(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7626356号
(P7626356)

(45)発行日　令和7年2月7日(2025.2.7)

(24)登録日　令和7年1月27日(2025.1.27)

(51)国際特許分類

C01B 21/064 (2006.01)	C01B	21/064	G
C08K 7/24 (2006.01)	C01B	21/064	M
C08L 101/00 (2006.01)	C08K	7/24	
	C08L	101/00	

FI

請求項の数　5　（全13頁）

(21)出願番号　特願2022-544001(P2022-544001)
(86)(22)出願日　令和3年8月19日(2021.8.19)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/030445
(87)国際公開番号　WO2022/039234
(87)国際公開日　令和4年2月24日(2022.2.24)
審査請求日　令和4年8月22日(2022.8.22)
審判番号　不服2023-19323(P2023-19323/J1)
審判請求日　令和5年11月14日(2023.11.14)
(31)優先権主張番号　特願2020-139471(P2020-139471)
(32)優先日　令和2年8月20日(2020.8.20)
(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

(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
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川 芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水 義憲
(74)代理人　100185591
弁理士　中塚 岳
(74)代理人　100189452
弁理士　吉住 和之
(72)発明者　佐々木 祐輔
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
(72)発明者　宮田 建治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　窒化ホウ素粒子、窒化ホウ素粒子の製造方法、樹脂組成物、及び樹脂組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
複数の窒化ホウ素片で構成されている窒化ホウ素粒子であって、
最大長さが１７５μｍ以上であり、アスペクト比が１．５以上９．０以下であり、中空である、窒化ホウ素粒子。
【請求項２】
窒化ホウ素により形成される外殻部と、前記外殻部に囲われた中空部とを有する、請求項１に記載の窒化ホウ素粒子。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の窒化ホウ素粒子と、樹脂と、を含有する樹脂組成物。
【請求項４】
請求項１又は２に記載の窒化ホウ素粒子を用意する工程と、
前記窒化ホウ素粒子を樹脂と混合する工程と、を備える、樹脂組成物の製造方法。
【請求項５】
前記窒化ホウ素粒子を粉砕する工程を更に備える、請求項４に記載の樹脂組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、窒化ホウ素粒子、窒化ホウ素粒子の製造方法、樹脂組成物、及び樹脂組成物

の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
窒化ホウ素は、潤滑性、高熱伝導性、及び絶縁性を有しており、固体潤滑材、離型材、化粧料の原料、放熱材、並びに、耐熱性及び絶縁性を有する焼結体等の種々の用途に利用されている。
【０００３】
例えば、特許文献１には、樹脂に充填して得られる樹脂組成物に高い熱伝導性と高い絶縁耐力を付与することが可能な六方晶窒化ホウ素粉末として、六方晶窒化ホウ素の一次粒子からなる凝集粒子を含み、ＢＥＴ比表面積が０．７～１．３m^2／ｇであり、且つ、ＪＩＳ　Ｋ　５１０１－１３－１に基づき測定される吸油量が８０ｇ／１００ｇ以下であることを特徴とする六方晶窒化ホウ素粉末が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開２０１６－１６０１３４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
上記の特許文献１に開示されているように、窒化ホウ素粒子を例えば放熱材に用いる場合、熱伝導性を高めるためには、窒化ホウ素粒子をできるだけ大きくすることが望ましい。また、特定の方向の熱伝導性を高めたい場合には、窒化ホウ素粒子のアスペクト比を大きくすることが望ましい。しかし、従来の製造方法により得られる窒化ホウ素粒子の大きさ及びアスペクト比には限度がある。
【０００６】
本発明の主な目的は、新規な窒化ホウ素粒子及びその製造方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明の一側面は、炭素材料で形成された容器内に、炭化ホウ素及びホウ酸を含有する混合物と、炭素材料で形成された基材とを配置する工程と、容器内を窒素雰囲気にした状態で加熱及び加圧することにより、基材上に窒化ホウ素粒子を生成させる工程と、を備える、窒化ホウ素粒子の製造方法である。
【０００８】
上記の加圧は、０．３ＭＰａ以上での加圧であってよい。
【０００９】
以上のような製造方法によれば、従来の製造方法では得られなかった大きさ及びアスペクト比を有する窒化ホウ素粒子が得られる。すなわち、本発明の他の一側面は、最大長さが８０μｍ以上であり、アスペクト比が１．５以上である、窒化ホウ素粒子である。
【００１０】
上記の最大長さは、１５０μｍ以上であってよい。
【００１１】
窒化ホウ素粒子は、窒化ホウ素により形成される外殻部と、上記外殻部に囲われた中空部とを有してもよい。
【００１２】
本発明の他の一側面は、上記窒化ホウ素粒子と、樹脂と、を含有する樹脂組成物である。
【００１３】
本発明の他の一側面は、上記窒化ホウ素粒子を用意する工程と、上記窒化ホウ素粒子を樹脂と混合する工程と、を備える、樹脂組成物の製造方法である。この樹脂組成物の製造方法は、上記窒化ホウ素粒子を粉砕する工程を更に備えてよい。
【発明の効果】

