

(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
2020年1月2日(02.01.2020)

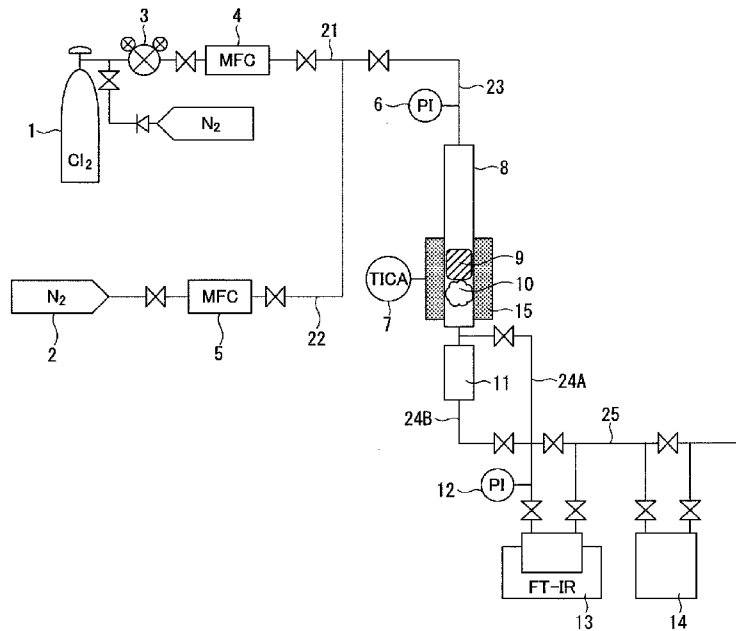


(10) 国際公開番号
WO 2020/003924 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 35/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/022194
- (22) 国際出願日: 2019年6月4日(04.06.2019)
- (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 2018-121137 2018年6月26日(26.06.2018) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 毛利 早紀(MOURI Saki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 栗原 秀行(KURIHARA Hideyuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田中 秀 ▲てつ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: BORON TRICHLORIDE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 三塩化ホウ素の製造方法



(57) Abstract: Provided is a production method for boron trichloride whereby high purity boron trichloride can be produced using a simple production method and production line blockages are unlikely to occur. This boron trichloride production method comprises: a metal chlorination step in which a chlorine gas-containing gas is caused to come in contact with a raw material boron carbide being a boron carbide containing a metal other than boron as an impurity, the chlorine gas in the chlorine gas-containing gas is reacted with the metal, a metal chloride is formed, and a boron carbide containing



WO 2020/003924 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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))

a metal chloride is obtained; a removal step in which the metal chloride is removed from the boron carbide containing the metal chloride obtained in the metal chlorination step; and a generation step in which the chlorine-gas containing gas is caused to come in contact with the boron carbide that has had the metal chloride removed during the removal step, the boron carbide and the chlorine gas in the chlorine-gas containing gas are reacted, and boron trichloride is generated.

(57) 要約 : 高純度の三塩化ホウ素を簡易な製造工程で製造することができ、且つ、製造ラインの閉塞が生じにくい三塩化ホウ素の製造方法を提供する。三塩化ホウ素の製造方法は、ホウ素以外の金属を不純物として含有する炭化ホウ素である原料炭化ホウ素に塩素ガス含有ガスを接触させ、金属に塩素ガス含有ガス中の塩素ガスを反応させて金属塩化物とし、金属塩化物を含有する炭化ホウ素を得る金属塩素化工程と、金属塩素化工程で得られた金属塩化物を含有する炭化ホウ素から金属塩化物を除去する除去工程と、除去工程で金属塩化物が除去された炭化ホウ素に塩素ガス含有ガスを接触させ、炭化ホウ素と塩素ガス含有ガス中の塩素ガスとを反応させて三塩化ホウ素を生成する生成工程と、を備える。

明 細 書

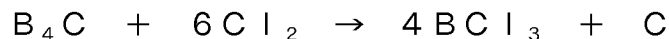
発明の名称：三塩化ホウ素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は三塩化ホウ素の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 三塩化ホウ素（ BCl_3 ）の製造方法の一つとして、炭化ホウ素（ B_4C ）に塩素ガス（ Cl_2 ）を反応させて塩素化する方法が知られている。この反応は、以下の反応式で表すことができる。



しかしながら、この製造方法においては、塩素化反応時に茶褐色のオイル状物が生成し、三塩化ホウ素の製造ラインを閉塞させるおそれがあるという問題があった。このオイル状物の主成分は、炭化ホウ素に不純物として含まれている鉄（ Fe ）等の金属が塩素ガスと反応して副生した金属塩化物である。また、このオイル状物中の金属塩化物が三塩化ホウ素に混入して、三塩化ホウ素の純度が低下するという問題もあった。

[0003] 炭化ホウ素に含まれている金属を除去して精製する技術が、例えば特許文献1に開示されている。この技術は、炭化ホウ素の粉体に塩酸、硫酸、硝酸等の酸性水溶液を接触させることにより、炭化ホウ素に含まれている金属を酸性水溶液に溶解させて除去するというものである。しかしながら、特許文献1に開示の技術を上記の三塩化ホウ素の製造方法に適用することには、以下のような問題があった。

[0004] 酸性水溶液は水を含有しているが、水は三塩化ホウ素を分解させるため、酸性水溶液で処理した炭化ホウ素を十分に乾燥させた後に、塩素化反応に供する必要がある。また、酸性水溶液での処理により発生した酸性廃液を後処理する必要がある。すなわち、特許文献1に開示の技術を上記の三塩化ホウ素の製造方法に適用すると、三塩化ホウ素の製造工程が複雑化するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許公開公報 2008年第272688号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、高純度の三塩化ホウ素を簡易な製造工程で製造することができ、且つ、製造ラインの閉塞が生じにくい三塩化ホウ素の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔1〕～〔6〕の通りである。

