

(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
2024年3月7日(07.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/048375 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 21/064 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/030197

(22) 国際出願日: 2023年8月22日(22.08.2023)

(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 2022-137087 2022年8月30日(30.08.2022) 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: 山本 麻菜 (YAMAMOTO Mana); 〒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). 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). 戎 ▲崎 ▼遼 (EBISUZAKI Ryoh); 〒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).

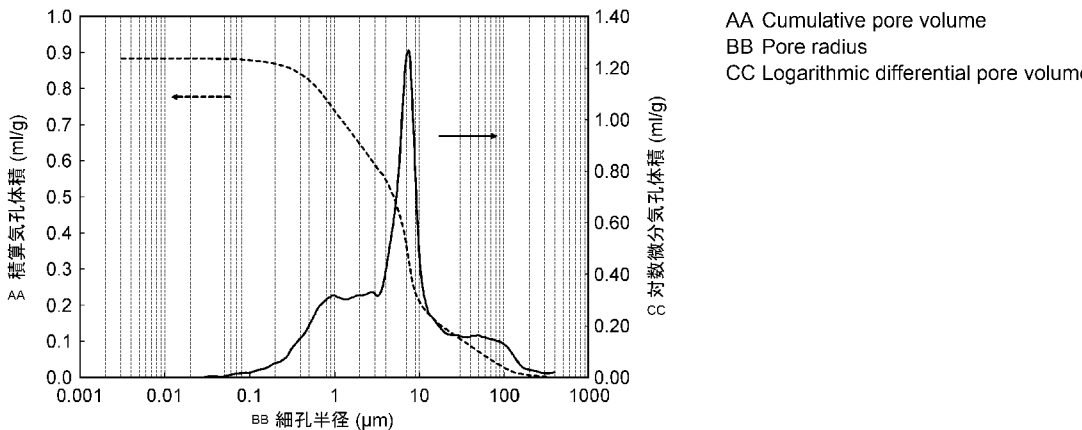
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: BORON NITRIDE POWDER AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 窒化ホウ素粉末及び樹脂組成物

[図2]



(57) Abstract: This boron nitride powder comprises porous boron nitride particles. On a curve describing the micropore volume of the boron nitride powder with respect to the pore radius as determined by mercury porosimetry, and in a range in which the pore radius is no more than 1.2 μm, when a straight line is drawn from the point where the differential micropore volume curve starts rising to the point where the differential micropore volume reaches the maximum value, the slope of the straight line is no greater than 0.8.

(57) 要約: 細孔を有する窒化ホウ素粒子を含む窒化ホウ素粉末であって、水銀ポロシメーターによって測定される細孔半径に対する微分細孔体積の曲線において、細孔半径が1.2 μm以下の範囲で、微分細孔体積の曲線が立ち上がる点と、微分細孔体積が極大値となる点とを直線で結んだときの直線の傾きが0.8以下である、窒化ホウ素粉末。

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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：窒化ホウ素粉末及び樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、窒化ホウ素粉末及び樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 窒化ホウ素は、潤滑性、高熱伝導性、及び絶縁性を有しており、固体潤滑材、離型材、化粧料の原料、放熱材、並びに、耐熱性を有する絶縁性焼結体等の種々の用途に利用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、樹脂に充填して得られる樹脂組成物に高い熱伝導性と高い絶縁耐力を付与することが可能な六方晶窒化ホウ素粉末として、六方晶窒化ホウ素の一次粒子からなる凝集粒子を含み、BET比表面積が $0.7 \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ、JIS K 5101-13-1に基づき測定される吸油量が $80 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以下であることを特徴とする六方晶窒化ホウ素粉末が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-160134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、新規な窒化ホウ素粉末を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、いくつか側面において、以下の[1]～[5]を提供する。

[1] 細孔を有する窒化ホウ素粒子を含む窒化ホウ素粉末であって、水銀ポロシメーターによって測定される細孔半径に対する微分細孔体積の曲線において、細孔半径が $1.2 \mu\text{m}$ 以下の範囲で、微分細孔体積の曲線が立ち上がる点と、微分細孔体積が極大値となる点とを直線で結んだときの直線の傾きが 0.8 以下である、窒化ホウ素粉末。

[2] 細孔半径が $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における積算細孔体積が $0.2\ \text{ml/g}$ 以下である、[1]に記載の窒化ホウ素粉末。

[3] 極大値が $0.4\ \text{ml/g}$ 以下である、[1]又は[2]に記載の窒化ホウ素粉末。

[4] 極大値が $0.1\ \text{ml/g}$ 以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末。

[5] [1]～[4]のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末と、樹脂と、を含有する、樹脂組成物。

発明の効果

[0007] 本発明の一側面によれば、新規な窒化ホウ素粉末を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1で得られた窒化ホウ素粉末のX線回折測定結果のグラフである。

[図2]実施例1で得られた窒化ホウ素粉末の細孔径分布である。

[図3]実施例2で得られた窒化ホウ素粉末の細孔径分布である。

[図4]実施例3で得られた窒化ホウ素粉末の細孔径分布である。

[図5]比較例1で得られた窒化ホウ素粉末の細孔径分布である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0010] 本実施形態に係る窒化ホウ素粉末は、細孔を有する窒化ホウ素粒子を含んでおり、複数の窒化ホウ素粒子（細孔を有する窒化ホウ素粒子）の集合体であってよい。

[0011] 複数の窒化ホウ素粒子のそれぞれは、例えば、複数の窒化ホウ素片により構成されている。窒化ホウ素粒子の細孔は、複数の窒化ホウ素片間に形成されていてよい。窒化ホウ素片は、窒化ホウ素により形成されており、例えば鱗片状の形状を有していてよい。

[0012] 複数の窒化ホウ素片同士は、物理的に接触していてもよく、化学的に結合

していてもよい。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、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。

[0013] 窒化ホウ素粒子は、複数の窒化ホウ素片が積層している領域を有する断面を有していてもよい。複数の窒化ホウ素片が積層していることは、SEMを用いて窒化ホウ素粒子の断面を観察し、複数の窒化ホウ素片が窒化ホウ素片の厚さ方向に並んで配置されていることにより確認できる。

[0014] 窒化ホウ素片の平均厚さは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、又は $1.5\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。窒化ホウ素片の長手方向の平均長さは、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。窒化ホウ素片の平均厚さ及び長手方向の平均長さは、SEMを用いて、倍率1000倍で窒化ホウ素粒子の断面を観察した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及び長手方向の長さの平均値として定義される。

