

(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9月29日(29.09.2022)



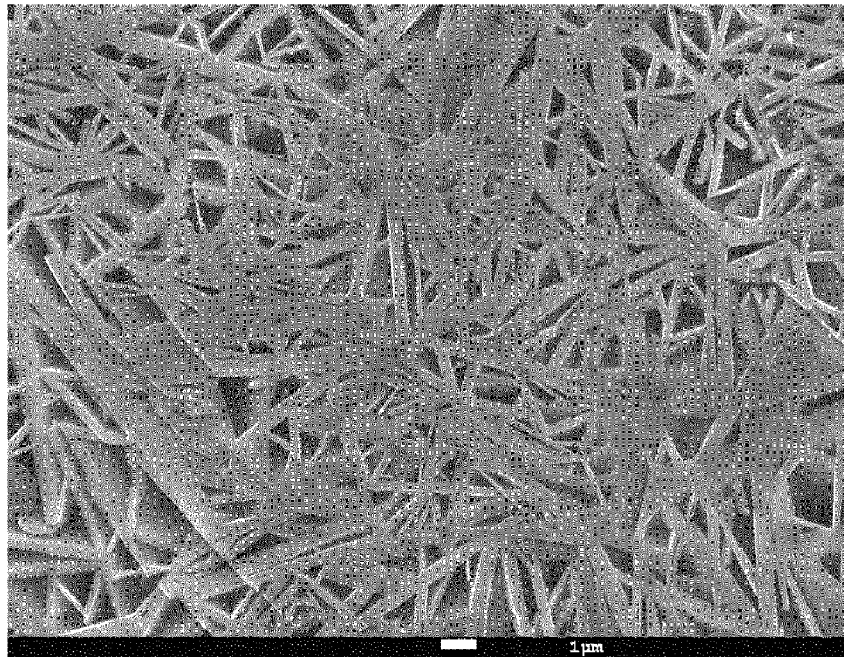
(10) 国際公開番号

WO 2022/202827 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 21/064 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013237
- (22) 国際出願日: 2022年3月22日(22.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-051875 2021年3月25日(25.03.2021) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 祐輔 (SASAKI Yusuke); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 宮田 建治 (MIYATA Kenji); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 久保渕 啓 (KUBOBUCHI Kei); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 新井 貴子 (ARAI Takako); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A

(54) Title: BORON NITRIDE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 窒化ホウ素粒子、その製造方法、及び樹脂組成物



(57) Abstract: Provided is a production method comprising a step for pressurizing and heating particles each comprising boron nitride under a nitrogen atmosphere to produce particles each containing boron carbonitride, a step for filling a mixture that comprises the particles each comprising boron carbonitride and a boron source comprising at least one component selected from the group consisting of boric acid and boron oxide in a container, and a step for pressurizing and heating the mixture under a nitrogen atmosphere while increasing the air-tightness in the container to produce boron



WO 2022/202827 A1

(明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

nitride particles, in which the amount of boron atoms in the boron source is 1.0 to 2.2 mol relative to 1 mol of boron carbonitride in the mixture. Also provided are boron nitride particles composed of a plurality of boron nitride pieces, in which the average thickness of the boron nitride pieces is less than 0.25 μm. Also provided is a resin composition comprising boron nitride particles and a resin.

(57) 要約: 炭化ホウ素を含む粒子を窒素雰囲気下で加圧及び加熱することにより、炭窒化ホウ素を含む粒子を得る工程と、炭窒化ホウ素を含む粒子と、ホウ酸及び酸化ホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種を含むホウ素源と、を含有する混合物を容器に充填する工程と、容器内の気密性を高めた状態で、混合物を窒素雰囲気下で加圧及び加熱することにより、窒化ホウ素粒子を得る工程を備え、混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が1.0~2.2molである、製造方法。複数の窒化ホウ素片により構成されている窒化ホウ素粒子であって、窒化ホウ素片の平均厚さが0.25μm未満である、窒化ホウ素粒子。窒化ホウ素粒子と、樹脂とを含む、樹脂組成物。

明 細 書

発明の名称：窒化ホウ素粒子、その製造方法、及び樹脂組成物
技術分野

[0001] 本開示は、窒化ホウ素粒子、その製造方法及び樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、CPU等の電子部品においては、使用時に発生する熱を効率的に放熱することが課題となっている。この課題に対して、従来、電子部品を実装するプリント配線板の絶縁層の高熱伝導化や、電子部品又はプリント配線板を電気絶縁性の熱インターフェース材を介してヒートシンクに取り付けることが行われてきた。このような絶縁層及び熱インターフェース材には、熱伝導率が高いセラミックス粉末が用いられる。

[0003] セラミックス粉末としては、高熱伝導率、高絶縁性、低比誘電率等の特性を有している窒化ホウ素粉末（窒化ホウ素粒子）が注目されている。窒化ホウ素粒子の製造方法としては、炭化ホウ素を原料とした凝集体の窒化ホウ素粒子の製造方法（特許文献1）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-116401号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の主な目的は、新たな窒化ホウ素粒子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らが検討したところ、炭窒化ホウ素を含む粒子と、ホウ酸等のホウ素源との混合物を、窒素雰囲気下で加圧及び加熱することで、複数の窒化ホウ素片により構成されている窒化ホウ素粒子を製造できることが判明した

。また、炭窒化ホウ素の量に対するホウ素源のホウ素原子の量を調整することによって、得られる窒化ホウ素粒子の窒化ホウ素片の厚さを調整できることが判明した。さらに、窒化ホウ素粒子の窒化ホウ素片の厚さを所定の厚さよりも小さくすることによって、この窒化ホウ素粒子を用いて製造した放熱材の熱伝達率が優れることを確認できた。

[0007] そこで、本発明の一側面は、炭化ホウ素を含む粒子を窒素雰囲気下で加圧及び加熱することにより、炭窒化ホウ素を含む粒子を得る工程と、ホウ酸及び酸化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むホウ素源と、炭窒化ホウ素を含む粒子と、を含有する混合物を容器に充填する工程と、容器内の気密性を高めた状態で、混合物を窒素雰囲気下で加圧及び加熱することにより、窒化ホウ素粒子を得る工程を備え、混合物中の炭窒化ホウ素1 molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が1.0~2.2 molである、製造方法である。

[0008] 本発明の他の一側面は、複数の窒化ホウ素片により構成されている窒化ホウ素粒子であって、窒化ホウ素片の平均厚さが0.25 μm未満である、窒化ホウ素粒子である。

[0009] 上記窒化ホウ素粒子において、上記複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合してよい。

[0010] 上記窒化ホウ素粒子において、BET比表面積が4.6 m²/g以上であってよい。

[0011] 上記窒化ホウ素粒子において、圧壊強度が8 MPa以上であってよい。

[0012] 本発明の他の一側面は、上記窒化ホウ素粒子と、樹脂とを含有する、樹脂組成物である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、新たな窒化ホウ素粒子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1の窒化ホウ素粒子の断面のSEM画像である。

