

(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10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/202728 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 21/068 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2024/006269

(22) 国際出願日:

2024年2月21日(21.02.2024)

(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 2023-058723 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP). 株式会社燃焼合成(COMBUSTION SYNTHESIS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒0070803 北海道札幌市東区東苗穂3条3丁目2番86号 Hokkaido (JP).

(72) 発明者: 関口 泰広 (SEKIGUCHI, Yasuhiro); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 江川 貴将(EGAWA, Takamasa); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 原田 和人(HARADA, Kazuto); 〒0070803 北海道札幌市東区東苗穂3条3丁目2番86号 株式会社燃焼合成内 Hokkaido (JP). 鏡 好晴(KAGAMI, Yoshiharu); 〒0070803 北海道札幌市東区東苗穂3条3丁目2番86号 株式会社燃焼合成内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人 (YAMAO, Norihito); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 Osaka (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, 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))

(54) Title: SILICON NITRIDE POWDER AND RESIN COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称: 窒化ケイ素粉末およびそれを用いた樹脂組成物

(57) Abstract: This silicon nitride powder contains a plurality of silicon nitride particles and has a repose angle of more than 40°.

(57) 要約: 複数の窒化ケイ素粒子を含んでなり、安息角が40°超である、窒化ケイ素粉末。



WO 2024/202728 A1

明 細 書

発明の名称：窒化ケイ素粉末およびそれを用いた樹脂組成物

技術分野

[0001] 本開示は、窒化ケイ素粉末およびそれを用いた樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 電子部品に通電することにより発生する熱は、ヒートシンクを介して放熱される。放熱効率を向上する目的で、電子部品とヒートシンクとの間を放熱材料で充填する技術が知られている。

放熱材料の1つとして、樹脂と無機粒子とを含む樹脂組成物があり、無機粒子としては窒化ケイ素粉末が利用できることが知られている（例えば特許文献1）。

[0003] 特許文献1は、電子パッケージ材料のフィラーとして用いられる低アルミニウム類球形 β 窒化ケイ素粉体について開示している。窒化ケイ素粉体は、球形度が0.5～0.99であり、Al不純物含有量が500ppm未満であり、粒度範囲が0.5 μ m～50 μ mであることを特徴とする。

[0004] 特許文献2は、窒化ケイ素質焼結体の製造に適した窒化ケイ素粉末の製造方法および当該方法で得られた窒化ケイ素粉末について開示している。窒化ケイ素粉末は、平均粒度が1～50 μ m、金属酸化物の含有量が0～10wt%であり、不純物の含有量が1wt%よりも低く、好ましくは、前記窒化ケイ素粉末における金属酸化物の含有量は1wt%よりも小さく、焼結された焼結体は熱伝導率が90W/mK以上、曲げ強度が700MPa以上であり、好ましくは、前記焼結体の焼結条件は、前記窒化ケイ素粉末をMgO、 Y_2O_3 と混合し、研磨して、素地を乾式プレス成形し、前記素地を1900℃、1MPaの窒素ガス圧力の条件で8hガス圧焼結することである、とされている。

[0005] 特許文献3は、高熱伝導型窒化ケイ素質焼結体の製造に適した窒化ケイ素質粉末について開示している。窒化ケイ素質粉末は、 β 分率が30～100

%であり、酸素量が0.5wt%未満であり、平均粒子径が0.2～10 μ mであり、アスペクト比が10以下であり、粒子の長軸方向に溝部が形成されている柱状粒子を含むことを特徴とする。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2022-522814号公報

特許文献2：特表2022-541208号公報

特許文献3：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

[0007] 上記のように窒化ケイ素粉末が利用されつつある中、さらにその生産性を向上させようとしたとき、窒化ケイ素粉末は他の部材に付着しやすいといった問題があることがわかった。

[0008] このような状況に鑑みて、本発明の一実施形態は、樹脂組成物用フィラーとして使用される窒化ケイ素粉末であって、他の部材への付着を抑制できる窒化ケイ素粉末を提供することを目的とする。さらに、本発明の別の実施形態は、窒化ケイ素粉末を用いた樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の態様1は、
複数の窒化ケイ素粒子を含んでなり、安息角が40°超である、窒化ケイ素粉末である。

[0010] 本発明の態様2は、
圧縮度が34.4%未満である、態様1に記載の窒化ケイ素粉末である。

[0011] 本発明の態様3は、
体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積90%の粒径D₉₀と、体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積10%の粒径D₁₀との差が150.0 μ m以下である、態様1または2に記載の窒化ケイ素粉末である。

[0012] 本発明の態様4は、
前記窒化ケイ素粒子の長径に対する短径の平均アスペクト比が0.50超である、態様1～3のいずれか1つに記載の窒化ケイ素粉末である。

[0013] 本発明の態様5は、
外縁の長さ L_1 に対する内部の境界線の合計長さ L_2 の比(L_2/L_1)が1%以下である前記窒化ケイ素粒子の最大粒径が $6.8\mu\text{m}$ 以上である、態様1～4のいずれか1つに記載の窒化ケイ素粉末である。

