

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7165287号
(P7165287)

(45)発行日 令和4年11月2日(2022.11.2)

(24)登録日 令和4年10月25日(2022.10.25)

(51)国際特許分類 F I
C 0 1 B 21/064 (2006.01) C 0 1 B 21/064 B

請求項の数 5 (全19頁)

(21)出願番号	特願2022-533206(P2022-533206)	(73)特許権者	000003296 デンカ株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和3年9月27日(2021.9.27)	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/035448	(74)代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(87)国際公開番号	WO2022/071246	(74)代理人	100185591 弁理士 中塚 岳
(87)国際公開日	令和4年4月7日(2022.4.7)	(72)発明者	竹田 豪 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
審査請求日	令和4年6月2日(2022.6.2)	(72)発明者	塩月 宏幸 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
(31)優先権主張番号	特願2020-165641(P2020-165641)		
(32)優先日	令和2年9月30日(2020.9.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化ホウ素粉末、及び窒化ホウ素粉末の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含む窒化ホウ素粉末であって、

純度が98.5質量%以上であり、溶出性不純物濃度が700ppm以下であり、

前記一次粒子の黒鉛化指数が2.3以下であり、

平均粒子径が7~100μmであり、

前記溶出性不純物濃度は、医薬部外品原料規格2006に準拠して測定される溶出ホウ素濃度と、以下の方法によって測定されるCu²⁺、Ag⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、F⁻、Cl⁻、Br⁻、及びNO₃⁻の合計量である特定イオン濃度と、の合計量であり、

前記特定イオン濃度は、前記窒化ホウ素粉末5gと純水25mLとを外装がステンレス製であり、内装がテフロン(登録商標)製である耐圧容器中に測り取り、85℃で20時間攪拌することによって、イオンを溶出させた後、ろ過によって得られたろ液を対象として、イオンクロマトグラフ及びICP分析装置を用いた分析を行うことで測定される値である、窒化ホウ素粉末。

【請求項2】

比表面積が0.8~8.0m²/gである、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。

【請求項3】

六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含み、純度が98.0質

量%以上である原料粉末を酸と接触させて湿式処理し、洗浄液の電気伝導度が0.7 mS/m以下となるまで、水を含む溶液で洗浄した後、不活性ガス雰囲気下において300以上で加熱処理することを含み、窒化ホウ素粉末の製造方法。

【請求項4】

前記原料粉末の配向性指数が30以下である、請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】

前記一次粒子の黒鉛化指数が2.3以下である、請求項3又は4に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、窒化ホウ素粉末、及び窒化ホウ素粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

六方晶窒化ホウ素は、潤滑性、高熱伝導性、及び絶縁性等に優れる。そのため、六方晶窒化ホウ素は、放熱材料用の充填材、固体潤滑材、熔融ガス及びアルミニウム等に対する離型材、化粧品用の原料、並びに焼結体用の原料等の種々の用途に用いられている。

【0003】

例えば、特許文献1では、樹脂等の絶縁性放熱材の充填材として用いた場合に、上記樹脂等の熱伝導率及び耐電圧（絶縁破壊電圧）を高めることができる六方晶窒化ホウ素粉末及びその製造方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】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】

パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、及びCPU等の電子部品の高機能化にとともに、これらの電子部品に使用される部材にも更なる高性能化が求められている。例えば、電子部品を高電圧で長時間使用するような場面では、電子部品に組み込まれる伝熱シートにもより優れた絶縁性等が求められる。窒化ホウ素粉末は、樹脂と共に伝熱シートを構成する材料として用いられるが、本発明者らの検討によれば、十分に高純度であり性能に優れると考えられる従前の窒化ホウ素粉末を用いた場合であっても、上述のような使用環境においては、伝熱シートの絶縁破壊等が生じ得る。

【0006】

本開示は、従来窒化ホウ素粉末よりも、充填材として使用した場合の絶縁性能に優れた窒化ホウ素粉末、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは純度の高い従来窒化ホウ素粉末に対する詳細な分析を行い、伝熱シートに使用した際への影響を検討した。検討の中で、従前は問題ないとされていた微量の溶出性不純物（例えば、イオン等）が高電圧等に曝される環境下にあっては伝熱シート等の製品の性能に影響を及ぼし得ることを見出し、当該知見に基づいて本発明を完成させた。

【0008】

本開示の一側面は、六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含み、純度が98.5質量%以上であり、溶出性不純物濃度が700 ppm以下である、窒化ホウ素粉末を提供する。

【0009】

上記窒化ホウ素粉末は、純度が高く、溶出性不純物濃度が低くなっていることから、充填材として使用した場合の絶縁性能に優れる。本開示における絶縁性能は、従来よりも厳

10

20

30

40

50

しい条件で評価される性能である。本開示における絶縁性能は、具体的には、窒化ホウ素粉末と樹脂とで調製された樹脂組成物を、65、90RH%の環境下で、直流電圧1100Vを印加し、絶縁破壊が生じるまでの通電条件に基づいて評価される性能である。

【0010】

上記窒化ホウ素粉末は、上記一次粒子の黒鉛化指数が2.3以下であってよい。一次粒子の黒鉛化指数が上記範囲内であると、窒化ホウ素粉末は絶縁性能により優れる。

【0011】

上記窒化ホウ素粉末は、平均粒子径が7~100 μ mであり、比表面積が0.8~8.0m²/gであってよい。平均粒子径及び比表面積が上記範囲内であると、窒化ホウ素粉末は絶縁性に加え、熱伝導率も向上し得る。このため、上記窒化ホウ素粉末は、絶縁性能及び放熱性能に優れる伝熱シートを調製するための充填剤としてより好適に使用できる。

10

【0012】

本開示の一側面は、六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含み、純度が98.0質量%以上である原料粉末を酸と接触させて湿式処理し、洗浄液の電気伝導度が0.7mS/m以下となるまで、水を含む溶液で洗浄した後、不活性ガス雰囲気下において300以上で加熱処理することを含む、窒化ホウ素粉末の製造方法を提供する。

【0013】

上記窒化ホウ素の製造方法においては、純度の高い窒化ホウ素の原料粉末を更に湿式処理することを含むことによって、上述のような窒化ホウ素粉末を製造することができる。

20

【0014】

上記原料粉末の配向性指数が30以下であってよい。

【0015】

上記一次粒子の黒鉛化指数が2.3以下であってよい。

【発明の効果】

【0016】

本開示によれば、従来の窒化ホウ素粉末よりも、充填材として使用した場合の絶縁性能に優れる窒化ホウ素粉末、及びその製造方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本開示の実施形態について説明する。ただし、以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本開示を以下の内容に限定する趣旨ではない。

30

【0018】

本明細書において例示する材料は特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中の各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。本明細書における「工程」とは、互いに独立した工程であってもよく、同時に行われる工程であってもよい。

【0019】

[窒化ホウ素粉末]

窒化ホウ素粉末の一実施形態は、六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含む。上記窒化ホウ素粉末は、純度が98.5質量%以上であり、溶出性不純物濃度が700ppm以下である。

40

【0020】

六方晶窒化ホウ素は一次粒子の粒子形状のばらつきが小さなものであってよい。六方晶窒化ホウ素の一次粒子の形状は、例えば、鱗片状及び円盤状等であってよい。

【0021】

窒化ホウ素粉末の純度はより高いものであってよく、例えば、98.7質量%以上、又は99.0質量%以上であってよい。本明細書における窒化ホウ素粉末の純度は、滴定によって算出される値を意味する。具体的には、本明細書の実施例に記載の方法で滴定を行