[図2]実施例1の窒化ホウ素粒子の表面のSEM画像である。

[図3]比較例1の窒化ホウ素粒子の表面のSEM画像である。

[図4]実施例1の窒化ホウ素粒子を用いて作製したシートの断面のSEM画像である。

[図5]比較例1の窒化ホウ素粒子を用いて作製したシートの断面のSEM画像である。

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] 本発明の一実施形態に係る方法は、炭化ホウ素を含む粒子（以下「炭化ホウ素粒子」という場合がある）を窒素雰囲気下で加圧及び加熱することにより、炭窒化ホウ素を含む粒子（以下「炭窒化ホウ素粒子」という場合がある）を得る工程（窒化工程）と、炭窒化ホウ素粒子と、ホウ酸及び酸化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むホウ素源と、を含有する混合物を容器に充填する工程（充填工程）と、容器内の気密性を高めた状態で、混合物を窒素雰囲気下で加圧及び加熱することにより、窒化ホウ素粒子を得る工程（脱炭工程）を備え、混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が1.0~2.2molである。

[0017] 上記の製造方法において、炭窒化ホウ素の量に対するホウ素源のホウ素原子の量を調整することにより、得られる窒化ホウ素粒子の窒化ホウ素片の平均厚さを調整することができる。ホウ素源のホウ素原子の量を調整することにより、窒化ホウ素片の平均厚さを調整することができる理由としては、炭窒化ホウ素の量に対してホウ素原子の量が所定の範囲内であることで、窒化ホウ素のホウ素源中への溶解、及び、窒化ホウ素の再析出が促進される。これにより、窒化ホウ素粒子を構成する窒化ホウ素片の成長が促進されるため、窒化ホウ素片の厚さが大きくなると推察される。但し、窒化ホウ素片の平均厚さを調整できる理由は、上記理由に限定されない。

[0018] 上記の製造方法において、窒化工程における炭化ホウ素粒子は、例えば粉末状（炭化ホウ素粉末）であってよい。炭化ホウ素粒子（炭化ホウ素粉末）

は、公知の製造方法により製造することができる。炭化ホウ素粒子の製造方法としては、例えば、ホウ酸とアセチレンブラックとを混合した後、不活性ガス（例えば、窒素ガス又はアルゴンガス）雰囲気中で、1800～2400℃にて、1～10時間加熱し、塊状の炭化ホウ素粒子を得る方法が挙げられる。

[0019] 塊状の炭素ホウ素粒子の粉碎時間を調整することによって、炭化ホウ素粒子（炭化ホウ素粉末）の平均粒子径を調整することができる。炭化ホウ素粒子の平均粒子径は、5 μm以上、7 μm以上又は10 μm以上であってよく、100 μm以下、90 μm以下、80 μm以下又は70 μm以下であってよい。炭化ホウ素粒子の平均粒子径は、レーザー回折散乱法により測定することができる。炭化ホウ素粒子の平均粒子径は、複数の炭化ホウ素粒子の集合体（炭化ホウ素粉末）の平均粒子径として測定される。

[0020] 窒化工程では、炭化ホウ素粒子を容器（例えば、カーボンルツボ）に充填し、窒化反応を進行させる雰囲気にした状態で加圧及び加熱することにより、炭化ホウ素粒子を窒化させて、炭窒化ホウ素粒子を得ることができる。

[0021] 窒化工程における窒化反応を進行させる雰囲気は、炭化ホウ素粒子を窒化する窒化ガス雰囲気であってよい。窒化ガスとしては、窒素ガス、アンモニアガス等であってよく、炭化ホウ素粒子を窒化しやすい観点及びコストの観点から、窒素ガスであってよい。窒化ガスは、1種単独又は2種以上を組合せて用いてよく、窒化ガス中の窒素ガスの割合は、95.0体積%以上、99.0体積%以上又は99.9体積%以上であってよい。

[0022] 窒化工程における圧力は、炭化ホウ素粒子を十分に窒化させる観点から、0.6 MPa以上又は0.7 MPa以上であってよい。窒化工程における圧力は、1.0 MPa以下又は0.9 MPa以下であってよい。

[0023] 窒化工程における加熱温度は、炭化ホウ素粒子を十分に窒化させる観点から、1800℃以上又は1900℃以上であってよい。窒化工程における加熱温度は、2400℃以下又は2200℃以下であってよい。

[0024] 窒化工程における加圧及び加熱を行う時間は、炭化ホウ素粒子を十分に窒

化させる観点から、3時間以上、5時間以上又は8時間以上であってよい。窒化工程における加圧及び加熱を行う時間は、30時間以下、20時間以下又は10時間以下であってよい。

[0025] 充填工程では、窒化工程において得られた炭窒化ホウ素粒子と、ホウ酸及び酸化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むホウ素源と、を含有する混合物を容器に充填する。

[0026] 充填工程における容器は、例えば、窒化ホウ素ルツボであってよい。充填工程では、例えば、混合物を容器内の底部に充填してよい。充填工程では、容器の気密性を高める観点から、容器の開口部に蓋をしてよく、容器と蓋との隙間の一部又は全てに樹脂を充填してもよい。充填する樹脂は、例えば、エポキシ樹脂であってよく、樹脂は硬化剤を含んでもよい。充填する樹脂は、樹脂が流動するのを抑制する観点から、粘度が大きい樹脂であってよい。

[0027] 充填工程における混合物中のホウ素源のホウ素原子の量は、混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、1.0~2.2molであってよい。ホウ素原子の量は、窒化ホウ素片の平均厚さを小さくする観点及び得られる窒化ホウ素粒子によってより優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、2.0mol以下、1.9mol以下、1.8mol以下、1.7mol以下、1.6mol以下、1.5mol以下、1.4mol以下又は1.3mol以下であってよい。ホウ素原子の量は、窒化ホウ素片の平均厚さを大きくする観点から、混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、1.1mol以上又は1.2mol以上であってよい。

[0028] 脱炭工程では、炭窒化ホウ素粒子とホウ素源とを含有する混合物を常圧以上の雰囲気中で、加熱をすることで、炭窒化ホウ素粒子を脱炭し、窒化ホウ素粒子を得ることができる。

[0029] 脱炭工程における雰囲気は、窒素ガス雰囲気であってよく、常圧（大気圧）又は加圧された窒素ガス雰囲気であってよい。脱炭工程における圧力は、炭窒化ホウ素粒子を十分に脱炭させる観点から、0.5MPa以下又は0.

