

(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
2015年8月20日(20.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/122379 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 21/064 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053489
- (22) 国際出願日: 2015年2月9日(09.02.2015)
- (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 2014-024009 2014年2月12日(12.02.2014) JP
- (71) 出願人: 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP). 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 黒川 史裕(KUROKAWA Fumihiko); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 小林 清太郎(KOBAYASHI Seitaro); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 川崎 卓(KAWASAKI Takashi); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央研究所内

Tokyo (JP). 竹田 豪(TAKEDA Go); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 板東 義雄(BANDO Yoshio); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ゴルバーグ デミトリー(GORBERG Dmitri); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

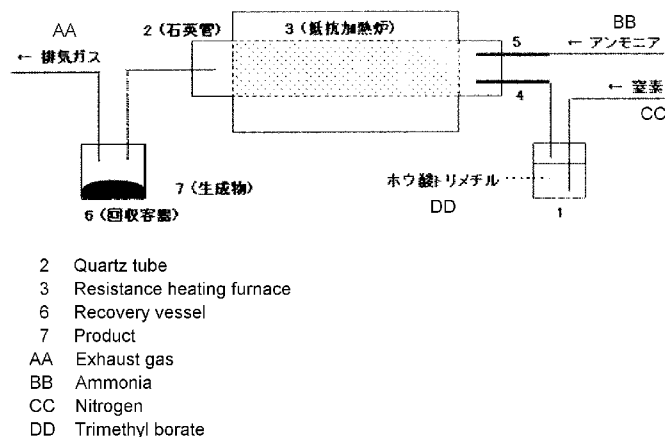
- (74) 代理人: 松本 悟(MATSUMOTO Satoru); 〒1040031 東京都中央区京橋1-14-4 京橋TSビル7階 京橋知財事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, 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,

[続葉有]

(54) Title: SPHERICAL BORON NITRIDE PARTICLES AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 球状窒化ホウ素微粒子およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide spherical boron nitride particles which have a high sphericity and are suitable as a highly thermally conductive filler, and to provide a production method of said particles. [Solution] These spherical boron nitride particles have an average particle diameter of 0.01-1.0μm, an orientation index of 1-15, a boron nitride purity of 98.0 mass% or greater and an average circularity of 0.80 or greater; this production method of said spherical boron nitride particles involves reacting boric acid alkoxide and ammonia with an ammonia/boric acid alkoxide molar ratio of 1-10 in an inert gas stream at 750°C or higher for 30 seconds or less, thereafter performing heat treatment in an atmosphere of ammonia gas or a gas mixture of ammonia gas and an inert gas at 1,000-1,600°C for at least 1 hour, and further firing in an inert gas atmosphere at 1,800-2,200°C for at least 0.5 hours.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/122379 A1



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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 高熱伝導フィラーなどに好適な、球形度の高い球状窒化ホウ素微粒子およびその製造方法を
提供すること。 【解決手段】 平均粒子径 0.01~1.0 μ m、配向性指数 1~15、窒化ホウ素純度 98.0 質
量%以上、及び平均円形度 0.80 以上である球状窒化ホウ素微粒子、アンモニア／ホウ酸アルコキシドの
モル比が 1~10 のホウ酸アルコキシドとアンモニアを不活性ガス気流中、750℃以上、30 秒以内に反応さ
せた後、アンモニアガス、又は、アンモニアガスと不活性ガスの混合ガスの雰囲気下、1,000~1,600℃、
1 時間以上で熱処理後、さらに、不活性ガス雰囲気下、1,800~2,200℃、0.5 時間以上で焼成する球状窒化
ホウ素微粒子の製造方法を構成要件とする。

明 細 書

発明の名称：球状窒化ホウ素微粒子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高熱伝導フィラーなどに好適な球状窒化ホウ素微粒子およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 六方晶窒化ホウ素（以下、「窒化ホウ素」という）は、潤滑性、高熱伝導性、及び絶縁性等を有しており、固体潤滑剤、熔融ガスやアルミニウムなどの離形剤、及び放熱材料用充填材等に幅広く利用されている。

