(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
2018年9月27日(27.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/173172 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/38 (2006.01) *C30B 1/10* (2006.01)
C01B 21/072 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/011539

(22) 国際出願日： 2017年3月22日(22.03.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 小林 博治 (**KOBAYASHI Hiroharu**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 飯田 和希 (**IIDA Kazuki**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小林 義政 (**KOBAYASHI Yoshimasa**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 大和田 巌 (**OHWADA Iwao**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 快友国際特許事務所 (**KAI-U PATENT LAW FIRM**); 〒4516009 愛知県名古屋市西区牛島町６番１号 名古屋ルーセントタワー９階 Aichi (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, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) **Title:** PRODUCTION METHOD FOR ALUMINUM NITRIDE

(54) 発明の名称： 窒化アルミニウムの製造方法

[図8]

	SS	TT		BBB		CCC				DDD	EEE	FFF
	昇温速度 °C/hr	炭素源		窒素源		合成環境			AAA	結晶性	20hr反応率	評価
		CB	CHガス	N_2ガス	NH_3ガス	浮遊	表面窪み	区画	下部空間			
AA 実施例1	150	○	UU	VV○	WW	XX	YY	ZZ	GGG	単結晶	○	C
BB 実施例2	150	○			○				GGG	単結晶	○	B
CC 実施例3	150		○	○					GGG	単結晶	○	B
DD 実施例4	150	○		○		○			GGG	単結晶	○	A
EE 実施例5	150	○		○			○		GGG	単結晶	○	A
FF 実施例6	150	○		○				○	GGG	単結晶	○	A
GG 実施例7	150	○		○					GGG ○	単結晶	○	A
HH 実施例8	150			○				○	GGG	単結晶	○	C
II 実施例9	150				○			○	GGG	単結晶	○	B
JJ 実施例10	150		○	○				○	GGG	単結晶	○	B
KK 実施例11	150		○	○		○			GGG	単結晶	○	A
LL 実施例12	150	○			○	○			GGG	単結晶	○	A
MM 実施例13	150	○			○		○		GGG	単結晶	○	A
NN 実施例14	150	○			○			○	GGG	単結晶	○	A
OO 実施例15	150	○			○				GGG ○	単結晶	○	A
PP 比較例1	200	○		○					HHH	多結晶	×	D
QQ 比較例2	200	○			○				HHH	多結晶	×	D
RR 比較例3	200		○	○					HHH	多結晶	×	D

AA Embodiment 1
BB Embodiment 2
CC Embodiment 3
DD Embodiment 4
EE Embodiment 5
FF Embodiment 6
GG Embodiment 7
HH Embodiment 8
II Embodiment 9
JJ Embodiment 10
KK Embodiment 11
LL Embodiment 12
MM Embodiment 13
NN Embodiment 14
OO Embodiment 15
PP Comparative example 1
QQ Comparative example 2
RR Comparative example 3
SS Temperature increase rate °C/hr
TT Carbon source
UU CH gas
VV N_2 gas
WW NH_3 gas
XX Floating
YY Surface recession
ZZ Partition
AAA Lower space
BBB Nitrogen source
CCC Synthesis environment
DDD Crystallinity
EEE 20 hr reaction rate
FFF Evaluation
GGG Single crystal
HHH Polycrystal

(57) **Abstract:** Provided is a production method for a single-crystal aluminum nitride having an aspect ratio of at least 3. In this production method, a carbon source and a raw material containing aluminum oxide that is plate shaped and has an aspect ratio of at least 3 are heated in an atmosphere including a nitrogen source. During heating, the raw material is heated from 900°C to a nitriding temperature, at a temperature increase rate of no more than 150°C/hr.

WO 2018/173172 A1

[続葉有]

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, 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))

(57) 要約:アスペクト比が３以上の単結晶の窒化アルミニウムの製造方法を開示する。その製造方法は、板状であるとともにアスペクト比が３以上の酸化アルミニウムを含む原料と炭素源とを、窒素源を含む雰囲気で加熱する。また、加熱の際に記原料を９００℃から窒化温度まで昇温速度１５０℃／ｈｒ以下で加熱する。

明　細　書

発明の名称 ： 窒化アルミニウムの製造方法

技術分野

[0001] 本明細書は、窒化アルミニウムの製造方法に関する技術を開示する。

背景技術

[0002] アスペクト比（平均長さＬ／平均厚みＤ）が高い窒化アルミニウム、及び、その製造方法が特開２０１０－１３８０５６号公報（以下、特許文献１と称する）に開示されている。特許文献１は、アスペクト比が３以上の酸化アルミニウム粒子と炭素源（固体炭素）を混合した混合物を、窒素気流下で１２００℃以上に加熱し、アスペクト比が３以上の窒化アルミニウム粒子を製造する技術を開示している。特許文献１には、具体例として、昇温速度２００℃／ｈｒで１６００℃まで加熱し、１６００℃で２４ｈｒ又は３５ｈｒ保持して窒化アルミニウムを製造する例が開示されている。特許文献１は、炭素を用いた還元窒化反応を行うことで、原料（酸化アルミニウム粒子）の表面に多数の窒化アルミニウム結晶核を生成させることにより、原料（酸化アルミニウム粒子）の形状を維持したまま高アスペクト比の窒化アルミニウム粒子を製造している。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 上記したように、特許文献１は、原料表面に多数の窒化アルミニウム結晶核を生成させることにより、窒化アルミニウム粒子を製造している。すなわち、特許文献１は、多結晶の窒化アルミニウム粒子を製造している。このことは、特許文献１のＸ線チャートからも確認できる。特許文献１は、窒化アルミニウム粒子を、半導体封止用樹脂等の熱伝導性フィラーとして用いる。そのため、製造する窒化アルミニウム粒子は多結晶であって構わない。しかしながら、例えば、透明度の高い窒化アルミニウム製品を製造する原料として窒化アルミニウム粒子を利用する場合、窒化アルミニウムの結晶軸（結晶

方位）を揃えることが必要である。そのため、アスペクト比が高く、単結晶である窒化アルミニウム粒子が必要とされている。本明細書は、高アスペクト比を有する単結晶の窒化アルミニウム粒子を製造する技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0004] 本明細書は、アスペクト比が３以上の単結晶の窒化アルミニウムの製造方法を開示する。その製造方法は、板状であるとともにアスペクト比が３以上の酸化アルミニウムを含む原料と炭素源とを、窒素源を含む雰囲気で加熱してよい。また、原料の加熱の際に、原料を９００℃から窒化温度まで昇温速度１５０℃／ｈｒ以下で加熱してよい。

