(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7090831号
(P7090831)

(45)発行日　令和4年6月24日(2022.6.24)

(24)登録日　令和4年6月16日(2022.6.16)

(51)国際特許分類

		FI		
C01B 21/064 (2006.01)		C01B	21/064	M
C08K 3/38 (2006.01)		C08K	3/38	
C08K 5/5419 (2006.01)		C08K	5/5419	
C08L 83/07 (2006.01)		C08L	83/07	
C08L 101/00 (2006.01)		C08L	101/00	

請求項の数　9　（全19頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-521044(P2022-521044)
(86)(22)出願日　令和3年12月28日(2021.12.28)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/048887
審査請求日　令和4年4月6日(2022.4.6)
(31)優先権主張番号　特願2021-874(P2021-874)
(32)優先日　令和3年1月6日(2021.1.6)
(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　100207756
弁理士　田口 昌浩
(74)代理人　100135758
弁理士　伊藤 高志
(74)代理人　100154391
弁理士　鈴木 康義
(72)発明者　和田 光祐
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　藤 清隆
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　凝集窒化ホウ素粒子、窒化ホウ素粉末、熱伝導性樹脂組成物及び放熱シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

凝集窒化ホウ素粒子を少なくとも含む窒化ホウ素粉末であって、前記凝集窒化ホウ素粒子が六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなり、アルキル基含有シランカップリング剤を含み、前記窒化ホウ素粉末の粒度分布が、第１の極大点、前記第１の極大点よりも粒径が大きい第２の極大点、及び前記第２の極大点よりも粒径が大きい第３の極大点を少なくとも有し、

前記第１の極大点の粒径が０．４μｍ以上１０μｍ未満であり、

前記第２の極大点の粒径が１０μｍ以上４０μｍ未満であり、

前記第３の極大点の粒径が４０μｍ以上１１０μｍ以下である、

窒化ホウ素粉末。

【請求項２】

前記アルキル基含有シランカップリング剤のアルキル基の炭素数が１～１４である請求項１に記載の窒化ホウ素粉末。

【請求項３】

アルキル基に由来する赤外線吸収ピーク（２９２３ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）の強度Ｉａと窒化ホウ素に由来する赤外線吸収ピーク（１３７７ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）の強度Ｉｂの比（（Ｉａ／Ｉｂ）×１００）が０．１～５０の範囲である請求項１又は２に記載の窒化ホウ素粉末。

【請求項４】

前記窒化ホウ素粉末の粒度分布における頻度の積算量が１０％となる粒径と、前記窒化ホウ素粉末の粒度分布の最も粒径が小さい極大点及び２番目に粒径が小さい極大点の間の極小点の粒径との差の絶対値が３～３０μｍである請求項１～３のいずれか１項に記載の窒化ホウ素粉末。
【請求項５】
前記第１の極大点に隣接する極大点が前記第２の極大点であり、前記第２の極大点に隣接する極大点が前記第３の極大点であり、前記第１の極大点及び前記第２の極大点の間の第１の極小点の粒径と前記第２の極大点及び前記第３の極大点の間の第２の極小点の粒径との差の絶対値が１５～６０μｍである請求項１～３のいずれか１項に記載の窒化ホウ素粉末。
【請求項６】
前記第３の極大点を有するピークの半値幅が２０～６０μｍである請求項１～５のいずれか１項に記載の窒化ホウ素粉末。
【請求項７】
前記凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度が５～１８ＭＰａである請求項１～６のいずれか１項に記載の窒化ホウ素粉末。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載の窒化ホウ素粉末を含む熱伝導性樹脂組成物。
【請求項９】
請求項８に記載の熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シート。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子、該窒化ホウ素粒子からなる窒化ホウ素粉末、その窒化ホウ素粉末と樹脂とを含む熱伝導性樹脂組成物、該熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シートに関する。
【背景技術】
【０００２】
パワーデバイス、トランジスタ、サイリスタ、ＣＰＵ等の発熱性電子部品においては、使用時に発生する熱を如何に効率的に放熱するかが重要な課題となっている。従来から、このような放熱対策としては、（１）発熱性電子部品を実装するプリント配線板の絶縁層を高熱伝導化する、（２）発熱性電子部品または発熱性電子部品を実装した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、ことが一般的に行われてきた。プリント配線板の絶縁層及び熱インターフェース材としては、シリコーン樹脂やエポキシ樹脂にセラミックス粉末を充填させたものが使用されている。
【０００３】
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。例えば、特許文献１には、窒化ホウ素の一次粒子が凝集してなる窒化ホウ素粉末であって、体積基準の粒度分布において、５μｍ以上３０μｍ未満の領域に存在するピークＡと、５０μｍ以上１００μｍ未満の領域に存在するピークＢとを有する、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２０２０－１６４３６５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
特許文献１に記載の窒化ホウ素粉末を用いて、熱伝導性及び絶縁性が優れた放熱シートを

得ることができる。しかし、近年の電子機器の小型化、及び発熱性電子部品の発熱量の増加に伴い、熱伝導性及び絶縁性がさらに優れた放熱シートが求められている。
そこで、本発明は、熱伝導性及び絶縁性が優れた放熱シートを得るための凝集窒化ホウ素粒子、該凝集窒化ホウ素粒子からなる窒化ホウ素粉末、該窒化ホウ素粉末を含む熱伝導性樹脂組成物、及び該熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シート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】

【０００６】

本発明者らは、鋭意研究を進めたところ、アルキル基を含有するシランカップリング剤を含む凝集窒化ホウ素粒子を用いることで、上記課題を解決し得ることを見出した。
本発明は、上記の知見に基づくものであり、以下を要旨とする。
［１］六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子であって、アルキル基含有シランカップリング剤を含む凝集窒化ホウ素粒子。
［２］前記アルキル基含有シランカップリング剤のアルキル基の炭素数が１～１４である上記［１］に記載の凝集窒化ホウ素粒子。
［３］アルキル基に由来する赤外線吸収ピーク（２９２３ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）の強度Ｉａと窒化ホウ素に由来する赤外線吸収ピーク（１３７７ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）の強度Ｉｂの比（（Ｉａ／Ｉｂ）×１００）が０．１～５０の範囲である上記［１］又は［２］に記載の凝集窒化ホウ素粒子。
［４］上記［１］～［３］のいずれかに記載の凝集窒化ホウ素粒子を少なくとも含む窒化ホウ素粉末であって、前記窒化ホウ素粉末の粒度分布が、第１の極大点、前記第１の極大点よりも粒径が大きい第２の極大点、及び前記第２の極大点よりも粒径が大きい第３の極大点を少なくとも有し、前記第１の極大点の粒径が０．４μｍ以上１０μｍ未満であり、前記第２の極大点の粒径が１０μｍ以上４０μｍ未満であり、前記第３の極大点の粒径が４０μｍ以上１１０μｍ以下である窒化ホウ素粉末。
［５］前記窒化ホウ素粉末の粒度分布における頻度の積算量が１０％となる粒径と、前記窒化ホウ素粉末の粒度分布の最も粒径が小さい極大点及び２番目に粒径が小さい極大点の間の極小点の粒径との差の絶対値が３～３０μｍである上記［４］に記載の窒化ホウ素粉末。
［６］前記第１の極大点に隣接する極大点が前記第２の極大点であり、前記第２の極大点に隣接する極大点が前記第３の極大点であり、前記第１の極大点及び前記第２の極大点の間の第１の極小点の粒径と前記第２の極大点及び前記第３の極大点の間の第２の極小点の粒径との差の絶対値が１５～６０μｍである上記［４］又は［５］に記載の窒化ホウ素粉末。
［７］前記第３の極大点を有するピークの半値幅が２０～６０μｍである上記［４］～［６］のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末。
［８］前記凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度が５～１８ＭＰａである上記［４］～［７］のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末。
［９］上記［４］～［８］のいずれかに記載の窒化ホウ素粉末を含む熱伝導性樹脂組成物。
［１０］上記［９］に記載の熱伝導性樹脂組成物を成形してなる放熱シート。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、熱伝導性が優れた放熱シートを得るための窒化ホウ素粒子、窒化ホウ素粉末、熱伝導性樹脂組成物及び熱伝導性が優れた放熱シートを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】図１は、本発明の窒化ホウ素粉末の粒度分布の概念図である。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