[0015] 窒化ホウ素粒子は、実質的に窒化ホウ素のみからなってよい。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。

[0016] 窒化ホウ素粉末は、水銀ポロシメーターを用いて測定される細孔半径に対する微分細孔体積の曲線（横軸：細孔半径、縦軸：微分細孔体積）において、細孔半径が $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に、極大値（ピーク）を有する。当該極大値は、微分細孔体積の曲線が立ち上がる点と、微分細孔体積が極大値となる点とを直線で結んだときの直線の傾きが0.8以下となるような極大値である。

[0017] より具体的には、細孔半径に対する微分細孔体積の曲線において、細孔半径が $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の範囲で、微分細孔体積の曲線が立ち上がる点の微分細孔体積を V_1 (ml/g)、微分細孔体積が V_1 であるときの細孔半径を R_1 (μm)、微分細孔体積が極大値となる点の微分細孔体積を V_2 (ml/g)、

微分細孔体積が極大値 V_2 であるときの細孔半径を R_2 (μm) として、以下の式 (1) で表される傾き a が 0.8 以下である。

$$a = (V_2 - V_1) / (R_2 - R_1) \quad \dots (1)$$

[0018] 窒化ホウ素粉末は、細孔半径に対する微分細孔体積の曲線において、上記の直線の傾き (上記式 (1) で表される傾き a) が 0.8 以下となるようなピークを有することで、窒化ホウ素粉末中の各窒化ホウ素粒子は、細孔半径が小さい細孔が少ないため、粒子内部に存在する空隙の体積も小さくなる。したがって、窒化ホウ素粉末は緻密な窒化ホウ素粒子を含むこととなり、このような窒化ホウ素粉末は、例えば樹脂に混合されて熱伝導材料 (例えば、放熱材) として用いられた場合に、従来の窒化ホウ素粉末に比べて、高い熱伝導率を発現し得る。

[0019] 細孔半径に対する微分細孔体積の曲線は、水銀ポロシメーターを用いて、JIS R1655:2003 に準拠して水銀圧入法に基づいて行われる。微分細孔体積の曲線は、以下の手順により得られる。具体的には、まず、水銀ポロシメーターにて、0.40~60000 psia の範囲で圧力に対する微分細孔体積を測定する。このとき、圧力の対数を横軸に、微分細孔体積を縦軸にとった対数グラフにおいて、微分細孔体積を測定する圧力の値が横軸に等間隔で 130 点となるように設定する。そして、圧力を細孔半径に変換した上で、変換された細孔半径の対数に対する測定された微分気孔体積をプロットして、プロット間を直線で繋ぐことにより、細孔半径に対する微分細孔体積の曲線が得られる。

[0020] 微分細孔体積の曲線が立ち上がる点は、微分細孔体積が 0.02 ml/g になる点として定義される。すなわち、式 (1) における微分細孔体積 V_1 は、 0.02 ml/g であり、細孔半径 R_1 は、微分細孔体積が 0.02 ml/g になるときの細孔半径である。微分細孔体積が 0.02 ml/g 未満の範囲では、測定上のノイズの影響が大きいため、微分細孔体積が 0.02 ml/g になる点が、微分細孔体積の曲線が立ち上がる点と定義される。なお、細孔半径が $1.2 \mu\text{m}$ 以下の範囲で、微分細孔体積が 0.02 ml/g にな

る点が複数存在する場合は、複数の点のうち、細孔半径が最も小さい点が微分細孔体積の曲線が立ち上がる点と定義される。

[0021] 微分細孔体積の極大値（ピーク）は、細孔半径に対する微分細孔体積の曲線において、細孔半径の増加に伴う微分細孔体積の変化が正から負に変わる測定点として定義される。すなわち、微分細孔体積の測定点のうち、 $m-1$ 番目の測定点（細孔半径： R_{m-1} (μm)、微分細孔体積： V_{m-1} (m l/g)）、 m 番目の測定点（細孔半径： R_m (μm)、微分細孔体積： V_m (m l/g)）、及び、 $m+1$ 番目の測定点（細孔半径： R_{m+1} (μm)、微分細孔体積： V_{m+1} (m l/g)) について、 $R_{m-1} < R_m < R_{m+1}$ を満たし、かつ、 $V_m - V_{m-1} > 0$ 及び $V_{m+1} - V_m < 0$ を満たす m 番目の測定点が、微分細孔体積が極大値となる点として定義される。 $V_{m+1} = V_m$ の場合、 $m+n$ 番目の測定点（細孔半径： R_{m+n} (μm)、微分細孔体積： V_{m+n} (m l/g)、 n ： 2 以上であり、且つ $V_m \neq V_{m+n}$ を満たす最小の整数) について、 $R_{m-1} < R_m < R_{m+n}$ を満たし、かつ、 $V_m - V_{m-1} > 0$ 及び $V_{m+n} - V_m < 0$ を満たす m 番目の測定点が、微分細孔体積が極大値となる点として定義される。なお、細孔半径が $1.2 \mu\text{m}$ 以下の範囲で、微分細孔体積が極大値となる点が複数存在する場合は、複数の点のうち、細孔半径が最も小さい点が微分細孔体積の極大値となる点と定義される。

[0022] 細孔半径 R_1 は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $0.04 \mu\text{m}$ 以上、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上、又は $0.06 \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下、 $0.15 \mu\text{m}$ 以下、 $0.13 \mu\text{m}$ 以下、 $0.12 \mu\text{m}$ 以下、又は $0.11 \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0023] 極大値 V_2 は、 0.4 m l/g 以下、 0.35 m l/g 以下、 0.32 m l/g 以下、 0.3 m l/g 以下、 0.28 m l/g 以下、又は 0.26 m l/g 以下であってよく、 0.1 m l/g 以上、 0.15 m l/g 以上、 0.19 m l/g 以上、又は 0.2 m l/g 以上であってよい。

[0024] 細孔半径 R_2 は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上、 $0.4 \mu\text{m}$ 以上、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上、又は $0.6 \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $1.1 \mu\text{m}$ 以下、 $1 \mu\text{m}$ 以

下、 $0.9\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下、又は $0.7\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0025] 上記の直線の傾き（式（1）で表される傾き a ）は、 0.7 以下、 0.6 以下、又は 0.5 以下であってよく、 0.1 以上、 0.2 以上、 0.3 以上、又は 0.35 以上であってよい。