[0014] 本発明の態様6は、
樹脂と、態様1～5のいずれか1つに記載の窒化ケイ素粉末とを含む樹脂組成物である。

発明の効果

[0015] 本発明の一実施形態によれば、他の部材への付着を抑制できる窒化ケイ素粉末を提供することが可能である。

発明を実施するための形態

[0016] [窒化ケイ素粉末]

本発明者らは、他の部材への付着を抑制できる窒化ケイ素粉末を実現するために、様々な観点から検討し、安息角に着目した。他の部材への付着を抑制する対策として、一般的には、流動性を向上させるように安息角を低くすることが考えられる。これに対し、本発明者らは、安息角をむしろ所定値以上に高くすることにより、窒化ケイ素粉末がまとまりやすくなる等により、結果として他の部材（例えばポリスチレン部材など）に付着しにくくなることを見出した。以下に、本発明の実施形態が規定する各要件の詳細を示す。

[0017] (安息角)

本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末は、複数の窒化ケイ素粒子を含んでなり、安息角が 40° 超である。これにより、他の部材（例えばポリスチレン部材など）に付着しにくくなる。また、安息角を上記範囲にすることにより、その窒化ケイ素粉末を含む樹脂組成物において、窒化ケイ素粉末がある程度まとまって熱拡散パスを形成しやすくなる等により、樹脂組成物の熱

拡散率を向上させることができる。安息角は、好ましくは 41° 以上である。一方で、安息角は 60° 以下にすることが好ましい。これにより、窒化ケイ素粉末の流動性のある程度保つことができ、窒化ケイ素粉末を樹脂組成物中に分散させやすくなり、樹脂組成物の熱拡散率を向上させることができる。安息角は、より好ましくは 58° 以下であり、さらに好ましくは 56° 未満であり、より更に好ましくは 50° 以下であり、一層好ましくは 47° 以下であり、特に好ましくは 45° 以下である。

[0018] 窒化ケイ素粉末の安息角は、JIS R 9301-2-2:1999の記載に準拠して測定する。安息角測定時の周囲雰囲気としては、温度 23°C 、湿度40%とする。

[0019] (圧縮度)

本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末は、圧縮度が34.4%未満であることが好ましい。これにより、窒化ケイ素粉末の流動性が向上し、窒化ケイ素粉末を樹脂組成物中により分散させることができ、樹脂組成物の熱拡散率をより向上させることができる。圧縮度は、34.0%以下であることがより好ましく、33.6%未満であることが更に好ましく、24.1%未満であることが一層好ましく、17.0%以下であることが特に好ましい。一方で、圧縮度は3.0%以上にすることが好ましく、これにより、窒化ケイ素粉末が飛散しにくくなる。圧縮度は、より好ましくは5.0以上であり、更に好ましくは7.0%以上であり、一層好ましくは8.0%以上である。

[0020] 窒化ケイ素粉末の圧縮度は、JIS Z 2512:2012「金属粉—タップ密度測定方法」の記載に準拠してタップ密度の測定を行い、タップ前の嵩密度を D_0 (g/cm^3)とし、タップ後の嵩密度（すなわちタップ密度）を D_1 (g/cm^3)としたとき、 $(D_1 - D_0)/D_1$ により算出する。

[0021] 上記タップ後の嵩密度（すなわちタップ密度） D_1 (g/cm^3)が高いことは窒化ケイ素粉末を密に充填できることを意味する。また、タップ密度が高い窒化ケイ素粉末を用いて樹脂組成物を形成すると、より多くの窒化ケイ素粉末を混練でき、樹脂組成物の熱拡散率を高めることができると期待され

る。そのため D_1 は、 0.54 g/cm^3 超であることが好ましく、より好ましくは 1.00 g/cm^3 以上であり、更に好ましくは 1.17 g/cm^3 以上である。一方、タップ密度をある程度低くしておくことで、粒子同士が押し固められにくくなり、分散性が向上し得る。そのため D_1 は、 2.00 g/cm^3 以下であることが好ましく、 1.90 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 1.80 g/cm^3 未満であることが更に好ましい。

上記タップ前の嵩密度 D_0 (g/cm^3) は、特に制限されないが、例えば $0.35\sim 1.60\text{ g/cm}^3$ であり得る。

[0022] (体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積90%の粒径 D_{90} と、体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積10%の粒径 D_{10} との差)

粒度分布がシャープな窒化ケイ素粉末は、樹脂組成物用フィラーとして使用しやすく、他の粉末（粒子）と混合する際の選択性および自由度が増えるので好ましい。例えば、体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積90%の粒径 D_{90} （以下単に「 D_{90} 」と記載することがある）と、体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積10%の粒径 D_{10} （以下単に「 D_{10} 」と記載することがある）との差が $150.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $130.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