［凝集窒化ホウ素粒子］

本発明の凝集窒化ホウ素粒子は、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子であって、アルキル基含有シランカップリング剤を含むことを特徴とする。
アルキル基含有シランカップリング剤を含む凝集窒化ホウ素粒子については、赤外分光法（以下「ＩＲ」と記載する。）により同定することができ、アルキル基に由来する赤外線吸収ピーク（２９２３ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）及び窒化ホウ素に由来する赤外線吸収ピーク（１３７７ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）によって検知することができる。
なお、ＩＲの測定としては、フーリエ変換赤外分光法（以下「ＦＴ－ＩＲ」と記載する。）を用いた。詳細な測定方法については、実施例にて記載する。

【００１０】

本発明においては、アルキル基に由来する赤外線吸収ピーク（２９２３ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）の強度Ｉａと窒化ホウ素に由来する赤外線吸収ピーク（１３７７ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）の強度Ｉｂの比（（Ｉａ／Ｉｂ）×１００）が０．１～５０の範囲であることが好ましい。当該強度比がこの範囲であると、放熱シートの絶縁性及び熱伝導性が良好となる。以上の観点から、（Ｉａ／Ｉｂ）×１００は０．５～４０の範囲がより好ましく、１０～３０の範囲がさらに好ましい。

【００１１】

＜アルキル基含有シランカップリング剤＞

シランカップリング剤は、通常、無機材料と作用する加水分解性シリル基と、有機材料と作用する有機官能性基を有するが、本発明に係るアルキル基含有シランカップリング剤は、シリル基と結合する有機鎖がアルキル基であって、末端に有機官能性基を有さず、分子間力によって有機材料と緩やかに結合または親和性が向上すると思われる。
そのため、本発明の凝集窒化ホウ素粒子と樹脂とを混合した樹脂組成物から放熱シートを成形する際に、凝集窒化ホウ素粒子間に生じる空隙（ボイド）が、シランカップリング剤が動くことによって埋められ、放熱シートにおけるボイドの発生を抑制し、結果として、放熱シートの絶縁性及び熱伝導性を向上させていると推定される。

【００１２】

本発明で用いるアルキル基含有シランカップリング剤におけるアルキル基の鎖長（炭素数）としては１～１４であることが好ましい。アルキル基の鎖長がこの範囲内であると、放熱シートの絶縁性及び熱伝導性が良好となる。以上の観点から、アルキル基の鎖長は４～１０の範囲がより好ましい。

【００１３】

＜比表面積＞

本発明の凝集窒化ホウ素粒子のＢＥＴ法により測定した比表面積は、好ましくは２～７ｍ^2／ｇである。凝集窒化ホウ素粒子のＢＥＴ法により測定した比表面積が２ｍ^2／ｇ以上であると、凝集窒化ホウ素粒子及び樹脂の間の接触面積を大きくすることができ、放熱シートにおけるボイドの発生を抑制できる。また、高熱伝導性を発現させる凝集形態の維持が容易になり、絶縁破壊特性及び放熱シートの熱伝導性を改善することができる。
一方、凝集窒化ホウ素粒子のＢＥＴ法により測定した比表面積が７ｍ^2／ｇ以下であると、凝集窒化ホウ素粒子を高充填で樹脂に加えることができ、放熱シートにおけるボイドの発生を抑制できるとともに、絶縁破壊特性を改善することができる。上記観点から、凝集窒化ホウ素粒子のＢＥＴ法により測定した比表面積は、より好ましくは２～６ｍ^2／ｇであり、さらに好ましくは３～６ｍ^2／ｇである。なお、凝集窒化ホウ素粒子のＢＥＴ法により測定した比表面積は、比表面積測定装置（カンターソーブ、ユアサアイオニクス社製）を用いて、ＢＥＴ１点法により測定することができる。

【００１４】

＜圧壊強度＞

本発明の凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、好ましくは５～１８ＭＰａである。凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度が５ＭＰａ以上であると、放熱シート製造中に凝集窒化ホウ素粒子が破壊されることを抑制できる。凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度が１８ＭＰａ以下であると、放熱シート中の凝集窒化ホウ素粒子の中に樹脂を十分侵入させることができ、放熱シ

ート中の凝集窒化ホウ素粒子の中に空気が残留することを抑制できる。このような観点から、本発明の凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、より好ましくは６～１５ＭＰａであり、さらに好ましくは７～１３ＭＰａである。なお、凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

【００１５】

＜六方晶窒化ホウ素一次粒子の厚さに対する長径の比＞

本発明の凝集窒化ホウ素粒子における六方晶窒化ホウ素一次粒子の厚さに対する長径の比（長径／厚さ）は、好ましくは７～１６である。六方晶窒化ホウ素一次粒子の厚さに対する長径の比（長径／厚さ）が７～１６であると、放熱シートの絶縁破壊特性がさらに向上する。上述の観点から、六方晶窒化ホウ素一次粒子の厚さに対する長径の比（長径／厚さ）は、より好ましくは８～１５であり、さらに好ましくは８～１３である。なお、六方晶窒化ホウ素一次粒子の厚さに対する長径の比（長径／厚さ）は、六方晶窒化ホウ素一次粒子の長径の平均値を厚さの平均値で割り算した値である。

六方晶窒化ホウ素一次粒子の長径の平均値及び厚さの平均値は、以下の方法により得られる。

作製した凝集窒化ホウ素粒子に対し、表面状態で長径および短径が確認できる粒子の観察を行い、走査型電子顕微鏡を用いて観察倍率１０００～５０００倍で観察する。得られた粒子像を画像解析ソフトウェアに取り込み粒子の長径及び厚さを計測し、任意の粒子１００個の長径及び厚さを求めその平均値を長径の平均値及び厚さの平均値とする。

