

(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12月8日(08.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/255092 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/111 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/020569
(22) 国際出願日: 2022年5月17日(17.05.2022)
(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 2021-094584 2021年6月4日(04.06.2021) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村上 康之 (MURAKAMI Yasuyuki);
〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6階 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, 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, 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))

(54) Title: CERAMIC SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: セラミックシート及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a ceramic sheet, said method comprising: a primary sheet molding step for molding, into a sheet shape by pressurization, a composition which contains resin and a ceramic material; a laminate forming step for obtaining a laminate by layering a plurality of primary sheets in the thickness direction or folding or winding a primary sheet; a slicing step for obtaining a secondary sheet by slicing the laminate at an angle of not more than 45° relative to the layering direction; and a firing step for firing the secondary sheet.

(57) 要約: 樹脂及びセラミック材料を含む組成物を加圧してシート状に成形する一次シート成形工程と、一次シートを厚み方向に複数枚積層して、或いは、一次シートを折畳または捲回して積層体を得る積層体形成工程と、積層体を積層方向に対して45°以下の角度でスライスして、二次シートを得るスライス工程と、二次シートを焼成する焼成工程と、を含む、セラミックシートの製造方法である。



WO 2022/255092 A1

明 細 書

発明の名称：セラミックシート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックシート及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] セラミックシートは、従来から幅広い用途に使用されてきた。セラミックシートは、その構造を制御することで、様々な属性を向上させることが知られている。例えば、特許文献1では、所定の非強磁性体粉末を溶媒に分散して得たスラリーを磁場中で固化成形した後に焼結する配向性セラミックス焼結体の製造方法、及び、アルミナ結晶のC面が配向した面においてX線回折による(006)回折強度が、(110)回折強度の1.2倍以上となる配向性アルミナセラミックス焼結体が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-193672号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、従来から提供されたセラミックシートとは異なる属性に優れたセラミックシートが必要とされている。そこで、本発明は、新規な配向構造を有するセラミックシート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

[0005] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、樹脂及びセラミック材料を含む組成物をシート状に成形して得た一次シートを、厚み方向に複数枚積層して積層体を得て、かかる積層体をスライスして二次シートとし、かかる二次シートを焼成することにより、新規な配向構造を有するセラミックシートが得られることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0006] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のセラミックシートの製造方法は、樹脂及びセラミック材料を含む組成物を加圧してシート状に成形し、一次シートを得る一次シート成形工程と、前記一次シートを厚み方向に複数枚積層して、或いは、前記一次シートを折畳または捲回して、積層体を得る積層体形成工程と、前記積層体を積層方向に対して 45° 以下の角度でスライスして、二次シートを得るスライス工程と、前記二次シートを焼成する焼成工程と、を含むことを特徴とする。

かかる製造方法によれば、新規な配向構造を有するセラミックシートを効率的に提供することができる。

[0007] ここで、本発明のセラミックシートの製造方法において、前記焼成工程に先立って、 300°C 以上の雰囲気で前記二次シートを加熱して脱脂する脱脂工程を実施し、前記焼成工程を、 1000°C 以上の雰囲気で実施することが好ましい。かかる製造方法によれば、新規な配向構造を有するセラミックシートを一層効率的に提供することができる。

なお、脱脂工程及び焼成工程における上記温度は、 1 atm における温度である。

[0008] また、本発明のセラミックシートの製造方法において、前記一次シートの厚みが 2.5 mm 以下であることが好ましい。かかる製造方法によれば、新規な配向構造を有するセラミックシートを一層効率的に提供することができる。

[0009] また、本発明のセラミックシートの製造方法において、前記一次シート中における前記セラミック材料の体積分率が、前記樹脂及び前記セラミック材料の合計体積を基準として、 $50\text{ 体積}\%$ 以上 $75\text{ 体積}\%$ 以下であることが好ましい。かかる製造方法によれば、新規な配向構造を有するセラミックシートの品質を高めることができる。

[0010] この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のセラミックシートは、セラミックの焼結体よりなるセラミックシート

であって、前記セラミックシートについて、ロットゲーリング解析した場合のa軸の値が正であることを特徴とする。かかるセラミックシートは、新規な配向構造を有する。

なお、セラミックシートのロットゲーリング解析は、実施例に記載の方法に従って実施することができる。

[0011] ここで、本発明のセラミックシートは、前記セラミックシートについて、ロットゲーリング解析した場合のc軸の値が負であることが好ましい。セラミックシートについて、ロットゲーリング解析した場合のc軸の値が負である場合には、相対的にa軸の配向性が高く、これに付随して好適な属性を呈することができる。

[0012] また、本発明のセラミックシートは、前記セラミックがアルミナを含んでいてもよい。セラミックとしてアルミナを含むセラミックシートは品質に優れる。

[0013] さらにまた、本発明のセラミックシートは、前記セラミックが鱗片状セラミックを含むことが好ましい。セラミックシートが鱗片状セラミックを含んでいれば、熱伝導性に優れる。そして、本発明のセラミックシートにおいて、前記セラミックにおける前記鱗片状セラミックの割合が、65体積%以下であることが好ましい。鱗片状セラミックの割合が全セラミックの65体積%以下であれば、セラミックシートの強度を高めることができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、新規な配向構造を有するセラミックシートを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0016] (セラミックシート)