上記と同様に、 D_{90} と、体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積50%の粒径 D_{50} （以下単に「 D_{50} 」と記載することがある）との差が $100.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $80.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0023] 一方で、窒化ケイ素粉末の粒度分布がある程度ブロードである方が大粒子間の隙間に小粒子が入り込む等により充填性が向上し、窒化ケイ素粉末を樹脂により多く混練させることができ、樹脂組成物の熱拡散率の向上に寄与し得る。そのため、 D_{90} と D_{10} との差は $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3.3\text{ }\mu\text{m}$ 超であることがより好ましく、 $6.6\text{ }\mu\text{m}$ 超であることが更に好ましく、 $20.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより更に好ましく、 $40.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。

上記と同様に、D90と、D50との差は、 $1.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2.0\mu\text{m}$ 超であることがより好ましく、 $5.0\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $5.5\mu\text{m}$ 超であることがより更に好ましく、 $20.0\mu\text{m}$ 以上であることが一層好ましく、 $25.0\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。

[0024] 窒化ケイ素粉末のD90、D50およびD10は、レーザー回折法により測定を行う。具体的には、水中に分散させた粉末にレーザー光線を照射し、その回折を測定して各粒度を求める。測定装置にはCILAS製1090L型等を用いることができる。

[0025] (窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比)

窒化ケイ素粉末に含まれる窒化ケイ素粒子の長径に対する短径の平均アスペクト比が 0.50 超であることが好ましく、より好ましくは 0.60 超であり、さらに好ましくは 0.65 以上である。一方で、窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比は、 0.87 未満が好ましく、より好ましくは 0.86 以下であり、さらに好ましくは 0.85 以下である。

窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比が適正な範囲内にあると、樹脂組成物への充填率をさらに向上し得、より高い熱拡散率を有する樹脂組成物が得られる。

[0026] 窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比は、以下のように測定する。

窒化ケイ素粉末に含まれる窒化ケイ素粒子のSEM画像を、画像処理ソフト（例えば、Image J (National Institute of Health製)）により解析する。窒化ケイ素粒子の最大粒径（これを「長径」とする）を特定し、長径と直交する方向における粒径を「短径」とする。任意の窒化ケイ素粒子20個について長径と短径とを測定し、各粒子について、長径に対する短径の比（短径／長径）を求める。それらの比の算術平均値を窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比とする。

[0027] (外縁の長さL1に対する内部の境界線の合計長さL2の比 ($L2/L1$)) が 1% 以下である窒化ケイ素粒子の最大粒径が $6.8\mu\text{m}$ 以上)

窒化ケイ素粒子内部の粒界および空洞が少ないほど、窒化ケイ素粒子の熱拡散率の向上に寄与し得る。そこで、窒化ケイ素粒子内部の粒界の含有量の指標として、外縁の長さ L_1 に対する境界線の合計長さ L_2 の比 (L_2/L_1) を導入する。 L_1 および L_2 は、窒化ケイ素粒子の断面観察から求める。なお、ここで「粒界」および「境界線」とは、EBSD解析の結果、結晶方位差（斜角）が 15° を超える境界（大角粒界ともいう）を意味する。

[0028] 1つの窒化ケイ素粒子の外縁の長さを L_1 、その窒化ケイ素粒子が有する境界線の合計長さを L_2 としたとき、 L_2/L_1 の値が小さい窒化ケイ素粒子は、境界線の含有量が少ない窒化ケイ素粒子といえる。本実施形態では、 L_2/L_1 が1%以下の窒化ケイ素粒子は、単結晶からなる窒化ケイ素粒子（これを「単結晶粒子」と称する）と見なす。単結晶粒子は熱拡散率が高いため、樹脂組成物用フィラーとして使用したときに熱拡散率を向上させやすい。

[0029] 本実施形態では、 L_2/L_1 が1%以下である（つまり、単結晶の）窒化ケイ素粒子の最大粒径は、 $6.8\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $10.0\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $15.0\mu\text{m}$ 以上であり、より更に好ましくは $30.0\mu\text{m}$ 以上であり、一層好ましくは $45.0\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $55.0\mu\text{m}$ 以上である。このような窒化ケイ素粒子は、樹脂中に充填した際に形成される熱伝導パスが長いため、樹脂組成物の熱拡散率を向上させることができる。

[0030] (β 化率)

窒化ケイ素粉末の β 化率は65%以上であることが好ましい。 β 化率が65%以上であることで、窒化ケイ素粉末、および、樹脂組成物の熱拡散率が向上し得る。

β 化率は、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは80%以上であり、より一層好ましくは85%以上であり、特に好ましくは90%以上である。

[0031] 本明細書において「 β 化率」とは、窒化ケイ素粉末に含まれる全ての窒化

ケイ素に対する β 型窒化ケイ素の含有率（体積％）である。

[0032] β 化率の算出では、粉末X線回折法（X線源：CuK α 線）により窒化ケイ素粉末の回折パターンを取得し、その回折パターンをGazzara & Messier法（G. P. Gazzara and D. P. Messier, "Determination of Phase Content of Si₃N₄ by X-ray Diffraction Analysis", Am. Ceram. Soc. Bull., 56 [9] 777-80 (1977)）により分析して、 β 化率を算出する。

[0033] [窒化ケイ素粉末の製造方法]

