

(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1月4日(04.01.2024)



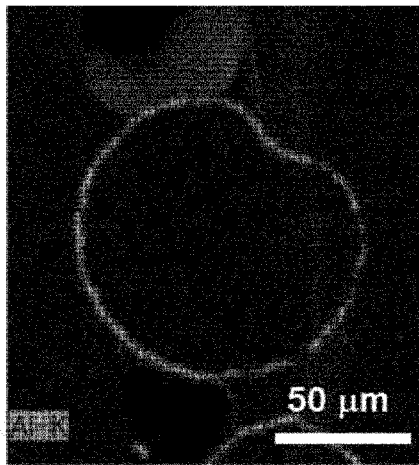
(10) 国際公開番号

WO 2024/004738 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 5/02 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/022605
- (22) 国際出願日: 2023年6月19日(19.06.2023)
- (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 2022-103521 2022年6月28日(28.06.2022) JP
- (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: 恒吉 俊彦 (TSUNEYOSHI, Toshihiko); 〒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). 深澤 元晴 (FUKAZAWA, Motoharu); 〒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). 岡部 拓人 (OKABE, Takuto); 〒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: 園田・小林弁理士法人 (SONODA & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY LAW); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新宿三井ビル34階 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,

(54) Title: MAGNESIUM OXIDE POWDER AND RESIN COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称: 酸化マグネシウム粉末及びそれを用いた樹脂組成物



(57) Abstract: Provided are a magnesium oxide powder that has excellent moisture resistance and can achieve such a low dielectric loss tangent as to be applicable to devices for high frequency band, and a resin composition using the same. A magnesium oxide powder (I) comprising coated particles (X) in which the surface of a core particle (A) containing magnesium oxide is coated with a coating layer (B) containing $MgAl_2O_4$, wherein: the ratio of $MgAl_2O_4$ to the total mass of the magnesium oxide powder (I) is more than 1 mass% but less than 38 mass%; and the median diameter (D_{i50}) of the magnesium oxide powder (I) is 25-180 μm inclusive.

(57) 要約: 耐湿性に優れ、かつ高周波数帯用デバイスにも応用可能な低誘電正接を達成できる酸化マグネシウム粉末及びそれを用いた樹脂組成物を提供する。酸化マグネシウムを含むコア粒子(A)の表面が、 $MgAl_2O_4$ を含む被覆層(B)で被覆された被覆粒子(X)を含む、酸化マグネシウム粉末(I)であって、酸化マグネシウム粉末(I)の総質量に対する、 $MgAl_2O_4$ の割合が1質量%超38質量%未満であり、酸化マグネシウム粉末(I)のメディアン径(D_{i50})が、25 μm 以上180 μm 以下である、酸化マグネシウム粉末(I)。

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))

明 細 書

発明の名称：酸化マグネシウム粉末及びそれを用いた樹脂組成物
技術分野

[0001] 本発明は、酸化マグネシウム粉末及びそれを用いた樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体封止材等の分野においては、熱膨張率や、熱伝導率、難燃性等を向上させる目的でシリカやアルミナ等の無機金属酸化物粉末をフィラーとして充填している。しかしながら、シリカは熱伝導率が比較的低く、またアルミナはシリカより熱伝導率は高いものの、硬度も高いため、使用設備が摩耗されやすいという問題がある。そこで、熱伝導率がシリカやアルミナよりも高く、さらに硬度がアルミナよりも低い、酸化マグネシウムの粉末が、上記分野に応用可能なフィラーとして検討されている。

[0003] 酸化マグネシウム粉末は耐湿性が低く、大気中の水分と反応して水酸化マグネシウムとなることが知られている。水酸化マグネシウムが生成すると熱伝導率が低下しやすいため、酸化マグネシウム粉末の表面を被覆して、耐湿性を向上させることが行われている。例えば、特許文献1～2には、酸化マグネシウム粉末の表面をアルミナ、又はアルミニウムを含む複酸化物で被覆して、酸化マグネシウム粉末の耐湿性を向上することが記載されている。

[0004] ところで、近年、通信分野における情報通信量の増加に伴い、電子機器や通信機器等において高周波数帯の信号の活用が広がっている。一方、高周波数帯の信号を前記機器に適用することにより、回路信号の伝送損失が大きくなるという問題も生じている。そのため、高周波数帯用のデバイスに用いられるフィラーに関しては、誘電正接の低い材料が求められている。

[0005] 特許文献1：特開昭63-248716号公報

特許文献2：特許第4302690号公報

発明の概要

[0006] そこで本発明は、耐湿性に優れ、かつ高周波数帯用デバイスにも応用可能

な低誘電正接を達成できる酸化マグネシウム粉末（1）及びそれを用いた樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0007] 本発明者らは鋭意検討した結果、酸化マグネシウムを含むコア粒子の表面を、 $MgAl_2O_4$ を一定量含む層で被覆した被覆粒子を含む酸化マグネシウム粉末であって、前記酸化マグネシウム粉末のメディアン径（ D_{50} ）を $25\mu m$ 以上 $180\mu m$ 以下とすることにより、上述のすべての課題を解決できる酸化マグネシウム粉末が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は以下の態様を有する。

[1] 酸化マグネシウムを含むコア粒子（A）の表面が、 $MgAl_2O_4$ を含む被覆層（B）で被覆された被覆粒子（X）を含む、酸化マグネシウム粉末（1）であって、

酸化マグネシウム粉末（1）の総質量に対する、 $MgAl_2O_4$ の割合が1質量%超38質量%未満であり、

酸化マグネシウム粉末（1）のメディアン径（ D_{i50} ）が、 $25\mu m$ 以上 $180\mu m$ 以下である、酸化マグネシウム粉末（1）。

[2] 酸化マグネシウム粉末（1）の総質量に対する、ペリクレースの割合が80質量%以上である、[1]に記載の酸化マグネシウム粉末（1）。

[3] 酸化マグネシウム粉末（1）の平均円形度（ ARI ）が0.75以上である、[1]または[2]に記載の酸化マグネシウム粉末（1）。

[4] 下記条件で測定した試験後水酸化マグネシウム含有率が50質量%未満である、[1]から[3]のいずれかに記載の酸化マグネシウム粉末（1）。

<測定条件>

酸化マグネシウム粉末（1）10g（M1）を、温度135℃、湿度85RH%の試験装置内に168時間静置する。静置後の酸化マグネシウム粉末（1）の質量（M2）を測定し、静置前後における質量の変化を以下の式（1）に代入して、水酸化マグネシウム含有率を算出する。

$$\{ (M2 - M1) / 18.0 \} \times (40.3 / M1) \times 100 \dots (1)$$

(式(1)において、M1は静置前の酸化マグネシウム粉末(1)の質量(g)であり、M2は静置後の酸化マグネシウム粉末(1)の質量(g)であり、18.0、40.3はそれぞれ、H₂OおよびMgOの分子量である。)

[5] 下記条件で測定した粘度が、2,000 Pa・s / 25℃以下である、[1]から[4]のいずれかに記載の酸化マグネシウム粉末(1)。

<測定条件>

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量:184~194)60体積%と、酸化マグネシウム粉末(1)40体積%からなる樹脂組成物を、回転式レオメーターを用いて剪断速度:1.0/s、プレート形状:円形平板(10mmφ)、試料厚み:1mm、温度:25±1℃で粘度を測定する。

[6] 樹脂充填用である、[1]から[5]のいずれかに記載の酸化マグネシウム粉末(1)。

[7] [1]から[6]のいずれかに記載の酸化マグネシウム粉末(1)と、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選択される少なくとも1つの樹脂とを含む、樹脂組成物。

[8] 高周波数帯デバイス向けの、封止材用、TIM材用、又は基板用である、[7]に記載の樹脂組成物。

[0008] 本発明によれば、耐湿性に優れ、かつ高周波数帯用デバイスにも応用可能な低誘電正接を達成できる酸化マグネシウム粉末(1)及びそれを含む樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の酸化マグネシウム粉末(1)について、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)およびエネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いて、断面画像にアルミニウム成分をマッピングした画像の一例である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。一実施形態について記載した特定の説明が他の実施形態についても当てはまる場合には、他の実施形態においてはその説明を省略している場合がある。本明細書において数値範囲を示す「 α ～ β 」との表現は、「 α 以上 β 以下」であることを意味している。また本明細書において「粉末」とは、「複数の粒子の集合体」を意味する。

