

(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  
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190528 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 21/064 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012545
- (22) 国際出願日: 2023年3月28日(28.03.2023)
- (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 2022-055202 2022年3月30日(30.03.2022) JP 添付公開書類:  
一 国際調査報告(条約第21条(3))
- (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: 竹田 豪(TAKEDA Go); 〒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). 田中 玲偉(TANAKA Rei); 〒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, 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,

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

(54) 発明の名称: 窒化ホウ素粉末、樹脂組成物及び窒化ホウ素粉末の製造方法

(57) Abstract: A boron nitride powder which includes aggregate particles each composed of aggregated primary particles of boron nitride and which has a graphitization index of 2.0 or less and a boron oxide content of 0.1 mass% or less and, after a heat cycle test, has a boron oxide content of 0.2 mass% or less.

(57) 要約: 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、黒鉛化指数が2.0以下であり、酸化ホウ素含有量が0.1質量%以下であり、ヒートサイクル試験後の酸化ホウ素含有量が0.2質量%以下である、窒化ホウ素粉末。



WO 2023/190528 A1

## 明 細 書

発明の名称：

窒化ホウ素粉末、樹脂組成物及び窒化ホウ素粉末の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、窒化ホウ素粉末、樹脂組成物及び窒化ホウ素粉末の製造方法に関する。

### 背景技術

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

[0003] 上記セラミックス粉末としては、高熱伝導率、高絶縁性、低比誘電率等の特性を有している窒化ホウ素粉末が注目されている。一方、窒化ホウ素粒子 (特に六方晶窒化ホウ素粒子) は熱伝導率の異方性が大きいため、窒化ホウ素の一次粒子を凝集させて窒化ホウ素凝集粒子とすることで、一次粒子の配向による熱伝導率の異方性を抑えることが検討されている (例えば特許文献1)。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-135731号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、電子部品を温度及び／又は湿度の負荷が大きい環境下で長期間

使用するような場面では、電子部品に組み込まれる伝熱性絶縁材料（例えば、フィラーとして窒化ホウ素粉末を含む伝熱性絶縁材料）の絶縁性が徐々に低下し、絶縁破壊等が生じ得る。そのため、長期にわたり優れた絶縁性を維持することができる伝熱性絶縁材料、すなわち、長期絶縁性に優れる伝熱性絶縁材料が求められる。

[0006] 本開示の一側面は、伝熱性絶縁材料の長期絶縁性を向上させる窒化ホウ素粉末を提供することを目的とする。また、本開示の他の一側面は、上記窒化ホウ素粉末の製造方法を提供することを目的とする。また、本開示の他の一側面は、上記窒化ホウ素粉末を用いた樹脂組成物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] 本発明者らの検討により、窒化ホウ素粉末中の酸化ホウ素（ $B_2O_3$ ）含有量が伝熱性絶縁材料の絶縁性に影響すること、及び、上記電子部品の使用環境で、窒化ホウ素粉末中の酸化ホウ素含有量が増加することが明らかとなった。本発明者らは、これらの知見に基づき本発明を完成させた。

[0008] 本開示は、少なくとも下記 [1] ~ [11] を提供する。

[0009] [1] 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、黒鉛化指数が2.0以下であり、酸化ホウ素含有量が0.1質量%以下であり、下記(i)の操作を1サイクルとする計1000サイクルのヒートサイクル試験後の酸化ホウ素含有量が0.2質量%以下である、窒化ホウ素粉末。

(i) 前記窒化ホウ素粉末10gを、湿度80%RHの下、昇温速度3.0℃/分で0℃から50℃まで加熱した後、30分間保持し、冷却速度1.5℃/分で50℃から0℃まで冷却した後、30分間保持する。

[0010] [2] 前記凝集粒子の圧壊強度が4MPa以上である、[1]に記載の窒化ホウ素粉末。

[0011] [3] 水分量が300質量ppm以下である、[1]又は[2]に記載の窒化ホウ素粉末。

[0012] [4] 比表面積が5.0m<sup>2</sup>/g以下である、[1]~[3]のいずれかに

記載の窒化ホウ素粉末。

- [0013] [5] 平均粒子径が10～90 $\mu\text{m}$ である、[1]～[4]のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末。
- [0014] [6] 配向性指数が15以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末。
- [0015] [7] 樹脂と、[1]～[6]のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末と、を含有する、樹脂組成物。
- [0016] [8] 炭窒化ホウ素粉末とホウ素源とを含む原料混合物を焼成し冷却することによって、窒化ホウ素の一次粒子を生成し、前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脱炭結晶化工程を含み、前記脱炭結晶化工程では、窒素ガス濃度が99.90体積%以上であり、かつ、リーク量が $270 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ 以下である閉鎖空間内で、前記原料混合物を焼成し冷却する、窒化ホウ素粉末の製造方法。
- [0017] [9] 前記脱炭結晶化工程後、前記粉末中の凝集粒子を摩擦せん断により粉砕する工程を更に含む、[8]に記載の窒化ホウ素粉末の製造方法。
- [0018] [10] 前記脱炭結晶化工程後、前記粉末又はその粉砕物を洗浄する工程を更に含む、[8]又は[9]に記載の窒化ホウ素粉末の製造方法。
- [0019] [11] 前記脱炭結晶化工程では、1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度から、0.5～5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で1900 $^{\circ}\text{C}$ 以上の保持温度まで加熱し、前記保持温度で2時間以上保持することにより、前記原料混合物を焼成する、[8]～[10]のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末の製造方法。

### 発明の効果

- [0020] 本開示によれば、伝熱性絶縁材料の長期絶縁性を向上させる窒化ホウ素粉末及びその製造方法、並びに、上記窒化ホウ素粉末を用いた樹脂組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

- [0021] 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て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。本明細書中、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、個別に記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせ可能である。

[0022] 以下、本開示の実施形態を説明する。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。

[0023] <窒化ホウ素粉末>

一実施形態に係る窒化ホウ素粉末は、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。窒化ホウ素粉末は、凝集粒子の他、一次粒子（非凝集粒子）を含んでもよい。窒化ホウ素の一次粒子は、例えば、鱗片状の六方晶窒化ホウ素粒子であってよい。

[0024] 上記窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数は2.0以下である。ここで、黒鉛化指数（Graphitization Index (G. I.)）とは、黒鉛の結晶性の程度を示す指標である（例えば、J. Thomas, et. al, J. Am. Chem. Soc. 84, 4619 (1962) 等参照。）。黒鉛化指数は、窒化ホウ素の結晶性の指標としても用いることができる。黒鉛化指数が小さいほど、窒化ホウ素の結晶性が高いことを意味する。したがって、黒鉛化指数が小さい窒化ホウ素（例えば六方晶窒化ホウ素）を含む窒化ホウ素粉末は、不純物がより低減されていて絶縁性に優れるとともに、結晶性が高いことで熱伝導性にも優れる傾向がある。

[0025] 上記黒鉛化指数は、1.9以下、1.8以下又は1.7以下であってもよい。このような黒鉛化指数を有する窒化ホウ素粉末は、絶縁性により優れる傾向がある。上記黒鉛化指数は、1.2以上、1.3以上、1.4以上又は1.5以上であってよく、1.2～2.0、1.3～1.9、1.4～1.

