

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月14日(14.08.2014)



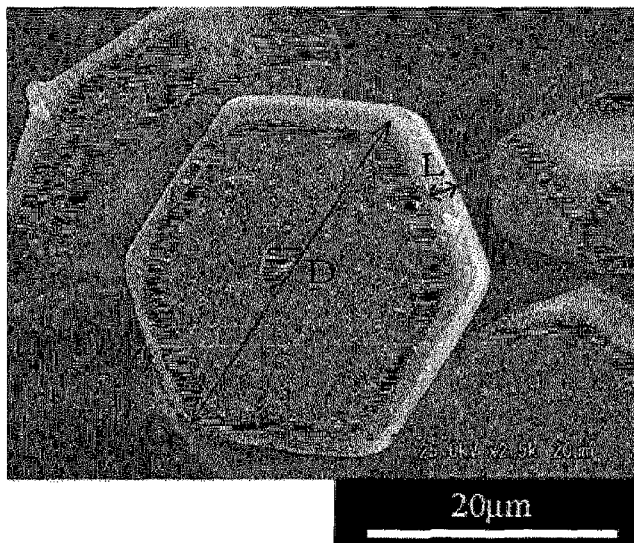
(10) 国際公開番号
WO 2014/123247 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 21/072 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053389
- (22) 国際出願日: 2014年2月6日(06.02.2014)
- (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 2013-023829 2013年2月8日(08.02.2013) JP
特願 2013-118115 2013年6月4日(04.06.2013) JP
特願 2013-118223 2013年6月4日(04.06.2013) JP
特願 2013-201810 2013年9月27日(27.09.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ(TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 福永 豊(FUKUNAGA, Yutaka); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 金近 幸博(KANECHIKA, Yukihiro); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 王 猛(WANG, Meng); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 菅 原 研(SUGAWARA, Ken); 〒7450053 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: 大島 正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 B N御苑ビル 大島特許事務所 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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

[続葉有]

- (54) Title: ALUMINUM NITRIDE POWDER
- (54) 発明の名称: 窒化アルミニウム粉末

図 1



(57) Abstract: Provided are aluminum nitride crystal grains that have an eight-sided shape consisting of two opposing hexagonal surfaces and six rectangular surfaces, said shape being flat in the direction in which the hexagonal surfaces oppose each other, wherein the average distance (D) between two opposite corners of a hexagonal surface is in the range of 3-110 µm, the length (L) of a short side of a rectangular surface is in the range of 2-45 µm, the value L/D is between 0.05 and 0.8, the hexagonal surfaces and the rectangular surfaces intersect so as to form curved surfaces without forming an angled edge, and the real density is in the range of 3.20-3.26 g/cm³. Also provided are an aluminum nitride powder containing the aluminum nitride crystal grains, production methods for the grains and the powder, and an organic polymer composition and sintered body which include the aluminum nitride crystal grains.

(57) 要約: 対向する六角形状面2面と長方形形状面6面から構成される、六角形状面の対向する方向に扁平な8面体形状を有し、六角形状面内の対向する2つの角の間の平均距離Dは3~110 µmの範囲にあり、長方形形状面の短辺の長さLは2~45 µmの範囲にあり且つL/Dが0.05~0.8の間にあり、六角形状面と長方形形状面とは1本の稜を形成せずに曲面を形成して交差しており、そして真密度が3.20~3.26 g/cm³の範囲にある、窒化アルミニウム結晶粒子、それを含有する窒化アルミニウム粉末、それらの製造法、上記窒化アルミニウム結晶粒子を含む有機高分子組成物および焼結体が提供される。

WO 2014/123247 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明細書

窒化アルミニウム粉末

5 技術分野

本発明は、窒化アルミニウム結晶粒子、それを含有する窒化アルミニウム粉末、それらの製造方法および上記窒化アルミニウム結晶粒子を含む有機高分子組成物ならびに焼結体に関する。

10 背景技術

窒化アルミニウムは高い熱伝導性と優れた電気絶縁性を有するため、高熱伝導性基板、放熱部品をはじめ、絶縁放熱用フィラーとしての応用が期待されている。放熱用フィラーは樹脂やゴムなどのマトリックスに分散させることにより、熱伝導率を向上させるもので、放熱シートやフィルム状
15 スペーサー、放熱グリース、放熱性接着剤といった用途に利用される。

放熱材料の熱伝導率を向上させるためには、フィラーがマトリックス中で相互に接触し、熱伝導パスを形成する必要がある。その為、一般にフィラーを使用する場合、大粒径と少粒径のフィラーを併用し、充填率が上がるように粒度の最適化を行う。

20 ところで、窒化アルミニウム粉末の製造方法には、アルミナとカーボンを窒素雰囲気にて焼成する還元窒化法、金属アルミニウムと窒素を直接反応させる直接窒化法、アルキルアルミニウムとアンモニアを反応させた後、加熱する気相法が知られている。

しかしながら、上記還元窒化法及び気相法で得られる窒化アルミニウム
25 粉末の粒径はサブミクロン程度であり、前記大粒径のフィラーとして要求される数 μm ～数十 μm の比較的大きな窒化アルミニウム粒子を得ることが困難である。

一方、直接窒化法では粉碎・分級を行うため、粒径制御は比較的容易で

あり、数 μm ～数十 μm の窒化アルミニウム粒子を得ることができるが、粉砕工程を必須とし、そのため、得られる窒化アルミニウム粉末の粒子は角張った形状であり、また、粒径もバラツキがみられるため、樹脂への充填性やそれを添加して得られる熱伝導性樹脂の性能の安定性において改良の余地があった。

前記方法に対して、大粒径で所望の平均粒径を有した窒化アルミニウム粉末を得る方法として窒化アルミニウム粉末に焼結助剤、結合剤及び溶剤を加えて噴霧乾燥し、得られた球状造粒粉を焼結するというものがある(特開平3-295853号公報)。しかしながら、得られる造粒粉の焼結体は、焼結により粒子同士が結合した多結晶の構造を有するものであり、熱伝導性において改良の余地があり、また、粒子形状も一定のものが得られ難く、樹脂への充填性やそれを添加して得られる熱伝導性樹脂の性能の安定性において問題を有する。また、樹脂に充填された粒子は、球状であることにより、熱伝導パスを形成し難い。更に、原料として窒化アルミニウム粉末を使用することにより、原料が高価であり、経済上の問題を有する。

また、大粒径の単結晶を得る方法として、窒化アルミニウムを昇華させ、種結晶上に柱状に成長させて、これを切断することにより柱状窒化アルミニウム結晶粒子を得る方法がある(WO2009/066663号公報)。この方法にて得られた窒化アルミニウム結晶粒子は単結晶であることから多結晶体に比べ熱伝導率が高く、粒子形状も均一であるという特徴を有する。しかしながら、得られた窒化アルミニウム結晶粒子は、角張った稜部を有する柱状であり、フィラーとして用いた場合に混練性が低下するという問題を有する。しかも、原料として窒化アルミニウムを使用するため高価となるという課題があった。

一方、冒頭に記載したとおり、近年、半導体デバイスのパワー密度上昇に伴い、デバイスの搭載に使用される材料には、より高度な放熱特性が求められている。このような材料として、サーマルインターフェースマテリ

アルと呼ばれる一連の材料があり、その使用量は急速に拡大している。ここで、サーマルインターフェースマテリアルとは、半導体素子から発生する熱をヒートシンクまたは筐体等に逃がす経路の熱抵抗を緩和するための材料であり、シート、ゲル、グリースなど多様な形態で用いられている。

5 一般に、サーマルインターフェースマテリアルは、熱伝導性のフィラーを有機高分子成分に充填した複合材料であり、フィラーとしてはシリカやアルミナが多く用いられている。しかし、シリカの熱伝導率は $1\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 程度、アルミナの熱伝導率は $36\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 程度であり、アルミナを用いた複合材料でも、その熱伝導率は $1\sim 5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 程度に留まるもので
10 あり、より高い熱伝導率の複合材料が求められている。

このため、近年では、有機高分子成分にシリカ、アルミナより高い熱伝導率を有する窒化アルミニウムを充填する提案がなされている。

窒化アルミニウムを有機高分子に充填することにより有機高分子組成物に熱伝導性を付与する場合、窒化アルミニウムを高充填させやすい球状粒子にして、高濃度充填させることにより、窒化アルミニウム同士の接触面積を増加させ、熱伝導経路を確保させる必要がある。このため、通常、有機高分子組成物中に60体積%以上の窒化アルミニウムを含有させている。
15 。しかしながら、有機高分子組成物中に多量の窒化アルミニウムを含有させると、材料コストが増大する上に、粘度上昇により成形加工性が低下して
20 てしまうという問題があった。

一方、繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以下で長さが $5\sim 500\ \mu\text{m}$ の窒化アルミニウムウィスカーも知られている（電気化学， vol. 10, p 743, 1972及び日本セラミック協会学術論文誌， vol. 97, p 864, 1989参照）。しかしながら、これらのウィスカーは、アスベスト様であることから作業性が悪く、人体への影響なども懸念されている。
25

また、これらのウィスカーは、昇華再結晶法（電気化学， vol. 10, p 743, 1972参照）又は気相合成法（日本セラミック協会学術論文誌， vol. 97, p 874, 1989参照）により製造

されるが、前者の方法は、操作温度が1800～2000℃と非常に高いために工業化に不向きな方法であり、また、後者の方法も量産化には不向きな方法である。

さらに、窒化アルミニウム焼結体は、高熱伝導性、高耐プラズマ性、
5 電気絶縁性などの優れた特性を有している。そのため、高熱伝導性と電気絶縁性を利用した絶縁放熱基板として産業用ロボット分野や電気鉄道車両、自動車分野、LED照明分野など様々な分野で用いられている。

中でも、発熱量が大きいパワートランジスタのような高出力型半導体素子やレーザー素子を搭載する基板には、高熱伝導率を有する窒化アルミニウム焼結体が多用されている。
10

このような窒化アルミニウム焼結体を実装基板や回路基板として使用する場合、その表面に素子搭載部や回路部などを構成する金属層を形成することが不可欠である。また、上記金属層の形成方法として、窒化アルミニウム焼結体と金属基板とを、ろう材を介して接合して接合体を構成する方法が行われている。
15

しかしながら、上記金属基板との接合体を構成する場合、窒化アルミニウム焼結体はその機械的特性、特に破壊靱性やビッカース硬さが十分ではなく、更なる向上が求められている。即ち、破壊靱性やビッカース硬さが小さいと、窒化アルミニウム焼結体の表面上に形成された金属回路層に半導体素子を実装する際の応力や熱などにより窒化アルミニウム焼結体が破損したり、半導体素子の作動に伴う熱サイクルの繰り返しによって、前記金属回路層の接合部付近の窒化アルミニウム焼結体にクラックが発生し易くなったりし、耐熱サイクル特性及び信頼性が低下するという問題が生じる。
20

特に、最近のパワーモジュール用セラミックス基板においては、従来以上に厳しい熱サイクル下における使用が多くなってきており、耐熱衝撃性ひいては破壊靱性やビッカース硬さの向上が一層強く求められる状況である。
25

従来、上記課題に対して、窒化アルミニウム焼結体を構成する結晶粒子として、大粒径の結晶粒子と小粒径の結晶粒子とが併存するように構成された焼結体が提案されている（特開2001-2474号公報参照）。