[0011] [酸化マグネシウム粉末 (I)]

本実施形態に係る酸化マグネシウム粉末は、酸化マグネシウムを含むコア粒子 (A) の表面が、 $MgAl_2O_4$ を含む被覆層 (B) で被覆された被覆粒子 (X) を含む、酸化マグネシウム粉末 (I) であって、酸化マグネシウム粉末 (I) の総質量に対する、 $MgAl_2O_4$ の割合が1質量%超38質量%未満であり、酸化マグネシウム粉末 (I) のメディアン径 (D_{i50}) が、 $25\mu m$ 以上 $180\mu m$ 以下であることを特徴とする。本実施形態に係る酸化マグネシウム粉末 (I) (以下、単に「粉末 (I)」と記載することもある) は、耐湿性に優れ、かつ高周波数帯用デバイスにも応用可能な低誘電正接を達成できる。また、本実施形態に係る酸化マグネシウム粉末 (I) は熱伝導率も良好である。以下、本実施形態に係る酸化マグネシウム粉末 (I) の詳細について説明する。

[0012] <被覆粒子 (X)>

本実施形態に係る粉末 (I) は、酸化マグネシウムを含むコア粒子 (A) の表面が、 $MgAl_2O_4$ を含む被覆層 (B) で被覆された被覆粒子 (X) を含む。このような被覆粒子 (X) を含むことにより、粉末 (I) の耐湿性が向上する。

[0013] (コア粒子 (A))

コア粒子 (A) は酸化マグネシウムを主成分として含む粒子である。「主成分として含む」とは、コア粒子を構成する全成分 (100質量%) に対し

て、酸化マグネシウムを50質量%超含むことを意味する。

コア粒子（A）には、酸化マグネシウム以外の成分が含まれていてもよい。酸化マグネシウム以外の成分としては、例えば、酸化マグネシウム粒子の製造時に添加されるアルカリ成分、ホウ素、鉄等が挙げられる。本実施形態に係る粉末（1）を、例えば、半導体封止材用フィラーとして用いる場合は、コア粒子（A）中の酸化マグネシウムの割合は、コア粒子を構成する全成分（100質量%）に対して、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。なおこのような割合で酸化マグネシウムを含む粒子は、例えば、電気溶融法、焼成法等の方法で得ることができる。

[0014]（被覆層（B））

本実施形態に係る酸化マグネシウム粉末（1）に含まれ被覆粒子（X）は、 $MgAl_2O_4$ を含む被覆層（B）を有する。 $MgAl_2O_4$ （以下、「スピネル」と記載することもある）は、マグネシウムとアルミニウムの複酸化物である。コア粒子（A）の表面がスピネルを含む被覆層（B）で被覆された被覆粒子（X）を含むことにより、粉末（1）の耐湿性が向上する。

[0015] 本実施形態に係る粉末（1）に含まれるスピネル量は、粉末（1）の総質量に対して、1質量%超38質量%未満である。一実施形態において、前記スピネル量は、粉末（1）の総質量に対して、1.5～37質量%であってもよく、1.5～35質量%であってもよく、1.5～30質量%であってもよく、2.0～30質量%であってもよく、2.0～29質量%であってもよい。樹脂に配合した際に、より低粘度の樹脂組成物が得られやすい観点からは、粉末（1）の総質量に対するスピネル量は、1質量%超29質量%未満であってもよく、1.0質量%超20質量%以下であってもよい。

酸化マグネシウム粒子の表面をスピネルを含む無機金属酸化物粉末で被覆して、酸化マグネシウム粉末の耐湿性を向上させることは従来より行われている（例えば、上述の特許文献1～2等）。本願発明者らは、被覆粒子（X）を含む粉末（1）において、被覆層に含まれるスピネルの量を一定の範囲

に制御すること、さらに、粉末(1)のメディアン径(D_{i50})も一定の範囲とすることにより、耐湿性に優れるだけでなく、より低い誘電正接を達成できる酸化マグネシウム粉末が得られることを見出した。

[0016] なお、本実施形態に係る粉末(1)が被覆粒子(X)を含むかどうかは、粉末(1)を走査型電子顕微鏡で観察すること等によって確認できる。また粉末(1)中のスピネル量は、X線回折装置を用いて粉末(1)のX線回折パターンを測定すること等によって確認できる。例えば、以下の方法で測定できる。

<スピネル量の測定方法>

測定装置として、試料水平型多目的X線回折装置(例えば、(株)リガク製、製品名「RINT-UltimaIV」)を用い、以下の測定条件で粉末(1)のX線回折パターンを測定する。

X線源：CuK α

管電圧：40kV

管電流：40mA

スキャン速度：10.0°/min

2 θ スキャン範囲：10°~80°

また、得られたX線回折パターンのリートベルト解析により、結晶相の定量分析を行う。具体的には、リートベルト法ソフトウェア(例えば、MDI社製、製品名「統合粉末X線ソフトウェアJade+9.6」)を使用する。なお、スピネル結晶相の割合(質量%)の算出は、ICDDカード(番号：01-075-1796)を使用できる。

[0017] 一実施形態において、被覆層(B)にはスピネル以外の成分が含まれていてもよい。スピネル以外の成分としては、例えば、チタン、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素、及びカルシウムから選択される少なくとも1つの元素を含む無機金属酸化物又は無機金属複酸化物(ただし、スピネルを除く)が挙げられる。具体的には、フォルステライト(Mg_2SiO_4)、マグネシウムフェライト(Fe_2MgO_4)、チタン酸マグネシウム($MgTiO_3$)、

アルミナ (Al_2O_3)、 $MgO-Al_2O_3$ 複合酸化物、 SiO_2 、及び $MgO-SiO_2$ 複合酸化物等が挙げられる。被覆層 (B) は、これら無機金属酸化物又は無機金属複酸化物を、1種以上含んでもよい。より耐湿性に優れた粉末 (1) が得られやすい観点からは、被覆層 (B) はスピネルのみで構成されていてもよい。なお、粉末 (1) 中のスピネル以外の成分の割合も、前記のスピネル量の測定と同じ方法で算出できる。

[0018] 被覆粒子 (X) は、コア粒子 (A) の一部の表面が被覆層 (B) で被覆された粒子である。高耐湿性及び低誘電正接を達成しやすい観点からは、被覆粒子 (X) が、コア粒子 (A) の全表面が被覆層 (B) で被覆されたコアシェル粒子であることが好ましい。なお、「コアシェル粒子」とは、コア粒子 (A) 表面の大部分が被覆された被覆粒子のことを指す。被覆粒子 (X) がコアシェル粒子であるかどうかは、例えば、電界放射型走査電子顕微鏡 (例えば、Carl Zeiss社製、製品名「MERLIN、FE-SEM」) およびエネルギー分散型X線分光法 (例えば、Bruker社製、製品名「QUANTAXシステムXFlash6/60SDD、EDS」) によって得られる被覆粒子 (X) の断面画像において、コア粒子 (A) の断面周囲長 r_a と前記コア粒子 (A) の断面において被覆層 (B) で被覆された部分の周囲長 r_c の比 (r_c/r_a) が0.6以上である場合、コア粒子 (A) の大部分が被覆層 (B) で被覆されている (すなわち、コアシェル粒子である) と判断することができる。

[0019] 一実施形態において、粉末 (1) 中の被覆粒子 (X) の割合は、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。本実施形態に係る粉末 (1) のスピネル量やメディアン径 (D_{i50}) の物性を維持し得る範囲内で、粉末 (1) は、被覆粒子 (X) 以外の粒子 (その他の粒子) を含むことができる。その他の粒子としては、例えば、未被覆のコア粒子 (A) や、無機金属酸化物又は無機金属複酸化物の粒子 (例えば、アルミナ粒子、シリカ粒子、スピネル粒子) 等が挙げられる。これらは1種単独で含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。なお、無機金属酸化物又は無機金属複酸化物