本発明のセラミックシートは、セラミックの焼結体よりなるセラミックシートであり、新規な配向構造を有する。より具体的には、本発明のセラミックシートは、ロットゲーリング解析した場合のa軸の値が正であり、セラミッ

クシートを構成するセラミックの結晶軸のうちのa軸が、セラミックシートの厚み方向に配向している（a軸が厚み方向に対して平行である）。かかるセラミックシートは、厚み方向の熱伝導性に優れ、且つ、セラミックシートの主面の方向よりも厚み方向における熱伝導性が高いという熱伝導性の異方性を有する。ここで、「セラミックシートの主面」とは、セラミックシートの少なくとも一方の表面を意味する。

[0017] 本発明のセラミックシートにおいて、「セラミックの結晶軸のうちのa軸が、セラミックシートの厚み方向に配向している」とは、セラミックシートを構成するセラミック結晶がa軸方向に配向しており、さらに、そのa軸方向がセラミックシートの厚み方向に略一致することを意味する。セラミックシートにおいてセラミック結晶のa軸方向がシートの厚み方向に配向していれば、かかるセラミックシートは熱伝導性に優れるとともに、シートの主面方向よりも厚み方向における熱伝導性が高いという熱伝導性の異方性を呈することができる。

[0018] 本明細書において、セラミックシートを構成するセラミック結晶が「a軸方向に配向している」ことは、ロットゲーリング解析した場合のa軸の値が正であること以外に、実施例に記載したX線回折（X-ray diffraction；XRD）により得られた結晶のa軸方向に相当する面における散乱強度を、c軸方向に相当する面における散乱強度により除算して得た値（以下において、「 a/c 」と表記することがある）によっても把握することができる。

[0019] ここで、実施例に記載した方法に従って、a軸方向をセラミックシートの厚み方向に配向しない状態における a/c の値により、a軸方向をセラミックシートの厚み方向に配向した状態における a/c の値を除算して得た値（以下、「セラミックの垂直配向パラメータ」と称することがある。）が、1.50以上であることが好ましく、1.55以上であることがより好ましく、3.00以上であることが好ましく、さらに3.60以上であることが特に好ましい。垂直配向パラメータの値がかかる下限値以上であれば、セラミックシートの厚み方向にセラミック結晶のa軸方向が一層良好に配向してお

り、かかるセラミックシートは熱伝導性に一層優れる。

[0020] セラミックシートは、ロットゲーリング解析した場合のa軸の値（ロットゲーリングファクター）が正である必要があり、0.010以上であることがより好ましく、0.020以上であることがさらに好ましい。かかるセラミックシートは、厚み方向の熱伝導性に一層優れるとともに、熱伝導性の異方性が高い。なお、ロットゲーリング解析した場合のa軸の値の上限は特に限定されることなく、例えば、1.000以下でありうる。ロットゲーリング解析の原理上、完全配向している場合には、ロットゲーリングファクターの値が1.000となり、無配向の場合にはロットゲーリングファクターの値がゼロとなる。そして、ロットゲーリングファクターの値が1に近いほど、配向度が高いことを意味する。

[0021] さらにまた、セラミックシートは、ロットゲーリング解析した場合のc軸の値（ロットゲーリングファクター）が負であることが好ましく、-0.0001以下であることが好ましく、-0.0010以下であることがより好ましい。かかるセラミックシートは、相対的にa軸が配向するため、厚み方向の熱伝導性に一層優れるとともに、熱伝導性の異方性が高い。なお、ロットゲーリング解析した場合のc軸の値の下限は特に限定されることなく、例えば、-0.0030以上でありうる。ロットゲーリング解析の原理上、ロットゲーリングファクターの値が負であることは、無配向サンプルよりも、c軸に配向する結晶粒の存在割合が低いこと、すなわち、c軸以外の軸に配向した結晶粒の存在割合が比較的高いことを意味する。

[0022] さらにまた、セラミックシートは、厚み方向の熱伝導率を主面方向の熱伝導率で除した値（以下、「熱伝導性の異方性パラメータ」とも称することがある。）が1.01以上であることが好ましく、1.05以上であることがより好ましい。かかるセラミックシートは熱伝導性に関して異方性を有する。熱伝導性の異方性パラメータの上限値は特に限定されないが、例えば、3.0以下でありうる。

[0023] そして、セラミックシートを構成するセラミックとしては、特に限定され

ることなく、アルミナ、チタン酸バリウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、及びハイドロキシアパタイトなどが挙げられる。セラミックシートを構成するセラミックがアルミナを含んでいることが好ましい。セラミックがアルミナを含む場合には、セラミックシートは高品質である。

[0024] さらに、セラミックシートを構成するセラミックが、鱗片状セラミックを含むことが好ましい。鱗片状セラミックを含有するセラミックシートは、熱伝導シートに優れる。この場合、セラミックの全体積に対する鱗片状セラミックの割合が、65体積%以下であることが好ましく、55体積%以下であることがより好ましく、40体積%以下であることがさらに好ましい。セラミックの全体積に対する鱗片状セラミックの割合が上記上限値以下であれば、セラミックシートの品質が高い。より詳細には、後述する本発明の製造方法に従ってセラミックシートを製造する際には、鱗片状セラミックの割合が上記上限値以下となる組成物を用いることで、焼成工程における条片剥離を抑制して得られるセラミックシートの品質を高めることができる。また、セラミックの結晶軸の配向を一層良好にする観点から、セラミックシートが鱗片状セラミックを含有する場合においては、セラミックの全体積に対する鱗片状セラミックの割合が、15体積%以上であることが好ましい。