〔1〕 ホウ素以外の金属を不純物として含有する炭化ホウ素である原料炭化ホウ素に、300℃以上700℃以下の温度で塩素ガス含有ガスを接触させ、前記金属に前記塩素ガス含有ガス中の塩素ガスを反応させて金属塩化物とし、前記金属塩化物を含有する炭化ホウ素を得る金属塩素化工程と、

前記金属塩素化工程で得られた前記金属塩化物を含有する炭化ホウ素から前記金属塩化物を除去する除去工程と、

前記除去工程で前記金属塩化物が除去された前記炭化ホウ素に塩素ガス含有ガスを接触させ、前記炭化ホウ素と前記塩素ガス含有ガス中の塩素ガスとを反応させて三塩化ホウ素を生成する生成工程と、

を備える三塩化ホウ素の製造方法。

[0008] 〔2〕 前記生成工程において前記炭化ホウ素と前記塩素ガス含有ガスとを50℃以上1100℃以下の温度で接触させる〔1〕に記載の三塩化ホウ素の製造方法。

〔3〕 前記金属が鉄、アルミニウム、カルシウム、クロム、ケイ素、及びチタンのうちの少なくとも1種である〔1〕又は〔2〕に記載の三塩化ホウ素の製造方法。

[4] 前記金属が鉄を含み、前記除去工程によって前記金属塩化物が除去された前記炭化ホウ素に含有される鉄の含有量が0.30質量%未満である[3]に記載の三塩化ホウ素の製造方法。

[0009] [5] 前記原料炭化ホウ素は、レーザー回折法により測定されたD95が500 μ m以下である粉体であり、前記D95とは、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が95%となる粒子径である[1]～[4]のいずれか一項に記載の三塩化ホウ素の製造方法。

[6] 前記金属塩素化工程において使用される前記塩素ガス含有ガスは、50体積%以上100体積%以下の塩素ガスと残部の不活性ガスとからなる[1]～[5]のいずれか一項に記載の三塩化ホウ素の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高純度の三塩化ホウ素を簡易な製造工程で製造することができ、且つ、製造ラインの閉塞が生じにくい。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係る三塩化ホウ素の製造方法を説明する三塩化ホウ素製造装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 炭化ホウ素と塩素ガスを反応させて三塩化ホウ素を製造する方法において原料として使用される炭化ホウ素（原料炭化ホウ素）には、ホウ素以外の金属が不純物として含有される場合がある。不純物の金属としては、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、カルシウム（Ca）、クロム（Cr）、ケイ素（Si）、チタン（Ti）等が挙げられ、これらの金属のうち少なくとも1種が、酸化物等の形態で炭化ホウ素中に含有される。上記の金属の中で鉄の含有量が特に多い場合があり、炭化ホウ素の製造時（粉碎時）に使用されるボールミルに由来すると考えられる。

[0013] 炭化ホウ素中に金属が含有されていると、三塩化ホウ素を生成する塩素化反応時に炭化ホウ素と同時に金属も塩素化されるため、主生成物である三塩化ホウ素とともに副生成物である金属塩化物が生成する。この金属塩化物は

茶褐色のオイル状物となり、三塩化ホウ素の製造ライン上の冷却点に析出するので、蓄積すれば製造ラインを閉塞させるおそれがある。

[0014] また、金属の塩素化により塩化鉄(III) (FeCl_3)、塩化アルミニウム (AlCl_3)、塩化チタン(IV) (TiCl_4)、四塩化ケイ素 (SiCl_4) 等が副生すると、これらの金属塩化物は、気体状である三塩化ホウ素の製品中にも混入するおそれがあるので、製品の純度が低下するおそれがある。

[0015] 本発明者らは、鋭意検討した結果、炭化ホウ素と塩素ガスを反応させて三塩化ホウ素を製造するに際して、炭化ホウ素中に不純物として含有される金属が塩素化反応して副生した金属塩化物を、簡易な工程で除去し、高純度の三塩化ホウ素を製造することができる方法を見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] 以下、本発明の一実施形態について説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、そのような変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。例えば、本実施形態において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれに限定されるものではなく、本発明の効果が奏される範囲内で適宜変更して実施することが可能である。

[0017] 本実施形態の三塩化ホウ素の製造方法は、ホウ素以外の金属を不純物として含有する炭化ホウ素である原料炭化ホウ素に塩素ガス含有ガスを接触させ、金属に塩素ガス含有ガス中の塩素ガスを反応させて金属塩化物とし、金属塩化物を含有する炭化ホウ素を得る金属塩素化工程と、金属塩素化工程で得られた金属塩化物を含有する炭化ホウ素から金属塩化物を除去する除去工程と、除去工程で金属塩化物が除去された炭化ホウ素に塩素ガス含有ガスを接触させ、炭化ホウ素と塩素ガス含有ガス中の塩素ガスとを反応させて三塩化ホウ素を生成する生成工程と、を備える。

[0018] [金属塩素化工程]

金属塩素化工程は、原料炭化ホウ素に塩素ガス含有ガスを接触させ、炭化ホウ素の塩素化を抑制しつつ金属を塩素化して金属塩化物とし、金属塩化物を含有する炭化ホウ素を得る工程である。炭化ホウ素の塩素化を抑制しながら原料炭化ホウ素中の金属の塩素化を選択的に行う方法は特に限定されるものではないが、例えば、炭化ホウ素の塩素化は生じにくく且つ金属の塩素化は生じやすい反応条件で塩素化反応を行う方法が挙げられる。