の粒子は、コア粒子（A）の被覆成分として、製造時に添加された粒子であってもよい。

[0020] 一実施形態においては、粉末（1）は被覆粒子（X）のみを含んでいてもよく、被覆粒子（X）としてコアシェル粒子のみを含んでいてもよい。粉末（1）中の被覆粒子（X）の割合は、例えば、前述の電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）およびエネルギー分散型X線分光法（EDS）を用いた方法で、粉末（1）を観測した際、測定した50個の粒子のうち、被覆粒子（X）がどの程度存在するかによって算出してもよい。例えば、前記エリア内の任意の50個の粒子を観測した際、50個の粒子が全て被覆粒子（X）であった場合、粉末（1）中の被覆粒子（X）の割合は100%とすることができる。

[0021] 一実施形態において、被覆粒子（X）における被覆層（B）の厚みは、高熱伝導率を維持しやすい観点からは、 $40\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $35\mu\text{m}$ 以下であってもよい。樹脂に充填した際に、より低粘度の樹脂組成物が得られやすく、流動性が良好となりやすい観点からは、 $30\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $26\mu\text{m}$ 以下であってもよい。なお、被覆層（B）の厚みは、本実施形態に係る粉末（1）の製造時に、コア粒子（A）を構成する原料粉末のメディアン径（ D_{a50} ）と、最終的に得られる粉末（1）のメディアン径（ D_{i50} ）の差分から算出された値であってもよく、走査型電子顕微鏡で測定された値であってもよい。

[0022] 図1は本実施形態に係る粉末（1）を電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）およびエネルギー分散型X線分光法（EDS）で観察した写真の一例である。図1より、粉末（1）中に、被覆粒子（X）が含まれていることが確認できる。このような被覆粒子（X）を含む、本実施形態に係る粉末（1）は、より耐湿性に優れ、かつ低誘電正接を達成しやすい。

[0023] <酸化マグネシウム粉末（1）のメディアン径（ D_{i50} ）>

本実施形態に係る粉末（1）のメディアン径（ D_{i50} ）は、 $25\mu\text{m}$ 以上 $180\mu\text{m}$ 以下である。本実施形態に係る粉末（1）は、粉末（1）の総

質量に対するスピネルの割合が前述の範囲であり、かつメディアン径 (D_{i50}) が $25 \sim 180 \mu\text{m}$ であることにより、高耐湿性と低誘電正接とを両立できる。一実施形態において、粉末 (1) のメディアン径 (D_{i50}) は、 $25 \sim 170 \mu\text{m}$ であってもよく、 $30 \sim 170 \mu\text{m}$ であってもよく、 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であってもよい。なお、本明細書において、「メディアン径 (D_{50})」とは、レーザー回折光散乱法による体積基準の粒度分布において、累積値が 50% に相当する平均粒子径 (D_{50}) のことを指す。累積粒度分布は、横軸を粒子径 (μm)、縦軸を累積値 (%) とする分布曲線で表される。具体的には以下の条件で測定することができる。

(メディアン径 (D_{i50}) の測定方法)

レーザー回折式粒度分布測定装置 (例えば、ベックマンコールター (株) 製、製品名「LS 13 320」や、(株) マイクロトラックベル製、製品名「MT3300EX11」など) による体積基準の粒度分布測定により、粉末 (1) のメディアン径 (D_{i50}) を求める。具体的には、ガラスビーカーに 50 cm^3 の純水と、粉末 (1) 0.1 g とを入れ、超音波ホモジナイザー (例えば、(株) マイクロテック・ニチオン製、製品名「Smurt NR-50M (チタン合金製チップ $\phi 3$ (NS-50M-MT3))」) で 60 秒間、分散処理を行う。分散処理を行った粉末 (1) の分散液を、前記レーザー回折式粒度分布測定装置にスポイトで一滴ずつ添加し、所定量添加してから 30 秒後に測定を行う。なお、水の屈折率は 1.33 とし、粉末 (1) の屈折率は 1.74 とする。

[0024] 一実施形態において、高耐湿性と低誘電正接とを達成しやすい観点からは、粉末 (1) の BET 比表面積 (S_i) は、 $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、 $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。さらに樹脂に充填した際の流動性がより良好となりやすい観点からは、 $0.01 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、 $0.05 \sim 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。なお、BET 比表面積は以下の方法で測定できる。

(BET 比表面積 (S_i) の測定方法)

全自動比表面積測定装置（例えば、Mountech社製、製品名「Mac sorb HM model-1201」、BET一点法）の測定用セルに、粉末（1）を5g充填して比表面積を測定する。測定前の脱気条件は、200℃、10分間とすることができる。また、キャリアガスにはヘリウム、吸着ガスには窒素（混合濃度：30.5%）をそれぞれ用いることができる。

[0025] 一実施形態において、粉末（1）の平均円形度（ARi）は0.75以上であってもよく、0.80以上であってもよく、0.85以上であってもよく、0.90以上であってもよい。粉末（1）の平均円形度（ARi）が0.75以上であれば、誘電正接のより低い酸化マグネシウム粉末となりやすい。なお、粉末（1）の平均円形度（ARi）は、以下の方法で測定できる。

（平均円形度（ARi）の測定方法）

粉末（1）をカーボンテープで固定した後、オスミウムコーティングを行う。その後、走査型電子顕微鏡（例えば、日本電子（株）製、製品名「JSM-7001F SHL）を用いて、倍率500～50,000倍で粉末（1）を構成する粒子を撮影し、画像解析装置（例えば、日本ローパー（株）製、製品名「Image-Pro Premier Ver. 9.3）を用いて、粒子の投影面積（ A_p ）と投影周囲長（ L ）を算出してから、下記の式（2）より円形度を算出する。任意の200個の粒子について円形度を算出してその平均値を、平均円形度（ARi）とする。

$$\text{円形度} = 4\pi A_p / L^2 \quad \dots (2)$$

[0026] 一実施形態において、粉末（1）の総質量に対するペリクレーズ（酸化マグネシウムの結晶）の割合は、80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、87質量%以上であることがさらに好ましい。一実施形態において、粉末（1）中のペリクレーズとスピネルの合計量は100質量%であってもよい。粉末（1）中のペリクレーズの割合が80質量%以上であれば、粉末（1）中のペリクレーズ及びスピネル以外

の成分の割合が少なくなり、より耐湿性に優れ、かつ低誘電正接を有する粉末（1）となりやすい。

[0027] 一実施形態において、粉末（1）のペリクレーヌ結晶子径は 50×10^{-9} m以上であることが好ましい。結晶子径が 50×10^{-9} m以上の粉末（1）であれば、熱伝導率が良好となりやすい。なお「結晶子径」とは、X線回折法を用いて、Scherrer式で算出した値を指す。なお、粉末中の粒子が多結晶である場合、結晶子径は多結晶中の単結晶の大きさの平均値を示す。

[0028] 一実施形態において、粉末（1）の平均粒子密度は、 $0.1 \sim 7.0$ g/cm³が好ましく、 $0.5 \sim 5.5$ g/cm³がより好ましい。平均粒子密度が $0.1 \sim 7.0$ g/cm³であれば、樹脂中での均一な分散が容易であり、熱伝導性、誘電特性が良好となりやすい。なお、粉末（1）の平均粒子密度は以下の方法で測定することができる。

（平均粒子密度の測定方法）

粉末（1）2.0 gを測定用試料セルに入れ、乾式密度計（例えば、（株）島津製作所製、製品名「アキュピックII 1340」）を用い、気体（ヘリウム）置換法により平均粒子密度を測定する。

[0029] 本実施形態に係る粉末（1）は耐湿性に優れる。一実施形態において、下記条件で測定した水酸化マグネシウム含有率は、50質量%未満であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。本実施形態に係る粉末（1）は耐湿性に優れるため、水酸化マグネシウムが生成しにくい。

（試験後水酸化マグネシウム含有率の測定条件）

酸化マグネシウム粉末（1）10 g（M1）を、温度135℃、湿度85 RH%の試験装置内（例えば、エスペック（株）製、製品名：高度加速寿命試験装置 EHS-212M。条件は不飽和モード。）に168時間静置する。静置後の酸化マグネシウム粉末（1）の質量（M2）を測定し、静置前後における質量の変化を以下の式（1）に代入して、水酸化マグネシウム含