上記窒化アルミニウム焼結体は、前記課題に対して、ある程度の効果を
5 発揮するものの、更なる改良が望まれていた。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、比較的大きな粒子径を有し、形状に特異性を持つ新規
10 な窒化アルミニウム結晶粒子を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記窒化アルミニウム結晶粒子を含有し、熱伝導性フィラーとして樹脂に添加する場合において良好な混練性を発揮すると共に、得られる樹脂組成物に対して、優れた熱伝導性を付与することが可能な窒化アルミニウム粉末を提供することにある。

15 本発明のさらに他の目的は、上記窒化アルミニウム結晶粒子の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記窒化アルミニウム結晶粒子を含有する有機高分子組成物を提供することにある。

20 本発明のさらに他の目的は、上記窒化アルミニウム結晶をフィラーとして有機高分子成分に充填することにより、熱伝導性と成形加工性とを兼ね備えた有機高分子組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記窒化アルミニウム結晶粒子の焼結体およびその製造方法を提供することにある。

25 本発明のさらに他の目的は、高い熱伝導率を有し、破壊靱性やビッカース硬さなどの機械的強度に優れる窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになるう。

課題を解決するための手段

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

第1に、対向する六角形状面2面と長形状面6面から構成される、六角形状面の対向する方向に扁平な8面体形状を有し、

- 5 六角形状面内の対向する2つの角の間の平均距離Dは3～110 μm の範囲にあり、長形状面の短辺の長さLは2～45 μm の範囲にあり且つL/Dが0.05～0.8の間にあり、

六角形状面と長形状面とは1本の稜を形成せずに曲面を形成して交差しており、そして

- 10 真密度が3.20～3.26 g/cm^3 の範囲にある、ことを特徴とする窒化アルミニウム結晶粒子（以下、特定AlN結晶粒子ということがある）によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

- 第2に、平均粒子径0.1～3 μm のアルミナ粒子が凝集した、平均粒子
15 径5～100 μm のアルミナ凝集粒子を、下記濃度

- (1) 一酸化炭素ガス濃度20～50容量% および/または
(2) 窒素ガス濃度10～80容量%

- を満足する反応雰囲気中で、液相形成剤の存在下にて、還元窒化することを特徴とする、上記窒化アルミニウム結晶粒子を製造する方法によって達
20 成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

第3に、上記窒化アルミニウム結晶粒子100～600質量部およびそれが分散されている有機高分子100質量部からなる、有機高分子組成物によって達成される。

- 25 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

第4に、上記窒化アルミニウム結晶粒子の焼結体であって、該窒化アルミニウム結晶粒子の少なくとも一部の六角形状面は、焼結体の平坦な平面とほぼ同方向に配向しており、破壊靱性が5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上、熱伝導率

が150～230W/m・kそしてビッカース硬さが11～16GPaである、ことを特徴とする窒化アルミニウム焼結体によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

第5に、上記窒化アルミニウム結晶粒子60～98質量%と平均粒子径0.5～3μmの窒化アルミニウム粒子2～40質量%とからなる窒化アルミニウム粉末を、当該窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状面が得られる焼結体の平坦な表面とほぼ同方向に配向するように成形せしめて成形体を形成し、次いで該成形体を焼結せしめる、ことを特徴とする、上記焼結体を製造する方法によって達成される。

10

図面の簡単な説明

図1は、実施例2で得られた窒化アルミニウム粉末の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

図2は、実施例2で得られた窒化アルミニウム粉末の粒度分布を示す
15 グラフである。

図3は、比較例1で得られた窒化アルミニウム粉末の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

図4は、窒化アルミニウム結晶粒子のAlN結晶粒子の六角形状面に直角方向の断面において、六角形状面と長形状面とが交差する曲面の程度を測定する方法を示す概念図である。
20

発明を実施するための形態

<窒化アルミニウム結晶粒子>

本発明の特定AlN結晶粒子は、六角形状面2面と長形状面6面から構成される、扁平な8面形状を有し、六角形状面と長形状面とは1本の稜を形成せずに曲面を形成して交差している。このような形状は倍率1,000倍の顕微鏡写真により確認できる。

上記曲面は、好ましくは、図4に示すように、六角形状面と長形状面

とが1本の稜を形成して交差していると仮定した場合の該1本の稜と上記曲面との間の距離 t が $0 < t < 0.1 \mu\text{m}$ の関係を満足するように形成されている。距離 t は、上記仮想の稜から曲面へ下した垂線の長さとして定義される。距離 t は、特定A1N結晶粒子の六角形状面に直角方向の断面の1,000倍の顕微鏡写真から求めることができる。

なお、特定A1N結晶粒子の形状は、六角形状面および長方形面に実際に顕微鏡写真で観察される、欠損部または凹部、あるいは凸部や他の付着粒子等（図1参照）の形状については無視したものとする。

本発明の特定A1N結晶粒子は、六角形状面の対向する2つの角の間の距離 D （以下、長径 D ）が $3 \sim 110 \mu\text{m}$ の範囲にあり、長方形面の短辺の長さ L が $2 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲にあり且つ L/D （以下、アスペクト比）が $0.05 \sim 0.8$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.7$ の範囲にある。

図1は、実施例2に記載の方法により得られた、本発明の特定A1N結晶粒子の一態様を示す顕微鏡写真である。上記図1に示されるように、本発明の特定A1N結晶粒子の平面の形状は、正六角形に近い形状をしており、窒化アルミニウム単結晶であるかそれに近い特性を有する。また、前記対向する平面は、一般に平行である。

また、上記特定A1N結晶粒子は、その断面の倍率1,000倍の顕微鏡写真により確認される全ての稜部において鋭利な角が無く、所謂、面取りをした状態の角が丸い稜部を有する。上記稜部の角が丸いことは、後述する製造方法により、アルミナ凝集体の還元窒化による窒化アルミニウムの生成、粒成長により、特定A1N結晶粒子が生成することにより達成されるものである。従って窒化アルミニウム単結晶を成長させ、切断する方法により得られる、切断面などにおいて鋭利な角が存在する結晶粒子とは明確に区別される。本発明の特定A1N結晶粒子は角が丸い稜部を有するため、鋭利な角を有する結晶粒に比べ良好な流動性を有する。

また、本発明の特定A1N結晶粒子は、 L/D が0.8より小さく、平滑で大きな六角形状の平面を有するが特徴の一つである。これにより、粒

子の平面方向に熱伝導パスが形成され易く、また結晶粒子は相互に六角形平面で接触するため、一般的な球状粒子に比べ粒子同士の接触面積が大幅に増加する。更には、前記単結晶ライクの品質などにより、少量の使用でも、樹脂成形体に高い熱伝導性を付与することができる。本発明の板状A
5 1 N結晶粒子は、 $3.20 \sim 3.26 \text{ g/cm}^3$ と高い密度を有する。

本発明の特定A 1 N結晶粒子の長径で示すことができる大きさは、後述の製造方法におけるアルミナ微粉末の凝集体の大きさにより、調整することが可能であり、本発明の特定A 1 N結晶粒子は、実施例2で得られた窒化アルミニウム粉末の粒度分布を示す図2より理解されるように、シャ
10 ープな分布を有することも可能であり、また、広い分布を持たせることも可能である。しかし、窒化アルミニウム粉末を組成する際、他の粒径、例えば、小粒径の窒化アルミニウム結晶粒子と混合する場合、全体の粒度分布を調整し易くするため、シャープな分布のものが好ましい。

本発明によれば、本発明の上記特定A 1 N結晶粒子を含有する窒化アル
15 ミニウム粉末、好ましくは特定A 1 N結晶粒子を少なくとも60容量%、さらに好ましくは少なくとも70容量%、より好ましくは少なくとも80容量%、特に好ましくは少なくとも90容量%含有する、窒化アルミニウム粉末を提供できる。

上記特定A 1 N結晶粒子以外の窒化アルミニウム粒子は、例えば、原料
20 のアルミナ微粉由来の窒化アルミニウム微粒子を主とする窒化アルミニウム粒子であることが多い。

本発明の窒化アルミニウム粉末の用途においては、後述するように、公知の窒化アルミニウム粉末と併用することも可能であり、上記特定A 1 N結晶粒子以外の窒化アルミニウム粒子をかか
25 部又は全部として使用することも可能である。

しかし、製造工程において生成する特定A 1 N結晶粒子以外の窒化アルミニウム粒子は、用途によっては、そのまま使用して特定A 1 N結晶粒子による効果を発揮できる場合もあるが、ある用途においては、特定A 1 N

結晶粒子による効果を低下させたり、また、他の窒化アルミニウム粉末を併用する用途において、特定A1N結晶粒子による効果を不安定にさせたりする場合があるため、その割合は可及的に高い方が好ましい。

従って、本発明の窒化アルミニウム粉末は、特定A1N結晶粒子を、特に90容量%以上、就中、95容量%以上の割合で含有することが好ましく、全ての粒子を特定A1N結晶粒子により構成することが最も好ましい。

勿論、本発明の窒化アルミニウム粉末は、その用途において、必要に応じて公知の窒化アルミニウム粉末と混合して使用することが可能であり、かかる用途において、特定A1N結晶粒子の割合を上記範囲に調整された窒化アルミニウムは、特定A1N結晶粒子を正確に配合することができ、安定した性能を発揮する組成物を構成することができる。

前記特定A1N結晶粒子を含む本発明の窒化アルミニウム粉末は、平均粒径が3~110 μ m、好ましくは5~90 μ m、比表面積が、好ましくは0.01~2m²/g、より好ましくは0.05~2m²/g、特に好ましくは0.1~1m²/gに調整される。

<窒化アルミニウム結晶粒子の製造方法>

本発明の特定A1N結晶粒子は、それを含む窒化アルミニウム粉末として製造される。その製造方法は、特に制限されるものではないが、代表的な製造方法として、平均粒子径0.1~3 μ mのアルミナ粒子が凝集した、平均粒径5~100 μ mのアルミナ凝集粒子を、以下の少なくとも一方を満足する雰囲気中で、液相形成剤の存在下にて、還元窒化する方法が挙げられる。

- (1) 反応雰囲気中の一酸化炭素濃度を20~50容量%に調整する
- (2) 反応雰囲気中の窒素濃度を10~80容量%に調整する

アルミナ粉末

本発明の特定A1N結晶粒子の製造方法において、出発原料として用いられるアルミナ等は、 α 、 γ 、 θ 、 δ 、 η 、 κ 、 χ 等の結晶構造を持つア

ルミナやベーマイトやダイアスポア、ギブサイト、バイヤライト、トーダナイトなど加熱により脱水転移して最終的に全部又は一部が α -アルミナに転移するものが全て使用可能である。これらは単独あるいは種類の異なるものが混合して用いても良いが、特に反応性が高く、制御が容易な α -アルミナ、 γ -アルミナ、ベーマイトが好適に用いられる。

本発明に用いられるアルミナ等は平均粒径 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子が凝集した平均粒径 $3 \sim 110 \mu\text{m}$ のアルミナ凝集粒子として使用する。平均粒径 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子の好ましい平均粒径は $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、大粒径化せず、微細な窒化アルミニウム粉末が多く生成する場合があります、上記平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上であると窒化アルミニウム粉末内部にアルミナが残存したり、単結晶化が起こりにくく多結晶となる場合がある。

前記アルミナ凝集粒子の平均粒径に応じて、得られる特定AIN結晶粒子の粒径を調整できる。

15 カーボン粉末

本発明で用いられる還元剤としてのカーボン粉末としては、カーボンブラック、黒鉛粉末等が使用できる。カーボンブラックとしては、ファーネス法、チャンネル法などにより得られるカーボンブラック及び、アセチレンブラックが好適に使用できる。これらのカーボンブラックの比表面積は好ましくは $0.01 \text{m}^2/\text{g} \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ である。