[0005] 上記製造方法では、原料を９００℃から窒化温度まで昇温速度１５０℃／ｈｒ以下で加熱する。すなわち、原料が９００℃に達してから窒化温度（例えば１２００℃以上）に達するまでの昇温速度を、１５０℃／ｈｒ以下に制御する。これにより、原料（酸化アルミニウム）の窒化（還元窒化反応）の初期において、窒化反応がゆっくりと進行する。詳細なメカニズムは不明であるが、本発明者らの研究により、原料を９００℃から窒化温度まで昇温速度１５０℃／ｈｒ以下で加熱し、原料の窒化初期において窒化反応をゆっくりと進行させることにより、単結晶の窒化アルミニウムを合成することができることが判明した。なお、「窒化温度」とは、窒化アルミニウムの生成を進行させるための温度であり、所定時間維持される保持時間のことである。また、酸化アルミニウムから窒化アルミニウムへの反応は、下記式（１）に示すように進行する。

$$Al_2O_3+3C+N_2\rightarrow 2AlN+3CO \cdots (1)$$

[0006] 加熱の際に、原料の表面を平滑にした場合と比較して、原料の窒素源との接触面積が増加する条件で原料を加熱してよい。原料の窒素源との接触面積を増加させることにより、上記式（１）が進行し易くなる。窒化アルミニウムの製造時間を短縮することができる。また、原料と窒素源の接触面積が増加すると、多量の原料を一度に反応させることができる。すなわち、多量の窒化アルミニウムを一度に製造することができる。また、原料と窒素源の接

触面積を増加させることにより、下記式（２）に示す反応が進行することを抑制することができる。下記式（２）では、酸化アルミニウムと窒素源が反応していない。

$$Al_2O_3+3C \rightarrow Al_2O+2CO \cdots (2)$$

[0007] 原料と窒素源の接触面積を増加させる方法として、例えば、原料の表面に凹凸を設けた状態で原料を加熱してよい。原料表面の面積が増加し、原料と窒素源の接触面積が増加する。また、例えば、原料を浮かせながら加熱してもよい。この場合も、原料と窒素源の接触面積が増加する。また、複数区画に分離された容器内で原料を加熱してもよい。窒素源が、原料と容器（容器内を分離する区画板）との隙間を通って、原料内部まで移動し易くなる。その結果、原料と窒素源の接触面積が増加する。

[0008] 炭素源は、炭素を含む固体であってもよいし、炭化水素ガス等の気体であってもよい。なお、炭素源が固体の場合、炭素源が原料に混合された状態で原料を加熱してよい。混合することにより、炭素源が原料に良好に接触し、上記式（１）に示した反応が進行し易くなる。なお、炭素源が気体の場合、炭素源が固体の場合と比較して、炭素源が原料にさらに良好に接触する。

[0009] 窒化アルミニウムを製造する雰囲気内に炭素を含む部品が配置されており、その部品が原料に接触した状態で原料を加熱してもよい。すなわち、上記した炭素源（原料に混合する固体の炭素源、または気体の炭素源）とは別に、あるいは、上記した炭素源として炭素製の部品が反応雰囲気内に存在し、その炭素製の部品と原料が接触した状態で加熱を行ってもよい。この場合も、炭素製の部品を炭素源として上記式（１）に示す反応が進行する。例えば、加熱の際に原料を収容する容器が炭素製の部品であってよい。また、例えば、容器内を複数区画に分離する区画板が炭素製の部品であってよい。

[0010] 窒素源は、窒素ガスまたはアンモニアガスであってよい。なお、本発明者らの研究の結果、窒素源としてアンモニアガスを用いることにより、窒素ガスを用いる場合と比較して、窒化時間（窒化温度での保持時間）を短縮することができることが確認された。

[0011] 窒化アルミニウムを製造する雰囲気において、原料が載置される載置面の下方に空間が設けられていてよい。上記したように、窒化アルミニウムは、上記式（１）に示す反応により生成する。すなわち、窒化アルミニウムの生成に伴い、一酸化炭素も生成する。載置面の下方に空間を設けることにより、生成した一酸化炭素が下方の空間に移動する。窒化アルミニウムの周囲から一酸化炭素をから遠ざけることができ、上記式（１）に示す反応が進行し易くなる。すなわち、窒化時間を短縮することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]窒化アルミニウムの製造環境の概略図を示す。

[図2]酸化アルミニウム原料の表面に窪みを設けたときの酸化アルミニウム原料の平面図を示す。

[図3]酸化アルミニウム原料に窪みを設けたときの酸化アルミニウム原料の断面図を示す。

[図4]容器内に区画板を配置したときの平面図を示す。

[図5]容器内に区画板を配置したときの容器の断面図を示す。

[図6]容器内にガスを導入する例を示す。

[図7]酸化アルミニウム原料の下方に空間を設ける例を示す。

[図8]実施例の条件と結果を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本明細書で開示される技術の実施形態を説明する。

[0014] 本明細書では、アスペクト比が３以上の単結晶の窒化アルミニウムの製造方法を開示する。窒化アルミニウムは、酸化アルミニウムを含む原料と炭素源とを、窒素源を含む雰囲気で加熱することにより製造することができる。具体的には、窒化アルミニウムは、下記式（１）に示す反応により製造される。

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO \cdots (1)$$

[0015] （酸化アルミニウムを含む原料）

酸化アルミニウムを含む原料は、原料中に酸化アルミニウムを含んでいれ

ばよく、他の物質を含まない酸化アルミニウム単体（不可避不純物を除く）であってもよいし、原料中に他の物質を含んでいてもよい。例えば、酸化アルミニウムを含む原料は、原料中に、７０質量％以上の酸化アルミニウムを含んでいてよく、８０質量％以上の酸化アルミニウムを含んでいてもよく、９０質量％以上の酸化アルミニウムを含んでいてもよく、９５質量％以上の酸化アルミニウムを含んでいてもよい。また、酸化アルミニウムの結晶構造は、α型、γ型，θ型，η型，κ型，χ型等であってよく、特に、α型，γ型であってよい。特に、酸化アルミニウムとしてαアルミナ，γアルミナ，ベーマイト等を用いることにより、良好な反応性が得られる。以下、「酸化アルミニウムを含む原料」を、単に酸化アルミニウム原料と称する。