8又は1.5～1.7であってよい。

[0026] 本明細書における黒鉛化指数は、窒化ホウ素粉末に含まれる窒化ホウ素の一次粒子（例えば、上記凝集粒子を構成する一次粒子）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、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] 上記窒化ホウ素粉末中の酸化ホウ素( $B_2O_3$ )含有量は、0.1質量%以下であり、0.08質量%以下、0.06質量%以下、0.04質量%以下、0.02質量%以下又は0.01質量%以下であってもよい。酸化ホウ素含有量が小さいほど、より高い絶縁性が得られる。上記酸化ホウ素含有量の下限値は、0質量%であってよく、0.001質量%、0.002質量%、0.005質量%又は0.01質量%であってもよい。

[0028] 下記(i)の操作を1サイクルとする計1000サイクルのヒートサイクル試験後における上記窒化ホウ素粉末中の酸化ホウ素( $B_2O_3$ )含有量は、0.2質量%以下であり、0.1質量%以下、0.05質量%以下、0.015質量%以下又は0.013質量%以下であってもよい。

(i) 前記窒化ホウ素粉末10gを、湿度80%RHの下、昇温速度3.0℃/分で0℃から50℃まで加熱した後、30分間保持し、冷却速度1.5℃/分で50℃から0℃まで冷却した後、30分間保持する。

[0029] 上記ヒートサイクル試験は、窒化ホウ素粉末が、電子部品の使用環境下、伝熱性絶縁材料中のフィラーとして長期間使用されることを想定した試験である。従来の窒化ホウ素粉末では、上記ヒートサイクル試験後に酸化ホウ素含有量が増加し、絶縁性の低下を生じていたのに対し、上記窒化ホウ素粉末では、上記ヒートサイクル試験後においても酸化ホウ素含有量が0.2質量

%以下に抑えられている。そのため、上記窒化ホウ素粉末によれば、伝熱性絶縁材料の長期絶縁性を向上させることができる。以下では、このような性質（上記ヒートサイクル試験において酸化ホウ素含有量の増加が生じ難い性質）を有する窒化ホウ素粉末を、耐候性に優れる窒化ホウ素粉末という。

[0030] 上記ヒートサイクル試験後の酸化ホウ素含有量の下限值は、0質量%であってよく、0.001質量%、0.002質量%、0.005質量%、0.01質量%、0.02質量%又は0.03質量%であってもよい。

[0031] 上記酸化ホウ素含有量は、窒化ホウ素粉末の全質量を基準とする含有量であり、以下の手順で測定することができる。

(1) 窒化ホウ素粉末を120℃にて2時間乾燥した後、乾燥後の窒化ホウ素粉末5gを平形秤量管に精秤し、メタノール（特級試薬）15mlと混合し、混合液を得る。

(2) 上記(1)で得られる混合液を、80℃のホットプレート上に1時間静置した後120℃の乾燥器にて1.5時間乾燥することによりメタノールを蒸発させ、酸化ホウ素が除去された窒化ホウ素粉末を得る。

(3) 上記(2)で得られる窒化ホウ素粉末をデシケーター内で室温（例えば25℃）まで冷却する。

(4) 冷却後の窒化ホウ素粉末の質量（単位：g）を秤量し、次式により酸化ホウ素含有量を求める。

酸化ホウ素含有量（質量%）＝〔（窒化ホウ素粉末の質量（5g））－（冷却後の窒化ホウ素粉末の質量）〕×100／（窒化ホウ素粉末の質量（5g））

[0032] 上記と同様の理由から、ヒートサイクル試験による酸化ホウ素含有量の上昇率（（ヒートサイクル試験前後の酸化ホウ素含有量の増加分）／（ヒートサイクル試験前の酸化ホウ素含有量）×100）は小さいほど好ましい。酸化ホウ素含有量の上昇率は、1000%以下であってよく、900%以下、800%以下、500%以下、300%以下又は200%以下であってもよい。酸化ホウ素含有量の上昇率の下限值の下限值に特に制限はないが、0%

であってよく、20%又は50%であってもよい。

[0033] 上記窒化ホウ素粉末の純度は、98.5質量%以上であってよく、99質量%以上、99.5質量%以上又は99.9質量%以上であってもよい。窒化ホウ素粉末の純度の上限値は、100質量%であってよく、99.9質量%又は99.5質量%であってもよい。

[0034] 本明細書における窒化ホウ素粉末の純度は、後述する滴定によって決定される値を意味する。まず、窒化ホウ素粉末のサンプル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する。この捕集液を対象として、硫酸規定液で滴定を行う。滴定の結果からサンプル中の窒素原子(N)の含有量を算出する。得られた窒素原子の含有量から、下記式に基づいて、サンプル中の窒化ホウ素の含有量を決定し、窒化ホウ素粉末の純度を算出することができる。なお、窒化ホウ素の式量は24.818 g/molとし、窒素原子の原子量は14.006 g/molとする。

サンプル中の窒化ホウ素の含有量 [質量%] = 窒素原子 (N) の含有量 [質量%] × 1.772

[0035] 上記窒化ホウ素粉末の水分量は、300質量ppm以下であってよく、250質量ppm以下、200質量ppm以下又は100質量ppm以下であってもよい。水分量が少ない窒化ホウ素粉末ほど、より優れた耐候性を示す傾向がある。そのため、上記のような水分量の窒化ホウ素粉末によれば、伝熱性絶縁材料の長期絶縁性をより向上させることができる傾向がある。水分量の下限值は、0質量ppmであってよく、10質量ppm又は20質量ppmであってもよい。

[0036] 上記水分量は、窒化ホウ素粉末の全質量を基準とする水分の含有量であり、JIS K 0068:2001「化学製品の水分測定方法」の記載に準拠してカールフィッシャー法に基づいて測定される値を意味する。具体的には、まず、空焼きされたアルミナボードに測定サンプル(窒化ホウ素粉末)を所定量採取する。これを25℃に恒温調整された炉内に静置し、キャリア

ガスとして窒素ガスを用いて、測定温度（300℃）まで加熱した際に発生する水分を電量滴定法によって測定する。得られた測定値を単位質量（1g）あたりに換算することによって、水分量を決定することができる。測定装置としては、例えば、三菱化学製の「微量水分測定装置CA-06」（製品名）等を使用できる。滴定溶液としては、例えば、陰極液として三菱化学製の「アクアミクロンAX」（商品名）等を用い、陽極液として三菱化学製の「アクアミクロンCXU」（商品名）等を用いることができる。

[0037] 窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、10～90 $\mu\text{m}$ であってよい。このような平均粒子径を有する窒化ホウ素粉末は、耐候性により優れる傾向がある。また、窒化ホウ素粉末の平均粒子径が90 $\mu\text{m}$ 以下であることで、樹脂組成物（例えば伝熱性絶縁材料）によって形成される層をより薄くすることが可能となる。また、窒化ホウ素粉末の平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ 以上であることで、樹脂組成物の熱伝導率をより向上させることができる。これらの観点から、窒化ホウ素粉末の平均粒子径は、80 $\mu\text{m}$ 以下又は70 $\mu\text{m}$ 以下であってもよく、20 $\mu\text{m}$ 以上又は30 $\mu\text{m}$ 以上であってもよく、20～80 $\mu\text{m}$ 又は30～70 $\mu\text{m}$ であってもよい。

[0038] 本明細書における平均粒子径は、体積基準の累積粒度分布における50%累積径（メディアン径）を意味する。より具体的には、粉末に対するレーザー回折散乱法で得られる体積基準の累積粒度分布における累積値が50%となったときの粒子径（D50）を意味する。レーザー解析散乱法は、ISO 13320：2009に記載の方法に準拠して測定する。測定には、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置等を使用することができる。レーザー回折散乱法粒度分布測定装置は、例えば、ベックマン・コールター社製の「LS-13320」（製品名）等を使用できる。測定の際はホモジナイザーによる処理を行わずに、凝集粒子が存在する状況で測定を行う。

[0039] 窒化ホウ素粉末の比表面積は、5.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であってよく、4.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、4.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下又は3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。窒化ホウ素粉末の比表面積が小さいほど、窒化ホウ素の一

次粒子がより平滑な表面を有し、より高い結晶性を有する傾向があり、窒化ホウ素粉末がより優れた耐候性を示す傾向がある。そのため、上記のような比表面積を有する窒化ホウ素粉末によれば、伝熱性絶縁材料の長期絶縁性をより向上させることができる傾向がある。また、窒化ホウ素粉末の比表面積が $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、窒化ホウ素の一次粒子が適度に大きく、凝集粒子内の空隙率を高めることができるため、樹脂との混練の際に凝集粒子内への樹脂の浸透を容易とすることができ、樹脂組成物（例えば伝熱性絶縁材料）の絶縁性をより向上させることができる。窒化ホウ素粉末の比表面積は、 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上又は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってよい。このような比表面積を有する窒化ホウ素粉末によれば、凝集粒子における一次粒子の密度の低下を抑制することができ、樹脂との混練によって得られる樹脂組成物（例えば伝熱性絶縁材料）の放熱性の低下を抑制することができる。これらの観点から、窒化ホウ素粉末の比表面積は、 $1.6 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.8 \sim 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 又は $2.0 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であってよい。なお、窒化ホウ素粉末の比表面積は、例えば、窒化ホウ素粉末を製造する際の一次粒子の粒成長を制御すること等によって調整できる。

[0040] 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」の記載に準拠し、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。