【００１６】

＜六方晶窒化ホウ素一次粒子の長径＞

本発明の凝集窒化ホウ素粒子における六方晶窒化ホウ素一次粒子の長径の平均値は、好ましくは２～１２μｍである。六方晶窒化ホウ素一次粒子の長径の平均値が２μｍ以上であると、凝集窒化ホウ素粒子の熱伝導性が良好になる。また、六方晶窒化ホウ素一次粒子の長径の平均値が２μｍ以上であると、凝集窒化ホウ素粒子に樹脂が浸透しやすくなり、放熱シートのボイドの発生を抑制できる。一方、六方晶窒化ホウ素一次粒子の長径の平均値が１２μｍ以下であると、凝集窒化ホウ素粒子の内部が密な構造となり、凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度を高めたり、凝集窒化ホウ素粒子の熱伝導性を改善したりすることができる。上述の観点から、六方晶窒化ホウ素一次粒子の長径の平均値は、より好ましくは３～１１μｍであり、さらに好ましくは３～１０μｍである。

【００１７】

［窒化ホウ素粉末］

本発明の窒化ホウ素粉末は、上記凝集窒化ホウ素粒子を少なくとも含む。図１を参照して、本発明の窒化ホウ素粉末を説明する。図１は、本発明の窒化ホウ素粉末の粒度分布を示す概念図である。図１に示す粒度分布の縦軸はリニアであり、横軸は対数である。なお、図１に示す窒化ホウ素粉末の粒度分布は、あくまでも概念図であり、本発明の窒化ホウ素粉末を限定しない。

【００１８】

本発明の窒化ホウ素粉末は、六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子を少なくとも含む窒化ホウ素粉末である。図１に示すように、本発明の窒化ホウ素粉末の粒度分布は、第１の極大点（ＭＡＸ１）、第１の極大点（ＭＡＸ１）よりも粒径が大きい第２の極大点（ＭＡＸ２）、及び第２の極大点（ＭＡＸ２）よりも粒径が大きい第３の極大点（ＭＡＸ３）を少なくとも有することが好ましい。そして、第１の極大点（ＭＡＸ１）の粒径が０．４μｍ以上１０μｍ未満であり、第２の極大点（ＭＡＸ２）の粒径が１０μｍ以上４０μｍ未満であり、第３の極大点（ＭＡＸ３）の粒径が４０μｍ以上１１０μｍ以下であることが好ましい。これにより、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性を高めることができ、放熱シートの熱伝導性を優れたものとすることができる。なお、本発明の窒化ホウ素粉末の粒度分布は、後述の実施例の方法により、測定することができる。

【００１９】

上述したように、本発明の窒化ホウ素粉末の粒度分布は、第１の極大点（ＭＡＸ１）、第

１の極大点（ＭＡＸ１）よりも粒径が大きい第２の極大点（ＭＡＸ２）、及び第２の極大点（ＭＡＸ２）よりも粒径が大きい第３の極大点（ＭＡＸ３）を少なくとも有する。窒化ホウ素粉末の粒度分布が、第１の極大点（ＭＡＸ１）、第２の極大点（ＭＡＸ２）及び第３の極大点（ＭＡＸ３）の中の少なくとも１つの極大点を有さないと、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性が低下し、放熱シートの熱伝導性が悪くなる。

【００２０】

第１の極大点（ＭＡＸ１）の粒径は、好ましくは０．４μｍ以上１０μｍ未満である。第１の極大点（ＭＡＸ１）の粒径が０．４μｍ以上１０μｍ未満であると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性が高まり、放熱シートの熱伝導性がさらに改善される。このような観点から、第１の極大点（ＭＡＸ１）の粒径は、より好ましくは１．０～８．０μｍであり、さらに好ましくは３．０～６．０μｍである。

【００２１】

第２の極大点（ＭＡＸ２）の粒径は、好ましくは１０μｍ以上４０μｍ未満である。第２の極大点（ＭＡＸ２）の粒径が１０μｍ以上４０μｍ未満であると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性が高まり、放熱シートの熱伝導性がさらに改善される。このような観点から、第２の極大点（ＭＡＸ２）の粒径は、より好ましくは１５～３６μｍであり、さらに好ましくは１８～３０μｍである。

【００２２】

第３の極大点（ＭＡＸ３）の粒径は、好ましくは４０～１１０μｍである。第３の極大点（ＭＡＸ３）の粒径が４０μｍ以上１１０μｍ以下であると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性が高まり、放熱シートの熱伝導性がさらに改善される。このような観点から、第３の極大点（ＭＡＸ３）の粒径は、より好ましくは５５～９５μｍであり、さらに好ましくは６５～９０μｍである。

【００２３】

第１の極大点（ＭＡＸ１）に隣接する極大点が第２の極大点（ＭＡＸ２）であり、第２の極大点（ＭＡＸ２）に隣接する極大点が第３の極大点（ＭＡＸ３）であり、第１の極大点（ＭＡＸ１）及び第２の極大点（ＭＡＸ２）の間の第１の極小点（ＭＩＮ１）の粒径と第２の極大点（ＭＡＸ２）及び第３の極大点（ＭＡＸ３）の間の第２の極小点（ＭＩＮ２）の粒径との差の絶対値は、好ましくは１５～６０μｍである。第１の極小点（ＭＩＮ１）の粒径と第２の極小点（ＭＩＮ２）の粒径との差の絶対値が１５～６０μｍであると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性をさらに高めることができ、放熱シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。このような観点から、第１の極小点（ＭＩＮ１）の粒径と第２の極小点（ＭＩＮ２）の粒径との差の絶対値は、より好ましくは２１～４３μｍであり、さらに好ましくは２５～３５μｍである。

【００２４】

第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークの半値幅は、好ましくは２０～６０μｍである。第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークの半値幅が２０～６０μｍであると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性をさらに高めることができ、放熱シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。このような観点から、第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークの半値幅は、より好ましくは２８～５３μｍであり、さらに好ましくは４０～５０μｍである。なお、第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークの半値幅は、第３の極大点（ＭＡＸ３）の頻度の半分の頻度におけるピークの幅である。

【００２５】

窒化ホウ素粉末の粒度分布における頻度の積算量が１０％となる粒径と、窒化ホウ素粉末の粒度分布の最も粒径が小さい極大点及び２番目に粒径が小さい極大点の間の極小点の粒径との差の絶対値は、好ましくは３～３０μｍである。例えば、図１に示す窒化ホウ素粉末の粒度分布の場合、符号Ｄ１０は頻度の積算量が１０％となる粒径を示し、窒化ホウ素粉末の粒度分布の最も粒径が小さい極大点は第１の極大点（ＭＡＸ１）であり、窒化ホウ素粉末の粒度分布の２番目に粒径が小さい極大点は第２の極大点（ＭＡＸ２）であり、最も粒径が小さい極大点及び２番目に粒径が小さい極大点の間の極小点は、第１の極小点（