[0019] 例えば反応温度であれば、金属塩素化工程において原料炭化ホウ素と塩素ガス含有ガスとを300℃以上700℃以下の温度で接触させれば、炭化ホウ素の塩素化を抑制しつつ金属を優先的に塩素化させて金属塩化物とすることができる。金属塩素化工程における反応温度が上記の温度範囲を外れると、炭化ホウ素の塩素化が生じたり、金属の塩素化が不十分となったりする場合があるので、高純度の三塩化ホウ素を簡易な製造工程で製造することができ、且つ、製造ラインの閉塞が生じにくいという効果が十分に奏されないおそれがある。

[0020] なお、炭化ホウ素の塩素化が抑制され金属が優先的に塩素化される温度とは、金属塩化物の生成が茶褐色、褐色、黄色等の有色の汚れとして確認できるとともに、生成するガス中の三塩化ホウ素の濃度が0.1質量%未満である温度である。このような温度は、通常は300℃以上700℃以下であるが、500℃超過であると、金属塩素化工程において少量ながら三塩化ホウ素の生成反応が生じるおそれがあるため、三塩化ホウ素の生産に対してロスにつながる。よって、金属塩素化工程において原料炭化ホウ素と塩素ガス含有ガスとを接触させる温度は、300℃以上500℃以下とすることがより好ましい。

[0021] 金属塩素化工程においては、炭化ホウ素の塩素化を抑制しながら原料炭化ホウ素中の金属の塩素化を行う反応容器内に、原料炭化ホウ素を配した上で、塩素ガス含有ガスを導入するが、常温の塩素ガス含有ガスを反応容器内に導入してもよいし、高温（例えば300℃以上700℃以下）に加熱した塩素ガス含有ガスを反応容器内に導入してもよい。

[0022] 金属塩素化工程の塩素化は、大気圧以下の圧力環境下にて実施できるが、0.09 MPa以上0.11 MPa以下の圧力環境下において実施することが好ましい。0.09 MPa以上であれば、原料炭化ホウ素と塩素ガス含有ガスとの接触効率が良好となり、0.11 MPa以下であれば、反応容器の気密性が保ちやすい。

金属塩素化工程において用いる塩素ガス含有ガスの流量は特に限定されるものではないが、塩素ガスの流量（線速度）として、0.5 m/min以上2.5 m/min以下とすることができる。

[0023] 金属塩素化工程において使用される塩素ガス含有ガスとしては、50体積%以上100体積%未満の塩素ガスと残部の不活性ガスとからなる混合ガスを用いることができるし、不活性ガスを含有しない100体積%の塩素ガスを用いることもできる。混合ガスに使用可能な不活性ガスの種類は特に限定されるものではないが、例えば、窒素ガス、アルゴン、ヘリウムが挙げられる。

[0024] 原料炭化ホウ素は、レーザー回折法により測定されたD95が3 μm以上500 μm以下である粉体であることが好ましく、D95が5 μm以上1000 μm以下である粉体であることがより好ましい。上記のような原料炭化ホウ素を用いれば、塩素ガスとの反応速度が大きくなるので、後述する生成工程における三塩化ホウ素の生成効率が良好となる。

なお、D95とは、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が95%となる粒子径である。

[0025] [除去工程]

除去工程は、金属塩素化工程で得られた金属塩化物を含有する炭化ホウ素から、金属塩化物を除去する工程である。三塩化ホウ素の生成前であれば、炭化ホウ素から金属塩化物を分離することが容易であるので、炭化ホウ素から金属を簡易な工程で十分に除去することが可能である。

[0026] 炭化ホウ素から金属塩化物を除去する方法は特に限定されるものではないが、例えば金属塩化物が塩化鉄(III)、塩化アルミニウム、塩化チタン(IV)

）、四塩化ケイ素のように比較的低温で気化する化合物である場合であれば、金属塩化物を含有する炭化ホウ素を高温に保持して金属塩化物を気化させることによって炭化ホウ素から分離することができる。

[0027] 金属塩化物を気化させる方法によれば、非常に容易に炭化ホウ素から金属塩化物を分離することができるので、前述した従来技術のように金属を除去した後に炭化ホウ素を乾燥したり、廃液を後処理したりする必要がない。すなわち、非常に簡易な工程によって炭化ホウ素から金属を除去することができる。よって、三塩化ホウ素の製造工程全体についても、非常に簡易な工程とすることができる。

[0028] 金属塩化物を含有する炭化ホウ素の保持温度は、金属塩化物が気化する温度以上の温度とすればよいが、金属塩素化工程において原料炭化ホウ素と塩素ガス含有ガスとを300℃以上700℃以下の温度で接触させて金属を塩素化させる場合には、その温度において、塩素化により生成した金属塩化物が気化し、炭化ホウ素から金属が除去される。すなわち、金属塩素化工程と除去工程とが同時に進行する。

[0029] ただし、金属塩化物を含有する炭化ホウ素の保持温度が300℃未満であると、金属塩化物（例えば塩化鉄（III））が十分に気化しない場合があるため、炭化ホウ素からの金属の除去が不十分となるおそれがある。よって、除去工程における金属塩化物を含有する炭化ホウ素の保持温度は、400℃以上とすることがより好ましい。

[0030] 除去工程においては、金属塩化物が除去された炭化ホウ素に含有されるホウ素以外の金属の合計の含有量が0.30質量%未満、好ましくは0.25質量%以下、さらに好ましくは0.20質量%以下となるように、炭化ホウ素から金属塩化物を除去することが好ましく、また金属塩化物が除去された炭化ホウ素に含有される鉄の含有量が0.30質量%未満、好ましくは0.25質量%以下、さらに好ましくは0.20質量%以下となるように、炭化ホウ素から金属塩化物を除去することが好ましい。そうすれば、高純度の三塩化ホウ素を得ることが容易となる。

