

(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10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/202735 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 21/068 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006300

(22) 国際出願日: 2024年2月21日(21.02.2024)

(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 2023-058618 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP). 株式会社燃焼合成(COMBUSTION SYNTHESIS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒0070803 北海道札幌市東区東苗穂3条3丁目2番86号 Hokkaido (JP).

(72) 発明者: 大門 上原 みちる(DAIMON UEHARA, Michiru); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 中田 邦彦(NAKATA, Kunihiro); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 原田 和人(HARADA, Kazuto); 〒0070803 北海道札幌市東区東苗穂3条3丁目2番86号 株式会社燃焼合成内 Hokkaido (JP). 鏡好晴(KAGAMI, Yoshiharu); 〒0070803 北海道札幌市東区東苗穂3条3丁目2番86号 株式会社燃焼合成内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人(YAMAOKA, Norihito); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 Osaka (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, 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))

(54) Title: SILICON NITRIDE POWDER AND RESIN COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称: 窒化ケイ素粉末およびそれを用いた樹脂組成物

(57) Abstract: This silicon nitride powder contains multiple silicon nitride particles and satisfies formula (1). (1): $0\% \leq |X-Y|/Y \times 100 < 240.0\%$ Wherein, X (nm) represents the thickness of a SiO₂ coating film as calculated from the total oxygen amount TO (mass%) in the silicon nitride powder, and Y (nm) represents the thickness of the SiO₂ coating film as calculated from the surface oxygen percentage SO (atom%) of the silicon nitride particles.

(57) 要約: 複数の窒化ケイ素粒子を含み、以下の式(1)を満たす、窒化ケイ素粉末。 $0\% \leq |X-Y|/Y \times 100 < 240.0\%$ (1) ここで、X (nm) は、窒化ケイ素粉末の全体酸素量TO(質量%)から換算したSiO₂被膜の厚みであり、Y (nm) は、窒化ケイ素粒子の表面酸素率SO(atom%)から換算したSiO₂被膜の厚みである。



WO 2024/202735 A1

明 細 書

発明の名称： 窒化ケイ素粉末およびそれを用いた樹脂組成物

技術分野

[0001] 本開示は、窒化ケイ素粉末およびそれを用いた樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 電子部品に通電することにより発生する熱は、ヒートシンクを介して放熱される。放熱効率を向上する目的で、電子部品とヒートシンクとの間を放熱材料で充填する技術が知られている。

放熱材料の1つとして、樹脂と無機粒子とを含む樹脂組成物があり、無機粒子としては窒化ケイ素粉末が利用できることが知られている（例えば特許文献1）。

[0003] また、特許文献2には、別の用途に用いる窒化ケイ素粉体について開示されている。

特許文献2は、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得ることが可能な窒化ケイ素粉末として、内部酸素量が0.6質量%以下である窒化ケイ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：特表2022-522814号公報

特許文献2：国際公開第2020/203695号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 樹脂組成物が水分と接触したときに、樹脂組成物中の窒化ケイ素粉末の加水分解によってアンモニアが発生することがある。アンモニアは樹脂組成物の絶縁破壊を引き起こすおそれがあるため、樹脂組成物のフィラーとして用いる窒化ケイ素粉末には、水との反応性が低いこと（つまり、耐水性であること）が求められる。

しかしながら、特許文献 1 および 2 では、窒化ケイ素粉末の耐水性については全く検討されていない。

[0006] このような状況を鑑みて、本発明の一実施形態は、樹脂組成物用フィラーとして使用される窒化ケイ素粉末であって、耐水性を発揮できる窒化ケイ素粉末を提供することを目的とする。さらに、本発明の別の実施形態は、一実施形態に係る窒化ケイ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] 本発明の態様 1 は、
複数の窒化ケイ素粒子を含み、以下の式 (1) を満たす、窒化ケイ素粉末である。

$$0\% \leq |X - Y| / Y \times 100 < 240.0\% \quad (1)$$

ここで、

X (nm) は、窒化ケイ素粉末の全体酸素量 TO (質量%) から換算した SiO₂ 被膜の厚みであり、

Y (nm) は、窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO (atom%) から換算した SiO₂ 被膜の厚みである。

[0008] 本発明の態様 2 は、
以下の式 (2) を満たす、態様 1 に記載の窒化ケイ素粉末である。

$$0 < X \text{ (nm)} < 50.0 \quad (2)$$

[0009] 本発明の態様 3 は、
以下の式 (3) を満たす、態様 1 または 2 に記載の窒化ケイ素粉末である。

$$SO \text{ (atom\%)} / SA \text{ (m}^2/\text{g)} > 10.1 \text{ (atom\% / (m}^2/\text{g))} \quad (3)$$

ここで、SA (m²/g) は、窒化ケイ素粉末の比表面積である。

[0010] 本発明の態様 4 は、
前記窒化ケイ素粉末の全体酸素量 TO (質量%) が、以下の式 (4) を満

たす、態様 1～3 のいずれか 1 つに記載の窒化ケイ素粉末である。

$$T O \text{ (質量\%)} < 1.21 \quad (4)$$

[0011] 本発明の態様 5 は、

前記窒化ケイ素粒子の表面酸素率 $S O \text{ (a t o m \%)}$ が、以下の式 (5) を満たす、態様 1～4 のいずれか 1 つに記載の窒化ケイ素粉末である。

$$S O \text{ (a t o m \%)} > 10.0 \quad (5)$$

[0012] 本発明の態様 6 は、

比表面積が $2.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である、態様 1～5 のいずれか 1 つに記載の窒化ケイ素粉末である。

[0013] 本発明の態様 7 は、

表面粗さ $R a$ が 0.97 nm 未満である、態様 1～6 のいずれか 1 つに記載の窒化ケイ素粉末である。

[0014] 本発明の態様 8 は、

β 化率が 65% 以上である、態様 1～7 のいずれか 1 つに記載の窒化ケイ素粉末である。

[0015] 本発明の態様 9 は、

外縁の長さ $L 1$ に対する内部の境界線の合計長さ $L 2$ の比 ($L 2 / L 1$) が 1% 以下である窒化ケイ素粒子の最大粒径が $6.8 \mu \text{m}$ 以上である、態様 1～8 のいずれか 1 つに記載の窒化ケイ素粉末である。

[0016] 本発明の態様 10 は、

樹脂と、態様 1～9 のいずれか 1 つに記載の窒化ケイ素粉末とを含む樹脂組成物である。

発明の効果

[0017] 発明の一実施形態に係る窒化ケイ素粉末は、粉末全体に存在する酸素量のうち、粒子表面に存在する酸素量の割合を制御することで、十分な耐水性を発揮することができる。また、本発明の別の実施形態に係る樹脂組成物は、一実施形態に係る窒化ケイ素粉末を用いているため、高い耐水性を示し得る。