[0025] ここで、セラミックシートを構成するセラミックは、上述した鱗片状セラミックに加えて、又はこれに代えて、粒子状セラミックを含んでもよい。そして、セラミックシートは、これらのセラミックの焼結体よりなる。したがってセラミックシート中においては、鱗片状セラミック又は粒子状セラミックは、個々に独立して存在するのではなく、複数の個体が相互に結合してなる緻密な構造体となっている。

[0026] (セラミックシートの製造方法)

このような特徴を有する本発明のセラミックシートは、本発明のセラミックシートの製造方法に従って効率的に製造することができる。本発明のセラミックシートの製造方法は、樹脂及びセラミック材料を含む組成物を加圧してシート状に成形し、一次シートを得る一次シート成形工程と、一次シート

を厚み方向に複数枚積層して、或いは、一次シートを折畳または捲回して、積層体を得る積層体形成工程と、積層体を積層方向に対して 45° 以下の角度でスライスして、二次シートを得るスライス工程と、二次シートを焼成する焼成工程と、を含むことを特徴とする。さらに、本発明の製造方法は、焼成工程に先立って、 400°C 以上の雰囲気中で二次シートを加熱して脱脂する脱脂工程を含むことが好ましい。以下、各工程について説明する。

[0027] <一次シート成形工程>

一次シート成形工程では、樹脂及びセラミック材料を含む組成物を加圧してシート状に成形し、一次シートを得る。

[0028] [組成物]

ここで、組成物は、樹脂と、セラミック材料と、任意の他の成分とを混合して調製することができる。

[0029] −セラミック材料−

セラミック材料としては、本発明のセラミックシートに含まれ得る、上述した各種のセラミックよりなるセラミック材料を用いることができる。セラミック材料が粒子状である場合には、特に限定されることなく、体積平均粒子径 $D50$ が $0.4\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の粒子状セラミック材料を用いることができる。また、セラミック材料が鱗片状である場合には、特に限定されることなく、体積平均粒子径 $D50$ が $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の鱗片状セラミック材料を用いることができる。なお、セラミック材料が「粒子状である」とは、アスペクト比が5以下であることを意味する。ここで、アスペクト比は、セラミック材料をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、任意の50個のセラミック材料について、最大径（長径）と、最大径に直交する方向の粒子径（短径）とを測定し、長径と短径の比（長径／短径）の平均値を算出することにより求めることができる。なお、上記において、例えば、鱗片状セラミック材料をSEMで観察する場合、「長径」は当該鱗片状セラミック材料が有する主面の長軸の方向の長さを指し、「短径」は、当該主面と同一平面上において当該主面の長軸に直交する方向の長さを指すものとす

る。

[0030] さらに、セラミック材料においては、厚み方向に結晶粒のc軸が配向傾向にあることが好ましい。ここで、粒子状セラミック材料の「厚み」方向とは、粒子状セラミック材料を擬楕円体に近似した場合の最長軸を定め、かかる最長軸に対して直交する2つの軸（これらも相互に直交する）を求め、かかる2つの軸のうち短い方の軸の方向を厚み方向とみなすこととする。また、鱗片状セラミック材料においては、主面方向に対して垂直な方向を厚み方向としてみなすこととする。ここで、セラミック材料において「結晶粒のc軸が配向傾向にある」とは、結晶粒が二次結晶（すなわちセラミック材料）の中で規則正しく配列していることを意味する。そして、このようなセラミック材料を、本発明の製造方法を用いて配向させるとより配向の効果が出やすい。

[0031] ー樹脂ー

樹脂としては、特に限定されることなく、各種の樹脂を用いることができる。そのような樹脂としては、例えば、直鎖状、又は分岐鎖状の高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン系結晶性樹脂、直鎖状、又は分岐鎖状の高密度ポリプロピレン、低密度ポリプロピレンなどのポリプロピレン系結晶性樹脂、及び、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリメチルブテン、ポリメチルヘキセン、ポリビニルナフタレン、ポリキシレン等からなる群で示されるポリオレフィン系結晶性樹脂や、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート、芳香族ポリエステル等からなる群で示されるポリエステル系結晶性樹脂、ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー12、ポリアミドイミド等からなる群で示されるポリアミド系結晶性樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等からなる群で示されるフッ素系結晶性樹脂や、その他として、ロジン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、シンジオタクチックポリスチレン、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテル

エーテルケトン（PEEK）、セルロース、アセタール樹脂、塩素化ポリエーテル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、液晶ポリマー（芳香族多環縮合系ポリマー）等の結晶性樹脂；並びに、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体、シリコンゴム、フッ素ゴムなどのエラストマーが挙げられる。中でも、アクリロニトリルブタジエンゴムが好ましい。

[0032] ー他の成分ー

組成物中に任意に配合し得る他の成分としては、必要に応じて、一次シートの成形に使用され得る他の成分をさらに配合することができる。そして、組成物中に配合し得る他の成分としては、特に制限されることなく、例えば、架橋剤；反応開始剤；赤りん系難燃剤、りん酸エステル系難燃剤等の難燃剤；脂肪酸エステル系可塑剤等の可塑剤；ウレタンアクリレート等の靱性改良剤；酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の吸湿剤；シランカップリング剤、チタンカップリング剤、酸無水物などの接着力向上剤；ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の濡れ性向上剤；無機イオン交換体等のイオントラップ剤；などが挙げられる。