50

い、決定する。

【0022】

窒化ホウ素粉末は純度の高いことに加え、更に溶出性不純物の濃度が十分に低減されたものである。溶出性の不純物としては、例えば、溶出ホウ素、及び各種イオン種等が挙げられる。イオン種としては、例えば、銅イオン(Cu^{2+})、銀イオン(Ag^+)、リチウムイオン(Li^+)、ナトリウムイオン(Na^+)、カリウムイオン(K^+)、マグネシウムイオン(Mg^{2+})、及びアンモニウムイオン(NH_4^+)等のカチオン、並びに、フッ化物イオン(F^-)、塩化物イオン(Cl^-)、臭化物イオン(Br^-)、及び硝酸イオン(NO_3^-)等のアニオンが挙げられる。

【0023】

窒化ホウ素粉末の溶出性不純物濃度の上限値は700 ppm以下であるが、例えば、650 ppm以下、600 ppm以下、又は550 ppm以下であってよい。溶出性不純物濃度の上限値が上記範囲内であると、窒化ホウ素粉末は絶縁性能により優れる。窒化ホウ素粉末の溶出性不純物濃度の上限値が上述の範囲であれば十分に効果が発揮され得るが、窒化ホウ素粉末の溶出性不純物濃度はさらに低減することもでき、例えば、450 ppm以下、350 ppm以下、250 ppm以下、150 ppm以下、又は100 ppm以下とすることもできる。窒化ホウ素粉末の溶出性不純物濃度の下限値は、特に制限されるものではないが、例えば、5 ppm以上、10 ppm以上、15 ppm以上、30 ppm以上、又は50 ppm以上であってよい。窒化ホウ素粉末の溶出性不純物濃度は上述の範囲内で調整してよく、例えば、5～700 ppmであってよい。

【0024】

本明細書における溶出性不純物の濃度とは、溶出ホウ素濃度と、下記の特定イオンの濃度との合計量を意味する。ここで、溶出ホウ素濃度は、医薬部外品原料規格2006に準拠して測定される値を意味する。またイオン濃度は、イオンクロマトグラフィー法及び高周波誘導結合プラズマ(ICP)分析法によって測定される値を意味する。ここで、測定対象のイオン種は、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、及び NO_3^- とし、これらの合計量をイオン濃度とする。イオン濃度は、具体的には、本明細書の実施例に記載の方法で決定する。なお、イオン濃度が検出限界以下の場合には、ゼロ ppmであるものとして扱うものとする。

【0025】

上記窒化ホウ素粉末に含まれる六方晶窒化ホウ素は、好ましくは結晶性が高いものである。本実施形態の窒化ホウ素粉末においては、上述の結晶性の指標として黒鉛化指数(Graphitization Index (G.I.))ということもある)を用いることができる。すなわち、黒鉛化指数の低い六方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素粉末は、不純物がより低減されており絶縁性能に優れ、結晶性が高いことで放熱性能も向上し得る。上記窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数の上限値は、例えば、2.3以下、2.2以下、2.1以下、又は2.0以下であってよい。上記窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数の上限値が上記範囲内であることによって、窒化ホウ素粉末はより絶縁性能に優れる。上記窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数の下限値は、特に制限されるものではないが、放熱フィラー向けとしては一般に、1.2以上、又は1.3以上であってよい。上記窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数は上述の範囲内で調整してよく、例えば、1.2～2.4等であってよい。

【0026】

本明細書における黒鉛化指数は、黒鉛の結晶性の程度を示す指標値としても知られている指標である(例えば、J. Thomas, et al, J. Am. Chem. Soc. 84, 4619 (1962)等)。黒鉛化指数は、六方晶窒化ホウ素の一次粒子を粉末X線回折法で測定したスペクトルに基づき算出する。まず、X線回折スペクトルにおいて、六方晶窒化ホウ素の一次粒子の(100)面、(101)面及び(102)面に対応する各回折ピークの積分強度(すなわち、各回折ピーク)とそのベースラインとで囲まれる面積値(単位は任意)を算出し、それぞれS100、S101、及びS102とする。算出された面積値を用いて、 $[(S100 + S101) / S102]$ の値を算出し、黒鉛化指

10

20

30

40

50

数を決定する。より具体的には、本明細書の実施例に記載の方法によって決定する。

【0027】

窒化ホウ素粉末の平均粒子径の下限値は、例えば、7 μm 以上、8 μm 以上、9 μm 以上、又は10 μm 以上であってよい。窒化ホウ素粉末の平均粒子径の下限値が上記範囲内であると、窒化ホウ素粉末の放熱性能をより向上できる。窒化ホウ素粉末の平均粒子径の上限値は、例えば、100 μm 以下、90 μm 以下、80 μm 以下、又は75 μm 以下であってよい。窒化ホウ素粉末の上限値が上記範囲内であると、500 μm 以下のシートに好適に充填できる。窒化ホウ素粉末の平均粒子径は上述の範囲内で調整でき、例えば、7 ~ 100 μm 、又は8 ~ 80 μm であってよい。例えば、樹脂中に窒化ホウ素粉末を分散させ、シート状に成形して用いる場合には、シートの厚さに合わせて窒化ホウ素粉末の平均粒子径を選択することができる。

10

【0028】

本明細書における平均粒子径は、窒化ホウ素粉末に対するホモジナイザー処理を行わずに測定して得られる値であり、凝集粒子を含む平均粒子径である。本明細書における平均粒子径はまた、累積粒度分布の累積値が50%となる粒子径（メジアン径、 d_{50} ）である。本明細書における平均粒子径は、ISO 13320:2009に記載に準拠し、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置を用いて測定する。具体的には、本明細書の実施例に記載の方法で測定する。レーザー回折散乱法粒度分布測定装置としては、例えば、ベックマンコールター社製の「LS-13320」（装置名）等を使用できる。

【0029】

窒化ホウ素粉末の比表面積の下限値は、例えば、0.8 m^2/g 以上、1.0 m^2/g 以上、1.2 m^2/g 以上、又は1.4 m^2/g 以上であってよい。比表面積の下限値が上記範囲内であると、充填性と放熱性とにより優れたフィラーを提供することができる。窒化ホウ素粉末の比表面積の上限値は、例えば、8.0 m^2/g 以下、7.5 m^2/g 以下、7.0 m^2/g 以下、又は6.5 m^2/g 以下であってよい。比表面積の上限値が上記範囲内であると、絶縁性能により優れる。窒化ホウ素粉末の比表面積は上述の範囲内で調整でき、例えば、0.8 ~ 8.0 m^2/g 、又は1.0 ~ 7.0 m^2/g であってよい。

20

【0030】

本明細書における比表面積は、JIS Z 8830:2013「ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法」に記載に準拠し、比表面積測定装置を用い測定される値を意味し、窒素ガスを使用したBET一点法を適用して算出される値である。具体的には、本明細書の実施例に記載の方法で測定する。

30

【0031】

上記凝集粒子は、六方晶窒化ホウ素の複数の一次粒子の凝集によって構成されることから、空隙を有する。したがって、平均粒子径の値のみでは無く、比表面積の値と総合して性状評価の指標とすることが望ましい。上記窒化ホウ素粉末の平均粒子径及び比表面積は、上述の範囲内で調整してよく、上記窒化ホウ素粉末は、例えば、平均粒子径が7 ~ 100 μm であり、かつ比表面積が0.8 ~ 8.0 m^2/g であってよく、平均粒子径が8 ~ 80 μm であり、かつ比表面積が1 ~ 7 m^2/g であってよい。

【0032】

上記凝集粒子は、好ましくは圧壊強さに優れたものである。上記凝集粒子の圧壊強さの下限値は、例えば、6 MPa以上、8 MPa以上、10 MPa以上、又は12 MPa以上であってよい。上記凝集粒子の圧壊強さの上限値は、例えば、20 MPa以下、又は15 MPa以下であってよい。上記凝集粒子の圧壊強さは上述の範囲内で調整してよく、例えば、6 ~ 20 MPa、又は8 ~ 15 MPaであってよい。