3 MP a以下であってよい。

[0030] 脱炭工程における加熱は、例えば、所定の温度（脱炭開始温度）まで昇温した後に、所定の昇温速度で所定の温度（保持温度）まで更に昇温して行ってよい。脱炭開始温度から保持温度まで昇温する際の昇温速度は、例えば、5℃/分以下、3℃/分以下又は2℃/分以下であってよい。

[0031] 脱炭開始温度は、炭窒化ホウ素粒子を十分に脱炭させる観点から、1000℃以上又は1100℃以上であってよい。脱炭開始温度は、1500℃以下又は1400℃以下であってよい。

[0032] 保持温度は、炭窒化ホウ素粒子を十分に脱炭させる観点から、1800℃以上又は2000℃以上であってよい。保持温度は、2200℃以下又は2100℃以下であってよい。

[0033] 保持温度で加熱する時間は、炭窒化ホウ素粒子を十分に脱炭させる観点から、0.5時間以上、1時間以上、3時間以上、5時間以上又は10時間以上であってよい。保持温度で加熱する時間は、40時間以下、30時間以下又は20時間以下であってよい。

[0034] 以上のようにして得られる窒化ホウ素粒子に対して、篩によって所望の粒子径を有する窒化ホウ素粒子を分級する工程（分級工程）を実施してもよい。

[0035] 以上説明した方法によって、複数の窒化ホウ素片の平均厚さが特定の範囲内である窒化ホウ素粒子を得ることができる。例えば、上記の方法を活用することによって、窒化ホウ素片の平均厚さが0.25 μm未満である窒化ホウ素粒子を得ることができる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、複数の窒化ホウ素片により構成されている窒化ホウ素粒子であって、窒化ホウ素片の平均厚さが0.25 μm未満である、窒化ホウ素粒子である。窒化ホウ素片の平均厚さは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、倍率10000倍で窒化ホウ素粒子の表面を観察したSEM画像を画像解析ソフトウェア（例えば、株式会社マウンテック製の「Mac-view」）に取り込み、当該SEM画像において測定される40個の窒化ホウ素片の厚さの平均値とし

て定義される。

[0036] 窒化ホウ素片の平均厚さが $0.25\ \mu\text{m}$ 未満である窒化ホウ素粒子を樹脂と混合して、放熱材を作製した場合、作製した放熱材は優れた熱伝達率を有する。窒化ホウ素片の平均厚さが $0.25\ \mu\text{m}$ 未満であることで、優れた熱伝達率を有する放熱材を実現できる理由について、本発明者は以下のように推察する。すなわち、窒化ホウ素粒子を構成する窒化ホウ素片の平均厚さが所定の値よりも小さいことで、1つの窒化ホウ素粒子を構成する窒化ホウ素片の数が多くなり、窒化ホウ素粒子は緻密な構造を有すると考えられる。このような窒化ホウ素粒子は優れた圧壊強度を有しつつ、適度に変形させやすいことから、窒化ホウ素粒子と樹脂とを混合して放熱材を成形する際に、窒化ホウ素粒子が崩れることを抑制しつつ、樹脂を充填できる。そのため、窒化ホウ素粒子による伝熱経路が維持されている放熱材を作製しやすいため、このような放熱材は優れた熱伝達率を有すると推察される。但し、優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる理由は、上記理由に限定されない。

[0037] 窒化ホウ素片の平均厚さは、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、 $0.22\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.20\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.18\ \mu\text{m}$ 以下又は $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であってよく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上又は $0.10\ \mu\text{m}$ 以上であってよい。

[0038] 窒化ホウ素粒子においては、複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合していることがよい。複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合していることは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、窒化ホウ素片同士の結合部分に窒化ホウ素片間の境界が観察されないことにより確認できる。

[0039] 窒化ホウ素片の平均長径は、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上又は $1.5\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $3.5\ \mu\text{m}$ 以下又は $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。長径とは、厚さ方向に対して垂直方向の最大長さを意味する。窒化ホウ素片の平均長径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、倍率10000倍で窒化ホウ素粒子の表面を観察したSEM画像を画像解析ソフトウェア（例

例えば、株式会社マウンテック製の「Mac-view」)に取り込み、当該SEM画像において測定される40個の窒化ホウ素片の長径の平均値として定義される。

[0040] 窒化ホウ素片の平均アスペクト比は、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、7.0以上、8.0以上、9.0以上、9.5以上、10.0以上又は10.5以上であってよい。窒化ホウ素片の平均アスペクト比は、20.0以下、17.0以下又は15.0以下であってよい。窒化ホウ素片の平均アスペクト比は、40個の窒化ホウ素片について、各窒化ホウ素片の長径と厚さから算出されるアスペクト比（長径／厚さ）の平均値として定義される。

[0041] 窒化ホウ素粒子の平均粒子径は、例えば、20 μm 以上、40 μm 以上、50 μm 以上、60 μm 以上、70 μm 以上又は80 μm 以上であってよく、150 μm 以下、120 μm 以下、110 μm 以下又は100 μm 以下であってよい。窒化ホウ素粒子の平均粒子径は、レーザー回折散乱法により測定することができる。窒化ホウ素粒子の平均粒子径は、複数の窒化ホウ素粒子の集合体（窒化ホウ素粉末）の平均粒子径として測定される。

[0042] 窒化ホウ素粒子のBET比表面積は、JIS Z 8830:2013に準拠して、窒素ガスを使用してBET多点法により測定することができる。窒化ホウ素粒子のBET比表面積は、複数の窒化ホウ素粒子の集合体（複数の窒化ホウ素粒子で構成される粉体。窒化ホウ素粉末）のBET比表面積として測定される。窒化ホウ素粒子のBET比表面積は、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、4.6 m^2/g 以上、5.0 m^2/g 以上、5.5 m^2/g 以上、6.0 m^2/g 以上、7.0 m^2/g 以上又は8.0 m^2/g 以上であってよい。窒化ホウ素粒子のBET比表面積は、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、30.0 m^2/g 以下、20.0 m^2/g 以下、15.0 m^2/g 以下、12.0 m^2/g 以下、11.0 m^2/g 以下、10.0 m^2/g 以下又は9.0 m^2/g 以下であってよい。

[0043] 窒化ホウ素粒子の平均細孔径は、JIS R 1655:2003に準拠

して、水銀ポロシメーター（例えば、株式会社島津製作所製の「オートポア I V 9 5 0 0」）を用いて測定される細孔径分布（横軸：細孔径、縦軸：累積細孔体積）において、累積細孔体積が全細孔体積の50%に達する細孔径を意味する。測定範囲は、0.03~4000気圧とし、徐々に加圧しながら測定を行う。窒化ホウ素粒子の平均細孔径は、複数の窒化ホウ素粒子の集合体（窒化ホウ素粉末）の平均細孔径として測定される。

[0044] 窒化ホウ素粒子の平均細孔径は、0.65 μm 以下、0.50 μm 以下、0.40 μm 以下又は0.30 μm 以下であってよい。窒化ホウ素粒子の平均細孔径が小さいほど、窒化ホウ素粒子は緻密な内部構造を有すると考えられる。窒化ホウ素粒子の平均細孔径は、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、0.10 μm 以上、0.15 μm 以上又は0.20 μm 以上であってよい。

[0045] 窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、窒化ホウ素粒子を樹脂と混合する際に、窒化ホウ素粒子が崩れにくくなることで、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、8 MPa以上、9 MPa以上、10 MPa以上又は12 MPa以上であってよい。窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、17 MPa以上、15 MPa以下又は13 MPa以下であってよい。窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、JIS R 1639-5:2007に準拠して、微小圧縮試験機（例えば、島津製作所社製の「MCT-211」）により測定することができる。