本発明の効果を損なわない範囲で、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フランフェノール樹脂等の合成樹脂縮合物やピッチ、タール等の炭化水素化合物や、セルロース、ショ糖、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレン等の有機化合物などをカーボン源として利用してもよい。

25 液相形成剤

本発明で用いられる液相形成剤は、アルミナと共融解し得る元素及び化合物であり、具体的には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、フッ素、珪素、リン、硫黄、塩素及びその化合物からなり、1,000

- ℃～1, 900℃の温度でアルミナと共融解し得るものが、好適に用いられる。液相形成剤として、アルミナと共融解し得る温度が1, 000℃未満の化合物を用いた場合、還元窒化反応が進行するような温度域では揮発してしまい、液相形成剤としての効果が低減することがある。また、上記
- 5 温度が1, 900℃を超える化合物を用いた場合、液相が生成する前に還元窒化反応が進行してしまうため、物質移動しにくくなることに加え、液相の生成量が減少するため、粒子成長、結晶化が十分進行しない虞がある。これら液相形成剤は、アルミナ凝集体の還元窒化時に存在しておけばよい。
- 10 具体的には、液相形成剤として原料に添加しても、液相形成剤を含有するアルミナ、カーボンブラックを用いてもよい。

原料混合

- 本発明において、アルミナ粉末、カーボン粉末及び液相形成剤は、前記アルミナ粉末100重量部に対して、カーボン粉末を、好ましくは30～
- 15 70重量部、より好ましくは40～60重量部の割合となるように混合する。

また、前記アルミナ粉末100重量部に対して、液相形成剤は、好ましくは0.05～5重量部、より好ましくは0.1～2重量部の割合となるように存在させる。

- 20 尚、前記アルミナ粉末が水和物である場合、その使用量は、アルミナに換算した値で決定される。

- 前記カーボン粉末の割合が70重量部を超えると上記カーボン粉末がアルミナ粒子同士の接触を抑制してしまい、粒成長が妨げられ、得られる窒化アルミニウム粉末の平均粒径も微小化する傾向がある。また、カーボン
- 25 粉末の比率が30重量部未満の場合アルミナ粒子同士の接触が多すぎて凝集が起こることに加え、還元窒化反応が完了した後に残存カーボン粉末が少ないことから、窒化アルミニウム同士が接合してしまい、凝集粉が増加する傾向がある。

また、前記液相形成剤の割合が0.05重量部より少ない場合、液相生成量が少なくなり、粒成長、結晶化に対して十分な効果が得られない場合がある。また、液相形成剤の割合が5重量部より多い場合、該液相形成剤が窒化アルミニウム粉末中に多く残存することとなり、フィラーとして充填した場合、熱伝導率が低下する傾向がある。

本発明において、アルミナ粉末、カーボン粉末、液相形成剤を混合する方法としては、アルミナ粉末、カーボン粉末、液相形成剤が均一になるような方法であれば何れの方法でもよいが、混合手段としては、ブレンダー、ミキサー、ボールミルによる混合が好適である。

10 還元窒化

本発明の特定A1N結晶粒子の製造方法は、前記アルミナ粉末、カーボン粉末、液相生成剤の混合物を、CO割合が20～50容量%の範囲となる雰囲気中に維持しながら、1,200℃～1,900℃の温度で焼成して還元窒化を行うことが好ましい。

15 上記CO割合が範囲を外れると、例えば、CO割合が20%未満となると、還元窒化反応が速くなり、十分粒成長及び単結晶化しないまま窒化アルミニウム粒子を形成し、所望の大粒径の特定A1N結晶粒子を得ることができ難い。また、CO割合が、50容量%を超えると、窒化反応の抑制効果が強過ぎ、窒化反応が長時間掛かり工業的ではなく、場合によっては、未反応のアルミナが残存したり、酸窒化物等の副生成物が生成すること
20 がある。

本発明において、反応雰囲気中のCO割合の調整は、雰囲気ガスの成分分析を行い、前記範囲となるように窒素ガスとCOガスの供給量を調整することによって行うことが推奨されるが、窒素ガスの供給量を絞ることによ
25 って行うことも可能である。

また、窒素ガス以外の不活性ガス、具体的にはアルゴンガスを併せて供給し、N₂割合を下げることによってCO割合を調整するのと同様の効果を得ることができる。

その場合のN₂割合は10～80容量%の範囲とするとよい。

本発明において、上記雰囲気ガスの成分は、焼成炉の排ガスの成分を分析したものである。

本発明の特定AlN結晶粒子の製造方法において、還元窒化反応は、上述した反応雰囲気調整を行いながら、好ましくは1,200℃～1,900℃、より好ましくは1,500℃～1,800℃の温度で、好ましくは3～20時間、より好ましくは5～15時間で行われる。

また、液相形成剤を添加した場合は還元窒化反応時に融解すると共に、反応中に完全に揮発することのない時間と温度を選択すればよい。

上記還元窒化の時間が3時間未満では、窒化反応が完結せず、アルミナが残存し熱伝導率が低下したり、窒化アルミニウム粒子の粒成長、単結晶化が十分進まず、微細粒子や多結晶粒子になる場合があり、一方、焼成時間が20時間を超えると、窒化アルミニウム粒子同士が接合し、粗粒が発生し易くなり、樹脂への充填性が悪くなる。

また、反応において、昇温速度、昇温途中における保持時間などの条件は、公知の条件を特に制限無く採用することができる。

酸化

本発明において、反応後の窒化アルミニウム粉末は余剰のカーボン粉末を含んでいるため、必要に応じて、酸化処理により余剰カーボン粉末を除去するのが好ましい。酸化処理を行う際の酸化性ガスとしては、空気、酸素、二酸化炭素、など炭素を除去できるガスならば制限なく採用できる。経済性や得られる窒化アルミニウムの酸素濃度を考慮して、空気が好適である。また、処理温度は好ましくは500℃～900℃がよく、600℃～750℃とするのがより好ましい。

酸化温度が高すぎると窒化アルミニウムの表面が過剰に酸化され、窒化アルミニウムの熱伝導率が低下してしまい、酸化温度が低すぎると余剰カーボンを完全に除去できず、余剰カーボン粉末が不純物として残存してしまう。そのため、適当な酸化温度と時間を選択するのが好ましい。

分級

本発明の上述した製造方法によって、特定A1N結晶粒子を60容量%以上、好ましくは70容量%以上、さらに好ましくは80容量%以上、特に90容量%以上含有する窒化アルミニウム粉末を得ることができる。上記特定A1N結晶粒子以外の窒化アルミニウム粒子は、例えば、原料のアルミナ粒子由来の窒化アルミニウム微粒子を主とする窒化アルミニウム粒子である場合が多い。

ここで、前記したように、本発明の窒化アルミニウム粉末は、特定A1N結晶粒子の割合は可及的に高い方が好ましく、特定A1N結晶粒子を90容量%以上、特に、95容量%以上の割合で含有することが好ましい。

従って、前記方法によって得られた窒化アルミニウム粉末の特定A1N結晶粒子の割合が60容量%未満である場合は、分級により、特定A1N結晶粒子の割合を高めることが好ましい。

上記分級は公知の方法によって行うことが可能である。例えば、篩分級、気流分級等が挙げられる。

用途

本発明の窒化アルミニウム粉末は、含有される特定A1N結晶粒子の性質を生かした種々の用途、特に放熱シート、放熱グリース、放熱接着剤、塗料、熱伝導性樹脂などの放熱材料用フィラーとして広く用いることができる。

ここで放熱材料のマトリックスとなる樹脂、グリースは、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド等の熱可塑性樹脂、またシリコーンゴム、EPR、SBR等のゴム類、シリコーンオイルが挙げられる。

これらのうち、放熱材料のマトリックスとしては、例えばエポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂が好適であり、高柔軟性放熱部材とするには付加反応型シリコーンゴムが望ましい。

放熱材料の熱伝導性を向上させるため、樹脂、ゴム又はオイル100重量部あたり、フィラーを150～1,000重量部添加するのがよい。このような放熱材料には、本発明の窒化アルミニウム粉末以外に、公知の窒化アルミニウム粉末、アルミナ、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭化窒素、グラファイト等のフィラーを一種、あるいは数種類充填してもよく、放熱材料の特性や用途に応じて、本発明の窒化アルミニウム粉末とそれ以外のフィラーの形状、平均粒径を選択すればよい。これらのフィラーは、例えばシランカップリング剤やリン酸又はリン酸塩などで表面処理したものをを用いてもよい。また、放熱材料における窒化アルミニウム粉末とそれ以外のフィラーの混合比は1：99～99：1の範囲で適宜調整できる。また、放熱材料には、可塑剤、加硫剤、効果促進剤、離形剤等の添加剤をさらに添加してもよい。

上記の樹脂組成物は、ブレンダーやミキサーで混合することによって製造することができ、また放熱材料は、プレス成形法、押出し成型法、ドクターブレード法によって樹脂組成物を成形し、それを加熱硬化することによって製造できる。

また、本発明の特定A1N結晶粒子がマトリックス中で熱伝導パスを形成し易いよう、上記成形法において粒子配向を制御してもよい。

また、本発明の窒化アルミニウム粉末は含有される特定A1N結晶粒子を生かして、焼結用原料粉末として用いることもできる。

即ち、本発明の特定A1N結晶粒子はアスペクト比の高い板状の形状を有するため、該板状の特定A1N結晶粒子の六角形状の平面が、得られる焼結体の平面と同方向に配向するように焼結することにより、高い熱伝導率を有し、ビッカース硬さと破壊靱性に優れる窒化アルミニウム焼結体を得ることができる。

該焼結用原料粉末は特定A1N結晶粒子の含有割合が高く、具体的には、60容量%以上のものを用いるのが好ましいが、個々の粒が比較的大きいため、平均粒子径が好ましくは0.5～3μm、より好ましくは0.8

～1.5 μmの小粒径窒化アルミニウム粒子を併用し、焼結性を高めて用いてもよい。この場合、前記板状AlN結晶粉末の製造時に副生する微粉状の窒化アルミニウム粉末を上記小粒径窒化アルミニウム粉末の一部又は全部として使用することも可能である。

- 5 前記板状の特定AlN結晶粒子を含む焼結用粉末を成形する方法は、公知の手法が広く適用でき、特に制限されない。一般的な成形方法としては、金型プレス、CIP、振動成形等の乾式成形や押出、ドクターブレード、射出等の湿式成形が挙げられる。成形性を向上させる目的で、焼結用原料粉末に結合剤や分散剤、滑剤、可塑剤、溶剤等の各種添加剤を用いても
- 10 よく、一般的なものが特に制限なく使用できる。但し、本発明の趣旨である破壊靱性とビッカース硬さに優れる窒化アルミニウム焼結体を得るためには、該板状の特定AlN結晶粒子の平面が、前記焼結体の表面と同方向に配向していることが好ましいため、そのような配向性を達成し得る公知の成形方法が適宜選択される。具体的な成形方法としては、乾式成形では
- 15 金型プレスが好ましく、湿式成形では押出成形法が挙げられる。

以下、本発明の有機高分子組成物および焼結体についてさらに詳しく説明する。

<有機高分子組成物>

- 本発明の有機高分子組成物は、特定AlN結晶粒子100～600質量部およびそれが分散されている有機高分子100質量部からなる。本発明の有機高分子組成物は、好ましくは、特定AlN結晶粒子以外の他の窒化アルミニウム粒子を、該窒化アルミニウム結晶粒子に対し20容量%以下でさらに含有する。