[0033] なお、上述した成分の混合は、特に制限されることなく、ニーダー；ヘンシェルミキサー、ホバートミキサー、ハイスピードミキサー等のミキサー；二軸混練機；ロール；などの既知の混合装置を用いて行うことができる。また、混合は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒に予め樹脂を溶解又は分散させて樹脂溶液として、セラミック材料及び任意の他の成分と混合してもよい。そして、混合時間は、例えば、5分以上60分以下とすることができる。また、混合温度は、例えば、5℃以上160℃以下とすることができる。

[0034] [組成物の成形]

そして、上述のようにして調製した組成物は、任意に脱泡及び解砕した後、加圧してシート状に成形することができる。このように組成物を加圧成

形したシート状のものを、一次シートとすることができる。なお、混合時に溶媒を用いている場合には、溶媒を除去してからシート状に成形することが好ましく、例えば、真空脱泡を用いて脱泡を行えば、脱泡時に溶媒の除去も同時に行うことができる。

[0035] ここで、組成物は、圧力が負荷される成形方法であれば、特に制限されることなく、プレス成形、圧延成形又は押し出し成形などの既知の成形方法を用いてシート状に成形することができる。

[0036] [一次シート]

そして、組成物を加圧してシート状に成形してなる一次シートでは、セラミック材料が主として面内方向に整列すると推察される。一次シートの段階で面内方向に整列する「セラミック材料」は、複数の結晶粒の集合体である多結晶体である。一次シートにおいては、多結晶体が面内方向にて整列しているが、多結晶体を構成する複数の結晶粒の結晶軸は、この段階では原材料としての多結晶体の状態からほぼ変化していないと推察される。後述する積層体形成工程、さらに、スライス工程を経ることにより、結果的に、得られたセラミックシート中においてはa軸の配向度が高くなる。

[0037] 一次シートの厚みは、2.5 mm以下であることが好ましく、2.0 mm以下であることがより好ましく、1.5 mm以下であることがさらに好ましい。一次シートの厚みが上記上限値以下であれば、後続する焼成工程における収縮によりシートにひびが入る、或いはシートが割れることを良好に抑制することができ、効率的にセラミックシートを形成することが可能となる。なお、一次シートの厚みの下限値は特に限定されないが、例えば、0.1 mm以上でありうる。

[0038] そして、一次シート中のセラミック材料の体積分率が、樹脂及びセラミック材料の合計体積を基準として、50体積%以上であることが好ましく、55体積%以上であることがより好ましく、60体積%以上であることがさらに好ましく、75体積%以下であることが好ましく、70体積%以下であることがより好ましい。一次シート中のセラミック材料の体積分率が上記下限

値以上であれば、後述する焼成工程においてセラミックシートにひび又は割れが生じることを良好に抑制する、あるいは焼成収縮を小さくすることができる。一次シート中のセラミック材料の体積分率が上記上限以下であれば、焼成前の一次シート自体のひび割れを防ぐことにより、得られるセラミックシートの品質を高めることができる。

[0039] <積層体形成工程>

積層体形成工程では、一次シートを厚み方向に複数枚積層して、或いは、一次シートを折畳または捲回して、積層体を得る。ここで、一次シートの折畳による積層体の形成は、特に制限されることなく、折畳機を用いて一次シートを一定幅で折り畳むことにより行うことができる。また、一次シートの捲回による積層体の形成は、特に制限されることなく、一次シートの短手方向又は長手方向に平行な軸の回りに一次シートを捲き回すことにより行うことができる。また、一次シートの積層による積層体の形成は、特に制限されることなく、積層装置を用いて行うことができる。例えば、シート積層装置（日機装社製、製品名「ハイスタッカー」）を用いれば、層間に空気が入り込むことを抑えることができるため、良好な積層体を効率的に得ることができる。

[0040] なお、積層工程では、得られた積層体を、加熱しながら、積層方向に加圧（二次加圧）することが好ましい。積層体を加熱しながら積層方向に加圧する二次加圧を行うことにより、積層された一次シート相互間の融着を促進することができる。

[0041] ここで、積層体を積層方向に加圧する際の圧力は、0.05 MPa以上0.50 MPa以下とすることができる。また、積層体の加熱温度は、特に限定されないが、50℃以上170℃以下であることが好ましい。さらに、積層体の加熱時間は、例えば、10秒間以上30分間以下とすることができる。

[0042] なお、一次シートを積層、折畳又は捲回して得られる積層体では、セラミ

ック材料（多結晶体）が積層方向に略直交する方向に配向していると推察される。例えば、セラミック材料が鱗片状セラミックを含む場合、当該鱗片状セラミックが有する主面の長軸の方向は、積層方向に略直交していると推察される。

[0043] <（i i i）スライス工程>

スライス工程では、上記の工程にて得られた積層体を、積層方向に対して 45° 以下の角度でスライスし、二次シートを得る。ここで、積層体をスライスする方法としては、特に限定されることなく、例えば、マルチブレード法、レーザー加工法、ウォータージェット法、ナイフ加工法等が挙げられる。中でも、二次シートの厚みを均一にし易い点で、ナイフ加工法が好ましい。また、積層体をスライスする際の切断具としては、特に限定されることなく、スリットを有する平滑な盤面と、このスリット部より突出した刃部とを有するスライス部材（例えば、鋭利な刃を備えたカンナやスライサー）を用いることができる。