ＭＩＮ１）である。上記粒径の差の絶対値が３～３０μｍであると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性をさらに高めることができ、放熱シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。このような観点から、上記粒径の差の絶対値は、より好ましくは４～１７μｍであり、さらに好ましくは６～１５μｍである。

【００２６】

第１の極大点（ＭＡＸ１）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量（Ｖ１）は好ましくは２～２５体積％である。上記積算量（Ｖ１）が２～２５体積％であると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性をさらに高めることができ、放熱シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。このような観点から、上記積算量（Ｖ１）は、より好ましくは５～２０体積％である。なお、第１の極大点（ＭＡＸ１）を有するピークにおけるピークスタートは、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が小さい側にある極小点である。第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が小さい側に極小点がない場合は、ピークスタートは粒度分布の粒径が小さい側の端（ＤＳ）である。また、第１の極大点（ＭＡＸ１）を有するピークにおけるピークエンドは、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）である。そして、頻度の積算量（Ｖ１）は、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が小さい側にある極小点の粒径もしくは粒度分布の粒径が小さい側の端（ＤＳ）の粒径から、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径までの頻度の積算量から、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径の頻度を引き算した値である。なお、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径の頻度を引き算するのは、第１の極大点（ＭＡＸ１）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量及び第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量の両方で、第１の極大点（ＭＡＸ１）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径の頻度が加算されるのを防ぐためである。

【００２７】

第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量（Ｖ２）は好ましくは１５～５０体積％である。上記積算量（Ｖ２）が１５～５０体積％であると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性をさらに高めることができ、放熱シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。このような観点から、上記積算量（Ｖ２）は、より好ましくは２０～４５体積％である。なお、第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークスタートは、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ１）である。また、第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークエンドは、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）である。そして、頻度の積算量（Ｖ２）は、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ１）の粒径から、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径までの頻度の積算量から、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径の頻度を引き算した値である。なお、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径の頻度を引き算するのは、第２の極大点（ＭＡＸ２）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量及び第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量の両方で、第２の極大点（ＭＡＸ２）に対して粒径が大きい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径の頻度が加算されるのを防ぐためである。

【００２８】

第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量（Ｖ３）は好ましくは３０～８０体積％である。上記積算量（Ｖ３）が３０～８０体積％であると、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性をさらに高めることができ、放熱シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。このような観点から、上記積算量（Ｖ３）はより好ましくは４５～７５体積％である。なお、第３の極大点

（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークスタートは、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ２）である。また、第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークエンドは、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点である。第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側に極小点がない場合は、ピークエンドは粒度分布の粒径が大きい側の端（ＤＥ）である。そして、頻度の積算量（Ｖ３）は、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径から、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点の粒径までの頻度の積算量から、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点の粒径の頻度を引き算した値、または、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が小さい側にある極小点（ＭＩＮ２）の粒径から、粒度分布の粒径が大きい側の端（ＰＥ）の粒径までの頻度の積算量である。なお、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点の粒径の頻度を引き算するのは、第３の極大点（ＭＡＸ３）を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量、及び第３の極大点（ＭＡＸ３）に隣接する、第３の極大点に対して粒径が大きい側にある極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドの間の頻度の積算量の両方で、第３の極大点（ＭＡＸ３）に対して粒径が大きい側にある極小点の粒径の頻度が加算されるのを防ぐためである。

【００２９】

放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性を高めることができる限り、本発明の窒化ホウ素粉末の粒度分布は、上述の第１～３の極大点に加えて、他の極大点を有していてもよい。

【００３０】

［窒化ホウ素粉末の製造方法］

本発明の窒化ホウ素粉末の製造方法の一例を以下説明する。

本発明の窒化ホウ素粉末は、例えば、粒度分布が上記第１の極大点を有する第１の窒化ホウ素粉末、粒度分布が上記第２の極大点を有する第２の窒化ホウ素粉末、及び粒度分布が上記第３の極大点を有する第３の窒化ホウ素粉末をそれぞれ作製し、作製した第１～３の窒化ホウ素粉末を混合することにより、製造することができる。

【００３１】

第１～３の窒化ホウ素粉末のうち、第２及び３の窒化ホウ素粉末は、それぞれ六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子を少なくとも含む窒化ホウ素粉末であることが好ましい。また、第１の窒化ホウ素粉末は、凝集窒化ホウ素粒子であってもよいが、六方晶窒化ホウ素一次粒子であることが好ましい。第１～３の窒化ホウ素粉末それぞれの極大点は、第１～３の窒化ホウ素粉末それぞれの粒度分布においてピークの頂点を意味する。第１～３の窒化ホウ素粉末の粒度分布は、上述した窒化ホウ素粉末の粒度分布と同様にして測定される。

【００３２】

混合工程では、第３の窒化ホウ素粉末の体積割合が第２の窒化ホウ素粉末の体積割合より多くなるように、そして第２の窒化ホウ素粉末の体積割合が第１の窒化ホウ素粉末の体積割合より多くなるように、第１～３の窒化ホウ素粉末を混合してもよい。これにより、窒化ホウ素粉末の充填性をさらに高めることができる。第３の窒化ホウ素粉末の体積割合は、放熱シートの熱伝導率を向上させる観点から、第１～３の窒化ホウ素粉末の合計１００体積部に対して、好ましくは３０～８０体積部であり、より好ましくは４５～７５体積部であり、さらに好ましくは５０～７０体積部である。第２の窒化ホウ素粉末の体積割合は、放熱シートの熱伝導率を向上させる観点から、第１～３の窒化ホウ素粉末の合計１００体積部に対して、好ましくは１５～５０体積部であり、より好ましくは２０～４５体積部であり、さらに好ましくは２５～３５体積部である。第１の窒化ホウ素粉末の体積割合は、放熱シートの熱伝導率を向上させる観点から、第１～３の窒化ホウ素粉末の合計１００体積部に対して、好ましくは２～２５体積部であり、より好ましくは５～２０体積部であり、さらに好ましくは８～１５体積部である。

【００３３】

第１～３の窒化ホウ素粉末のそれぞれは、例えば、塊状の炭化ホウ素を粉砕する粉砕工程と、粉砕された炭化ホウ素を窒化して炭窒化ホウ素を得る窒化工程と、炭窒化ホウ素を脱炭させる脱炭工程とを備える製造方法により製造することができる。

【００３４】

粉砕工程では、塊状の炭化ホウ素（炭化ホウ素塊）を一般的な粉砕機または解砕機を用いて粉砕する。このとき、例えば、粉砕時間及び炭化ホウ素塊の仕込み量を調整することにより、所望の極大点を有する炭化ホウ素粉末を得ることができる。なお、炭化ホウ素粉末の極大点は、上述した窒化ホウ素粉末の極大点と同様に測定することができる。このように、炭化ホウ素粉末の極大点を所望の窒化ホウ素粉末の極大点に近づけるよう調整することにより、上述した極大点を有する第１～３の窒化ホウ素粉末が得られる。