発明を実施するための形態

[0018] [窒化ケイ素粉末]

本発明者らは、優れた耐水性を達成できる窒化ケイ素粉末を得るために鋭意検討を行った。そして、窒化ケイ素粉末を構成する窒化ケイ素粒子の表面に酸素を著しく局在させることによって、耐水性に優れた窒化ケイ素粉末を得られることを見出した。本発明者らは、窒化ケイ素粉末の耐水性を間接的に知るために、酸素の表面局在化の程度を示す指標を新たに導入し、その指標に基づいて、耐水性の高い窒化ケイ素粉末を得ることを可能とした。

[0019] 本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末の各特徴について以下に説明する。

[0020] 実施形態に係る窒化物ケイ素粉末は、複数の窒化ケイ素粒子を含み、さらに以下の式（１）を満たす。

$$0\% \leq |X - Y| / Y \times 100 < 240.0\% \quad (1)$$

ここで、

X (nm) は、窒化ケイ素粉末の全体酸素量 TO (質量%) から換算した SiO₂ 被膜の厚みであり、

Y (nm) は、窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO (atom%) から換算した SiO₂ 被膜の厚みである。

厚み X、Y の算出方法の詳細は後述する。

[0021] 式（１）の中辺に記載した「 $|X - Y| / Y \times 100$ 」(%) は、酸素が窒化ケイ素粒子の表面に局在化している程度を示す新たな指標である。これを「酸素局在化指標」と称する。

厚み X は、窒化ケイ素粉末の全体酸素量 TO (質量%) から求めた SiO₂ 被膜の厚みである。窒化ケイ素粒子の内部に酸素が多く含まれると、厚み X は厚くなる。

厚み Y は、窒化ケイ素粒子の表面（深さ約 10 nm まで）に含まれる酸素の含有量（表面酸化率 SO）から求めた SiO₂ 被膜の厚みである。窒化ケイ素粒子の内部（表面を除く部分）に酸素が多く含まれていたとしても、厚み

Yに対する影響は少ない。

[0022] 酸素局在化指標は、XとYの値に近いほど（つまり、窒化ケイ素粒子の内部に含まれる酸素が少ないほど）、0%に近くなる。言い換えると、窒化ケイ素粉末に含まれる全体酸素量TO（質量%）の大部分が、窒化ケイ素粒子の表面に局在化している場合は、上記指標は0%に近づく。

一方、XとYの値が乖離するほど（つまり、窒化ケイ素粒子の内部に含まれる酸素量が多いほど）、酸素局在化指標は大きくなる。言い換えると、表面への酸素の局在化の程度が低い場合は、酸素局在化指標は0%から離れた値となる。

[0023] 本発明者らは、酸素局在化指標が0%以上240、0%未満であると、酸素が表面に局在化する効果が発揮されて、窒化ケイ素粉末の耐水性が向上し得ることを見出した。

酸素局在化指標は、好ましくは0%以上230、0%以下であり、より好ましくは0、01%以上220、0%以下であり、さらに好ましくは0、1%以上200、0%以下であり、一層好ましくは0、5%以上180、0%以下であり、特に好ましくは1、0%以上170、0%以下である。

[0024] （全体酸素量TO（質量%）および厚みXについて）

窒化ケイ素粉末の全体酸素量TO（質量%）は、窒化ケイ素粉末中の全酸素量のことであり、JIS G 1239：2014に準拠して、不活性ガス融解－赤外線吸収法で測定する。

[0025] 前記窒化ケイ素粉末の全体酸素量TO（質量%）は、例えば1、21質量%未満（つまり、以下の式（4）を満たす）に設定し得る。

$$TO（質量\%）<1、21 \quad (4)$$

窒化ケイ素粉末の全体酸素量TO（質量%）は、1、00質量%以下であってもよく、また0、70質量%以下であってもよく、0、60質量%以下であってもよく、さらには0、50質量%以下であってもよい。全体酸素量TOの下限は特に限定されないが、耐水性の効果をより発揮するためには、好ましくは0、05質量%以上であり、より好ましくは0、10質量%以上

であり、さらに好ましくは0.20質量%以上であり、特に好ましくは0.25質量%以上である。

[0026] 窒化ケイ素粉末の全体酸素量TO（質量%）から、SiO₂被膜の厚みX（nm）に換算する方法は以下の通りである。

まず、窒化ケイ素粉末を構成する窒化ケイ素粒子は、Si₃N₄からなる球状体と、その表面に偏在するSiO₂とから構成されており、Si₃N₄とSiO₂の体積密度は同一であるものと仮定する。また、窒化ケイ素粒子径として、体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積50%の粒径D50を使用する。D50の測定方法は後述する。

[0027] 窒化ケイ素中の全体酸素量TO（質量%）に対して、ケイ素の含有量l（mol%）、酸素の含有量m（mol%）、窒素の含有量n（mol%）は以下のように算出できる。

[0028] (i) ケイ素の含有量l（mol%）について

n（mol%）のNは全てSi₃N₄由来、m（mol%）のOは全てSiO₂由来とすると、ケイ素の含有量l（mol%）は式（6）で求めることができる。

$$l = 3 / 4 \times n + 1 / 2 \times m \quad (6)$$

[0029] (ii) ケイ素の含有量（質量%）について

ケイ素の含有量（質量%）は、ケイ素の原子量＝28とケイ素の含有量l（mol%）から、式（7）で求めることができる。

また、式（7）に式（6）を代入すると、式（8）が得られる。

$$\text{ケイ素の含有量（質量\%）} = 28 \times l \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{ケイ素の含有量（質量\%）} &= 28 \times 3 / 4 \times n + 28 \times 1 / 2 \times m \\ &= 21 \times n + 14 \times m \quad (8) \end{aligned}$$

[0030] (iii) 窒素の原子量＝14、酸素の原子量＝16から、窒素の含有量（質量%）および酸素の含有量（質量%）は、それぞれ式（9）、（10）から求めることができる。

$$\text{窒素の含有量（質量\%）} = 14 \times n \quad (9)$$

$$\text{酸素の含有量（質量％）} = 16 \times m \quad (10)$$

[0031] (iv) 窒化ケイ素がケイ素、窒素、酸素のみで構成されると仮定すると、窒化ケイ素全体の質量は、式(8)～(10)から式(11)のように表される。

$$(21 \times n + 14 \times m) + 14 \times n + 16 \times m \quad (11)$$

[0032] (v) 全体酸素量TO（質量％）について

窒化ケイ素がケイ素、窒素、酸素のみで構成されると仮定すると、全体酸素量TO（質量％）は、式(10)の右辺を式(11)の左辺で割って求めることができる。つまり、全体酸素量TO（質量％）について、以下の式(12)が成り立つ。

$$TO \text{（質量％）} = 16 \times m \times 100 / \{ (21 \times n + 14 \times m) + 14 \times n + 16 \times m \} \quad (12)$$