[0016]（原料形状）

酸化アルミニウム原料の形状は、板状であってよく、高アスペクト比を有していてよい。アスペクト比は、３以上であってよく、５以上であってよく、１０以上であってよく、３０以上であってよく、５０以上であってよく、７０以上であってよく、１００以上であってよく、１２０以上であってもよい。製造する窒化アルミニウムの用途にも依るが、高アスペクト比（アスペクト比３以上）の酸化アルミニウム原料を用いることにより、高アスペクト比の窒化アルミニウム（窒化アルミニウム粒子）が得られる。板状で高アスペクト比の窒化アルミニウム（窒化アルミニウム粒子）は、ドクターブレード等を利用することによって配向させることができ、結晶軸方向（結晶方位）の制御が必要な製品の原料として好適に使用することができる。

[0017] 酸化アルミニウムを含む原料のサイズは、面方向の長さＬが０．２μｍ以上であってよく、０．６μｍ以上であってよく、２μｍ以上であってよく、５μｍ以上であってよく、１０μｍ以上であってよく、１５μｍ以上であってもよい。また、長さＬは、５０μｍ以下であってよく、２０μｍ以下であってよく、１８μｍ以下であってよく、１５μｍ以下であってもよい。また、厚みＤは０．０５μｍ以上であってよく、０．１μｍ以上であってよく、０．３μｍ以上であってよく、０．５μｍ以上であってよく、０．８μｍ以

上であってもよい。また、厚みＤは、２μｍ以下であってよく、１．５μｍ以下であってよく、１．０μｍ以下であってもよい。酸化アルミニウム原料のサイズは、合成後の窒化アルミニウムのサイズに反映される。そのため、酸化アルミニウム原料のサイズは、製造する窒化アルミニウムの用途に応じて、適宜選択することができる。なお、アスペクト比は、（長さＬ／厚さＤ）で示される。

[0018]（炭素源）

炭素源は、酸化アルミニウムの還元剤として用いられる。炭素源は、窒化アルミニウムを合成する（酸化アルミニウムを加熱する）環境で、酸化アルミニウム原料と接触し得るものであればよい。例えば、炭素源は、酸化アルミニウム原料に混合される固体であってよい。あるいは、炭素源は、窒化アルミニウムを生成する環境内（合成雰囲気内）に供給される炭化水素ガスであってよい。あるいは、炭素源は、フッ化炭素（CF_4）、フッ化炭化水素（CH_3F_4）等のフッ化物であってもよい。あるいは、炭素源は、酸化アルミニウム原料を収容する容器、その容器内に配置される治具等、合成雰囲気内で酸化アルミニウム原料に接触するカーボン製の部品であってもよい。

[0019] 酸化アルミニウム原料に混合する固体の炭素源として、カーボンブラック、黒鉛等を用いることができる。カーボンブラックは、ファーネス法，チャンネル法等で得られるカーボンブラック，アセチレンブラック等を用いることができる。カーボンブラックの粒径は、特に限定されないが、０．００１～２００μｍであってよい。なお、酸化アルミニウム原料に混合する固体の炭素源として、有機化合物を用いてもよい。例えば、炭素源として、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、ピッチ，タール等の炭化水素化合物、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を用いてもよい。上記した固体の炭素源のうち、カーボンブラックは、反応性が良好であるという観点より、特に有用である。

[0020] 酸化アルミニウム原料と固体の炭素源を混合するときに、水，メタノール

，エタノール，イソプロピルアルコール，アセトン，トルエン，キシレン等の溶媒を用いて混合してもよい。酸化アルミニウム原料と炭素源の接触状態を良好にすることができる。なお、混合後、エバポレータ等を利用して混合原料を乾燥させてもよい。

[0021] 炭化水素ガスとして、メタン，エタン，プロパン，ブタン，エチレン等の直鎖の炭化水素、メタノール，エタノール，プロパノール等のアルコール類、ベンゼン，ナフタレン等の芳香族炭化水素等を用いることができる。直鎖の炭化水素は、熱分解の容易性より、特に有用である。なお、炭素源として炭化水素ガスを用いることにより、酸化アルミニウム原料と炭素源が良好に接触し、窒化アルミニウムの製造時間を短縮することができる。

[0022]（窒素源）

窒素源として、窒素ガス、アンモニアガス、及びこれらの混合ガスを用いることができる。アンモニアガスは、安価であり、取扱いが容易なため、窒素源として特に有用である。また、窒素源としてアンモニアガスを用いることにより、反応性が向上し、窒化アルミニウムの製造時間を短縮することができる。

[0023]（窒化温度）

窒化温度（保持温度）は、１２００℃以上であってよく、１３００℃以上であってよく、１４００℃以上であってよく、１５００℃以上であってよく、１６００℃以上であってもよい。製造時間の長期化、及び、未反応の酸化アルミニウムの残存を防止することができる。また、窒化温度は、１９００℃以下であってよく、１８００℃以下であってよく、１７００℃以下であってもよい。結晶方位の不整合（すなわち、窒化アルミニウムの多結晶化）を防止することができる。窒化時間（保持時間）は、未反応の酸化アルミニウムの残存を防止するという観点より、３時間以上であってよく、５時間以上であってよく、８時間以上であってもよい。また、窒化時間は、工業的な観点より、２０時間以下であってよく、１５時間以下であってよく、１０時間以下であってもよい。

[0024] 酸化アルミニウムの還元窒化反応が始まる温度（９００℃）から窒化温度までの昇温速度は、１５０℃／ｈｒ以下であってよい。例えば、窒化温度が１６００℃の場合、９００℃から１６００℃まで１５０℃／ｈｒ以下で昇温し、その後１６００℃で所定時間維持する。窒化初期から窒化温度までの昇温時間を遅くすることにより、結晶方位の揃った単結晶の窒化アルミニウムを製造することができる。なお、９００℃までの昇温速度は、１５０℃／ｈｒより速くてもよい。例えば、室温から９００℃までは第１昇温速度（１５０℃／ｈｒ超）で昇温し、９００℃から窒化時間までは第２昇温速度（１５０℃／ｈｒ以下）で昇温してもよい。昇温速度を切り替えることにより、窒化アルミニウムの製造に要する時間（具体的には、９００℃に達する時間）を短縮することができる。