[0026] 細孔半径に対する微分細孔体積の曲線は、微分細孔体積が極大値 V_2 になる細孔半径 R_2 から細孔半径 $1.2\ \mu\text{m}$ までの範囲において、微分細孔体積の変化（減少）が緩やかな曲線であってよい。具体的には、微分細孔体積が極大値 V_2 になる細孔半径 R_2 から細孔半径 $1.2\ \mu\text{m}$ までの範囲における微分細孔体積の最小値を V_3 (ml/g) とし、微分細孔体積が最小値 V_3 になる細孔半径を R_3 (μm) とするとき、極大値 V_2 と最小値 V_3 とを結んだ直線の傾き $b = (V_2 - V_3) / (R_2 - R_3)$ は、 -0.01 以下、 -0.04 以下、又は -0.05 以下であってよく、 -0.5 以上、 -0.4 以上、 -0.3 以上、 -0.2 以上、又は -0.1 以上であってよい。

[0027] 窒化ホウ素粉末の、水銀ポロシメーターによって測定される細孔半径が $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における積算細孔体積は、 $0.2\ \text{ml/g}$ 以下、 $0.19\ \text{ml/g}$ 以下、又は $0.18\ \text{ml/g}$ 以下であってよい。窒化ホウ素粉末の細孔半径が $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における積算細孔体積は、窒化ホウ素粉末を構成する各窒化ホウ素粒子内の空隙の総量とみなすことができるため、細孔半径が $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における積算細孔体積が小さいほど、窒化ホウ素粒子は緻密な粒子になりやすい。そのため、このような窒化ホウ素粒子を樹脂と混合して放熱材を作製する場合、窒化ホウ素粒子を潰さなくても窒化ホウ素粒子の充填率が高くなり、高い熱伝導率を有する放熱材を得やすくなる。水銀ポロシメーターによって測定される細孔半径が $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における積算細孔体積は、 $0.1\ \text{ml/g}$ 以上、 $0.12\ \text{ml/g}$ 以上、 $0.14\ \text{ml/g}$ 以上、 $0.15\ \text{ml/g}$ 以上、 $0.16\ \text{ml/g}$ 以上、又は $0.17\ \text{ml/g}$ 以上であってよい。

[0028] 窒化ホウ素粉末の、水銀ポロシメーターによって測定される細孔半径が $500\ \mu\text{m}$ 以下の範囲における積算細孔体積は、 $1\ \text{ml/g}$ 以下、 $0.95\ \text{ml/g}$

l/g以下、又は0.91 ml/g以下であってよい。積算細孔体積は、0.7 ml/g以上、0.8 ml/g以上、0.85 ml/g以上、0.88 ml/g以上、又は0.9 ml/g以上であってよい。

[0029] 窒化ホウ素粉末の嵩密度は、0.7 g/ml以上、0.72 g/ml以上、0.74 g/ml以上、又は0.75 g/ml以上であってよく、0.9 g/ml以下、0.8 g/ml以下、又は0.75 g/ml以下であってよい。

[0030] 窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、例えば、10 μm以上、20 μm以上、又は30 μm以上であってよく、100 μm以下、80 μm以下、又は60 μm以下であってよい。窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、体積累積粒度分布が50%となる粒子径(D50)を意味し、レーザー回折散乱法により測定できる。

[0031] 窒化ホウ素粉末の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。窒化ホウ素粉末のBET比表面積は、1 m²/g以上、2 m²/g以上、又は2.5 m²/g以上であってよく、5 m²/g以下、4 m²/g以下、又は3.5 m²/g以下であってよい。

[0032] 上記窒化ホウ素粉末の製造方法について以下に説明する。上記窒化ホウ素粉末は、例えば、炭化ホウ素粒子を熱間等方圧加圧（「熱間静水圧加圧」とも呼ばれる）しながら窒化して、炭窒化ホウ素粒子を得る工程（窒化工程）と、炭窒化ホウ素粒子を脱炭して、窒化ホウ素粒子を含む窒化ホウ素粉末を得る工程（脱炭工程）と、を備える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、このような窒化ホウ素粉末の製造方法である。上記窒化ホウ素粒子の製造方法は、上記の方法に限られない。

[0033] 炭化ホウ素粒子は、例えば公知の製造方法により製造することができる。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。この方法により得られた塊状の炭化ホウ素粒子

に対して、粉碎、篩分け、洗浄、不純物除去、及び乾燥等を適宜行ってもよい。炭化ホウ素粒子の平均粒子径は、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以上、又は $15\ \mu\text{m}$ 以上であってよく、 $80\ \mu\text{m}$ 以下、 $60\ \mu\text{m}$ 以下、又は $40\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。炭化ホウ素粒子の平均粒子径は、体積累積粒度分布が50%となる粒子径(D50)を意味し、レーザー回折散乱法により測定できる。

[0034] 窒化工程では、窒化反応を進行させる雰囲気下で、炭化ホウ素粒子を容器に充填した状態で熱間等方圧加圧しながら加熱することにより、炭化ホウ素粒子を窒化して炭窒化ホウ素粒子を得る。容器は、例えば、カーボンルツボであってよい。熱間等方圧加圧は、例えば、熱間等方圧加圧装置（例えば、神戸製鋼所製）を用いて行うことができる。

[0035] 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体積%以上、99体積%以上又は99.9体積%以上であってよい。

[0036] 窒化工程における圧力は、50MPa以上、70MPa以上、又は100MPa以上であってよい。窒化工程における圧力は、200MPa以下又は150MPa以下であってよい。

[0037] 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、 1600°C 以上又は 1700°C 以上であってよい。窒化工程における加熱温度は、 2200°C 以下又は 2000°C 以下であってよい。

[0038] 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、30分、45分以上、又は1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。

[0039] 脱炭工程では、窒化工程にて得られた炭窒化ホウ素粒子と、ホウ素源とを

含む混合物を容器に充填した状態で加熱することにより、炭窒化ホウ素粒子を脱炭する。容器は、例えば、窒化ホウ素ルツボであってよい。

[0040] ホウ素源としては、ホウ酸、酸化ホウ素、又はその混合物が挙げられる。混合物は、必要に応じて当技術分野で用いられるその他の添加物を更に含有していてもよい。炭窒化ホウ素粒子とホウ素源との混合割合は、適宜選定される。ホウ素源としてホウ酸又は酸化ホウ素を用いる場合、ホウ酸又は酸化ホウ素の割合は、炭窒化ホウ素100質量部に対して、例えば50質量部以上又は80質量部以上であってよく、300質量部以下又は200質量部以下であってよい。