特に近年、コンピューターや電子機器の高性能化により、放熱対策の重要性が増しており、窒化ホウ素の高熱伝導性が注目されている。

[0003] 近年、プリント配線板用樹脂基板、フレキシブル銅張積層板等の樹脂層に、高熱伝導性や絶縁性を付与させる目的で窒化ホウ素を添加することが検討されている。

一般的な窒化ホウ素の平均粒子径は、数 μm ～20 μm であるが、プリント配線板用樹脂基板やフレキシブル銅張積層板等の樹脂層の厚みには数十 μm 程度のものもあり、窒化ホウ素の平均粒子径が大きいと、樹脂への分散性が悪く、表面の平滑性が得られない、また、分散させた場合、ブツが発生し、樹脂層の強度を高く保つことができないことがあり、サブミクロンクラス（0.1 μm ）の窒化ホウ素微粒子が要求されている。

[0004] 窒化ホウ素が高熱伝導性を示すには、高純度で、高結晶性である必要がある。これはサブミクロンクラス（0.1 μm ）の窒化ホウ素微粒子であっても変わらない。

[0005] 一方、窒化ホウ素は、特徴的な鱗片形状であり、その熱特性は、長径もしくは短径方向の方が厚み方向に比べて圧倒的に優れている。そのため、例えば、窒化ホウ素をシリコンなどの樹脂に充填した複合材料の熱特性は、複合材料中での窒化ホウ素微粒子の方向性に大きく影響を受ける。

しかしながら、例えば、シート形状の複合材料を作製した場合、多くの場合、窒化ホウ素微粒子は横方向に寝てしまい、縦方向に必要な充分な熱特性を示さない。

[0006] つまり窒化ホウ素が高熱伝導性フィラーとして好適であるためには、球形状、もしくは凝集形状にすることで、方向性の影響を小さくする必要がある。

[0007] 窒化ホウ素は、一般的に、ホウ素源（ホウ酸、硼砂等）と窒素源（尿素、メラミン、及びアンモニアなど）を高温で反応させることで得られ、ホウ酸とメラミンから鱗片状の一次粒子が凝集した「松ぼっくり」状の窒化ホウ素が提案されている（特許文献1）。

しかしながら、この方法で作製された窒化ホウ素の凝集粒子径は $50\mu\text{m}$ 以上であり、本発明の目的のサブミクロンクラスの窒化ホウ素微粒子を作製するのは困難である。

[0008] 一方、気相合成法により窒化ホウ素微粒子を得る方法が報告されている（特許文献2～特許文献4）。

しかしながら、これらの方法で得られた窒化ホウ素微粒子は、結晶性が低いため、窒化ホウ素の特徴である潤滑性や高熱伝導性が不十分である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平09-202663号公報

特許文献2：特開2000-327312号公報

特許文献3：特開2004-182572号公報

特許文献4：特開2010-180066号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、球形度の高いサブミクロンの球状窒化ホウ素微粒子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記の課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) 平均粒子径 $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ 、配向性指数 $1\sim 15$ 、窒化ホウ素純度 98.0% 質量%以上、及び平均円形度 0.80 以上であることを特徴とする球状窒化ホウ素微粒子である。

(2) アンモニア／ホウ酸アルコキシドのモル比 $1\sim 10$ のホウ酸アルコキシドとアンモニアを不活性ガス気流中、 750°C 以上、 30 秒以内に反応させた後、アンモニアガス、又は、アンモニアガスと不活性ガスの混合ガスの雰囲気下、 $1,000\sim 1,600^{\circ}\text{C}$ 、 1 時間以上で熱処理後、さらに、不活性ガス雰囲気下、 $1,800\sim 2,200^{\circ}\text{C}$ 、 0.5 時間以上で焼成することを特徴とする球状窒化ホウ素微粒子の製造方法である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、球形度の高いサブミクロンの球状窒化ホウ素微粒子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]焼成条件1の窒化ホウ素微粒子の製造装置の概略図である。