[0033] (vi) 次に、窒化ケイ素がケイ素、窒素、酸素のみで構成されると仮定すると、窒化ケイ素全体の物質質量について、式(13)が成り立つ。

$$(3/4 \times n + 1/2 \times m) + n + m = 100 \quad (13)$$

式(12)、(13)から、酸素の含有量m（mol％）と窒素の含有量n（mol％）は、それぞれ、以下の式(14)、(15)のように算出される。

$$m = 5/4 \times TO \quad (14)$$

$$n = (800 - 15 \times TO) / 14 \quad (15)$$

[0034] 次に、窒化ケイ素中のSiのうち、Si₃N₄とSiO₂のそれぞれが占める物質質量の割合（mol％）は、以下の式(16)、(17)から算出できる。

$$(\text{Si}_3\text{N}_4 \text{由来のSiの物質質量の割合（mol％）}) / 3 = 3n / 4 = (2400 - 45 \times TO) / 56 \quad (16)$$

$$(\text{SiO}_2 \text{由来のSiの物質質量の割合（mol％）}) = m / 2 = 5/8 \times TO \quad (17)$$

[0035] Si₃N₄とSiO₂の体積密度が等しく、かつ、Si₃N₄粒子の表面全体に

、 SiO_2 被膜が均一な膜厚で形成されていると仮定すると、窒化ケイ素粒子径に対して Si_3N_4 の膜厚が占める割合 k について、以下の式(18)が成り立つ。

$$k^3 = (3/4 \times n) / (3/4 \times n + 1/2 \times m) \\ = 3 \times n / (3 \times n + 2 \times m) \quad (18)$$

[0036] また、 SiO_2 被膜の膜厚(厚み X)は、粒子径 $D50$ (nm)を用いて、以下の式(19)で表される。

$$\text{SiO}_2\text{被膜の膜厚(厚み}X\text{)}(\text{nm}) = D50 \times (1 - k) / 2 \quad (19)$$

式(18)に式(14)、式(15)を代入して k を求め、その k の値と、 $D50$ の値を式(19)に代入すれば、 SiO_2 被膜の膜厚を算出できる。

[0037] 窒化ケイ素粉末の全体酸素量 TO (質量%)から換算した SiO_2 被膜の厚み X (nm)は、 0 nm 超 50 nm 未満であることが好ましい。つまり、以下の式(2)を満たすことが好ましい。このような窒化ケイ素粉末は、より向上された耐水性を有し得る。

$$0 < X(\text{nm}) < 50 \quad (2)$$

厚み X は、より好ましくは 0 nm 超 30 nm 以下であり、更に好ましくは 0.5 nm 以上 15.0 nm 以下であり、より更に好ましくは 1.0 nm 以上 11.0 nm 以下であり、一層好ましくは 3.0 nm 以上 10.0 nm 以下であり、より一層好ましくは、 6.1 nm 以上 10.0 nm 以下であり、特に好ましく 7.1 nm 以上 10.0 nm 以下である。

[0038] (表面酸素率 SO (atom%)および厚み Y について)

窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO (atom%)は、窒化ケイ素粉末に含まれる窒化ケイ素粒子の表面に局在している酸素量のことである。窒化ケイ素粉末(より正確には窒化ケイ素粒子)のXPS測定を行い、窒化ケイ素粒子表面に存在する Si 、 N 、 C 、および O の各元素の含有量を測定する。それら4元素の合計含有量を $100\text{ atom}\%$ としたときの、 O 元素の含有量(atom%)が、表面酸素率 SO (atom%)である。

つまり、 SO は、以下の式(20)で求めることができる。

$$SO = [O] / ([Si] + [N] + [C] + [O]) \times 100 \quad (20)$$

ここで、 $[Si]$ 、 $[N]$ 、 $[C]$ および $[O]$ は、窒化ケイ素粒子表面に存在する Si 、 N 、 C および O の含有量(atom%)である。

[0039] XPS測定の実測対象(XPS測定部)は、窒化ケイ素粒子の表面から深さ10nmまでの部分であり、XPS測定部に含まれる元素が、表面からの深さによらず、すべて等しい強度で検出されると考える。

窒化ケイ素粒子表面のXPS測定は、例えば、日本電子社製JFS-9010型を用い、励起X線： $AlK\alpha$ 、X線出力は110Wとし、光電子脱出角度は45度、パスエネルギー50eVにて、窒化ケイ素粒子表面の Si 、 N 、 C および O の各元素の含有量を測定する。

[0040] 前記窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO (atom%)は、例えば10.0atom%超(つまり、以下の式(5)を満たす)であることが好ましい。これにより、窒化ケイ素粒子の表面に存在する局在化した酸素量が多くなり、窒化ケイ素粉末の耐水性を向上し得る。

$$SO \text{ (atom\%)} > 10.0 \quad (5)$$

窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO (atom%)は、11.0atom%以上であってもよく、13.0atom%以上であってもよく、さらには15.0atom%以上であってもよく、20.0atom%以上であってもよい。窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO の上限は特に限定されないが、例えば60.0atom%以下である。

[0041] 窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO (atom%)から、 SiO_2 被膜の厚み Y (nm)に換算する方法は以下の通りである。

まず、XPSで測定した元素のうち、 N 元素は全て Si_3N_4 由来であり、 O 元素は全て SiO_2 由来であるものとする。 Si_3N_4 からなる球状体と、その表面に偏在する SiO_2 とから構成されており、 Si_3N_4 と SiO_2 の体積密度は同一であるものと仮定する。そして、 SiO_2 膜、 Si_3N_4 膜の膜厚は

、それぞれ、各々の膜に含まれるS i 含有量と比例すると仮定する。

これらの仮定をもとにすると、式（21）が得られる。

[0042] 窒化ケイ素粒子表面のN含有量 [N] (a t o m %) と、O含有量 [O] (a t o m %) の測定結果を以下の式（21）に代入し、S i O₂被膜の厚み Y (n m) を求める。

$$Y (n m) = 10 \times ([O] / 2) / (3 [N] / 4 + [O] / 2) \quad (21)$$

式（21）の右辺において

「10」は、XPS測定部の厚み (= 10 n m) 、

「[O] / 2」は、S i O₂由来のケイ素の含有量 (a t o m %) 、および

「3 [N] / 4」は、S i₃N₄由来のケイ素の含有量 (a t o m %) であり、

「([O] / 2) / (3 [N] / 4 + [O] / 2)」は、ケイ素の全含有量に対するS i O₂由来のケイ素の含有量の比率である。

[0043] 厚みYは、好ましくは1. 0 n m以上、より好ましくは1. 5 n m以上であり、より更に好ましくは2. 0 n m以上であり、一層好ましくは2. 6 n m以上であり、特に好ましくは3. 6 n m以上である。

