(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
2022年6月23日(23.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/131199 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 21/072 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/045777

(22) 国際出願日： 2021年12月13日(13.12.2021)

(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 2020-207275 2020年12月15日(15.12.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社トクヤマ (**TOKUYAMA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 稲木 喜孝 (**INAKI, Yoshitaka**); 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 稲川 寿盛 (**INAGAWA, Hisamori**); 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 小野 尚純，外 (**ONO, Hisazumi** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目５番２号 西新橋第一法規ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/131199 A1

(54) **Title:** HYDROPHOBIC ALUMINUM NITRIDE POWDER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 疎水性窒化アルミニウム粉末及びその製造方法

(57) **Abstract:** A hydrophobic aluminum nitride powder according to the present invention has a hydrophobicity of 1-45 and is characterized in that: the content of carbon derived from a hydrophobizing agent is in the range of 0.1-0.5 mass%; and the hydrophobizing agent is a silane compound.

(57) 要約：本発明の疎水性窒化アルミニウム粉末は、疎水化度が１～４５の疎水性窒化アルミニウム粉末であって、疎水化剤由来の炭素含有量が０．１～０．５質量%の範囲にあり、該疎水化剤がシラン化合物であることを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ： 疎水性窒化アルミニウム粉末及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規な疎水性窒化アルミニウム粉末に関するものであり、より詳細には、シラン化合物を用いて表面処理されることにより疎水性が付与された窒化アルミニウム粉末に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子部品の小型化と高性能化への要求から、半導体デバイスの高集積化が進み、これに伴い、デバイスから発生する熱を効率的に逃がすための放熱材料の使用量が拡大している。また、放熱性能の更なる向上が求められている。半導体デバイスの発生する熱をヒートシンクや筐体等に逃がすために、様々な経路に放熱材料が配置され、また放熱材料の材質、形態も多岐に渡る。中でも高熱伝導性を有するフィラー粉末を充填した放熱樹脂材料には、様々な材質のものがあると同時に、その形態にも多くの種類があるため、市場での需要が高まっている。

高熱伝導性を有するフィラーとしては、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどが代表的である。また、これらのフィラーが配合された放熱樹脂材料としては、放熱シート、半導体封止材、放熱グリース、放熱性接着剤などが知られている。

[0003] 前記フィラーの中でも、窒化アルミニウム（ＡＩＮ）の粉末は、特に熱伝導率が高く、シリカの数十倍以上、アルミナの５倍以上と、高い熱伝導性を有するため、放熱フィラーとして非常に期待されている。また、電子デバイス用途では、高い絶縁性を求められることから、樹脂に充填させるフィラーとしては、化学的に安定で、イオン性不純物を放出しない性向のフィラーが求められる。

[0004] ところが、ＡＩＮ粉末は、高い絶縁性を有しているが、水と接触すると加水分解してアンモニウムイオンを発生し易いことから、これを充填した樹脂

組成物によって構成される成形体は、高い絶縁性が要求される用途での使用が制限されていた。即ち、水との接触や高湿度雰囲気下で、成形体（含ＡＩＮ樹脂）中に水が浸入し、成形体中のＡＩＮと接触することにより加水分解が生じてしまう。

[0005] 特許文献１では、オルトリン酸で表面処理することにより耐水性を付与したＡＩＮ粉末が提案されている。しかしながら、リン化合物は、リン酸イオンが溶出するおそれがあり、高絶縁性が要求される電子材料では敬遠されている。また、エポキシ樹脂には、アミン等のアルカリ系硬化剤が配合されている場合が多い。このため、オルトリン酸で表面処理されたＡＩＮ粉末をエポキシ樹脂に配合すると、アルカリ系硬化剤がリン酸基と反応し、この結果、ＡＩＮ粒子の表面に形成されているリン酸アルミニウム化合物の被膜が失われてしまい、エポキシ樹脂中に存在するＡＩＮの耐水性が悪化するという問題が生じる。

[0006] また、特許文献２では、ＡＩＮ表面をケイ素酸化物の被覆層を形成させることで耐湿性を向上させることが提案されている。即ち、ケイ素酸化物の被覆層を表面に形成することにより、ＡＩＮと水との接触による加水分解が抑制されることとなる。しかし、ケイ素酸化物は熱伝導性が低く、ＡＩＮの熱伝導率の低下を招くばかりでなく、ケイ素酸化物を被覆する表面処理工程において凝集粒子が生成し易く、樹脂への充填性を悪化させるおそれがある。