有率を算出する。

$$\{ (M2 - M1) / 18.0 \} \times (40.3 / M1) \times 100 \dots (1)$$

(式(1)において、M1は静置前の酸化マグネシウム粉末(1)の質量(g)であり、M2は静置後の酸化マグネシウム粉末(1)の質量(g)であり、18.0、40.3はそれぞれ、H₂OおよびMgOの分子量である。)

[0030] 一実施形態において、粉末(1)の下記条件で測定した粘度は、2,000 Pa·s / 25℃以下であることが好ましく、1,000 Pa·s / 25℃以下であることがより好ましく、500 Pa·s / 25℃以下であることがさらに好ましい。本実施形態に係る粉末(1)は表面平滑性が比較的良好な粒子を含む粉末であるため、樹脂に充填した際の流動性も良好となりやすい。

(粘度の測定条件)

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量:184~194。例えば、三菱化学(株)製、製品名「JER828」)60体積%と、粉末(1)40体積%からなる樹脂組成物を、回転式レオメーターを用いて剪断速度:1.0/s、プレート形状:円形平板(10mmφ)、試料厚み:1mm、温度:25±1℃で粘度を測定する。

[0031] 一実施形態において、樹脂への充填性や流動性をより良好とする観点から、粉末(1)は表面処理剤で表面処理されていてもよい。また、粉末を構成する粒子表面の極性官能基等が低減しやすくなり、より低い誘電正接を達成しやすい。表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤等が挙げられる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、粒子表面の極性官能基等を低減しやすい観点からは、シランカップリング剤で処理されていることが好ましく、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)等のシラザン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル基を有するシランカップリング剤がより好ましい。な

お、粉末（１）の表面処理の有無は、例えば、IR、TG-DTA、質量分析法等で粉末を分析することにより確認できる。

[0032] 一実施形態において、以下の条件で測定した粉末（１）の熱伝導率は、 $4.0 \sim 8.0 \text{ W/mK}$ であってもよく、 $5.0 \sim 7.0 \text{ W/mK}$ であってもよい。本実施形態に係る粉末（１）は、耐湿性に優れ、かつ低誘電正接を達成できるが、高熱伝導率も維持しやすい。

（熱伝導率の測定条件）

粉末（１）と球状アルミナ粉末（例えば、デンカ（株）社製、製品名「DAW-07」や製品名「ASFP-40」等）を51：49の体積比で混合して混合粉末を作成する。前記混合粉末をシリコーン樹脂（例えば、信越化学工業（株）製、製品名「SE1885：A」や、製品名「SE1885：B」等）に、前記混合粉末の割合が77.5体積%となるように充填して評価用シートを作成する。前記評価用シートを熱抵抗測定機（例えば、（株）日立テクノロジーアンドサービス製、製品名「TRM-046RHHT」）で測定して、熱伝導率を求める。

[0033] 一実施形態において、後述する条件で測定した、粉末（１）を含む樹脂シート（ポリエチレン樹脂と粉末（１）からなるシート。樹脂シート中の粉末（１）の割合は20体積%）の36GHzでの誘電正接は、 4.0×10^{-4} 以下が好ましく、 3.5×10^{-4} 以下がより好ましく、 3.0×10^{-4} 以下がさらに好ましい。なお、「誘電正接」は、以下の式（3）から算出した、フィラー換算誘電正接（ $\tan \delta_f$ ）を指す。

[0034] $\tan \delta_o = V_f \cdot \tan \delta_f + (1 - V_f) \cdot \tan \delta_r \quad \dots (3)$

式（3）中、 V_f はフィラー含有量（質量%）を表し、 $\tan \delta_o$ は樹脂シートの誘電正接を表し、 $\tan \delta_r$ はポリエチレン樹脂（PE）の誘電正接を表す。

[0035] 上記の通り、本実施形態に係る粉末（１）は耐湿性に優れ、かつ高周波数帯用デバイスにも適用可能な低誘電正接を達成できる。本実施形態に係る粉末（１）で低誘電正接を達成できる理由は、粒子表面積が低減することによ

り極性官能基の総量を低減できたこと、およびスピネル層の導入により表面のOH基や表面吸着水を低減できたためであると考えられる。

[0036] [酸化マグネシウム粉末 (1) の製造方法]

本実施形態に係る酸化マグネシウム粉末 (1) は、例えば、酸化マグネシウムを含む原料粉末を、アルミニウムを含む被覆成分で被覆した後、焼成すること (工程 (1)) を含む方法によって、製造できる。以下、工程 (1) を含む粉末 (1) の製造方法の一実施形態について説明する。

[0037] <工程 (1)>

本実施形態に係る製造方法において、工程 (1) は、酸化マグネシウムを含む原料粉末を、アルミニウムを含む被覆成分で被覆した後、焼成することである。ここで、「原料粉末」は、前述の酸化マグネシウムを主成分として含むコア粒子 (A) である。

[0038] (原料粉末)

一実施形態において、原料粉末のメディアン径 (D_{a50}) は、得られる粉末 (1) のメディアン径 (D_{i50}) を $25 \sim 180 \mu\text{m}$ の範囲に制御しやすい観点からは、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記メディアン径 (D_{a50}) は、 $15 \sim 150 \mu\text{m}$ であってもよく、 $20 \sim 140 \mu\text{m}$ であってもよく、 $40 \sim 130 \mu\text{m}$ であってもよい。原料粉末のメディアン径 (D_{a50}) が前記範囲内であれば、低誘電正接を有する酸化マグネシウム粉末 (1) が得られやすくなる。

[0039] 一実施形態において、原料粉末の平均円形度 (AR_a) は、樹脂への充填性が向上しやすい観点からは、 0.70 以上であってもよく、 0.80 以上であってもよく、 0.90 以上であってもよい。なお原料粉末の平均円形度 (AR_a) は、前述の粉末 (1) の平均円形度 (AR_i) と同じ方法で測定できる。一実施形態において、原料粉末の平均円形度 (AR_a) に対する、粉末 (1) の平均円形度 (AR_i) ($(AR_i) / (AR_a)$) は、 1.0 以上であってもよく、 1.05 以上であってもよい。 $(AR_i) / (AR_a)$ が 1.0 以上であれば、被覆層が均一に形成されやすくなり、粉末 (1)

を構成する粒子の表面凹凸が小さくなりやすい。

[0040] 一実施形態において、原料粉末のBET比表面積 (S_a) は、 $0.01 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、 $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、 $0.01 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。原料粉末のBET比表面積 (S_a) も、粉末 (1) と同じ方法で測定できる。一実施形態において、原料粉末のBET比表面積 (S_a) に対する、粉末 (1) のBET比表面積 (S_i) ($(S_i) / (S_a)$) は、 5.0 以下であってもよい。 $(S_i) / (S_a)$ が 5.0 以下であれば、得られる粉末 (1) を樹脂に充填した際に、流動性及び充填性がより良好となりやすい。

[0041] 原料粉末の調製方法は特に限定されない。例えば、水酸化マグネシウム粉末の焼成等の方法で調製してもよい。

[0042] 原料粉末には、誘電正接の低減及び電子材料の信頼性の観点から、Li、Na及びK等のアルカリ金属元素やFe等の金属元素の不純物、 Cl^- 、 Br^- 等の陰イオンの含有量が少ないことが好ましい。具体的には、原料粉末中の、これら不純物及び陰イオンの合計量が、 0.01 質量%以下であることが好ましい。

[0043] (被覆方法)

本実施形態に係る製造方法において、原料粉末を被覆する方法としては、特に限定されず、例えば、振とう式ミキサー、火炎熔融法、転動流動層コーティング等を採用できる。このうち、得られる粉末 (1) 中のスピネル量を制御しやすく、かつBET比表面積 (S_i) や平均円形度 (AR_i) の制御がより容易である等の観点からは、転動流動層コーティングで原料粉末を被覆することが好ましい。

[0044] (転動流動層コーティング)