[0025]（後熱処理）

窒化アルミニウムの合成後、酸素雰囲気で加熱（熱処理）し、得られた窒化アルミニウム中に残存している炭素を除去してもよい。この熱処理は、炭素源が酸化アルミニウム原料に混合される固体である場合に特に有用である。後熱処理温度は、残存炭素を確実に除去するという観点より、５００℃以上であってよく、６００℃以上であってよく、７００℃以上であってもよい。また、後熱処理温度は、窒化アルミニウムの表面の酸化を抑制するという観点より、９００℃以下であってよく、８００℃以下であってもよい。なお、後熱処理時間は、後熱処理温度に応じて適宜選択することができるが、例えば３時間以上であってよい。

[0026]（製造環境）

図１に示すように、窒化アルミニウムは、酸化アルミニウム原料（または、酸化アルミニウム原料と炭素源の混合物）１０を収容した容器８を加熱炉２内に配置し、ガス導入口４より加熱炉２内に窒素源（または、窒素源と炭素源）を導入し、ガス排出口１１より生成ガスを排出しながら、酸化アルミニウム原料１０を加熱することにより製造する。なお、窒化アルミニウムは、上記式（１）に示した反応により生成される。そのため、酸化アルミニウ

ム原料と炭素源、及び／又は、酸化アルミニウム原料と窒素源との接触面積を増加させることにより、式（１）の反応が進みやすくなり、製造時間を短縮することができる。すなわち、単に酸化アルミニウム原料１０を容器８内に充填して加熱する（この場合、酸化アルミニウム原料１０の表面は平滑になる）よりも、酸化アルミニウム原料と炭素源、及び／又は、酸化アルミニウム原料と窒素源との接触面積が増加するような環境で加熱する（窒化反応させる）ことによって、短時間で窒化アルミニウムを製造することができる。また、酸化アルミニウム原料とガス（窒素源、炭素源）の接触面積を増加させることにより、相対的に酸化アルミニウム原料（粒子）同士の接触を抑制することができる。酸化アルミニウム粒子同士の接触を抑制することにより、粒子同士の凝集を抑制することができる。

[0027] 特に、酸化アルミニウム原料と窒素源との接触面積を増加させることにより、下記式（２）に示す反応（窒化アルミニウムが生成しない反応）を抑制することができる。下記式（２）に示す反応が起こると、製造した窒化アルミニウム中に酸化アルミニウムが残存したり、さらに長期間の反応時間（加熱時間）が必要になる。

$$Al_2O_3+3C\rightarrow Al_2O+2CO\cdots(2)$$

[0028] 以下、酸化アルミニウム原料と炭素源、及び、酸化アルミニウムと窒素源との接触面積が増加する製造環境について説明する。

[0029] 図２及び図３は、酸化アルミニウム原料１０の表面に窪み１０ａを設け、炉内空間６（図１）に露出する酸化アルミニウム原料１０の面積（以下、酸化アルミニウム原料の表面の面積という）を増加させた状態を示している。窪み１０ａは、容器８内に酸化アルミニウム原料１０を充填した後、棒状の治具を用いて作成することができる。なお、窪み１０ａをカーボン製の棒状治具を用いて作成し、そのカーボン製の治具を窪み１０ａ内に配置したまま、窒化アルミニウムの合成（酸化アルミニウム原料の加熱）を行ってもよい。カーボン製の治具を、上記式（１）の炭素源として用いることができる。なお、窪み１０ａの数が多い程、酸化アルミニウム原料１０の表面の面積が

大きくなる。窪み１０ａの数，サイズは、酸化アルミニウム原料１０の表面に窪みを設けない場合と比較して、酸化アルミニウム原料１０の表面の面積が２倍以上になるように調整してよい。また、窪み１０ａに代えて、酸化アルミニウム原料１０の表面にストライプ状、あるいは、格子状の溝を形成してもよい。すなわち、酸化アルミニウム原料１０の表面に凹凸を形成してよい。

[0030] 図４及び図５は、容器８内に、容器内部を複数区画に分離する区画板１２を配置した状態を示している。酸化アルミニウム原料１０は、区画板１２によって、容器８内で複数に分離されている。容器８内に区画板１２を配置することにより、窒素源（炭素源がガスの場合、窒素源と炭素源）が、酸化アルミニウム原料１０と区画板１２の隙間を通って、酸化アルミニウム原料１０の内部（深部）まで移動する。酸化アルミニウム原料１０と窒素源（または、窒素源と炭素源）が良好に接触し、短時間で窒化アルミニウムを製造することができる。この方法は、製造する窒化アルミニウム量が多いときに、特に有用である。なお、カーボン製の区画板１２を用いることにより、区画板１２を、上記式（１）の炭素源の一部として用いることができる。

[0031] 図６は、容器８内にガス導入管１４を通じて炉内ガスを導入し、酸化アルミニウム原料１０を浮遊させている状態を示している。酸化アルミニウム原料１０を浮遊させることにより、酸化アルミニウム原料１０と窒素源（または、窒素源と炭素源）を良好に接触させることができる。なお、酸化アルミニウム原料１０の表面に窒素源（または、窒素源と炭素源）を吹き付け、酸化アルミニウム原料１０を浮遊させても同様の効果が得られる。あるいは、ロータリーキルン等、内壁が回転するタイプの加熱炉を利用し、酸化アルミニウム原料１０を浮遊させながら加熱しても同様の効果が得られる。

[0032] 図７は、容器８内に仕切板１６を配置し、容器８の下方に空間２０を形成した状態を示している。容器８の側面には、空間２０と連通する連通口１８が設けられている。また、仕切板１６の上方と下方（空間２０）は、ガスが移動できるように構成されている。酸化アルミニウム原料１０は、仕切板１

６の上で容器８に充填する。すなわち、仕切板１６は、酸化アルミニウム原料１０が載置される載置面を構成している。このようにして酸化アルミニウム原料１０を加熱すると、上記式（１）に示す反応によって生じた一酸化炭素が空間２０に移動し、酸化アルミニウム原料１０の周囲の一酸化炭素濃度が低下する。その結果、上記式（１）に示す反応が促進され、短時間で窒化アルミニウムを製造することができる。なお、仕切板１６は、カーボン製であってよい。

[0033] 製造時間の短縮は、工業的な効率以外に、生成する窒化アルミニウムの形状にも好影響を及ぼす。例えば、製造時間を短縮することにより、窒化アルミニウム粒子（平板状の窒化アルミニウム）が凝集することを抑制することができる。例えば、製造時間の短縮によって、窒化アルミニウム粒子にボイド等が生じることを抑制することができる。製造時間の短縮により、窒化アルミニウム粒子を所望の形状に維持することができる。すなわち、酸化アルミニウム粒子の形状を維持した状態で、窒化アルミニウム粒子を製造することができる。