[0044] (S O / S Aの値)

窒化ケイ素粒子の表面酸素率S O (a t o m %) を、窒化ケイ素粉末の比表面積S A (m² / g) で割った値 (S O / S A) は、10. 1 (a t o m % / (m² / g)) 超であること（つまり、以下の式（3）を満たすこと）が好ましい。S O / S Aの値が大きい、つまり、単位比表面積当たりの表面酸素量が多いと、酸化膜が厚くなり、耐水性が向上すると期待される。

$$S O (a t o m %) / S A (m^2 / g) > 10. 1 (a t o m \% / (m^2 / g)) \quad (3)$$

[0045] S O / S Aは、より好ましくは11. 0 (a t o m % / (m² / g)) 以上、さらに好ましくは15. 0 (a t o m % / (m² / g)) 以上であり、より更に好ましくは20. 0 (a t o m % / (m² / g)) 以上であり、特に好ましくは

22.0 (atom%/(m²/g)) 以上である。

窒化ケイ素粉末の比表面積SA (m²/g) の測定方法は後述する。

[0046] (比表面積)

実施形態に係る窒化ケイ素粉末の比表面積SAは、JIS Z 8830 : 2013に基づいて、クリプトン吸着法により測定されるBET比表面積である。窒化ケイ素粉末の比表面積SAは、2.66 m²/g未満であることが好ましく、少ないSiO₂量で、窒化ケイ素粉末を構成する窒化ケイ素粒子の表面を覆うことができる。また、同じSiO₂量を含む窒化ケイ素粒子であれば、比表面積が小さいほど、表面に形成されるSiO₂膜の厚さを厚くし得る。そのため、窒化ケイ素粉末の耐水性が向上すると期待される。

窒化ケイ素粉末の比表面積は、より好ましくは2.00 m²/g以下であり、更に好ましくは1.50 m²/g以下であり、一層好ましくは1.36 m²/g未満である。比表面積の下限は特に制限されないが、例えば、0.01 m²/g以上であってもよく、0.10 m²/g以上であってもよく、0.50 m²/g以上であってもよい。

[0047] (表面粗さRa)

窒化ケイ素粉末の表面粗さRa (算術平均粗さ) は、0.97 nm未満であることが好ましい。表面粗さRaが0.97 nm未満であると、表面積が小さくなるため、SiO₂膜が厚くなって耐水性が向上し得る。更に、表面積が小さいことで、水との接触面積が低減されるため、耐水性が向上し得る。

表面粗さRaは、好ましくは0.97 nm未満であり、より好ましくは0.95 nm以下であり、さらに好ましくは0.93 nm未満であり、よりさらに好ましくは0.90 nm以下であり、より一層好ましくは0.80 nm以下であり、特に好ましくは0.50 nm以下である。

[0048] 表面粗さRaの測定では、任意の窒化ケイ素粒子の表面について、100 nm×100 nmの測定領域を、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で観察する。得られた形状像から、表面粗さRaを算出する。4つの窒化ケイ素粒子で表面粗さRaを測定し、それらの平均値を窒化ケイ素粉末の表面粗さRa

とする。

[0049] (β 化率)

窒化ケイ素粉末の β 化率は65%以上であることが好ましい。 β 化率が65%以上であることで、窒化ケイ素粉末の耐水性を向上し得る。

β 化率は、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは80%以上であり、より一層好ましくは85%以上であり、特に好ましくは90%以上である。

[0050] 本明細書において「 β 化率」とは、窒化ケイ素粉末に含まれる全ての窒化ケイ素に対する β 型窒化ケイ素の含有率（体積%）である。

[0051] β 化率の算出では、窒化ケイ素粉末を粉末X線回折法により測定し、回折パターンをGazzara & Messier法（G. P. Gazzara and D. P. Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-ray Diffraction Analysis", Am. Ceram. Soc. Bull., 56 [9] 777-80 (1977)）により分析して、 β 化率を算出する。

[0052] （外縁の長さ L_1 に対する内部の境界線の合計長さ L_2 の比（ L_2/L_1 ）が1%以下である窒化ケイ素粒子の最大粒径が $6.8\mu\text{m}$ 以上）

窒化ケイ素粒子内部の粒界および空洞が少ないほど、内部に水分が浸入しにくく、耐水性を向上し得る。そこで、窒化ケイ素粒子内部の粒界の含有量の指標として、外縁の長さ L_1 に対する境界線の合計長さ L_2 の比（ L_2/L_1 ）を導入する。 L_1 および L_2 は、窒化ケイ素粒子の断面観察から求める。なお、ここで「粒界」および「境界線」とは、EBSD解析の結果、結晶方位差（斜角）が 15° を超える境界（大角粒界ともいう）を意味する。

[0053] 1つの窒化ケイ素粒子の外縁の長さを L_1 、その窒化ケイ素粒子が有する境界線の合計長さを L_2 としたとき、 L_2/L_1 の値が小さい窒化ケイ素粒子は、境界線の含有量が少ない窒化ケイ素粒子といえる。本実施形態では、 L_2/L_1 が1%以下の窒化ケイ素粒子は、単結晶からなる窒化ケイ素粒子

(これを「単結晶粒子」と称する)と見なす。

[0054] 本実施形態では、 $L2/L1$ が1%以下である(つまり、単結晶の)窒化ケイ素粒子の最大粒径は、 $6.8\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $10.0\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $15.0\mu\text{m}$ 以上である。上限は特に限定されないが、例えば、 $200.0\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $100.0\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $80.0\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0055] (窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比)

窒化ケイ素粉末に含まれる窒化ケイ素粒子の、長径に対する短径の平均アスペクト比が0.50超であることが好ましく、より好ましくは0.60超であり、さらに好ましくは0.70以上であり、より一層好ましくは、0.72以上である。一方で、窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比は、0.87未満が好ましく、より好ましくは0.85以下であり、さらに好ましくは0.80以下である。

[0056] 窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比は、以下のように測定する。

窒化ケイ素粉末に含まれる窒化ケイ素粒子のSEM画像を、画像処理ソフト(例えば、Image J (National Institute of Health製))により解析する。窒化ケイ素粒子の最大粒径(これを「長径」とする)を特定し、長径と直交する方向における粒径を「短径」とする。任意の窒化ケイ素粒子20個について長径と短径とを測定し、各粒子について、長径に対する短径の比(短径/長径)を求める。それらの比の算術平均値を窒化ケイ素粒子の平均アスペクト比とする。

[0057] (体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積50%の粒径D50)