[0007] 更に、特許文献３では、ＡＩＮ粉末を炭素数９～１５の長鎖アルキル基を有するオルガノシランよりなる疎水化剤で表面処理することにより、室温での耐水性が向上することが示されている。しかしながら、このような長鎖アルキル鎖を有する強疎水性基を有する疎水化剤により処理されたＡＩＮ粉末は、極めて高い疎水性を示すものの、樹脂中での耐水性が十分ではない。即ち、この粉末を樹脂に充填した場合、樹脂中への水の浸透によるＡＩＮ粉末の加水分解（即ち、樹脂中での加水分解）を十分防止することができず、更なる改善の余地があった。

[0008] さらにまた、特許文献４には、アルコキシ変性シリコーンによる表面処理

が施されてなる窒化アルミニウム粉末が提案されており、特許文献５には、シランカップリング剤またはチタンカップリング剤との反応生成物である有機化合物によって被覆されたセラミック粉末が提案されている。

[0009] しかしながら、特許文献４のアルコキシ変性シリコーンによる表面処理窒化アルミニウム粉末は、粉末状態での耐水性（耐加水分解性）は高いのであるが、特許文献３と同様、樹脂に配合された状態での耐水性が十分とは言えず、その改善が必要である。

さらに、特許文献５の表面処理技術を窒化アルミニウム粉末に適用した場合も全く同様であり、樹脂に配合された状態での耐水性が十分ではない。

上記問題は、特に粒径が比較的小さい粒子により構成される窒化アルミニウム粉末において問題となる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平９－２０２６０８号公報

特許文献2：特開２００４－８３３３４号公報

特許文献3：特開２０００－１２９１６０号公報

特許文献4：特開２００５－１０４７６５号公報

特許文献5：特開昭６０－１２３５６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 従って、本発明の目的は、樹脂に充填された場合において、樹脂中に浸入した水との接触による窒化アルミニウムの加水分解が高度に抑制され、高い耐水特性を発揮することが可能な疎水性窒化アルミニウム粉末を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、窒化アルミニウム（ＡＩＮ）の粉末が樹脂中に充填された場合、樹脂中に浸透した水と

の接触によるＡＩＮの加水分解は、ＡＩＮ粉末の粒子と樹脂との界面に間隙が発生し、樹脂内に浸入した水が、かかる間隙に溜まることにより急激に進行するという知見を得た。また、耐水性を高めようとしてＡＩＮ粉末を疎水化剤で過度に疎水化処理すると、樹脂との親和性の低下により、反って前記間隙の発生が助長され、ＡＩＮの加水分解が進行するという知見も得た。これらの知見に基づき、さらに研究を重ねた結果、疎水化剤による表面処理により一定レベルの疎水性が付与されたＡＩＮ粉末が、疎水性と同時に樹脂との適度な親和性を示し、樹脂中に浸透した水による加水分解を有効に抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 即ち、本発明によれば、疎水化度が１～４５の疎水性窒化アルミニウム粉末であって、

疎水化剤由来の炭素含有量が０．１～０．５質量％の範囲にあり、該疎水化剤がシラン化合物であることを特徴とする疎水性窒化アルミニウム粉末が提供される。

[0014] 本発明の疎水性窒化アルミニウム粉末は、以下の態様を好適に採り得る。

（１）前記シラン化合物の分子量が４００以下であること。

（２）疎水化度が１～３０の範囲にあること。

（３）エタノール溶媒を使用して、レーザー回折散乱型粒度分布計で測定される粒度分布において、累積体積５０％粒径D_{50}が０．５～２０μｍであること。

（４）アミン硬化剤を２０質量％含むエポキシ樹脂１００質量部に対して２５質量部の量で疎水性窒化アルミニウム粉末を配合した樹脂組成物により成形されたφ１０ｍｍ×１．２ｍｍ厚の成形体を試験体とし、該試験体を１２０℃のイオン交換水５０ｇ中に９０時間浸漬した後に測定される前記窒化アルミニウムの分解率（以下、樹脂内基本加水分解率と呼ぶことがある）が２５％以下であること。