【００１４】
本発明の一側面によれば、新規な窒化ホウ素粒子及びその製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】粉砕された窒化ホウ素粒子（窒化ホウ素粉砕粒子）の一実施形態を示す模式図である。
【図２】実施例１の窒化ホウ素粒子のＸ線回折測定結果のグラフである。
【図３】実施例１の窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像である。
【図４】実施例２の窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像である。
【図５】実施例３の窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像である。
【図６】実施例４の窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像である。
【図７】実施例５の窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像である。
【図８】実施例１の窒化ホウ素粒子の粉砕後のＳＥＭ画像である。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の一実施形態は、最大長さが８０μｍ以上であり、アスペクト比が１．５以上である、窒化ホウ素粒子である。
【００１７】
一実施形態に係る窒化ホウ素粒子は、その最大長さ及びアスペクト比の大きさに起因して、優れた熱伝導性（特に窒化ホウ素粒子の長手方向での熱伝導性）を有する。したがって、この窒化ホウ素粒子は、放熱材（放熱シート）として好適に用いることができる。なお、窒化ホウ素粒子の用途として放熱材を例示したが、窒化ホウ素粒子は、放熱材に限らず種々の用途に利用できる。
【００１８】
一実施形態において、窒化ホウ素粒子は、複数の窒化ホウ素片で構成されていてよい。窒化ホウ素片は、窒化ホウ素により形成されており、例えば鱗片状の形状を有するものであってよい。この場合、窒化ホウ素片の長手方向の長さは、例えば、１μｍ以上であってよく、１０μｍ以下であってよい。窒化ホウ素粒子を構成する複数の窒化ホウ素片同士は、物理的に接触していてよく、化学的に結合していてもよい。
【００１９】
窒化ホウ素粒子の最大長さは、１００μｍ以上、１２５μｍ以上、１５０μｍ以上、１７５μｍ以上、２００μｍ以上、２２５μｍ以上、２５０μｍ以上、３００μｍ以上、又は３５０μｍ以上であってよく、５００μｍ以下であってよい。
【００２０】
窒化ホウ素粒子の最大長さとは、窒化ホウ素粒子を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察したときに、１個の窒化ホウ素粒子上の任意の２点間の直線距離のうち最大となる長さを意味する。最大長さの測定は、ＳＥＭ画像を画像解析ソフトウェア（例えば、株式会社マウンテック製の「Ｍａｃ－ｖｉｅｗ」）に取り込んで行ってもよい。
【００２１】
窒化ホウ素粒子の最大長さが大きいことで、例えば、窒化ホウ素粒子を樹脂と混合して放熱材としたときに、放熱材の厚み方向に並ぶ窒化ホウ素粒子の数が少なくなり、窒化ホウ素粒子間での伝熱ロスが少なくなるため、放熱材の熱伝導性がより優れると考えられる。
【００２２】
窒化ホウ素粒子のアスペクト比は、１．７以上、２．０以上、３．０以上、５．０以上、又は７．０以上であってよく、１２．０以下、１０．０以下、９．５以下、９．０以下、又は８．０以下であってよい。
【００２３】
窒化ホウ素粒子のアスペクト比は、上述した窒化ホウ素粒子の最大長さ（長手方向の最大長さ）L_Aと、当該最大長さL_Aを有する方向（長手方向）に対して垂直な方向（短手

方向）における窒化ホウ素粒子の最大長さ（短手方向の最大長さ）L_Bとの比（L_A／L_B）として定義される。短手方向の最大長さL_Bは、長手方向の最大長さL_Aと同様の方法で測定することができる。

【００２４】

窒化ホウ素粒子のアスペクト比が大きいほど、窒化ホウ素粒子はより細長い形状を有する。そのため、例えば、窒化ホウ素粒子を樹脂と混合して放熱材としたときに、窒化ホウ素粒子同士が重なりやすくなる。さらに、窒化ホウ素粒子が他の窒化ホウ素粒子と重なるときに、細長形状を有する窒化ホウ素粒子が斜めになるように重なると考えられる。したがって、放熱材の厚さ方向に並ぶ窒化ホウ素粒子の数が少なくなり、窒化ホウ素粒子間での伝熱ロスが少なくなるため、放熱材の熱伝導性がより優れると考えられる。

【００２５】

窒化ホウ素粒子は、中実又は中空であってよい。窒化ホウ素粒子が中空である場合、窒化ホウ素粒子は、窒化ホウ素により形成される外殻部と、外殻部に囲われた中空部とを有してよい。中空部は、窒化ホウ素粒子の長手方向に沿って形成されていてよく、窒化ホウ素粒子の外観形状と略相似形の細長形状であってもよい。また、窒化ホウ素粒子が中空である場合、窒化ホウ素粒子の長手方向における両端の少なくとも一方が開口端であってよく、両端がいずれも開口端であってよい。当該開口端は、上述した中空部と連通していてよい。窒化ホウ素粒子が中空であり、窒化ホウ素粒子の最大長さを有する方向における両端の少なくとも一方が開口端であることにより、例えば、窒化ホウ素粒子を樹脂と混合して放熱材として用いたときに、窒化ホウ素粒子よりも軽い樹脂が中空部に充填されることで、放熱材の熱伝導率の向上が図られつつ、放熱材の軽量化も期待できる。