窒化ケイ素粉末は、体積基準の累積粒度分布の微粒側から累積50%の粒径D50(以下単に「D50」と記載することがある)は $1.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $2.0\mu\text{m}$ 以上である。上限は特に限定されないが、例えば、 $500.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $300.0\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $200.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0058] 窒化ケイ素粉末のD50は、レーザー回折法により測定を行う。具体的に

は、水中に分散させた粉末にレーザー光線を照射し、その回折を測定して各粒度を求める。測定装置にはC I L A S製1090L型等を用いることができる。

[0059] [窒化ケイ素粉末の製造方法]

本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末の製造方法について説明する。

窒化ケイ素粉末は、

(1) Siを含む原料を用いて、窒素雰囲気下にて燃焼合成法により、窒化ケイ素合成体結晶を合成する工程、

(2) 窒化ケイ素合成体結晶を解砕して、窒化ケイ素の粗粉碎粉を得る工程、および

(3) 窒化ケイ素の粗粉碎粉を微粉碎して、窒化ケイ素の微粉碎粉を得る工程を含む。

さらに、任意で、

(4) 窒化ケイ素の微粉碎粉を熱処理する工程を含んでもよい。

[0060] ・工程(1)：窒化ケイ素合成体結晶を合成する工程

Siを含む原料としては、例えばSi粉末を使用する。

原料の平均粒子径D50は、例えば、2～10 μ mの範囲内である。これにより、酸素不純物量を抑制できるとともに燃焼速度を上昇させて合成温度を高くでき、良好な結晶成長を得ることができる。一例であるが、Siの平均粒子径D50は、5 μ mである。

[0061] 希釈剤は、原料中に占めるSi量を調整するために使用される。希釈剤としては、別途準備した窒化ケイ素粉末を使用する。該希釈剤は、 α 型窒化ケイ素粉末、 β 型窒化ケイ素粉末のいずれでもよく、それらが混在していてもよい。希釈剤の平均粒子径D50は、0.5～2.0 μ mの範囲であることが好ましい。一例であるが、希釈剤の平均粒子径D50は、1.0 μ mである。希釈剤の添加量は、原料全体（希釈剤を含む）に対して10質量%未満とする。一例として、希釈剤は、原料全体に対して5～8質量%添加する。希釈剤の添加量が前記の範囲内にあることで、窒化ケイ素粒子の表面に酸素

が局在化した窒化ケイ素粒子が所定量生成し得る。

[0062] 本実施形態では、原料中に希釈剤を混合し、断熱性耐熱容器に充填する。この断熱性耐熱容器は熱伝導率が 1 W/mK 以下であり、材質はアルミナまたはジルコニアでも可能であるが不純物の混入を考慮して炭素が好ましい。また原料充填後に断熱性耐熱容器と同様の材質の物で蓋をする。さらに、燃焼時の合成体内部の温度を高くするため、混合原料の厚みは 100 mm 超、好ましくは 100 mm 超 150 mm 以下とする。 $0.5 \sim 1 \text{ MPa}$ （例えば、 0.9 MPa ）の範囲の窒素雰囲気下で燃焼合成を行う。圧力範囲を上記範囲内に調整することで、効率的な合成とともに設備コストの上昇を抑制できる。

[0063] 混合原料を坩堝に充填する際、層厚 1 mm 以上 80 mm 以下の敷粉（窒化ケイ素）を坩堝底面と側面に敷いた後、混合原料を充填し、更に、層厚 1 mm 以上 80 mm 以下の敷粉で上面を覆う。敷粉で全面を覆うことで、混合原料を保温することができ、窒化ケイ素粒子の表面に酸素が局在化した窒化ケイ素粒子が所定量生成し得る。

[0064] 結晶成長をより効果的に促進させるために、触媒を使用してもよい、例えば、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Ni 、 Co 、 C 等を、 $0.01 \sim 0.1$ 質量％程度添加する。また、 $500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 範囲（例えば、 1500°C ）の外部補助加熱を行い、自己発火による燃焼合成法でも燃焼温度が高くなる。

[0065] ・工程（２）：窒化ケイ素の粗粉碎粉を得る工程

窒化ケイ素合成体結晶は、複数の窒化ケイ素粒子が凝集した形態である。工程（２）では、窒化ケイ素合成体結晶を解砕することで、窒化ケイ素の粗粉碎粉を得る。例えば、合成体を、ハンマーミル、ディスクミル等の一般的な粗粉碎装置で、所定の目開きの篩（例えば、目開きが $400 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内にある篩）を通過するまで解砕する。

[0066] ・工程（３）：窒化ケイ素の微粉碎粉を得る工程

窒化ケイ素の粗粉碎粉を、さらに微粉碎して窒化ケイ素の微粉碎粉を得る

。微粉碎は、例えばジェットミル、ボールミルなどの微粉碎装置で行う。必要に応じて、得られた微粉碎粉を分級してもよい。分級は、篩別、湿式分級などで行うことができる。

得られた微粉碎粉を、そのまま窒化ケイ素粉末として使用してもよく、また、微粉碎粉に熱処理工程（後述する工程（４））を行ったものを窒化ケイ素粉末として使用してもよい。

[0067] ・工程（４）：窒化ケイ素の微粉碎粉を熱処理する工程

任意で、窒化ケイ素の微粉碎粉を熱処理してもよい。熱処理することによって、表面に酸素をさらに局在化させることができ、窒化ケイ素粒子の表面に酸化膜が形成される。これは、窒化ケイ素粒子を化学的に安定化させる効果があり、耐水性に優れた窒化ケイ素粉末が得られる。熱処理は、大気下において、 500°C 以上 1200°C 以下、好ましくは 550°C 以上 1100°C 以下、特に好ましくは 800°C 超 1000°C 以下で行う。熱処理時間は、熱処理温度に合わせて適宜調節することができる。熱処理時間は、例えば５時間である。

[0068] 窒化ケイ素粉末の製造方法では、燃焼合成法の生成熱を利用して窒化ケイ素合成体結晶を合成し、これを解砕、分級、および微粉碎することにより、本実施形態に係る窒化ケイ素粉末を製造することができる。

[0069] [樹脂組成物]

本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末は、優れた耐水性を有するので、樹脂組成物用フィラーに好適である。樹脂組成物は、樹脂と、本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末とを含んでいる。

[0070] 本発明の実施形態に係る窒化ケイ素粉末と樹脂との配合比率は目的や用途に応じて適宜決定することができる。一例として、樹脂組成物（コンポジット）に対して樹脂５～７５体積％、窒化ケイ素粉末９５～２５体積％の割合であってよい。