一実施形態において、工程 (1) は、アルミニウムを含む被覆成分を含有するスラリーを原料粉末に吹き付けて転動流動層コーティングすること、を含むことができる。なお、転動流動層コーティングは、転動流動コーティング、転動流動造粒コーティングなどとも呼ばれ、一般的な流動層装置下部に

ブレードローターを搭載したコーティング装置を使用したコーティング手法である。アルミニウムを含む被覆成分としては、アルミナ粉末を含む無機金属酸化物粉末（B1）を含むことが好ましい。無機金属酸化物粉末（B1）には、アルミナ粉末以外のその他の粉末が含まれていてもよく、例えば、シリカ粉末等を含んでいてもよい。好ましい実施形態において、原料粉末のメディアン径（ D_{a50} ）に対する無機金属酸化物粉末（B1）のメディアン径（ D_{b150} ）（ D_{b150} / D_{a50} ）は、 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ であってもよく、 $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ であってもよい。 D_{b150} / D_{a50} が前記範囲内であれば、原料粉末の表面をより効率的に被覆しやすい。

[0045] 一実施形態において、スラリー中のアルミニウムを含む被覆成分の割合は、得られる粉末（1）に含まれるスピネルの量を1質量%超38質量%未満に調整しやすい観点からは、スラリーの総質量に対して、0.1~80質量%であってもよく、1~50質量%であってもよい。

[0046] 一実施形態において、スラリーに含まれる分散媒としては、水、又はエタノールを含むことが好ましく、水を含むことがより好ましい。また、スラリーには被覆成分と分散媒以外の成分が含まれていてもよい。その他の成分としては、例えば、分散剤、バインダー等が挙げられる。これらその他の成分は1種単独で含まれていてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0047] 一実施形態において、原料粉末に対する、アルミニウムを含む被覆成分の吹付量は、得られる粉末（1）に含まれるスピネルの量を1質量%超38質量%未満に調整しやすい観点から、原料粉末とアルミニウムを含む被覆成分との合計量（100質量%）に対して、1~25質量%であることが好ましい。すなわち、転動流動層コーティングにて原料粉末を被覆する場合、原料粉末にスラリーを吹き付けることが、原料粉末とアルミニウムを含む被覆成分との合計量（100質量%）に対する、アルミニウムを含む被覆成分の割合が、1~25質量%となる範囲で行われてもよい。その他の実施形態において、被覆成分の吹付量は、前記合計量に対して、1質量%以上25質量%

未満であってもよく、1～20質量%であってもよく、1質量%以上20質量%未満であってもよく、1～18質量%であってもよい。

[0048] 一実施形態において、転動流動層コーティングは、20～150℃の条件で行われてもよく、30～100℃の条件で行われてもよく、50～90℃の条件で行われてもよい。また、コーティング時間は、原料粉末の表面が十分に被覆される時間であれば特に限定されない。均一な被覆層(B)を形成しやすい観点からは、0.01～24時間であってもよく、0.05～24時間であってもよく、0.1～12時間であってもよい。

[0049] 転動流動層コーティングは、従来公知の転動流動層装置を用いて行うことができる。例えば、(株)パウレック製、製品名「転動流動造粒コーティング装置MP(マルチプレックス)」などを用いてもよい。

[0050] <焼成>

本実施形態に係る製造方法において、工程(1)は、原料粉末を被覆した後、焼成することを含む。焼成温度としては、均一な被覆層(B)を形成しやすい観点からは、500～1600℃が好ましく、700～1600℃がより好ましく、1000～1600℃がさらに好ましく、1000～1400℃が特に好ましい。一実施形態においては、1000℃超1600℃以下であってもよい。また焼成時間としては、均一な被覆層(B)を形成しやすい観点からは、0.5～10時間が好ましく、1～8時間がより好ましい。

[0051] <その他の工程>

工程(1)のあと、得られる粉末(1)は凝集体となっていることがある。よって、必要に応じて解砕処理を行ってもよい。解砕方法としては、粉末(1)のBET比表面積(S_i)が変化しにくい条件で行われることが好ましく、例えば、乳鉢、ビーズミル、ボールミル等を採用できる。

[0052] また、得られた粉末(1)を表面処理剤で表面処理する工程、粉末(1)中の不純物(例えば、前述の陰イオン等)を低減するための洗浄工程等を含んでいてもよい。

[0053] 一実施形態において、原料粉末を焼成した後、得られた粉末(1)をふる

い分け法、気流分級法等で分級してもよい。粉末（1）を分級することにより、粉末（1）のメディアン径（ D_{i50} ）やBET比表面積（ S_i ）等を好適な範囲に制御しやすくなる。

[0054] [用途]

本実施形態に係る粉末（1）は、耐湿性に優れており、さらに樹脂に充填した際には高周波数帯用デバイスにも応用可能な低誘電正接を達成できる。そのため、本実施形態に係る粉末（1）は、樹脂用充填材として、特に高周波数帯デバイス用封止材に応用される樹脂組成物用の充填材として好適に利用できる。粉末（1）のその他の実施形態は、高周波数帯デバイス用封止材のための無機フィラーとしての使用、又はその使用方法である。ここで「高周波数帯デバイス」は、高周波数帯電波を利用する携帯電話や自動車積載部材であってもよい。

[0055] [樹脂組成物]

本実施形態に係る樹脂組成物は、前述の酸化マグネシウム粉末（1）と、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選択される少なくとも1つの樹脂とを含む。

樹脂組成物中の粉末（1）の含有量は特に限定されず、目的に応じて適宜調整し得る。なお、本実施形態に係る粉末（1）は、樹脂に充填した際の流動性も良好であるため、所望の誘電特性が得られるように、樹脂組成物中の粉末の配合量を任意に調整できる。例えば、高周波数帯用基板材料や、絶縁材料用途に用いる場合は、樹脂組成物の総質量に対して、1～99質量%の範囲で配合してもよく、より好ましくは、10～90質量%の範囲である。

[0056] <樹脂>

本実施形態に係る樹脂組成物は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選択される少なくとも1つの樹脂を含む。より具体的には、例えば、ポリエチレン樹脂；ポリプロピレン樹脂；エポキシ樹脂；シリコーン樹脂；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樹脂；フッ素樹脂；ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等のポリ

アミド系樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂；ポリフェニレンスルフィド樹脂；全芳香族ポリエステル樹脂；ポリスルホン樹脂；液晶ポリマー樹脂；ポリエーテルスルホン樹脂；ポリカーボネート樹脂；マレイミド変性樹脂；ABS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；炭化水素系エラストマー樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；芳香族ポリエン系樹脂等が挙げられる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] 本実施形態に係る樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、硬化剤、硬化促進剤、離型剤、カップリング剤、着色剤、難燃剤、イオン補捉剤等を配合してもよい。

[0058] <樹脂組成物の製造方法>

樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、各材料の所定量を攪拌、溶解、混合、分散させることにより製造することができる。これらの混合物の混合、攪拌、分散等の装置は特に限定されないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロールミル、ボールミル、プラネタリーミキサー等を用いることができる。またこれらの装置を適宜組み合わせて使用してもよい。

[0059] 上述の通り、本実施形態に係る酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物は、耐湿性に優れ、かつ低誘電正接を達成できる。また、本実施形態に係る酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物は、低粘度であるため加工性や作業性にも優れている。

実施例

[0060] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されるものではない。

[0061] [実施例1]

原料粉末として、酸化マグネシウム粉末（デンカ（株）製、商品名「DMG-50」、メディアン径（Da50）：50 μ m、BET比表面積（Sa

) : 0.2 m²/g、平均円形度 (ARa) : 0.93) を用いて、被覆成分としてアルミナ粉末 (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製、製品名「CAB-O-SPERSE PG008」、メディアン径 (D_{i50}) : 100 nm) を含むスラリーを、前記原料粉末に吹き付けて転動流動層コーティングを行った。スラリーは、酸化マグネシウム粉末と前記被覆成分との合計量 (100 質量%) に対する前記被覆成分の割合が5 質量% (酸化マグネシウム粉末95 質量%、被覆成分5 質量% (アルミナ粉末換算)) となる量で、酸化マグネシウム粉末に吹き付けられた。その後、1000°Cで1時間焼成して、酸化マグネシウム粉末 (1) を得た。得られた酸化マグネシウム粉末 (1) のスピネル量、ペリクレース量、BET比表面積 (S_i)、被覆粒子 (X) の有無、メディアン径 (D_{i50}) 及び平均円形度 (AR_i) を以下の条件で測定した。なお、原料粉末及びアルミナ粉末の各物性値も、以下の条件で測定した値である。結果を表1に示す。