有機高分子

- 25 本発明で使用される有機高分子は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、高分子ゲルまたは有機高分子液体である。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共

重合体、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、フッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等）、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6ナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共
5 重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂、変性PPE樹脂、脂肪族ポリアミド類、芳香族ポリアミド類、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸類（ポリメタクリル酸メチル等のポリメタクリル酸エステル）、ポリアクリル酸類、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニ
10 トリル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマー、アイオノマーなどの熱可塑性樹脂、エポキシ類、アクリル類、ウレタン類、シリコーン類、フェノール類、イミド類、熱硬化型変性PPE類、および熱硬化型PPE類などの熱硬化性樹脂、シリコーンゲル、ウレタンゲル、アクリルゲルなどの高分子ゲル、また、シリコーンオ
15 イルなどの有機高分子液体を挙げることができる。

その他成分

本発明の有機高分子組成物には、本発明の優れた効果を著しく損ねない範囲で、特定AIN結晶粒子及び有機高分子以外の成分が含まれていてもよい。本発明の有機高分子組成物に含まれていてもよい成分としては、例
20 えば、アルミナ、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭化ケイ素、グラファイトなどのフィラーを一種、あるいは数種類充填してもよい。本発明の有機高分子組成物からなる放熱材料の特性や用途に応じて、本発明の特定AIN結晶粒子とそれ以外のフィラーの形状、平均粒径を選択すればよい。また、各種安定剤、着色剤、可塑剤、滑材、離型剤、酸化防止剤、硬化剤、難燃剤
25 、粘度調整剤等の添加剤などが挙げられる。

組成

本発明の有機高分子組成物において、特定AIN結晶粒子の割合は、得られる有機高分子組成物の熱伝導性を向上させる点では多い方が好ましい

が、フィラーの分散性、及び得られる有機高分子組成物の成形加工性の点を考慮して決定される。具体的には、有機高分子100質量部に対して、特定A1N結晶粒子は、100～600質量部の範囲で決定される。上記特定A1N結晶粒子が100重量部未満の場合は複合材料での熱伝導率が低くなり、放熱材料として十分な特性を得ることができない。また、600重量部を超える場合には、混合時の粘度が著しく上昇し、作業性が極めて悪くなり、更には、混合不良が発生し、熱伝導性低下を招く等の問題が起こる。

有機高分子組成物の製造方法

10 本発明の有機高分子組成物は、上記した成分の所定量を、有機高分子の種類に応じて、公知の混合装置により均一に混合し、有機高分子中に特定A1N結晶粒子を分散して存在せしめることによって得られる。上記混合装置としては、例えば、ロール、ニーダ、バンバリーミキサー、自転・公転ミキサー等の通常の混練機が一般に使用される。

15 成形体

本発明の成形体は、有機高分子として上述の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂組成物を使用する場合に得ることができる。上記成形体においては、有機高分子組成物中の特定窒化アルミニウム結晶粒子の50%以上、好ましくは、70%以上が、その六角形状平面が前記成形体の表面に対してほぼ
20 平行、具体的には、水平面に対して $\pm 10^\circ$ 以内となるように配向しているものが高熱伝導性であるので好ましい。このように、特定窒化アルミニウム結晶粒子を配向させることにより特定窒化アルミニウム結晶粒子同士の接触面積が増大し、熱伝導率を一層向上させることができる。

本発明の成形体を成形する成形方法としては、特に制限は無く、有機高
25 分子の種類に応じて、射出成形、トランスファ成形、押出成形、バルクモールディングコンパウンド成形、圧縮成形、溶剤等を用いたキャストイングによる成形法などの従来公知の成形方法が適宜採用される。

前記成形体の製造方法において、特定窒化アルミニウム結晶粒子の配向

のさせ方は、公知の方法が特に制限無く採用される。例えば、有機高分子を柔軟化させた状態で、延伸、圧縮等を行うことにより、有機高分子組成物中に含まれる特定窒化アルミニウム結晶粒子を配向させることができる。

- 5 本発明の成形体の形状は、本発明の効果を著しく損なわない限り制限はない。具体的には、具体的には、シート状、フィルム状、円盤状、矩形状等が挙げられる。本発明に係る特定AlN結晶粒子は、熱伝導性と強度のバランス及び成形加工性に優れることから、本発明の有機高分子組成物を圧縮成形したシート及びフィルムは、各種用途に特に好適に用いられる。

10 用途

- 本発明の有機高分子組成物の用途としては、家電製品、自動車、ノート型パーソナルコンピュータなどに搭載される半導体部品からの発熱を効率よく放熱するための放熱部材の材料があり、それらの使用形態は有機高分子組成物の種類によって異なる。例として、放熱シートにはシリコーン樹脂組成物、フッ素樹脂組成物、プリブタジエン組成物、アクリル樹脂組成物などが、放熱スペーサーにはシリコーンゲル組成物などが、高熱伝導絶縁接着フィルムにはエポキシ樹脂組成物、イミド系樹脂組成物などが、熱伝導性接着剤にはエポキシ樹脂組成物、フェノール樹脂組成物、ポリイミド樹脂組成物などが、熱伝導性ゲルにはシリコーンゲル組成物、ウレタンゲル組成物、アクリルゲル組成物などが、熱伝導性グリースにはシリコーンオイル組成物などが、フェーズチェンジマテリアルには低分子ポリエチレン組成物、低分子ポリプロピレン組成物などが、高熱伝導性封止剤にはエポキシ樹脂などが使用できる。

<焼結体>

- 25 本発明の窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウム結晶粒子の少なくとも一部の六角形状面が焼結体の平坦な平面とほぼ同方向に配向している。その物性として、破壊靱性が $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、熱伝導率が $150 \sim 230 \text{ W/m} \cdot \text{k}$ そしてビッカース硬さが $11 \sim 16 \text{ GPa}$ である。

上記窒化アルミニウム焼結体は、その断面において、焼結体を構成する窒化アルミニウム結晶粒子のうち、特定窒化アルミニウム粒子の占める面積割合が、50～90%であることが好ましい。

5 本発明の窒化アルミニウム焼結体において、特定アルミニウム結晶粒子の六角形状平面が、前記焼結体の表面とほぼ同方向に配向している状態は、焼結体中の特定窒化アルミニウム結晶粒子の大部分の六角形状表面が、該焼結体の表面とほぼ平行となるように存在していればよい。

特定窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状平面が、焼結体表面と同方向に配向している割合は、特定窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状の平面
10 が $(h\ k\ l) = (0\ 0\ 2)$ 面と平行な面であるため、X線回折測定によって得られる $(h\ k\ l) = (1\ 0\ 0)$ 面のピーク強度と $(h\ k\ l) = (0\ 0\ 2)$ 面のピーク強度の合計に対する $(h\ k\ l) = (0\ 0\ 2)$ 面のピーク強度の比を算出することによって求めることができる。

15 即ち、窒化アルミニウム焼結体中に含まれる窒化アルミニウム結晶粒子の $(0\ 0\ 2)$ 面が、前記焼結体の表面と同方向に配向している割合（以下、「配向の割合」）は以下の測定方法によって算出される。

リガク製「Smart Lab」（商品名）を用いてX線回折測定を行なった。試料の測定面は、焼結体の表面とした。

X線源：Cu-K α 40kV-200mA

20 2 θ 走査範囲：10°～90°

2 θ 走査速度：40°/分

2 θ 走査ステップ幅：0.02°

測定回数：1回/試料

25 得られた回折ピークは窒化アルミニウムに同定されるピークと焼結助剤から生成した1種あるいは数種類の粒界相に同定されるピークである。これらのうち、窒化アルミニウムに同定された回折ピーク $(h\ k\ l) = (0\ 0\ 2)$ 面のピーク強度を $I(0\ 0\ 2)$ 、 $(h\ k\ l) = (1\ 0\ 0)$ 面のピーク強度を $I(1\ 0\ 0)$ とした場合、配向の割合（R）は以下で表される。

$$R(\%) = [I(002) / \{I(002) + I(100)\}] \times 100$$

本発明の窒化アルミニウム焼結体において、特定窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状平面が、前記焼結体の表面と同方向に配向している状態は、上記の方法で求められる配向の割合が、70%以上、特に、75%以上であることが好ましい。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、上記特定窒化アルミニウム結晶粒子の配向により、機械強度、特に、破壊靱性を著しく向上することができると共に、熱伝導性をも向上することが可能となる。

即ち、本発明の焼結体は、上記特定窒化アルミニウム結晶粒子の配向と特定窒化アルミニウム結晶粒子の存在量を適宜調整することによって、破壊靱性が $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、熱伝導率が $150 \sim 230 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、特に、 $160 \sim 190 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、ビッカース硬さが $11 \sim 16 \text{ GPa}$ 、特に、 $12 \sim 15 \text{ GPa}$ という従来の窒化アルミニウム焼結体に無い、優れた特性を有するものとすることができる。

窒化アルミニウム焼結体の製造方法

本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、特に制限されるものではないが、代表的な製造方法を示せば、特定窒化アルミニウム結晶粒子を60～98質量%、平均粒子径 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の小粒径窒化アルミニウム粒子を2～40質量%の割合で含む窒化アルミニウム粉末を使用し、特定窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状平面が、得られる焼結体の平坦な表面と同方向に配向するように成形した後、焼結することによって得ることができる。

本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法において、特定窒化アルミニウム結晶粒子は、使用する窒化アルミニウム粉末中に60～98質量%、好ましくは、70～95質量%存在することが、本発明の目的を達成するために好ましい。

また、特定窒化アルミニウム結晶粒子は、前記したように個々の粒が比

較的大きいため、通常、焼結を行う場合、平均粒子径 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の「小粒径窒化アルミニウム粒子」を $2 \sim 40$ 質量%、特に、 $5 \sim 40$ 質量%の割合で併用して焼結用の窒化アルミニウム粉末とする。上記小粒径窒化アルミニウム粒子の平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ よりも小さい場合、不純物酸素濃度が増加し易くなり、焼結性が低下するため、高い熱伝導率を有する窒化アルミニウム焼結体が得られなくなる。一方、小粒径窒化アルミニウム粒子の平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ よりも大きい場合、成形体における窒化アルミニウム粉末の充填性が低下し易くなり、焼結性が低下するため、高い熱伝導率を有する窒化アルミニウム焼結体
10 体が得られなくなる。

尚、焼結に供する窒化アルミニウム粉末において、上記小粒径窒化アルミニウム粒子の割合の上限は、特定窒化アルミニウム結晶粒子の製造方法において、目的の特定窒化アルミニウム結晶粒子以外の粒子を勘案して、窒化アルミニウム粒子の全量が 100 質量%となるように適宜決定すれば
15 よい。

本発明に用いる小粒径窒化アルミニウム粒子の不純物酸素濃度は $0.6 \sim 1.2\%$ 、比表面積は $2.4 \sim 3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが良好な焼結性及び焼結体物性を達成する上で好ましい。

本発明の窒化アルミニウム焼結体を製造するにあたっては、焼結用の窒化アルミニウム粉末に焼結助剤を添加することが望ましい。使用される焼結助剤としては CaO や Y_2O_3 が好ましいが、それ以外の焼結助剤も使用可能である。例えば、 SrO 、 BaO などの酸化物や各種塩類などのアルカリ土類化合物、あるいは La_2O_3 、 CeO_2 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 といった希土類化合物のような熱伝導率を阻害しないものが
20 挙げられる。該アルカリ土類化合物、あるいは希土類化合物は、特定窒化アルミニウム結晶粒子と小粒径窒化アルミニウム粒子の合計質量に対し $3 \sim 7$ 質量%添加することが好ましい。該アルカリ土類化合物、あるいは該希土類化合物の添加量が 3 質量%よりも少ない場合は、液相が十分に生成