[0046] 窒化ホウ素粉末の窒素欠陥量は、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、 1.0×10^{14} 個/g以上であってよく、 1.0×10^{18} 個/g以下であってよい。窒化ホウ素の熱伝導率は欠陥により低下するため、窒素欠陥量を少なくすることにより、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できると考えられる。窒化ホウ素粉末の窒素欠陥量は、窒化ホウ素粉末60mgを石英ガラス製試料管に充填し、日本電子社製の「JEM FA-200型電子スピン共鳴装置」を使用した電子スピン共鳴（ESR）測定により測定される。より具体的には、下記の測定条件によるESR測定にお

いて、 g 値を求めた上で、 $g = 2.00 \pm 0.04$ に確認できる ESR シグナルの積分強度を窒素欠陥量として定義する。

[測定条件]

磁場掃引範囲：0～3290 gauss (0～329 mT)

磁場変調：5 gauss (0.5 mT)

時定数：0.3 s

照射電磁波：0.5 mW、約 9.16 GHz (照射電磁波の周波数は、共鳴周波数となるように測定ごとに微調整する)

掃引時間：15 min

アンプゲイン：200

Mn マーカー：750

測定環境：室温 (25℃)

標準試料：日本電子社製 Coal 標準試料 (スピン量： 3.56×10^{13} 個/g)

[0047] 窒化ホウ素粒子は、実質的に窒化ホウ素のみからなっており、窒化ホウ素粒子が実質的に窒化ホウ素のみからなることは、X線回折測定において、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出されることにより確認できる。

[0048] 窒化ホウ素粒子は、例えば、樹脂と混合して樹脂組成物として用いることができる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、上記の窒化ホウ素粒子と、樹脂と、を含有する樹脂組成物である。

[0049] 樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変性樹脂、ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン) 樹脂、AAS (アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン) 樹脂、AES (ア

クリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴムースチレン)樹脂を用いることができる。

- [0050] 窒化ホウ素粒子の含有量は、より優れた熱伝導率を有する放熱材を実現できる観点から、樹脂組成物の全体積を基準として、30体積%以上、40体積%以上、50体積%以上又は60体積%以上であってよい。窒化ホウ素粒子の含有量は、放熱材の成形するときに空隙が発生することを抑制し、放熱材の絶縁性及び機械強度の低下を抑制できる観点から、樹脂組成物の全体積を基準として、85体積%以下又は80体積%以下であってよい。
- [0051] 樹脂の含有量は、樹脂組成物の用途、要求特性などに応じて適宜調整してよい。樹脂の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、15体積%以上、20体積%以上、30体積%以上又は40体積%以上であってよく、70体積%以下、60体積%以下又は50体積%以下であってよい。
- [0052] 樹脂組成物は、樹脂を硬化させる硬化剤を更に含有してよい。硬化剤は、樹脂の種類によって適宜選択される。エポキシ樹脂と共に用いられる硬化剤としては、フェノールノボラック化合物、酸無水物、アミノ化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。硬化剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上又は1.0質量部以上であってよく、15質量部以下又は10質量部以下であってよい。
- [0053] 樹脂組成物は、その他の成分を更に含有してもよい。その他の成分は、例えば、硬化促進剤（硬化触媒）、カップリング剤、湿潤分散剤、表面調整剤であってよい。
- [0054] 硬化促進剤（硬化触媒）としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルフォスフェイト等のリン系硬化促進剤、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール系硬化促進剤、三フッ化ホウ素モノエチルアミン等のアミン系硬化促進剤などが挙げられる。
- [0055] カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等が挙げられる。これらのカップ

リング剤に含まれる化学結合基としては、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等が挙げられる。

[0056] 湿潤分散剤としては、リン酸エステル塩、カルボン酸エステル、ポリエステル、アクリル共重合体、ブロック共重合体等が挙げられる。

[0057] 表面調整剤としては、アクリル系表面調整剤、シリコン系表面調整剤、ビニル系調整剤、フッ素系表面調整剤等が挙げられる。

[0058] 樹脂組成物は、例えば、一実施形態に係る窒化ホウ素粒子を用意する工程（用意工程）と、窒化ホウ素粒子を樹脂と混合する工程（混合工程）と、を備える、樹脂組成物の製造方法により製造することができる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、上記の樹脂組成物の製造方法である。混合工程では、窒化ホウ素粒子及び樹脂に加えて、上述した硬化剤やその他の成分を更に混合してもよい。

[0059] 一実施形態に係る樹脂組成物の製造方法は、窒化ホウ素粒子を粉砕する工程（粉砕工程）を更に備えてよい。粉砕工程は、用意工程と混合工程との間に行われてよく、混合工程と同時に行われてもよい（窒化ホウ素粒子を樹脂と混合すると同時に、窒化ホウ素粒子を粉砕してもよい）。

[0060] 上記の樹脂組成物は、例えば、放熱材として用いることができる。放熱材は、例えば、樹脂組成物を硬化させることにより製造することができる。樹脂組成物を硬化させる方法は、樹脂組成物が含有する樹脂（及び必要に応じて用いられる硬化剤）の種類に応じて適宜選択される。例えば、樹脂がエポキシ樹脂であり、上述した硬化剤が共に用いられる場合、加熱により樹脂を硬化させることができる。

実施例

[0061] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0062] （実施例1）

平均粒子径 $5.5 \mu\text{m}$ の炭化ホウ素粒子をカーボンルツボに充填し、カーボンルツボを窒素ガス雰囲気下で、 2000°C 、 0.8MPa の条件で20時

間加熱することにより炭窒化ホウ素粒子を得た。得られた炭窒化ホウ素粒子 100質量部と、ホウ酸66.7質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合し、混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が1.2molである混合物を得た。得られた混合物を窒化ホウ素ルツボに充填し、ルツボに蓋をして、ルツボと蓋との隙間の全てにエポキシ樹脂を充填した。混合物を充填した窒化ホウ素ルツボを抵抗加熱炉内に配置したカーボンケース内で、常圧、窒素ガス雰囲気下、保持温度2000℃の条件で10時間加熱することにより、粗大な窒化ホウ素粒子を得た。得られた粗大な窒化ホウ素粒子を乳鉢により10分間解砕し、篩目109 μ mのナイロン篩にて分級を行って、窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）を得た。

[0063] 得られた窒化ホウ素粒子の断面のSEM画像を図1に示す。図1から分かるとおり、窒化ホウ素粒子においては、複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合していた。

[0064] (実施例2)

混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が1.4molとなるようにホウ酸の量を変更した以外は、実施例1と同様の条件で窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）を得た。得られた窒化ホウ素粒子の断面をSEMで確認したところ、複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合していることが確認された。

[0065] (実施例3)