実施例

[0034] 以下、窒化アルミニウムの合成についての実施例を示す。なお、以下に示す実施例は、本明細書の開示を説明するためのものであり、本明細書の開示を限定するものではない。

[0035]（実施例１）

まず、板状の酸化アルミニウム（キンセイマテック（株））２００ｇ，カーボンブラック（三菱化学（株））１００ｇ，アルミナ玉石（２ｍｍφ）２０００ｇ，ＩＰＡ（イソプロピルアルコール：トクヤマ（株）製、トクソーＩＰＡ）７００ｍＬを、３０ｒｐｍで２４０分間粉砕・混合し、混合物を得た。なお、酸化アルミニウムは、平均粒径５μｍ、平均厚さ０．０７μｍ、アスペクト比７０のものを用いた。得られた混合物からアルミナ玉石を除去し、その混合物をロータリーエバポレータを用いて乾燥させた。その後、残存した混合物（合成用原料）を乳鉢で軽く粉砕し、カーボン製の坩堝（外径

φ２５０ｍｍ、内径φ２４０ｍｍ、高さ５５ｍｍ）に２００ｇ充填した。その後、合成用原料を充填した坩堝を加熱炉内に配置し、窒素ガス３Ｌ／ｍｉｎ流通下で１６００℃で加熱した。なお、試料は、加熱時間（１６００℃保持時間）の異なる３試料（加熱時間１０時間，１５時間，２０時間）作製した。昇温条件は、室温から９００℃までは２００℃／ｈｒとし、９００℃から１６００℃までは１５０℃／ｈｒとした。

[0036] 加熱終了後、自然冷却し、坩堝から試料を取り出し、マッフル炉を用いて酸化雰囲気下で６５０℃で１０ｈｒ熱処理（後熱処理）し、板状の窒化アルミニウム粉体を得た。なお、後熱処理は、試料中に残存している炭素を除去するために行った。得られた窒化アルミニウム粉体を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）で観察した結果、窒化アルミニウム粉体の形状（平均粒径、平均厚さ、アスペクト比）は、原料（板状の酸化アルミニウム）とほぼ同一であった。また、得られた窒化アルミニウム粉体について、結晶形態及び反応率（酸化アルミニウムの窒化率）を、以下に説明する方法で評価した。

[0037] 結晶形態の評価は、SEMで得られた電子画像を後方散乱回折法（EBSD：Electron BackScatter Diffraction）を用いて評価した。なお、結晶形態の評価は、窒化アルミニウムの表面または裏面について行った。すなわち、窒化アルミニウム粉体の厚み方向に直交する面（表面または裏面）であり、窒化アルミニウム粉体を構成する面のうちの面積が最も大きい面について結晶形態の評価を行った。具体的には、窒化アルミニウムの表面（または裏面）を結晶方位毎にマッピングし、全体に占める（００１）面の割合（面積比）を算出し、単結晶か多結晶かを決定した。面積比が８０％以上の場合は単結晶（結晶方位が揃っている）とし、８０％未満の場合は多結晶（結晶方位が揃っていない）と判断した。結果を図８に記す。

[0038] 反応率（窒化率）の評価は、Ｘ線回折装置（ＸＲＤ：(株)リガク製、ＲＩＮＴ－ＴＴＲ　ＩＩＩ）を用いて行った。具体的には、ＣｕＫα線を用いて電圧５０ｋＶ，電流３００ｍＡの条件下、２θ＝２０～７０°の範囲でＸＲ

Ｄプロファイルを測定した。得られた回折ピークのうち、（００１）面の窒化アルミニウムの回折ピークを示すピーク１（２θ＝33.237°）、αアルミナの回折ピークを示すピーク２（２θ＝43.337°）、γアルミナの回折ピークを示すピーク３（２θ＝45.844°）の各々についてピーク強度を測定し、各ピーク強度（強度１，強度２，強度３）の値を用いて、下記式（３）より反応率（％）を算出した。なお、反応率を評価するための試料は、ＸＲＤ測定の際に試料が配向しないように（結晶方位が一方向に揃わないように）、メノー乳鉢を用いて２０分間粉砕した。

反応率＝（強度１）／｛（強度１）＋（強度２）＋（強度３）｝×１００・・・（３）

[0039] 合成した３試料（加熱時間１０時間，１５時間，２０時間）のうち、１つでも反応率が１００％となれば合格とし、反応率が１００％となる試料が１つもない場合は不合格とした。すなわち、加熱２０時間以内でアルミナが消失していれば合格、２０時間加熱してもアルミナが残存していれば不合格とした。図８には、合格した場合「〇」、不合格の場合「×」を示している。なお、図８には、加熱時間１０時間で反応率が１００％に達した場合を評価Ａとし、加熱時間１５時間で反応率が１００％に達した場合を評価Ｂとし、加熱時間１５時間で反応率が１００％に達した場合を評価Ｃとし、不合格の場合評価Dとした結果も示している。図８に示すように、本実施例で得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、２０時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。

[0040] （実施例２：窒素源の検討）

実施例１と同じ原料（合成用原料）を用意し、窒素ガスに代えてアンモニアガスを加熱炉に流通させ、実施例１と同じ加熱条件、後熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、１５時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。すなわち、窒素源としてアンモニアガスを用いることにより、反応

速度（反応率）が向上することが確認された（実施例１を比較参照）。

[0041]（実施例３：炭素源の検討）

実施例１で用いた板状の酸化アルミニウムを、実施例１で用いた坩堝に２００ｇ充填し、実施例１と同じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。すなわち、合成用原料は、カーボンブラックを含んでおらず、酸化アルミニウム自体である。なお、本実施例では、加熱の際に、窒素に加え、加熱炉内にエチレンガス（炭化水素ガス）を３Ｌ／ｍｉｎ流通させた。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、１５時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。すなわち、炭素源としてエチレンガスを用いることにより、反応速度（反応率）が向上することが確認された（実施例１を比較参照）。

[0042]（比較例：昇温条件の検討）

ここで比較例について説明する。比較例１，２及び３は、各々実施例１，２及び３に対して、昇温速度を室温から１６００まで２００℃／ｈｒとしたことが異なる。すなわち、比較例１～３は、実施例１～３に対して、９００℃以降の昇温速度が速い。図８に示すように、比較例１～３の試料は、加熱時間１０時間，１５時間，２０時間の全ての試料が多結晶であった。また、窒素源を窒素ガスからアンモニアガスに代えても（比較例１，２）、炭素源をカーボンからエチレンガスに代えても（比較例１，３）、反応率の向上は見らなかった。すなわち、比較例１～３は、２０時間加熱しても、試料中にアルミナが残存しており、反応率は不合格であった。