【００３５】

続いて、窒化工程では、窒化反応を進行させる雰囲気下かつ加圧条件下で、炭化ホウ素粉末を焼成することにより、炭窒化ホウ素を得る。

【００３６】

窒化工程における雰囲気は、窒化反応を進行させる雰囲気であり、例えば、窒素ガス及びアンモニアガス等であってよく、これらの１種単独または２種以上の組合せであってよい。当該雰囲気は、窒化のしやすさとコストの観点から、好ましくは窒素ガスである。当該雰囲気中の窒素ガスの含有量は、好ましくは９５体積％以上、より好ましくは９９．９体積％以上である。

【００３７】

窒化工程における圧力は、好ましくは０．６ＭＰａ以上、より好ましくは０．７ＭＰａ以上であり、好ましくは１．０ＭＰａ以下、より好ましくは０．９ＭＰａ以下である。当該圧力は、さらに好ましくは０．７～１．０ＭＰａである。窒化工程における焼成温度は、好ましくは１８００℃以上、より好ましくは１９００℃以上であり、好ましくは２４００℃以下、より好ましくは２２００℃以下である。焼成温度は、さらに好ましくは１９００～２２００℃である。圧力条件及び焼成温度は、炭化ホウ素の窒化をさらに好適に進行させ、工業的にも適切な条件であることから、好ましくは、１８００℃以上かつ０．７～１．０ＭＰａである。

【００３８】

窒化工程における焼成時間は、窒化が十分に進む範囲で適宜選定され、好ましくは６時間以上、より好ましくは８時間以上であり、好ましくは３０時間以下、より好ましくは２０時間以下であってよい。

【００３９】

脱炭工程では、窒化工程にて得られた炭窒化ホウ素を、常圧以上の雰囲気にて、所定の保持温度で一定時間保持する熱処理を行う。これにより、脱炭かつ結晶化された六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子を得ることができる。

【００４０】

脱炭工程における雰囲気は、常圧（大気圧）の雰囲気または加圧された雰囲気である。加圧された雰囲気の場合、圧力は、例えば０．５ＭＰａ以下、好ましくは０．３ＭＰａ以下であってよい。

【００４１】

脱炭工程では、例えば、まず、所定の温度（脱炭開始可能な温度）まで昇温した後に、所定の昇温速度で保持温度までさらに昇温する。所定の温度（脱炭開始可能な温度）は、系に応じて設定可能であり、例えば、１０００℃以上であってよく、１５００℃以下であってよく、好ましくは１２００℃以下である。所定の温度（脱炭開始可能な温度）から保持温度へ昇温する速度は、例えば５℃／分以下であってよく、好ましくは、４℃／分以下、３℃／分以下、または２℃／分以下であってもよい。

【００４２】

保持温度は、粒成長が良好に起こりやすく、得られる窒化ホウ素粉末の熱伝導率をさらに向上できる観点から、好ましくは１８００℃以上、より好ましくは２０００℃以上である

。保持温度は、好ましくは２２００℃以下、より好ましくは２１００℃以下であってよい。
【００４３】
保持温度における保持時間は、結晶化が十分に進む範囲で適宜選定され、例えば、０．５時間超えであってよく、粒成長が良好に起こりやすい観点から、好ましくは１時間以上、より好ましくは３時間以上、さらに好ましくは５時間以上、特に好ましくは１０時間以上である。保持温度における保持時間は、例えば４０時間未満であってよく、粒成長が進みすぎて粒子強度が低下することを低減でき、また、コスト削減の観点から、好ましくは３０時間以下、より好ましくは２０時間以下である。
【００４４】
脱炭工程においては、原料として、窒化工程で得られた炭窒化ホウ素に加えて、ホウ素源を混合して脱炭及び結晶化を行ってもよい。ホウ素源としては、ホウ酸、酸化ホウ素、またはその混合物が挙げられる。この場合、必要に応じて当該技術分野で用いられるその他の添加物をさらに用いてもよい。
【００４５】
炭窒化ホウ素とホウ素源との混合割合は、適宜選定される。ホウ素源としてホウ酸または酸化ホウ素を用いる場合、ホウ酸または酸化ホウ素の割合は、炭窒化ホウ素１００質量部に対して、例えば１００質量部以上であってよく、好ましくは１５０質量部以上であり、また、例えば３００質量部以下であってよく、好ましくは２５０質量部以下である。
【００４６】
以上のようにして得られる窒化ホウ素粉末に対して、篩によって所望の粒度分布を有する窒化ホウ素粉末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。これにより、所望の極大点を有する第１～３の窒化ホウ素粉末がさらに好適に得られる。
【００４７】
得られた第１～３の窒化ホウ素粉末を混合して、本発明の窒化ホウ素粉末を得ることができる。混合方法は、第１～３の窒化ホウ素粉末を均一に混合することができれば、特に限定されない。例えば、容器回転型混合装置を用いて第１～３の窒化ホウ素粉末を混合してもよいし、容器固定型混合装置を用いて第１～３の窒化ホウ素粉末を混合してもよいし、流体運動型混合装置を用いて第１～３の窒化ホウ素粉末を混合してもよい。
【００４８】
［熱伝導性樹脂組成物］
熱伝導性樹脂組成物は、本発明の窒化ホウ素粉末と樹脂とを混合することにより作製することができる。また、熱伝導性樹脂組成物は、上記第１～３の窒化ホウ素粉末と樹脂とを混合することにより作製してもよい。
【００４９】
（樹脂）
熱伝導性樹脂組成物の樹脂には、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂（シリコーンゴムを含む）、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、ポリアミド（例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等）、ポリエステル（例えば、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等）、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）樹脂などが挙げられる。これらの中で、耐熱性、柔軟性及びヒートシンク等への密着性の観点から、シリコーン樹脂が好ましい。シリコーン樹脂は有機過酸化物による加硫して硬化するものが好ましい。また、熱伝導性樹脂組成物の２５℃における粘度は、シート状の成形体の柔軟性を改善する観点から、例えば、１００，０００ｃｐ以下である。
【００５０】
熱伝導性樹脂組成物における窒化ホウ素粉末および樹脂の合計１００体積％に対する窒化ホウ素粉末の含有量は、３０～８５体積％が好ましく、４０～８０体積％がより好ましい

。窒化ホウ素粉末の含有量が３０体積％以上の場合、熱伝導率が向上し、十分な放熱性能が得られやすい。また、窒化ホウ素粉末の含有量が８５体積％以下の場合、成形時に空隙が生じやすくなることを低減でき、絶縁性や機械強度が低下することを抑制できる。また、窒化ホウ素粉末および樹脂の合計１００体積％に対する樹脂の含有量は、１５～７０体積％が好ましく、２０～６０体積％がより好ましい。

