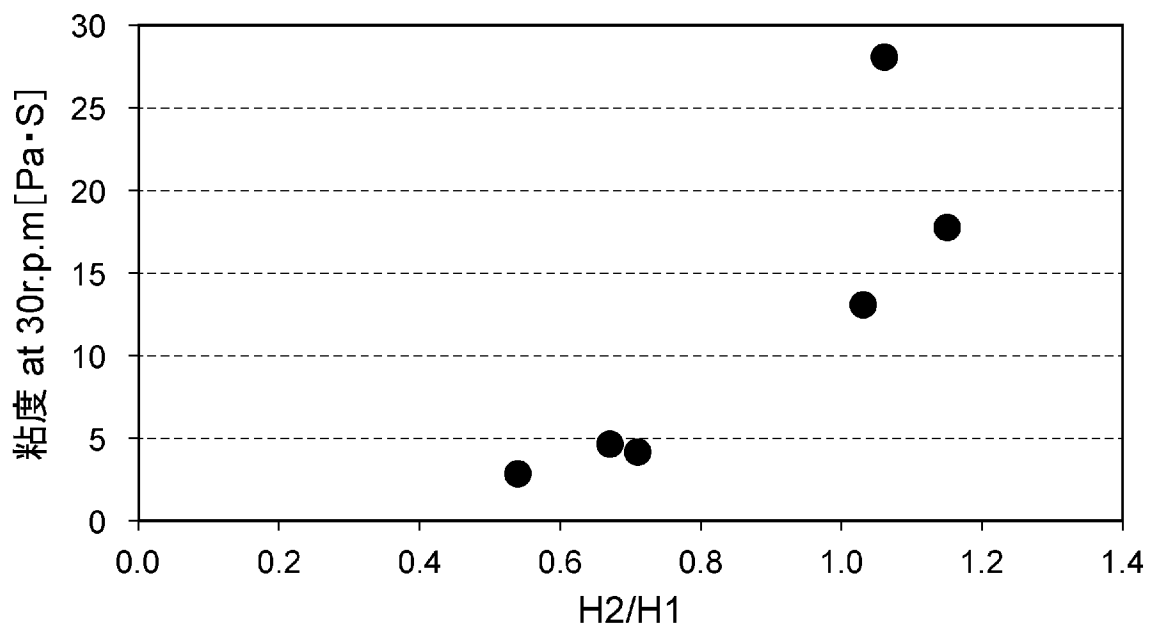
[図2]



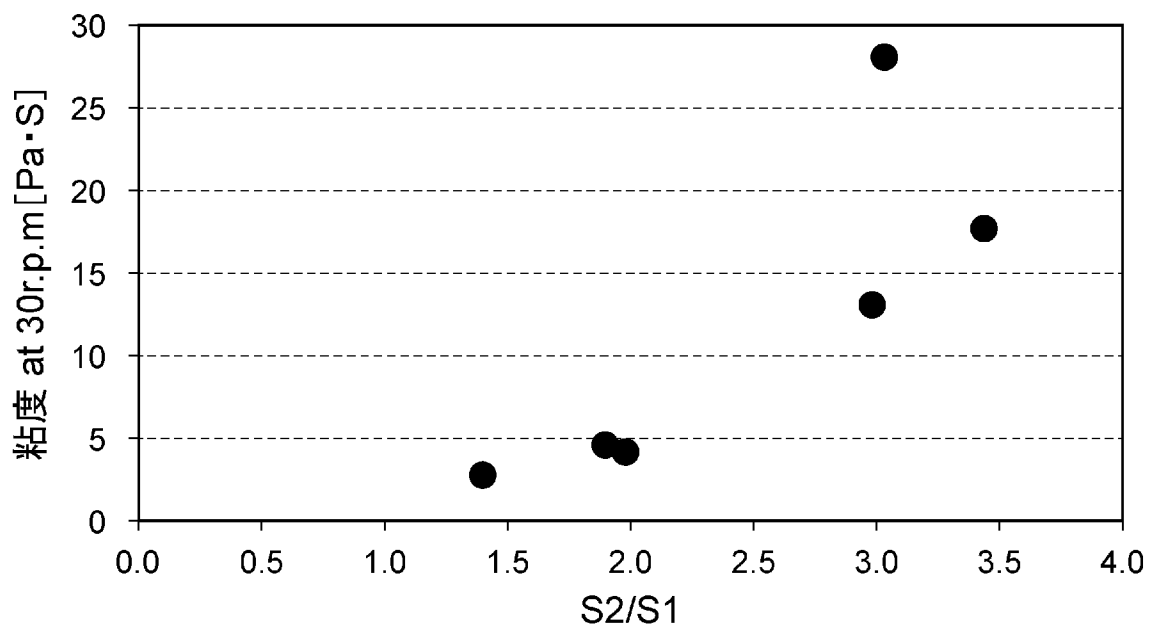
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B 21/068</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/584</i> (2006.01)i FI: C01B21/068 D; C04B35/584 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	JP 2016-003157 A (UBE INDUSTRIES LTD) 12 January 2016 (2016-01-12) paragraphs [0038]-[0072], [0084]-[0090], table 1	1-3, 5-9
Y		4
X	CN 102206082 A (BEIFANG UNIVERSITY OF NATIONALITY) 05 October 2011 (2011-10-05) paragraph [0007], fig. 3	1-3, 6, 8, 9
Y		4
A		5
Y	JP 2013-203613 A (UBE INDUSTRIES LTD) 07 October 2013 (2013-10-07) paragraph [0035]	4
A	JP 2002-265276 A (HITACHI METALS LTD) 18 September 2002 (2002-09-18) entire text	1-9
<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 19 May 2022		Date of mailing of the international search report 31 May 2022
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/JP2022/013589

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-003157	A	12 January 2016	(Family: none)
CN 102206082	A	05 October 2011	(Family: none)
JP 2013-203613	A	07 October 2013	(Family: none)
JP 2002-265276	A	18 September 2002	(Family: none)

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; C04B 35/584(2006.01)i FI: C01B21/068 D; C04B35/584		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	JP 2016-003157 A (宇部興産株式会社) 12.01.2016 (2016-01-12) [0038]-[0072], [0084]-[0090], 表1	1-3, 5-9
Y		4
X	CN 102206082 A (BEIFANG UNIVERSITY OF NATIONALITY) 05.10.2011 (2011-10-05) [0007], 図3	1-3, 6, 8, 9
Y		4
A		5
Y	JP 2013-203613 A (宇部興産株式会社) 07.10.2013 (2013-10-07) [0035]	4
A	JP 2002-265276 A (日立金属株式会社) 18.09.2002 (2002-09-18) 全文	1-9
<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 19.05.2022	国際調査報告の発送日 31.05.2022	
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） ▲高▼橋 真由 4G 4490 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/013589

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2016-003157 A	12.01.2016	(ファミリーなし)	
CN 102206082 A	05.10.2011	(ファミリーなし)	
JP 2013-203613 A	07.10.2013	(ファミリーなし)	
JP 2002-265276 A	18.09.2002	(ファミリーなし)	