本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末は、

（１）Siを含む原料を用いて、窒素雰囲気下にて燃焼合成法により、窒化ケイ素合成体結晶を合成する工程、

（２）窒化ケイ素合成体結晶を解砕して、窒化ケイ素の粗粉碎粉を得る工程、および

（３）窒化ケイ素の粗粉碎粉を微粉碎して、窒化ケイ素の微粉碎粉を得る工程

を含む製造方法により製造できる。

さらに、任意で、

（４）窒化ケイ素の微粉碎粉を熱処理する工程

を含んでもよい。

以下各工程について詳述する。

[0034] ・工程（１）：窒化ケイ素合成体結晶を合成する工程

Siを含む原料としては、例えばSi粉末を使用する。

原料の平均粒子径D50は、例えば、2～10 μ mの範囲内である。これにより、酸素不純物量を抑制できるとともに燃焼速度を上昇させて合成温度を高くでき、良好な結晶成長を得ることができる。一例であるが、Siの平均粒子径D50は、5 μ mである。

[0035] 希釈剤は、原料中に占めるSi量を調整するために使用される。希釈剤と

しては、別途準備した窒化ケイ素粉末を使用する。該希釈剤は、 α 型窒化ケイ素粉末、 β 型窒化ケイ素粉末のいずれでもよく、それらが混在していてもよい。希釈剤の平均粒子径D50は、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。一例であるが、希釈剤の平均粒子径D50は、 $1.0 \mu\text{m}$ である。希釈剤の添加量は、原料全体（希釈剤を含む）に対して10質量%未満とする。一例として、希釈剤は、原料全体に対して5～8質量%添加する。希釈剤の添加量が前記の範囲内にあることで、所定の安息角、圧縮度等を有する窒化ケイ素粉末を得やすくなる。

[0036] 本実施形態では、原料中に希釈剤を混合し、断熱性耐熱容器に充填する。この断熱性耐熱容器は熱伝導率が 1 W/mK 以下であり、材質はアルミナまたはジルコニアでも可能であるが不純物の混入を考慮して炭素が好ましい。また原料充填後に断熱性耐熱容器と同じの材質の物で蓋をする。さらに、燃焼時の合成体内部の温度を高くするため、混合原料の厚みは 100 mm 超、好ましくは 100 mm 超 150 mm 以下とする。 $0.5 \sim 1 \text{ MPa}$ （例えば、 0.9 MPa ）の範囲の窒素雰囲気下で燃焼合成を行う。圧力範囲を上記範囲内に調整することで、効率的な合成とともに設備コストの上昇を抑制できる。

[0037] 混合原料を坩堝に充填する際、層厚 1 mm 以上 80 mm 以下の敷粉（窒化ケイ素）を坩堝底面と側面に敷いた後、混合原料を充填し、更に、層厚 1 mm 以上 80 mm 以下の敷粉で上面を覆う。敷粉の厚みは、 100 mm 以下、好ましくは 1 mm 以上 80 mm 以下である。敷粉で覆うことで、混合原料を保温することができ、所定の安息角、圧縮度等を有する窒化ケイ素粉末を得やすくなる。

[0038] 結晶成長をより効果的に促進させるために、触媒を使用してもよい、例えば、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Ni 、 Co 、 C 等を、 $0.01 \sim 0.1$ 質量%程度添加する。また、 $500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 範囲（例えば、 1500°C ）の外部補助加熱を行い、自己発火による燃焼合成法でも燃焼温度が高くなる。

[0039] ・工程（２）：窒化ケイ素の粗粉碎粉を得る工程

窒化ケイ素合成体結晶は、複数の窒化ケイ素粒子が凝集した形態である。工程（２）では、窒化ケイ素合成体結晶を解砕することで、窒化ケイ素の粗粉碎粉を得る。例えば、合成体を、ハンマーミル、ディスクミル等の一般的な粗粉碎装置で、所定の目開きの篩（例えば、目開きが $400\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲内にある篩）を通過するまで解砕する。

[0040] ・工程（３）：窒化ケイ素の微粉碎粉を得る工程

窒化ケイ素の粗粉碎粉を、さらに微粉碎して窒化ケイ素の微粉碎粉を得る。微粉碎は、例えばジェットミル、ボールミルなどの微粉碎装置で行う。必要に応じて、得られた微粉碎粉を分級してもよい。分級は、篩別、湿式分級などで行うことができる。

[0041] ・工程（４）：窒化ケイ素の微粉碎粉を熱処理する工程

任意で、窒化ケイ素の微粉碎粉を熱処理してもよい。熱処理することによって窒化ケイ素粒子の表面に酸化膜が形成されるので、窒化ケイ素粒子を化学的に安定化させる効果がある。熱処理は、例えば、大気下において、 500°C 以上 1200°C 以下で行う。熱処理時間は、熱処理温度に合わせて適宜調節することができる。熱処理時間は、例えば５時間である。

[0042] 窒化ケイ素粉末の製造方法では、燃焼合成法の生成熱を利用して窒化ケイ素合成体結晶を合成し、これを解砕、分級、および微粉碎することにより、本実施形態に係る窒化ケイ素粉末を製造することができる。