[0041] 上記窒化ホウ素粉末の配向性指数は、15以下であってよく、12以下又は10以下であってもよい。窒化ホウ素粉末の配向性指数が上記範囲であると、樹脂との混練の際に凝集粒子の少なくとも一部が崩壊し、配向性が上昇した場合であっても、樹脂組成物の放熱性等に大きな異方性が生じることを抑制することができる。上記配向性指数は、3以上、4以上又は6以上であってよく、3~15、4~12又は6~10であってよい。窒化ホウ素粉末の配向性指数は、例えば、窒化ホウ素粉末を製造する際の一次粒子の成長を制御すること等で調整ができる。

[0042] 本明細書における窒化ホウ素粉末の配向性指数は、以下の方法に沿って測定される値を意味する。まず、窒化ホウ素粉末に対するX線回折測定を行うことによって、窒化ホウ素粉末のX線回折スペクトルを取得し、当該X線回折スペクトルから、(002)面及び(100)面に対応するピーク強度 $I(002)$ 及び $I(100)$ を取得する。得られたピーク強度を用いて、窒化ホウ素粉末の配向性指数 $[I(002)/I(100)]$ を算出する。X線回折装置としては、例えば、株式会社リガク製の「ULTIMA-IV」(製品名)等が使用される。

[0043] 窒化ホウ素粉末に含まれる凝集粒子の圧壊強度は4MPa以上であってよい。窒化ホウ素粉末に含まれる凝集粒子の圧壊強度は、樹脂との混練の際に崩壊し難い観点から、5MPa以上、8MPa以上又は10MPa以上であってもよい。通常、窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数を低くすると粒子成長によって凝集粒子の内部の空隙が大きくなり凝集粒子の圧壊強度も低くなるため、窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数を2.0以下とした上で凝集粒子の圧壊強度を5MPa以上とすることは困難であるが、後述するように、窒化ホウ素粉末を製造する際の脱炭結晶化工程における焼成条件(例えば昇温速度)を工夫し、凝集粒子の内部の空隙が大きくなりすぎないように粒子成長させることで、このように低い黒鉛化指数と高い圧壊強度とを両立することができる。凝集粒子の圧壊強度は、20MPa以下、15MPa以下又は12MPa以下であってよい。凝集粒子の圧壊強度が20MPa以下であることで、樹脂との混練の際に凝集粒子の少なくとも一部が適度に崩壊し、ボイドの発生が抑制されやすくなる。その結果、得られる樹脂組成物がより高い絶縁性を有することとなる。上記観点から、凝集粒子の圧壊強度は、例えば、4~20MPa、5~20MPa、8~15MPa又は10~12MPaであってよい。

[0044] 本明細書における圧壊強度は、JIS R 1639-5:2007「ファインセラミックス—(顆)粒特性の測定方法—第5部：単一か粒圧壊強度」の記載に準拠して測定される値を意味する。凝集粒子1個の圧壊強度 $\sigma$

(単位：MPa)は、凝集粒子内の位置によって変化する無次元数 $\alpha$  ( $\alpha = 2.48$ )、圧壊試験力 $P$  (単位：N)及び粒子径 $d$  (単位： $\mu\text{m}$ )の値から、 $\sigma = \alpha \times P / (\pi \times d^2)$ という式を用いて算出される。測定は、20個以上の凝集粒子に対して行い、累積破壊率63.2%時点の値を算出した。測定には、微小圧縮試験器を用いることができる。微小圧縮試験器としては、例えば、株式会社島津製作所製の「MCT-210」(製品名)等を使用することができる。

[0045] <窒化ホウ素粉末の製造方法>

一実施形態に係る窒化ホウ素粉末の製造方法は、炭窒化ホウ素粉末とホウ素源とを含む原料混合物を焼成し冷却することによって、窒化ホウ素の一次粒子を生成し、該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脱炭結晶化工程を含み、該脱炭結晶化工程において、窒素ガス濃度が99.90体積%以上であり、かつ、リーク量が $270 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ 以下である閉鎖空間内で、上記原料混合物を焼成し冷却する。

[0046] 脱炭結晶化工程では揮発性成分(酸化ホウ素等)が発生することから、通常、脱炭結晶化工程は気体の流出及び流入が可能な開放空間で実施される。一方、本実施形態では、脱炭結晶化工程における焼成及び冷却が上記のような閉鎖空間内で行われることで、最終的に得られる窒化ホウ素粉末中の酸化ホウ素含有量を低減することができるだけでなく、耐候性に優れる窒化ホウ素粉末が得られる。耐候性に優れる窒化ホウ素粉末が得られる理由は明らかではないが、上記方法によれば、一次粒子の結晶性が高く、六方晶窒化ホウ素の純度が高い窒化ホウ素粉末が得られやすくなることが原因として考えられる。すなわち、窒化ホウ素粉末に含まれる一次粒子の結晶性が高くなり、六方晶窒化ホウ素の純度が高くなることで、使用環境下での酸化ホウ素含有量の増加を生じ難くなると推察される。

[0047] なお、本明細書における「閉鎖空間」とは、気体(ガス)のリーク量が上記上限値以下となる程度に外部環境と遮断された空間を意味し、閉鎖空間が外部環境と完全に(気体の流出及び流入が不可能な程度に)遮断されていな

くてもよい。閉鎖空間は、通常、焼成炉内の一部を区画して形成される空間である。閉鎖空間は、例えば、焼成炉の内壁、扉、蓋等によって画成される空間であってよく、焼成炉から独立した容器等の内部空間であってよい。本実施形態では、脱炭結晶化工程で発生する揮発性成分の影響を最小限に抑えるために、閉鎖空間内に、揮発性成分を捕捉する機構が設けられていてよい。

[0048] 本明細書における「リーク量」は、閉鎖空間内を真空状態とし、所定時間経過後の空間内圧力の変動幅によって求められる。具体的には、例えば、以下の手順で測定することができる。

(1) 真空ポンプを用いて閉鎖空間の真空引きを行い、閉鎖空間内の圧力（真空度）が到達真空度に達した後に真空引きを停止する。

(2) 真空引きの停止から1時間経過したときの閉鎖空間内の圧力（真空度）を測定する。

(3) 真空引きを停止した時点での圧力（開始圧力）、(2)で求めた圧力（終了圧力）、及び、閉鎖空間内の体積を用いて、下式からリーク量を求める。

リーク量 (Pa・m<sup>3</sup>/sec) = [(終了圧力-開始圧力) × 閉鎖空間内の体積] / 3600

[0049] 一実施形態に係る窒化ホウ素粉末の製造方法は、上記脱炭結晶化工程で使用される炭窒化ホウ素粉末を準備する工程（準備工程）を更に含んでいてよい。また、一実施形態に係る窒化ホウ素粉末の製造方法は、脱炭結晶化工程で得られた上記粉末中の凝集粒子を粉砕する工程（粉砕工程）を更に含んでいてよい。また、一実施形態に係る窒化ホウ素粉末の製造方法は、脱炭結晶化工程で得られた上記粉末又はその粉砕物を洗浄する工程（洗浄工程）を更に含んでいてよい。

[0050] 以下、窒化ホウ素粉末の製造方法における各工程を詳細に説明する。

[0051] (準備工程)

準備工程は、例えば、炭化ホウ素粉末（B<sub>4</sub>C粉末）を窒素加圧雰囲気下で

焼成する加圧窒化工程を含む。加圧窒化工程では、炭化ホウ素粉末中の炭化ホウ素を窒化させ、炭窒化ホウ素を含む焼成物を得る。加圧窒化工程によれば、六方晶炭窒化ホウ素を高純度で含有する焼成物を得ることができる。

[0052] 炭化ホウ素粉末は、炭化ホウ素粒子の集合体である。炭化ホウ素粉末の純度（炭化ホウ素の含有量）は、96.0質量%以上であってよく、98.0質量%以上であってもよい。炭化ホウ素粉末としては、市販の炭化ホウ素粉末を使用してよく、別途調製された炭化ホウ素粉末を使用してもよい。炭化ホウ素粉末は、例えば、ホウ酸とアセチレンブラックとを混合した後、不活性ガス雰囲気中、1800～2400℃にて、1～10時間加熱し、炭化ホウ素塊を得る工程と、得られた炭化ホウ素塊を、粉砕後、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工程とを含む方法によって得ることができる。