[0043]（実施例４：合成環境の検討１）

実施例１と同じ混合物（合成用原料）を用意し、合成用原料に窒素ガスを吹き付けながら、実施例１と同じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。すなわち、合成用原料を浮遊させながら、窒化アルミニウムの合成を行った。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また

、１０時間加熱することにより、反応率が１００％になることが確認された。すなわち、合成用原料を浮遊させ、酸化アルミニウムと窒素源の接触面積を増加させながら合成を行うことにより、反応速度（反応率）が向上することが確認された。

[0044]（実施例５：合成環境の検討２）

実施例１と同じ合成用原料を実施例１と同じ坩堝に充填した後、合成用原料の表面の２０箇所に、φ１５ｍｍ，深さ２０ｍｍの窪みを形成し、実施例１と同じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、１０時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。合成用原料の表面に窪みを形成し、合成用原料の表面積を増加させ、酸化アルミニウムと窒素源の接触面積を増加させながら合成を行うことにより、反応速度（反応率）が向上することが確認された。

[0045]（実施例６：合成環境の検討３）

実施例１で用いた坩堝内に、坩堝内をおよそ５０ｍｍ角に区画するカーボン製の区画板を配置し、区画された坩堝内に実施例１と同じ合成用原料を充填し、実施例１と同じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。なお、区画板の高さは５０ｍｍとした。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、１０時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。すなわち、坩堝内を複数区画に分離することにより、合成用原料と区画板の隙間から窒素ガスが合成用原料内に侵入し易くなり、酸化アルミニウムと窒素源の接触面積を増加させながら合成を行うことにより、反応速度（反応率）が向上することが確認された。また、カーボン製の区画板を配置した状態で加熱することにより、アルミナと接触する炭素（区画板）が増加し、反応速度（反応率）が向上することが確認された。

[0046]（実験例７：合成環境の検討４）

実施例１で用いた坩堝内にカーボン製のキューブ（１０ｍｍの立方体形状）を４個配置し、キューブ上にφ２００ｍｍ，厚さ１０ｍｍのカーボン製のセッターを配置し、セッター上に実験例１と同じ合成用原料を配置し、実施例１と同じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。すなわち、合成用原料の下方に空間を設けた状態で、合成用原料を加熱（合成）した。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、１０時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。すなわち、合成用原料の下方に空間を形成し、上記式（１）で生じた一酸化炭素を合成用原料の周囲から遠ざけることにより、上記式（１）の反応が進みやすくなり、反応速度（反応率）が向上することが確認された。

[0047]（実験例８：合成環境の検討５）

実施例６と同様に、実施例１で用いた坩堝内に、坩堝内をおよそ５０ｍｍ角に区画するカーボン製の区画板を配置した。また、カーボブラックは利用せず、実施例１で用いた板状の酸化アルミニウムをそのまま坩堝に２００ｇ充填し、実施例１と同じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。すなわち、本実施例では、合成原料（酸化アルミニウム）に炭素源（カーボンブラック）を加えたり、合成原料に対してガス状の炭素源（炭化水素ガス）を供給したりしない。炭素源は、坩堝と区画板のみである。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、２０時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。すなわち、合成を行う容器（及び容器内を分離する区画板）がカーボン製であれば、他の炭素源を供給することなく窒化アルミニウムを製造することができることが確認された。

[0048]（実験例９：合成環境の検討６）

本実施例では、実施例８と同様に、坩堝内にカーボン製の区画板を配置し、板状の酸化アルミニウムをそのまま坩堝に２００ｇ充填し、実施例１と同

じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。但し、本実施例では、窒素に代えてアンモニアガスを加熱炉に流通させた。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、１５時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。すなわち、窒素に代えてアンモニアガスを用いることにより、反応速度が向上した（実施例８を比較参照）。本実施例からも、窒素源としてアンモニアガスを用いることにより、反応速度（反応率）が向上することが確認された。

[0049]（実験例１０：合成環境の検討７）

本実施例では、実施例８と同様に、坩堝内にカーボン製の区画板を配置し、板状の酸化アルミニウムをそのまま坩堝に２００ｇ充填し、実施例１と同じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。但し、本実施例では、炭素源として、エチレンガスを加えた。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、１５時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。すなわち、エチレンガスを加えたことにより、反応速度が向上した（実施例８を比較参照）。

[0050]（実験例１１：合成環境の検討８）

本実施例では、実施例１０と同様に、板状の酸化アルミニウムをそのまま坩堝に２００ｇ充填し、実施例１と同じ加熱条件、後加熱処理を行い、試料（３試料）を作製した。但し、本実施例では、実施例１０と異なり、坩堝内に区画板を配置していない。区画板を配置する代わりに、原料に窒素ガスを吹き付けながら加熱を行った。得られた試料の評価結果を図８に示す。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であることが確認された。また、実施例１０と同様に、１５時間加熱することにより、反応率が１００％になることも確認された。すなわち、原料と窒素ガス（窒化源）の接触面積を増加さえることにより、反応速度（反応率）が向上することが確認された。

[0051]（実験例１２～１５：窒素源の検討２）

実施例１２，１３，１４及び１５は、各々実施例４，５，６及び７の窒化源として、窒素に代えてアンモニアガスを用いたものである。なお、実施例１２～１５の合成環境，加熱条件，後加熱処理等は、各々対応する実施例４～７と同じである。図８に示すように、得られた窒化アルミニウム粉体は単結晶であること、及び、１０時間加熱することにより、反応率が１００％になることが確認された。

[0052] 上記実験例の結果をまとめる。酸化アルミニウムと炭素源を、窒素源を含む雰囲気で加熱する際に、９００℃～窒化温度（１６００℃）まで１５０℃／ｈｒで昇温することにより、単結晶の窒化アルミニウムが得られた（実施例１～１５）。それに対して、９００℃～窒化温度（１６００℃）まで２００℃／ｈｒで昇温すると、単結晶の窒化アルミニウムが得られず、多結晶の窒化アルミニウムが得られた（比較例１～３）。

[0053] 加熱の際に、坩堝内に合成原料を充填しただけ（合成原料の表面が平滑）の場合と比較して、合成原料と窒素源の接触面積が増加する条件で加熱することにより、反応速度が増加した（実施例１と実施例４～７，実施例２と実施例１２～１５，実施例３と実施例１１）。