[0044] なお、得られるセラミックシートの厚み方向における熱伝導性を高める観点からは、積層体をスライスする角度は、積層方向に対して 30° 以下であることが好ましく、積層方向に対して 15° 以下であることがより好ましく、積層方向に対して略 0° である（即ち、積層方向に沿う方向である）ことが好ましい。

[0045] そして、このようにして得られた二次シートでは、厚み方向にセラミック材料（多結晶体）が良好に配向しており、厚み方向の熱伝導性に優れている。

[0046] <脱脂工程>

任意で実施されうる脱脂工程では、 300°C 以上の雰囲気中で二次シートを加熱して脱脂する。脱脂工程における雰囲気中の温度は、 350°C 以上であることがより好ましく、 400°C 以上であることがさらに好ましい。脱脂工程における加熱温度の上限は、焼成工程の雰囲気中の温度よりも低い必要があり、例えば、 600°C 以下でありうる。脱脂工程における雰囲気中の温度が上記

下限値以上であれば、一次シート中に含まれる樹脂を残すことなく脱脂工程を行うことができる。また、脱脂工程における雰囲気温度が上記上限以下であれば、一次シート中に含まれる樹脂を炭化することなく脱脂工程を行うことができる。

[0047] ここで、脱脂工程は不活性ガス（例えば、窒素ガス及びアルゴンガスなど）の雰囲気下で、常圧（1 a t m）にて実施することが好ましい。

[0048] <焼成工程>

焼成工程では、二次シートを焼成する。焼成工程における雰囲気は、1 0 0 0℃以上であることが好ましく、1 5 0 0℃以上であることがより好ましく、2 0 0 0℃以下であることが好ましい。焼成工程における雰囲気温度が上記下限値以上であれば、より緻密にセラミックを焼結することができる。

[0049] ここで、焼成工程は、脱脂工程と同様に、不活性ガス（例えば、窒素ガス及びアルゴンガスなど）の雰囲気下で、常圧（1 a t m）にて実施することが好ましい。

[0050] 以上のような工程を含む本発明の製造方法によれば、本発明のセラミックシート、すなわち、セラミックの焼結体よりなるセラミックシートであって、当該セラミックシートを構成するセラミックの結晶軸のうちのa軸が、セラミックシートの厚み方向に配向してなる、セラミックシートを効率的に製造することができる。

実施例

[0051] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

[0052] 各実施例及び各比較例において、各種の属性及び評価は、それぞれ以下の方法に従って測定又は評価した。

[0053] <熱伝導率>

セラミックシートの主面内について、それぞれ、熱拡散率 α （ m^2/s ）、

定圧比熱 C_p ($J/g \cdot K$) 及び比重 ρ (g/m^3) を以下の方法で測定した。

[熱拡散率 α (m^2/s)]

熱物性測定装置 (株式会社ベテル製、製品名「サーモウェーブアナライザ TA35」) を使用して X、Y、Z 方向の熱拡散率を測定した。

[定圧比熱 C_p ($J/g \cdot K$)]

示差走査熱量計 (Rigaku 製、製品名「DSC8230」) を使用し、 $10^\circ C$ /分の昇温条件下における比熱を測定した。

[比重 ρ (g/m^3)]

自動比重計 (東洋精機社製、商品名「DENSIMETER-H」) を用いて比重 (密度) (g/m^3) を測定した。

そして、得られた測定値を用いて下記式 (1) :

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho \cdots (1)$$

に代入し、セラミックシートについて、X、Y、Z 方向の熱伝導率 λ ($W/m \cdot K$) を求めた。

[0054] <熱伝導性の異方性>

熱伝導性の異方性は、上記で求めたセラミックシートについて、X、Y、Z 方向の熱伝導率 λ を用い、Z 方向の熱伝導率を、X 方向の熱伝導率及び Y 方向の熱伝導率のうちの値の大きい方で除して、算出した。

[0055] <XRD プロファイルの測定>

実施例、比較例 (ただし、比較例 2 は除く) で得られたセラミックシート及び無配向サンプルとしてのセラミック粒子について、XRD 装置 (Rigaku 製、商品名「RINT2200」) を用いて X 線を照射したときの $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ の範囲で XRD プロファイルを測定した。無配向サンプルとしてのセラミック粒子は、各実施例、比較例で得たセラミックシートを乳鉢で粉末状になるまで粉碎して調製した。具体的には、 $CuK\alpha$ 線を用いて電圧 $40 kV$ 、電流 $400 mA$ という条件で測定した。なお、セラミックシートについては、シート表面に対して XRD プロファイルを測定した。

<<ロットゲーリング解析>>

そして、得られたXRDプロファイルから、ロットゲーリング法に従ってa軸配向度及びc軸配向度を算出した。具体的には、下記の手順にしたがって各軸の配向度に関するロットゲーリングファクターfを算出した。