40

【0033】

本明細書における圧壊強さは、JIS R 1639-5:2007「ファインセラミックス - か（顆）粒特性の測定方法 - 第5部：単一か粒圧壊強さ」に記載に準拠して測定される値を意味する。具体的には、本明細書の実施例に記載の方法で測定する。

【0034】

50

上記窒化ホウ素粉末の配向性指数の上限値は、例えば、30以下、20以下、18以下、又は15以下であってよい。上記窒化ホウ素粉末の配向性指数の下限値は、特に制限されるものではないが、例えば、2以上、3以上、又は5以上であってよい。配向性指数の上限値が上記範囲内であると、放熱性により優れた窒化ホウ素粉末が提供できる。上記窒化ホウ素粉末の配向性指数は上述の範囲内で調整してよく、例えば、2～30であってよい。

【0035】

本明細書における配向性指数は、X線回折装置で測定される窒化ホウ素の(002)面におけるピーク強度と、(100)面におけるピーク強度との比を意味し、 $[I(002)/I(100)]$ で算出することができる。具体的には、本明細書の実施例に記載の方法で測定する。

10

【0036】

窒化ホウ素粉末には、六方晶窒化ホウ素の無色の粒子に加えて、有色の粒子が含まれ得る。この有色の粒子としては、例えば、炭素を含む粒子、及び着磁性を有する粒子等が挙げられる。上記窒化ホウ素粉末の性能をより向上させる観点から、これらの粒子の含有量が低減されていることが好ましい。特に、炭素を含む粒子(以下、炭素含有粒子ともいう)は導電性を有するものであることが多く、窒化ホウ素粉末の性状への影響が比較的大きいことから、上述の粒子を含む場合には、絶縁性能をより向上させる観点から、炭素含有粒子の含有量は低減されることがより好ましい。着磁性を有する粒子(以下、着磁性粒子ともいう)とは、磁石に着磁する粒子のことを意味し、例えば、鉄(Fe)を含む粒子であってよい。なお、上述の有色の粒子の色味は、六方晶窒化ホウ素の粒子とは異なることを意味するものであって、色味を特定するものではない。炭素を含む粒子、及び着磁性を有する粒子は、一般に、褐色、又は黒色であるが、炭素の含有量及び着磁性成分の含有量に応じて色味は変化し得る。

20

【0037】

窒化ホウ素粉末における炭素含有粒子の個数の上限値は、窒化ホウ素粉末10gあたり、例えば、10個以下、9個以下、8個以下、7個以下、5個以下、又は3個以下であってよい。炭素含有粒子の個数の上限値が上記範囲内であると、窒化ホウ素粉末の絶縁性能等への影響をより十分に抑制できる。窒化ホウ素粉末における炭素含有粒子の個数の下限値は特に制限されるものではなく、含まれなくてもよいが、窒化ホウ素粉末10gあたり、例えば、0.05個以上、又は0.1個以上であってよい。窒化ホウ素粉末における炭素含有粒子の個数は上述の範囲内で調整してよく、窒化ホウ素粉末10gあたり、例えば、0.05～10個などであってよい。

30

【0038】

窒化ホウ素粉末における着磁性粒子の個数の上限値は、窒化ホウ素粉末10gあたり、例えば、10個以下、9個以下、8個以下、7個以下、5個以下、又は3個以下であってよい。着磁性粒子の個数の上限値が上記範囲内であると、窒化ホウ素粉末の絶縁性能等への影響をより十分に抑制できる。窒化ホウ素粉末における着磁性粒子の個数の下限値は特に制限されるものではなく、含まれなくてもよいが、窒化ホウ素粉末10gあたり、例えば、0.05個以上、又は0.1個以上であってよい。窒化ホウ素粉末における着磁性粒子の個数は上述の範囲内で調整してよく、窒化ホウ素粉末10gあたり、例えば、0.05～10個などであってよい。

40

【0039】

本明細書における炭素含有粒子及び着磁粒子の個数は、以下のように測定して得られる数である。まず、容器に、測定対象となる窒化ホウ素粉末10gと、エタノール100mLとを測り取り、攪拌棒によって攪拌し、混合溶液を調製する。次に上記混合溶液を、超音波分散器を用いて分散させ、分散液を調製する。得られた分散液を、目開き63μmのふるい(JIS Z 8801-1:2019「試験用ふるい-金属製網ふるい」)に投入し、その後、蒸留水2L投入する。さらに、ふるい下から白濁した水が出なくなるまで蒸留水を流し続けふるいにかける。その後、ふるいの上に残ったもの(篩上品)をエタノー

50

ルで洗浄し、ふるいにかけて篩上品を回収する。篩上品に再度エタノールを投入し、ふるい下から白濁した水が出なくなるまで更に蒸留水を流し続けて、篩上品をエタノールにて洗浄する。更に、篩上品を容器に移し、エタノール100mLを加えて、上述の操作と同様に攪拌、分散、ふるいの処理を行う。ふるいを通過するエタノール溶液の白濁がなくなるまで同様の操作を繰り返し行う。

【0040】

その後、上述のようにして得た篩上品を乾燥させ薬包紙の上に粉末を分散させ、薬包紙の下に永久磁石を設置し、永久磁石に対して着磁されない粉末を別の薬包紙の上に分散させ、光学顕微鏡によって観察を行い、観測される有色粒子の数をカウントする。同様の操作を5サンプル以上について行い、得られた有色粒子の数の算術平均を算出し、この平均値を窒化ホウ素粉末10gあたりの炭素含有粒子の個数とする。なお、炭素を含有するものであることはエネルギー分散型X線分析装置(EDX)によって測定することで確認できる。一方、薬包紙上に分散され、上記永久磁石に対して着磁された有色粒子についても、光学顕微鏡によって観察を行い、観測される有色粒子の数をカウントする。同様の操作を5サンプル以上について行い、得られた有色粒子の数の算術平均を算出し、この平均値を窒化ホウ素粉末10gあたりの着磁性粒子の個数とする。なお、光学顕微鏡観察中に、永久磁石を動かすことによって、着磁性のある粒子をより容易に識別することができる。

10

【0041】

窒化ホウ素粉末は炭素及び鉄が不純物として含まれ得る。微量に含まれる炭素及び鉄であっても、窒化ホウ素粉末が使用される状況に応じて、絶縁性能等の性状に影響を及ぼし得る。窒化ホウ素粉末における炭素(不純物炭素)及び鉄(不純物鉄)の含有量は低減されていることが好ましい。

20

【0042】

窒化ホウ素粉末における不純物炭素量の上限値は、例えば、170ppm以下、165ppm以下、又は160ppm以下であってよい。不純物炭素量の上限値が上記範囲内であると、窒化ホウ素粉末の絶縁性能により優れる。窒化ホウ素粉末における不純物炭素量の下限値は特に制限されるものではなく、含まれなくてもよいが、例えば、5ppm以上、10ppm以上、又は15ppm以上であってよい。窒化ホウ素粉末における不純物炭素量は上述の範囲内で調整してよく、例えば、5~170ppm等であってよい。

【0043】

本明細書における不純物炭素量は、炭素/硫黄同時分析装置によって測定される値を意味する。炭素/硫黄同時分析装置としては、例えば、LECO社製の「IR-412型」(製品名)等を使用できる。

30

【0044】

窒化ホウ素粉末における不純物鉄量の上限値は、例えば、50ppm以下、45ppm以下、又は40ppm以下であってよい。不純物鉄量の上限値が上記範囲内であると、窒化ホウ素粉末の絶縁性能により優れる。窒化ホウ素粉末における不純物鉄量の下限値は特に制限されるものではなく、含まれなくてもよいが、例えば、0.5ppm以上、又は1ppm以上であってよい。窒化ホウ素粉末における不純物鉄量は上述の範囲内で調整してよく、例えば、0.5~50ppm等であってよい。