[0041] 脱炭工程における雰囲気は、常圧（大気圧）の雰囲気又は加圧された雰囲気であってよい。脱炭工程における圧力は、例えば0.5 MPa以下又は0.3 MPa以下であってよく、0.01 MPa以上又は0.03 MPa以上であってよい。

[0042] 脱炭工程では、例えば、まず、所定の温度（脱炭開始可能な温度）まで昇温した後に、所定の温度で保持温度まで更に昇温する。所定の温度（脱炭開始可能な温度）は、例えば、1000℃以上であってよく、1500℃以下又は1200℃以下であってよい。所定の温度（脱炭開始可能な温度）から保持温度へ昇温する速度は、例えば5℃/分以下、4℃/分以下、3℃/分以下、又は2℃/分以下であってよい。

[0043] 保持温度は、粒子成長が良好に起こりやすい観点から、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。

[0044] 保持温度における保持時間は、粒子成長が良好に起こりやすい観点から、例えば、0.5時間以上、1時間以上、3時間以上、又は5時間以上であってよい。保持温度における保持時間は、例えば40時間以下、30時間以下、又は20時間以下であってよい。

[0045] 以上のようにして得られる窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉末）に対して、篩によって所望の粒子径を有する窒化ホウ素粉末が得られるように分級する

工程（分級工程）を実施してもよい。

- [0046] 以上説明した窒化ホウ素粉末は、例えば、放熱部材に好適に用いられる。窒化ホウ素粉末は、放熱部材に用いられる場合、例えば樹脂と共に混合された樹脂組成物として用いられる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、樹脂と、上記の窒化ホウ素粉末とを含有する樹脂組成物である。
- [0047] 上記の窒化ホウ素粉末の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、樹脂組成物の熱伝導率を向上させ、優れた放熱性能が得られやすい観点から、50体積%以上、55体積%以上、60体積%以上、65体積%以上、又は70体積%以上であってよい。窒化ホウ素粉末の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、成形時に細孔の発生、並びに、絶縁性及び機械強度の低下を抑制できる観点から、85体積%以下、80体積%以下、又は75体積%以下であってよい。
- [0048] 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、及びAES（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム-スチレン）樹脂が挙げられる。
- [0049] 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、又は25体積%以上であってよく、50体積%以下、45体積%以下、40体積%以下、35体積%以下、又は30体積%以下であってよい。
- [0050] 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。例えば、樹脂がエポキシ樹脂であ

る場合、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、及びイミダゾール化合物が挙げられる。硬化剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、例えば、0.5質量部以上又は1.0質量部以上であってよく、1.5質量部以下又は1.0質量部以下であってよい。

[0051] 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、硬化促進剤（硬化触媒）、カップリング剤、湿潤分散剤、表面調整剤等であってよい。

[0052] 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。

[0053] 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、及び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。

[0054] 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。

[0055] 表面調整剤としては、アクリル系表面調整剤、シリコーン系表面調整剤、ビニル系調整剤、フッ素系表面調整剤等が挙げられる。

実施例

[0056] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0057] (実施例1)

平均粒子径(D50)が26 μ mである炭化ホウ素粒子をカーボンルツボに充填し、熱間等方圧加圧装置(神戸製鋼社製)を用いて窒素ガス雰囲気、1800 $^{\circ}$ C、196MPaの条件で1.5時間HIP法により加熱及び加圧し、炭化ホウ素粒子を窒化して炭窒化ホウ素粒子(B₄CN₄)を得た。得

られた炭窒化ホウ素粒子100質量部と、ホウ酸150質量部（ホウ酸60質量%）とをヘンシェルミキサーを用いて混合した後、混合物を窒化ホウ素ルツボに充填し、抵抗加熱炉を用いて、常圧、窒素ガス雰囲気、保持温度2000℃、0.03MPaの条件で、保持時間5時間で加熱することにより、粗大な粒子を得た。粗大な粒子を乳鉢により10分間解砕した後、篩目175 μ mのナイロン篩にて分級を行った。これにより、粒子の集合体（粉末）を得た。

[0058]（実施例2）

ホウ酸100質量部（ホウ酸50質量%）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして粉末を得た。

[0059]（実施例3）

ホウ酸81.8質量部（ホウ酸45質量%）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして粉末を得た。

[0060]（比較例1）

抵抗加熱炉を用いて窒素ガス雰囲気、2000℃、0.85MPaの条件で25時間加熱及び加圧し、炭化ホウ素粒子を窒化して炭窒化ホウ素粒子を得たこと以外は、実施例1と同様にして窒化ホウ素粉末を得た。

[0061] [X線回折測定]

各実施例において得られた粉末の一部を回収し、X線回折装置（株式会社リガク製、「ULTIMA-IV」）を用いてX線回折測定した。そのX線回折測定結果、及び比較対象として比較例1で得られた窒化ホウ素粉末のX線回折測定結果をそれぞれ図1に示す。図1から分かるように、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出され、各実施例において窒化ホウ素粉末が得られたことを確認した。

[0062] [窒化ホウ素粉末の微分細孔体積の測定]

得られた窒化ホウ素粉末に対して水銀ポロシメーターを用い、以下の手順に従って細孔半径に対する微分細孔体積の測定を行った。測定装置は島津製作所製のオートポアIV9500を用い、測定用セルは粉体用の5cc \times 1

． 1 c c のものを使用した。まず、水銀ポロシメーターにて、0.40～60000 p s i a の範囲で圧力に対する微分細孔体積を測定した。このとき、圧力の対数を横軸に、微分細孔体積を縦軸にとった対数グラフにおいて、微分細孔体積を測定する圧力の値が横軸に等間隔で130点となるように設定した。そして、圧力を細孔半径に変換した上で、変換された細孔半径の対数に対する測定された微分気孔体積をプロットして、プロット間を直線で繋ぐことにより、細孔半径に対する微分細孔体積の曲線を得た。実施例1～3で得られた窒化ホウ素粉末の細孔半径に対する微分細孔体積の曲線をそれぞれ図2～4に示し、比較例1で得られた窒化ホウ素粉末の細孔半径に対する微分細孔体積の曲線を図5に示す。得られた微分細孔体積の曲線から、上述した細孔半径 R_1 、 R_2 及び R_3 、微分細孔体積 V_2 及び V_3 、直線の傾き a 及び b 、細孔半径 $1.2\ \mu\text{m}$ までの積算細孔体積、細孔半径 $500\ \mu\text{m}$ までの積算細孔体積を算出した。結果を表1に示す。また、窒化ホウ素粉末の嵩密度を、窒化ホウ素粒子の密度($2.26\ \text{g}/\text{m}^3$)と積算細孔体積とから算出した。