[0053] 加圧窒化工程における焼成及び焼成後の冷却は、通常、リーク量が $270 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ 以下である閉鎖空間内で行われる。閉鎖空間の詳細は、脱炭結晶化工程における焼成及び焼成後の冷却が行われる閉鎖空間と同じであるため省略する。

[0054] 加圧窒化工程における焼成温度は、脱炭結晶化工程における焼成温度よりも高いことが好ましい。加圧窒化工程における焼成温度は、例えば、1900～2200℃、2000～2200℃又は2100～2200℃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。加圧窒化工程における焼成時間は、窒化が十分に進む範囲であれば特に限定されず、例えば、6～30時間、8～25時間又は10～20時間であってよい。

[0055] 加圧窒化工程における雰囲気圧力は、例えば、0.6～1.0MPa、0.7～1.0MPa又は0.8～1.0MPaであってよい。雰囲気圧力を上記範囲内とすることで、製造コストを抑えつつ、炭化ホウ素の窒化を効率よく十分に進行させることができる。なお、上記雰囲気圧力はゲージ圧を示している。

[0056] 加圧窒化工程における窒素加圧雰囲気中の窒素ガス濃度は、例えば、95.00体積%以上、98.00体積%以上又は99.90体積%以上であってよい。窒素ガス濃度を上記範囲内とすることで、炭化ホウ素の窒化をより穏和な条件で行うことができる。なお、上記窒素ガス濃度は、標準状態における体積に基づく濃度である。

[0057] 加圧窒化工程で得られた焼成物は、そのまま脱炭結晶化工程に使用してよく、粉碎処理、分級処理、洗浄処理、加熱処理（例えば酸素を含む雰囲気下での酸化処理）等を適宜行ってから、脱炭結晶化工程に使用してもよい。すなわち、準備工程は、粉碎処理、分級処理、洗浄処理、加熱処理（例えば酸素を含む雰囲気下での酸化処理）等を行う工程を更に含んでいてよい。粉碎処理は、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等の一般的な粉碎機又は解砕機を用いて行うことができる。なお、本明細書における「粉碎」には「解砕」も含まれる。

[0058] (脱炭結晶化工程)

脱炭結晶化工程では、炭窒化ホウ素粉末 ( $B_4C N_4$  粉末) をホウ素源とともに焼成することで、炭窒化ホウ素を脱炭化させるとともに、窒化ホウ素の結晶化度を高めることができる。その結果、窒化ホウ素の一次粒子が凝集した凝集粒子を含む窒化ホウ素粉末 (BN粉末) が得られる。この方法で得られる窒化ホウ素粉末中の窒化ホウ素は、通常、六方晶窒化ホウ素であり、鱗片状である六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集した凝集粒子を含む。

[0059] 炭窒化ホウ素粉末は、炭窒化ホウ素粒子の集合体である。炭窒化ホウ素粉末の純度（炭窒化ホウ素の含有量）は、98.0質量%以上であってよい。炭窒化ホウ素粉末としては、市販の炭窒化ホウ素粉末を使用してよく、上記準備工程で準備したものを用いてもよい。炭窒化ホウ素粉末として六方晶炭窒化ホウ素の割合が高い炭窒化ホウ素粉末を用いると、得られる窒化ホウ素粉末中の六方晶窒化ホウ素の割合を高めることができる。同様に、上記加圧窒化工程を経て得られる炭窒化ホウ素粉末を用いると、得られる窒化ホウ素粉末中の六方晶窒化ホウ素の割合を高めることができる。

- [0060] ホウ素源としては、例えば、ホウ酸、酸化ホウ素等が挙げられる。これらは一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせて使用することができる。ホウ素源としてホウ酸を用いると一次粒子の成長促進効果が得られやすい。ホウ素源の使用量は、例えば、原料混合物の全質量を基準として、25～50質量%であってよい。
- [0061] 脱炭結晶化工程では、炭窒化ホウ素粉末及びホウ素源以外の材料を使用してもよい。例えば、ホウ素源に加えて炭酸塩を用いることもできる。換言すれば、原料混合物が、炭酸塩を更に含んでいてもよい。炭酸塩としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム等が挙げられる。これらは一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせて使用することができる。炭酸塩として炭酸ナトリウムを用いると一次粒子の成長促進効果が得られやすい。炭酸塩の使用量は、例えば、原料混合物の全質量を基準として、1～10質量%であってよい。
- [0062] 脱炭結晶化工程における焼成及び冷却が行われる閉鎖空間のリーク量は、耐候性により優れる窒化ホウ素粉末が得られやすくなる観点から、 $250 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ 以下又は $200 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ 以下であってよい。閉鎖空間のリーク量の下限值は、 $0 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ であってよく、 $0.1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ 又は $0.5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ であってよい。
- [0063] 上記閉鎖空間内の窒素ガス濃度（焼成時の雰囲気窒素ガス濃度）は、耐候性により優れる窒化ホウ素粉末が得られやすくなる観点から、99.95体積%以上であってよい。窒素ガス濃度の上限値は、特に限定されないが、100体積%であってよく、99.99体積%であってよい。
- [0064] 脱炭結晶化工程における焼成時の雰囲気圧力は、1kPa以上であってよく、2kPa以上又は3kPa以上であってよい。上記雰囲気圧力を3kPa以上とすることで、窒化ホウ素の結晶性をより高めることができ、耐候性により優れる窒化ホウ素粉末が得られやすくなる。脱炭結晶化工程における焼成時の雰囲気圧力は、100kPa以下であってよく、90kPa以下

又は80kPa以下であってもよい。上記雰囲気圧力を80kPa以下とすることで、脱炭結晶化工程中に凝集粒子が崩壊することをより抑制することができる。上記観点から、脱炭結晶化工程における焼成時の雰囲気圧力は、1~100kPa、2~90kPa又は3~80kPaであってよい。なお、上記雰囲気圧力はゲージ圧を示している。

[0065] 脱炭結晶化工程における焼成温度は、1900℃以上であってよく、2000℃以上であってもよい。焼成温度を1900℃以上とすることで、一次粒子の成長を十分に進行させることができるだけでなく、耐候性に優れた窒化ホウ素粉末が得られやすくなる。脱炭結晶化工程における焼成温度は、2400℃以下であってよく、2200℃以下又は2100℃以下であってもよい。焼成温度を2400℃以下とすることで、窒化ホウ素粉末の黄色化を抑制することができる。上記観点から、脱炭結晶化工程における焼成温度は、例えば、1900~2400℃、1900~2200℃又は2000~2100℃であってよい。なお、上記焼成温度は、加熱（焼成）中の保持温度を意味する。加熱開始温度は特に限定されないが、室温（例えば25℃）であってよい。保持温度より低い温度から加熱を開始する場合、1000℃までの昇温速度は、例えば、0.5~10.0℃/分、2.0~10.0℃/分又は0.5~5.0℃/分であってよく、1000℃以上での昇温速度は、例えば、0.1~5.0℃/分、0.5~5.0℃/分又は2.0~4.0℃/分であってよい。

[0066] 脱炭結晶化工程における焼成時間は、2時間以上であってよく、3時間以上又は4時間以上であってもよい。焼成時間を2時間以上とすることで、一次粒子の成長をより十分に進行させることができるだけでなく、耐候性に優れた窒化ホウ素粉末が得られやすくなる。脱炭結晶化工程における焼成時間は、40時間以下であってよく、30時間以下又は20時間以下であってもよい。焼成時間を40時間以下とすることで、製造コストの上昇を抑制することができる。上記観点から、脱炭結晶化工程における焼成時間は、例えば、4~40時間、6~30時間又は8~20時間であってよい。なお、上記

焼成時間は、保持温度での保持時間を意味する。

[0067] 上述したように、脱炭結晶化工程における焼成条件を変更することで窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数を下げつつ、該窒化ホウ素粉末中の凝集粒子の圧壊強度をより高くすることができる。具体的には、1000℃以下の温度から、0.5～5.0℃/分の昇温速度で1900℃以上の保持温度まで加熱し、前記保持温度で2時間以上保持することにより原料混合物を焼成すると、黒鉛化指数を2.0以下であり、凝集粒子の圧壊強度が5 MPa以上である窒化ホウ素粉末が得られやすい。黒鉛化指数をより小さくしつつ、圧壊強度をより高くする観点から、上記昇温速度を1.0～5.0℃/分としてもよいし、2.0～4.0℃/分としてもよい。