[0014] [図2]焼成条件2の窒化ホウ素微粒子の製造装置の概略図である。

[0015] [図3]本発明の実施例の球状窒化ホウ素微粒子の電子顕微鏡写真である。

[0016] [図4]本発明の比較例の窒化ホウ素微粒子の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明では、まず、不活性ガス気流中で、管状炉3を用いて、揮発したホウ酸アルコキシドと、アンモニアによる、いわゆる気相反応により、連続的に白色粉末を合成する(焼成条件1)。次に、この白色粉末を管状炉3(抵抗加熱炉)で焼成する(焼成条件2)。そして最後に、この焼成物を窒化ホウ素製のルツボに入れ、誘導加熱炉で焼成して窒化ホウ素微粒子を生成する(焼成条件3)。

なお、本発明における%は、特に断らない限り質量規準で示す。

[0018] 本発明においては、上記のとおり、焼成条件が３段階あり、その焼成条件の温度が低い順に、焼成条件１：750℃以上、焼成条件２：1,000～1,600℃、及び焼成条件３：1,800～2,200℃とし、焼成条件１、２については、管状炉３として、抵抗加熱方式を用い、焼成条件３については、管状炉３として、誘導加熱方式の電気炉を用いることができる。もちろん焼成条件１、２において誘導加熱方式の電気炉を用いても問題はない。

[0019] 以下、本発明を、図を用いて説明する。

[0020] 焼成条件１で使用する窒化ホウ素微粒子の製造装置は、管状炉３（抵抗加熱炉）、反応管（石英管）２、ホウ酸アルコキシドの容器１、ホウ酸アルコキシドの導入管４、アンモニアガスの導入管５、及びサンプルの回収容器６などからなるものである。

[0021] 本発明の球状窒化ホウ素微粒子は、揮発したホウ酸アルコキシドと、アンモニアによる、いわゆる気相反応により連続的に合成する。そのため連続的な合成が可能な装置が必要であり、焼成条件１では、例えば、図１に例示される管状炉３を用いた装置を用いることが好ましい。

[0022] 管状炉３は特に限定されるものではないが、取り扱いが容易な電気炉を用いることが好ましい。

[0023] 電気炉は、通電により炉を構成する発熱体等を発熱させ、炉内を加温することが基本原理であり、加熱方式や発熱体の材質で細分化される。

一般的に、1,700℃付近までの加熱は、発熱体を用いた抵抗加熱方式で可能であるが、2,000℃付近の加熱は、コイルを用いた誘導加熱方式が必要となる。

なお発熱体の材質には、炭化ケイ素やカーボンなどが用いられるが特に限定されるものではない。

[0024] 本発明で使用する反応管２の材質は特に限定されるものではないが、化学的に安定で耐熱性が良好なアルミナや石英を用いることが好ましい。

[0025] 以下、反応管２として石英管を用い、ホウ酸アルコキシドとして、ホウ酸トリメチルを使用した焼成条件１の概要を図１に基づいて説明する。

- [0026] 抵抗加熱炉 3 に石英管 2 を設置し、加熱して所定の温度まで昇温する。ホウ酸トリメチルを容器 1 に入れ、窒素により、導入管 4 を経由して石英管 2 に導入する。一方、アンモニアも、導入管 5 を経由して石英管 2 に導入する。導入したホウ酸トリメチルとアンモニアは加熱された石英管 2 内で反応し、白色粉末が生成する（焼成条件 1）。生成した白色粉末は、一部は石英管 2 内に付着するが、多くは窒素や未反応のアンモニアにより回収容器 6 に輸送される。生成物である白色粉末（生成物 7）はこの回収容器 6 より回収される。
- [0027] 管状炉 3 の温度は、750℃以上が好ましい。750℃より低いと生成する窒化ホウ素微粒子の平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ より大きくなる場合がある。
- [0028] ホウ酸トリメチルとアンモニアとの反応は30秒以内で終了する。30秒を超えると、窒化ホウ素微粒子の平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ より大きくなる場合がある。
- [0029] 本発明で使用するホウ酸アルコキシドとしては、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、及びホウ酸トリイソプロピルなどを用いることができるが、アンモニアとの反応のし易さや入手の容易さから、ホウ酸トリメチルを用いることが好ましい。ホウ酸トリメチルとしては、各社試薬の他に多摩化学工業社製商品名「TMB」などがある。
- [0030] 一方、本発明で使用するアンモニアは特に限定されるものではないが、不純物を含まない、いわゆる「高純度」タイプのものが好ましい。
- [0031] 不活性ガスとしては特に限定されるものではないが、化学反応を起こしにくいガスで、例えば、ヘリウム、ネオン、及びアルゴンなどの希ガスや窒素などが挙げられる。
- [0032] ホウ酸アルコキシドとアンモニアの配合割合は、アンモニア／ホウ酸アルコキシドのモル比で1～10である。アンモニア／ホウ酸アルコキシドのモル比が1未満では、窒化ホウ素微粒子の純度が98.0%より低くなる場合があり、モル比が10より大きくなると、窒化ホウ素微粒子の平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ より小さくなる場合がある。