混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が1.6molとなるようにホウ酸の量を変更した以外は、実施例1と同様の条件で窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）を得た。得られた窒化ホウ素粒子の断面をSEMで確認したところ、複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合していることが確認された。

[0066] (実施例4)

混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が1.8molとなるようにホウ酸の量を変更した以外は、実施例1と同様の

条件で窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）を得た。得られた窒化ホウ素粒子の断面をSEMで確認したところ、複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合していることが確認された。

[0067] （実施例5）

混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が1.1molとなるようにホウ酸の量を変更した以外は、実施例1と同様の条件で窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）を得た。

[0068] （比較例1）

混合物中の炭窒化ホウ素1molに対して、ホウ素源のホウ素原子の量が2.7molとなるようにホウ酸の量を変更した以外は、実施例1と同様の条件で窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）を得た。

[0069] [窒化ホウ素片の厚さ、長径及びアスペクト比の測定]

走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、JSM-7001F）を用いて、観察倍率10000倍で、窒化ホウ素粒子の表面を観察した。得られた窒化ホウ素粒子の表面のSEM画像を画像解析ソフトウェア（株式会社マウンテック製、Mac-view）に取り込み、窒化ホウ素粒子の表面に配置されている窒化ホウ素片の厚さ及び長径（厚さ方向に対して垂直方向の最大長さ）を測定した。40個の窒化ホウ素片の厚さ及び長径をそれぞれ測定し、測定した厚さ及び長径から窒化ホウ素粒子を構成する窒化ホウ素片の平均厚さ及び平均長径を算出した。また、測定した厚さ及び長径から各窒化ホウ素片のアスペクト比（長径／厚さ）を算出し、40個の窒化ホウ素片のアスペクト比から平均アスペクト比を算出した。平均厚さ、平均長径及び平均アスペクト比の算出結果を表1に示す。実施例1及び比較例1の窒化ホウ素粒子の表面のSEM画像を図2及び3にそれぞれ示す。

[0070] [BET比表面積の測定]

JIS Z 8830:2013に準拠して窒素ガスを使用してBET多点法により窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）のBET比表面積を測定した。測定結果を表1に示す。

[0071] [平均粒子径の測定]

ベックマンコールター製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置（LS-13320）を用いて、窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）の平均粒子径を測定した。平均粒子径の測定結果を表1に示す。

[0072] [平均細孔径の測定]

JIS R 1655:2003に準拠して水銀ポロシメーター（株式会社島津製作所製、オートポアIV9500）によって窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）の平均細孔径を測定した。測定結果を表1に示す。

[0073] [圧壊強度の測定]

得られた各窒化ホウ素粒子について、JIS R 1639-5:2007に準拠して圧壊強度を測定した。測定装置としては、微小圧縮試験機（島津製作所社製、MCT-211）を用いた。圧壊強度 σ （単位：MPa）は、粒子内の位置によって変化する無次元数 α （=2.48）と圧壊試験力P（単位：N）と平均粒子径d（単位： μm ）から、 $\sigma = \alpha \times P / (\pi \times d^2)$ の式を用いて算出した。測定結果を表1に示す。

[0074] [熱伝導率の測定]

ナフタレン型エポキシ樹脂（DIC社製、HP4032）100質量部と、硬化剤としてイミダゾール化合物（四国化成社製、2E4MZ-CN）10質量部とを混合し、次いで、各実施例及び比較例において得られた窒化ホウ素粒子81質量部を更に混合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、500Paの減圧脱泡を10分間行い、PET製シート上に厚みが1.0mmになるように塗布した。その後、温度150℃、圧力160kg/cm²条件で60分間のプレス加熱加圧を行って、0.5mmのシート状の放熱材を作製した。作製した放熱材から10mm×10mmの大きさの測定用試料を切り出し、キセノンフラッシュアナライザ（NETZSCH社製、LFA447NanoFlash）を用いたレーザーフラッシュ法により、測定用試料の熱拡散率A（m²/秒）を測定した。また、測定用試料の比重B（kg/m³）をアルキメデス法により測定した。また、測定用試料の比熱容量C（J

／ (k g · K)) を、示差走査熱量計 (株式会社リガク製、 T h e r m o P l u s E v o D S C 8 2 3 0) を用いて測定した。これらの各物性値を用いて、熱伝導率 H (W / (m · K)) を $H = A \times B \times C$ の式から求めた。熱伝導率の測定結果を表 1 に示す。実施例 1 及び比較例 1 の窒化ホウ素粒子を用いて作製した放熱材の断面の S E M 画像を図 4 及び 5 にそれぞれ示す。

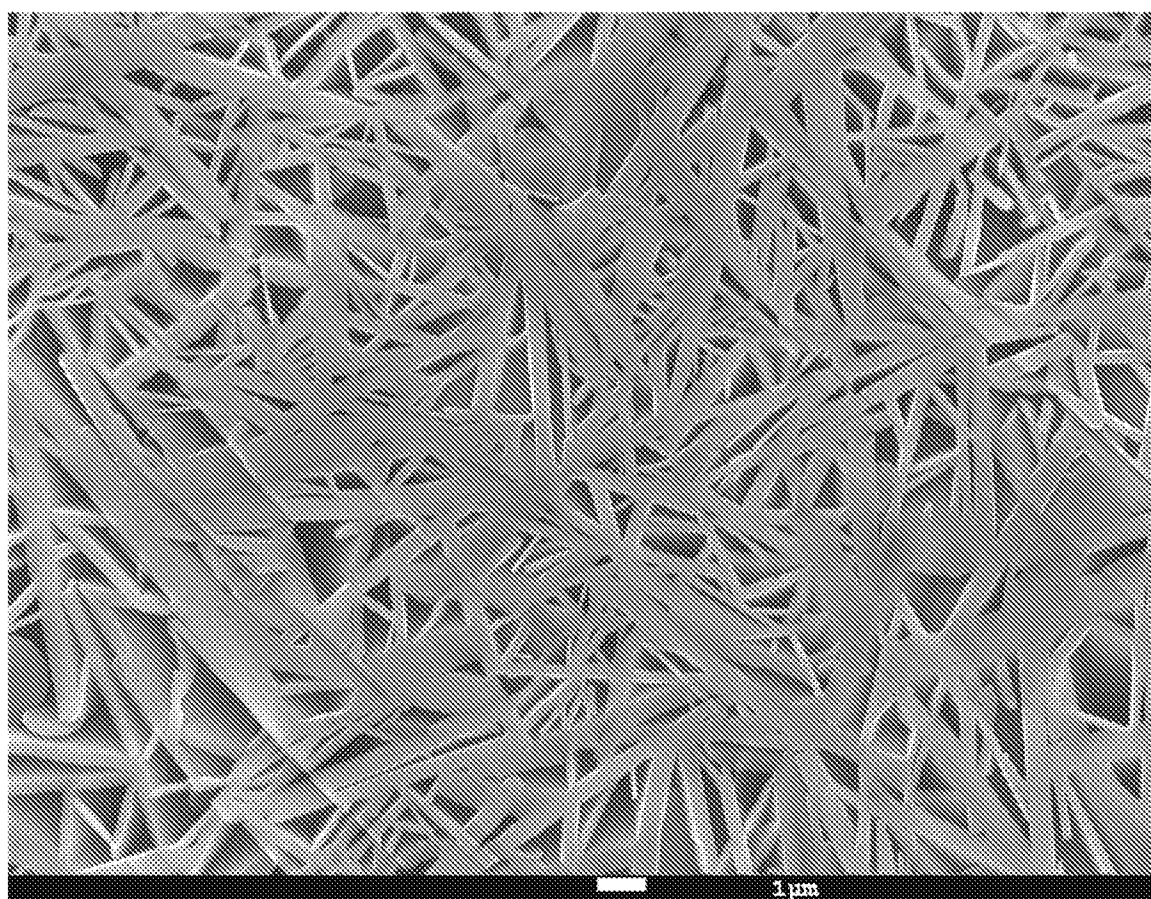
[0075] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
製造条件	ホウ素原子の量 (mol)	1.2	1.4	1.6	1.8	1.1	2.7
測定結果	窒化ホウ素片の 平均厚さ(μm)	0.10	0.18	0.15	0.19	0.14	0.32
	窒化ホウ素片の 平均長径(μm)	2.0	1.9	2.2	2.2	1.4	2.9
	窒化ホウ素片の 平均アスペクト比	19.7	10.6	14.6	11.8	10.1	9.0
	BET 比表面積 (m^2/g)	8.5	6.8	5.7	5.3	11.3	4.5
	平均粒子径 (μm)	89.6	91.0	91.4	90.5	89.6	90.0
	平均細孔径 (μm)	0.22	0.30	0.40	0.46	0.18	0.68
	圧壊強度 (MPa)	12.4	10.0	9.5	8.9	16.6	7.8
	熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	18.2	17.9	17.7	17.8	17.0	16.2