[0068] 焼成後は、窒化ホウ素粉末を上記閉鎖空間内で十分に冷却してよい。閉鎖空間を外部環境（例えば大気）に開放する際の窒化ホウ素粉末の温度は、40℃以下であってよい。

[0069] (粉砕工程)

粉砕工程では、上記脱炭結晶化工程で得られた粉末（窒化ホウ素粉末）中の凝集粒子を粉砕する。粉砕工程において粉砕される凝集粒子は、主に、上記窒化ホウ素の一次粒子が凝集して構成される凝集粒子（いわゆる二次粒子）同士が更に凝集することで構成された凝集粒子（いわゆる三次粒子）である。粉砕工程によれば、窒化ホウ素粉末中の上記三次粒子を粉砕することで、上記二次粒子の割合を増やすことができる。

[0070] 本発明者らの検討によれば、粉砕工程における粉砕処理の方法も、窒化ホウ素粉末の耐候性に影響し得る。粉砕処理は、ピンミル、ジェットミル、振動ミル、遊星ミル、アトライターミル、ビーズミル等の一般的な粉砕機又は解砕機を用いた、衝撃型の粉砕方法により行ってもよいが、らいかい機、石臼型粉砕機、フェザーミル等を用いた磨砕せん断式の粉砕方法により行ってもよい。後者の粉砕方法によれば、より高い耐候性を有する窒化ホウ素粉末が得られる傾向がある。磨砕せん断式の粉砕方法は、連続的に粉砕（磨砕）が可能な石臼型粉砕機及びフェザーミルを用いる方法であってよい。凝集粒

子を摩擦せん断により粉碎する場合、衝撃又は圧縮による粉碎処理を行った後に、磨砕せん断を行ってもよい。

[0071] (洗浄工程)

洗浄工程では、脱炭結晶化工程で得られた粉末（窒化ホウ素粉末）又はその粉碎物を洗浄する。洗浄工程は、例えば、窒化ホウ素粉末又はその粉碎物を酸と接触させて湿式処理した後、洗浄液の電気伝導度が $0.7 \text{ mS/m}$ 以下となるまで洗浄処理する工程であってよい。このような洗浄工程を実施することで、窒化ホウ素粉末中の酸化ホウ素含有量を低減することができる。なお、「粉碎物」とは、上記粉碎工程を経て得られる粉末であり、粉碎工程後に分級処理等が施されたものであってもよい。

[0072] 湿式処理は、例えば、窒化ホウ素粉末又はその粉碎物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。湿式処理で使用する酸は、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、これらの酸を使用すると、酸に由来するイオン性不純物を生じ得る。一方、硝酸を使用するとイオン性不純物の発生を抑制しやすい。湿式処理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。

[0073] 洗浄処理は、窒化ホウ素粉末を洗浄液に接触させることにより行う。洗浄液は、通常、水を含む液体であり、水、イオン交換水等が用いられる。洗浄液としては、有機溶剤と水との混合溶液も使用できる。洗浄液が水以外の成分を含む場合、洗浄液中の水の含有量は、洗浄液の全質量を基準として、60質量%以上であってよい。洗浄処理は、例えば、湿式処理後の窒化ホウ素粉末又はその粉碎物と洗浄液とを混合して攪拌する方法により行ってよい。洗浄液の使用量は、例えば、窒化ホウ素粉末（又はその粉碎物）100質量部に対して100～500質量部であってよい。洗浄液の温度は、例えば、50～90℃であってよい。洗浄液の攪拌は、例えば、攪拌機、マグネットスターラー、ディスペンサー等を用いて行ってよい。攪拌時間は、例えば、30～180分間であってよい。攪拌速度は、例えば、10～100 rpm

であってよい。洗浄処理は、複数回繰り返し行ってもよい。例えば、窒化ホウ素粉末と洗浄液とを混合して攪拌した後、洗浄液から窒化ホウ素粉末を分離し、分離された窒化ホウ素粉末を再度新たな洗浄液と混合する一連の操作を繰り返し行ってもよい。洗浄処理では、洗浄液の電気伝導度が $0.7\text{ mS/m}$ 以下となるまで洗浄を行ってよく、洗浄液の電気伝導度が $0.5\text{ mS/m}$ 以下、 $0.3\text{ mS/m}$ 以下、又は $0.2\text{ mS/m}$ 以下となるまで洗浄を行ってもよい。

[0074] 洗浄工程は粉砕工程の前に実施されてもよいが、粉砕工程の後に洗浄工程を実施するとより高い洗浄効果が得られやすい。すなわち、洗浄工程が、脱炭結晶化工程で得られた粉末（窒化ホウ素粉末）の粉砕物に対して行われるとより高い洗浄効果が得られやすい。

[0075] 脱炭結晶化工程後の窒化ホウ素粉末に対しては、上記粉砕及び洗浄以外の処理を行ってもよい。例えば、所望の平均粒子径を有する窒化ホウ素粉末を得るために、分級処理を行ってもよい。分級処理は、通常、粉砕処理の後に実施される。また、例えば、窒化ホウ素粉末が着磁性粒子を含む場合には、着磁性粒子の除去処理を行ってもよい。着磁性粒子の除去処理は、通常、窒化ホウ素粉末又はその粉砕物と水とを含むスラリー（例えば上記洗浄処理後の窒化ホウ素粉末又はその粉砕物を含むスラリー）に対して実施される。具体的には、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、 $0.5\text{ T}$ 以上、 $0.6\text{ T}$ 以上、 $1.0\text{ T}$ 以上、又は $1.3\text{ T}$ 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、 $1.8\text{ T}$ 以下、 $1.7\text{ T}$ 以下、又は $1.6\text{ T}$ 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、 $0.5\sim 1.8\text{ T}$ であってよい。

[0076] 以上説明した窒化ホウ素粉末の製造方法では、耐候性に優れる窒化ホウ素粉末を得ることができる。より具体的には、例えば、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、黒鉛化指数が2.0以下であり、酸化ホウ素含有量が0.1質量%以下であり、上述したヒートサイクル試験後の酸化ホウ素含有量が0.2質量%以下である、窒化ホウ素粉末を得ることができる。

[0077] <樹脂組成物>

一実施形態に係る樹脂組成物は、上記実施形態に係る窒化ホウ素粉末を含有する。樹脂組成物は、例えば、伝熱性絶縁材料に用いられる。伝熱性絶縁材料としては、ワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、CPU等の電子部品に用いられるプリント配線板の絶縁層、熱インターフェース材などが挙げられる。

[0078] 樹脂組成物に含まれる樹脂としては、伝熱性絶縁材料に使用される公知の樹脂を用いることができる。樹脂としては、例えば、液晶ポリマー、フッ素樹脂、シリコン樹脂、シリコンゴム、アクリル樹脂、ポリオレフィン（ポリエチレン等）、エポキシ樹脂、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、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、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。

[0079] 樹脂の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、例えば、15体積%以上、20体積%以上、又は30体積%以上であってよい。樹脂の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、例えば、60体積%以下、50体積%以下、又は40体積%以下であってよい。

[0080] 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、例えば、30体積%以上、40体積%以上、50体積%以上、又は60体積%以上で

あってよい。窒化ホウ素粉末の含有量は、樹脂組成物の全体積を基準として、例えば、85体積%以下、80体積%以下、又は70体積%以下であってよい。

[0081] 樹脂組成物は、樹脂及び窒化ホウ素粉末に加えて、上記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することができる。樹脂がエポキシ樹脂である場合、硬化剤としては、例えば、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等が挙げられる。硬化剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、例えば、0.5質量部以上又は1.0質量部以上であってよい。硬化剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、例えば、15.0質量部以下又は10.0質量部以下であってよい。

### 実施例

[0082] 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が、本開示は下記の実施例に限定されるものではない。

[0083] なお、以下の実施例及び比較例で使用した加熱炉内の閉鎖空間のリーク量は、以下の手順で測定した。

(1) 真空ポンプを用いて閉鎖空間の真空引きを行い、閉鎖空間内の圧力（真空度）が到達真空度に達した後に真空引きを停止した。

(2) 真空引きの停止から1時間経過したときの閉鎖空間内の圧力（真空度）を測定した。

(3) 真空引きを停止した時点での圧力（開始圧力、1Pa）、(2)で求めた圧力（終了圧力）、及び、閉鎖空間内の体積を用いて、下式からリーク量を求めた。

リーク量 (Pa・m<sup>3</sup>/sec) = [(終了圧力-開始圧力) × 閉鎖空間内の体積] / 3600

[0084] <実施例1>

[炭化ホウ素粉末の準備]