[0033] ホウ酸アルコキシドとアンモニアの導入を止め、管状炉 3 の電源を切り、焼成条件 1 で合成した白色粉末を回収し、例えば、図 2 に示す装置で、焼成条件 2 の焼成を行う。

[0034] 焼成条件 2 で使用する装置は、抵抗加熱炉 3' に、反応管 2' としてアルミナ管を使用し、反応管の中心に焼成条件 1 で合成した白色粉末（生成物 7）を充填し、抵抗加熱炉 3' にセットした後、導入管 4' から窒素を、導入管 5' からアンモニアを導入した。所定温度まで昇温した後、所定時間焼成する。焼成終了後、抵抗加熱炉 3' を冷却し、焼成物を回収する。

焼成条件 2 では、誘導加熱炉を用いることも可能である。

[0035] 抵抗加熱炉 3 の温度は、1,000～1,600℃である。この範囲外では、窒化ホウ素微粒子の配向性指数が15より大きくなる場合がある。

[0036] 焼成条件 2 の反応時間は、1 時間以上である。1 時間未満では、窒化ホウ素微粒子の配向性指数が15より大きくなる場合があり、窒化ホウ素微粒子は鱗片形状で円形度が低い場合がある。

[0037] 焼成条件 2 の雰囲気は、アンモニアガス、又は、アンモニアガスと不活性ガスの混合ガスの雰囲気が好ましい。アンモニアガスが存在しないと、窒化ホウ素微粒子は、配向性指数が15より大きくなる場合や、純度が98.0%より低くなる場合や、鱗片形状で平均円形度が低い場合がある。

[0038] 焼成条件 2 の反応が終了した後、電気炉の電源を切り、窒素やアンモニアの導入を停止し、冷却する。

[0039] 焼成条件 2 で焼成した焼成物を、窒化ホウ素製ルツボに入れ、誘導加熱炉で窒素雰囲気下、所定温度で焼成する焼成条件 3 でさらに焼成する。

なお焼成温度が2,000℃前後と高温のため、焼成炉として誘導加熱炉を用いることが好ましい。

[0040] 焼成条件 3 における温度は、1,800～2,200℃である。1,800℃より低いと窒化ホウ素微粒子の純度が98.0%より低くなる場合があり、2,200℃より高いと窒化ホウ素微粒子が崩壊する場合がある。

[0041] 焼成条件 3 における反応時間は0.5時間以上である。0.5時間未満では窒化

ホウ素微粒子の純度が98.0%より低くなる場合がある。

[0042] 本発明で生成する窒化ホウ素微粒子の平均粒子径は、 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ である。この範囲外では、樹脂への分散性が悪く、表面の平滑性が得られない、また、分散させた場合、ブツが発生し、樹脂層の強度を高く保つことができないことがある。

[0043] また、本発明で生成する窒化ホウ素微粒子の配向性指数は、粉末X線回折法による(002)面の回折線の強度 I_{002} と(100)面の回折線の強度 I_{100} との比(I_{002}/I_{100})で示され、高熱伝導性を得る面から、1~15である。

[0044] 本発明で生成する窒化ホウ素微粒子の窒化ホウ素純度は、高熱伝導性を得る面から、98.0%以上である。

[0045] 本発明で生成する窒化ホウ素微粒子の平均円形度は、高熱伝導性を得る面から、0.80以上である。

実施例

[0046] 以下、実験例に基づき本発明をさらに説明する。

[0047] 実験例 1

焼成条件 1

石英管 2 を抵抗加熱炉 3 に設置し、所定温度に加熱する。ホウ酸トリメチルを容器 1 に入れ、窒素により導入管 4 を経由して石英管 2 に導入した。一方、アンモニアも導入管 5 を経由して石英管 2 に導入した。導入されたホウ酸トリメチルとアンモニアは加熱された石英管 2 内で反応し、白色粉末を生成した。生成した白色粉末（生成物）を回収容器 6 より回収した。