[0043] [樹脂組成物]

本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、樹脂と、本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末とを含む。本発明の実施形態に係る樹脂組成物の樹脂／窒化ケイ素粉末の配合比率は目的及び／又は用途に応じて適宜決定することができる。一例として、樹脂組成物（コンポジット）に対して樹脂５～７５体積％、窒化ケイ素粉末９５～２５体積％の割合であって良い。

なお、樹脂組成物への窒化ケイ素粉末の充填率とは、樹脂組成物（窒化ケイ素粉末を含む）の体積を１００体積％としたときの、窒化ケイ素粉末の含

有量（体積％）のことである。

[0044] 樹脂組成物の製造方法について説明する。

一般的に用いられる公知の方法を使用して、窒化ケイ素粉末と樹脂を混合することにより樹脂組成物を得ることができる。例えば、樹脂が液状の場合（例えば液状エポキシ樹脂など）は、液状樹脂と窒化ケイ素粉末と硬化剤とを混合した後、熱または紫外線などで硬化させることにより樹脂組成物を得ることができる。硬化剤、混合方法、および硬化方法は公知のものおよび方法を用いることができる。一方、樹脂が固体状の場合は、窒化ケイ素粉末と樹脂を混合した後に、熔融混練などの公知の方法により混練することで目的とする樹脂組成物を得ることができる。

[0045] 樹脂組成物に使用する樹脂としては、エポキシ樹脂などのような公知の樹脂を使用することができる。樹脂の種類としても熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂の中から選択することができる。なお、樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0046] さらに、これらの樹脂組成物には、必要に応じて、発明の効果を損なわない範囲で可塑剤、硬化促進剤、カップリング剤、充填剤、顔料、難燃剤、酸化防止剤、界面活性剤、相溶化剤、耐候剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、レベリング剤、離型剤などの公知の添加剤を単独または二種以上適宜配合しても良い。

[0047] 実施形態に係る窒化ケイ素粉末、および当該窒化ケイ素粉末を含む樹脂組成物は、特に、放熱材料用途に好適である。よって、本開示の一態様では、放熱性窒化ケイ素粉末および放熱性樹脂組成物を提供することができる。

実施例

[0048] 以下、本発明の実施形態の効果を明確にするために実施した実施例により、本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、本発明の実施形態は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0049] <窒化ケイ素粉末の作成>

Si 粉末（粒子径＝5 μm）と、希釈剤として別途準備した窒化ケイ素粉

末（粒子径＝1 μm ）とを、転動ボールミルで混合した。希釈剤の添加量は、原料全体（希釈剤を含む）に対して5～8質量%とした。層厚1 mm以上80 mm以下の敷粉を底面および側面に敷いた、炭素質の断熱性耐熱容器に、混合粉末を原料層厚が100 mm超150 mm以下になるように充填し、更に、原料層上を層厚1 mm以上80 mm以下の敷粉で覆った。その後、炭素質の断熱性耐熱材からなる蓋をし、0.9 MPaの窒素雰囲気下で合成を行った。合成後は、乳鉢にて、所定の目開きの篩を通過するまで粗粉碎（解砕）を行った。各試料における篩の目開きを表1に示す。

[0050]（試料No. 1～3）

得られた粗粉碎粉を、さらに、ナノジェットマイザー（株式会社アイシンナノテクノロジーズ製）にて微粉碎を行った。微粉碎には、表1に記載の型番のナノジェットマイザーを用いた。得られた微粉碎粉は、表1に記載の方法で分級した。なお、一部の微粉碎粉（試料No. 2とする）は分級しなかった。

その後、得られた分級粉（試料No. 1、No. 3）、微粉碎粉（試料No. 2）を、アルミナ製の坩堝に入れ、粉小型プログラム電気炉（アズワン製MMFシリーズ）を用いて、表1に記載の条件（熱処理温度、熱処理時間）で、大気雰囲気下で熱処理を行って、窒化ケイ素粉末（試料No. 1～3）を得た。

[0051]（試料No. 5～10）

上記の「試料No. 1～3」と同様に、粗粉碎粉を作成した。なお、粗粉碎（解砕）時に使用した篩の目開きは500 μm とした。

得られた粗粉碎粉について、ボールミルで微粉碎を行った。得られた微粉碎粉について、振動篩を用いて以下の手順で篩分級を行った後、さらに湿式分級を行い、所望のD50を有する窒化ケイ素粉末（試料No. 5～10）を得た。

・目開き150 μm の篩を用いて篩い分けた際に、篩上に残った粉末（試料No. 5、D50は192.0 μm ）

・目開き $150\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて篩い分けた際に、篩下に残った粉末について、更に $106\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて篩い分け、篩上に残った粉末（試料 No. 6、D50 は $118.0\text{ }\mu\text{m}$ ）

・目開き $106\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて篩い分けた際に、篩下に残った粉末について、更に $75\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて篩い分け、篩上に残った粉末（試料 No. 7、D50 は $83.0\text{ }\mu\text{m}$ ）