せず緻密化が不十分な個所が発生し易くなる。また、熱伝導率の向上が不十分となり窒化アルミニウム焼結体の特性を十分に発揮できなくなる。一方、7質量%よりも多い場合は余剰の液相が生成することによって、焼結体外部へ助剤が移動しやすくなり、この助剤の排出に伴って色調むらが発生することがある。また、半導体素子の絶縁放熱基板として使用する際には、金属等との接合性や密着性が低下する要因となり得る。

上記特定窒化アルミニウム結晶粒子と特定の割合で含有させられる小粒径窒化アルミニウム粒子、及び、特定の割合で添加させられる焼結助剤を混合する方法は、公知の手法によって実施すれば良く、特に制限されない。一般的な混合方法としては、ボールミル、振動ミル、ミキサー、アトライター等が挙げられる。

本発明の焼結体の製造方法において、特定窒化アルミニウム結晶粒子を含む、焼結用の窒化アルミニウム粉末は、特定窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状平面が、得られる焼結体の表面と同方向に配向するように成形することが望ましく、重要である。

特定窒化アルミニウム結晶粒子を含む焼結用の窒化アルミニウム粉末を成形する方法は、公知の手法が広く適用でき、特に制限されない。一般的な成形方法としては、金型プレス、CIP、振動成形等の乾式成形や押出、ドクターブレード、射出等の湿式成形が挙げられる。成形性を向上させる目的で、焼結用の窒化アルミニウム粉末に結合剤や分散剤、滑剤、可塑剤、溶剤等の各種添加剤を用いてもよく、一般的なものが特に制限なく使用できる。但し、本発明の趣旨である破壊靱性とビッカース硬さに優れる窒化アルミニウム焼結体を得るためには、特定窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状平面が、前記焼結体の平坦な表面と同方向に配向していることが必要であるため、そのような配向性を達成し得る成形方法を適宜選択する必要がある。前記の理由から、本発明の効果を十分に得る為に適した成形方法としては、乾式成形では金型プレスが好ましく、湿式成形では押出成形法が好ましい。

本発明の焼結体の製造方法において、特定窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状平面が、得られる焼結体の表面と同方向に配向するように焼成することにより、窒化アルミニウム焼結体を得る。

この場合、前記成形体の成形性を向上させる等の目的で結合剤や分散剤、滑剤、可塑剤、溶剤等に有機化合物を用いた場合には、焼成に先立ち、脱脂処理を行ってもよい。上記脱脂処理の条件は、公知の条件が特に制限なく採用される。例えば、酸化性雰囲気下或いは非酸化性雰囲気下で、温度300～1,000℃で1～10時間処理する方法が一般的である。この際、得られる脱脂体は炭素が極力残存していないことが好ましい。炭素が余剰に残存した場合、窒化アルミニウム粒子表面に存在する酸素が炭素によって還元されてしまうため、適量の液相が生成せず焼結性を悪化させ、熱伝導率低下の原因となりうる。

本発明において、焼結方法は、公知の手法が広く適用でき、特に制限されない。一般的な焼結方法としては常圧焼結、及び、ホットプレスやHIP (Hot Isostatic Pressing) 等の加圧焼結の他、SPS (Spark Plasma Sintering) 等のプラズマ焼結が挙げられる。

本発明において、焼結方法としてSPSを選択した場合、焼成は、1,300℃を超え、1,600℃以下の温度で行うことが好ましい。焼成温度が1,300℃以下では十分な緻密化ができず、一方、1,600℃よりも高い温度で焼成した場合は、焼結助剤が焼結体外へ染み出しやすくなり、前述したように色調むらに繋がるとともにメタライズの密着性が低下しやすくなる。また、焼成時間は1～30分とすればよい。

焼結方法として常圧焼結を選択した場合、焼成は、1,700℃を超え、1,900℃以下の温度とすればよく、焼成時間は、2～10時間が適用できる。一般に長時間焼成すると、助剤の粒成長と助剤の焼結体外移動に伴って色調むらが発生しやすくなることがあるため2～7時間とすることが好ましい。

また、本発明において、焼成における雰囲気は、公知の条件が特に制限なく採用されるが、特に、窒素などの非酸化性雰囲気下、あるいは、真空中で行うことが好ましい。

また、焼成工程においては適宜重石を載せてもよい。

- 5 以上説明した本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法によれば、高い熱伝導率と高い機械的強度を有する、新規な窒化アルミニウム焼結体が安定的に得られる。

実施例

- 10 以下、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。実施例1～14、比較例1～7については、下記(1)～(8)の測定方法を用い、実施例15～20、比較例8～12については下記(9)～(18)の測定方法を用いた。

- 15 (1) 比表面積

比表面積は、BET一点法にて測定を行った。

- (2) 平均粒径

- 試料をホモジナイザーにて5%ピロリン酸ソーダ水溶液中に分散させ、レーザー回折粒度分布装置(日機装株式会社製MICROTRAC HR
20 A)にて平均粒径(D_{50})を測定した。

- (3) 窒化アルミニウム転化率

- X線回折(CuK α)にて、窒化アルミニウム(AlN)のピーク(32.2°)とアルミナ成分(α -アルミナ)のピーク(43.5°)のピークの比より検量線法を用いて求めた(下記式(1))。その他の成分が含ま
25 れる場合は、その成分の主要ピークを選択し、下記式(1)の分母に加えた。

$$\text{窒化アルミニウム転化率 (\%)} = \text{AlNピーク強度} / (\text{AlNピーク強度} + \text{アルミナピーク強度}) \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

(4) 結晶粒子の稜部観察、L/D比測定、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%の測定。

走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S-2600）にて結晶粒子の観察を行った。得られた1種の窒化アルミニウム粉末について、任意の箇所より20サンプルを採取し、各サンプルについて、倍率1,000倍にて10視野の撮影を行い、撮影視野内の結晶粒子について稜部に丸みを有するかどうか確認した。また、同様にして、視野内の結晶粒子について、その六角形状面内の対向する2つの角の間の平均距離D及び平面間の距離Lを計測し、アスペクト比(L/D)を求めた。尚、各値は、全測定データの平均値として示した。また、特定窒化アルミニウム結晶粒子の存在割合（容量%）については、前記サンプルの測定において、特定窒化アルミニウム結晶粒子は正六角形状、窒化アルミニウム微粉は球状と形状を近似し、撮影視野内の粒子についての測定値より体積を求め、全粒子の体積に対する特定窒化アルミニウム結晶粒子の体積の割合を算出し、全データの平均値として示した。

(5) 真密度

特定窒化アルミニウム結晶粒子の真密度は、窒化アルミニウム粉末を篩分級し、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%が99%以上としたものを、乾式自動密度計（島津製作所製 AccuPyc 1330）にて測定して求めた。

(6) 結晶性

全自動水平型多目的X線回折装置（Rigaku製 SmartLab）を用い、特定窒化アルミニウム結晶粒子、一粒子に対してX線を照射し、回折パターンから結晶性を評価した。

(7) 熱伝導率 (W/m・K)

熱伝導率 = 熱拡散率 × 密度 × 比熱

熱拡散率 (cm²/s) は、レーザーフラッシュ法にて測定を行なった。

密度 (g/cm³) は、アルキメデス法にて測定を行なった。

比熱 (J / g · K) は、DSC法にて測定を行なった。

(8) 特定窒化アルミニウム結晶粒子の配向割合

シート状成形体の断面撮影を行い、視野内の任意の200個の特定窒化アルミニウム結晶粒子について、六角形状の板状面がシート状成形体のシート面にほぼ同方向に並んでいる個数を数え、200個に対するその個数割合を求めて配向割合とした。

(9) 平均粒径

日機装製 MICROTRACK-HRA (商品名) を用いて、レーザー回折法により求めた。水90mlに対し、5%ピロリン酸ソーダ水溶液を加えた溶液の中に窒化アルミニウム粉末を加え、これをホモジナイザーにて出力200mA, 3分間分散させた分散液について測定した。前記方法から平均粒子径 (D50) を求めた。

(10) 酸素濃度

(株) 堀場製作所製酸素・窒素同時分析装置 (EMGA-620W/C) (商品名) を用いて、不活性ガス中でインパルス加熱融解法により窒化アルミニウム粉末を融解して抽出された酸素を一酸化炭素の形態として、この一酸化炭素を非分散赤外線検出器にて測定した。キャリアガスとしてHeガス (純度: 99.995%以上) を用いた。

(11) 比表面積

島津製作所製流動式表面積自動測定装置フローソープ2300形を用いてN₂吸着によるBET法により求めた。

(12) 特定窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状面内の対向する2つの角の間の平均距離 (D)、平面間の平均距離 (L)

走査型電子顕微鏡 (日立製作所製 S-2600) (商品名) にて結晶粒子の観察を行った。任意に選択した粒子の全体が視野内に納まる倍率にて10視野の撮影を行い、撮影視野内の結晶粒子について稜部に丸みを有するかどうか確認した。また、任意に選択した粒子の全体が視野内に納まる倍率にて、10粒子分の撮影を行い、その長径 (d) 及び平面間の距離

(1) を計測し、それぞれ10粒子分の平均値をとることにより平均長径(D)及び平面間の平均距離(L)を求めた。次に求めた平均長径(D)及び平面間の平均距離(L)からアスペクト比(L/D)を求めた。

(13) 真密度

- 5 特定窒化アルミニウム結晶粒子の真密度は乾式自動密度計(島津製作所製AccuPyc1330)にて測定した。

(14) 焼結体密度

窒化アルミニウム焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。

(15) 破壊靱性

- 10 JIS R 1607:1995に記載された測定方法により、株式会社アカシ製ビッカース硬さ試験機AVK-CO(商品名)にて測定されたビッカース硬さからIF法により算出した。

(16) 熱伝導率

- 15 作製した窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率は、JIS R1611に記載された測定方法により、京都電子工業製LFA-502(商品名)を用いてレーザーフラッシュ法により測定した。

(17) ビッカース硬さ

- 20 JIS R 1610:1991に記載された測定方法により、株式会社アカシ製ビッカース硬さ試験機AVK-CO(商品名)にて測定した。

(18) 窒化アルミニウム焼結体の断面における特定窒化アルミニウム結晶粒子の面積占有率

- 25 窒化アルミニウム焼結体の断面を走査電子顕微鏡(株式会社日立製作所製S-2600)(商品名)にて倍率1.0K倍で10視野観察し、その視野面積(S2)に対する $10\mu\text{m}^2$ 以上の結晶粒子の占める面積(S1)の割合を画像解析システム(旭化成工業製IP-1000PC)(商品名)によって解析し、下記式(2)より特定窒化アルミニウム結晶粒子の面積占有率(r)を算出した。

$$r (\%) = S1 / S2 \times 100 \dots \dots (2)$$

実施例 1

平均粒径 1.5 μm の微粉が凝集した平均粒径 5.6 μm のアルミナ微
5 粉凝集体と比表面積 125 m^2 / g のカーボンブラックを混合した。この
ときのアルミナ粉末に対するカーボンブラックの質量比は $\text{C} / \text{Al}_2\text{O}_3$
= 0.50 とした。