[0048] 焼成条件 2

焼成条件 1 で回収した白色粉末を図 2 に示す装置で焼成した。

アルミナ管 2' の中心に焼成条件 1 で回収した白色粉末（生成物）を充填し、抵抗加熱炉 3' にセットした後、導入管 4'、5' より窒素、アンモニアをそれぞれ導入した。表 1 に示す所定温度まで昇温した後に所定時間焼成し、焼成終了後、冷却し、焼成物を回収した。

[0049] 焼成条件 3

焼成条件 2 で得られた焼成物を窒化ホウ素製ルツボに入れ、誘導加熱炉で窒素雰囲気下、表 1 に示す所定温度で焼成した。得られた窒化ホウ素微粒子の平均粒子径、配向性指数、窒化ホウ素純度、及び平均円形度を測定した。結果を表 1 に示す。

なお、焼成条件 1、2、及び 3 の温度、時間、及び焼成雰囲気を各々焼成条件 1、2、及び 3 に併記した。

また、本発明の実施例の電子顕微鏡写真を図 3 に、比較例の電子顕微鏡写真を図 4 に示す。

[0050] <使用材料>

ホウ酸トリメチル：和光純薬工業社製試薬、トリメトキシボラン

アンモニア：高純度タイプ市販品

[0051] <測定方法>

平均粒子径：平均粒子径の測定にはコールター製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、商品名「LS-230」を用いた。

配向性指数：X線回折装置（理学電機社製「Geiger Flex 2013型」）にて $2\theta = 30^\circ \sim 25^\circ$ の範囲で測定し、 $2\theta = 27 \sim 28^\circ$ 付近（（002）面）の回折線の強度 I_{002} 、 $2\theta = 41^\circ$ 付近（（100）面）の回折線の強度 I_{100} を求めた。配向性指数は窒化ホウ素のX線回折のピーク強度比より、配向性指数 $= I_{002} / I_{100}$ で算出した。

窒化ホウ素純度：窒化ホウ素純度は次の方法により求めた。試料を水酸化ナトリウムでアルカリ分解後、水蒸気蒸留法によってアンモニアを蒸留し、これをホウ酸液に捕集した。この捕集液を硫酸規定液で滴定し、窒素量（N）を求めた後、以下の式より窒化ホウ素純度（BN）を算出した。

$$BN (\%) = N (\%) \times 1.772$$

平均円形度：走査型電子顕微鏡（SEM）もしくは透過型電子顕微鏡（TEM）で粒子像を撮影した後、画像解析（例えば、マウンテック社製、商品名「MacView」）を用いて粒子の投影面積（S）と周囲長（L）を測定した。円形度は以下の式で求めた。

$$\text{円形度} = 4 \pi S / L^2$$

任意に選んだ100個の粒子について円形度を測定し、それらの平均値を該試料の平均円形度とした。

[0052] [表1]