・目開き $75\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて篩い分けた際に、篩下に残った粉末について、更に $63\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて篩い分け、篩上に残った粉末（試料 No. 8、D50 は $58.0\text{ }\mu\text{m}$ ）

目開き $63\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて篩い分けた際に、篩下に残った粉末（試料 No. 9、D50 は $22.0\text{ }\mu\text{m}$ ）

試料 No. 9 の粉末を更に目開き $10\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用いて篩い分けた際に、篩下に残った粉末（試料 No. 10、D50 は $3.5\text{ }\mu\text{m}$ ）

[0052] [表1]

試料No.	粗粉碎時の篩の目開き	ナノジェットマイザの型番	微粉碎粉の分級	熱処理	
1	$500\text{ }\mu\text{m}$	NJ-80A型	篩分級（振動篩） ＋ 湿式分級	900°C 、5hr	実施例
2	$425\text{ }\mu\text{m}$	NJ-50B型	なし	600°C 、1hr	実施例
3	$425\text{ }\mu\text{m}$	NJ-80A型	篩分級（精密分級機）	900°C 、5hr	実施例

[0053] 得られた試料 No. 1～3、および 5～10（実施例）と、比較例として、市販されている窒化ケイ素粉末（アルドリッチ社製、窒化ケイ素（predominantly β -phase, $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$ primary particle size、製品コード 248622）：以下「試料 No. 4」として表記）とについて、各種測定を行った。

[0054] (1) 安息角

試料（窒化ケイ素粉末）の安息角を、JIS R 9301-2-2:1999 の記載に準拠して測定した。安息角測定時の試料量は 20 ml 、周囲雰囲気としては、温度 23°C 、湿度 40% とした。

[0055] (2) 圧縮度

試料（窒化ケイ素粉末）の圧縮度について、J I S Z 2 5 1 2 : 2 0 1 2「金属粉—タップ密度測定方法」の記載に準拠してタップ密度の測定を行い、タップ前の嵩密度を D_0 とし、タップ後の嵩密度（すなわちタップ密度）を D_1 として、 $(D_1 - D_0) / D_1$ により算出した。

[0056] (3) ($D_{90} - D_{10}$) および ($D_{90} - D_{50}$)

試料（窒化ケイ素粉末）の粒度分布を測定し、 D_{90} 、 D_{50} および D_{10} を求め、それらを用いて($D_{90} - D_{10}$) および ($D_{90} - D_{50}$) を算出した。

窒化ケイ素粉末の粒度分布は、レーザー回折法により測定を行った。水中に分散させた試料にレーザー光線を照射し、その回折を測定して粒度を求めた。測定装置はC I L A S製1090L型を用いた。粒子径は円相当粒子径とした。円相当粒子径とは投影粒子画像と同じ面積となる真円の粒子径のことである。また、粒子径の基準は体積とした。

[0057] (4) 窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比

試料（窒化ケイ素粉末）のSEM画像を撮影した。撮影には以下の装置を使用した。

・使用機器

走査電子顕微鏡：J S M - I T 2 0 0（日本電子株式会社製）

撮影条件は以下の通りとした。

加速電圧：5.0 k V

信号：S E D

照射電流：S t d. - P C 5 5

撮影倍率：1 0 0 0 倍

[0058] SEM画像を画像処理ソフトImage J (National Institute of Health製)により、SEM画像中の任意の20個の窒化ケイ素粒子を評価対象としてアスペクト比を求めた。窒化ケイ素粒子の最大直径を長径とし、長径に直交する方向における粒径を短径とした。

任意の窒化ケイ素粒子20個について、長径と短径とを測定し、各粒子について、長径に対する短径の比（短径／長径）を求めた。それらの比の算術平均値を窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比とした（表2では「アスペクト比」と表記）。

[0059] (5) L_2 / L_1 が1%以下である窒化ケイ素粒子の最大粒径（単結晶粒子の最大粒径）

試料（窒化ケイ素粒子）を用いて断面観察用試料を作製した。断面観察用試料の作製では、窒化ケイ素粒子を樹脂包埋後、樹脂と窒化ケイ素粒子をダイヤモンドカッターにて切断した。その後、断面に保護膜としてPtを蒸着し、Aryオンミリングにて断面調製を行い、SEM試料台にCu両面テープにて固定し、無蒸着にてSEM-EBSD測定を行った。観察領域内に2つ以上の窒化ケイ素粒子が完全に入るように（つまり、2つ以上の窒化ケイ素粒子が、観察領域の枠と接触しないように）、観察位置を決定した。測定はβ型窒化ケイ素粒子で行った。