【００５１】

（溶媒）

熱伝導性樹脂組成物の粘度を調節するために、熱伝導性樹脂組成物は溶媒をさらに含んでもよい。溶媒は、樹脂を溶解でき、熱伝導性樹脂組成物を塗布したのち、塗布した熱伝導性樹脂組成物から容易に除去されるものであれば特に限定されない。樹脂がシリコーン樹脂である場合、溶媒には、例えば、トルエン、キシレン、塩素系炭化水素などが挙げられる。除去が容易であるという観点から、これらの溶媒の中でトルエンが好ましい。溶媒の含有量は、熱伝導性樹脂組成物の目的とする粘度により適宜選択することができる。溶媒の含有量は、例えば、熱伝導性樹脂組成物の溶媒以外の成分１００質量部に対して４０～２００質量部である。

【００５２】

なお、熱伝導性樹脂組成物は、窒化ホウ素粉末、樹脂成分および溶媒以外の成分が含まれてもよい。その他の成分は、窒化ホウ素粉末以外の無機フィラー、添加剤、不純物等であり、その他の成分の含有量は、窒化ホウ素粉末および樹脂の合計１００質量部に対して、好ましくは５質量部以下であり、より好ましくは３質量部以下であり、さらに好ましくは１質量部以下である。

【００５３】

［放熱シート］

本発明の放熱シートは、上記熱伝導性樹脂組成物を成形してなるものである。

（放熱シートの厚さ）

本発明の放熱シートの厚さは、好ましくは１００～１２００μｍである。放熱シートの厚さが１００μｍ以上であると、放熱シートを発熱性電子部品により確実に密着させることができる。放熱シートの厚さが１２００μｍ以下であると、放熱シートの放熱性をさらに良好にすることができる。そのような観点から、本発明の放熱シートの厚さは、より好ましくは１５０～８００μｍであり、さらに好ましくは２００～６００μｍである。

【００５４】

［放熱シートの製造方法］

本発明の放熱シートの製造方法は、本発明の窒化ホウ素粉末と樹脂とを配合して熱伝導性樹脂組成物を作製する工程（Ａ）、熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形して、熱伝導性樹脂組成物シートを作製する工程（Ｂ）、及び熱伝導性樹脂組成物シートを真空下で加熱及び加圧する工程（Ｃ）を含む。

【００５５】

（工程（Ａ））

工程（Ａ）では、本発明の窒化ホウ素粉末と樹脂とを配合して熱伝導性樹脂組成物を作製する。工程（Ａ）で使用する窒化ホウ素粉末及び樹脂については、既に説明したので、説明を省略する。

【００５６】

（工程（Ｂ））

工程（Ｂ）では、熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形して、熱伝導性樹脂組成物シートを作製する。例えば、ドクターブレード法またはカレンダー加工によって熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形することができる。しかし、熱伝導性樹脂組成物がカレンダーロールを通過する際、熱伝導性樹脂組成物中の凝集窒化ホウ素粒子が壊れるおそれがある。したがって、ドクターブレード法により熱伝導性樹脂組成物をシート状に成形することが好ましい。

【００５７】

（工程（Ｃ））
工程（Ｃ）では、熱伝導性樹脂組成物シートを真空下で加熱及び加圧する。これにより、放熱シート中の窒化ホウ素粉末の充填性をさらに高めることができ、放熱シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができる。また、これにより、放熱シート中のマイクロボイドも低減できるので、放熱シートの熱伝導性をさらに優れたものとすることができるとともに、放熱シートの絶縁性を改善することができる。窒化ホウ素粉末の充填性の改善の観点及び放熱シート中のマイクロボイドの低減の観点から、熱伝導性樹脂組成物シートを加熱及び加圧する際の真空環境の圧力は、好ましくは０．１～５ｋＰａであり、より好ましくは０．１～３ｋＰａである。また、熱伝導性樹脂組成物シートの加熱温度は、好ましくは１２０～２００℃であり、より好ましくは１３０～１８０℃である。さらに、熱伝導性樹脂組成物シートの加圧する際の圧力は、好ましくは８０～２５０ｋｇ／ｃｍ^{2}であり、より好ましくは１００～２００ｋｇ／ｃｍ^{2}である。
なお、本発明においては、前述のように、窒化ホウ素粉末中にアルキル基含有シランカップリング剤を含有しており、該カップリング剤が樹脂と分子間力による緩い結合を有していることから、本工程（Ｃ）において、該カップリング剤が動くことができ、より効果的にボイドを低減することができると思われる。
【実施例】
【００５８】
以下、本発明について、実施例及び比較例により、詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
【００５９】
［評価方法］
（（Ｉａ／Ｉｂ）×１００の評価）
各実施例及び比較例で得られた窒化ホウ素粉末について、Bruker社製の「INVENIO S」を用いてＦＴ－ＩＲ測定を行った（分解能４ｃｍ$^{-1}$、測定範囲４０００～６５０ｃｍ$^{-1}$）。測定は、１回反射型ＡＴＲを用いてバックグラウンド測定を行った後、窒化ホウ素粉末からなるサンプルをセットし、スキャニング回数３２回でサンプル表面を測定した。測定結果は、縦軸（Ｙ軸）を吸光度、横軸を波数として出力し、アルキル基に由来する赤外線吸収ピーク（２９２３ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）の強度Ｉａと窒化ホウ素に由来する赤外線吸収ピーク（１３７７ｃｍ$^{-1}$±２ｃｍ$^{-1}$）の強度ＩｂとをＯＰＵＳの解析ソフトによって算出し、これらの強度比（Ｉａ／Ｉｂ）を求めた。
【００６０】
（粒度分布）
窒化ホウ素粉末の粒度分布をベックマン・コールター株式会社製レーザー回折散乱法粒度分布測定装置、（ＬＳ－１３　３２０）を用いて測定した。そして、得られた粒度分布から、第１～３の極大点の粒径（第１～３の極大値）、第１～３の極大点を有するピークにおけるピークスタートからピークエンドまでの間の頻度の積算量（第１～３の頻度の積算量）、頻度の積算量が１０％となる粒径と、最も粒径が小さい極大点及び２番目に粒径が小さい極大点の間の極小点の粒径との差の絶対値（Ｄ１０と最初の極小値間距離）、第１の極小点の粒径と第２の極小点の粒径との差の絶対値（極小値間距離）、第３の極大点を有するピークの半値幅（極大値３の半値幅）を求めた。
【００６１】
（圧壊強度）
凝集窒化ホウ素粒子の圧壊強度は、ＪＩＳ　Ｒ１６３９－５：２００７に準拠して測定した。具体的には、凝集窒化ホウ素粒子を微小圧縮試験器（「ＭＣＴ－Ｗ５００」株式会社島津製作所製）の試料台に散布後、凝集窒化ホウ素粒子を５個選び出し、１粒ずつ圧縮試験を行った。そして、圧壊強度（σ：ＭＰａ）は、粒子内の位置によって変化する無次元数（α＝２．４８）と圧壊試験力（Ｐ：Ｎ）と粒径（ｄ：μｍ）からσ＝α×Ｐ／（π×ｄ２）の式を用いて算出した。ＪＩＳ　Ｒ１６２５：２０１０に準拠して５個の無機フィラー成分の圧壊強度をワイブルプロットし、累積破壊率が６３．２％となる圧壊強度を凝集