[0015] 本発明によれば、また、上記の疎水性窒化アルミニウム粉末を含む樹脂組成物が提供される。

かかる樹脂組成物においては、

（１）樹脂１００質量部当り、１０～１５００質量部の量で前記疎水性窒化アルミニウム粉末を含んでいること。

（２）前記樹脂が、エポキシ樹脂または（メタ）アクリル樹脂であること、

が好ましい。

[0016] 本発明によれば、さらに、

原料粉末として非疎水性窒化アルミニウム粉末を用意する工程；

前記原料粉末とシラン化合物とを混合し、疎水化度が１～４５となり、さらにシラン化合物由来の炭素含有量が０．１～０．５質量％の範囲となるように、該原料粉末の表面処理を行う表面処理工程；

を含む疎水性窒化アルミニウム粉末の製造方法が提供される。

かかる製造方法においては、前記シラン化合物の分子量が４００以下であることが望ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の疎水性窒化アルミニウム粉末は、疎水化剤としてシラン化合物を用いて表面処理されたものであり、疎水化度が１～４５の範囲にあると同時に、粒子表面に導入された疎水化剤（シラン化合物）由来の炭素含量が、０．１～０．５質量％の範囲にある。このように適度に疎水化されていることにより、この粉末自体の加水分解性が大きく低減されるばかりか、樹脂との親和性も向上し、樹脂組成物中（樹脂成形体中）でも加水分解され難いという特性を示す。

[0018] 例えば、後述する実施例に示されているように、この疎水性窒化アルミニウム粉末の所定量が配合されているエポキシ樹脂成形体中で該ＡＩＮ粉末の加水分解性（樹脂内基本加水分解率）を測定すると、２５％以下の値を示す（詳細な測定条件は、実施例参照）。即ち、上記の疎水化度及び疎水化剤由来の炭素含量を有する本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、疎水化剤由来の炭素が一定の割合で粒子表面に存在しているため、樹脂に対する親和性が大きく向上しており、この結果、種々の樹脂成形体中で樹脂成分と密着して存在して

おり、樹脂成形体中でも高い耐加水分解性（耐水性）を示す。しかも、驚くべきことに、このような条件で測定された樹脂内基準加水分解率が２５％以下となっていると、この成形体の組成が異なっている場合、例えば、ＡＩＮ粉末以外のフィラーが配合されていたり、或いは樹脂がエポキシ樹脂以外の樹脂（アクリル樹脂など）に代えられていた場合にも、同様に低い加水分解性を示すのである。この事実から、上記の疎水化度及び炭素含量を有する本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、樹脂を形成しているポリマー鎖（実質上炭化水素鎖である）に対して高い親和性を有しているものと推定される。即ち、ポリマー鎖（炭化水素鎖）との親和性が高いため、樹脂組成が変化した場合或いは樹脂種が異なっている場合にも、樹脂成分と密着して存在しており、樹脂成形体中でも高い耐加水分解性（耐水性）を示すのである。

[0019] 従って、本発明の疎水性窒化アルミニウム粉末は、高湿条件において高い信頼性を要求される放熱材料用の樹脂組成物に配合されるフィラーとして極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0020] ＜疎水性窒化アルミニウム粉末＞

本発明の疎水性窒化アルミニウム粉末は、シラン化合物で表面処理されたＡＩＮ粒子からなる。即ち、シラン化合物は、窒化アルミニウム粒子の表面（もしくは表面に形成された酸化膜）に存在する水酸基等と化学結合を形成してその表面に結合するものであり、これにより、疎水性を示し、窒化アルミニウム（ＡＩＮ）の加水分解を抑制する。

[0021] 本発明において、上記のようなシラン化合物による表面処理により疎水性が付与されるわけであるが、その疎水化度は１～４５、好ましくは１～３０の範囲にある。

[0022] この疎水化度は、メタノールウエッタビリティとも呼ばれ、疎水性窒化アルミニウム粉末は水には浮遊するが、メタノールには完全に懸濁して沈降することを利用した方法によって測定されるパラメータである。具体的には、メタノール濃度が１質量％刻みで異なる１００ｃｃのメタノール水溶液を、

それぞれ容量２００ｃｃのビーカーに入れておく。それぞれの水溶液（ビーカー）に、試料のＡＩＮ粉末１ｇを添加し、ビーカー内の水溶液をマグネティックスターラーで５分間攪拌したとき、ＡＩＮ粉末の５０％が懸濁して沈降したとき、当該ビーカー中の水溶液のメタノールの容量百分率の値を疎水化度とする。疎水性の低いＡＩＮ粉末は、高いメタノール濃度の水溶液でなければ懸濁沈降しない。