なお、樹脂組成物への窒化ケイ素粉末の充填率とは、樹脂組成物（窒化ケイ素粉末を含む）の体積を１００体積％としたときの、窒化ケイ素粉末の含

有量（体積％）のことである。

[0071] 樹脂組成物の製造方法について説明する。

一般的に用いられる公知の方法を使用して、窒化ケイ素粉末と樹脂を混合することにより樹脂組成物を得ることができる。例えば、樹脂が液状の場合（例えば液状エポキシ樹脂など）は、液状樹脂と窒化ケイ素粉末と硬化剤とを混合した後、熱または紫外線などで硬化させることにより樹脂組成物を得ることができる。硬化剤、混合方法、および硬化方法は公知のものおよび方法を用いることができる。一方、樹脂が固体状の場合は、窒化ケイ素粉末と樹脂を混合した後に、熔融混練などの公知の方法により混練することで目的とする樹脂組成物を得ることができる。

[0072] 樹脂組成物に使用する樹脂としては、エポキシ樹脂などのような公知の樹脂を使用することができる。樹脂の種類としても熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂の中から選択することができる。なお、樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0073] さらに、これらの樹脂組成物には、必要に応じて、発明の効果を損なわない範囲で可塑剤、硬化促進剤、カップリング剤、充填剤、顔料、難燃剤、酸化防止剤、界面活性剤、相溶化剤、耐候剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、レベリング剤、離型剤などの公知の添加剤を単独または二種以上適宜配合してもよい。

実施例

[0074] 以下、本発明の実施形態の効果を明確にするために実施した実施例により、本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、本発明の実施形態は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0075] <窒化ケイ素粉末の作成>

（試料No. 1～3、5、6）

Si粉末（粒子径＝5 μm）と、希釈剤として別途準備した窒化ケイ素粉末（粒子径＝1 μm）とを、転動ボールミルで混合した。希釈剤の添加量は、原料全体（希釈剤を含む）に対して5～8質量％とした。層厚1 mm以上

80 mm以下の敷粉を底面および側面に敷いた、炭素質の断熱性耐熱容器に、混合粉末を原料層厚が100 mm超150 mm以下になるように充填し、更に原料層上を層厚1 mm以上80 mm以下の敷粉で覆った。その後、炭素質の断熱性耐熱材からなる蓋をし、0.9 MPaの窒素雰囲気下で合成を行った。合成後は、乳鉢にて、所定の目開きの篩を通過するまで粗粉碎（解砕）を行った。各試料における篩の目開きを表1に示す。

[0076] 得られた粗粉碎粉を、さらに、ナノジェットマイザー（株式会社アイシンナノテクノロジーズ製）にて微粉碎を行った。微粉碎は、表1に記載の型番のナノジェットマイザーを用いた。得られた微粉碎粉は、表1に記載の方法で分級した。なお、試料No. 2では分級を行わなかった。

その後、得られた分級粉（試料No. 1、No. 3、No. 6）、微粉碎粉（試料No. 2）を、アルミナ製の坩堝に入れ、粉小型プログラム電気炉（アズワン製MMFシリーズ）を用いて、表1に記載の条件（熱処理温度、熱処理時間）で、大気雰囲気下で熱処理を行って、窒化ケイ素粉末（試料No. 1～3、6）を得た。なお、分級粉（試料No. 5）は、熱処理を行わずに、そのまま窒化ケイ素粉末（試料No. 5）として用いた。

[0077] [表1]

試料No.	粗粉碎時の 篩の目開き	ナノジェットマイザー の型番	微粉碎粉の分級	熱処理	
1	500 μ m	NJ—80A型	篩分級（振動篩） ＋ 湿式分級	900°C、5hr	実施例
2	425 μ m	NJ—50B型	なし	600°C、1hr	実施例
3	425 μ m	NJ—80A型	篩分級 （精密分級機）	900°C、5hr	実施例
5	500 μ m	NJ—80A型	篩分級（振動篩） ＋ 湿式分級	なし	実施例
6	500 μ m	NJ—80A型	篩分級（振動篩） ＋ 湿式分級	900°C、 10hr	実施例

[0078] 得られた試料No. 1～3および5～6（実施例）と、比較例として、市販されている窒化ケイ素粉末（アルドリッチ社製、窒化ケイ素（predominantly β -phase, ≤ 10 micron primary particle size、製品コード248622

）：以下「試料No. 4」として表記）とについて、各種測定を行った。

[0079] (1) 窒化ケイ素粉末の β 化率の測定

粉末X線回折装置（理学電機製）により試料（窒化ケイ素粉末）の回折パターンを取得した。測定条件は以下の通りとした。

- ・ X線源：CuK α 線
- ・ X線出力：45 kV、200 mA
- ・ グラファイトモノクロームメーター
- ・ 回折角（ 2θ ）：2～90° の範囲を0.02° 刻みでステップスキャン
- ・ 走査速度：21.7 deg/分

[0080] 試料が窒化ケイ素以外の成分を含む場合には、それらの成分のピークをそれらの成分の標準試料の対応するピークと対比することで、それらの成分の割合を求めた。試料No. 1～6では、得られた粉末X線回折パターンより、試料が α 型窒化ケイ素と β 型窒化ケイ素のみから構成されていることを確認した。その上で、試料中の β 型窒化ケイ素の割合（ β 化率）を、Gazzara & Messierの方法により算出した。

[0081] (2) L_2/L_1 が1%以下である窒化ケイ素粒子の最大粒径（単結晶粒子の最大粒径）

試料（窒化ケイ素粒子）を用いて断面観察用試料を作製した。断面観察用試料の作製では、窒化ケイ素粒子を樹脂包埋後、樹脂と窒化ケイ素粒子をダイヤモンドカッターにて切断した。その後、断面に保護膜としてPtを蒸着し、Aryoionミリングにて断面調製を行い、SEM試料台にCu両面テープにて固定し、無蒸着にてSEM-EBSD測定を行った。観察領域内に2つ以上の窒化ケイ素粒子が完全に入るように（つまり、2つ以上の窒化ケイ素粒子が、観察領域の枠と接触しないように）、観察位置を決定した。測定は β 型窒化ケイ素粒子で行った。

[0082] サンプルの前処理およびEBSD測定には、以下の機器を使用した。

- ・ 使用機器

イオンミリング装置：E-3500（株式会社日立ハイテク製）

イオンスパッタ装置：E-1030（株式会社日立製作所製）

ショットキー走査電子顕微鏡：SU5000（株式会社日立ハイテク製）

後方散乱電子回折装置：Velocity（METEK株式会社製）

[0083] EBSD測定の場合は以下の通りとした。

- ・測定領域：500.0 μm $\times$ 400.0 μm
- ・加速電圧：15.0 kV
- ・倍率： $\times 500$
- ・真空度：30 Pa