[0031] 除去工程における金属塩化物の気化は、大気圧以下の圧力環境下にて実施できるが、0.09 MPa以上0.11 MPa以下の圧力環境下において実施することが好ましい。0.09 MPa以上であれば、金属塩化物が除去されやすく、0.11 MPa以下であれば、除去工程を行う容器の気密性が保ちやすい。

[0032] 〔生成工程〕

生成工程は、除去工程で金属塩化物が除去された炭化ホウ素に塩素ガス含有ガスを接触させ、炭化ホウ素と塩素ガス含有ガス中の塩素ガスとを反応させて三塩化ホウ素を生成する工程である。

[0033] 金属を塩素化する反応と炭化ホウ素を塩素化する反応とを分けて別工程で行うことにより、金属が十分に除去された炭化ホウ素を塩素化して三塩化ホウ素を製造することができる。そのため、生成工程においては、反応系内に存在する金属塩化物は微量であるので、高純度の三塩化ホウ素を簡易な製造工程で製造することができ、且つ、製造ラインの閉塞が生じにくい。

[0034] 生成工程において炭化ホウ素と塩素ガス含有ガスとを接触させる温度は、三塩化ホウ素が生成するならば特に限定されるものではないが、550℃以上1100℃以下であることが好ましく、800℃以上1100℃以下であることがより好ましく、900℃以上1000℃以下であることがさらに好ましい。生成工程において炭化ホウ素と塩素ガス含有ガスとを接触させる温度が上記の温度であれば、三塩化ホウ素の生成速度が十分に高いことに加えて、生成工程の反応を行う反応容器やその周辺の部材に損傷が生じにくい。

[0035] 生成工程において使用される塩素ガス含有ガスは、50体積%以上100体積%未満の塩素ガスと残部の不活性ガスとからなる混合ガスとすることもできるが、不活性ガスを含有しない100体積%の塩素ガスとすることが好ましい。塩素ガスを不活性ガスで希釈した混合ガスを塩素ガス含有ガスとして用いると、生成した三塩化ホウ素と不活性ガスとが混在することとなり、これらの分離が必要となる。不活性ガスの種類は特に限定されるものではないが、窒素ガス、アルゴン、ヘリウムが挙げられる。

生成工程と金属塩素化工程とでは、同種の塩素ガス含有ガスを用いてもよいし、別種の塩素ガス含有ガスを用いてもよい。すなわち、生成工程と金属塩素化工程とで、塩素ガス含有ガス中の塩素ガスの割合は同一でもよいし、異なってもよい。

[0036] なお、金属塩素化工程、除去工程、及び生成工程の3工程は、全て同一の反応容器内で行ってもよいし、3工程のうち一部又は全部の工程を別々の反応容器内で行ってもよい。金属塩素化工程の終了後に炭化ホウ素を別の反応容器に移し替える際には、移し替え操作をグローブボックス内等の乾燥環境下で行うことが好ましい。3工程で用いる反応容器の材質は、塩素ガス、三塩化ホウ素、塩化水素等によって腐食されないものであるならば特に限定されるものではなく、例えば黒鉛、金属、セラミックでもよい。

[0037] また、本実施形態の三塩化ホウ素の製造方法によって製造された三塩化ホウ素は、三塩化ホウ素以外の不純物として、酸素ガス、窒素ガス、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、水素ガス、ヘリウム、塩化水素、四塩化ケイ素等を含んでいる場合がある。これらの不純物は、一般的な蒸留によって除去することができる。

[0038] 以下に、本実施形態の三塩化ホウ素の製造方法について、三塩化ホウ素製造装置の一例を示す図1を参照しながらさらに詳細に説明する。なお、図1においては、本発明の特徴を分かりやすくするために、説明の便宜上、要部を拡大して図示している場合があり、図1に示した各構成要素の寸法比率等は、実際の三塩化ホウ素製造装置と同じであるとは限らない。

[0039] 図1に示す三塩化ホウ素製造装置は、塩素ガスが充填された塩素ガス容器1（例えばボンベ）と、不活性ガスである窒素ガスが充填された窒素ガス容器2（例えばボンベ）と、炭化ホウ素（原料炭化ホウ素）の粉末9が装填される石英製の管状反応容器8と、ガス中の三塩化ホウ素、水分、塩化水素等を分析することができるフーリエ変換赤外分光装置13と、生成した気体状の三塩化ホウ素を液化して捕集する捕集容器14と、を備えている。

[0040] 管状反応容器8の内部には、塩素化反応等の反応が行われる反応部が設け

られており、この反応部に炭化ホウ素（原料炭化ホウ素）の粉末 9 が石英ウール 10 上に支持されつつ装填されている。そして、この反応部は、ヒーター 7 によって温度制御されるとともに、断熱材 15 に覆われて保温されている。

三塩化ホウ素を製造する際には、まず塩素ガスを塩素ガス容器 1 から配管 21、23 を介して管状反応容器 8 に導入する。その際には、レギュレーター 3 にて塩素ガスの供給圧を調整しつつ、マスフローコントローラー 4 にて塩素ガスの流量を調整する。

[0041] 塩素ガスを不活性ガスで希釈した混合ガスを管状反応容器 8 に導入する場合は、配管 21 の中間部分において（すなわち、管状反応容器 8 よりも上流側で）塩素ガスと窒素ガスとを混合し、配管 21 内で調製された混合ガスを配管 23 を介して管状反応容器 8 に導入する。