【００２６】

窒化ホウ素粒子は、外殻部及び中空部の合計面積に占める中空部の面積割合が５％以上である断面を有してよい。窒化ホウ素粒子の中空部の面積割合は、窒化ホウ素粒子の断面画像（ＳＥＭ画像）を画像解析ソフトウェア（例えば、株式会社マウンテック製の「Ｍａｃ－ｖｉｅｗ」）に取り込んで計算することにより求めることができる。窒化ホウ素粒子は、放熱材に用いられたときの当該放熱材の軽量化の観点から、上記面積割合が、１０％以上、２０％以上、３０％以上、４０％以上、又は５０％以上である断面を有してよく、当該面積割合が、９０％以下又は８０％以下である断面を有してよい。

【００２７】

外殻部の厚さは、５０μｍ以下であってよく、窒化ホウ素粒子の軽量化が更に図られる観点から、好ましくは３０μｍ以下であり、より好ましくは１５μｍ以下である。外殻部の厚さは、窒化ホウ素粒子の形状を維持しやすい観点から、１μｍ以上又は３μｍ以上であってよい。外殻部の厚さは、窒化ホウ素粒子の長手方向に対して垂直な方向の断面をＳＥＭで観察したときの観察画像において、窒化ホウ素粒子の断面上に任意の２点間の直線距離が最大となる直線を作図したときに、当該直線の各外殻部上に作図した部分の長さの平均値と定義される。

【００２８】

窒化ホウ素粒子は、定形であっても不定形であってもよい。窒化ホウ素粒子の外観形状としては、回転楕円体状、柱状（棒状）、板状（平板状、曲板状など）、ダンベル状等が挙げられる。窒化ホウ素粒子は、例えば、二以上の方向に分岐する分岐構造を有していてもよい。

【００２９】

窒化ホウ素粒子は、実質的に窒化ホウ素のみからなってよい。窒化ホウ素粒子が実質的に窒化ホウ素のみからなることは、Ｘ線回折測定において、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出されることにより確認できる。

【００３０】

続いて、上述した窒化ホウ素粒子の製造方法について以下に説明する。窒化ホウ素粒子は、例えば、炭素材料で形成された容器内に、炭化ホウ素及びホウ酸を含有する混合物と、炭素材料で形成された基材とを配置する工程（配置工程）と、容器内を窒素雰囲気にし

た状態で加熱及び加圧することにより、基材上に窒化ホウ素粒子を生成させる工程（生成工程）と、を備える窒化ホウ素粒子の製造方法により製造することができる。本発明の他の一実施形態は、このような窒化ホウ素粒子の製造方法である。

【００３１】

炭素材料で形成された容器は、上記混合物及び基材を収容できるような容器である。当該容器は、例えばカーボンルツボであってよい。容器は、好ましくは、開口部に蓋をすることにより、気密性を高められるような容器である。配置工程では、例えば、混合物を容器内の底部に配置し、基材を容器内の側壁面や蓋の内側に固定するように配置してよい。炭素材料で形成された基材は、例えば、シート状、板状、又は棒状であってよい。炭素材料で形成された基材は、例えば、カーボンシート（グラファイトシート）、カーボン板、又はカーボン棒であってよい。

【００３２】

混合物中の炭化ホウ素は、例えば粉末状（炭化ホウ素粉末）であってよい。混合物中のホウ酸は、例えば粉末状（ホウ酸粉末）であってよい。混合物は、例えば、炭化ホウ素粉末とホウ酸粉末とを公知の方法で混合することにより得られる。

【００３３】

炭化ホウ素粉末は、公知の製造方法により製造することができる。炭化ホウ素粉末の製造方法としては、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（例えば窒素ガス）雰囲気中で、１８００～２４００℃にて、１～１０時間加熱し、塊状の炭化ホウ素粒子を得る方法が挙げられる。この方法により得られた塊状の炭化ホウ素粒子を、粉砕、篩分け、洗浄、不純物除去、乾燥等を適宜行うことで炭化ホウ素粉末を得ることができる。

【００３４】

塊状の炭素ホウ素粒子の粉砕時間を調整することによって、炭化ホウ素粉末の平均粒子径を調整することができる。炭化ホウ素粉末の平均粒子径は、５μｍ以上、７μｍ以上、又は１０μｍ以上であってよく、１００μｍ以下、９０μｍ以下、８０μｍ以下、又は７０μｍ以下であってよい。炭化ホウ素粉末の平均粒子径は、レーザー回折散乱法により測定することができる。