[0084] 得られたEBSD像において、観察領域の枠と接触していない窒化ケイ素粒子を2つ以上選択して、各窒化ケイ素粒子の外縁の長さ L_1 を、画像処理ソフトImage J（National Institute of Health製）の平均を算出した。また境界線の合計長さ L_2 についても算出した。「境界線の合計長さ L_2 」は、窒化ケイ素粒子の内部に含まれる境界線の総和であり、窒化ケイ素粒子の外縁を含まないものとした。境界線の合計長さ L_2 は、窒化ケイ素粒子内部の粒界の合計長さ、（窒化ケイ素粒子の内部に空洞がある場合は）その空洞の内壁の合計長さを加算して求めた。

[0085] このような測定を、任意の20個の窒化ケイ素粒子で1回ずつ行い、 L_2/L_1 が1%以下の窒化ケイ素粒子を単結晶粒子とみなし、その長径の長さを測定し、「単結晶粒子の最大粒径」とした。測定した20個の窒化ケイ素粒子に、複数の単結晶粒子が含まれていた場合は、それらの最大粒径の算術平均値を求めた。

[0086] （3）表面粗さ R_a の測定

表面粗さ R_a の測定には、セイコーインスツルメンツ社製、走査型プローブ顕微鏡SPA300HVを用いた。測定条件は下記の通りとした。

プローブステーション／ユニット SPI4000／SPA300HV

カンチレバー：SI-D F20

スキャナ：20 μm

データタイプ：形状像

観察モード：DFM（ダイナミックフォースモード（Dynamic Force Mode Microscope））

走査エリア：100nm×100nm

走査周波数：0.25Hz

解析ソフト：（測定装置に付随）

[0087] 画像上で、任意の窒化ケイ素粒子を5個選択し、各粒子の表面について、100nm×100nmの測定領域を、走査型プローブ顕微鏡（SPM）で観察した。得られた形状像から各粒子の表面粗さRaを算出し、その平均値を窒化ケイ素粉末の表面粗さRaとした。

[0088] （4）窒化ケイ素粉末の全体酸素量TOの測定

窒化ケイ素粉末の全体酸素量TO（質量%）は、JIS G 1239：2014に準拠して、不活性ガス融解－赤外線吸収法で測定した。

[0089] （5）窒化ケイ素粒子の表面酸素率SOの測定

Thermo Fisher Scientific社製 K-Alphaを用い、励起X線：AlK α 、X線出力は72Wとし、光電子脱出角度は90度、パスエネルギー50eVにて、窒化ケイ素粒子表面のSi、N、CおよびOの各元素の含有量（atom%）を測定した。

測定結果を以下の式（6）に代入して、窒化ケイ素粒子の表面酸素率SO（atom%）を求めた。

$$SO \text{ (atom\%)} = [O] / ([Si] + [N] + [C] + [O]) \times 100 \quad (6)$$

ここで、[Si]、[N]、[C]および[O]は、窒化ケイ素粒子表面に存在するSi、N、CおよびOの含有量（atom%）である。

[0090] （6）SiO₂被膜の厚みX、Y、および酸素局在化指標

実施形態で説明した手法を用いて、窒化ケイ素粉末の全体酸素量TO（質量%）の測定結果からSiO₂被膜の厚みX（nm）を求め、窒化ケイ素粒子の表面酸素率SO（atom%）の測定結果からSiO₂被膜の厚みY（nm

) を求めた。

なお、厚みを求める際に必要な窒化ケイ素粉末の D 5 0 は以下のように測定した。

[0091] (窒化ケイ素粉末の D 5 0 の測定)

試料 (窒化ケイ素粉末) の粒度分布を測定し、累積 5 0 % の粒径 D 5 0 を求めた。

窒化ケイ素粉末の粒度分布は、レーザー回折法により測定を行った。水中に分散させた試料にレーザー光線を照射し、その回折を測定して粒度を求めた。測定装置は C I L A S 製 1 0 9 0 L 型を用いた。粒子径は円相当粒子径とした。円相当粒子径とは投影粒子画像と同じ面積となる真円の粒子径のことである。また、粒子径の基準は体積とした。

[0092] 算出した厚み X、Y から、酸素局在化指標 ($|X - Y| / Y \times 100$ (%)) を求めた。

[0093] (7) 窒化ケイ素粉末の比表面積 S A に対する窒化ケイ素粒子の表面酸素率 S O の比率 ($S O / S A$)

窒化ケイ素粒子の表面酸素率 S O (a t o m %) を、後述する方法で測定した窒化ケイ素粉末の比表面積 S A (m^2 / g) で割って、 $S O / S A$ を求めた。

[0094] (8) 窒化ケイ素粉末の比表面積 S A に対する窒化ケイ素粉末の全体酸素量 T O の比率 ($T O / S A$)

窒化ケイ素粉末の全体酸素量 T O (質量%) を、後述する方法で測定した窒化ケイ素粉末の比表面積 S A (m^2 / g) で割って、 $T O / S A$ を求めた。

[0095] (9) 窒化ケイ素粉末の比表面積 S A

試料 (窒化ケイ素粉末) の比表面積を測定した。

ガス吸着による粉体 (固体) の比表面積測定法は J I S Z 8 8 3 0 : 2 0 1 3 に準拠し、吸着ガスとしてクリプトンを用いた。測定に際し、1 g の窒化ケイ素粉末をサンプル管にいて、吸脱着等温線を取得し、多点プロット法により、比表面積 (m^2 / g) を算出した。

[0096] (10) 耐水性試験

窒化ケイ素2gを純水18gに浸漬し、80℃まで加熱して72時間保持した。その後、浸漬水に含まれるアンモニウムイオン(NH_4^+)濃度を、JIS K 0127:2013に準拠して、イオンクロマトグラフ法で測定した。

NH_4^+ 濃度が30ppm以下であれば、窒化ケイ素の耐水性は優れており(◎)、30ppm超50ppm以下であれば耐水性は良好(○)であり、50ppmを超えると耐水性は不良(×)であると判断する。

[0097] 測定結果を表2および表3にまとめた。

[0098] [表2]

試料 No.	β 化率 (%)	単結晶 粒子の 最大粒径 (μm)	表面 粗さ $R_a(\text{nm})$	全体 酸素量 TO (質量%)	表面 酸素率 SO (atom%)	SiO ₂ 換算膜厚		酸素 局在化 指標 $ X-Y /Y \times 100(\%)$	
						X(nm) (TOから 換算)	Y(nm) (SOから 換算)		
1	100	23.4	0.20	0.325	29.6	9.7	4.4	120.5	実施例
2	65	53.8	0.38	0.575	20.6	2.9	2.8	3.6	実施例
3	100	45.3	0.28	0.370	29.6	7.5	4.9	53.1	実施例
4	100	6.7	0.97	1.210	26.8	11.9	3.5	240.0	比較例
5	100	20.8	0.63	0.24	19.2	7.0	2.5	180.0	実施例
6	100	20.8	0.63	0.30	32.1	8.8	4.3	103.1	実施例