40

【0045】

本明細書における不純物鉄量は、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)による加圧酸分解法によって測定される値を意味する。

【0046】

本実施形態に係る窒化ホウ素粉末は、純度が十分に高く、従来品よりも溶出性不純物濃度が低く抑制されていることから、過酷な環境(例えば、長時間高電圧を印加される等)に曝される場合であっても、高い性能(例えば、絶縁性能等)を発揮し得る。上記窒化ホウ素粉末は、例えば、樹脂、ゴム等に分散させて用いる充填材として好適に使用できる。上記窒化ホウ素粉末は、例えば、伝熱シート等の構成材料に好適に使用できる。上記窒化ホウ素粉末は、溶出性不純物濃度が低く抑えられていることから充填材として使用した際

50

もバルクとなる樹脂及びゴム等への影響（例えば、イオン等によって樹脂等を構成する材料の分解を促進する等）が抑制されるため、製品の長期安定性にも寄与し得る。

【 0 0 4 7 】

[窒化ホウ素粉末の製造方法]

上述の窒化ホウ素粉末は、例えば、以下のような方法によって調製することができる。窒化ホウ素粉末の製造方法の一実施形態は、六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含み、純度が 98.0 質量%以上である原料粉末を酸素含有雰囲気下で加熱処理する工程（以下、酸化処理工程ともいう）、上記原料粉末を酸と接触させて湿式処理し、洗浄液の電気伝導度が 0.7 mS/m 以下となるまで、水を含む溶液で洗浄した後、不活性ガス雰囲気下において 300 以上で加熱処理する工程（以下、湿式処理工程ともいう）、及び上記原料粉末と水とを含むスラリーを調製し、上記スラリー中の着磁性粒子の含有量を低減した後、不活性ガス雰囲気下で上記スラリー中の水含有量を低減する工程（以下、脱着磁性粒子工程ともいう）、を含む。なお、酸化処理工程及び脱着磁性粒子工程は任意の工程であり、省略することもできる。すなわち、窒化ホウ素粉末の製造方法としては、六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含み、純度が 98.0 質量%以上である原料粉末を酸と接触させて湿式処理し、洗浄液の電気伝導度が 0.7 mS/m 以下となるまで洗浄した後、窒素雰囲気下において 300 以上で加熱処理すること、を含む製法とすることもできる。

10

【 0 0 4 8 】

上記原料粉末は、六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含み、純度が 98.0 質量%以上の粉末であればよく、市販の窒化ホウ素粉末を用いることも、別途調製したものをを用いることもできる。原料粉末を調製する場合、例えば、炭化ホウ素を、窒素を含む雰囲気下で焼成する方法（以下、B₄C法ともいう）、及び窒素を含む雰囲気下で焼成する方法（以下、炭素還元法ともいう）等によって調製できる。

20

【 0 0 4 9 】

B₄C法を応用した原料粉末の調製方法の一例は、炭化ホウ素粉末（B₄C粉末）を、窒素加圧雰囲気下で焼成して、炭窒化ホウ素（B₄CN₄）を含む焼成物を得る工程（以下、窒化工程ともいう）と、当該焼成物と、ホウ酸を含むホウ素含有化合物とを含む混合粉末を加熱して鱗片状である六方晶窒化ホウ素（hBN）の一次粒子を生成し、一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含む粉末を得る工程（以下、結晶化工程ともいう）と、を有する。

30

【 0 0 5 0 】

炭化ホウ素粉末は、例えば、以下の手順で調製したものをを用いることもできる。ホウ酸とアセチレンブラックとを混合したのち、不活性ガス雰囲気中、1800~2400 にて、1~10時間加熱し、炭化ホウ素塊を得る。この炭化ホウ素塊を、粉碎後、篩分けし、洗浄、不純物除去、乾燥等を適宜行い、炭化ホウ素粉末を調製することができる。

【 0 0 5 1 】

窒化工程における焼成温度は、例えば、1800~2400、1900~2400、1800~2200 又は1900~2200 であってよい。焼成温度を上記範囲内とすることで、炭窒化ホウ素の結晶性を高め、六方晶炭窒化ホウ素の割合を高めることができる。窒化工程における圧力は、0.6~1.0 MPa、0.7~1.0 MPa、0.6~0.9 MPa、又は0.7~0.9 MPaであってよい。当該圧力を上記範囲内とすることで、炭化ホウ素の窒化をより十分に進行させることができる。一方、当該圧力が高すぎると、製造コストが上昇する傾向にある。

40

【 0 0 5 2 】

窒化工程における窒素加圧雰囲気の窒素ガス濃度は、例えば、95体積%以上、又は99体積%以上であってよい。窒化工程における焼成時間は、窒化が十分進む範囲であれば特に限定されず、例えば、6~30時間、又は8~20時間であってよい。なお、本明細書において焼成時間とは、加熱対象物の周囲環境の温度が所定の温度に到達してから当該温度で維持する時間（保持時間）を意味する。

50

【 0 0 5 3 】

結晶化工程では、窒化工程で得られた炭窒化ホウ素を脱炭化させるとともに、所定の大きさの鱗片状の一次粒子を生成させつつ、これらを凝集させて塊状粒子を含む窒化ホウ素粉末を得る。

【 0 0 5 4 】

ホウ素含有化合物としては、ホウ酸に加えて、酸化ホウ素等が挙げられる。結晶化工程で加熱する混合粉末は、公知の添加物を含有してもよい。ホウ素含有化合物との配合割合は、モル比に応じて適切に設定可能である。混合粉末におけるホウ素含有化合物の含有量は、ホウ素含有化合物を炭窒化ホウ素に対して過剰量となるように設定することで、原料粉末の純度を向上できる。

10

【 0 0 5 5 】

結晶化工程において混合粉末を加熱する加熱温度は、例えば、1800～2200、2000～2200、又は2000～2100であってよい。加熱温度を上記範囲内とすることで、粒成長をより十分に進行させることができる。結晶化工程は、常圧（大気圧）の雰囲気下で加熱してもよく、加圧して大気圧を超える圧力で加熱してもよい。加圧する場合には、例えば0.5MPa以下、又は0.3MPa以下であってよい。

【 0 0 5 6 】

結晶化工程における加熱時間は、例えば、0.5～40時間、0.5～35時間、又は1～30時間であってよい。加熱時間が短すぎると粒成長が十分に進行しない傾向にある。一方、加熱時間が長すぎると工業的に不利になる傾向にある。

20

【 0 0 5 7 】

以上の工程によって、六方晶窒化ホウ素粉末を得ることができる。結晶化工程の後に、粉碎工程を行ってもよい。粉碎工程においては、一般的な粉碎機又は解砕機を用いることができる。例えば、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等を用いることができる。なお、本開示においては、「粉碎」には「解砕」も含まれる。

【 0 0 5 8 】

炭素還元法を応用した原料粉末の調製方法の一例は、ホウ酸を含むホウ素含有化合物と、炭素含有化合物とを含む混合粉末を、窒素加圧雰囲気下で焼成して、窒化ホウ素を含む焼成物を得る工程（以下、低温焼成工程ともいう）と、上記工程よりも高く、2050未満の温度で上記焼成物を加熱処理し、六方晶窒化ホウ素（hBN）の一次粒子を生成し、上記一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含む粉末を得る工程（以下、焼成工程ともいう）と、を有する。

30

【 0 0 5 9 】

ホウ素含有化合物は構成元素としてホウ素を有する化合物である。ホウ素含有化合物としては、純度が高く比較的安価な原料を用いることができる。このようなホウ素含有化合物としては、ホウ酸の他、例えば、酸化ホウ素などが挙げられる。ホウ素含有化合物はホウ酸を含むが、ホウ酸は加熱によって脱水し酸化ホウ素となり、原料粉末の加熱処理中に液相を形成すると共に粒成長を促す助剤としても働くことができる。