[0062] <粉末 (1) のスピネル量の測定方法>

測定装置として、試料水平型多目的X線回折装置 ((株)リガク製、製品名「RINT-Ultima IV」) を用い、以下の測定条件で粉末 (1) のX線回折パターンを測定した。

X線源 : CuK α

管電圧 : 40 kV

管電流 : 40 mA

スキャン速度 : 10.0° /min

2 θ スキャン範囲 : 10° ~ 80°

また、得られたX線回折パターンのリートベルト解析により、結晶相の定量分析を行った。具体的には、リートベルト法ソフトウェア (MDI社製、製品名「統合粉末X線ソフトウェア Jade + 9.6」) を使用して解析した。なお、スピネル結晶相の割合 (質量%) の算出には、ICDDカード (番号 : 01-075-1796) を使用した。

[0063] <粉末 (1) のペリクレース量の測定方法>

測定装置として、試料水平型多目的X線回折装置（（株）リガク製、製品名「RINT-Ultima IV」）を用い、以下の測定条件で粉末（I）のX線回折パターンを測定した。

X線源：CuK α

管電圧：40kV

管電流：40mA

スキャン速度：10.0°/min

2 θ スキャン範囲：10°～80°

また、得られたX線回折パターンのリートベルト解析により、結晶相の定量分析を行った。具体的には、リートベルト法ソフトウェア（MDI社製、製品名「統合粉末X線ソフトウェア Jade + 9.6」）を使用して解析した。なお、ペリクレーズ結晶相の割合（質量%）の算出には、ICDDカード（番号：00-045-0946）を使用した。

[0064] <粉末（I）のメディアン径（D₅₀）の測定方法>

レーザー回折式粒度分布測定装置（ベックマンコールター（株）製、製品名「LS 13320」）による体積基準の粒度分布測定により、各材料のメディアン径（D₅₀）を求めた。具体的には、ガラスビーカーに50cm³の純水と、原料粉末（又は粉末（I））0.1gとを入れ、超音波ホモジナイザー（（株）マイクロテック・ニチオン製、製品名「Smurt NR-50M（チタン合金製チップ ϕ 3（NS-50M-MT3））」）を用いて25Wの出力で60秒間、分散処理を行った。分散処理を行った前記原料粉末（又は粉末（I））の分散液を、前記レーザー回折式粒度分布測定装置にスポイトで一滴ずつ添加し、所定量添加してから30秒後に測定を行った。なお、水の屈折率は1.33とし、粉末（I）の屈折率は1.74とした。メディアン径（D₅₀）は、測定される粒子径の体積基準の累積粒度分布において、累積値が50%に相当する粒子径から算出した。

[0065] <粉末（I）のBET比表面積（S_i）の測定方法>

全自動比表面積測定装置（BET一点法）（Mountech社製 Ma

csorb HM model-1201全自動比表面積測定装置)の測定用セルに粉末(1)を5g充填して比表面積を測定した。測定前の脱気条件は、200℃、10分間とした。また、キャリアガスにはヘリウム、吸着ガスには窒素(混合濃度:30.5%)をそれぞれ用いた。

[0066] <被覆粒子(X)及びコアシェル粒子の有無>

粉末(1)を走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、製品名「JSM-7001F」)で観察して被覆粒子(X)の有無を確認した。また、粉末(1)について、電界放射型走査電子顕微鏡(Carl Zeiss社製、製品名「MERLIN、FE-SEM」)およびエネルギー分散型X線分光法(Bruker社製、製品名「QUANTAXシステムXFlash6/60SDD、EDS」)によって得られる断面画像の、被覆粒子の断面周囲長 r_a と前記被覆粒子の断面において被覆層(B)で被覆された部分の周囲長 r_c の比(r_c/r_a)の値を算出し、コアシェル粒子の有無を確認した。この時、測定は画像取得倍率1000倍、加圧電圧10kV、電流量500nA、測定時間30秒で実施し、アルミニウムおよびマグネシウムについて元素マッピングを行った。また、画像解析はImageJを使用して実施し、一つの粒子画像についてコア部となるマグネシウム成分マッピング部の周囲長を r_a 、マグネシウム成分の周囲部のうちシェル部となるアルミニウム成分と接している部分(マグネシウムの周囲部から1ピクセル分だけ外側がアルミニウム成分のマッピング部である場合に「接している」と判断した)の周囲長を r_c として、 r_c/r_a を算出し、 r_c/r_a が0.6以上であるものをコアシェル粒子と判断した。結果を表1に示す。

[0067] <平均円形度(ARI)の測定方法>

酸化マグネシウム粉末(1)をカーボンテープで固定した後、オスミウムコーティングを行った。その後、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、製品名「JSM-7001F SHL」)を用いて、倍率500~50,000倍で粉末(1)を構成する粒子を撮影し、画像解析装置(日本ローパー(株)製、製品名「Image-Pro Premier Ver. 9.3」)

を用いて、粒子の投影面積（ A_p ）と投影周囲長（ L ）を算出してから、下記の式（2）より円形度を算出した。任意の200個の粒子について円形度を算出してその平均値を、平均円形度（ AR_i ）とした。

$$\text{円形度} = 4\pi A_p / L^2 \quad \dots (2)$$

[0068] 次に、得られた粉末（1）の耐湿性及び誘電正接を以下の条件で評価した。また、熱伝導率、流動性についても評価を行った。結果を表1に示す。

[0069] <耐湿性評価>

下記条件で粉末（1）の耐湿試験を実施して、試験後の水酸化マグネシウム含有率を測定した。また、下記の評価基準に沿って評価した。

酸化マグネシウム粉末（1）10g（M1）を、温度135℃、湿度85RH%の試験装置内（エスペック（株）製、製品名「高度加速寿命試験装置EHS-212M」。条件は不飽和モード。）に168時間静置した。静置後の酸化マグネシウム粉末（1）の質量（M2）を測定し、静置前後における質量の変化を以下の式（1）に代入して、水酸化マグネシウム含有率を算出した。

$$\{ (M2 - M1) / 18.0 \} \times (40.3 / M1) \times 100 \quad \dots (1)$$

（式（1）において、M1は静置前の酸化マグネシウム粉末（1）の質量（g）であり、M2は静置後の酸化マグネシウム粉末（1）の質量（g）であり、18.0、40.3はそれぞれ、 H_2O および MgO の分子量である。）

（評価基準）

優：水酸化マグネシウムへの変化率が10質量%未満。

良：水酸化マグネシウムへの変化率が10質量%以上30質量%未満。

可：水酸化マグネシウムへの変化率が30質量%以上50質量%未満。

不可：水酸化マグネシウムへの変化率が50質量%以上。

[0070] <誘電正接の評価>

粉末（1）の充填量が20体積%となるように、粉末（1）とポリエチレ

ン樹脂粉末（住友精化（株）製、商品名「フローセン（登録商標）UF-20S」）とを計量し、振動式ミキサー（Resodyn社製）を用いて、加速度60G、処理時間2分で混合して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を、厚みが約0.3mmとなる量で直径3cmの金枠内に投入し、ナノインプリント装置（SCIVAX社製、商品名「X-300」）にて、140℃、5分、30,000Nの条件でシート化した。得られたシートを1.5cm×1.5cmサイズに切り出して評価サンプルを得た。