【００３５】

炭化ホウ素とホウ酸との混合比率は、適宜選択できる。混合物中のホウ酸の含有量は、窒化ホウ素粒子が大きくなりやすい観点から、炭化ホウ素１００質量部に対して、好ましくは２質量部以上であり、より好ましくは５質量部以上であり、更に好ましくは８質量部以上であり、１００質量部以下、９０質量部以下、又は８０質量部以下であってよい。

【００３６】

炭化ホウ素及びホウ酸を含有する混合物は、他の成分を更に含有してもよい。他の成分としては、炭化ケイ素、炭素、酸化鉄等が挙げられる。炭化ホウ素及びホウ酸を含有する混合物が炭化ケイ素を更に含むことで、開口端を有さない窒化ホウ素粒子を得やすくなる。

【００３７】

容器内は、例えば９５体積％以上の窒素ガスを含む窒素雰囲気となっている。窒素雰囲気中の窒素ガスの含有量は、好ましくは９５体積％以上であり、より好ましくは９９．９体積％以上であり、実質的に１００体積％であってよい。窒素雰囲気中に、窒素ガスに加えて、アンモニアガス等が含まれてもよい。

【００３８】

加熱温度は、窒化ホウ素粒子が大きくなりやすい観点から、好ましくは１４５０℃以上であり、より好ましくは１６００℃以上であり、更に好ましくは１８００℃以上である。加熱温度は、２４００℃以下、２３００℃以下、又は２２００℃以下であってよい。

【００３９】

加圧する際の圧力は、窒化ホウ素粒子が大きくなりやすい観点から、好ましくは０．３ＭＰａ以上であり、より好ましくは０．６ＭＰａ以上である。加圧する際の圧力は、１．０ＭＰａ以下、又は０．９ＭＰａ以下であってよい。

【００４０】
加熱及び加圧を行う時間は、窒化ホウ素粒子が大きくなりやすい観点から、好ましくは３時間以上であり、より好ましくは５時間以上である。加熱及び加圧を行う時間は、４０時間以下、又は３０時間以下であってよい。
【００４１】
この製造方法によれば、上述した最大長さを有する窒化ホウ素粒子が炭素材料で形成された基材上に生成する。したがって、基材上の窒化ホウ素粒子を回収することにより、窒化ホウ素粒子が得られる。基材上に生成した粒子が窒化ホウ素粒子であることは、当該粒子の一部を基材から回収し、回収した粒子についてＸ線回折測定を行い、窒化ホウ素に由来するピークが検出されることにより確認できる。
【００４２】
以上のようにして得られる窒化ホウ素粒子に対して、８０μｍ以上の最大長さを有し、アスペクト比が１．５以上である窒化ホウ素粒子のうち、特定の範囲の最大長さを有する窒化ホウ素粒子のみが得られるように分級する工程（分級工程）を実施してもよい。
【００４３】
以上のようにして得られる窒化ホウ素粒子は、樹脂と混合して樹脂組成物として用いることができる。すなわち、本発明の他の一実施形態は、上記の窒化ホウ素粒子と、樹脂と、を含有する樹脂組成物である。
【００４４】
樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変性樹脂、ＡＢＳ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン）樹脂、ＡＡＳ（アクリロニトリル－アクリルゴム・スチレン）樹脂、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）樹脂等が挙げられる。
【００４５】
窒化ホウ素粒子の含有量は、樹脂組成物を放熱材として用いる場合、放熱材の熱伝導率を向上させ、優れた放熱性能が得られやすい観点から、樹脂組成物の全体積を基準として、１５体積％以上、２０体積％以上、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。窒化ホウ素粒子の含有量は、樹脂組成物をシート状の放熱材に成形する際に空隙が発生することを抑制し、シート状の放熱材の絶縁性及び機械強度の低下を抑制できる観点から、樹脂組成物の全体積を基準として、８５体積％以下、８０体積％以下、７０体積％以下、６０体積％以下、５０体積％以下、又は４０体積％以下であってよい。
【００４６】
樹脂の含有量は、樹脂組成物の用途、要求特性などに応じて適宜調整してよい。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、１５体積％以上、２０体積％以上、３０体積％以上、４０体積％以上、５０体積％以上、又は６０体積％以上であってよく、８５体積％以下、７０体積％以下、６０体積％以下、５０体積％以下、又は４０体積％以下であってよい。
【００４７】
樹脂組成物は、樹脂を硬化させる硬化剤を更に含有していてよい。硬化剤は、樹脂の種類に応じて適宜選択される。例えばエポキシ樹脂と共に用いられる硬化剤としては、フェノールノボラック化合物、酸無水物、アミノ化合物、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く、１５質量部以下又は１０質量部以下であってよい。
【００４８】
樹脂組成物は、その他の成分を更に含有してもよい。その他の成分は、硬化促進剤（硬