窒化ホウ素粒子の圧壊強度とした。
【００６２】
実施例及び比較例の放熱シートに対して以下の評価を行った。
（絶縁性）
放熱シートの絶縁破壊電圧を、ＪＩＳ　Ｃ２１１０－１：２０１６に記載の方法に準拠し、短時間破壊試験（室温２３℃）にて測定した値に基づき、評価した。
絶縁性の評価基準は以下の通りである。
◎：絶縁破壊電圧が１０ｋＶ以上
○：絶縁破壊電圧が５ｋＶ以上、１０ｋＶ未満
×：絶縁破壊電圧が５ｋＶ未満
【００６３】
（熱伝導性）
放熱シートの熱抵抗を、ＡＳＴＭ　Ｄ５４７０：２０１７に記載の方法に準拠し、測定した値に基づき、評価した。
熱伝導性の評価基準は以下の通りである。
◎：熱伝導率が５Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上
○：熱伝導率が３Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上、５Ｗ／（ｍ・Ｋ）未満
×：熱伝導率が３Ｗ／（ｍ・Ｋ）未満
【００６４】
（１つの極大点を有する窒化ホウ素粉末の製造）
以下のようにして、複数の極大点を有する窒化ホウ素粉末の原料となる、１つの極大点を有する窒化ホウ素粉末Ａ～Ｌを作製した。
【００６５】
（窒化ホウ素粉末Ａ）
以下のように、炭化ホウ素合成、加圧窒化工程、脱炭結晶化工程にて、窒化ホウ素粉末Ａを作製した。
【００６６】
（炭化ホウ素合成）
新日本電工株式会社製オルトホウ酸（以下ホウ酸）１００質量部と、デンカ株式会社製アセチレンブラック（ＨＳ１００）３５質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合したのち、黒鉛ルツボ中に充填し、アーク炉にて、アルゴン雰囲気で、２２００℃にて５時間加熱し炭化ホウ素（Ｂ４Ｃ）を合成した。合成した炭化ホウ素塊をボールミルで１時間粉砕し、篩網を用いて粒径７５μｍ以下に篩分け、さらに硝酸水溶液で洗浄して鉄分等不純物を除去後、濾過・乾燥して平均粒子径４μｍの炭化ホウ素粉末を作製した。
【００６７】
（加圧窒化工程）
合成した炭化ホウ素を窒化ホウ素ルツボに充填した後、抵抗加熱炉を用い、窒素ガスの雰囲気で、２０００℃、９気圧（０．８ＭＰａ）の条件で１０時間加熱することにより炭窒化ホウ素（Ｂ４ＣＮ４）を得た。
【００６８】
（脱炭結晶化工程）
合成した炭窒化ホウ素１００質量部と、ホウ酸９０質量部とをヘンシェルミキサーを用いて混合したのち、窒化ホウ素ルツボに充填し、抵抗加熱炉を用い０．２ＭＰａの圧力条件で、窒素ガスの雰囲気で、室温から１０００℃までの昇温速度を１０℃／ｍｉｎ、１０００℃からの昇温速度を２℃／ｍｉｎで昇温し、焼成温度２０２０℃、保持時間１０時間で加熱することにより、一次粒子が凝集して塊状になった凝集窒化ホウ素粒子を合成した。合成した凝集窒化ホウ素粒子をヘンシェルミキサーにより１５分解砕をおこなった後、篩網を用いて、篩目１５０μｍのナイロン篩にて分級を行った。焼成物を解砕及び分級することより、一次粒子が凝集して塊状になった凝集窒化ホウ素粒子を含む窒化ホウ素粉末Ａを得た。

【００６９】
得られた窒化ホウ素粉末Ａのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は４．５μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ａは鱗片状の粒子であった。
【００７０】
（窒化ホウ素粉末Ｂ）
平均粒子径６μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｂを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｂのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は８μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｂは鱗片状の粒子であった。
【００７１】
（窒化ホウ素粉末Ｃ）
平均粒子径１μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｃを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Cのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は１μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｃは鱗片状の粒子であった。
【００７２】
（窒化ホウ素粉末Ｄ）
平均粒子径１５μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｄを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｄのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は２３μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｄは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。
【００７３】
（窒化ホウ素粉末Ｅ）
平均粒子径１０μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｅを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｅのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は１５μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｅは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。
【００７４】
（窒化ホウ素粉末Ｆ）
平均粒子径２５μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｆを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｆのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は３５μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｆは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。
【００７５】
（窒化ホウ素粉末Ｇ）
平均粒子径１２μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｇを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｇのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は１８μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｇは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。
【００７６】
（窒化ホウ素粉末Ｈ）
平均粒子径５５μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｈを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｈのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は７８μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｈは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。また、窒化ホウ素粉末Ｎの粒度分布のピークの半値幅は４６μｍであった。
【００７７】
（窒化ホウ素粉末Ｉ）
平均粒子径７０μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｉを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｉのレーザー散乱法に

より測定した平均粒子径（Ｄ５０）は９５μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｉは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。また、窒化ホウ素粉末Ｎの粒度分布のピークの半値幅は５３μｍであった。

【００７８】

（窒化ホウ素粉末Ｊ）

平均粒子径４０μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｊを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｊのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は５５μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｊは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。また、窒化ホウ素粉末Ｎの粒度分布のピークの半値幅は２８μｍであった。

【００７９】

（窒化ホウ素粉末Ｋ）

平均粒子径６５μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｊを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｊのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は８２μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｋは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。また、窒化ホウ素粉末Ｎの粒度分布のピークの半値幅は４５μｍであった。

【００８０】

（窒化ホウ素粉末Ｌ）

平均粒子径５０μｍの炭化ホウ素粉末を用いた点を除いて、窒化ホウ素粉末Ａと同様な方法で窒化ホウ素粉末Ｌを作製した。なお、得られた窒化ホウ素粉末Ｊのレーザー散乱法により測定した平均粒子径（Ｄ５０）は７３μｍであった。ＳＥＭ観察の結果、得られた窒化ホウ素粉末Ｌは、一次粒子が凝集してなる凝集粒子であった。また、窒化ホウ素粉末Ｎの粒度分布のピークの半値幅は４８μｍであった。

【００８１】

実施例１～９

表１に示すように、窒化ホウ素粉末を配合して、窒化ホウ素混合物を調製し、これに以下の表面処理を施した。次いで、以下に示すように放熱シートを作製し、上記評価を行った。評価結果を表２に示す。

【００８２】

（表面処理）

窒化ホウ素粉末（混合物）１００質量部に対して、表１に示すシランカップリング剤を１質量部添加して、０．５時間乾式混合した後、７５μｍの篩に通して、表面処理窒化ホウ素粉末を得た。