[0099] [表3]

試料No.	SO/SA (atom%/(m ² /g))	TO/SA (質量%/(m ² /g))	比表面積 SA(m ² /g)	[耐水性試験]	
1	41.1	0.45	0.72	◎	実施例
2	11.8	0.33	1.74	◎	実施例
3	41.1	0.51	0.72	◎	実施例
4	10.1	0.45	2.66	×	比較例
5	21.3	0.27	0.90	○	実施例
6	39.1	0.37	0.82	◎	実施例

[0100] 測定結果について、以下に検討する。

本実施形態の要件を満たす試料No. 1～3および5～6の窒化ケイ素粉末は、耐水性が良好(○)または優れていた(◎)と評価される。一方、本実施形態の要件を満たさなかった試料No. 4の窒化ケイ素粉末は耐水性が不良(×)であった。

[0101] 本出願は、出願日が2023年3月31日である日本国特許出願、特願第

2023-058618号を基礎出願とする優先権主張を伴う。特願第2023-058618号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 複数の窒化ケイ素粒子を含み、以下の式（1）を満たす、窒化ケイ素粉末。

$$0\% \leq |X - Y| / Y \times 100 < 240.0\% \quad (1)$$

ここで、

X (nm) は、窒化ケイ素粉末の全体酸素量 TO (質量%) から換算した SiO₂被膜の厚みであり、

Y (nm) は、窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO (atom%) から換算した SiO₂被膜の厚みである。

[請求項2] 以下の式（2）を満たす、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。

$$0 < X \text{ (nm)} < 50.0 \quad (2)$$

[請求項3] 以下の式（3）を満たす、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。

$$SO \text{ (atom\%)} / SA \text{ (m}^2/\text{g)} > 10.1 \text{ (atom\% / (m}^2/\text{g))} \quad (3)$$

ここで、SA (m²/g) は、窒化ケイ素粉末の比表面積である。

[請求項4] 前記窒化ケイ素粉末の全体酸素量 TO (質量%) が、以下の式（4）を満たす、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。

$$TO \text{ (質量\%)} < 1.21 \quad (4)$$

[請求項5] 前記窒化ケイ素粒子の表面酸素率 SO (atom%) が、以下の式（5）を満たす、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。

$$SO \text{ (atom\%)} > 10.0 \quad (5)$$

[請求項6] 比表面積が 2.66 m²/g 未満である、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項7] 表面粗さ Ra が 0.97 nm 未満である、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項8] β化率が 65% 以上である、請求項1に記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項9] 外縁の長さ L₁ に対する内部の境界線の合計長さ L₂ の比 (L₂ / L₁) が 1% 以下である窒化ケイ素粒子の最大粒径が 6.8 μm 以上

である、請求項 1 に記載の窒化ケイ素粉末。

[請求項10] 樹脂と、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の窒化ケイ素粉末とを含む樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 21/068 (2006.01)i; C08K 3/34 (2006.01)i FI: C01B21/068 D; C08K3/34 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) C01B21/068; C08K3/34;C04B35/00-C04B35/84 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/167879 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 06 September 2019 (2019-09-06)	1-9
A	claims, paragraphs [0063]-[0087]	10
X	JP 11-166074 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 22 June 1999 (1999-06-22)	1, 6, 10
	claims, paragraphs [0008]-[0013]	
A	JP 2015-81205 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 April 2015 (2015-04-27)	1-10
A	JP 5-221617 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 31 August 1993 (1993-08-31)	1-10
A	WO 2022/168630 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 11 August 2022 (2022-08-11)	1-10
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 17 April 2024		Date of mailing of the international search report 07 May 2024
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-267614 A (NGK INSULATORS LTD.) 17 October 1995 (1995-10-17)	1-10
A	JP 5-230181 A (TOSHIBA CHEM CORP.) 07 September 1993 (1993-09-07)	1-10
A	JP 11-268903 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 05 October 1999 (1999-10-05)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/006300

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/167879	A1	06 September 2019	US 2020/0399125 A1 claims, paragraphs [0101]- [0132] CN 111727168 A	
JP	11-166074	A	22 June 1999	(Family: none)	
JP	2015-81205	A	27 April 2015	(Family: none)	
JP	5-221617	A	31 August 1993	(Family: none)	
WO	2022/168630	A1	11 August 2022	CN 116669946 A	
JP	7-267614	A	17 October 1995	(Family: none)	
JP	5-230181	A	07 September 1993	(Family: none)	
JP	11-268903	A	05 October 1999	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C01B 21/068(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i

FI: C01B21/068 D; C08K3/34

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））

C01B21/068; C08K3/34; C04B35/00-C04B35/84

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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/167879 A1（株式会社トクヤマ） 06.09.2019（2019 - 09 - 06） 請求の範囲、 [0 0 6 3] - [0 0 8 7]	1-9
A		10
X	JP 11-166074 A（住友ベークライト株式会社） 22.06.1999（1999 - 06 - 22） 特許請求の範囲、 [0 0 0 8] - [0 0 1 3]	1, 6, 10
A	JP 2015-81205 A（独立行政法人産業技術総合研究所） 27.04.2015（2015 - 04 - 27）	1-10
A	JP 5-221617 A（信越化学工業株式会社） 31.08.1993（1993 - 08 - 31）	1-10
A	WO 2022/168630 A1（住友化学株式会社） 11.08.2022（2022 - 08 - 11）	1-10
A	JP 7-267614 A（日本碍子株式会社） 17.10.1995（1995 - 10 - 17）	1-10

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

“I” 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

17.04.2024

国際調査報告の発送日

07.05.2024

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）

小川 武 4G 9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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 5-230181 A (東芝ケミカル株式会社) 07.09.1993 (1993 - 09 - 07)	1-10
A	JP 11-268903 A (電気化学工業株式会社) 05.10.1999 (1999 - 10 - 05)	1-10

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/JP2024/006300

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/167879	A1	06.09.2019	US 2020/0399125 A1 請求の範囲、[0101] - [0132] CN 111727168 A	
JP	11-166074	A	22.06.1999	(ファミリーなし)	
JP	2015-81205	A	27.04.2015	(ファミリーなし)	
JP	5-221617	A	31.08.1993	(ファミリーなし)	
WO	2022/168630	A1	11.08.2022	CN 116669946 A	
JP	7-267614	A	17.10.1995	(ファミリーなし)	
JP	5-230181	A	07.09.1993	(ファミリーなし)	
JP	11-268903	A	05.10.1999	(ファミリーなし)	