[0063] [窒化ホウ素粉末の平均粒子径の測定]

窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、ISO 13320:2009に準拠し、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置(ベックマン・コールター株式会社製、「LS-13320」)を用いて測定した。ただし、測定処理の前に試料にホモジナイザーをかけずに測定した。粒度分布測定に際し、窒化ホウ素粉末を分散させる溶媒には水を用い、分散剤にはヘキサメタリン酸を用いた。このとき水の屈折率には1.33を用い、また、窒化ホウ素粒子の屈折率については1.7の数値を用いた。測定結果を表1に示す。

[0064] [窒化ホウ素粉末の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粉末のBET比表面積を測定した。測定結果を表1に示す。

[0065]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
細孔半径 R_1 [μm]	0.11	0.06	0.04	0.12
細孔半径 R_2 [μm]	0.96	0.61	0.39	0.51
微分細孔体積 V_2 [ml/g]	0.32	0.26	0.19	0.86
直線の傾き a	0.35	0.43	0.50	2.16
細孔半径 R_3 [μm]	1.15	0.73	0.88	1.14
微分細孔体積 V_3 [ml/g]	0.31	0.25	0.17	0.27
直線の傾き b	-0.05	-0.08	-0.04	-0.94
細孔半径 $1.2\mu\text{m}$ までの 積算細孔体積 [ml/g]	0.17	0.19	0.18	0.39
細孔半径 $500\mu\text{m}$ までの 積算細孔体積 [ml/g]	0.91	0.89	0.88	1.05
嵩密度 [g/ml]	0.75	0.75	0.74	0.67
平均粒子径 [μm]	42.3	44.7	51.5	42.3
BET 比表面積 [m^2/g]	2.93	3.42	3.52	4.37

[0066] [熱伝導率の測定]

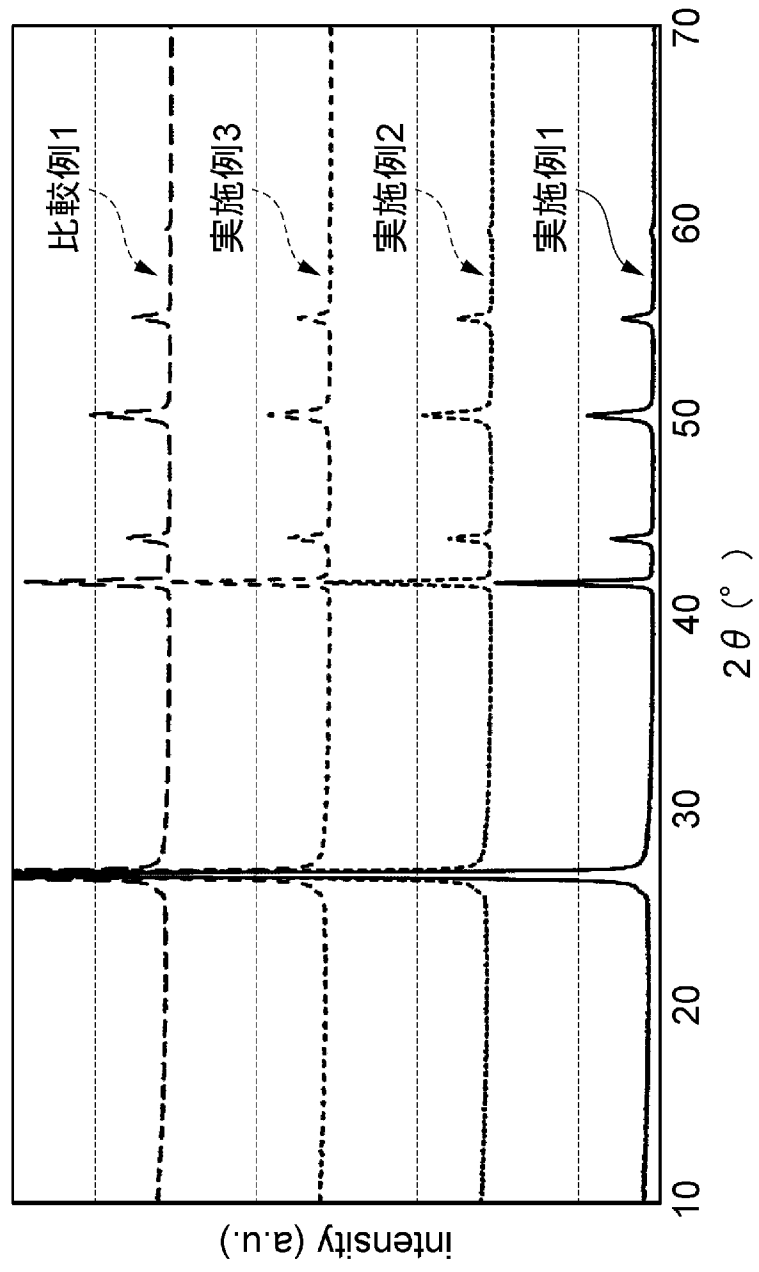
ナフタレン型エポキシ樹脂（D I C社製、HP4032）100質量部と、硬化剤としてイミダゾール化合物（四国化成社製、2E4MZ-CN）10質量部とを混合し、次いで、実施例1及び比較例1において得られたそれぞれの窒化ホウ素粉末を窒化ホウ素粉末の充填率が70体積%となるように混合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、500Paの減圧脱泡を10分間行い、PET製シート上に厚みが1.0mmになるように塗布した。その後、温度150℃、圧力160kg/cm²条件で60分間のプレス加熱加圧を行って、0.5mmのシート状の放熱材を作製した。作製した放熱材から10mm×10mmの大きさの測定用試料を切り出し、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/（kg・K））を、示差走査熱量計（株式会社リガク製、ThermoPlusEvodSC8230）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。実施例 1 において得られた窒化ホウ素粉末を用いて作製した放熱材の熱伝導率は $2.2 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であり、比較例 1 において得られた窒化ホウ素粉末を用いて作製した放熱材の熱伝導率は $1.7 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であった。