次に、36GHzの空洞共振器（サムテック（株）製）をベクトルネットワークアナライザ（キーサイトテクノロジー社製、製品名「85107」）に接続し、評価サンプルを空洞共振器に設けられた直径10mmの穴を塞ぐように配置して、共振周波数（ f_0 ）、無負荷Q値（ Q_u ）を測定した。1回測定するごとに評価サンプルを60度回転させ、同様の測定を5回繰り返した。得られた f_0 、 Q_u の値の平均値を測定値として、解析ソフト（サムテック（株）製ソフトウェア）を用いて、下記式（3）より誘電正接（ $\tan \delta_f$ ）を算出した。なお、測定温度20℃、湿度60%RHの条件で測定を行った。得られた誘電正接の値を以下の評価基準で評価した。

$$\tan \delta_o = V_f \cdot \tan \delta_f + (1 - V_f) \cdot \tan \delta_r \quad \dots (3)$$

（式（3）中、 V_f はフィラー含有量（質量%）を表し、 $\tan \delta_o$ は樹脂シートの誘電正接を表し、 $\tan \delta_r$ はポリエチレン樹脂（PE）の誘電正接を表す。）

（評価基準）

優：誘電正接が 3.0×10^{-4} 以下。

良：誘電正接が 3.0×10^{-4} 超 3.5×10^{-4} 以下。

可：誘電正接が 3.5×10^{-4} 超 4.0×10^{-4} 以下。

不可：誘電正接が 4.0×10^{-4} 超。

[0071] <熱伝導率評価>

酸化マグネシウム粉末と球状アルミナ粉末（デンカ（株）社製、製品名「DAW-07」及び製品名「ASFP-40」の混合物。（DAW-07）

／（ASFP-40）＝70／30（体積比））を51：49の体積比で混合して混合粉末を作成した。前記混合粉末をシリコン樹脂（信越化学工業（株）製、製品名「SE1885：A」及び製品名「SE1885：B」の混合物。（SE1885：A）／（SE1885：B）＝50／50（体積比））に、前記混合粉末の割合が77.5体積％となるように充填して、攪拌羽のついたミキサーで混合して樹脂組成物を得た。前記樹脂組成物を、シートコーターを用いて成形し、厚み3mmの評価用シートを得た。前記評価用シートを熱抵抗測定機（（株）日立テクノロジーアンドサービス製、製品名「TRM-046RHHT」）で測定して、熱伝導率を求めた。なお、測定は荷重一定モード、設定荷重2Nの条件で行った。また以下の評価基準に沿って評価し、B評価以上を合格とした。

（評価基準）

優：熱伝導率が6.0W/mK超。

良：熱伝導率が4.0W/mK超6.0W/mK以下。

不可：熱伝導率が4.0W/mK以下。

[0072] <流動性評価>

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（エポキシ当量：184～194。三菱化学（株）製、製品名「JER828」）60体積％と、粉末（I）40体積％とを混合し、遊星式攪拌機（（株）シンキー製、製品名「あわとり練太郎（登録商標）AR-250」、回転数2000rpm）にて混練し、樹脂組成物を調製した。次に、得られた樹脂組成物の25℃での剪断粘度を回転式レオメーター（アントンパール社製、製品名「MCR-302」）を用いて、以下の条件で測定した。

プレート形状：円形平板10mmφ

試料厚み：1mm

温度：25±1℃

速度：1.0/s

得られた粘度を以下の評価基準に沿って評価し、C評価以上を合格とした

。

優：樹脂組成物の粘度が $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ / 25°C 以下。

良：樹脂組成物の粘度が $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ / 25°C 超 $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ / 25°C 以下。

可：樹脂組成物の粘度が $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ / 25°C 超 $2,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ / 25°C 以下。

不可：樹脂組成物の粘度が $2,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ / 25°C 超。

[0073] [実施例2～8及び比較例1～6]

原料粉末及び製造条件を表1に示す通りとした以外は、実施例1と同様に粉末(1)を調製した。各例の粉末(1)について、実施例1と同じ条件でスピネル量、ペリクレース量、BET比表面積、被覆粒子(X)の有無、メディアン径(D_{i50})及び平均円形度(ARi)を測定した。また、実施例1と同じ条件で耐湿性、誘電正接、流動性及び熱伝導率を評価した。結果を表1に示す。

[0074] なお、各例で使用した原料は以下のとおりである。

<原料粉末(コア粒子(A))>

DMG50：酸化マグネシウム粉末(デンカ(株)製、メディアン径(D_{a50})： $50\mu\text{m}$ 、BET比表面積(S_a)： $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 、平均円形度(ARa)： 0.93)。

DMG120：酸化マグネシウム粉末(デンカ(株)製、メディアン径(D_{a50})： $120\mu\text{m}$ 、BET比表面積(S_a)： $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均円形度(ARa)： 0.94)。

COOLMAG：酸化マグネシウム粉末(タテホ化学(株)製、メディアン径(D_{a50})： $10.4\mu\text{m}$ 、BET比表面積(S_a)： $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 、平均円形度(ARa)： 0.84)。

<被覆成分>

Al_2O_3 粉末：キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製、製品名「PG008」、メディアン径(D_{b_i50})： 100nm 。

[0075] [表1]

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	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
原料粉末	材料	DMG50	DMG50	DMG50	DMG50	DMG120	DMG120	DMG120	DMG120	COOLMAG	DMG50	DMG50	DMG120	DMG120	DMG120
	メチレン径(Da50)	50	50	50	50	120	120	120	120	10.4	50	50	120	120	120
	平均円形度(ARa)	0.93	0.93	0.93	0.93	0.94	0.94	0.94	0.94	0.84	0.93	0.93	0.94	0.94	0.94
	BET比表面積(Sa)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.10
製造条件	被覆成分 (無機金属鹽化合物系(B1))	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
	焼成温度	1000	1000	1300	1500	1000	1300	1500	1500	1400	700	1500	1300	700	1600
	焼成時間	1	1	1	1	2	2	4	4	2	8	1	2	8	1
	MgAl ₂ O ₄ の割合 (質量%)	2	7	8	9	10	8	8	29	7	0	38	1	1	9
	メチレン径(D150)	52.3	53.3	54.1	54.8	130.4	132.1	146.1	140.1	14.4	53.7	73.7	124.5	125.1	181.1
	BET比表面積(S)	1.83	2.09	0.14	0.13	1.93	0.08	0.08	0.15	0.27	4.23	2.71	0.07	2.34	0.07
	平均円形度(AR)	0.91	0.92	0.92	0.94	0.91	0.92	0.93	0.89	0.90	0.89	0.92	0.91	0.92	0.93
	ヘリクレーズの割合 (質量%)	98	93	92	91	90	92	92	71	93	94	62	92	95	91
	被覆粒子(X)の割合 (%)	有 コアシェル	有	有 コアシェル	有 コアシェル	有	有 コアシェル	有	有	有	有	有 コアシェル	有	有	有
	水酸化マグネシウム含有率 (質量%)	32.1	1.4	1.0	2.3	3.4	0.6	2.3	0.9	91.2	74.5	2.1	86.1	62.4	91.8
評価結果	潤滑性評価	可	優	優	優	優	優	優	優	不可	不可	優	不可	不可	不可
	樹脂組成物の誘電正接 ($\times 10^{-4}$)	2.8	2.7	2.2	2.5	2.7	2.6	2.0	2.4	3.8	6.7	4.2	3.8	5.6	3.7
	誘電性正接評価	優	優	優	優	優	優	優	優	可	不可	不可	可	不可	可
	樹脂組成物の粘度 (Pa·s, 25°C)	832	832	626	578	729	425	442	1530	960	992	2480	620	823	2821
	流動性評価	良	良	良	良	良	優	優	可	良	良	不可	良	良	不可
	樹脂組成物の熱伝導率 (W/mK)	6.5	6.2	6.2	6.4	6.4	6.6	6.6	5.2	5.6	6.1	5.1	6.5	6.4	6.4
	熱特性評価	優	優	優	優	優	優	優	良	良	優	良	優	優	優