【００８３】

（放熱シートの作製）

得られた窒化ホウ素粉末及び液状シリコーン樹脂（メチルビニルポリシロキサン、ダウ・東レ株式会社製、商品名「ＣＦ－３１１０」）の合計１００体積％に対して、６０体積％の窒化ホウ素粉末及び４０体積％のシリコーン樹脂１、シリコーン樹脂１００質量部に対して１質量部の硬化剤（2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、化薬ヌーリオン株式会社製、商品名「トリゴノックス１０１」）、窒化ホウ素粉末の合計１００質量部に対して０．５質量部のシランカップリング剤（ジメチルジメトキシシラン、ダウ・東レ株式会社製、商品名「ＤＯＷＳＩＬ　Ｚ－６３２９　Ｓｉｌａｎｅ」、２５℃における粘度：１ｃｐ）、シランカップリング剤１００質量部に対して１５質量部の水、並びに上述の原料の合計１００質量部に対して１１０質量部のトルエンを撹拌機（ＨＥＩＤＯＮ社製、商品名「スリーワンモーター」）に投入し、タービン型撹拌翼を用いて１５時間混合して熱伝導性樹脂組成物のスラリーを作製した。

そして、ドクターブレード法により、上記スラリーを厚さ０．０５ｍｍのペットフィルム（キャリアフィルム）上に厚さ１．０ｍｍで塗工し、７５℃で５分乾燥させて、ペットフィルム付きのシート状成形体を作製した。ペットフィルム付きのシート状成形体の熱伝導

性樹脂組成物面に厚さ０．０５ｍｍのペットフィルムを積層し、積層体を作製した。なお、この積層体の層構造はペットフィルム／熱伝導性樹脂組成物／ペットフィルムであった。次いで、得られた積層体に対して、真空下（圧力３．５ｋＰａ）、温度１５０℃、圧力１６０ｋｇ／ｃｍ^{2}の条件で３０分間の加熱プレスを行い、両面のペットフィルムを剥離して厚さ１．０ｍｍのシートとした。次いで、それを常圧、１５０℃で４時間の２次加熱を行い、放熱シートとした。

【００８４】

比較例１

実施例１において、アルキル基を有するシランカップリング剤での表面処理を行わなかったこと以外は、実施例１と同様にして、窒化ホウ素粉末及び放熱シートを得た。評価結果を表２に示す。

【００８５】

【表１】

表1

窒化ホウ素粉末（質量%）		実施例									比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
微粉	A	22	22	22	22	22				48	22
	B						26				
	C							13			
中粉	D	26	26	26	26	26					26
	E						26				
	F							26			
	G								48		
粗粉	H	52	52	52	52	52					52
	I						48				
	J							61			
	K								52		
	L									52	
アルキル基含有シランカップリング剤		A	B	C	D	E	B	B	A	A	-

【００８６】

・シランカップリング剤Ａ；東京化成工業株式会社製、商品名「D3383」、ラウリルトリメトキシシラン、アルキル基の炭素数１２

・シランカップリング剤Ｂ；ダウ・東レ株式会社製、商品名「DOWSIL Z-6210 Silane」、n-デシルトリメトキシシラン、アルキル基の炭素数１０

・シランカップリング剤Ｃ；ダウ・東レ株式会社製、商品名「DOWSIL Z-6341 Silane」、オクチルトリエトキシシラン、アルキル基の炭素数８

・シランカップリング剤Ｄ；ダウ・東レ株式会社製、商品名「DOWSIL Z-6329 Silane」、ジメチルジメトキシシラン、アルキル基の炭素数１

・シランカップリング剤Ｅ；信越化学工業株式会社製、商品名「ＫＢＥ－３０６３」、ヘキシルトリエトキシシラン、アルキル基の炭素数６

【００８７】

【表２】

表2

	単位	実施例									比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
IRの評価		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
アルキル鎖の長さ(炭素数)		12	10	8	1	6	10	10	12	12	−
(Ia／Ib)×100		31.2	26.5	24.2	0.6	14.6	22	28	27	30	0
極大値1(微粉)	μm	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	8	1	−	4.5	4.5
極大値2(中粉)	μm	23	23	23	23	23	15	35	18	−	23
極大値3(粗粉)	μm	78	78	78	78	78	95	55	82	73	78
D10と最初の極小値間距離	μm	8	8	8	8	8	4	17	0	28	8
極小値間距離	μm	30	30	30	30	30	43	21	−	−	30
極大値3の半値幅	μm	46	46	46	46	46	28	53	45	48	46
圧壊強度	MPa	8	8	8	8	8	12	6	9	10	8
絶縁性		○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	×
熱伝導性		○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	×

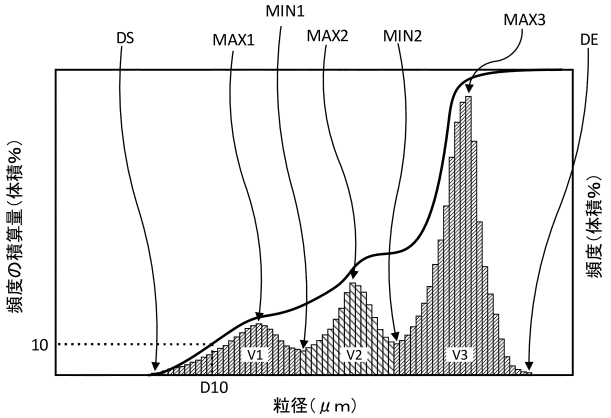
【００８８】

実施例の放熱シートと比較例の放熱シートの評価結果から、アルキル基を有するシランカップリング剤で表面処理を行うことによって、放熱シートの絶縁性及び熱伝導性がともに良好になることがわかった。

また、シランカップリング剤のアルキル基の鎖長を特定の範囲とすること、アルキル基に由来する赤外線吸収ピークの強度と、窒化ホウ素に由来する赤外線吸収ピークの強度との比を特定の範囲とすること、さらには、放熱シートを構成する窒化ホウ素粉末の粒度分布を特定の範囲に制御することによって、放熱シートの絶縁性及び熱伝導性がさらに改善されることがわかった。

【要約】
六方晶窒化ホウ素一次粒子が凝集してなる凝集窒化ホウ素粒子であって、アルキル基含有シランカップリング剤を含む凝集窒化ホウ素粒子である。
熱伝導性が優れた放熱シートを得るための窒化ホウ素粉末、熱伝導性が優れた放熱シート及び熱伝導性が優れた放熱シートの製造方法を提供することができる。

【図面】
【図１】



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｃ０９Ｋ　5/14 (2006.01)　　Ｃ０９Ｋ　5/14　E

審査官　森坂 英昭

(56)参考文献　特開２０１６－１０８４５７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１６／０９２９５１（WO，Ａ１）
特開２０２０－１６４３６５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－０２７１４４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ　２１／００ － ２１／５０
Ｃ０８Ｋ　３／３８
Ｃ０８Ｋ　５／５４１９
Ｃ０８Ｌ　８３／０７
Ｃ０８Ｌ １０１／００
Ｃ０９Ｋ　５／１４