[0042] すなわち、窒素ガス容器 2 と配管 21 の中間部分とを連通する配管 22 が配されており、窒素ガスが窒素ガス容器 2 から配管 22 を介して配管 21 の中間部分に導入されて、塩素ガスと窒素ガスが混合されるようになっている。このとき、マスフローコントローラー 5 により窒素ガスの流量が調整可能となっているので、混合ガス中の塩素ガスの割合はマスフローコントローラー 5 により調整可能となっている。

[0043] 管状反応容器 8 の反応部には炭化ホウ素（原料炭化ホウ素）の粉末 9 が装填されており、金属塩素化工程及び除去工程では、炭化ホウ素（原料炭化ホウ素）の粉末 9 が、ヒーター 7 によって、炭化ホウ素と塩素ガスとの反応が生じにくい温度（300℃以上700℃以下）に加熱される。そこに塩素ガスが導入されて炭化ホウ素（原料炭化ホウ素）の粉末 9 と接触するため、炭化ホウ素の塩素化が抑制されつつ、炭化ホウ素（原料炭化ホウ素）の粉末 9 に含有されている金属が塩素ガスと優先的に反応して塩素化し、金属塩化物が生成する（金属塩素化工程）。

[0044] なお、この金属塩素化工程は、大気圧の圧力環境下で行ってもよいし、大気圧よりも低圧の圧力環境下で行ってもよい。金属塩素化工程を大気圧より

も低圧の圧力環境下で行う場合には、図示しない真空ポンプを用いて三塩化ホウ素製造装置の内部を減圧すればよい。管状反応容器 8 内の圧力は、圧力計 6 によって測定することができる。

[0045] 生成した金属塩化物が、例えば塩化鉄 (III)、塩化アルミニウム、塩化チタン (IV)、四塩化ケイ素のように比較的低温で気化する化合物である場合は、生成してすぐに管状反応容器 8 の反応部において気化し、炭化ホウ素から分離する (除去工程)。すなわち、本実施形態の場合には、金属塩素化工程と除去工程が同時に進行する。その結果、管状反応容器 8 内の炭化ホウ素から金属が除去される。

[0046] 金属塩素化工程と除去工程においては、バルブの開閉制御により、配管 24 A は流通不可、配管 24 B は流通可能となっているので、気化した金属塩化物は塩素ガスによって冷却部 11 に送られて冷却され液化又は固化する。そして、液化又は固化により金属塩化物が除去されたガスは、フーリエ変換赤外分光装置 13 を経由した後に配管 25 を介して三塩化ホウ素製造装置の外部に送られる。このとき、ガスは、捕集容器 14 を経由せずに三塩化ホウ素製造装置の外部に送られるようになっている。

[0047] 炭化ホウ素 (原料炭化ホウ素) の粉末 9 からの金属の除去が完了したら、塩素ガス容器 1 からの塩素ガスの導入を止め、三塩化ホウ素製造装置の内部を流通するガスを窒素ガスのみとして、管状反応容器 8 内のガスを窒素ガスで置換する。そして、ヒーター 7 によって反応部を加熱し、炭化ホウ素の粉末 9 の温度を、炭化ホウ素と塩素ガスとの反応により三塩化ホウ素の生成が開始する生成開始温度以上の温度 (例えば 550℃ 以上 1100℃ 以下) に上昇させる。

[0048] 炭化ホウ素の粉末 9 の温度が上記生成開始温度以上の温度になったら、窒素ガスの導入を止め、再び塩素ガス容器 1 から塩素ガスを管状反応容器 8 に導入する。ここで、炭化ホウ素と塩素ガスとの反応が開始し、三塩化ホウ素が生成する (生成工程)。生成した三塩化ホウ素は、生成工程における管状反応容器 8 内の温度においては気体状であるので、塩素ガスによって管状反

応容器 8 から下流側に送り出される。

[0049] 生成工程においては、バルブの開閉制御により、配管 24 A は流通可能、配管 24 B は流通不可となっているので、気体状の三塩化ホウ素は塩素ガスによってフーリエ変換赤外分光装置 13 に送られ、分析が行われる。ガス中の三塩化ホウ素の分析を行うことにより、三塩化ホウ素の純度、収量、収率等を算出することができる。

[0050] フーリエ変換赤外分光装置 13 を経由したガスは、配管 25 を介して捕集容器 14 に送られる。そして、捕集容器 14 内でガスが例えば 0℃程度に冷却され三塩化ホウ素が液化するので、三塩化ホウ素と塩素ガスが分離されて、三塩化ホウ素は捕集容器 14 内に捕集され、塩素ガスは配管 25 を介して三塩化ホウ素製造装置の外部に送られる。配管 24 A、24 B、25 内の圧力は、圧力計 12 によって測定することができる。

実施例

[0051] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。なお、実施例及び比較例における各種分析値等は、次のような方法で測定した。原料炭化ホウ素の粉末の粒子径 D₉₅ は、湿式レーザー回折散乱法により測定した。D₉₅ とは、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が 95% となる粒子径である。粒子径 D₉₅ の測定に使用した装置は、マイクロトラック・ベル株式会社製のレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置「マイクロトラック」である。測定条件は、以下の通りである。

[0052] 測定時間 : 30 秒
粒子透過性 : 透過
粒子屈折率 : 2.00
粒子形状 : 非球形
溶媒名 : エタノール
溶媒屈折率 : 1.36
測定範囲 : 0.021 - 1408 μm

[0053] ホウ素以外の金属の含有量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（

ICP発光分光分析法)により測定した。

三塩化ホウ素の濃度及び生成量は、THERMO FISHER SCIENTIFIC社製のフーリエ変換赤外分光装置により測定した。

窓板の材質：フッ化バリウム (BaF_2)