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、アーク炉にて、アルゴン雰囲気下、2200℃で6時間加熱し、塊状の炭化ホウ素（ $B_4C$ ）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63 $\mu m$ の振動篩を用いて、粉碎粉を分級し、平均粒子径が20 $\mu m$ の炭化ホウ素粉末（ $B_4C$ 粉末）を作製した。炭化ホウ素粉末の比表面積は0.4m<sup>2</sup>/gであり、純度は98質量%であった。

[0085] 炭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、炭化ホウ素粉末に対するホモジナイザー処理は行わなかった。粒度分布の測定に際し、炭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、炭化ホウ素粉末の屈折率として2.6の数値を用いた。

[0086] 炭化ホウ素粉末の純度は、炭素量とホウ素量の和から算出した。炭素量は燃焼赤外線吸収法から算出し、ホウ素量はICP発光分析から算出した。

[0087] [加圧窒化工程]

調製した炭化ホウ素粉末を、カーボン式抵抗加熱炉内の閉鎖空間（リーク量：270×10<sup>-4</sup>Pa・m<sup>3</sup>/sec）で12時間焼成した。この際、焼成雰囲気は窒素ガス雰囲気（窒素ガス濃度：99.99体積%以上）とし、焼成温度は2050℃とし、雰囲気圧力は0.90MPaとした。このようにして炭窒化ホウ素を含む焼成物（粉末）を得た。該焼成物を粉末X線回折（XRD）法で分析し、炭化ホウ素の消失と炭窒化ホウ素の生成を確認した。

[0088] [大気加熱工程]

加圧窒化工程で得られた焼成物を、ムライト容器に充填し、マッフル炉で

、大気雰囲気中で700℃12時間の加熱処理を行った。

[0089] [脱炭結晶化工程]

上記大気加熱工程後の焼成物と、ホウ酸と、炭酸ナトリウムとをヘンシェルミキサーによって混合し、原料混合物を得た。ホウ酸の使用量は、原料混合物の全質量を基準として35質量%とし、炭酸ナトリウムの使用量は、原料混合物の全質量を基準として5質量%とした。次に、得られた原料混合物を、窒化ホウ素製のルツボに充填し、乾燥機で、200℃で12時間乾燥処理を行った。次に、ルツボを乾燥機から取り出し抵抗加熱炉内の閉鎖空間（リーク量： $150 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ ）で5時間焼成した後、該閉鎖空間内で室温（25℃）まで冷却した。この際、焼成雰囲気の窒素ガス濃度（閉鎖空間中の窒素ガス濃度）は99.95体積%とし、焼成温度は2000℃とし、雰囲気圧力は0.01MPaとした。また、焼成温度への加熱は室温から開始し、1000℃まで昇温速度4℃/分で昇温した後、1000℃から昇温速度2℃/分で2000℃まで昇温した。

[0090] [粉碎工程]

脱炭結晶化工程で得られた粉末（焼成後の粉末）に対して非衝撃型の粉碎方法による粉碎処理を行った。具体的には、焼成後の粉末をマキノ製ジョークラッシャーで粗砕した後、粗砕後の粉末を摩擦せん断式の解砕機（グローエンジニアリング製のマルチミル）にて解砕することにより粉末中の凝集粒子を粉碎した。その後、得られた粉碎物を目開き75μmの篩に通すことで分級し、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、実施例1の窒化ホウ素粉末を得た。

[0091] <実施例2>

脱炭結晶化工程での炭酸ナトリウムの使用量を、原料混合物の全質量を基準として0.5質量%となるように調整したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2の窒化ホウ素粉末を得た。

[0092] <実施例3>

粉碎工程で得られた粉碎物を目開き75μmの篩に通すことで分級した後

、得られた粉末に対して、以下の洗浄工程を実施したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の窒化ホウ素粉末を得た。

[0093] [洗浄工程]

分級後の粉末 40 g を、希硝酸（硝酸濃度：1 質量%）400 g に投入して溶液を調製し、該溶液を室温で 60 分間攪拌した。攪拌後の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後、イオン交換水を加えて 30 分間攪拌した。その後、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ることで洗浄した。最終的に洗浄液（水）の電気伝導度が 0.2 mS/m になるまで洗浄した。洗浄液の電気伝導度が 0.2 mS/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。

[0094] まず、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 10 L 作製した。次に、20 L 樹脂容器に上記水スラリー 10 L を投入した。次に、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 LR500B（オール PTFE 被覆の長さ 100 mm 羽根付き攪拌棒を装着））を用いて 100 rpm の回転数で攪拌させた。次に、湿式処理が可能な電磁脱鉄機に、目開きが 0.5 mm 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 14000 G（1.4 T）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 0.2 cm/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 12 mm φ の樹脂ホースを用い、流路の長さは 5 m 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。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℃で 30 分間

加熱して、乾燥粉末を得た。当該乾燥粉末を実施例3の窒化ホウ素粉末とした。

[0095] <実施例4>

脱炭結晶化工程で使用した抵抗加熱炉内の閉鎖空間のリーク量を $5.5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ に変更し、焼成雰囲気中の窒素ガス濃度（閉鎖空間中の窒素ガス濃度）を99.99体積%まで高めたこと以外は、実施例3と同様にして、実施例4の窒化ホウ素粉末を得た。

[0096] <実施例5>

〔炭化ホウ素粉末の準備〕にて、得られる炭化ホウ素粉末の平均粒径が $50 \mu\text{m}$ となるように粉砕条件及び分級条件を変更したこと、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ の炭化ホウ素粉末を〔加圧窒化工程〕で使用したこと、及び、粉砕工程で使用した篩の目開きを $150 \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例5の窒化ホウ素粉末を得た。

[0097] <実施例6>

〔炭化ホウ素粉末の準備〕にて、得られる炭化ホウ素粉末の平均粒径が $15 \mu\text{m}$ となるように粉砕条件及び分級条件を変更したこと、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ の炭化ホウ素粉末を〔加圧窒化工程〕で使用したこと、及び、粉砕工程で使用した篩の目開きを $45 \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例6の窒化ホウ素粉末を得た。

[0098] <実施例7>

〔炭化ホウ素粉末の準備〕にて、得られる炭化ホウ素粉末の平均粒径が $8 \mu\text{m}$ となるように粉砕条件及び分級条件を変更したこと、平均粒径 $8 \mu\text{m}$ の炭化ホウ素粉末を〔加圧窒化工程〕で使用したこと、及び、粉砕工程で使用した篩の目開きを $53 \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例4と同様にして、実施例7の窒化ホウ素粉末を得た。

[0099] <比較例1>

脱炭結晶化工程において、閉鎖空間を有する抵抗加熱炉に代えて開放型の焼成炉を用い、常圧下で焼成を行ったこと、及び、粉砕工程において、日本

コークス製高速回転粉碎機ピンミル（衝撃型の粉碎方法）により粉碎処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の窒化ホウ素粉末を得た。なお、開放炉で粉末の焼成が行われる空間には、窒素ガス濃度が 99.9 体積%の窒素ガスを供給し続けることで、焼成雰囲気窒素ガスを窒素ガス雰囲気とした。

[0100] <比較例 2>

粉碎工程において、焼成後の粉末をマキノ製ジョークラッシャーで粗砕した後、粗砕後の粉末を摩擦せん断式の解砕機（グローエンジニアリング製のマルチミル）にて解砕することにより粉碎処理を行ったこと以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 2 の窒化ホウ素粉末を得た。

[0101] <比較例 3>

脱炭結晶化工程において、焼成温度（保持温度）を 1850℃に変更し、焼成時間（保持時間）を 15 時間に変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 3 の窒化ホウ素粉末を得た。

[0102] <物性評価>

実施例 1～7 及び比較例 1～3 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、ヒートサイクル試験前後の酸化ホウ素（ $B_2O_3$ ）含有量、黒鉛化指数（G. I.）、配向性指数、純度、水分量、平均粒子径、比表面積及び圧壊強度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0103] ( $B_2O_3$ 含有量)