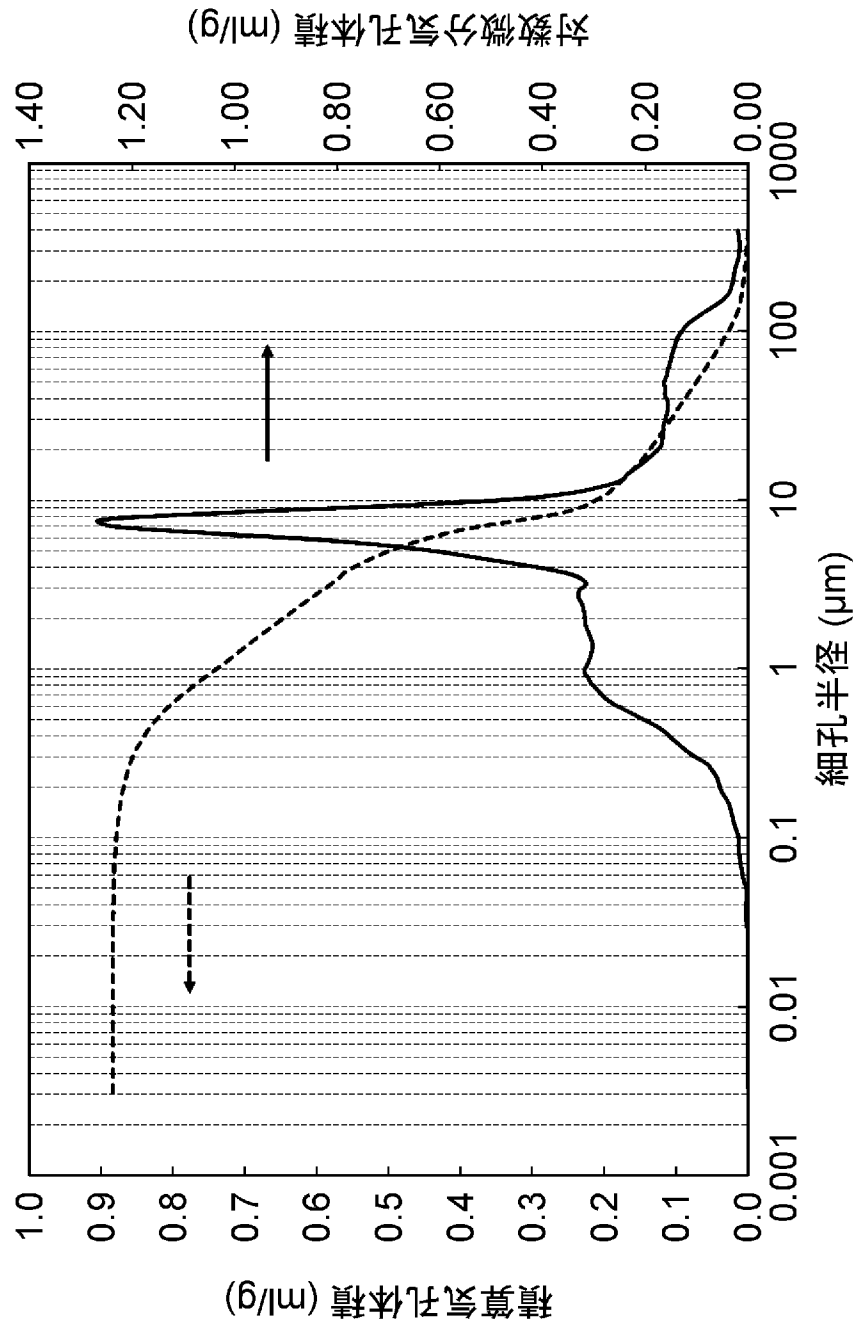
請求の範囲

- [請求項1] 細孔を有する窒化ホウ素粒子を含む窒化ホウ素粉末であって、水銀ポロシメーターによって測定される細孔半径に対する微分細孔体積の曲線において、前記細孔半径が $1.2 \mu\text{m}$ 以下の範囲で、前記微分細孔体積の曲線が立ち上がる点と、前記微分細孔体積が極大値となる点とを直線で結んだときの前記直線の傾きが 0.8 以下である、窒化ホウ素粉末。
- [請求項2] 前記細孔半径が $1.2 \mu\text{m}$ 以下の範囲における積算細孔体積が 0.2 ml/g 以下である、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。
- [請求項3] 前記極大値が 0.4 ml/g 以下である、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。
- [請求項4] 前記極大値が 0.1 ml/g 以上である、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の窒化ホウ素粉末と、樹脂と、を含有する、樹脂組成物。