セル長 : 10 cm

データ間隔 : 0.964 cm^{-1} 、

スキャン回数 : 16

分析に用いた波数 : 1908 cm^{-1}

三塩化ホウ素の収率は、原料炭化ホウ素の仕込み量から計算される三塩化ホウ素の理論生成量に対する三塩化ホウ素の実際の生成量の割合を計算することによって算出した。

[0054] [実施例1]

図1の三塩化ホウ素製造装置と同様の構成の三塩化ホウ素製造装置を用い、上記実施形態と同様の操作を行って原料炭化ホウ素の粉末と塩素ガス含有ガスとを反応させ、三塩化ホウ素を製造した。

[0055] 塩素ガス含有ガスとしては、純度99.999体積%、水分含有量0.9体積ppmの市販の高純度塩素ガスを用いた。

原料炭化ホウ素の粉末としては、レーザー回折法により測定したD95が48 μm である炭化ホウ素粉末を用いた。また、この原料炭化ホウ素の粉末が含有するホウ素以外の金属の種類と含有量は、以下の通りである。すなわち、鉄0.30質量%、アルミニウム0.027質量%、カルシウム0.037質量%、クロム0.012質量%、ケイ素0.78質量%である。

[0056] この原料炭化ホウ素の粉末0.3gを石英製の管状反応容器内に装填し、流量125.6 ccm (cm^3/min)の窒素ガスを管状反応容器に供給しながら、原料炭化ホウ素の粉末を15分間かけて450℃に昇温した。その後、管状反応容器に供給するガスを窒素ガスから上記塩素ガス含有ガス(高純度塩素ガス)に切り換え、大気圧下で1時間にわたって常温の塩素ガス含有ガスを管状反応容器に供給することにより(流量は常温で125.6 cc

m)、原料炭化ホウ素の粉末に含有される金属と塩素ガスとを反応させて金属を塩素化し、金属塩化物とした。生成した金属塩化物は450℃で気化し、炭化ホウ素の粉末から除去された。

[0057] 上記の塩素化反応中は、管状反応容器から排出される排出ガスをフーリエ変換赤外分光光度計に引き込んで、排出ガスの赤外分光分析を行った。そして、塩素化反応中の排出ガス中の三塩化ホウ素の濃度が0.02体積%以下であることを確認しながら、塩素化反応を行った。塩素化反応が終了したら、管状反応容器に供給するガスを塩素ガス含有ガスから窒素ガスに切り換え、常温で流量125.6ccmの窒素ガスを管状反応容器に10分間供給することにより、管状反応容器内のガスを窒素ガスで置換した。その後、管状反応容器から炭化ホウ素の粉末を採取し、誘導結合プラズマ発光分光分析により鉄の含有量を測定した。その結果、炭化ホウ素中の鉄の含有量は、0.10質量%であった。

[0058] 次に、常温で流量125.6ccmの窒素ガスを管状反応容器に供給しながら、炭化ホウ素の粉末を30分間かけて900℃に昇温した。その後、管状反応容器に供給するガスを窒素ガスから塩素ガス含有ガスに切り換え、大気圧下で10分間にわたって常温の塩素ガス含有ガスを供給することにより(流量は125.6ccm)、炭化ホウ素と塩素ガスとを反応させて三塩化ホウ素を生成させた。

[0059] 三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる有色の汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上に見られることはなく、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することもなかった。生成した三塩化ホウ素を三塩化ホウ素製造装置の捕集容器に0℃で捕集し、誘導結合プラズマ発光分光分析を行った。その結果、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は50質量ppbで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は98%であった。

[0060]

[表1]

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3		
原料炭化ホウ素のD95(μm)	48	48	48	48	48	100	500	1-3mm	48	48	48		
温度(°C)	450	300	375	450	450	450	450	450	-	250	750		
時間(h)	1	1	1	1	3	1	1	1	-	1	1		
塩素ガス含有ガス中の 塩素ガスの濃度(体積%)	100	100	100	50	100	100	100	100	-	100	100		
鉄の含有量(質量%)	0.10	0.22	0.16	0.20	0.13	0.10	0.10	0.13	0.30	0.30	-		
温度(°C)	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900		
塩素ガス含有ガス中の 塩素ガスの濃度(体積%)	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100	100		
製造ライン上の汚れ	なし	なし	なし	薄い汚れ	なし	なし	なし	なし	濃い汚れ	あり	なし		
鉄の含有量(質量ppb)	50	100	80	100	60	60	60	70	3000	3000	-		
アルミニウムの含有量(質量ppb)	6	6	6	6	6	6	6	6	270	6	-		
三塩化ホウ素の収率(%)	98	98	98	98	98	95	90	30	98	98	10未満		

[0061] [実施例2]

原料炭化ホウ素の粉末に含有される金属と塩素ガスとを反応させて金属を塩素化する温度、及び、金属塩化物を除去する温度を300℃とした点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。その結果、金属塩化物を除去した後の炭化ホウ素中の鉄の含有量は、0.22質量%であった。また、三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる有色の汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上に見られることはなく、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することもなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は100質量ppbで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は98%であった。

[0062] [実施例3]

原料炭化ホウ素の粉末に含有される金属と塩素ガスとを反応させて金属を塩素化する温度、及び、金属塩化物を除去する温度を375℃とした点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。その結果、金属塩化物を除去した後の炭化ホウ素中の鉄の含有量は、0.16質量%であった。また、三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる有色の汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上に見られることはなく、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することもなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は80質量ppbで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は98%であった。

[0063] [実施例4]

原料炭化ホウ素の粉末に含有される金属の塩素化反応に使用する塩素ガス含有ガスと、炭化ホウ素の塩素化反応に使用する塩素ガス含有ガスとを、塩素ガスを窒素ガスで希釈した混合ガスとした点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。混合ガス中の塩素ガスの濃度は50体積%とした。