ロットゲーリングファクターfは、対象とする結晶面から回折されるX線のピーク強度を用いて、次式(1)により計算した。

$$f = (\rho - \rho_0) / (1 - \rho_0) \quad (1)$$

ここで、 ρ_0 は無配向サンプルのX線の回折強度(I_0)を用いて計算し、c軸配向の場合、全回折強度の和($\sum I_0(hkl)$)に対する、c軸と垂直な全ての面(C軸垂直面)の回折強度の合計の割合として、次式(2)により求めた。

$$\rho_0 = \sum I_0(\text{C軸垂直面}) / \sum I_0(hkl) \quad (2)$$

ρ は配向サンプルのX線の回折強度(I)を用いて計算し、c軸配向の場合、全回折強度の和($\sum I(hkl)$)に対する、C軸垂直面の回折強度の合計の割合として、上式(2)と同様に次式(3)により求めた。

$$\rho = \sum I(\text{C軸垂直面}) / \sum I(hkl) \quad (3)$$

a軸配向の場合についても、上記と同じ要領に従ってロットゲーリングファクターfを算出した。

<<散乱強度比の算出>>

セラミック材料としてアルミナを用いた実施例1～7、及び比較例1～2について、XRDプロファイルにおける(300)面での散乱強度($2\theta = 68^\circ$; a軸方向に相当する面での散乱強度)を(006)面での散乱強度($2\theta = 37^\circ$; c軸方向に相当する面での散乱強度)で除して、a軸方向における配向の度合(a/c)を評価した。

セラミック材料としてチタン酸バリウムを用いた実施例8及び比較例3について、XRDプロファイルにおける(200)面での散乱強度($2\theta = 44.8^\circ$; a軸方向に相当する面での散乱強度)を(002)面での散乱強度($2\theta = 45.4^\circ$; c軸方向に相当する面での散乱強度)で除して、a

軸方向における配向の度合（ a/c ）を評価した。

[0056] ＜垂直配向パラメータ＞

垂直配向パラメータは、セラミック材料としてアルミナを用いた実施例 1～7 については、これらの例において算出した a/c の値を「 a 軸方向をセラミックシートの厚み方向に配向した状態における a/c の値」として用い、上記で求めた比較例 1 における a/c の値を「 a 軸方向をセラミックシートの厚み方向に配向しない状態における a/c の値」として用い、前者を後者で除算して、セラミックの垂直配向パラメータを算出した。

セラミック材料としてチタン酸バリウムを用いた実施例 8 については、実施例 8 において算出した a/c の値を、比較例 3 において算出した a/c の値で除算して、セラミックの垂直配向パラメータを算出した。

[0057] ＜セラミックシートの品質＞

得られたセラミックシートの品質を目視で評価した。二次シートの焼成収縮が大きい場合、焼成工程において条片同士が離れる不具合が生じることを確認した。

A：条片が剥がれることなく、一枚のシートで焼成出来た。

B：条片の剥離が 1～4 か所で生じ、焼成後のシートが 2～5 枚（パーツ）に分離した。

C：一枚のシート内に条片の剥離が 5 か所以上あり、焼成後のシートが 6 枚以上に分離した。

[0058] （実施例 1）

＜一次シート成形工程＞

＜＜組成物の調製＞＞

樹脂としての、常温常圧下で液体のニトリルゴム（NBR）（日本ゼオン株式会社製、商品名「Nipol 1312」、分解開始温度：336℃）62 部及び常温常圧下で固体のニトリルゴム（NBR）（日本ゼオン株式会社製、商品名「Nipol 3350」、分解開始温度：375℃）62 部と、セラミック材料としての粒子状アルミナ材料（日本軽金属製、商品名「LS

ー 7 1 1 C」、体積平均粒子径：0.5 μm 、アスペクト比：1.2) 700部とを加圧ニーダー（日本スピンドル製）を用いて、温度150℃にて20分間攪拌混合した。

<<一次シートの成形>>

次いで、得られた組成物50gを、サンドブラスト処理を施した厚み50 μm のPETフィルム（保護フィルム）で挟み、ロール間隙1000 μm 、ロール温度50℃、ロール線圧50 kg/cm、ロール速度1 m/分の条件にて圧延成形（一次加圧）し、厚み1.0 mmの一次シートを得た。

[0059] <積層体形成工程>

続いて、上記で得られた一次シートを縦150 mm×横150 mm×厚み0.8 mmに裁断し、一次シートの厚み方向に188枚積層し、更に、温度120℃、圧力0.1 MPaで3分間、積層方向にプレス（二次加圧）することにより、高さ約150 mmの積層体を得た。

[0060] <スライス工程>

その後、二次加圧された積層体の積層側面を0.3 MPaの圧力で押し付けながら、木工用スライサー（丸仲鐵工所社製、商品名「超仕上げかな盤スーパーメカS」）を用いて、積層方向に対して0度の角度で（換言すれば、積層された一次シートの主面の法線方向に）スライスすることにより、縦150 mm×横150 mm×厚み0.30 mmの二次シートを得た。

[0061] <脱脂工程～焼成工程>

その後、得られた二次シートを常圧の窒素雰囲気下にて400℃で3日間加熱して、脱脂工程を行い、樹脂成分を燃焼させ（脱脂工程）、続いて、同雰囲気下で温度を10℃/分で1600℃まで昇温して1日間焼成を行った（焼成工程）。

得られたセラミックシートを用いて、各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0062] （実施例2）

一次シート成形工程において組成物を調製する際に、セラミック材料とし

ての粒子状アルミナ材料を、より大径の粒子状アルミナ材料（日本軽金属製、商品名「LS-130F」、体積平均粒子径：3 μm 、アスペクト比：1.2）に変更した以外は、実施例1と同様にしてセラミックシートを得て、各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0063]（実施例3）