窒化ホウ素粉末中の酸化ホウ素（ $B_2O_3$ ）含有量を以下の手順で測定した。

(1) 窒化ホウ素粉末を 120℃にて 2 時間乾燥した後、乾燥後の窒化ホウ素粉末 5 g を平形秤量管に精秤し、メタノール（特級試薬）15 ml と混合し、混合液を得た。

(2) 上記 (1) で得られた混合液を、80℃のホットプレート上に 1 時間静置した後 120℃の乾燥器にて 1.5 時間乾燥することによりメタノールを蒸発させ、酸化ホウ素が除去された窒化ホウ素粉末を得た。

(3) 上記(2)で得られた窒化ホウ素粉末をデシケーター内で室温(25℃)まで冷却した。

(4) 冷却後の窒化ホウ素粉末の質量を秤量し、次式により酸化ホウ素含有量を求めた。

酸化ホウ素含有量(質量%) = [ (窒化ホウ素粉末の質量(5g)) - (冷却後の窒化ホウ素粉末の質量) ] × 100 / (窒化ホウ素粉末の質量(5g))

本方法で3回測定した平均値を酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含有量とした。

[0104] 次いで、窒化ホウ素粉末10gをチャック付きポリエチレン袋ユニパックC-4に封入した。窒化ホウ素粉末が封入された上記袋を、予め温度0℃、湿度80%RHに設定された恒温恒湿装置(エタック社製、商品名:F×420N)に入れ、下記(1)の操作を1サイクルとする計1000サイクルのヒートサイクル試験を実施した。

(1) 昇温速度3.0℃/分で0℃から50℃まで加熱した後、30分間保持し、冷却速度1.5℃/分で50℃から0℃まで冷却した後、30分間保持する。

[0105] 上記ヒートサイクル試験後の窒化ホウ素粉末中の酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含有量を、上記と同様の方法で測定した。

[0106] (黒鉛化指数)

窒化ホウ素粉末の黒鉛化指数(G.I.)を、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(1)に基づき、黒鉛化指数を決定した。

$$G.I. = (S100 + S101) / S102 \cdots (1)$$

[0107] (配向性指数)

窒化ホウ素粉末の配向性指数を、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0.2mm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：PX700）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整した。上記成型機にて固めた充填物の表面が平滑になっていない場合は手動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（002）面と（100）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。

[0108]（純度）

窒化ホウ素粉末の純度を以下の方法で決定した。まず、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（2）に基づいて、窒化ホウ素粉末中の窒化ホウ素の含有量を決定し、窒化ホウ素粉末の純度を算出した。なお、窒化ホウ素の式量は  $24.818 \text{ g/mol}$ 、窒素原子の原子量は  $14.006 \text{ g/mol}$  を用いた。

試料中の窒化ホウ素（BN）の含有量 [質量%] = 窒素原子（N）の含有量 [質量%]  $\times 1.772 \dots$  (2)

[0109]（水分量）

窒化ホウ素粉末の水分量を、JIS K 0068:2001「化学製品の水分測定方法」の記載に準拠してカールフィッシャー法に基づいて測定した。具体的には、まず、空焼きされたアルミナボードに測定サンプル（窒化ホウ素粉末）を所定量採取し、これを25℃に恒温調整された炉内に静置した。次いで、キャリアガスとして窒素ガスを用いて、測定温度（400℃）まで加熱した際に発生する水分を電量滴定法によって測定した。得られた結

果を単位質量（1 g）あたりに換算することによって、水分量を決定した。

[0110] （平均粒子径）

窒化ホウ素粉末の平均粒子径を、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は行わなかった。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。

[0111] （比表面積）

窒化ホウ素粉末の比表面積を、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：カウンターソープ）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。

[0112] （圧壊強度）

凝集粒子の圧壊強度を、JIS R 1639-5：2007「ファインセラミックス—（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。測定には、微小圧縮試験器（株式会社島津製作所製、製品名「MCT-210」）を用いた。なお、測定は、20個以上の凝集粒子に対して行い、累積破壊率63.2%時点の値を算出した。

[0113] <性能評価>

（評価用シートの作製）

実施例1～7及び比較例1～3で得られた窒化ホウ素粉末のそれぞれを用いて樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物を用いて評価用シートを作製した。具体的には、まず、ナフタレン型エポキシ樹脂（DIC社製、HP4032）100質量部と、硬化剤としてイミダゾール化合物（四国化成社製、2E

4 M Z - C N ) 1 0 質量部との混合物に対し、窒化ホウ素粉末が 6 0 体積%となるように混合して樹脂組成物を得た。樹脂との混練には株式会社シンキ一製のあわとり練太郎を用いた。混練の条件は、1 6 0 0 r p m で 3 分間とした。得られた樹脂組成物を P E T フィルム上に厚さが 0. 3 m m になるように塗布した。その後、温度 1 6 0 ° C 、 5 0 k g f / c m <sup>2</sup> の条件で 5 0 分間の比較的温和な条件で加熱及び加圧を行うことによって、0. 3 m m の樹脂シート（評価用シート）を作製した。

[0114] （長期絶縁性評価）

上記評価用シートを、6 0 ° C - 9 0 R H % で 5 0 0 時間処理する耐候試験を行った後、耐候試験後の評価用シートの絶縁破壊電圧の測定を行った。絶縁破壊電圧の測定は、J I S C 6 4 8 1 - 1 9 9 6 「プリント配線板用銅張積層板試験方法」の記載に準拠して、耐压試験器（菊水電子工業株式会社製、装置名：T O S - 8 6 5 0 ）を用いて行った。得られた絶縁破壊電圧を、比較例 1 の結果を 1. 0 として相対評価した。

[0115] （熱伝導性評価）

上記評価用シートの熱伝導率 H （単位：W / ( m · K ) ）を測定した。熱伝導率 H は、熱拡散率 A （単位：m <sup>2</sup> / 秒）、密度 B （単位：k g / m <sup>3</sup> ）、及び比熱容量 C （単位：J / ( k g · K ) ）の値から、 $H = A \times B \times C$  の式に基づいて算出した。熱拡散率 A は、評価用シートを縦：1 0 m m 、横：1 0 m m 、厚さ：0. 3 m m に加工し、レーザーフラッシュ法によって求めた。測定装置は、キセノンフラッシュアナライザ（N E T Z S C H 社製、製品名：L F A 4 4 7 N a n o F l a s h ）を用いた。密度 B は、アルキメデス法を用いて求めた。比熱容量 C は、D S C （株式会社リガク製、製品名：T h e r m o P l u s E v o D S C 8 2 3 0 ）を用いて求めた。得られた熱伝導率を、比較例 1 の結果を 1. 0 として相対評価した。なお、得られた熱伝導率はすべて 1 0 W / m K 以上であった。

[0116]

[表1]

|                     | 実施例 1  | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |      |
|---------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 脱炭<br>結晶化工程<br>(条件) | リーク量<br>( $\times 10^{-4}$ Pa $\cdot$ m <sup>3</sup> /sec) | 150   | 150   | 150   | 5.5   | 5.5   | 5.5   | -     | -     | -     |      |
|                     | 窒素ガス濃度(体積%)  | 99.95 | 99.95 | 99.95 | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 99.95 | 99.95 | 99.95 |      |
|                     | 焼成温度(°C)   | 2000  | 2000  | 2000  | 2000  | 2000  | 2000  | 2000  | 2000  | 1850  |      |
|                     | 焼成時間(h)  | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 15    |      |
| BN 粉末<br>(物性評価)     | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量                          | 試験前   | 0.020 | 0.020 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.11  | 0.05  | 0.09 |
|                     |  | 試験後   | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.19  | 0.22 |
|                     | 黒鉛化指数  | 1.8   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.6   | 1.9   | 1.9   | 2.2  |
|                     | 配向性指数  | 7     | 7     | 7     | 7     | 7     | 7     | 13    | 8     | 8     | 8    |
|                     | 純度(質量%)  | 99.5  | 99.5  | 99.8  | 99.9  | 99.9  | 99.9  | 99.9  | 99.2  | 99.2  | 99.2 |
|                     | 水分量(質量%)   | 160   | 160   | 240   | 70    | 70    | 70    | 70    | 400   | 400   | 400  |
|                     | 平均粒子径( $\mu$ m)  | 40    | 40    | 40    | 40    | 80    | 15    | 15    | 40    | 40    | 40   |
| 性能評価                | 比表面積(m <sup>2</sup> /g)                                    | 2.4   | 3.6   | 3.6   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 5.5   | 5.5   | 5.5  |
|                     | 圧壊強度(MPa)  | 4     | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10   |
|                     | 長期絶縁性  | 1.3   | 1.3   | 1.3   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.0   | 1.0   | 1.0  |
|                     | 熱伝導性   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.15  | 0.90  | 0.85  | 1.0   | 1.0   | 1.0  |