[0064] その結果、金属塩化物を除去した後の炭化ホウ素中の鉄の含有量は、0.20質量%であった。また、三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる茶色の薄い汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上（管状反応容

器の下流側開口部)に見られたが、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することはなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は100質量ppbで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は98%であった。

[0065] [実施例5]

原料炭化ホウ素の粉末と塩素ガス含有ガスとを接触させる時間を3時間とした点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。その結果、金属塩化物を除去した後の炭化ホウ素中の鉄の含有量は、0.13質量%であった。また、三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる有色の汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上に見られることはなく、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することもなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は60質量ppbで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は98%であった。

[0066] [実施例6]

原料炭化ホウ素の粉末の粒子径D₉₅が100μmである点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。その結果、金属塩化物を除去した後の炭化ホウ素中の鉄の含有量は、0.10質量%であった。また、三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる有色の汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上に見られることはなく、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することもなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は60質量ppbで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は95%であった。

[0067] [実施例7]

原料炭化ホウ素の粉末の粒子径D₉₅が500μmである点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。その結果、金属塩化物を除去した後の炭化ホウ素中の鉄の含有量は、0.10質量%であった。また、三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる有色の汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上に見られることはなく、三塩化ホウ素製造装置の製

造ラインが閉塞することもなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は60質量ppbで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は90%であった。

[0068] [実施例8]

原料炭化ホウ素の粉末が、目開き5.60mmの乾式篩を通過し、目開き3.35mmの乾式篩残分が20質量%以下となり、目開き1mmの乾式篩残分が65質量%以上となるものである点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。

その結果、金属塩化物を除去した後の炭化ホウ素中の鉄の含有量は、0.13質量%であった。また、三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる有色の汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上に見られることはなく、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することもなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は70質量ppbで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は30%であった。

[0069] [比較例1]

原料炭化ホウ素の粉末に含有される金属の塩素化を行わず、金属を除去していない原料炭化ホウ素に塩素ガスを反応させて炭化ホウ素の塩素化を行った点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。金属を除去していない原料炭化ホウ素の粉末中の鉄の含有量は、0.30質量%であった。

[0070] 三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる茶褐色の濃い汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上（管状反応容器の下流側開口部）に見られたが、10分間の反応時間の間では、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することはなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は3質量ppmで、アルミニウムの含有量は270質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は98%であった。

[0071] [比較例2]

原料炭化ホウ素の粉末に含有される金属と塩素ガスとを反応させて金属を塩素化する温度、及び、金属塩化物を除去する温度を250℃とした点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。その結果、炭化ホウ素の粉末中の鉄の含有量は、0.30質量%であった。

[0072] また、三塩化ホウ素の生成反応中は、金属塩化物と思われる茶褐色の汚れが三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上（管状反応容器の下流側開口部）に見られたが、三塩化ホウ素製造装置の製造ラインが閉塞することはなかった。さらに、生成した三塩化ホウ素中の鉄の含有量は3質量ppmで、アルミニウムの含有量は6質量ppbであった。また、三塩化ホウ素の収率は98%であった。

[0073] [比較例3]

原料炭化ホウ素の粉末に含有される金属と塩素ガスとを反応させて金属を塩素化する温度、及び、金属塩化物を除去する温度を750℃とした点以外は、実施例1と同様にして三塩化ホウ素を製造した。しかし、原料炭化ホウ素の粉末に含有される金属と塩素ガスとを反応させて金属を塩素化する工程で、炭化ホウ素と塩素ガスが反応して三塩化ホウ素が生成し、生成ガス（管状反応容器から排出される排出ガス）中の三塩化ホウ素の濃度が90体積%となってしまった。

[0074] 三塩化ホウ素の生成反応中は、三塩化ホウ素製造装置の製造ライン上（管状反応容器の下流側開口部）に金属塩化物と思われる汚れは見られなかったが、仕込んだ炭化ホウ素のほとんどが既に反応してしまっていたため、三塩化ホウ素の生成がほとんど見られず、三塩化ホウ素の収率は10%未満であった。

符号の説明

[0075]