[0054] 窒素源として、窒素ガスを用いるよりもアンモニアガスを用いる方が反応速度が増加した（実施例１と２，実施例８と９）。また、炭素源として、合成原料中にカーボンを混合するよりも、炭化水素ガスを供給する方が反応速度が増加した（実施例１と３）。すなわち、酸化アルミニウムとカーボンを混合して合成原料を作製しなくても、酸化アルミニウムに対して炭化水素ガスを供給することにより、窒化アルミニウムが生成することが確認された。

[0055] 以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、これらは例示に過ぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組合せによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組合せに

限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

請求の範囲

[請求項1] アスペクト比が３以上の単結晶の窒化アルミニウムの製造方法であり、

板状であるとともにアスペクト比が３以上の酸化アルミニウムを含む原料と炭素源とを、窒素源を含む雰囲気で加熱し、

前記加熱の際に、前記原料を９００℃から窒化温度まで昇温速度１５０℃／ｈｒ以下で加熱する、製造方法。

[請求項2] 前記加熱の際に、前記原料の表面を平滑にした場合と比較して、前記原料の前記窒素源との接触面積が増加する条件で前記原料を加熱する請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記原料の表面に凹凸を設けた状態で加熱する請求項２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記原料を浮かせながら加熱する請求項２又は３に記載の製造方法。

[請求項5] 複数区画に分離された容器内で前記原料を加熱する請求項２から４のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記炭素源が炭素を含む固体であり、

前記炭素源が前記原料に混合された状態で加熱する請求項１から５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記炭素源が炭化水素ガスである請求項１から５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記雰囲気内に炭素を含む部品が配置されており、

前記部品が前記原料に接触した状態で加熱する請求項１から７のいずれか一項に記載の製造方法。

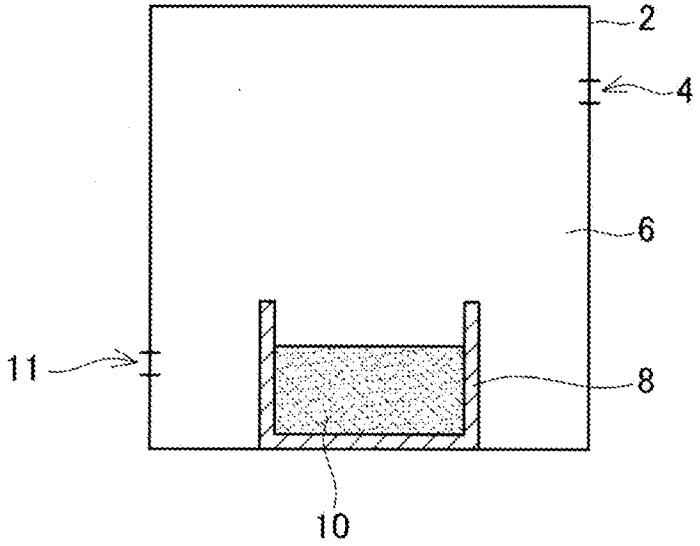
[請求項9] 前記部品が前記原料を収容する容器である請求項８に記載の製造方法。

[請求項10] 前記部品が前記原料を収容する容器内を複数区画に分離する区画板である請求項８又は９に記載の製造方法。

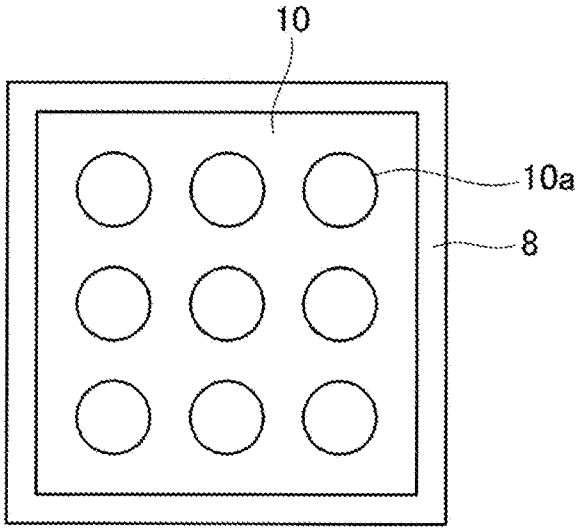
[請求項11] 前記窒素源がアンモニアガスである請求項１から１０のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項12] 前記雰囲気において、前記原料が載置される載置面の下方に空間が設けられている請求項１から１１のいずれか一項に記載の製造方法。

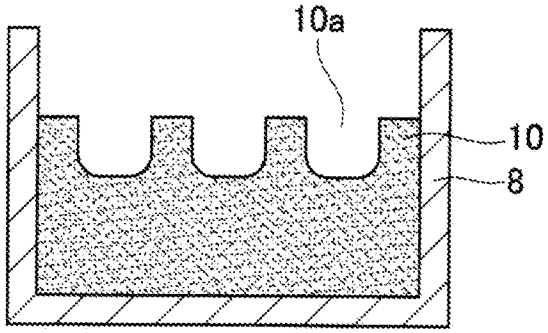
[図1]



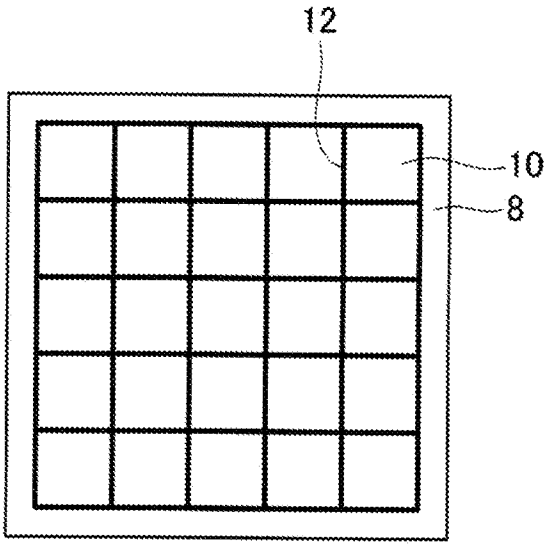
[図2]



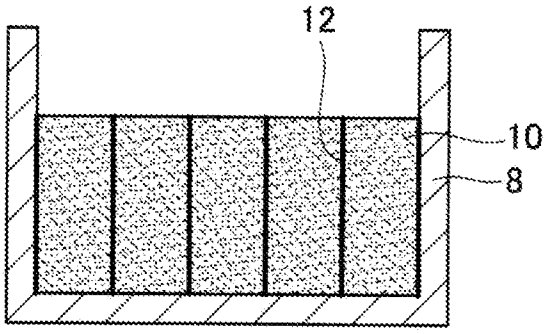
[図3]