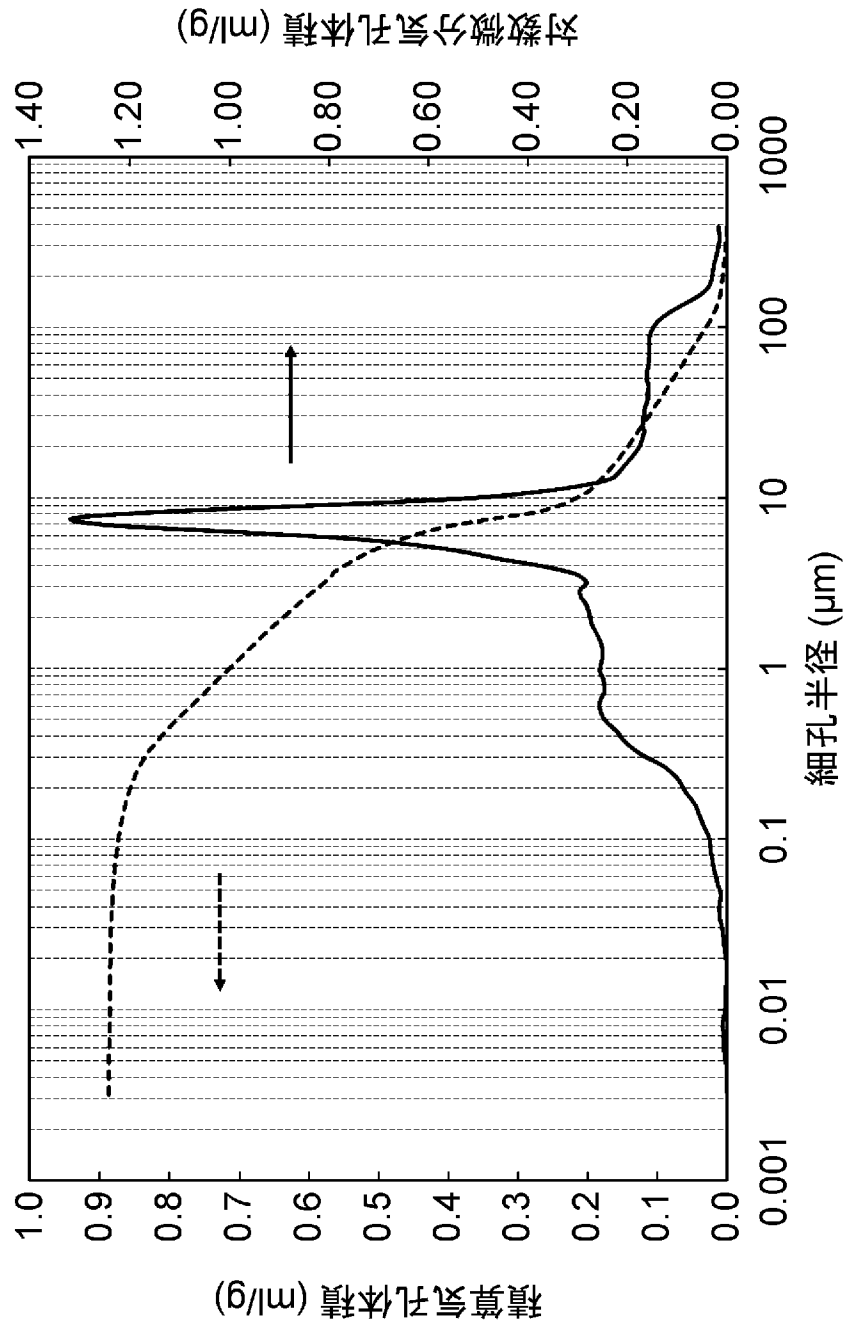
[図1]



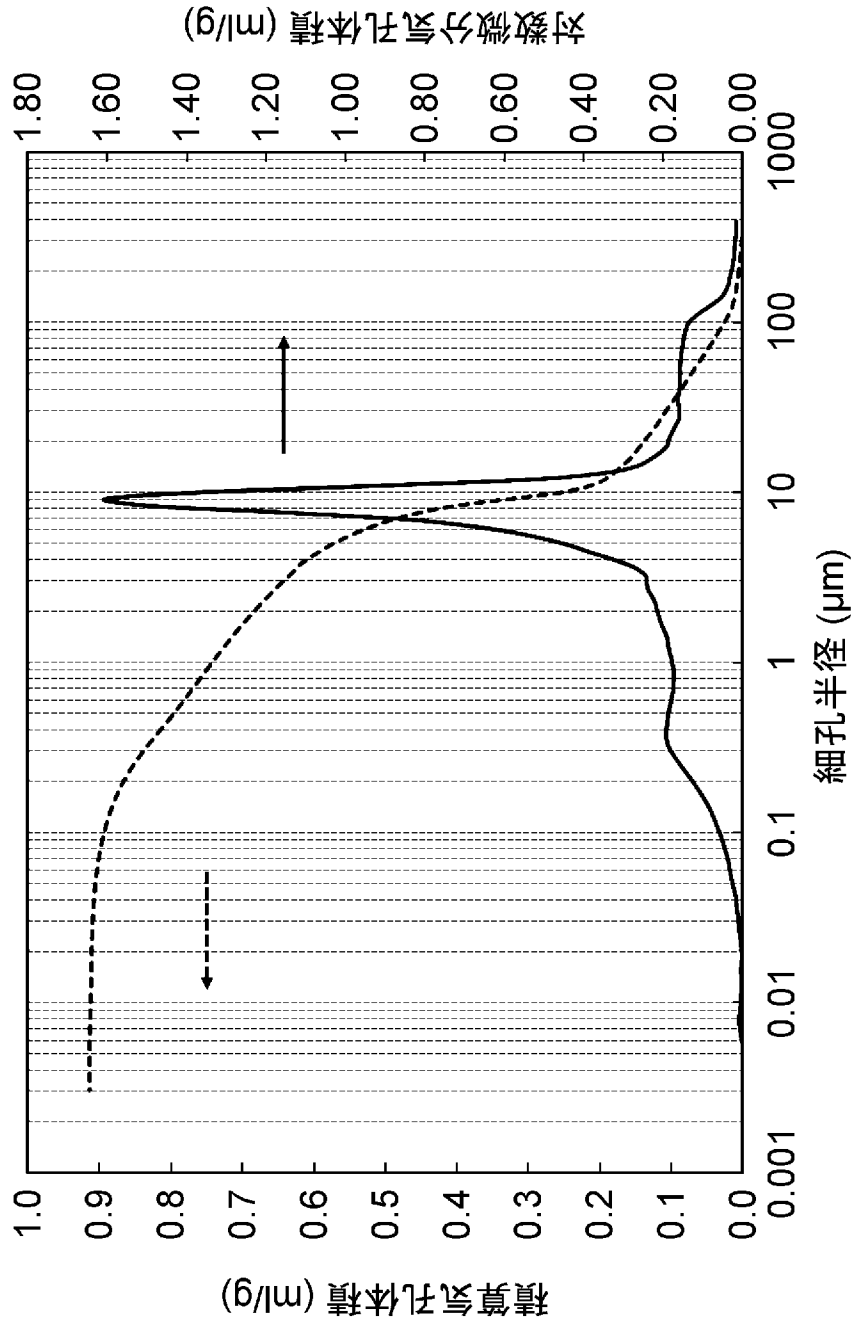
[図2]