化触媒）、カップリング剤、湿潤分散剤、表面調整剤等であってよい。
【００４９】
硬化促進剤（硬化触媒）としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルフォスフェイト等のリン系硬化促進剤、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール系硬化促進剤、三フッ化ホウ素モノエチルアミン等のアミン系硬化促進剤などが挙げられる。
【００５０】
カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、及びアルミネート系カップリング剤等が挙げられる。これらのカップリング剤に含まれる化学結合基としては、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等が挙げられる。
【００５１】
湿潤分散剤としては、リン酸エステル塩、カルボン酸エステル、ポリエステル、アクリル共重合物、ブロック共重合物等が挙げられる。
【００５２】
表面調整剤としては、アクリル系表面調整剤、シリコーン系表面調整剤、ビニル系表面調整剤、フッ素系表面調整剤等が挙げられる。
【００５３】
樹脂組成物は、例えば、一実施形態に係る窒化ホウ素粒子を用意する工程（用意工程）と、窒化ホウ素粒子を樹脂と混合する工程（混合工程）と、を備える、樹脂組成物の製造方法により製造することができる。本発明の他の一実施形態は、このような樹脂組成物の製造方法である。
【００５４】
一実施形態に係る樹脂組成物の製造方法は、窒化ホウ素粒子を粉砕する工程（粉砕工程）を更に備えてよい。粉砕工程は、用意工程と混合工程との間に行われてよく、混合工程と同時に行われてもよい（窒化ホウ素粒子を樹脂と混合すると同時に、窒化ホウ素粒子を粉砕してもよい）。
【００５５】
粉砕工程で粉砕された窒化ホウ素粒子（以下、窒化ホウ素粉砕粒子ともいう）は、折れ曲がった形状を有している。図１は、窒化ホウ素粉砕粒子の一実施形態を示す模式図である。図１に示されるように、窒化ホウ素粉砕粒子１は、一実施形態において、例えば、第一の方向に伸びる第一の部分１ａと、第一の部分１ａから折れ曲がって、第一の方向とは異なる第二の方向に伸びる第二の部分１ｂと、を備えている。窒化ホウ素粉砕粒子がこのような折れ曲がった形状を有することは、窒化ホウ素粉砕粒子を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察することにより確認できる。具体的には、図１に示されるように、窒化ホウ素粉砕粒子１のＳＥＭ画像において、窒化ホウ素粉砕粒子１の一端（第一の部分１ａの端）１ｃ上の任意の点Ｐ１と、他端（第二の部分１ｂの端）１ｄ上の任意の点Ｐ２とを結ぶ直線Ｌ１を引いたときに、窒化ホウ素粉砕粒子１が存在しない領域Ｒ上を通るような直線Ｌ１を引ける場合、当該窒化ホウ素粉砕粒子１が折れ曲がった形状を有すると判断する。
【００５６】
窒化ホウ素粉砕粒子の折れ曲がり具合は、例えば以下のように定義される折れ曲がり指数によって評価できる。すなわち、図１に示されるように、まず、窒化ホウ素粉砕粒子１のＳＥＭ画像において、上述した直線Ｌ１又はその延長線から窒化ホウ素粉砕粒子１上の点まで引いた垂線の長さが最大となる点Ｐ３を決め、点Ｐ３から直線Ｌ１又はその延長線に対して垂線Ｌ２を引く。このとき、折れ曲がり指数は、直線Ｌ１の長さに対する垂線Ｌ２の長さの比（折れ曲がり指数＝垂線Ｌ２の長さ／直線Ｌ１の長さ）として定義される。直線Ｌ１の長さ及び垂線Ｌ２の長さの測定は、ＳＥＭ画像を画像解析ソフトウェア（例えば、株式会社マウンテック製の「Ｍａｃ－ｖｉｅｗ」）に取り込んで行ってもよい。
【００５７】
折れ曲がり指数が大きいほど、窒化ホウ素粉砕粒子がより大きく（より鋭角な角度で）

折れ曲がっていることを意味する。窒化ホウ素粉砕粒子の折れ曲がり指数は、０．２以上、０．３以上、０．４以上、０．５以上、０．６以上、０．７以上、０．８以上、０．９以上、１．０以上、１．５以上、２．０以上、又は３．０以上であってよく、１０以下、８．０以下、６．０以下、５．０以下、４．０以下であってよい。なお、一つの窒化ホウ素粉砕粒子に対して複数の直線Ｌ１を引くことができるが、窒化ホウ素粉砕粒子の折れ曲がり指数が上記の範囲となるような直線Ｌ１を少なくとも一本引くことができれば、窒化ホウ素粉砕粒子の折れ曲がり指数が上記の範囲であるとする。以下、直線Ｌ１が関わる数値範囲について、同様である。

【００５８】

直線Ｌ１の長さは、１０μｍ以上、２０μｍ以上、３０μｍ以上、４０μｍ以上、又は５０μｍ以上であってよく、１５０μｍ以下又は１００μｍ以下であってよい。垂線Ｌ２の長さは、１０μｍ以上、２０μｍ以上、３０μｍ以上、４０μｍ以上、又は５０μｍ以上であってよく、１５０μｍ以下又は１００μｍ以下であってよい。

【００５９】

第一の部分１ａ（第一の方向）と第二の部分１ｂ（第二の方向）とがなす角度は、２０～１５０°であってよい。当該角度は、３０°以上、４０°以上、５０°以上、又は６０°以上であってよく、１４０°以下、１２０°以下、又は１００°以下であってよい。