## 請求の範囲

- [請求項1] 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、黒鉛化指数が2.0以下であり、酸化ホウ素含有量が0.1質量%以下であり、下記(i)の操作を1サイクルとする計1000サイクルのヒートサイクル試験後の酸化ホウ素含有量が0.2質量%以下である、窒化ホウ素粉末。
- (i) 前記窒化ホウ素粉末10gを、湿度80%RHの下、昇温速度3.0℃/分で0℃から50℃まで加熱した後、30分間保持し、冷却速度1.5℃/分で50℃から0℃まで冷却した後、30分間保持する。
- [請求項2] 前記凝集粒子の圧壊強度が4MPa以上である、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。
- [請求項3] 水分量が300質量ppm以下である、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。
- [請求項4] 比表面積が5.0m<sup>2</sup>/g以下である、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。
- [請求項5] 平均粒子径が10～90μmである、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。
- [請求項6] 配向性指数が15以下である、請求項1に記載の窒化ホウ素粉末。
- [請求項7] 樹脂と、請求項1～6のいずれか一項に記載の窒化ホウ素粉末と、を含有する、樹脂組成物。
- [請求項8] 炭窒化ホウ素粉末とホウ素源とを含む原料混合物を焼成し冷却することによって、窒化ホウ素の一次粒子を生成し、前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脱炭結晶化工程を含み、前記脱炭結晶化工程では、窒素ガス濃度が99.90体積%以上であり、かつ、リーク量が $270 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{sec}$ 以下である閉鎖空間内で、前記原料混合物を焼成し冷却する、窒化ホウ素粉末

の製造方法。

[請求項9] 前記脱炭結晶化工程後、前記粉末中の凝集粒子を摩擦せん断により粉砕する工程を更に含む、請求項8に記載の窒化ホウ素粉末の製造方法。

[請求項10] 前記脱炭結晶化工程後、前記粉末又はその粉砕物を洗浄する工程を更に含む、請求項8に記載の窒化ホウ素粉末の製造方法。

[請求項11] 前記脱炭結晶化工程では、1000℃以下の温度から、0.5～5.0℃/分の昇温速度で1900℃以上の保持温度まで加熱し、前記保持温度で2時間以上保持することにより、前記原料混合物を焼成する、請求項8に記載の窒化ホウ素粉末の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012545

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |   |
|--|--|---|
| <i>C01B 21/064</i> (2006.01)i<br>FI: C01B21/064 J; C01B21/064 M  |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C01B21/064  |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023<br>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)   |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| X  | WO 2020/004600 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 02 January 2020 (2020-01-02)<br>paragraphs [0063], [0088]-[0097], table 1        | 1-11  |
| A  | WO 2020/196679 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 01 October 2020 (2020-10-01)<br>entire text                                      | 1-11  |
| A  | WO 2018/124126 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 05 July 2018 (2018-07-05)<br>entire text  | 1-11  |
| A  | WO 2011/043082 A1 (MIZUSHIMA FERROALLOY CO., LTD.) 14 April 2011 (2011-04-14)<br>entire text                               | 1-11  |
| P, X   | JP 2022-178471 A (DENKA COMPANY LIMITED) 02 December 2022 (2022-12-02)<br>paragraphs [0066]-[0069], [0074]-[0075], table 1 | 1-10  |
| <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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>06 June 2023</b>   |  | Date of mailing of the international search report<br><b>13 June 2023</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>   |  | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/012545**

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s)   | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| WO                                     | 2020/004600 | A1 | 02 January 2020                   | US 2021/0261413 A1<br>paragraphs [0077], [0115]-<br>[0131], table 1 |                                   |
|  |             |    |                                   | CN 112334408 A  |                                   |
|  |             |    |                                   | KR 10-2021-0022569 A  |                                   |
| WO                                     | 2020/196679 | A1 | 01 October 2020                   | US 2022/0204830 A1<br>the whole document                            |                                   |
|  |             |    |                                   | KR 10-2021-0138720 A  |                                   |
|  |             |    |                                   | CN 113710616 A  |                                   |
|  |             |    |                                   | TW 202043142 A  |                                   |
| WO                                     | 2018/124126 | A1 | 05 July 2018                      | US 2020/0148537 A1<br>the whole document                            |                                   |
|  |             |    |                                   | EP 3564185 A1   |                                   |
|  |             |    |                                   | KR 10-2019-0082952 A  |                                   |
|  |             |    |                                   | CN 110099865 A  |                                   |
|  |             |    |                                   | TW 201829301 A  |                                   |
| WO                                     | 2011/043082 | A1 | 14 April 2011                     | US 2012/0196128 A1<br>the whole document                            |                                   |
|  |             |    |                                   | EP 2487134 A1   |                                   |
|  |             |    |                                   | CA 2774842 A  |                                   |
|  |             |    |                                   | CN 102574684 A  |                                   |
|  |             |    |                                   | KR 10-2012-0101345 A  |                                   |
| JP                                     | 2022-178471 | A  | 02 December 2022                  | (Family: none)  |                                   |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C01B 21/064(2006.01)i<br>FI: C01B21/064 J; C01B21/064 M  |   |                |
|---|---|----------------|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C01B21/064<br>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<br>日本国実用新案公報 1922 - 1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年<br>日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年<br>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）  |   |                |
| C. 関連すると認められる文献   |   |                |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X   | WO 2020/004600 A1（デンカ株式会社）02.01.2020（2020 - 01 - 02）<br>段落[0063], [0088]-[0097], 表1       | 1-11           |
| A   | WO 2020/196679 A1（デンカ株式会社）01.10.2020（2020 - 10 - 01）<br>全文                                | 1-11           |
| A   | WO 2018/124126 A1（昭和電工株式会社）05.07.2018（2018 - 07 - 05）<br>全文                               | 1-11           |
| A   | WO 2011/043082 A1（水島合金鉄株式会社）14.04.2011（2011 - 04 - 14）<br>全文                              | 1-11           |
| P, X  | JP 2022-178471 A（デンカ株式会社）02.12.2022（2022 - 12 - 02）<br>段落[0066]-[0069], [0074]-[0075], 表1 | 1-10           |
| <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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |   |                |
| 国際調査を完了した日<br>06.06.2023  | 国際調査報告の発送日<br>13.06.2023  |                |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br>若土 雅之 4G 3774<br>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/JP2023/012545

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                                  |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|--|----|-----|
| WO   | 2020/004600 | A1 | 02.01.2020 | US 2021/0261413                              | A1 |     |
|      |             |    |            | paragraphs [0077],<br>[0115]-[0131], TABLE 1 |    |     |
|      |             |    |            | CN 112334408                                 | A  |     |
|      |             |    |            | KR 10-2021-0022569                           | A  |     |
| WO   | 2020/196679 | A1 | 01.10.2020 | US 2022/0204830                              | A1 |     |
|      |             |    |            | the whole document                           |    |     |
|      |             |    |            | KR 10-2021-0138720                           | A  |     |
|      |             |    |            | CN 113710616                                 | A  |     |
|      |             |    |            | TW 202043142                                 | A  |     |
| WO   | 2018/124126 | A1 | 05.07.2018 | US 2020/0148537                              | A1 |     |
|      |             |    |            | the whole document                           |    |     |
|      |             |    |            | EP 3564185                                   | A1 |     |
|      |             |    |            | KR 10-2019-0082952                           | A  |     |
|      |             |    |            | CN 110099865                                 | A  |     |
|      |             |    |            | TW 201829301                                 | A  |     |
| WO   | 2011/043082 | A1 | 14.04.2011 | US 2012/0196128                              | A1 |     |
|      |             |    |            | the whole document                           |    |     |
|      |             |    |            | EP 2487134                                   | A1 |     |
|      |             |    |            | CA 2774842                                   | A  |     |
|      |             |    |            | CN 102574684                                 | A  |     |
|      |             |    |            | KR 10-2012-0101345                           | A  |     |
| JP   | 2022-178471 | A  | 02.12.2022 | (ファミリーなし)                                    |    |     |