[0076] 表1に示す通り、本発明の構成を満たす実施例1~8の粉末(1)は、耐

湿性に優れ、かつ低誘電正接を達成できた。さらに流動性、熱伝導率も良好であった。一方、粉末(1)のメディアン径(D_{i50})が25 μm未満であった比較例1、粉末(1)のスピネルの割合が0質量%であった比較例2、粉末(1)のスピネルの割合が1質量%であった比較例4~5、メディアン径(D_{i50})が180 μm超であった比較例6は、耐湿性が悪く、誘電正接の値も高かった。粉末(1)のスピネルの割合が38質量%であった比較例3は、耐湿性は良好であったが、誘電正接が高かった。なお、被覆粒子(X)を含まない未被覆の酸化マグネシウム粉末を、上記方法で測定した際の誘電正接の値は、 6.7×10^{-4} である。実施例1~8の粉末(1)は、未被覆の酸化マグネシウム粉末よりも、低い誘電正接を達成できていた。以上の結果より、本実施形態に係る粉末(1)は、耐湿性に優れ、かつ低誘電正接を達成できることが確認できた。本実施形態に係る粉末(1)の誘電正接は、高周波数帯用デバイスのためのフィラーとして十分に応用可能な値であった。

産業上の利用可能性

[0077] 本実施形態に係る粉末(1)は、耐湿性に優れ、かつ樹脂に充填した際に低誘電正接を達成できる。そのため、本実施形態に係る粉末(1)及びそれを用いた樹脂組成物は、高周波数帯用デバイスのためのセラミックスフィラーとして応用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 酸化マグネシウムを含むコア粒子（A）の表面が、 $MgAl_2O_4$ を含む被覆層（B）で被覆された被覆粒子（X）を含む、酸化マグネシウム粉末（1）であって、

酸化マグネシウム粉末（1）の総質量に対する、 $MgAl_2O_4$ の割合が1質量%超38質量%未満であり、

酸化マグネシウム粉末（1）のメディアン径（ D_{i50} ）が、25 μm 以上180 μm 以下である、酸化マグネシウム粉末（1）。

[請求項2] 酸化マグネシウム粉末（1）の総質量に対する、ペリクレースの割合が80質量%以上である、請求項1に記載の酸化マグネシウム粉末（1）。

[請求項3] 酸化マグネシウム粉末（1）の平均円形度（ ARI ）が0.75以上である、請求項1または2に記載の酸化マグネシウム粉末（1）。

[請求項4] 下記条件で測定した試験後水酸化マグネシウム含有率が50質量%未満である、請求項1または2に記載の酸化マグネシウム粉末（1）。

<測定条件>

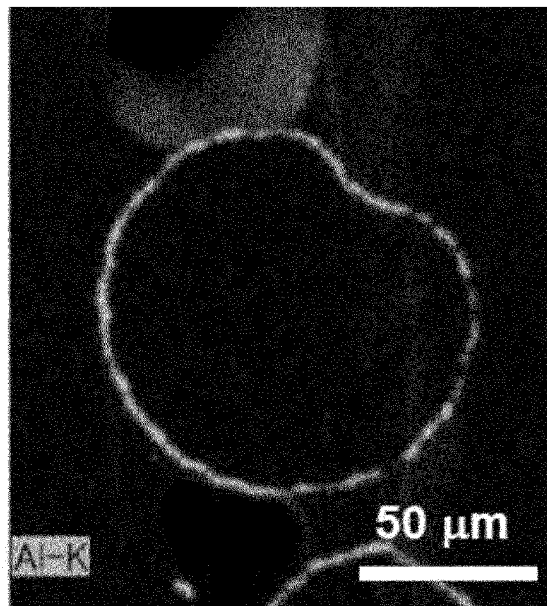
酸化マグネシウム粉末（1）10g（M1）を、温度135℃、湿度85RH%の試験装置内に168時間静置する。静置後の酸化マグネシウム粉末（1）の質量（M2）を測定し、静置前後における質量の変化を以下の式（1）に代入して、水酸化マグネシウム含有率を算出する。

$$\{ (M2 - M1) / 18.0 \} \times (40.3 / M1) \times 100 \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

（式（1）において、M1は静置前の酸化マグネシウム粉末（1）の質量（g）であり、M2は静置後の酸化マグネシウム粉末（1）の質量（g）であり、18.0、40.3はそれぞれ、 H_2O およびMgOの分子量である。）

- [請求項5] 下記条件で測定した粘度が $2,000 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 以下である、請求項1または2に記載の酸化マグネシウム粉末(1)。
- <測定条件>
- ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量:184~194)60体積%と、酸化マグネシウム粉末(1)40体積%からなる樹脂組成物を、回転式レオメーターを用いて剪断速度: $1.0 / \text{s}$ 、プレート形状:円形平板(10mm ϕ)、試料厚み:1mm、温度: $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で粘度を測定する。
- [請求項6] 樹脂充填用である、請求項1または2に記載の酸化マグネシウム粉末(1)。
- [請求項7] 請求項1または2に記載の酸化マグネシウム粉末(1)と、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選択される少なくとも1つの樹脂とを含む、樹脂組成物。
- [請求項8] 高周波数帯デバイス向けの、封止材用、TIM材用、又は基板用である、請求項7に記載の樹脂組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01F 5/02</i> (2006.01)i; <i>C08K 9/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i FI: C01F5/02; C08K9/02; C08L101/00		
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) C01F5/02; C08K9/02; C08L101/00		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-45716 A (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 20 February 1989 (1989-02-20) claims 1-5, page 2, lower right column, line 16 to page 3, lower left column, line 17	1-8
A	CN 103242042 A (SHANDONG UNIVERSITY) 14 August 2013 (2013-08-14) claims 1-2, paragraphs [0014]-[0021], [0053]-[0059], fig. 1	1-8
A	JP 2004-27177 A (TATEHO CHEM. IND. COMPANY, LIMITED) 29 January 2004 (2004-01-29) claims 1-4, paragraphs [0013]-[0016], [0031]-[0032]	1-8
A	WO 2014/112334 A1 (TATEHO CHEM. IND. COMPANY, LIMITED) 24 July 2014 (2014-07-24) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2018-512361 A (ANADOLU UNIVERSITESI REKTORLUGU) 17 May 2018 (2018-05-17) entire text, all drawings	1-8
<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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 August 2023		Date of mailing of the international search report 22 August 2023
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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/022605

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 64-45716 A	20 February 1989	(Family: none)	
CN 103242042 A	14 August 2013	(Family: none)	
JP 2004-27177 A	29 January 2004	(Family: none)	
WO 2014/112334 A1	24 July 2014	CN 104903239 A	
		KR 10-2015-0107797 A	
JP 2018-512361 A	17 May 2018	US 2018/0072582 A1	entire text, all drawings
		WO 2016/148664 A1	
		EP 3271310 A1	
		CN 107406330 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01F 5/02(2006.01)i; C08K 9/02(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i FI: C01F5/02; C08K9/02; C08L101/00		
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）） C01F5/02; C08K9/02; C08L101/00 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 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 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 64-45716 A (旭硝子株式会社) 20.02.1989 (1989 - 02 - 20) 請求項1-5, 第2頁右下欄第16行-第3頁左下欄第17行	1-8
A	CN 103242042 A (SHANDONG UNIVERSITY) 14.08.2013 (2013 - 08 - 14) 請求項1-2, 段落[0014]-[0021], [0053]-[0059], 図1	1-8
A	JP 2004-27177 A (タテホ化学工業株式会社) 29.01.2004 (2004 - 01 - 29) 請求項1-4, 段落[0013]-[0016], [0031]-[0032]	1-8
A	WO 2014/112334 A1 (タテホ化学工業株式会社) 24.07.2014 (2014 - 07 - 24) 全文, 全図	1-8
A	JP 2018-512361 A (アナドル ユニバーシテシ レクトールグ) 17.05.2018 (2018 - 05 - 17) 全文, 全図	1-8
<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 “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 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 07.08.2023	国際調査報告の発送日 22.08.2023	
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） 森坂 英昭 4G 4760 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/JP2023/022605

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 64-45716 A	20.02.1989	(ファミリーなし)	
CN 103242042 A	14.08.2013	(ファミリーなし)	
JP 2004-27177 A	29.01.2004	(ファミリーなし)	
WO 2014/112334 A1	24.07.2014	CN 104903239 A	
		KR 10-2015-0107797 A	
JP 2018-512361 A	17.05.2018	US 2018/0072582 A1	
		全文, 全図	
		WO 2016/148664 A1	
		EP 3271310 A1	
		CN 107406330 A	