【００６０】

第一の部分１ａ（第一の方向）と第二の部分１ｂ（第二の方向）とがなす角度は、以下のとおり定義される。すなわち、図１に示されるように、点Ｐ３と窒化ホウ素粉砕粒子１の一端（第一の部分１ａの端）１ｃ上の点Ｐ１とを直線Ｌ３で結び、点Ｐ３と他端（第二の部分１ｂの端）１ｄ上の点Ｐ２とを直線Ｌ４で結ぶ。このときに、直線Ｌ３と直線Ｌ４とがなす角度φを、第一の部分１ａ（第一の方向）と第二の部分１ｂ（第二の方向）とがなす角度と定義する。

【００６１】

第一の部分１ａ及び第二の部分１ｂの長さは、それぞれ独立に、１０μｍ以上、２０μｍ以上、３０μｍ以上、４０μｍ以上、又は５０μｍ以上であってよく、１５０μｍ以下、又は１００μｍ以下であってよい。

【００６２】

第一の部分１ａの長さは、上述した直線Ｌ３の長さとして定義される。第二の部分の長さは、上述した直線Ｌ４の長さとして定義される。第一の部分１ａ及び第二の部分１ｂの長さの測定は、ＳＥＭ画像を画像解析ソフトウェア（例えば、株式会社マウンテック製の「Ｍａｃ－ｖｉｅｗ」）に取り込んで行ってもよい。

【００６３】

第一の部分１ａ及び第二の部分１ｂのアスペクト比は、それぞれ独立に、１．１以上、１．２以上、１．３以上、１．４以上、１．５以上、２．０以上、又は３．０以上であってよく、１２．０以下、１０．０以下、９．０以下、８．０以下、７．０以下、又は６．０以下であってよい。

【００６４】

第一の部分のアスペクト比は、上記第一の部分の長さ（Ｌ３）と、当該長さを有する方向に垂直な方向における最大長さ（Ｌ５）との比（Ｌ３／Ｌ５）として定義される。第一の部分の長さを有する方向に垂直な方向における最大長さ（Ｌ５）は、第一の部分の長さ（Ｌ３）と同様の方法で測定することができる。第二の部分のアスペクト比については、上記定義の「第一の部分」を「第二の部分」と読み替えて定義される。

【００６５】

上記の樹脂組成物は、例えば放熱材として用いることができる。放熱材は、例えば、樹脂組成物を硬化させることにより製造することができる。樹脂組成物を硬化させる方法は、樹脂組成物が含有する樹脂（及び必要に応じて用いられる硬化剤）の種類に応じて適宜選択される。例えば、樹脂がエポキシ樹脂であり、上述した硬化剤が共に用いられる場合、加熱により樹脂を硬化させることができ、加熱と共に加圧が行われてもよい。

【実施例】
【００６６】
以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。
【００６７】
（実施例１）
塊状の炭化ホウ素粒子を粉砕機により粉砕し、平均粒子径が１０μｍである炭化ホウ素粉末を得た。得られた炭化ホウ素粉末１００質量部と、ホウ酸９質量部とを混合し、カーボンルツボに充填し、カーボンルツボの開口部をカーボンシート（ＮｅｏＧｒａｆ社製）で覆い、カーボンルツボの蓋とカーボンルツボとでカーボンシートを挟むことで、カーボンシートを固定した。蓋をしたカーボンルツボを抵抗加熱炉内で、窒素ガス雰囲気下で、２０００℃、０．８５ＭＰａの条件で２０時間加熱することで、カーボンシート上に粒子が生成した。
【００６８】
カーボンシート上に生成した粒子の一部を回収し、Ｘ線回折装置（株式会社リガク製、「ＵＬＴＩＭＡ－ＩＶ」）を用いてＸ線回折測定した。このＸ線回折測定結果、及び比較対象としてデンカ株式会社製の窒化ホウ素粉末（ＧＰグレード）のＸ線回折測定結果をそれぞれ図２に示す。図２から分かるように、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出され、窒化ホウ素粒子が生成したことを確認できた。また、得られた窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像を図３に示す。得られた窒化ホウ素粒子の一つ（図３において矢印で示した窒化ホウ素粒子）は、柱状の形状を有していた。当該窒化ホウ素粒子の最大長さは３７３μｍであり、アスペクト比は７．５であった。
【００６９】
（実施例２）
混合物中の炭化ホウ素粉末とホウ酸の含有量を、炭化ホウ素粉末９７質量部に対して、ホウ酸１２質量部（炭化ホウ素粉末１００質量部に対して、ホウ酸１２．４質量部）に変更した以外は、実施例１と同様の条件でカーボンシート上に粒子を生成させた。カーボンシート上に生成した粒子の一部を回収し、Ｘ線回折測定したところ、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出され、窒化ホウ素粒子が生成したことを確認できた。得られた窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像を図４に示す。得られた窒化ホウ素粒子の一つ（図４において矢印で示した窒化ホウ素粒子）は、二方向に分岐する分岐構造を有していた。当該窒化ホウ素粒子の最大長さは３６５μｍであり、アスペクト比は８．９であった。
【００７０】
（実施例３）
混合物中の炭化ホウ素粉末とホウ酸の含有量を、炭化ホウ素粉末１００質量部に対して、ホウ酸２０質量部に変更した以外は、実施例１と同様の条件でカーボンシート上に粒子を生成させた。カーボンシート上に生成した粒子の一部を回収し、Ｘ線回折測定したところ、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出され、窒化ホウ素粒子が生成したことを確認できた。得られた窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像を図５に示す。得られた窒化ホウ素粒子の一つ（図５において矢印で示した窒化ホウ素粒子）は、三方向に分岐する分岐構造を有していた。当該窒化ホウ素粒子の最大長さは２０６μｍであり、アスペクト比は１．６であった。
【００７１】
（実施例４）
カーボンシート表面を＃８０の研磨紙で研磨し、研磨したカーボンシート表面の８００μｍ×８００μｍの範囲の算術平均粗さをレーザー顕微鏡（レーザーテック社製、Ｏｐｔｅｌｉｃｓ　ＨＹＢＲＩＤ）を用いて測定したところ、算術平均粗さは２５μｍであった。この研磨したカーボンシートを使用した以外は、実施例１と同様の条件でカーボンシート上に粒子を生成させた。カーボンシート上に生成した粒子の一部を回収し、Ｘ線回折測定したところ、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出され、窒化ホウ素粒子が生成した