[0023] また、本発明の疎水性ＡＩＮの粉末は、粒子表面に存在するシラン化合物（疎水化剤）に由来する炭素含有量が０．１～０．５質量％の範囲にあることも重要である。

尚、この炭素含有量は、疎水化処理後（表面処理後）に、炭素分析装置を用いて測定され、下記式で算出した値である。

シラン化合物由来の炭素含有量（質量％）＝Ａ×１００／Ｂ

Ａ：疎水化処理後の炭素量

Ｂ：疎水化処理後のＡＩＮ粉末の全質量

尚、疎水化処理前の炭素量は実質上ゼロであるか、或いはゼロでないとしても、不純物レベルであり、無視できる数値である。従って、疎水化処理前の炭素量はゼロとして扱ってよく、疎水化処理後のＡＩＮ粉末の全質量当りの炭素量を、シラン化合物由来の炭素含有量として扱ってよい。

[0024] 即ち、上記の疎水化度を満足するだけの場合には、粉末としての耐水性（耐加水分解性）は向上しているが、樹脂中での耐水性が不満足であり、また凝集粒子が多く、樹脂に対する充填性も低い。しかるに、上記の疎水化度を満足させると同時に、炭素含量が上記範囲（０．１～０．５質量％）を満足するときには、粉末としての耐水性が高いばかりか、樹脂内での耐水性も向上しており、凝集粒子も少なく、樹脂に対する充填性も高い。例えば、この疎水性ＡＩＮ粉末が配合された樹脂組成物によりなる成形体では、該成形体中に浸透した水分に対しての該疎水性ＡＩＮ粉末の耐加水分解性（樹脂内耐水性）が非常に高い。

[0025] 例えば、疎水性ＡＩＮ粉末を２５質量％含むエポキシ樹脂成形体（φ：１

０ｍｍ×１．２ｍｍ厚）を、５０ｇのイオン交換水中に９０時間浸漬したときの該ＡＩＮ粉末の分解率（樹脂内基本加水分解率）が２５％以下と極めて低い。即ち、上述した疎水化度及び炭素含有量を満足する本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、粒子表面に適度な大きさの炭化水素分子が適度な量で分布しているため、樹脂を形成しているポリマー鎖に対する親和性が大きく向上し、この結果、ＡＩＮ粉末を形成している粒子と樹脂との間が密着しており、水分の浸透が有効に抑制され、樹脂内での耐水性が極めて高くなっているのである。従って、後述する実施例に示されているように、エポキシ樹脂成形体の配合組成を変えた場合或いは樹脂種をアクリル樹脂に変更して、同様に加水分解性を測定しても同様に低い分解性を示す。

勿論、本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、粉末としての耐水性（加水分解性）も極めて低い。

[0026] 本発明において、上記のシラン化合物由来の炭素含有量は、粒子表面に結合しているシラン化合物の密度におおよそ比例するので、シラン化合物の疎水基密度により、シラン化合物による好適な表面処理量を表すこともできる。例えば、本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、シラン化合物の個数を示す疎水基密度が０．５～５．０個／ｎｍ^2、好ましくは、１．０～４．０個／ｎｍ^{2}の範囲にあることが好適である。この疎水基密度は、上述した炭素含有量から算出することもできるし、また、^{29}ＳｉＮＭＲによって測定することもできる。

[0027] 本発明において、上記のような疎水化度及び炭素含有量（疎水基密度）を満足させるシラン化合物（疎水化剤）としては、比較的疎水化効果が低いシラン化合物、例えば、適度な大きさの炭化水素基を有するものが、１種または２種以上の組み合わせで使用することができる。

これらの中でも、後述するように、ＡＩＮ粉末表面に酸化層を形成して表面水酸基の量を増やすことにより、反応率を高めることができ、シラン化合物密度（Ｓｉ密度）を高めることができるという点で、分子量が４００以下或いは炭素数が８以下のアルキル基若しくはアルキレン基を有するシラン化

合物が特に好適である。

[0028] 例えば、シラン化合物により表面処理された表面処理ＡＩＮ粉末は、シラン化合物の一部または全部が、ＡＩＮ粒子表面に少なからず存在する酸化アルミニウム層の水酸基との脱水縮合反応により該粒子表面に結合して存在する。このように表面処理されたＡＩＮ粉末は、有機溶媒に分散し、その後固液分離しても一定量のシランが洗い流されずに、粉末状態を維持して存在する。ＡＩＮ粒子の表面に結合していない遊離のシラン化合物は、通常、有機溶媒での洗浄や減圧加熱処理などによって、除去される。