上記混合粉末を焼成温度 1,750 $^\circ\text{C}$ 、焼成時間 10 時間の条件で焼成
した。焼成時は雰囲気中の N_2 割合を 70 容量%、 CO 割合を 30 容量%と
10 した。尚、 CO 割合は焼成炉の排ガスを測定したものであり、比率は焼成
炉へ導入する N_2 、 CO の流量の調節により制御した。

窒化後の粉末を空気雰囲気中において 700 $^\circ\text{C}$ で 10 時間酸化処理し、
窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、
比表面積、および平均粒径、窒化アルミニウム転化率、特定窒化アルミニ
15 ウム結晶粒の容量%、特定 AlN 結晶粉末について、六角形状面内の対向
する 2 つの角の間の平均距離 (D)、 L/D の平均値、真密度、を測定し
た。結果を表 1 に示す。

得られた窒化アルミニウム粉末をエポキシ樹脂に充填し樹脂組成物を作
製し、熱伝導率の評価を行った。具体的には、エポキシ樹脂 (三菱化学株
20 式会社製 JER807) 100 重量部と硬化剤 (脂環式ポリアミン系硬化
剤、三菱化学株式会社製 JERキュア 113) 32 重量部との混合物を準備
した。次に、基材樹脂 20 重量%と、前記特定 AlN 結晶粒子 80 重量
%とを自転・公転ミキサー (株式会社シンキー製 ARE-500) にて混
合して樹脂組成物を得た。

25 これを金型体に注型し、熱プレスを使用し、温度: 120 $^\circ\text{C}$ 、圧力: 5
MPa、保持時間: 1 時間の条件で硬化させ、直径 10 mm、厚さ 1 mm
のシートを作製した。レーザーフラッシュ法にて熱伝導率を測定したとこ
ろ熱伝導率は 8.0 W / mK であった。

実施例 2

実施例 1 における原料混合粉末中に酸化マグネシウムを 1 重量部添加した以外は実施例 1 と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化率、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%、平均長径 (D)、L/D の平均値および真密度を測定した。結果を表 1 に示す。

また、本実施例で得た窒化アルミニウム粉末について、電子顕微鏡写真 (SEM 写真) を図 1 に、レーザー回折粒度分布装置により測定した粒度分布曲線を図 2 に示す。

- 10 更に、得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例 1 と同様にしてシートを作成し、熱伝導率を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 3

実施例 1 における原料混合粉末中に硫黄を 1 重量部添加した以外は実施例 1 と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化率、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%、六角形状面内の対向する 2 つの角の間の平均距離 (D)、L/D の平均値および真密度を測定した。結果を表 1 に示す。

- 20 また、得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例 1 と同様にしてシートを作成し、熱伝導率を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 4

実施例 1 における原料混合粉末中に硫黄を 2 重量部添加した以外は実施例 1 と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化率、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%、六角形状面内の対向する 2 つの角の間の平均距離 (D)、L/D の平均値および真密度を測定した。結果を表 1 に示す。

また、得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例 1 と同様にして

シートを作成し、熱伝導率を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 5

実施例 2 におけるアルミナ微粉凝集体の平均粒径を $3.6 \mu\text{m}$ とした以外は実施例 2 と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化率、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%、六角形状面内の対向する 2 つの角の間の平均距離 (D)、 L/D の平均値および真密度を測定した。結果を表 1 に示す。

また、得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例 1 と同様にしてシートを作成し、熱伝導率を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 6

実施例 2 におけるアルミナ微粉凝集体の平均粒径を $10.8 \mu\text{m}$ とした以外は実施例 2 と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化率、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%、六角形状面内の対向する 2 つの角の間の平均距離 (D)、 L/D の平均値および真密度を測定した。結果を表 1 に示す。

また、得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例 1 と同様にしてシートを作成し、熱伝導率を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 7

実施例 1 におけるアルミナ微粉凝集体の平均粒径を $10.8 \mu\text{m}$ とし、原料混合粉末中に酸化マグネシウムを 2 重量部添加した以外は実施例 1 と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化率、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%、六角形状面内の対向する 2 つの角の間の平均距離 (D)、 L/D の平均値および真密度を測定した。結果を表 1 に示す。

また、得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例 1 と同様にして

シートを作成し、熱伝導率を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 8

実施例 2 における雰囲気中の N_2 割合を 80%、 CO 割合を 20% とした
5 以外は実施例 2 と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化
アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化
率、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%、六角形状面内の対向する 2
つの角の間の平均距離 (D)、 L/D の平均値および真密度を測定した。
結果を表 1 に示す。

また、得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例 1 と同様にして
10 シートを作成し、熱伝導率を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

実施例 9

実施例 8 にて作製した窒化アルミニウム粉末を目開き $20 \mu m$ の篩を用
いて篩分級し、窒化アルミニウム粉末中の微粉量を低減した。得られた窒
化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転
15 化率、特定窒化アルミニウム結晶粒子の容量%、六角形状面内の対向する
2 つの角の間の平均距離 (D)、 L/D の平均値および真密度を測定した
。結果を表 1 に示す。

また、得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例 1 と同様にして
シートを作成し、熱伝導率を測定した。結果を表 1 に併せて示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
比表面積 [m^2/g]	0.45	0.10	0.11	0.08	0.18	0.08	0.07	0.75	0.12
平均粒径 [μm]	7.3	25.6	24.2	40.1	17.1	43.4	107.2	13.4	28.3
AlN転化率 [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
結晶	単結晶	単結晶	単結晶	単結晶	単結晶	単結晶	単結晶	単結晶	単結晶
結晶の特定面形状	正六角形	正六角形	正六角形	正六角形	正六角形	正六角形	正六角形	正六角形	正六角形
L [μm]	4.4	6.1	5.3	6.2	6.3	6.1	10.8	2.9	6.6
D [μm]	7.8	26.7	25.2	44.0	19.1	46.7	108.0	14.0	28.7
L/D	0.56	0.23	0.21	0.14	0.33	0.13	0.10	0.21	0.23
真密度 [g/cm^3]	3.23	3.24	3.23	3.23	3.22	3.23	3.22	3.23	3.24
特定AlN 結晶粒容量 [%]	93	96	96	91	90	93	92	74	97
熱伝導率 [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$]	8.0	8.4	8.3	8.7	8.4	8.8	8.5	7.5	8.9

比較例 1

焼成時の雰囲気中のN₂割合を90%、CO割合を10%とした以外は実施例2と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化率を測定した。結果を表2に示す。

また、得られた粉末を電子顕微鏡にて観察した結果、粒子は六角形状化しておらず、窒化アルミニウム微粉の凝集体であった。また、本比較例で得た窒化アルミニウム粉末のSEM写真を図3に示す。

更に、得られた窒化アルミニウム粉末について、実施例1と同様にしてシートを作製し、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率を測定したところ熱伝導率は4.0W/mKであった。

比較例 2

平均粒径10.1μm、比表面積0.26m²/gの溶射法で得られた球状アルミナを用いた以外には、実施例1と同様にして窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末について、比表面積、平均粒径、窒化アルミニウム転化率を測定した。結果を表2に示す。

また、得られた粉末を電子顕微鏡にて観察した結果、粒子は六角形状化しておらず、原料の形状を維持した多結晶体であった。

20

表 2

	比較例 1	比較例 2
比表面積 [m ² /g]	0.70	0.52
平均粒径 [μm]	5.7	10.1
AlN転化率 [%]	100	82
結晶	多結晶	多結晶
L/D	—	—
熱伝導率[W/m・K]	4.0	—

実施例 10

平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の微粉が凝集した平均粒径 $5.6 \mu\text{m}$ のアルミナ微粉凝集体と比表面積 $125 \text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを混合した。このときのアルミナ粉末に対するカーボンブラックの質量比は $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.50$ とした。

上記混合粉末を焼成温度 $1,750^\circ\text{C}$ 、焼成時間 10 時間の条件で焼成した。焼成時は雰囲気中の N_2 割合を 70 容量%、 CO 割合を 30 容量%とした。尚、 CO 割合は焼成炉の排ガスを測定したものであり、比率は焼成炉へ導入する N_2 、 CO の流量の調節により制御した。

- 10 窒化後の粉末を空気雰囲気中において 700°C で 10 時間酸化処理し、特定 AlN 結晶粒子を含む窒化アルミニウム粉末を得た。

上記方法により得られた窒化アルミニウム粉末中の特定 AlN 結晶粒子は、単結晶であり、平均長径 (D) が $10 \mu\text{m}$ 、平面間の平均距離 (L) が $5.6 \mu\text{m}$ 、 L/D の平均値が、 0.56 、真密度が $3.23 \text{g}/\text{cm}^3$ であつた。また、得られた窒化アルミニウム粉末中の特定 AlN 結晶粒子の割合は、93 容量% (特定 AlN 結晶粒子に対する特定 AlN 結晶以外の AlN 粒子の比率 (容積) が 7.5 容量%) であつた。

上記特定 AlN 結晶粒子を含む窒化アルミニウム粉末をフィラーとして使用し、有機高分子成分としてエポキシ樹脂を用いて高熱伝導性成形体を作製した。

具体的には、有機高分子成分としてエポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製 JER807) 100 重量部と硬化剤 (脂環式ポリアミン系硬化剤、三菱化学株式会社製 JERキュア 113) 32 重量部との混合物を準備した。次に、上記の有機高分子成分 100 重量部と、上記方法により得られた窒化アルミニウム粉末を特定 AlN 結晶粒子が 117 重量部となるように、自転・公転ミキサー (株式会社シンキー製 ARE-500) にて混合して樹脂混合物を得た。

上記樹脂混合物を金型体に注型し、熱プレスを使用し、温度: 120°C

、圧力：5 MPa、保持時間：1時間の条件で硬化させ、直径10 mm、厚さ1 mmのシートを作製した。得られたシートの熱伝導率及び窒化アルミニウム結晶粒子の配向割合を測定した結果を表3に示した。

実施例11

- 5 実施例10における原料混合粉末中に酸化マグネシウムを1重量部添加した以外は実施例10と同様にして特定A1N結晶粒子を得た。

上記方法により得られた窒化アルミニウム粉末中の特定A1N結晶粒子は、単結晶であり、六角形状面内の対向する2つの角の間の平均距離(D)が28 μm 、平面間の平均距離(L)が6.4 μm 、L/Dの平均値が
10 、0.23、真密度が3.24 g/cm^3 であった。また、得られた窒化アルミニウム粉末中の特定A1N結晶粒子の割合は、96容量%（特定A1N結晶粒子に対する特定A1N結晶以外のA1N粒子の比率（容積）が4.2容量%）であった。

上記特定A1N結晶粒子をフィラーとして使用し、有機高分子成分としてエポキシ樹脂を用いて高熱伝導性成形体を作製した。
15

表3に示すエポキシ樹脂、特定A1N結晶粒子の量を使用し、それ以外は実施例10と同様にして、得られたシートの熱伝導率及び特定窒化アルミニウム結晶粒子の配向割合を測定した結果を表3に示した。

実施例12

- 20 実施例10におけるアルミナ微粉凝集体の平均粒径を10.8 μm とし、原料混合粉末中に酸化マグネシウムを2重量部添加した以外は実施例10と同様にして特定A1N結晶粒子を得た。

上記方法により得られた特定A1N結晶粒子は、単結晶であり、平均長径(D)が110 μm 、平面間の平均距離(L)が11 μm 、L/Dの平均値が、0.1、真密度が3.22 g/cm^3 であった。また、得られた
25 窒化アルミニウム粉末中の特定A1N結晶粒子の割合は、92容量%（特定A1N結晶粒子に対する特定A1N結晶以外のA1N粒子の比率（容積）が8.7容量%）であった。