ことを確認できた。得られた窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像を図６に示す。得られた窒化ホウ素粒子の一つ（図６において矢印で示した窒化ホウ素粒子）は、ダンベル状の形状を有していた。当該窒化ホウ素粒子の最大長さは４１３μｍであり、アスペクト比は３．３であった。

【００７２】

（実施例５）

カーボンシートを２００℃の乾燥機中で１時間乾燥させて使用した以外は、実施例１と同様の条件でカーボンシート上に粒子を生成させた。カーボンシート上に生成した粒子の一部を回収し、Ｘ線回折測定したところ、窒化ホウ素に由来するピークのみが検出され、窒化ホウ素粒子が生成したことを確認できた。得られた窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像を図７に示す。得られた窒化ホウ素粒子の一つ（図７において矢印で示した窒化ホウ素粒子）は、中空形状を有していた。当該窒化ホウ素粒子の最大長さは１８６μｍであり、アスペクト比は２．６、外殻部の厚さは３．２μｍであった。また、当該窒化ホウ素粒子は、中空部の面積割合が５３％である断面を有していた。

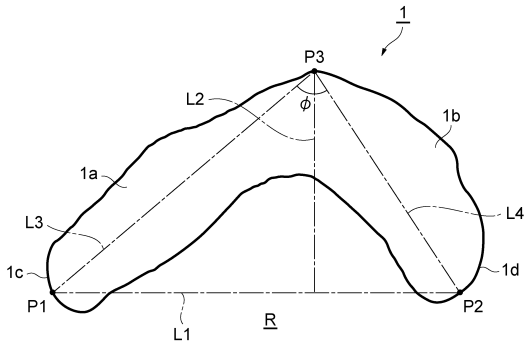
【００７３】

（実施例６）

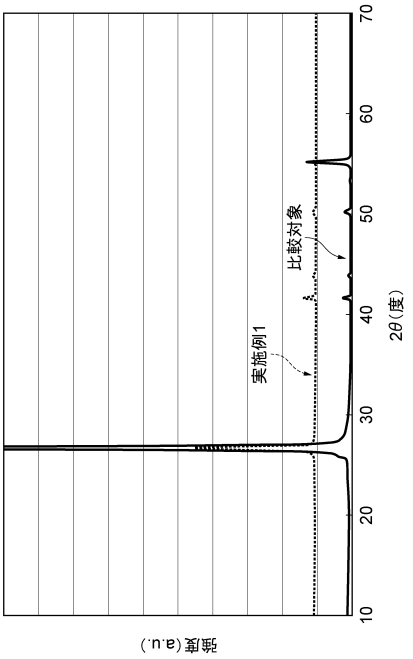
実施例１で得られた窒化ホウ素粒子を、アルミナ乳鉢に１ｇ投入し、アルミナ乳棒を用いて１分間粉砕した。粉砕した窒化ホウ素粒子のＳＥＭ画像を図８に示す。粉砕した窒化ホウ素粒子の一つ（図８において矢印で示した窒化ホウ素粒子）は、折れ曲がった形状を有していた。続いて、ナフタレン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ社製、ＨＰ４０３２）１００質量部と、硬化剤としてイミダゾール化合物（四国化成社製、２Ｅ４ＭＺ－ＣＮ）１０質量部とを混合した後、粉砕した窒化ホウ素粒子３０質量部を更に混合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、５００Ｐａの減圧脱泡を１０分間行い、ＰＥＴ製シート上に厚みが１．０ｍｍになるように塗布した。その後、温度１５０℃、圧力１６０ｋｇ／ｃｍ^{2}の条件で６０分間の加熱及び加圧を行ったところ、厚さ０．５ｍｍのシートが得られた。