一次シート成形工程において組成物を調製する際に、各種の樹脂の配合量、及び、粒子状アルミナ材料の配合量を表1に示す通りに変更し、さらに、セラミック材料として鱗片状アルミナ材料（キンセイマティック社製、商品名「セラフ」、体積平均粒子径：10 μm 、アスペクト比：1.8）158部を加えた以外は、実施例1と同様にしてセラミックシートを得て、各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0064]（実施例4～5）

一次シート成形工程において組成物を調製する際に、各種の樹脂の配合量、及び、各種のセラミック材料の配合量を表1に示す通りにそれぞれ変更した以外は、実施例3と同様にしてセラミックシートを得て、各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0065]（実施例6）

一次シート成形工程において組成物を調製する際に、各種の樹脂の配合量、及び、セラミック材料の配合量を表1に示す通りにそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様にしてセラミックシートを得て、各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0066]（実施例7）

一次シート成形工程において一次シートを成形する際に、厚み2.0 mmとなるように変更した以外は、実施例1と同様にしてセラミックシートを得て、各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0067]（実施例8）

一次シート成形工程において組成物を調製する際に、各種の樹脂の配合量を表1に示す通りに変更し、さらに、セラミック材料として、チタン酸バリ

ウム（日本化学工業社製、商品名「パラセラム」、体積平均粒子径：10 μ m、アスペクト比：1.1、比重：6.02）900部を添加した以外は、実施例1と同様にしてセラミックシートを得て、各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0068]（比較例1）

一次シート成形工程において得た一次シートを50mm×50mm（厚みは1.0mm）に裁断し、スライス工程に供することなくそのまま脱脂工程及び焼成工程に供して、実施例1と同様にしてセラミックシートを得た。得られたセラミックシートについて実施例1と同様の各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0069]（比較例2）

実施例1と同様の一次シート成形工程、積層体形成工程、及びスライス工程を経た二次シートを、脱脂工程～焼成工程に供さなかった。得られたシートについて、実施例1と同様にして、熱伝導率を測定し、熱伝導性の異方性パラメータを算出した。

[0070]（比較例3）

一次シート成形工程において得た一次シートを50mm×50mm（厚みは1.0mm）に裁断し、スライス工程に供することなくそのまま脱脂工程及び焼成工程に供して、実施例8と同様にしてセラミックシートを得た。得られたセラミックシートについて実施例8と同様の各種の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0071]

[表1]

樹脂 [質量部]		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	比較例1	比較例2	比較例3
セラミック材料 [質量部]	Nipole 1312 (液状)	62	62	70	90	70	62	62	40	62	62	40
	Nipole 3350 (固体)	62	62	70	38.6	70	62	62	40	62	62	40
	粒子状アルミナ : LS-711C (0.5 μm)	700	—	630	440	320	580	700	—	700	700	—
	粒子状アルミナ : LS-130F (3 μm)	—	700	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	薄片状アルミナ : セラフ (10 μm)	—	—	158	293.3	480	—	—	—	—	—	—
	チタン酸バリウム : バラセラム (10 μm)	—	—	—	—	—	—	—	900	—	—	900
	セラミック材料体積分率 (樹脂 : 全セラミック基準) [体積%]	60	60	60	60	60	55	60	65	60	60	65
	薄片状セラミック体積分率 (全セラミック基準) [体積%]	0	0	20	40	60	0	0	0	0	0	0
	セラミックシート中におけるセラミック材料の a 軸配向方向	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直	平面	垂直	平面
	垂直配向パラメータ [°]	3.25	3.09	3.91	3.89	3.73	3.55	3.46	1.55	—	—	—
…次シートの厚み [mm]		1	1	1	1	1	2	2	1	—	1	1
焼成の有無		焼成	焼成	焼成	焼成	焼成	焼成	焼成	焼成	焼成	未焼成	焼成
ロットゲーリングファクター a 軸 [°]		0.0174	0.0172	0.0221	0.0291	0.0352	0.0204	0.0112	0.0183	-0.0418	—	-0.00219
ロットゲーリングファクター c 軸 [°]		-0.0005	-0.0009	-0.0015	-0.0012	-0.002	-0.0002	-0.0001	-0.0017	0.0015	—	0.0021
XRD散乱強度 [°]		35.86	32.62	14.23	263	275	32.62	41.22	—	90.85	—	—
アルミナ XRD (006) 2 θ : 41.6°		2275.32	1967.00	1087.44	19987	20044	2264.23	2784.36	—	1775.62	—	—
アルミナ XRD (300) 2 θ : 68.1°		—	—	—	—	—	—	—	5292	—	—	6110
チタン酸バリウム XRD (002) 2 θ : 44.8°		—	—	—	—	—	—	—	13346	—	—	9923
チタン酸バリウム XRD (200) 2 θ : 45.4°		63.45	60.30	76.42	76.00	72.89	69.41	67.55	—	19.545	—	—
a 軸配向度 (a/c) [°]		チタン酸バリウム : (300) ÷ (006) : (002)										
熱伝導率		20	22	20	21	22	19	20	2.1	20	3	2.2
熱伝導率		20	20	22	23	21	18	19	2.2	20	0.2	2.1
熱伝導率		21	23	37	46	62	20	21	2.4	19	4	2
熱伝導率の異方性パラメータ [°]		1.05	1.15	1.68	2.00	2.82	1.05	1.05	1.09	0.95	1.3	0.91
セラミックシートの種類		A	A	A	B	C	B	B	A	A	—	A