【 0 0 6 0 】

炭素含有化合物は構成元素として炭素原子を有する化合物である。炭素含有化合物としては、純度が高く比較的安価な原料を用いることができる。このような炭素含有化合物としては、例えば、カーボンブラック及びアセチレンブラック等が挙げられる。

40

【 0 0 6 1 】

混合粉末において、ホウ素含有化合物を炭素含有化合物に対して過剰量となるように配合してよい。混合粉末は、炭素含有化合物及びホウ素含有化合物に加えて、その他の化合物を含有してもよい。その他の化合物としては、例えば、核剤としての窒化ホウ素等が挙げられる。混合粉末が核剤としての窒化ホウ素を含有することで、合成される六方晶窒化ホウ素粉末の平均粒径をより容易に制御することができる。混合粉末は、好ましくは核剤を含む。混合粉末が核剤を含む場合、比表面積の小さな六方晶窒化ホウ素粉末（例えば、比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である六方晶窒化ホウ素粉末）の調製がより容易となる。

50

【 0 0 6 2 】

低温焼成工程は加圧下で行われる。低温焼成工程における圧力は、例えば、0.25 MPa以上5.0 MPa未満、0.25～3.0 MPa、0.25～2.0 MPa、0.25～1.0 MPa、0.25 MPa以上1.0 MPa未満、0.30～2.0 MPa、又は0.50～2.0 MPaであってよい。低温焼成工程における圧力を高くすることで、ホウ素含有化合物等の原料の揮発をより抑制し、副生成物である炭化ホウ素の生成を抑制することができる。また低温焼成工程における圧力を高くすることで、窒化ホウ素粉末の比表面積の増加を抑制することができる。低温焼成工程の圧力の上限値を上記範囲内とすることで、窒化ホウ素の一次粒子の成長をより促進することができる。

【 0 0 6 3 】

低温焼成工程における加熱温度は、例えば、1650 以上1800 未満、1650～1750、又は1650～1700 であってよい。低温焼成工程における加熱温度の下限値を上記範囲内とすることで、反応を促進させ、得られる窒化ホウ素の収量を向上させることができる。低温焼成工程における加熱温度の上限値を上記範囲内とすることで、副生成物の生成を十分に抑制することができる。

【 0 0 6 4 】

低温焼成工程における加熱時間は、例えば、1～10時間、1～5時間、又は2～4時間であってよい。窒化ホウ素を合成する反応の序盤である工程において、比較的低温で所定時間の間、維持することで、反応系をより均質化することができ、ひいては形成される窒化ホウ素をより均質化できる。なお、本明細書において加熱時間とは、加熱対象物の周囲環境の温度が所定の温度に到達してから当該温度で維持する時間（保持時間）を意味する。

【 0 0 6 5 】

焼成工程は、低温焼成工程で得られた焼成物を、低温焼成工程よりも高い温度で加熱処理して六方晶窒化ホウ素（hBN）の一次粒子を生成し、上記一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含む粉末を得る工程である。

【 0 0 6 6 】

焼成工程における加熱温度は、低温焼成工程よりも高く、2050 未満の温度である。焼成工程の加熱温度は、2000 以下であってよい。焼成工程における加熱時間は、例えば、3～15時間、5～10時間、又は6～9時間であってよい。

【 0 0 6 7 】

焼成工程の圧力は、例えば、0.25 MPa以上5.0 MPa未満、0.25～3.0 MPa、0.25～2.0 MPa、0.25～1.0 MPa、0.25 MPa以上1.0 MPa未満、0.30～2.0 MPa、又は0.50～2.0 MPaであってよい。焼成工程における圧力を高くすることで、得られる原料粉末の純度をより向上させることができる。焼成工程における圧力の上限値を上記範囲内とすることで、原料粉末の調製コストをより低減することができ、工業的に優位である。

【 0 0 6 8 】

以上の工程によって、六方晶窒化ホウ素粉末を得ることができる。低温焼成工程又は焼成工程の後に、粉碎工程を行ってもよい。粉碎工程においては、一般的な粉碎機又は解砕機を用いることができる。

【 0 0 6 9 】

窒化ホウ素粉末の製造方法における酸化処理工程は、酸素存在下で原料粉末を加熱処理することによって、原料粉末中の炭素分を炭酸ガスに変換し、系外に除去することで、原料粉末における炭素分の残存量を低減する工程である。当該工程によって、炭素含有粒子及び不純物炭素の含有量をより低減することができ、続く湿式処理工程における溶出性不純物濃度の低減をより容易なものとするところである。

【 0 0 7 0 】

酸化処理工程における加熱温度の下限値は、例えば、500 以上、600 以上、又は700 以上であってよい。加熱温度の下限値を上記範囲内とすることで、原料粉末中

10

20

30

40

50

の炭素分をより低減できる。酸化処理工程における加熱温度の上限値は、例えば、1000未満、900以下、又は800以下であってよい。加熱温度の上限値を上記範囲内とすることで、脱炭処理を行いつつ、窒化ホウ素の過剰な酸化を防ぐことができる。酸化処理工程における加熱温度は上述の範囲内で調整してよく、例えば、500以上1000未満、又は500～900等であってよい。

【0071】

酸化処理工程における圧力は、例えば、大気圧、又は減圧となるように調整することができる。酸化処理工程における圧力の上限値は、例えば、150kPa以下、130kPa以下、又は120kPa以下であってよい。酸化処理工程における圧力の下限値は特に制限されるものではないが、例えば、15kPa以上、20kPa以上、又は30kPa以上であってよい。酸化処理工程における圧力は上述の範囲内で調整してよく、例えば、15～150kPa等であってよい。

10

【0072】

酸化処理工程における雰囲気中に占める酸素の割合の下限値は、例えば、15体積%以上、18体積%以上、又は20体積%以上であってよい。酸素の割合の下限値が上記範囲とすることで、原料粉末中の炭素分をより低減できる。酸化処理工程における雰囲気中に占める酸素の割合の上限値は、例えば、80体積%以下、70体積%以下、又は60体積%以下であってよい。なお、上記酸素の割合は、標準状態における体積で定められる値を意味する。酸化処理工程における雰囲気中に占める酸素の割合の上述の範囲内で調整してよく、例えば、15～80体積%等であってよい。

20

【0073】

窒化ホウ素粉末の製造方法における湿式処理工程は、原料粉末又は酸化処理を経た原料粉末を酸によって湿式処理する工程であり、原料粉末中における溶出性不純物を酸によって抽出し、系外に除去することで、溶出性不純物濃度を低減することができる。湿式処理は、例えば、原料粉末を酸に浸漬させ攪拌することによって行うことができる。

【0074】

湿式処理工程で使用する酸は、例えば、希硝酸、及び濃硝酸等であってよい。湿式処理工程において使用する酸としては、例えば、塩酸、フッ酸、及び硫酸等を使用することもできるが、酸に由来するイオン性不純物を生じ得ることから、硝酸を使用することが好ましい。

30

【0075】

湿式処理工程において酸と接触させる時間は、例えば、10分間～5時間であってよい。

【0076】

湿式処理工程において湿式処理後の原料粉末を洗浄する。水を含む溶液（洗浄液）は、例えば、水、イオン交換水等を使用できる。水を含む溶液としては、その他、有機溶剤と水との混合溶液等も使用できる。洗浄は、洗浄液の電気伝導度が0.7mS/m以下となるまで洗浄するが、好ましくは洗浄液の伝導度がより低くなるまで洗浄する。洗浄液の電気伝導度は好ましくは、例えば、0.5mS/m以下、0.3mS/m以下、又は0.2mS/m以下である。