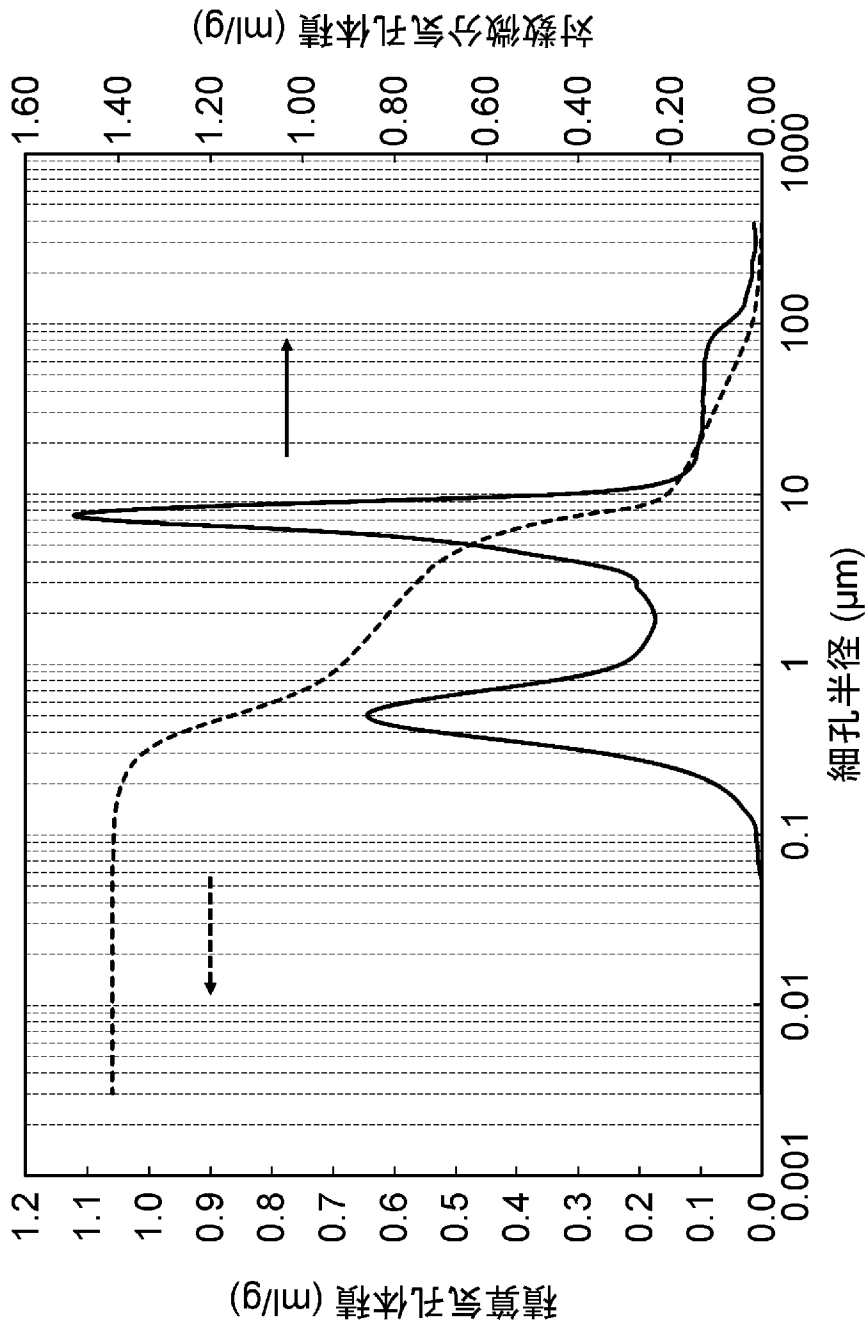
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/030197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B 21/064</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i FI: C01B21/064 Z; C08L101/00 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; C08K3/00-13/08;C08L1/00-101/14		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/079912 A1 (DENKA CO., LTD.) 29 April 2021 (2021-04-29) paragraphs [0006]-[0038], [0049], [0056]-[0062], [0071]	1-5
Y	JP 5-319934 A (TOSHIBA CORP.) 03 December 1993 (1993-12-03) paragraphs [0008], [0012]-[0014], [0018], [0020]	1-5
A	JP 2022-106113 A (DENKA CO., LTD.) 19 July 2022 (2022-07-19) entire text	1-5
A	JP 7-53269 A (AGCY. OF IND. SCIENCE & TECHNOL.) 28 February 1995 (1995-02-28) entire text	1-5
A	JP 7-53282 A (AGCY. OF IND. SCIENCE & TECHNOL.) 28 February 1995 (1995-02-28) entire text	1-5
<input 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 11 October 2023		Date of mailing of the international search report 24 October 2023
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/JP2023/030197

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/079912	A1	29 April 2021	US 2022-0388845 A1 paragraphs [0006]-[0038], [0049], [0056]-[0062], [0071]	
				CN 114514195 A	
				KR 10-2022-0088418 A	
JP	5-319934	A	03 December 1993	(Family: none)	
JP	2022-106113	A	19 July 2022	(Family: none)	
JP	7-53269	A	28 February 1995	US 005536485 A	
				entire text	
JP	7-53282	A	28 February 1995	US 005536485 A	
				entire text	

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 FI: C01B21/064 Z; C08L101/00		
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; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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
Y	WO 2021/079912 A1 (デンカ株式会社) 29.04.2021 (2021 - 04 - 29) [0006]~[0038]、[0049]、[0056]~[0062]、[0071]	1-5
Y	JP 5-319934 A (株式会社東芝) 03.12.1993 (1993 - 12 - 03) [0008]、[0012]~[0014]、[0018]、[0020]	1-5
A	JP 2022-106113 A (デンカ株式会社) 19.07.2022 (2022 - 07 - 19) 全文	1-5
A	JP 7-53269 A (工業技術院長) 28.02.1995 (1995 - 02 - 28) 全文	1-5
A	JP 7-53282 A (工業技術院長) 28.02.1995 (1995 - 02 - 28) 全文	1-5
<input 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	11.10.2023	国際調査報告の発送日 24.10.2023
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） 廣野 知子 4G 9266 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

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/JP2023/030197

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/079912	A1	29.04.2021	US	2022-0388845	A1	
					[0006]~[0038]、[0049]、 [0056]~[0062]、[0071]		
				CN	114514195	A	
				KR	10-2022-0088418	A	
JP	5-319934	A	03.12.1993	(ファミリーなし)			
JP	2022-106113	A	19.07.2022	(ファミリーなし)			
JP	7-53269	A	28.02.1995	US	005536485	A	
				全文			
JP	7-53282	A	28.02.1995	US	005536485	A	
				全文			