上記特定A1N結晶粒子をフィラーとして使用し、有機高分子成分としてエポキシ樹脂を用いて高熱伝導性成形体を作製した。

表3に示すエポキシ樹脂、特定A1N結晶粒子の量を使用し、それ以外は実施例10と同様にして、得られたシートの熱伝導率及び特定窒化アルミニウム結晶粒子の配向割合を測定した結果を表3に示した。

実施例13

シリコンオイル（信越シリコン（株）製 KF-96-1000CS）100重量部と、実施例10と同様に得られた窒化アルミニウム粉末を特定A1N結晶粒子が140重量部となるように攪拌装置付き加熱釜に仕込み、加熱混練りして均質化した。この混合物を放冷して常温に戻し、ペイントロールで混合してグリースを調製した。得られたグリースの熱伝導率を測定した結果を表3に示した。

実施例14

下記に示す配合成分をロールを用いて、150℃にて混練りし、ストランドに押し出した後に、ペレット状にカットした。なお、実施例10と同様に得られた特定A1N結晶粒子の配合量は、下記成分（1）～（4）からなるマトリックス100重量部に対して140重量部となるように、窒化アルミニウム粉末を配合した。

配合成分

（1）スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンのトリブロック共重合体〔SEPS、クラレ（株）製、商品名：セプトン〕（数平均分子量12万でスチレン量が30重量%のSEPS） 100重量部

（2）メタロセン触媒重合のポリプロピレン〔エクソン化学（株）製、商品名：アチーブ〕（ $M_w/M_n = 2.0$ ） 10重量部

（3）40℃における動粘度が $380 \text{ mm}^2/\text{秒}$ であるパラフィン系オイル〔出光興産（株）製、商品名：ダイアナプロセスオイルPW380〕（重量平均分子量750） 100重量部

（4）無水マレイン酸変性ポリプロピレン〔三洋化成（株）製、商品名

：ユーメックス1010〕 5重量部

このようにして得られた放熱性エラストマー組成物を、射出成形機として、日精樹脂工業（株）製のDC60E5ASE機を用い、成形温度180℃にて厚さ1mmのシートを作製した。

5 比較例3～5

表3に示す平均粒径20 μ mの球状窒化アルミニウム（株式会社トクヤマ製）を使用し、それ以外は実施例10と同様にして、得られたシートの熱伝導率を測定した結果を表3に示した。

比較例6

- 10 表3に示す平均粒径5 μ m球状窒化アルミニウム（株式会社トクヤマ製）を使用し、それ以外は実施例13と同様にして、得られたグリースの熱伝導率を測定した結果を表3に示した。

比較例7

- 15 表3に示す平均粒径5 μ mの球状窒化アルミニウム（株式会社トクヤマ製）を使用し、それ以外は実施例14と同様にして、得られたシートの熱伝導率を測定した結果を表3に示した。

表 3

	有機高分子		特定A1N結晶粒子 (重量部)	その他のA1N粒子 の比率 ※1) (%)	球状A1N粉末 (重量部)	配向度 ±10度以内 特定A1N結晶粒子の割 合 (%)	熱伝導率 (W/m・K)
	種類	(重量部)					
実施例 10	エポキシ樹脂	100	117	7.5	0	56	2.2
実施例 11	エポキシ樹脂	100	272	4.2	0	65	5.5
実施例 12	エポキシ樹脂	100	408	8.7	0	73	7.4
実施例 13	シリコーンオ イル	100	140	7.5	0	—	2.1
実施例 14	熱可塑性樹脂組 成物	100	140	7.5	0	55	1.9
比較例 3	エポキシ樹脂	100	0	—	117	—	1
比較例 4	エポキシ樹脂	100	0	—	272	—	2.5
比較例 5	エポキシ樹脂	100	0	—	408	—	3.9
比較例 6	シリコーンオ イル	100	0	—	140	—	0.9
比較例 7	熱可塑性樹脂組 成物	100	0	—	140	—	0.7

※1) 特定A1N結晶粒子に対する特定A1N結晶以外のA1N粒子の比率(容積)である。

実施例 1 5

内容積が 2.4 L のナイロン製ポットに、鉄芯をナイロンで被覆した、直径 15 mm のナイロンボール（表面硬度 100 kgf/mm² 以下、密度 3.5 g/cm³）を入れ、次いで、対向する 2 面が六角形状の平面であり、上記平面における六角形状面内の対向する 2 つの角の間の平均距離（D）に対する上記平面間の平均距離（L）の比（L/D）が 0.23 であり、且つ、真密度が 3.23 g/cm³ である特定窒化アルミニウム結晶粒子 95 重量部、平均粒径が 1.2 μm、比表面積 2.6 m²/g、酸素濃度 0.8 質量% の小粒径窒化アルミニウム粒子を 5 重量部、酸化イットリウム粉末を 5 重量部および溶媒としてのエタノール 40 重量部を湿式混合した。このとき、前記ナイロンボールはポットの内容積の 40%（見かけの体積）充填した。混合はポットの回転数 70 rpm で 3 時間行った。さらに得られたスラリーを乾燥して焼結用の窒化アルミニウム粉末を得た。

次に、得られた焼結用混合粉末を SPS 焼結法により、プレス圧力 0.4 tf/cm²、真空中で昇温速度 100°C/分、焼結温度 1450°C、保持時間 10 分で焼結し、相対密度 95% 以上の直径 30 mm で厚みが 3 mm の焼結体を得た。

実施例 1 6

特定窒化アルミニウム結晶粒子 90 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 10 重量部としたこと以外は、実施例 1 5 と同様の操作を行った。

実施例 1 7

特定窒化アルミニウム結晶粒子 80 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 20 重量部としたこと以外は、実施例 1 5 と同様の操作を行った。

実施例 1 8

特定窒化アルミニウム結晶粒子 70 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 30 重量部としたこと以外は、実施例 1 5 と同様の操作を行

った。

実施例 19

特定窒化アルミニウム結晶粒子 60 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 40 重量部としたこと以外は、実施例 15 と同様の操作を行った。

実施例 20

特定窒化アルミニウム結晶粒子 60 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 40 重量部としたこと以外は、実施例 15 と同様にして、焼結用の窒化アルミニウム粉末を得た。次に、この焼結用の窒化アルミニウム粉末を室温で約 80 MPa で加圧して成形体とした。その後、この成形体を窒素ガス雰囲気下、常圧にて 1,800℃ で 5 時間焼成して窒化アルミニウム焼結体を得た。

比較例 8

特定窒化アルミニウム結晶粒子を 0 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 100 重量部としたこと以外は、実施例 15 と同様の操作を行った。

比較例 9

特定窒化アルミニウム結晶粒子を 100 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 0 重量部としたこと以外は、実施例 15 と同様の操作を行った。

比較例 10

特定窒化アルミニウム結晶粒子を 50 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 50 重量部としたこと以外は、実施例 15 と同様の操作を行った。

比較例 11

特定窒化アルミニウム結晶粒子を 30 重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を 70 重量部としたこと以外は、実施例 15 と同様の操作を行った。

比較例 12

特定窒化アルミニウム結晶粒子を10重量部、小粒径窒化アルミニウム粒子を90重量部としたこと以外は、実施例15と同様の操作を行った。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表4に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表5にそれぞれ示した。

表 4

	特定 窒化アルミニウム粒子 重量部		小粒径 窒化アルミニウム粒子 重量部		焼結方法	焼成温度 °C	焼成時間 分
	特定 窒化アルミニウム粒子 重量部	特定 窒化アルミニウム粒子 重量部	小粒径 窒化アルミニウム粒子 重量部	小粒径 窒化アルミニウム粒子 重量部			
実施例 15	95		5		SPS	1450	10
実施例 16	90		10		SPS	1450	10
実施例 17	80		20		SPS	1450	10
実施例 18	70		30		SPS	1450	10
実施例 19	60		40		SPS	1450	10
実施例 20	60		40		常圧	1800	300
比較例 8	0		100		SPS	1450	10
比較例 9	100		0		SPS	1450	10
比較例 10	50		50		SPS	1450	10
比較例 11	30		70		SPS	1450	10
比較例 12	10		90		SPS	1450	10

表 5

	熱伝導率	破壊靱性	ビッカース 硬さ	面積 占有率	配向の 割合
	W/m・K				
実施例 15	161	5.5	14.6	83	95
実施例 16	165	5.4	14.6	79	93
実施例 17	173	5.3	14.1	72	88
実施例 18	179	5.3	13.5	61	83
実施例 19	182	5.1	12.9	50	78
実施例 20	185	5.0	12.8	53	76
比較例 8	165	2.0	9.9	0	48
比較例 9	138	--	--	89	98
比較例 10	145	2.8	11.2	38	73
比較例 11	169	2.4	10.4	20	63
比較例 12	170	2.1	10.0	5	53

請求の範囲

1. 対向する六角形状面2面と長方形形状面6面から構成される、六角形状面の対向する方向に扁平な8面体形状を有し、
- 5 六角形状面内の対向する2つの角の間の平均距離Dは3～110 μm の範囲にあり、長方形形状面の短辺の長さLは2～45 μm の範囲にあり且つL/Dが0.05～0.8の間にあり、
六角形状面と長方形形状面とは1本の稜を形成せずに曲面を形成して交差しており、そして
- 10 真密度が3.20～3.26 g/cm^3 の範囲にある、
ことを特徴とする窒化アルミニウム結晶粒子。
2. 六角形状面と長方形形状面とが1本の稜を形成して交差していると仮定した場合の該1本の稜と上記曲面との間の距離tが $0 < t < 0.1\mu\text{m}$
- 15 の関係を満足するように、上記曲面が形成されている請求項1に記載の窒化アルミニウム結晶粒子。
3. 平均粒子径0.1～3 μm のアルミナ粒子が凝集した、平均粒子径5～100 μm のアルミナ凝集粒子を、下記濃度
- 20 (1) 一酸化炭素ガス濃度20～50容量% および/または
(2) 窒素ガス濃度10～80容量%
- を満足する反応雰囲気中で、液相形成剤の存在下にて、還元窒化することを特徴とする、
請求項1に記載の窒化アルミニウム結晶粒子を製造する方法。
- 25
4. 一酸化炭素ガス濃度を、反応雰囲気への
- (1) - 1 一酸化炭素ガスの供給量と窒素ガスの供給量、

- (1) - 2 窒素ガスの供給量 または
- (1) - 3 一酸化炭素ガスと窒素ガス以外の不活性ガスの供給量を調節して、20～50容量%に維持する請求項3に記載の方法。
- 5 5. 窒素ガス濃度を、反応雰囲気への
- (2) - 1 一酸化炭素ガスの供給量と窒素ガスの供給量、
- (2) - 2 窒素ガスの供給量 または
- (2) - 3 一酸化炭素ガスと窒素ガス以外の不活性ガスの供給量を調節して、10～80容量%に維持する請求項3に記載の方法。
- 10
6. 還元窒化を、1,200～1,900℃の範囲の反応温度で行う請求項3に記載の方法。
7. 還元窒化を3～20時間の範囲の反応時間で行う請求項3に記載の方法。
- 15
8. 請求項1に記載の窒化アルミニウム結晶粒子を含有する窒化アルミニウム粉末。
- 20
9. 上記窒化アルミニウム結晶粒子を少なくとも90容量%で含有する請求項8に記載の窒化アルミニウム粉末。
10. 平均粒径が3～110 μm の範囲にあり且つ比表面積が0.01～2 m^2/g の範囲にある請求項8に記載の窒化アルミニウム粉末。
- 25
11. 請求項1に記載の窒化アルミニウム結晶粒子100～600質量部およびそれが分散されている有機高分子100質量部からなる有機高分