【図面】

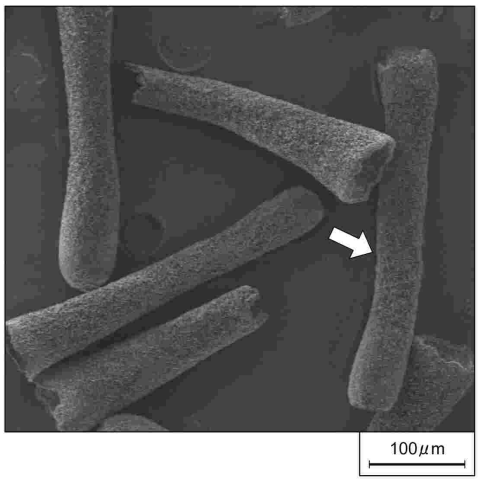
【図１】


1
P3
L2
φ
1b
1a
L4
L3
1c
1d
P1
P2
L1
R

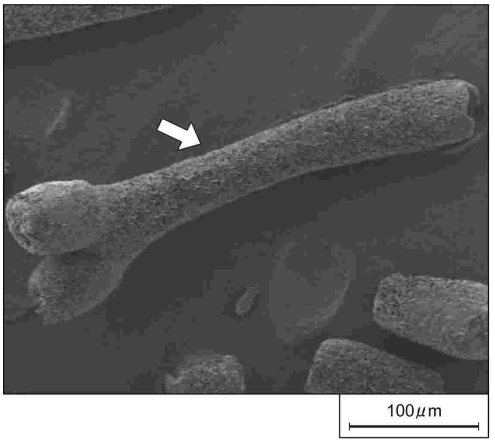
【図２】


70
60
50
40
30
20
10
2θ（度）
比較対象
実施例1
強度(a.u.)

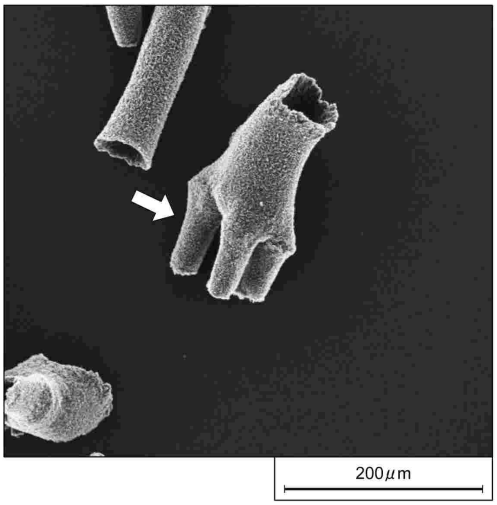
【図３】


100μm

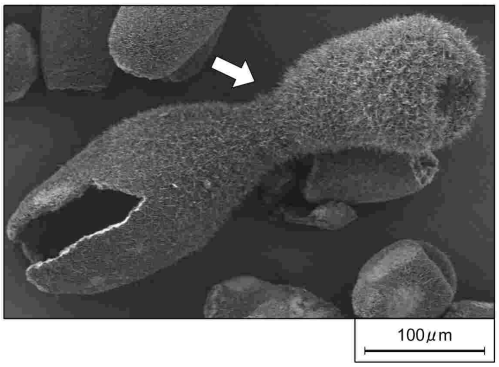
【図４】


100μm

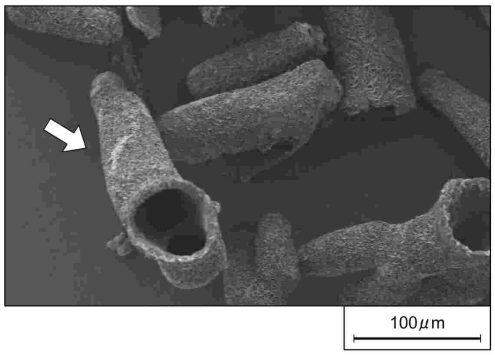
【図５】



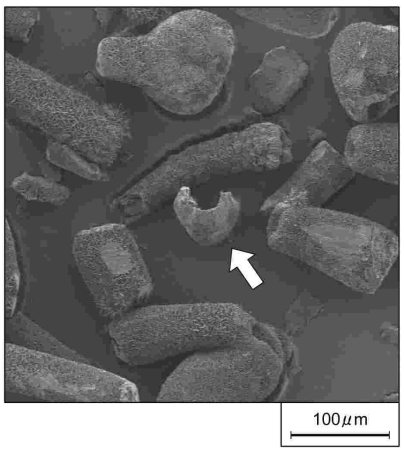
【図６】



【図７】



【図８】



フロントページの続き

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
(72)発明者 中嶋 道治
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

合議体
審判長 宮澤 尚之
審判官 塩谷 領大
審判官 深草 祐一

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１９／０２７６３１０（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
C01B21/064