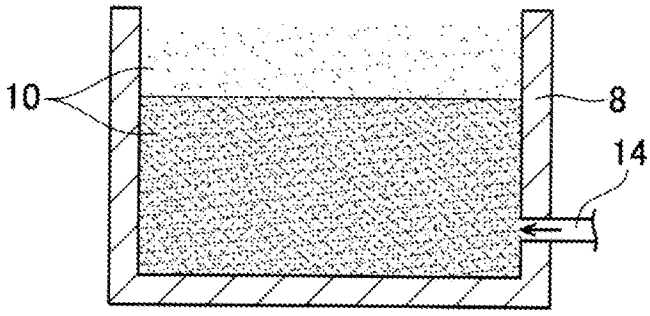
[図4]



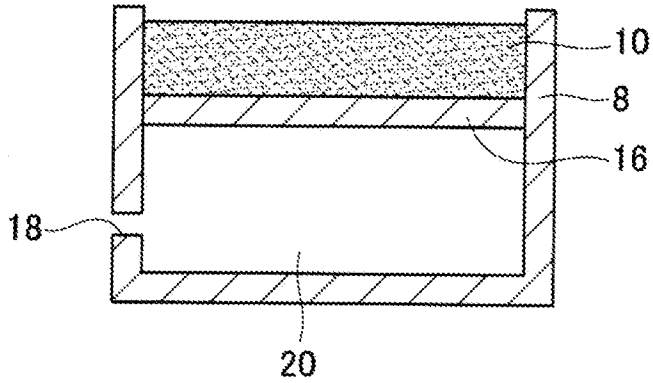
[図5]



[図6]



[図7]



[図8]

	昇温速度 °C/hr	炭素源		窒素源		合成環境				結晶性	20hr反応率	評価
		CB	CHガス	N_2ガス	NH_3ガス	浮遊	表面窪み	区画	下部空間			
実施例1	150	○		○						単結晶	○	C
実施例2	150	○			○					単結晶	○	B
実施例3	150		○	○						単結晶	○	B
実施例4	150	○		○		○				単結晶	○	A
実施例5	150	○		○			○			単結晶	○	A
実施例6	150	○		○				○		単結晶	○	A
実施例7	150	○		○					○	単結晶	○	A
実施例8	150			○				○		単結晶	○	C
実施例9	150				○			○		単結晶	○	B
実施例10	150		○	○				○		単結晶	○	B
実施例11	150		○	○		○				単結晶	○	A
実施例12	150	○			○	○				単結晶	○	A
実施例13	150	○			○		○			単結晶	○	A
実施例14	150	○			○			○		単結晶	○	A
実施例15	150	○			○				○	単結晶	○	A
比較例1	200	○		○						多結晶	×	D
比較例2	200	○			○					多結晶	×	D
比較例3	200		○	○						多結晶	×	D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/38(2006.01)i, *C01B21/072*(2006.01)i, *C30B1/10*(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)
C30B1/00-35/00, C01B21/072

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-138056 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), claim 1; paragraphs [0010], [0034], [0045] to [0046] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-132699 A (NGK Insulators, Ltd.), 26 May 2005 (26.05.2005), claim 1; paragraphs [0030] to [0038], [0048] to [0049]; fig. 1 (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 June 2017 (09.06.17)	20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011539

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 2006-45047 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), claims 1, 5 to 8; paragraphs [0029] to [0030], [0048], [0052], [0056], [0067] to [0068]; fig. 3 & US 2006/0006395 A1 claims 1, 5, 7, 9, 11; paragraphs [0041] to [0042], [0060], [0064], [0068], [0078] to [0079]; fig. 3 & EP 1614776 A2 & DE 602005024643 D	1-12
A	JP 63-151605 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 24 June 1988 (24.06.1988), claims; examples & US 4851207 A claims; examples & GB 2200101 A & DE 3742667 A & FR 2608146 A & AU 8259987 A & CA 1276775 A & KR 10-1990-0004489 B1 & AU 596882 B	1-12
A	JP 1-100006 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 18 April 1989 (18.04.1989), claims; examples; fig. 1 & US 4917877 A claims; examples; fig. 2	1-12
A	JP 1-160812 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 23 June 1989 (23.06.1989), claims; examples 1 to 3 (Family: none)	1-12
A	JP 5-330807 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 14 December 1993 (14.12.1993), claim 2; paragraphs [0008], [0011] (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１１５３９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C30B29/38(2006.01)i, C01B21/072(2006.01)i, C30B1/10(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C30B1/00-35/00, C01B21/072

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　　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１７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）

CAplus (STN), JSTPlus /JST7580/JSTChina (JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-138056 A (三菱化学株式会社) 2010.06.24, 請求項１，［００１０］，［００３４］，［００４５］－［００４６］ (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-132699 A (日本碍子株式会社) 2005.05.26, 請求項１，［００３０］－［００３８］，［００４８］－［００４９］， 図１（ファミリーなし）	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０６．２０１７	２０．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｇ	９４３９
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	安齋　美佐子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

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 2006-45047 A（日本碍子株式会社）2006.02.16, 請求項１，５－８，［００２９］－［００３０］，［００４８］，［００５２］，［００５６］，［００６７］－［００６８］，図３ & US 2006/0006395 A1, Claims 1,5,7,9,11, [0041]-[0042], [0060], [0064], [0068], [0078]-[0079], Fig.3 & EP 1614776 A2 & DE 602005024643 D	1-12
A	JP 63-151605 A（日本軽金属株式会社）1988.06.24, 特許請求の範囲，実施例 & US 4851207 A, Claims, Examples & GB 2200101 A & DE 3742667 A & FR 2608146 A & AU 8259987 A & CA 1276775 A & KR 10-1990-0004489 B1 & AU 596882 B	1-12
A	JP 1-100006 A（日本軽金属株式会社）1989.04.18, 特許請求の範囲，実施例，第１図 &US 4917877 A, Claims, Examples, Fig.2	1-12
A	JP 1-160812 A（日本軽金属株式会社）1989.06.23, 特許請求の範囲，実施例１－３（ファミリーなし）	1-12
A	JP 5-330807 A（日本軽金属株式会社）1993.12.14, 請求項２，［０００８］，［００１１］（ファミリーなし）	1-12