【0077】

上記洗浄を経た原料粉末を加熱処理して洗浄液等の含有量を低減する。この加熱処理は不活性ガス雰囲気下で行う。不活性ガス雰囲気下で加熱処理を行うことで、窒化ホウ素粉末の酸化等による分解によって新たに溶出性不純物が発生することを十分に抑制することができる。不活性ガスとしては、例えば、窒素等が挙げられる。加熱温度の上限値は、例えば、300以下、250以下、又は150以下であってよい。加熱温度の上限値を上記範囲内とすることで、新たな溶出性不純物等の発生等をより確実に抑制することができる。加熱温度の下限値は、例えば、80以上、又は90以上であってよい。当該加熱処理は、減圧下で行ってもよい。上記加熱温度は上述の範囲内で調整してよく、例えば、80～300等であってよい。

40

【0078】

50

窒化ホウ素粉末の製造方法における脱着磁性粒子工程は、少なくとも湿式処理工程を経た原料粉末中に着磁性粒子が含まれる場合、本工程によって着磁性粒子をより低減することができる。

【0079】

上記原料粉末と水とを含むスラリーにおける原料粉末の濃度は適宜調整することができる。上記スラリーの濃度（固形分濃度）は、例えば、10～45質量%、又は20～40質量%であってよい。

【0080】

上記スラリーから着磁性粒子を除去する手段は、例えば、電磁式脱金属装置（例えば、電磁式脱鉄装置）、及びマグネット式脱金属装置（例えば、マグネット式脱鉄装置）等を用いることができる。スラリーに印加される磁場の磁束密度の下限値は、例えば、0.5 T以上、0.6 T以上、1.0 T以上、又は1.3 T以上であってよい。スラリーに印加される磁場の磁束密度の上限値は、例えば、1.8 T以下、1.7 T以下、又は1.6 T以下であってよい。スラリーに印加される磁場の磁束密度は上述の範囲内で調整でき、例えば、0.5～1.8 Tであってよい。

10

【0081】

着磁性粒子の含有量を低減したスラリーを加熱処理して水含有量を低減し、窒化ホウ素粉末を調製する。この加熱処理も不活性ガス雰囲気下で行う。不活性ガス雰囲気下で加熱処理を行うことで、窒化ホウ素粉末の酸化等による分解によって新たに溶出性不純物が発生することを十分に抑制することができる。不活性ガスとしては、例えば、窒素等が挙げられる。加熱温度の上限値は、例えば、300 以下、250 以下、又は150 以下であってよい。加熱温度の上限値を上記範囲内とすることで、新たな溶出性不純物等の発生等をより確実に抑制することができる。加熱温度の下限値は、例えば、80 以上、又は90 以上であってよい。当該加熱処理は、減圧下で行ってもよい。上記加熱温度は上述の範囲内で調整してよく、例えば、80～300 等であってよい。

20

【0082】

以上、幾つかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。また、上述した実施形態についての説明内容は、互いに適用することができる。

【実施例】

30

【0083】

以下、実施例及び比較例を参照して本開示の内容をより詳細に説明する。ただし、本開示は、下記の実施例に限定されるものではない。

【0084】

（実施例1）

[炭化ホウ素粉末の調製]

新日本電工株式会社製のオルトホウ酸100質量部と、デンカ株式会社製のアセチレンブラック（商品名：HS100L）35質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を、黒鉛製のルツボ中に充填し、アーク炉によって、アルゴン雰囲気下で、2200、6時間加熱し、塊状の炭化ホウ素（B₄C）を得た。得られた塊状物を、ジョークラッシャーで粗粉碎して粗粉を得た。得られた粗粉を、炭化珪素製のボール（直径：10mm）を有するボールミルによって、さらに粉碎して粉碎粉を得た。ボールミルによる粉碎は、回転数25rpmで60分間行った。その後、目開き63μmの振動篩を用いて、粉碎粉を分級し炭化ホウ素粉末を得た。得られた炭化ホウ素粉末の炭素量は19.7質量%であった。炭素量は、炭素/硫黄同時分析計によって測定した。

40

【0085】

[炭窒化ホウ素粉末の調製]

調製した炭化ホウ素粉末を、カーボン式抵抗加熱炉内で、窒素ガス雰囲気下、焼成温度2050、且つ圧力0.90MPaの条件で12時間加熱した。このようにして炭窒化ホウ素（B₄CN₄）を含む焼成物を得た。また、XRDで分析した結果、六方晶炭窒化

50

ホウ素の生成を確認した。その後、引き続き、アルミナ製のルツボに上記焼成物を充填し、マッフル炉内で、大気雰囲気、且つ焼成温度700 の条件で5時間加熱した。

【0086】

[原料粉末(窒化ホウ素粉末)の調製]

焼成物とホウ酸とを、炭窒化ホウ素100質量部に対してホウ酸が100質量部となるような割合で配合し、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を、窒化ホウ素製のルツボに充填し、抵抗加熱炉内で、窒素ガス雰囲気下、大気圧の圧力条件で、室温から1000まで昇温速度10 /分で昇温した。引き続き、1000から昇温速度2 /分で2000まで昇温した。2000で、5時間保持して加熱することによって、六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子を含む粉末を得た。得られた粉末をヘンシェルミキサーで20分解砕した後、75 μm通篩することで原料粉末を得た。このようにして得られた原料粉末の純度は99.2質量%であり、配向性指数は7、黒鉛化指数は1.7であった。

10

【0087】

[酸化処理工程]

次に、得られた原料粉末に対して、以下の酸化処理を行った。まず、原料粉末500gに対し、大気圧雰囲気下(酸素の割合21体積%)、ロータリーキルン炉を用い700、1rpmで粉末を炉内攪拌させながら、2時間酸化処理して、原料粉末中の炭素分(不純物炭素等)を除去した粉末を得た。

【0088】

[湿式処理工程]

上記酸化処理工程を経て得られた粉末に対して、以下の湿式処理を行った。希硝酸(硝酸濃度:1質量%)400gに、上記粉末40gを投入して溶液を調製し、室温で60分間攪拌した。攪拌後、溶液を一時間静置し、デカンテーションによって、上澄み液を廃棄した。その後、再度イオン交換水を加え、30分攪拌した後、吸引ろ過によって固液分離し、ろ液が中性になるまで水を入れ替えた。最終的に洗浄液の電気伝導度が0.2mS/mになるまで洗浄した。

20

【0089】

[脱着磁性粒子工程]

湿式処理工程において洗浄液の電気伝導度が0.2mS/mであることを確認した際、ろ過によって得られた固形分(ケーキ部分)に対して、以下の着磁性粒子の除去処理を行った。上記固形分と、25のイオン交換水とを混合して、固形分濃度が30質量%の水スラリーを10L作製した。20L樹脂容器に上記水スラリー10Lを投入した。樹脂容器中の水スラリーを、ヤマト科学株式会社製の攪拌機(商品名:ラボスターラLR500B(オールPTFE被覆の長さ100mm羽根付き攪拌棒を装着))を用いて100rpmの回転数で攪拌させた。

30

【0090】

次に、湿式処理が可能な電磁脱鉄機に、目開きが0.5mmのメッシュ構造を有するスクリーンを垂直方向にそれぞれ10枚重ね、スクリーンの磁力が14000G(1.4T)となるように、電磁脱鉄機の励磁電流を設定した。そして、攪拌後の上記水スラリーの入った樹脂容器と電磁脱鉄機との間に、Watson-Marlow社製のチューブポンプ(商品名:704U-IP55-Washdown)を設置し、上記水スラリーを電磁脱鉄機の磁選ゾーンの下から上に0.2cm/秒の流速で20分間、循環通過させた。なお、樹脂容器と電磁脱鉄機を繋ぐ流路として、内径が12mmの樹脂ホースを用い、流路の長さは5mとした。循環通過の後、得られたスラリーを吸引ろ過によって固液分離することで、着磁性粒子が除去された固形分を得た。

40

【0091】

[乾燥工程]