[0029] 上記のシラン化合物には、反応性官能基を有するシラン化合物、反応性官能基を有していないシラン化合物が代表的である。

[0030] 反応性官能基を有するシラン化合物としては、以下のアルコキシシランを例示することができる。

３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、

３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、

３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、

３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、

２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、

３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、

３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、

３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、

３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、

３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、

３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、

３－アミノプロピルトリメトキシシラン、

３－アミノプロピルトリエトキシシラン、

２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、

２－アミノエチル－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、

３－ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、

３－ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、

３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、

Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、

ビニルトリメトキシシラン、

ビニルトリエトキシシラン、

ｐ－スチリルトリメトキシシラン、

アリルトリメトキシシラン；

[0031] また、反応性官能基を有していないシラン化合物としては、以下のアルキルアルコキシシラン、或いはアリールアルコキシシランを挙げることができる。

メチルトリメトキシシラン、

ジメチルジメトキシシラン、

ジメチルジエトキシシラン、

トリメチルメトキシシラン、

エチルトリメトキシシラン、

ｎ－プロピルトリメトキシシラン、

イソブチルトリメトキシシラン、

イソブチルトリエトキシシラン、

ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、

ｎ－ヘキシルトリエトキシシラン、

シクロヘキシルトリメトキシシラン、

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、

ｎ－オクチルトリエトキシシラン、

フェニルトリメトキシシラン、

フェニルトリエトキシシラン、

ジフェニルジメトキシシラン、

ジフェニルジエトキシシラン、

トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、

トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン；

[0032] また、上記のアルコキシシラン類以外にも、下記のクロロシラン化合物も使用することができる。

ビニルトリクロロシラン、

メチルトリクロロシラン、

ジメチルジクロロシラン、

トリクロロメチルシラン、

エチルジメチルクロロシラン、

プロピルジメチルクロロシラン、

フェニルトリクロロシラン、

トリフルオロプロピルトリクロロシラン、

イソプロピルジエチルクロロシラン；

[0033] 本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、疎水化度が比較的低く、この疎水性の低いＡＩＮ粉末が、エポキシ樹脂を使用した耐水性の評価値である樹脂内基本加水分解率について、極めて低い値を示すことは、従来の疎水化技術では予測できないことである。即ち、ＡＩＮ粉末のシラン化合物（疎水化剤）による表面処理は、疎水化の程度を示す疎水化度が高い程、樹脂中においても耐水性が高いと考えられるが、樹脂中においてＡＩＮ粉末の耐水性は、樹脂と粒子との密着性が支配的であり、前記強疎水性基を有するシラン化合物により処理された表面処理ＡＩＮ粉末（疎水化度が５０を超える高い疎水化度を有する）の樹脂内基本加水分解分解率は、必ずしも低くなく、２５％を超えてしまう。

[0034] 本発明の表面処理窒化アルミニウム粉末は、レーザー回折散乱型粒度分布計でエタノール溶媒を使用して測定される粒度分布において、累積体積５０％粒径D_{50}が０．３～２０μｍ、好ましくは、０．５～８μｍであることが好適である。即ち、このような小さい粒径を有する疎水性ＡＩＮ粉末は、フィラーとしての用途において、比較的比表面積が大きい粒子であり、樹脂と

の界面を形成する面積が大きいため、本発明の効果が特に顕著に表れる。

[0035] また、本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、累積体積９０％粒径D_{90}が１００μｍ以下、好ましくは、２０μｍ以下であることが好ましい。

更に、本発明の表面処理窒化アルミニウム粉末は、窒素吸着１点法で測定したＢＥＴ比表面積Ａが０．１～６．０m^2／ｇの範囲にあることが好ましい。

[0036] ＜疎水性ＡＩＮ粉末の製造＞

本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、例えば、下記の工程を経て製造される。

原料粉末として非疎水性窒化アルミニウム粉末を用意する工程；

前記原料粉末とシラン化合物とを混合し、疎水化度が１～４５、特に１～３０となり、さらにシラン化合物由来の炭素含有量が０．１～０．５質量％（或いはシラン化合物由来の疎水基密度が０．５～５．０個／nm^2、特に１．０～４．０個／nm^2）となるように、該原料粉末の表面処理を行う表面処理工程；