実験 No.	アンモニア/ ホウ酸トリメチル (モル比)	焼成条件1		焼成条件2			焼成条件3		平均 粒子径 (μm)	配向性 指数	窒化ホウ 素純度 (%)	平均 円形度	備 考
		温度	時間	温度	時間	焼成 雰囲気	温度	時間					
		($^{\circ}\text{C}$)	(秒)	($^{\circ}\text{C}$)	(時間)		($^{\circ}\text{C}$)	(時間)					
1-1	0.8	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.20	5.6	97.8	0.90	比較例
1-2	1.2	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.50	6.0	98.3	0.88	実施例
1-3	3.5	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.20	6.0	99.0	0.90	実施例
1-4	9.7	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.05	5.5	99.2	0.90	実施例
1-5	10.3	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.008	4.0	99.2	0.90	比較例
1-6	3.5	720	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	1.10	6.0	98.2	0.85	比較例
1-7	3.5	760	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.50	6.0	98.7	0.87	実施例
1-8	3.5	1,300	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.20	8.0	99.1	0.89	実施例
1-9	3.5	1,000	25	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.70	7.0	99.0	0.85	実施例
1-10	3.5	1,000	40	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	4	1.20	10.0	98.8	0.87	比較例
1-11	3.5	1,000	10	950	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.90	18.0	98.3	0.80	比較例
1-12	3.5	1,000	10	1,020	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.40	10.0	98.8	0.84	実施例
1-13	3.5	1,000	10	1,600	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.30	13.0	99.2	0.82	実施例
1-14	3.5	1,000	10	1,630	5	N_2/NH_3	2,000	4	0.60	16.0	99.1	0.81	比較例
1-15	3.5	1,000	10	1,350	0.5	N_2/NH_3	2,000	4	1.00	25.0	98.7	*	比較例
1-16	3.5	1,000	10	1,350	1	N_2/NH_3	2,000	4	0.20	7.0	98.6	0.85	実施例
1-17	3.5	1,000	10	1,350	5	N_2	2,000	4	1.00	22.0	97.0	*	比較例
1-18	3.5	1,000	10	1,350	5	NH_3	2,000	4	0.20	7.0	99.0	0.86	実施例
1-19	3.5	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	1,750	4	0.20	8.0	97.8	0.88	比較例
1-20	3.5	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	1,800	4	0.20	6.0	98.4	0.86	実施例
1-21	3.5	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,150	4	0.70	11.0	99.4	0.83	実施例
1-22	3.5	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,230	4	粒 子 崩 壊				比較例
1-23	3.5	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	0.4	0.70	4.5	97.7	0.91	比較例
1-24	3.5	1,000	10	1,350	5	N_2/NH_3	2,000	0.8	0.20	6.5	98.1	0.89	実施例

* 鱗片形状

符号の説明

[0053] 1 ホウ酸アルコキシドの容器

2 反応管（石英管）

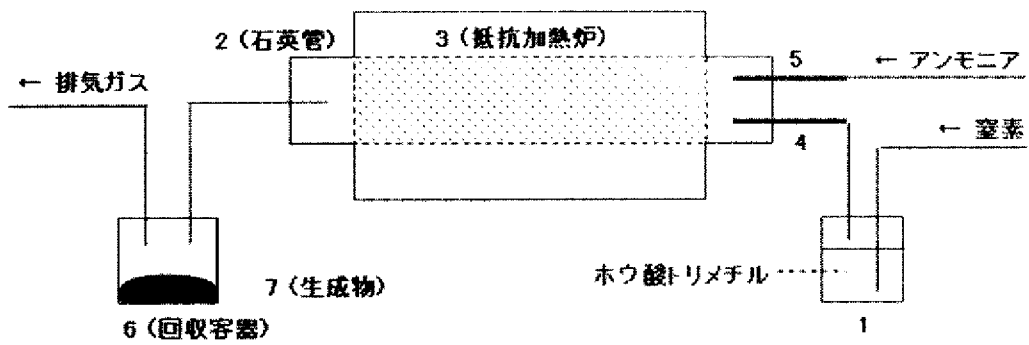
2' 反応管（アルミナ管）

- 3、3' 管状炉（抵抗加熱炉）
- 4 ホウ酸アルコキシドの導入管
- 4' 窒素の導入管
- 5、5' アンモニアガスの導入管
- 6 サンプルの回収容器
- 7 生成物

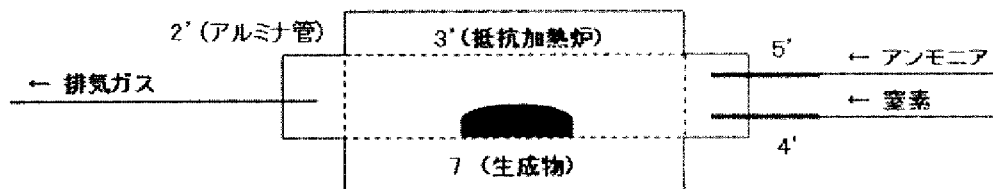
請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径 $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ 、配向性指数 $1\sim 15$ 、窒化ホウ素純度 98.0% 以上、及び平均円形度 0.80 以上であることを特徴とする球状窒化ホウ素微粒子。
- [請求項2] アンモニア／ホウ酸アルコキシドのモル比が $1\sim 10$ のホウ酸アルコキシドとアンモニアを不活性ガス気流中、 750°C 以上、 30 秒以内で反応させた後、アンモニアガス、又は、アンモニアガスと不活性ガスの混合ガスの雰囲気下、 $1,000\sim 1,600^{\circ}\text{C}$ 、 1 時間以上で熱処理後、さらに、不活性ガス雰囲気下、 $1,800\sim 2,200^{\circ}\text{C}$ 、 0.5 時間以上で焼成することを特徴とする球状窒化ホウ素微粒子の製造方法。