[0060] サンプルの前処理およびEBSD測定には、以下の機器を使用した。

・使用機器

イオンミリング装置：E-3500（株式会社日立ハイテク製）

イオンスパッタ装置：E-1030（株式会社日立製作所製）

ショットキー走査電子顕微鏡：SU5000（株式会社日立ハイテク製）

後方散乱電子回折装置：Velocity（METEK株式会社製）

[0061] EBSD測定の条件は以下の通りとした。

・測定領域：500.0 μm × 400.0 μm

・加速電圧：15.0 kV

・倍率：×500

・真空度：30 Pa

[0062] 得られたEBSD像において、観察領域の枠と接触していない窒化ケイ素粒子を2つ以上選択して、各窒化ケイ素粒子の外縁の長さ L_1 を、画像処理ソフトImage J（National Institute of H

e a l t h 製) の平均を算出した。また境界線の合計長さ L_2 についても算出した。「境界線の合計長さ L_2 」は、窒化ケイ素粒子の内部に含まれる境界線の総和であり、窒化ケイ素粒子の外縁を含まないものとした。境界線の合計長さ L_2 は、窒化ケイ素粒子内部の粒界の合計長さとして、(窒化ケイ素粒子の内部に空洞がある場合は) その空洞の内壁の合計長さとして加算して求めた。なお、ここで「粒界」および「境界線」とは、EBSD解析の結果、結晶方位差(斜角)が 15° を超える境界(大角粒界ともいう)を意味する。

[0063] このような測定を、任意の20個の窒化ケイ素粒子で1回ずつ行い、 L_2/L_1 が1%以下の窒化ケイ素粒子を単結晶粒子とみなし、その長径の長さを測定し、「単結晶粒子の最大粒径」とした。測定した20個の窒化ケイ素粒子に、複数の単結晶粒子が含まれていた場合は、それらの最大粒径の算術平均値を求めた。

(6) β 化率

粉末X線回折装置(理学電機製)により試料(窒化ケイ素粉末)の回折パターンを取得した。測定条件は以下の通りとした。

- ・ X線源: Cu K α 線
- ・ X線出力: 45 kV、200 mA
- ・ グラファイトモノクロームメーター
- ・ 回折角(2θ): $2\sim 90^\circ$ の範囲を 0.02° 刻みでステップスキャン
- ・ 走査速度: $21.7 \text{ deg}/\text{分}$

[0064] 試料が窒化ケイ素以外の成分を含む場合には、それらの成分のピークをそれらの成分の標準試料の対応するピークと対比することで、それらの成分の割合を求めた。試料No. 1~4では、得られた粉末X線回折パターンより、試料が α 型窒化ケイ素と β 型窒化ケイ素のみから構成されていることを確認した。その上で、試料中の β 型窒化ケイ素の割合(β 化率)を、Gazzara & Messierの方法により算出した。

[0065] (7) 他の部材への付着性

ポリスチレン製の葉さじ(葉さじ表面の面積: 236 mm^2)で、試料(窒

化ケイ素粉末)を1杯分すくい(1g)、別の容器に取り分けた後における、薬さじ表面への粉末の付着性を、以下のように評価した。

○：粉末の付着面積が 5 mm^2 未満である

×：粉末の付着面積が 5 mm^2 以上である

[0066] (8) 樹脂組成物(コンポジット)の熱拡散率

エポキシ樹脂(主剤：常温硬化型埋込樹脂53型(三啓社製)010-8140、硬化剤：常温硬化型埋込樹脂53型(三啓社製)010-8143)と、試料(窒化ケイ素粉末)とを、50:50の配合比(体積比)で混合し、泡とり練太郎(株式会社シンキー製)を用いて攪拌混合して、エポキシ樹脂-フィラー(窒化ケイ素粉末)のコンポジットを得た。樹脂組成物の充填率は50体積%であった。

[0067] 型枠として、厚さ1mmのアルミニウム板に1cm×10cmの矩形の穴をあけたものを作製した。型枠の矩形穴を覆うように、型枠の裏面に、離型剤を塗ったPETフィルム(裏面側フィルム)を、離型剤の塗布面が型枠と接する向きで貼り付けた。攪拌したコンポジットを型枠の矩形穴に流し込んだ後、その上から、離型剤を塗ったPETフィルム(表面側フィルム)を、離型剤の塗布面が型枠および樹脂組成物と接する向きで貼り付けた。さらに、表面側フィルムの上から、金属製のローラーで軽く加圧して、コンポジットを型枠の矩形穴になじませた。表面側フィルムの上に別のアルミニウム板を載せ、100℃で1時間加熱して、コンポジットを硬化させた。硬化完了後に放冷し、アルミニウム板の温度が室温程度まで下がったら、アルミニウム板を外し、さらに硬化後のコンポジットの両面から表面側および裏面側PETフィルムをそれぞれ剥離して、熱拡散率測定用のシート状試料を得た。

[0068] 得られたシート状試料について、熱拡散率を測定した。

熱拡散率は、上述の樹脂組成物のシート状試料から、縦10mm×横10mm×厚さ1mmの測定用試料片を作製し、温度波熱分析法(TWA法)により、室温で測定した。測定装置としては、アイフェイズ社製のアイフェイズ・モバイルを用いた。

熱拡散率については、1つの測定用試料片について、任意の3点で測定し、その3点の測定結果から、平均値を算出した。

[0069] 測定結果を表2および表3にまとめた。

[0070] [表2]