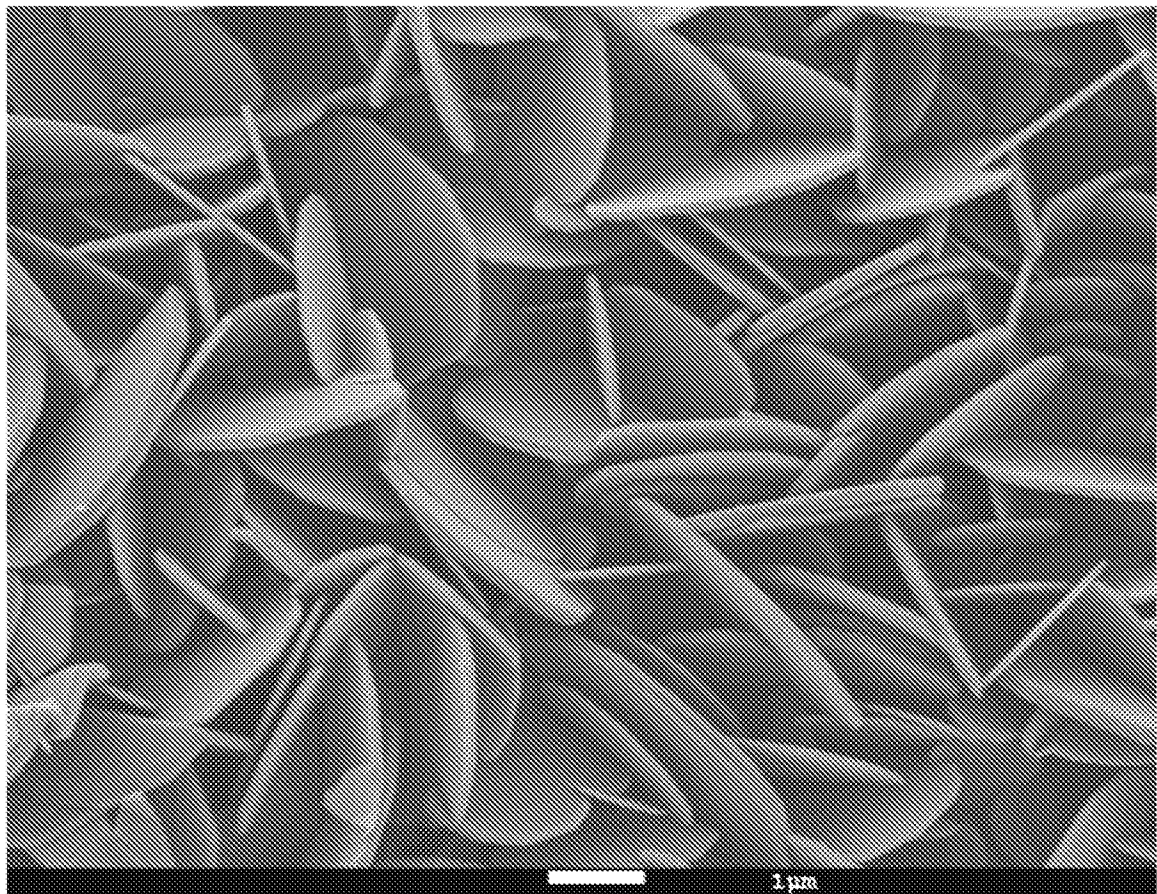
請求の範囲

- [請求項1] 炭化ホウ素を含む粒子を窒素雰囲気下で加圧及び加熱することにより、炭窒化ホウ素を含む粒子を得る工程と、
- 前記炭窒化ホウ素を含む粒子と、ホウ酸及び酸化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むホウ素源と、を含有する混合物を容器に充填する工程と、
- 前記容器内の気密性を高めた状態で、前記混合物を窒素雰囲気下で加圧及び加熱することにより、窒化ホウ素粒子を得る工程を備え、
- 前記混合物中の前記炭窒化ホウ素1 molに対して、前記ホウ素源のホウ素原子の量が1.0～2.2 molである、窒化ホウ素粒子の製造方法。
- [請求項2] 複数の窒化ホウ素片により構成されている窒化ホウ素粒子であって、
- 前記窒化ホウ素片の平均厚さが0.25 μm未満である、窒化ホウ素粒子。
- [請求項3] 前記複数の窒化ホウ素片同士が化学的に結合している、請求項2に記載の窒化ホウ素粒子。
- [請求項4] B E T比表面積が4.6 m²/g以上である、請求項2又は3に記載の窒化ホウ素粒子。
- [請求項5] 圧壊強度が8 MPa以上である、請求項2～4のいずれか一項に記載の窒化ホウ素粒子。
- [請求項6] 請求項2～5のいずれか一項に記載の窒化ホウ素粒子と、樹脂とを含有する、樹脂組成物。