子組成物。

1 2. 請求項 1 に記載の窒化アルミニウム結晶粒子以外の他の窒化アルミニウム粒子が、該窒化アルミニウム結晶粒子に対し 20 容量%以下でさらに含有される、請求項 1 1 に記載の有機高分子組成物。

1 3. 有機高分子が熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または高分子ゲルである請求項 1 1 に記載の有機高分子組成物。

10 1 4. 有機高分子が液体である請求項 1 1 に記載の有機高分子組成物。

1 5. 請求項 1 1 に記載の有機高分子組成物からなる成型体。

1 6. 請求項 1 に記載の窒化アルミニウム結晶粒子の 50%以上が、その六角形状面を、成形体の表面にほぼ平行にして含有されている請求項 1 5 に記載の成形体。

1 7. 請求項 1 に記載の窒化アルミニウム結晶粒子の焼結体であって、該窒化アルミニウム結晶粒子の少なくとも一部の六角形状面は、焼結体の平坦な平面とほぼ同方向に配向しており、破壊靱性が $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、熱伝導率が $150 \sim 230 \text{ W/m} \cdot \text{k}$ そしてビッカース硬さが $11 \sim 16 \text{ GPa}$ である、ことを特徴とする窒化アルミニウム粉末。

1 8. 請求項 1 に記載の窒化アルミニウム結晶粒子とそれ以外の他の窒化アルミニウム粒子との焼結体である請求項 1 7 に記載の窒化アルミニウム焼結体。

1 9. 焼結体の断面が断面における窒化アルミニウム結晶粒子の占める

面積割合として50～90%を示す請求項18に記載の窒化アルミニウム焼結体。

20. 請求項1に記載の窒化アルミニウム結晶粒子60～98質量%と
5 平均粒子径0.5～3 μ mの窒化アルミニウム粒子2～40質量%とからなる窒化アルミニウム粉末を、当該窒化アルミニウム結晶粒子の六角形状面が得られる焼結体の平坦な表面とほぼ同方向に配向するように成形せしめて成形体を形成し、次いで該成形体を焼結せしめることを特徴とする、請求項17～19のいずれかに記載の焼結体を製造する方法。

図 1

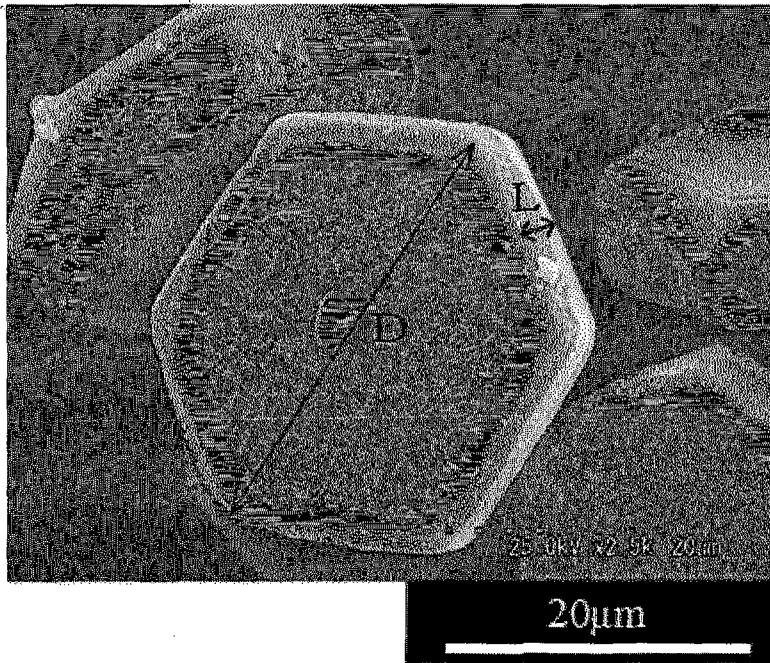


図 2

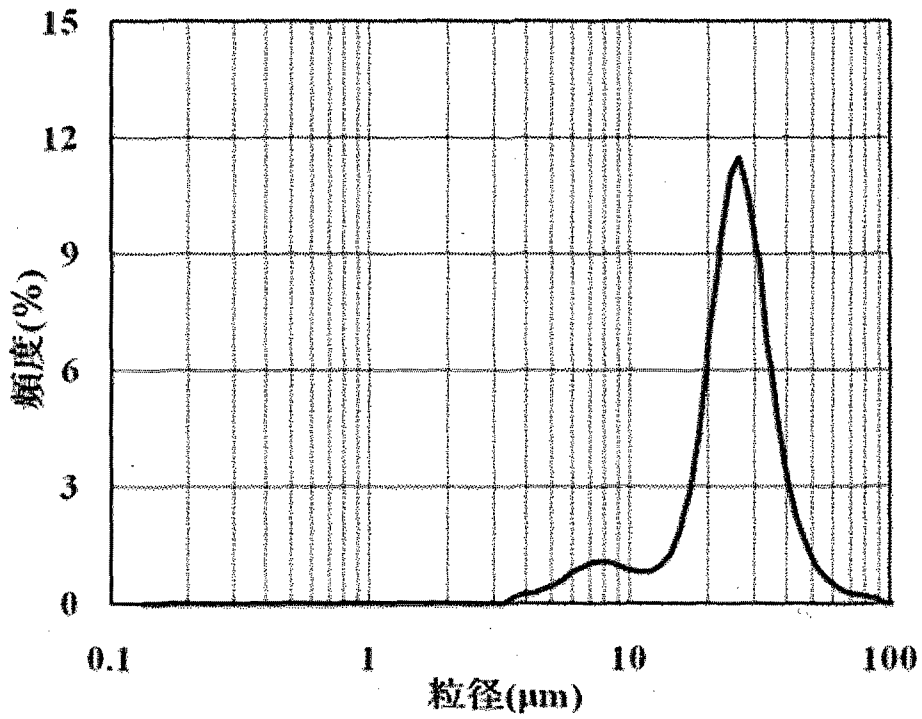


図 3

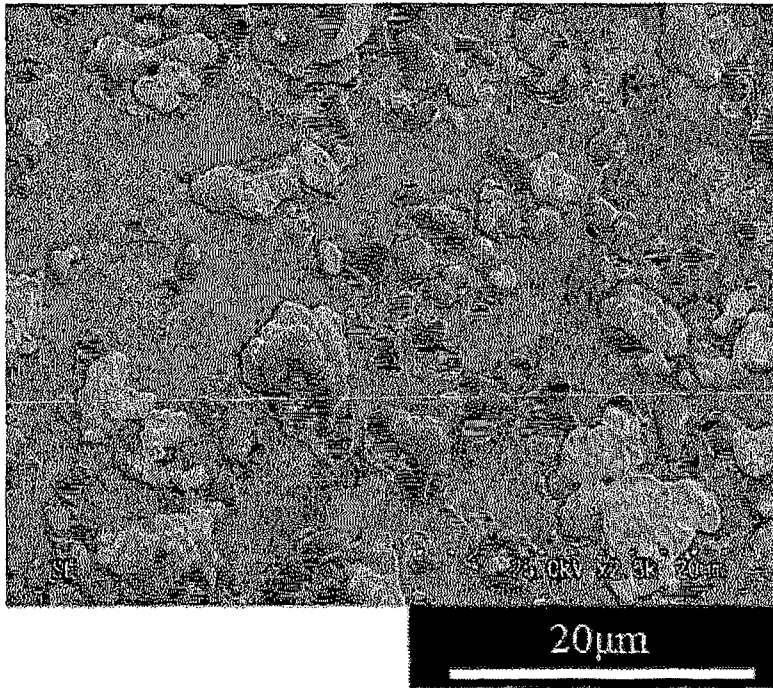
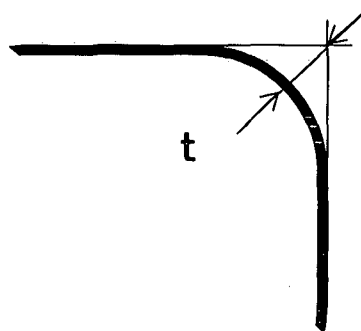


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/053389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B21/072(2006.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B21/072, C04B35/581, C08K3/28, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/029868 A1 (Tokuyama Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraphs [0001] to [0003], [0012] to [0015], [0023], [0034] to [0055] & JP 2012-56774 A & US 2013/0164534 A1 & EP 2612838 A1 & CN 103079995 A & TW 201217261 A	1-20
A	JP 6-191807 A (Tokuyama Corp.), 12 July 1994 (12.07.1994), claims; paragraphs [0001], [0003] to [0009], [0015] to [0023] (Family: none)	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12 May, 2014 (12.05.14)	Date of mailing of the international search report 27 May, 2014 (27.05.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053389

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-321511 A (Takeshi MASUMOTO, Akihisa INOUE, Honda Motor Co., Ltd.), 22 November 1994 (22.11.1994), paragraphs [0001] to [0004] & US 5468697 A & EP 615952 A2 & DE 69419636 C & DE 69419636 T	1-20

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C01B21/072(2006.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C01B21/072, C04B35/581, C08K3/28, C08L101/00</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2014年													
日本国実用新案登録公報	1996-2014年													
日本国登録実用新案公報	1994-2014年													
<p>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)</p> <p>JSTPlus(JDreamIII)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/029868 A1 (株式会社トクヤマ) 2012.03.08, [0001] - [0003], [0012] - [0015], [0023], [0034] - [0055] & JP 2012-56774 A & US 2013/0164534 A1 & EP 2612838 A1 & CN 103079995 A & TW 201217261 A</td> <td>1 - 20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-191807 A (株式会社トクヤマ) 1994.07.12, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0003】 - 【0009】, 【0015】 - 【0023】 (ファミリーなし)</td> <td>1 - 20</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2012/029868 A1 (株式会社トクヤマ) 2012.03.08, [0001] - [0003], [0012] - [0015], [0023], [0034] - [0055] & JP 2012-56774 A & US 2013/0164534 A1 & EP 2612838 A1 & CN 103079995 A & TW 201217261 A	1 - 20	A	JP 6-191807 A (株式会社トクヤマ) 1994.07.12, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0003】 - 【0009】, 【0015】 - 【0023】 (ファミリーなし)	1 - 20			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	WO 2012/029868 A1 (株式会社トクヤマ) 2012.03.08, [0001] - [0003], [0012] - [0015], [0023], [0034] - [0055] & JP 2012-56774 A & US 2013/0164534 A1 & EP 2612838 A1 & CN 103079995 A & TW 201217261 A	1 - 20												
A	JP 6-191807 A (株式会社トクヤマ) 1994.07.12, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0003】 - 【0009】, 【0015】 - 【0023】 (ファミリーなし)	1 - 20												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「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	「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													
「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)	「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													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.05.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.05.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>吉川 潤</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	<table border="1"> <tr> <td>4G</td> <td>9651</td> </tr> </table>	4G	9651										
4G	9651													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-321511 A (増本健, 井上明久, 本田技研工業株式会社) 1994. 11. 22, 【0001】 - 【0004】 & US 5468697 A & EP 615952 A2 & DE 69419636 C & DE 69419636 T	1 - 20