1	塩素ガス容器
2	窒素ガス容器
8	管状反応容器
9	炭化ホウ素の粉末

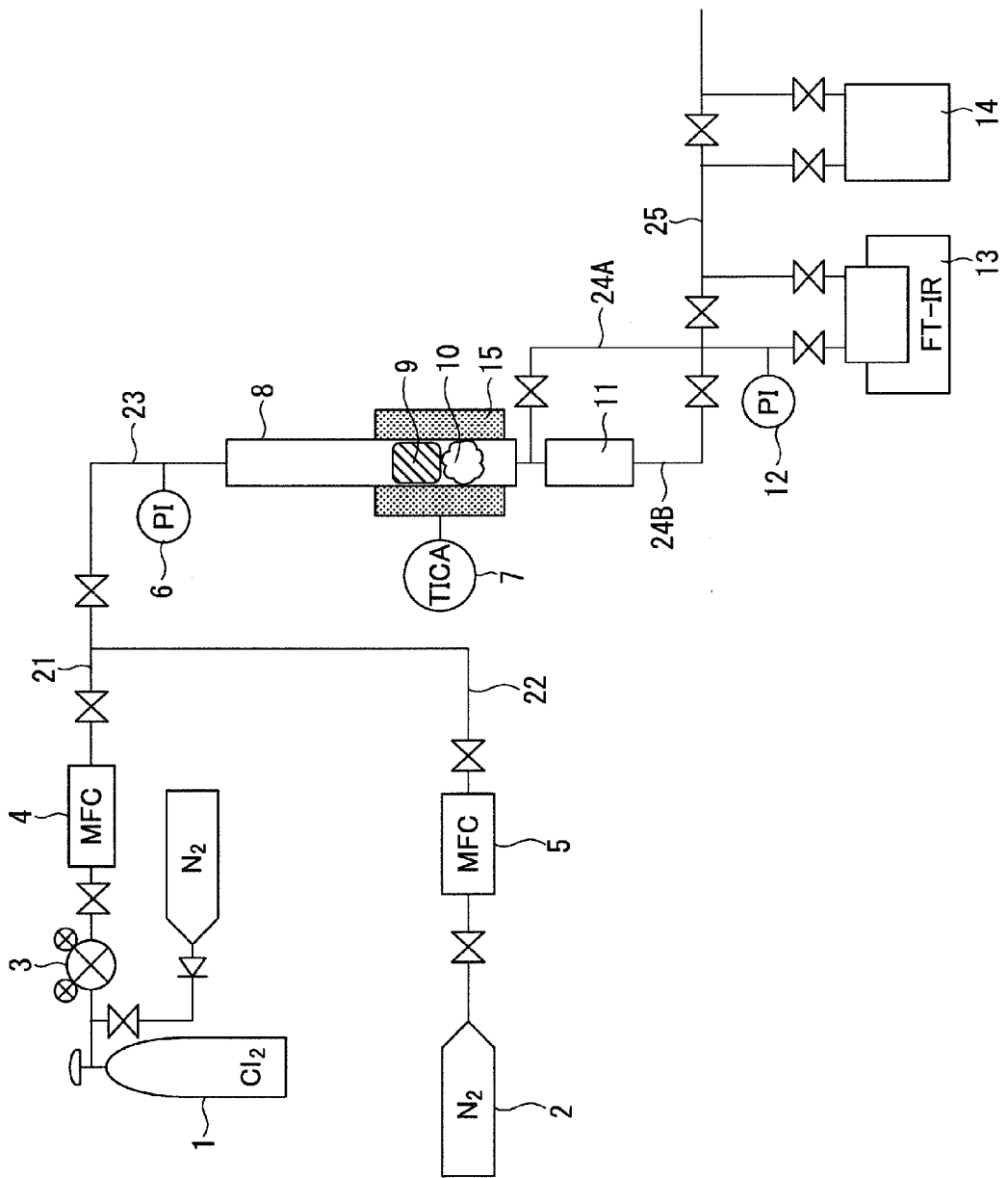
- 1 1 冷却部
- 1 3 フーリエ変換赤外分光装置
- 1 4 捕集容器

請求の範囲

- [請求項1] ホウ素以外の金属を不純物として含有する炭化ホウ素である原料炭化ホウ素に、300℃以上700℃以下の温度で塩素ガス含有ガスを接触させ、前記金属に前記塩素ガス含有ガス中の塩素ガスを反応させて金属塩化物とし、前記金属塩化物を含有する炭化ホウ素を得る金属塩素化工程と、
- 前記金属塩素化工程で得られた前記金属塩化物を含有する炭化ホウ素から前記金属塩化物を除去する除去工程と、
- 前記除去工程で前記金属塩化物が除去された前記炭化ホウ素に塩素ガス含有ガスを接触させ、前記炭化ホウ素と前記塩素ガス含有ガス中の塩素ガスとを反応させて三塩化ホウ素を生成する生成工程と、
- を備える三塩化ホウ素の製造方法。
- [請求項2] 前記生成工程において前記炭化ホウ素と前記塩素ガス含有ガスとを550℃以上1100℃以下の温度で接触させる請求項1に記載の三塩化ホウ素の製造方法。
- [請求項3] 前記金属が鉄、アルミニウム、カルシウム、クロム、ケイ素、及びチタンのうちの少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載の三塩化ホウ素の製造方法。
- [請求項4] 前記金属が鉄を含み、前記除去工程によって前記金属塩化物が除去された前記炭化ホウ素に含有される鉄の含有量が0.30質量%未満である請求項3に記載の三塩化ホウ素の製造方法。
- [請求項5] 前記原料炭化ホウ素は、レーザー回折法により測定されたD95が500μm以下である粉体であり、前記D95とは、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が95%となる粒子径である請求項1～4のいずれか一項に記載の三塩化ホウ素の製造方法。
- [請求項6] 前記金属塩素化工程において使用される前記塩素ガス含有ガスは、50体積%以上100体積%以下の塩素ガスと残部の不活性ガスとからなる請求項1～5のいずれか一項に記載の三塩化ホウ素の製造方法

o

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/022194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C01B35/06 (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)
 Int.Cl. C01B35/06

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	WO 2017/221642 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 28 December 2017, example 1, paragraphs [0034]-[0035] & EP 3476804 A1, example 1, paragraphs [0034]-[0035] & CN 109195909 A & KR 10-2019-0002632 A & TW 201808806 A	1-4, 6 5
A	JP 2010-111550 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 20 May 2010, paragraph [0022] (Family: none)	1-6
A	JP 2009-227517 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 08 October 2009 (Family: none)	1-6

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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 26 July 2019 (26.07.2019)	Date of mailing of the international search report 03 September 2019 (03.09.2019)
--	--

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B35/06 (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. C01B35/06

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 A	WO 2017/221642 A1 (昭和電工株式会社) 2017. 12. 28, 実施例 1、段落 0034-0035 & EP 3476804 A1, Example 1, Paragraphs 0034-0035 & CN 109195909 A & KR 10-2019-0002632 A & TW 201808806 A	1-4, 6 5
A	JP 2010-111550 A (宇部興産株式会社) 2010. 05. 20, 段落 0022 (ファミリーなし)	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「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

26. 07. 2019

国際調査報告の発送日

03. 09. 2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村岡 一磨

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3448

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 2009-227517 A (宇部興産株式会社) 2009.10.08, (ファミリーなし)	1-6