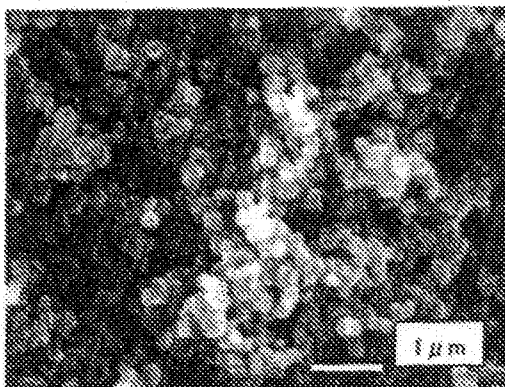
[図1]



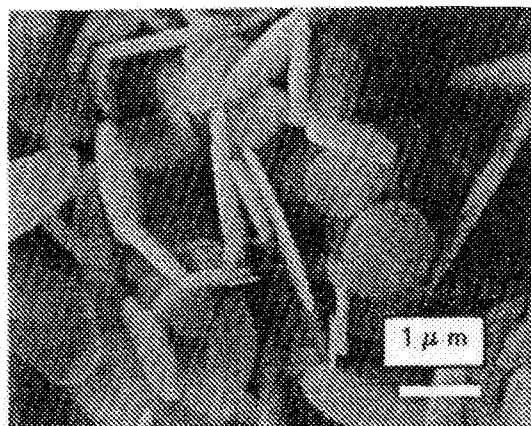
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B21/064 (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)

C01B21/064

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (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 2010-180066 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 19 August 2010 (19.08.2010), entire text & US 2011/0033707 A1	1-2
A	ChengChun Tang, et al., ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2008, 18, p.3653-3661	1-2
A	JP 2008-266101 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 06 November 2008 (06.11.2008), entire text (Family: none)	1-2

☒ 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
06 March 2015 (06.03.15)

Date of mailing of the international search report
17 March 2015 (17.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053489

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 2004-182572 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 July 2004 (02.07.2004), entire text (Family: none)	1-2
A	JP 4-42897 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 February 1992 (13.02.1992), entire text (Family: none)	1-2
A	WO 2011/043082 A1 (Mizushima Ferroalloy Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), entire text & US 2012/0196128 A1 & EP 2487134 A1 & WO 2011/043082 A1 & CA 2774842 A & CN 102574684 A & KR 10-2012-0101345 A	1-2
A	JP 8-290905 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 November 1996 (05.11.1996), entire text (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B21/064 (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（I P C））

Int.Cl. C01B21/064

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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/JST7580 (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 2010-180066 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2010.08.19, 全文 & US 2011/0033707 A1	1 - 2
A	ChengChun Tang, e t al., ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2008, 18, p.3653-3661	1 - 2
A	JP 2008-266101 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2008.11.06, 全文（ファミリーなし）	1 - 2

☒ 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

0 6 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 2004-182572 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2004. 07. 02, 全文 (ファミリーなし)	1 - 2
A	JP 4-42897 A (信越化学工業株式会社) 1992. 02. 13, 全文 (ファミリーなし)	1 - 2
A	WO 2011/043082 A1 (水島合金鉄株式会社) 2011. 04. 14, 全文 & US 2012/0196128 A1 & EP 2487134 A1 & WO 2011/043082 A1 & CA 2774842 A & CN 102574684 A & KR 10-2012-0101345 A	1 - 2
A	JP 8-290905 A (電気化学工業株式会社) 1996. 11. 05, 全文 (ファミリーなし)	1 - 2