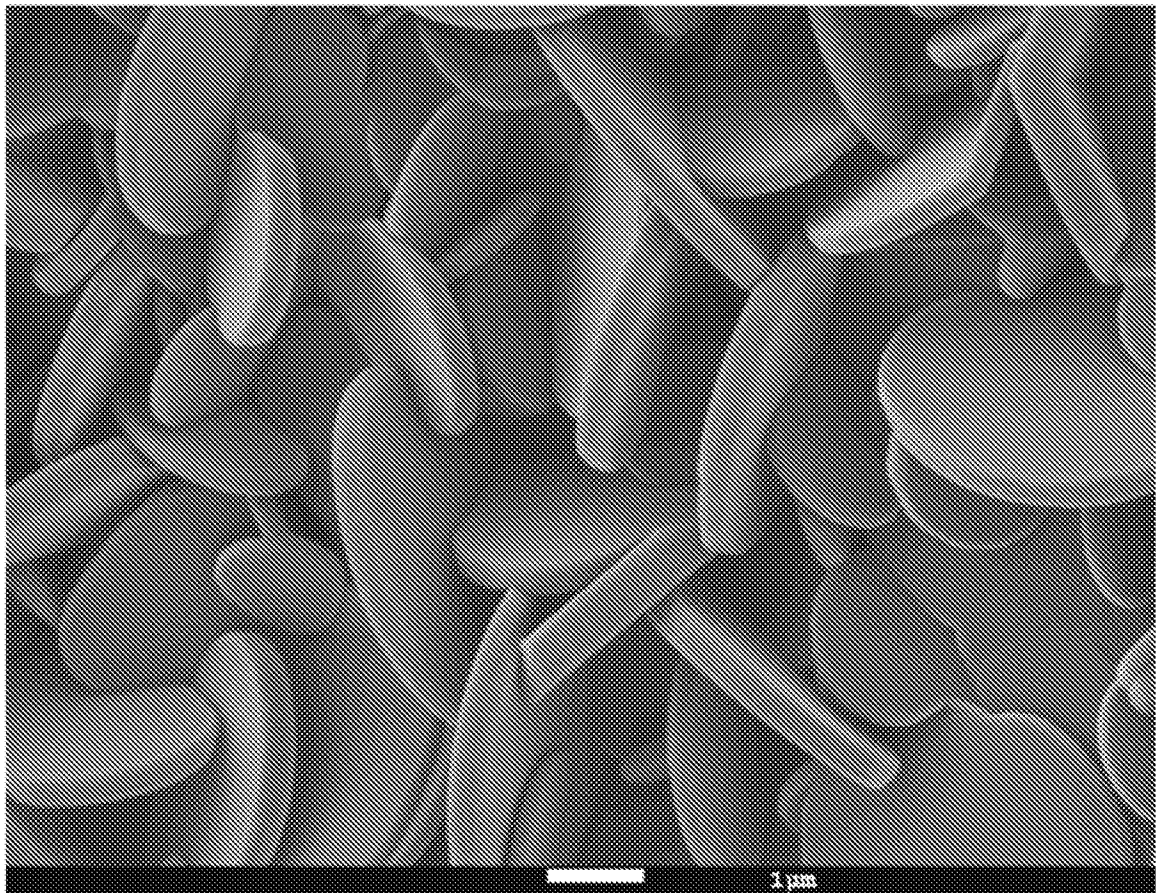
[1]



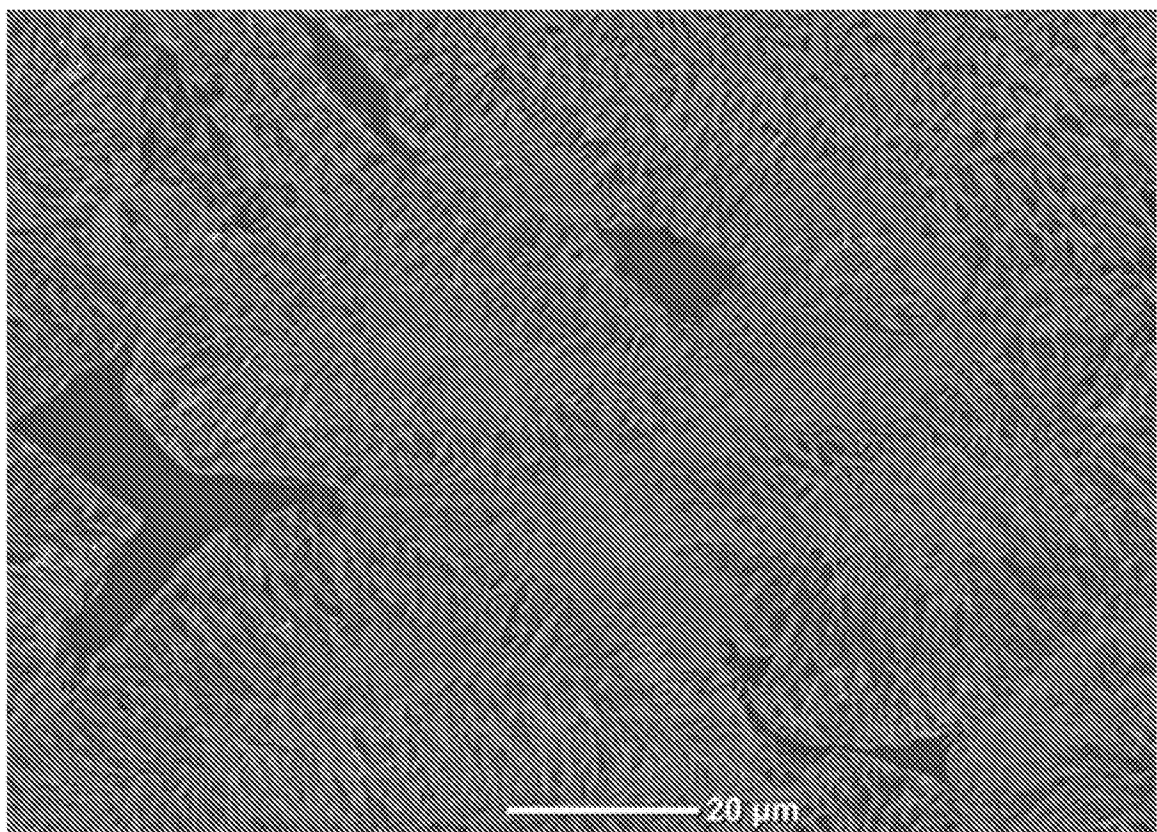
[2]