試料 No.	安息 角 (°)	タップ前 嵩密度D ₀ (g/cm ³)	タップ後 嵩密度D ₁ (g/cm ³)	圧縮 度 (%)	D90- D10 (μm)	D90- D50 (μm)	アスペク ト比 (短径/ 長径)	単結晶 粒子 の最大 粒径 (μm)	β 化 率 (%)	
1	48	1.10	1.34	17.9	15.2	8.7	0.76	23.4	100	実施例
2	48	0.82	1.22	32.8	9.3	7.4	0.75	53.8	65	実施例
3	56	1.02	1.50	32.0	15.2	9.5	0.77	45.3	100	実施例
4	40	1.05	1.60	34.4	18.3	15.1	0.87	6.7	100	比較例
5	41	1.37	1.51	9.3	125.2	70.2	0.84	103.3	100	実施例
6	42	1.45	1.59	8.8	83.4	46.8	0.82	103.3	100	実施例
7	41	1.30	1.53	15.0	64.5	41.2	0.68	78.5	100	実施例
8	44	1.39	1.65	15.8	43.6	26.7	0.76	51.9	100	実施例
9	43	1.24	1.72	27.9	37.6	23.2	0.86	30.6	100	実施例
10	46	0.81	1.18	31.3	7.7	5.2	0.56	7.2	100	実施例

[0071] [表3]

試料No.	窒化ケイ素粉末	樹脂組成物	
	付着性	熱拡散率(m ² /s) (充填率:50体積%)	
1	○	1.10e-6	実施例
2	○	1.08e-6	実施例
3	○	1.09e-6	実施例
4	×	9.51e-7	比較例
5	○	1.92e-6	実施例
6	○	1.61e-6	実施例
7	○	2.09e-6	実施例
8	○	1.48e-6	実施例
9	○	1.12e-6	実施例
10	○	1.29e-6	実施例

[0072] 測定結果について、以下に検討する。

本実施形態の要件を満たす試料No. 1～3および5～10の窒化ケイ素粉末は、他の部材への付着が抑制されていた。一方、本実施形態の要件を満たさなかった試料No. 4の窒化ケイ素粉末は、他の部材への付着量が多かった。

また、試料N o. 1～3および5～10を含む樹脂組成物は、試料N o. 4を含む樹脂組成物に比べ、熱拡散率に優れていた。

[0073] 本出願は、出願日が2023年3月31日である日本国特許出願、特願第2023-058723号を基礎出願とする優先権主張を伴う。特願第2023-058723号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 複数の窒化ケイ素粒子を含んでなり、安息角が 40° 超である、窒化ケイ素粉末。
- [請求項2] 圧縮度が 34.4% 未満である、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項3] 体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積 90% の粒径 D_{90} と、体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積 10% の粒径 D_{10} との差が $150.0\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項4] 前記窒化ケイ素粒子の長径に対する短径の平均アスペクト比が 0.50 超である、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項5] 外縁の長さ L_1 に対する内部の境界線の合計長さ L_2 の比（ L_2/L_1 ）が 1% 以下である前記窒化ケイ素粒子の最大粒径が $6.8\mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項6] 樹脂と、請求項1～5のいずれか1項に記載の窒化ケイ素粉末とを含む樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006269

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

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	桑原好孝ほか, 窒化ケイ素及び炭化ケイ素原料粉体の粉体諸特性, 名古屋工業技術試験所報告, 20 September 1985, vol. 34, no. 8, pp. 249-272, (KUWAHARA, Yoshitaka et al. Some properties of Si ₃ N ₄ and SiC powder. Reports of the Government Industrial Research Institute, Nagoya.)	1, 3-6
A	in particular, pp. 252, 258-266, table 1	2
X	JP 4-83758 A (INAX CORP.) 17 March 1992 (1992-03-17) p. 2, upper right column, lines 18-20, p. 3, upper right column, line 3 to lower left column, line 15, fig. 1-2	1, 3, 6
A		2, 4-5
A	JP 2020-23406 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 13 February 2020 (2020-02-13)	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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

25 April 2024

Date of mailing of the international search report

14 May 2024

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/JP2024/006269

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	4-83758	A	17 March 1992	(Family: none)			
JP	2020-23406	A	13 February 2020	WO	2018/110565	A1	
				TW	201829299	A	

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

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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)

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	桑原好孝ほか、窒化ケイ素及び炭化ケイ素原料粉体の粉体諸特性、名古屋工業技術試験所報告、1985.09.20、第34巻、第8号、p.249-272 特にp. 252, 258-266、表1	1,3-6
A		2
X	JP 4-83758 A (株式会社イナックス) 17.03.1992 (1992 - 03 - 17) 第2頁右上欄第18-20行、第3頁右上欄第3行-左下欄第15行、第1-2図	1,3,6
A		2,4-5
A	JP 2020-23406 A (宇部興産株式会社) 13.02.2020 (2020 - 02 - 13)	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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
25. 04. 2024

国際調査報告の発送日
14. 05. 2024

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）

宮脇 直也 4G 1588

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/JP2024/006269

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	4-83758	A	17.03.1992	(ファミリーなし)			
JP	2020-23406	A	13.02.2020	WO	2018/110565	A1	
				TW	201829299	A	