窒化ホウ素板の上に、着磁性粒子が除去された固形分を設置した後、窒素雰囲気にて高温乾燥機を用いて、400、30分間加熱して、乾燥粉末を得た。当該乾燥粉末を実施

50

例 1 の窒化ホウ素粉末とした。

【 0 0 9 2 】

(実施例 2)

湿式処理工程において電気伝導度 0.7 mS/m まで洗浄したこと以外は、実施例 1 と同様に、窒化ホウ素粉末を調製し、評価した。

【 0 0 9 3 】

(実施例 3)

脱着磁性粒子工程の磁束密度を 6000 G に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、窒化ホウ素粉末を調製し、評価した。

【 0 0 9 4 】

(実施例 4)

酸化処理工程の加熱温度を 550 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、窒化ホウ素粉末を調製し、評価した。

【 0 0 9 5 】

(実施例 5)

脱着磁性粒子工程の磁束密度を 6000 G に変更し、酸化処理工程の加熱温度を 550 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、窒化ホウ素粉末を調製し、評価した。

【 0 0 9 6 】

(実施例 6)

脱着磁性粒子工程の磁束密度を 6000 G に変更し、湿式処理工程において電気伝導度 0.7 mS/m まで洗浄したこと以外は、実施例 1 と同様に、窒化ホウ素粉末を調製し、評価した。

【 0 0 9 7 】

(実施例 7)

酸化処理工程の加熱温度を 550 に変更し、湿式処理工程において電気伝導度 0.7 mS/m まで洗浄したこと以外は、実施例 1 と同様に、窒化ホウ素粉末を調製し、評価した。

【 0 0 9 8 】

(実施例 8)

脱着磁性粒子工程の磁束密度を 6000 G に変更し、酸化処理工程の加熱温度を 550 に変更し、湿式処理工程において電気伝導度 0.7 mS/m まで洗浄したこと以外は、実施例 1 と同様に、窒化ホウ素粉末を調製し、評価した。

【 0 0 9 9 】

(比較例 1)

湿式処理工程を行わなかったこと以外は、実施例 5 と同様に、窒化ホウ素粉末を調製し、評価した。

【 0 1 0 0 】

< 窒化ホウ素粉末の評価 >

実施例 1 ~ 8、及び比較例 1 で得られた窒化ホウ素粉末のそれぞれについて、後述する測定方法によって、純度、溶出性不純物濃度、黒鉛化指数、平均粒子径、比表面積、圧壊強さ、配向性指数、不純物炭素量、炭素含有粒子の数、不純物鉄量、及び着磁性粒子の数を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

[窒化ホウ素粉末の純度]

窒化ホウ素粉末を水酸化ナトリウムでアルカリ分解させ、水蒸気蒸留法によって分解液からアンモニアを蒸留して、ホウ酸水溶液に捕集した。この捕集液を対象として、硫酸規定液で滴定を行った。滴定の結果から窒化ホウ素粉末中の窒素原子 (N) の含有量を算出した。得られた窒素原子の含有量から、式 (1) に基づいて、窒化ホウ素粉末中の六方晶窒化ホウ素 (hBN) の含有量を決定し、六方晶窒化ホウ素粉末の純度を算出した。なお、六方晶窒化ホウ素の式量は 24.818 g/mol 、窒素原子の原子量は 14.006 g

10

20

30

40

50

/molを用いた。

試料中の六方晶窒化ホウ素(hBN)の含有量[質量%] = 窒素原子(N)の含有量[質量%] × 1.772・・・式(1)

【0102】

[窒化ホウ素粉末の溶出性不純物濃度]

窒化ホウ素粉末の溶出ホウ素濃度、及び下記特定イオンの濃度をそれぞれ測定し、その合計量を溶出性不純物濃度とした。溶出ホウ素量は、医薬部外品原料規格2006に準拠して測定した。イオン濃度は、窒化ホウ素粉末5gと純水25mLとを外装がステンレス製(SUS製)であり、内装がテフロン製である耐圧容器中に測り取り、85℃で20時間攪拌することによって、イオンを溶出させた後、ろ過によって得られたろ液(抽出液)を対象として、イオンクロマトグラフ及びICP分析装置を用いた分析を行うことで測定した。測定対象のイオン種は、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^{+} 、 F^{-} 、 Cl^{-} 、 Br^{-} 、及び NO_3^{-} とし、これらの合計量をイオン濃度とした。なお、イオン濃度が検出限界以下の場合には、ゼロppmであるものとした。

10

【0103】

[窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数]

窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数は粉末X線回折法による測定結果から算出した。得られたX線回折スペクトルにおいて、六方晶窒化ホウ素の一次粒子の(100)面、(101)面及び(102)面に対応する各回折ピークの積分強度(すなわち、各回折ピーク)とそのベースラインとで囲まれる面積値(単位は任意)を算出し、それぞれS100、S101、及びS102とした。こうして算出された面積値を用いて、以下の式(2)に基づき、黒鉛化指数を決定した。

20

$$GI = (S100 + S101) / S102 \cdots \text{式}(2)$$

【0104】

[窒化ホウ素粉末の平均粒子径]

窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、ISO 13320:2009の記載に準拠し、ベックマンコールター社製のレーザー回折散乱法粒度分布測定装置(装置名:LS-13320)を用いて測定した。なお、窒化ホウ素粉末に対するホモジナイザー処理を行わずに、測定を行った。粒度分布の測定に際し、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。この際、水の屈折率として1.33の数値を用い、窒化ホウ素粉末の屈折率として1.80の数値を用いた。

30

【0105】

[窒化ホウ素粉末の比表面積]

窒化ホウ素粉末の比表面積は、JIS Z 8830:2013「ガス吸着による粉体(固体)の比表面積測定方法」の記載に準拠し、窒素ガスを使用したBET一点法を適用して算出した。比表面積測定装置としては、ユアサイオニクス株式会社製の比表面積測定装置(装置名:カンターソープ)を用いた。なお、測定は、窒化ホウ素粉末を、300℃で、15分間かけて、乾燥脱気した後に行った。

【0106】

[凝集粒子の圧壊強さ]

凝集粒子の圧壊強さは、JIS R 1639-5:2007「ファインセラミックス-か(顆)粒特性の測定方法-第5部:単一か粒圧壊強さ」の記載に準拠して測定した。圧壊強さ(単位[MPa])は、粒子内の位置によって変化する無次元数($\alpha = 2.48$)と、圧壊試験力P(単位[N])と、測定対象である凝集粒子の粒子径d(単位[μm])とから、 $\alpha = \frac{P}{\rho \times d^2}$ の計算式を用いて20粒子の累積破壊率63.2%の箇所を圧壊強さとして算出した。

40

【0107】

[窒化ホウ素粉末の配向性指数]

窒化ホウ素粉末の配向性指数は、粉末X線回折法による測定結果から決定した。まずX線回折装置(株式会社リガク製、商品名:ULTIMA-IV)に付属している深さ0.