[0072] 表 1 より、実施例 1 ～ 8 で得られたセラミックの焼結体よりなるセラミックシートは、ロットゲーリング解析した場合の a 軸の値が正であり、セラミックシート中におけるセラミック材料の a 軸配向方向が垂直方向（セラミックシートの厚み方向）である、新規な配向構造を有することが分かる。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明によれば、新規な配向構造を有するセラミックシートを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂及びセラミック材料を含む組成物を加圧してシート状に成形し、一次シートを得る一次シート成形工程と、
前記一次シートを厚み方向に複数枚積層して、或いは、前記一次シートを折畳または捲回して、積層体を得る積層体形成工程と、
前記積層体を積層方向に対して 45° 以下の角度でスライスして、二次シートを得るスライス工程と、
前記二次シートを焼成する焼成工程と、を含むセラミックシートの製造方法。
- [請求項2] 前記焼成工程に先立って、 300°C 以上の雰囲気で前記二次シートを加熱して脱脂する脱脂工程を実施し、
前記焼成工程を、 1000°C 以上の雰囲気で実施する、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記一次シートの厚みが 2.5 mm 以下である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記一次シート中における前記セラミック材料の体積分率が、前記樹脂及び前記セラミック材料の合計体積を基準として、 50 体積%以上 75 体積%以下である、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] セラミックの焼結体よりなるセラミックシートであって、
前記セラミックシートについて、ロットゲーリング解析した場合のa軸の値が正である、セラミックシート。
- [請求項6] 前記セラミックシートについて、ロットゲーリング解析した場合のc軸の値が負である、請求項5に記載のセラミックシート。
- [請求項7] 前記セラミックがアルミナを含む、請求項5又は6に記載のセラミックシート。
- [請求項8] 前記セラミックが鱗片状セラミックを含む、請求項5～7のいずれかに記載のセラミックシート。

[請求項9] 前記セラミックにおける前記鱗片状セラミックの割合が、65体積%以下である、請求項8に記載のセラミックシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/020569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C04B 35/111**(2006.01)i; **C08J 5/18**(2006.01)i

FI: C04B35/111; C08J5/18 CEQ

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)

C04B35/111; C08J5/18

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 2001-19555 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 23 January 2001 (2001-01-23) paragraphs [0020], [0028]-[0041]	1-6, 8-9
Y		7
Y	JP 2012-201106 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 22 October 2012 (2012-10-22) paragraphs [0009]-[0011], [0029]-[0032]	7
Y	JP 2012-23335 A (SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE CORP) 02 February 2012 (2012-02-02) paragraphs [0023]-[0027]	7
A	JP 2017-143212 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 17 August 2017 (2017-08-17) entire text	1-9
A	JP 1-219088 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 01 September 1989 (1989-09-01) entire text	1-9
A	JP 2019-117916 A (NIPPON ZEON CO) 18 July 2019 (2019-07-18) entire text, all drawings	1-9

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2022

Date of mailing of the international search report

28 June 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/JP2022/020569

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2001-19555	A	23 January 2001	(Family: none)	
JP	2012-201106	A	22 October 2012	(Family: none)	
JP	2012-23335	A	02 February 2012	US 2013/0136895 A1 paragraphs [0059]-[0073] WO 2011/158942 A1 EP 2583993 A1 TW 201209972 A CN 102971365 A KR 10-2013-0117752 A	
JP	2017-143212	A	17 August 2017	(Family: none)	
JP	1-219088	A	01 September 1989	(Family: none)	
JP	2019-117916	A	18 July 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/111(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i FI: C04B35/111; C08J5/18 CEQ		
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）） C04B35/111; C08J5/18		
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 2001-19555 A（電気化学工業株式会社）23.01.2001（2001-01-23） 段落[0020], [0028]-[0041]	1-6, 8-9
Y		7
Y	JP 2012-201106 A（電気化学工業株式会社）22.10.2012（2012-10-22） 段落[0009]-[0011], [0029]-[0032]	7
Y	JP 2012-23335 A（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社） 02.02.2012（2012-02-02） 段落[0023]-[0027]	7
A	JP 2017-143212 A（日立化成株式会社）17.08.2017（2017-08-17） 全文	1-9
A	JP 1-219088 A（積水化学工業株式会社）01.09.1989（1989-09-01） 全文	1-9
A	JP 2019-117916 A（日本ゼオン株式会社）18.07.2019（2019-07-18） 全文, 全図	1-9
☐ 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 16.06.2022		国際調査報告の発送日 28.06.2022
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） 田中 永一 4T 9539 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/020569

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2001-19555	A	23.01.2001	(ファミリーなし)	
JP	2012-201106	A	22.10.2012	(ファミリーなし)	
JP	2012-23335	A	02.02.2012	US 2013/0136895 A1	
				[0059]-[0073]	
				WO 2011/158942 A1	
				EP 2583993 A1	
				TW 201209972 A	
				CN 102971365 A	
				KR 10-2013-0117752 A	
JP	2017-143212	A	17.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	1-219088	A	01.09.1989	(ファミリーなし)	
JP	2019-117916	A	18.07.2019	(ファミリーなし)	