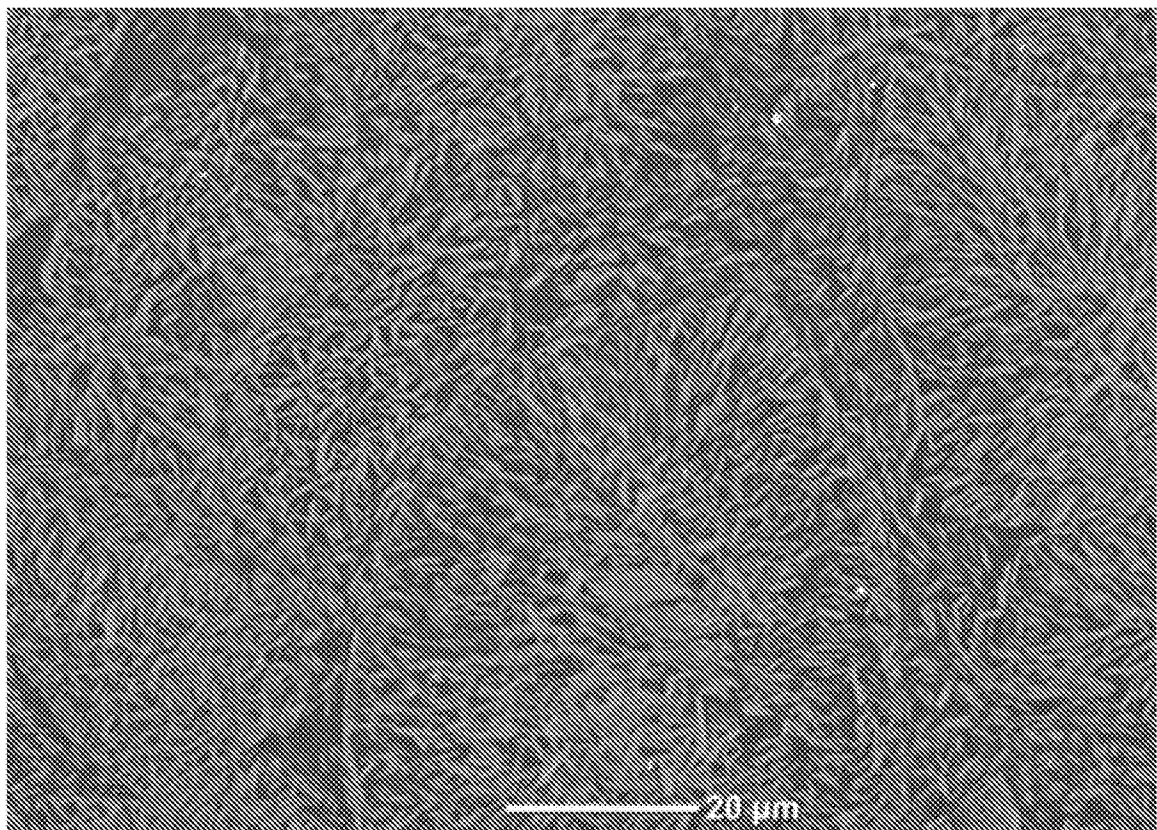
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 21/064</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/38</i> (2006.01)i FI: C01B21/064 J; C08L101/00; C08K3/38; C01B21/064 B		
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) C01B21/064; C08L101/00; C08K3/38		
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 2019-073409 A (DENKA CO LTD) 16 May 2019 (2019-05-16) example 1	2-6
Y		1
X	WO 2020/196679 A1 (DENKA CO LTD) 01 October 2020 (2020-10-01) examples 1-7	2-6
Y		1
Y	JP 2000-109306 A (KAGAKU GIJITSUCHO MUKIZAISHITSU KENKYUSHOCHO) 18 April 2000 (2000-04-18) example 2	1
A		2-6
Y	JP 10-291809 A (MITSUI CHEMICALS INC) 04 November 1998 (1998-11-04) claim 1, examples	1
A		2-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May 2022		Date of mailing of the international search report 31 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013237

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/038512 A1 (SHOWA DENKO KK) 09 March 2017 (2017-03-09) example 7, comparative example 3	2, 4, 6
A		1, 3, 5
X	WO 2016/092951 A1 (SHOWA DENKO KK) 16 June 2016 (2016-06-16) comparative examples 1, 3, 5	2, 4, 6
A		1, 3, 5
X	JP 2012-176910 A (MIZUSHIMA FERROALLOY CO LTD) 13 September 2012 (2012-09-13) claim 1	2, 4
A		1, 3, 5-6
A	WO 2020/196643 A1 (DENKA CO LTD) 01 October 2020 (2020-10-01) examples 1-7	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/013237

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-073409	A	16 May 2019	(Family: none)	
WO	2020/196679	A1	01 October 2020	KR 10-2021-0138720	A
				examples 1-7	
				TW 202043142	A
JP	2000-109306	A	18 April 2000	(Family: none)	
JP	10-291809	A	04 November 1998	(Family: none)	
WO	2017/038512	A1	09 March 2017	US 2018/0201818	A1
				example 7, comparative example 3	
				EP 3345865	A1
				KR 10-2018-0015683	A
				CN 107848801	A
				TW 201722848	A
WO	2016/092951	A1	16 June 2016	TW 201630806	A
				comparative example 1, 3, 5	
JP	2012-176910	A	13 September 2012	(Family: none)	
WO	2020/196643	A1	01 October 2020	KR 10-2021-0142639	A
				examples 1-7	
				TW 202102432	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 21/064(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i FI: C01B21/064 J; C08L101/00; C08K3/38; C01B21/064 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B21/064; C08L101/00; C08K3/38 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 2019-073409 A（デンカ株式会社）16.05.2019（2019-05-16） 実施例1	2-6
Y		1
X	WO 2020/196679 A1（デンカ株式会社）01.10.2020（2020-10-01） 実施例1-7	2-6
Y		1
Y	JP 2000-109306 A（科学技術庁無機材質研究所長）18.04.2000（2000-04-18） 実施例2	1
A		2-6
Y	JP 10-291809 A（三井化学株式会社）04.11.1998（1998-11-04） 請求項1、実施例	1
A		2-6
X	WO 2017/038512 A1（昭和電工株式会社）09.03.2017（2017-03-09） 実施例7、比較例3	2,4,6
A		1,3,5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.05.2022	国際調査報告の発送日 31.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 印出 亮太 4G 6217 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2016/092951 A1 (昭和電工株式会社) 16.06.2016 (2016 - 06 - 16)	2, 4, 6
A	比較例 1、3、5	1, 3, 5
X	JP 2012-176910 A (水島合金鉄株式会社) 13.09.2012 (2012 - 09 - 13)	2, 4
A	請求項 1	1, 3, 5-6
A	WO 2020/196643 A1 (デンカ株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01)	1-6
	実施例 1 - 7	

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/JP2022/013237

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-073409 A	16.05.2019	(ファミリーなし)	
WO 2020/196679 A1	01.10.2020	KR 10-2021-0138720 A 実施例 1 - 7 TW 202043142 A	
JP 2000-109306 A	18.04.2000	(ファミリーなし)	
JP 10-291809 A	04.11.1998	(ファミリーなし)	
WO 2017/038512 A1	09.03.2017	US 2018/0201818 A1 実施例 7、比較例 3 EP 3345865 A1 KR 10-2018-0015683 A CN 107848801 A TW 201722848 A	
WO 2016/092951 A1	16.06.2016	TW 201630806 A 比較例 1、3、5	
JP 2012-176910 A	13.09.2012	(ファミリーなし)	
WO 2020/196643 A1	01.10.2020	KR 10-2021-0142639 A 実施例 1 - 7 TW 202102432 A	