50

2 mmの凹部を有するガラスセルの凹部に、窒化ホウ素粉末を充填し、粉末試料成型機（株式会社アメナテック製、商品名：P X 7 0 0）を用いて、設定圧力Mにて固めることで測定サンプルを調製した。上記成型機によって固めた充填物の表面が平滑になっていない場合は手で平滑にしてから測定を行った。測定サンプルにX線を照射して、ベースライン補正を行った後、窒化ホウ素の（0 0 2）面と（1 0 0）面とのピーク強度比を算出し、この数値に基づき配向性指数 $[I(002)/I(100)]$ を決定した。

【0 1 0 8】

[窒化ホウ素粉末の不純物炭素量]

窒化ホウ素粉末の不純物炭素量は、炭素/硫黄同時分析装置（LECO社製、商品名：IR-412型）によって測定した。

10

【0 1 0 9】

[窒化ホウ素粉末の不純物鉄量]

窒化ホウ素粉末の不純物鉄量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP発行分光分析法）による加圧酸分解法によって測定した。

【0 1 1 0】

[窒化ホウ素粉末の炭素含有粒子の数、及び着磁性粒子の数]

炭素含有粒子及び着磁性粒子の個数は、以下のように測定した。まず、容器に、測定対象となる窒化ホウ素粉末10gと、エタノール100mLとを測り取り、攪拌棒によって攪拌し、混合溶液を調製した。次に上記混合溶液を、超音波分散器を用いて分散させ、分散液を調製した。得られた分散液を、目開き63μmのふるい（JIS Z 8801-1:2019「試験用ふるい-金属製網ふるい」）に投入し、その後、蒸留水2L投入し、篩下から白濁した水が出なくなるまで更に蒸留水を流し続けふるいにかけて。その後、ふるいの上に残ったもの（篩上品）をエタノールで洗浄し、ふるいにかけて回収した。篩上品に再度エタノールを投入し篩下から白濁した水が出なくなるまで更に蒸留水を流し続けて、篩上品をエタノールにて洗浄した。更に、篩上品を容器に移し、エタノール100mLを加えて、上述の操作と同様に攪拌、分散、ふるいの処理を行った。ふるいを通過するエタノール溶液の白濁がなくなるまで同様の操作を繰り返し行った。

20

【0 1 1 1】

その後、篩上品を乾燥させ薬包紙の上に粉末を分散させ、薬包紙の下に永久磁石を設置し、永久磁石に対して着磁されない粉末を別の薬包紙の上に分散させ、光学顕微鏡によって観察を行い、観測される有色粒子の数をカウントした。同様の操作を5サンプル以上について行い、得られた有色粒子の数の算術平均を算出し、この平均値を窒化ホウ素粉末10gあたりの炭素含有粒子の個数とした。なお、炭素を含有するものであることはXRFによって測定することで確認した。一方、薬包紙上に分散され、上記永久磁石に対して着磁された有色粒子についても、光学顕微鏡によって観察を行い、観測される有色粒子の数をカウントした。同様の操作を5サンプル以上について行い、得られた有力粒子の数の算術平均を算出し、この平均値を窒化ホウ素粉末10gあたりの着磁性粒子の個数とした。なお、光学顕微鏡観察中に、永久磁石を動かすことによって、着磁性のある粒子を確認しつつカウントした。

30

【0 1 1 2】

<窒化ホウ素粉末の性能評価>

実施例1～8、及び比較例1で得られた窒化ホウ素粉末のそれぞれについて性能評価を行った。具体的には、放熱シートの充填剤としての評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0 1 1 3】

[絶縁性能の評価（絶縁破壊電圧の測定）]

まず、窒化ホウ素粉末の含有する樹脂シートを調製した。ナフタレン型エポキシ樹脂（DIC株式会社製、商品名HP4032）100質量部と硬化剤としてイミダゾール類（四国化成工業株式会社製、商品名MAVT）10質量部の混合物を準備した。この混合物100体積部に対して、窒化ホウ素粉末を55体積部の割合でプラネタリーミキサーによって15分間、攪拌混合した。得られた混合物を、PET製シートの上に塗布した後、5

50

0.0 Paの減圧条件で、脱泡を10分間行った。エポキシ樹脂組成物を、厚さ0.05 mのポリエチレンテレフタレート（PET）製のフィルム上に、硬化後の厚さが0.10 mmになるように塗布し、100℃で15分加熱乾燥させ、プレス機によって面圧160 kgf/cm²をかけながら180℃で180分間、加熱硬化し、厚さ0.1 mmの放熱シートを得た。

【0114】

得られた放熱シートを評価対象とした。放熱シートの絶縁強度の測定は、JIS C 2110に記載の方法に準拠して行った。具体的には、シート状の放熱部材（放熱シート）を5 cm×5 cmの大きさに加工し、加工した放熱部材の一方の面に直径25 mmの円形の銅層を形成し、他方の面には面全体に銅層を形成し、試験サンプルを作製した。試験サンプルを挟み込むように電極を配置し、65℃、90 RH%の状態、直流電圧1100 Vを印加した。印加してから、絶縁破壊されるまでの通電時間（破壊時間という）を測定し、以下の基準で評価付けを行った。各評価サンプルに対して10回、同じ評価を行い、その平均値を、各評価サンプルの絶縁性能とした。

- A：破壊時間が600時間以上である。
- B：破壊時間が500時間以上600時間未満である。
- C：破壊時間が400時間以上500時間未満である。
- D：破壊時間が300時間以上400時間未満である。
- E：破壊時間が200時間以上300時間未満である。

【0115】

[放熱性能の評価（熱伝導率の測定）]

上記絶縁性評価のための樹脂シートと同じ樹脂シート（放熱シート）を調製し、エポキシ樹脂組成物をシリコンシート上に流し込み、縦10 mm、横10 mm、厚さ0.5 mmの硬化体を作製し、これを評価サンプルとした。得られた樹脂シートの一軸プレス方向における熱伝導率H（単位[W/(m・K)]）は、熱拡散率T（単位[m²/秒]）、密度D（単位[kg/m³]）、及び比熱容量C（単位[J/(kg・K)]）の測定値を用いて、 $H = T \times D \times C$ の計算式から算出した。熱拡散率Tは、樹脂シートを、縦×横×厚さ=10 mm×10 mm×0.3 mmのサイズに加工したサンプルに対するレーザーフラッシュ法によって測定した値を用いた。測定装置はキセノンフラッシュアナライザ（NETZSCH社製、商品名：LFA447 NanoFlash）を用いた。密度Dはアルキメデス法によって測定した値を用いた。比熱容量Cは、示差走査熱量計（株式会社リガク製、商品名：ThermoPlus Evo DSC8230）を用いて測定した値を用いた。得られた、熱伝導率Hに基づき、窒化ホウ素粉末の放熱性能を以下の基準で評価した。

- A：熱伝導率Hが、12 W/mK以上である。
- B：熱伝導率Hが、9 W/mK以上12 W/mK未満である。
- C：熱伝導率Hが、6 W/mK以上9 W/mK未満である。
- D：熱伝導率Hが、6 W/mK未満である。

【0116】

10

20

30

40

50

【表 1】

	窒化ホウ素粉末										評価	
	比表面積 [m ² /g]	BN 純度 [質量%]	溶出性不純物 濃度 [ppm]	不純物炭素量 [ppm]	炭素含有粒子 [個数]	不純物鉄量 [ppm]	着磁性粒子 [個数]	平均粒子径 [μm]	G. I. 値	絶縁特性		
										DC 絶縁 [kV/mm]	放熱特性 熱伝導率 [W/mK]	
実施例 1	3.5	99.5	90	30	0.2	2	0	30	1.7	A	A	
実施例 2	3.5	99.2	650	30	0.2	2	0.2	30	1.7	B	A	
実施例 3	3.5	99.5	90	30	0.2	30	0.8	30	1.7	B	A	
実施例 4	3.5	99.5	90	150	1.2	2	0.2	30	1.7	B	A	
実施例 5	3.5	99.5	90	150	1.2	30	0.8	30	1.7	C	A	
実施例 6	3.5	99.5	650	30	0.2	30	0.8	30	1.7	C	A	
実施例 7	3.5	99.5	650	150	1.2	2	0.2	30	1.7	C	A	
実施例 8	3.5	99.5	650	150	1.2	30	0.8	30	1.7	D	A	
比較例 1	3.5	99.4	850	150	1.2	30	0.8	30	1.7	E	A	

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0117】

本開示によれば、従来の窒化ホウ素粉末よりも、充填材として使用した場合の絶縁性能に優れた窒化ホウ素粉末を提供できる。

50

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 孝明
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
審査官 神野 将志
- (56)参考文献 特開2019-218254(JP, A)
国際公開第2020/032060(WO, A1)
国際公開第2015/122378(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C01B 21/064