[0037] 原料粉末；

原料粉末として非疎水性ＡＩＮ粉末、即ち、表面処理されていないＡＩＮ粉末としては、従来公知の方法によって製造されたＡＩＮ粉末を特に制限なく使用することができる。例えば直接窒化法、還元窒化法、気相合成法などによって製造されたＡＩＮの粉末であってよい。

[0038] また、粒度分布や平均粒径の大小に関係なく、原料粉末に含まれる凝集体は少ないことが望ましい。凝集体は、そのまま表面処理された疎水性ＡＩＮ中に残り、樹脂への充填性悪化の原因となりやすい。また凝集体が有する空隙は、樹脂成形体に充填した後も残り、浸入した水により加水分解を受けやすくなる。更には、凝集体内部は表面処理されにくいため、表面処理工程の後に凝集体が砕けると、表面処理されていない未処理表面が露出するため、そうした未処理表面は加水分解を受けやすく、樹脂との馴染みも良くない。そのため、表面処理工程の前に、必要に応じてボールミル、ジェットミル等で解砕するか、乾式分級や湿式分級により原料粉末から除去することが好ま

しい。

[0039] さらに原料の非疎水性ＡＩＮ粉末の粒度分布は、特に制限されず、目的とする疎水性ＡＩＮ粉末の表面処理による粒径の変化を考慮して適宜決定すればよい。例えば、レーザー回折散乱型粒度分布計で水溶媒を使用して測定される粒度分布において、累積体積５０％粒径Ｄ５０が２０μｍ以下の範囲とすることが好ましい。

[0040] 更に、原料粉末は、ＢＥＴ法で測定される比表面積が０．６m^2／ｇ以上であることが望ましい。

[0041] 尚、上記の非疎水性ＡＩＮ粉末には、ＡＩＮの合成に使用された原料由来の不純物或いは合成過程で添加されたアルカリ土類元素、希土類元素などの不純物を、５質量％程度を上限として含まれていても差し支えない。また、凝集防止剤やセッター由来の不純物として窒化ホウ素が５質量％程度を上限として含まれていても構わない。ただし、ＡＩＮの結晶性を著しく下落させる不純物量は、熱伝導性低下の原因となるため好ましくない。原料粉末における窒化アルミニウム含有率は９０質量％以上が好ましく、９５質量％以上、更に好ましくは、９９質量％以上がより好ましい。

[0042] 本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、疎水化剤であるシラン化合物を高密度で窒化アルミニウム粒子表面に結合させるため、表面処理に供する原料である非疎水性ＡＩＮ粉末は、表面に酸化層が多く有するものが好ましいが、酸化層はＡＩＮ粉末の熱伝導性を低下させる。従って、粒子表面の酸化層は、熱伝導率を著しく低下させない程度の量に止めることが好ましい。例えば、酸化層の厚みが、粒子の直径の０．００５％～０．２％程度であるとき、該酸化層において、シラン化合物と反応可能な水酸基の密度が、０．８個／ｎm^2以上となる。

[0043] 原料の非疎水性ＡＩＮ粉末の粒子表面に酸化層を形成する処理は、ＡＩＮ粉末の水酸基の密度が０．８～２個／ｎm^2、特に、０．９～１．６個／ｎm^2となるように行うことが好ましい。上記水酸基密度が２個／ｎm^2を超える過剰の酸化処理を行った粒子は、通常の窒化アルミニウムの表面と異なり、

過剰に酸化反応が進行した状態や、加水分解が進行して水酸化アルミニウムに変質している状態である可能性がある。そうした状態は、熱伝導性の低い表面になっており好ましくない。

[0044] この酸化層の形成は、ＡＩＮ粉末（非疎水性ＡＩＮ粉末）を保管する際の自然酸化によって形成されてもよいし、意識的に行う酸化処理工程によって形成してもよい。また、ＡＩＮ粉末の酸化処理は、窒化アルミニウムの製造過程において行ってもよく、あるいは窒化アルミニウムを製造した後に、別個の工程として行ってもよい。例えば、還元窒化法によって得られる非疎水性のＡＩＮ粉末は、反応時に使用する炭素を除去する目的で、製造過程に酸化処理工程を経るため、表面には酸化アルミニウム層が存在している。そうして得られた還元窒化法の窒化アルミニウム粉末に対し、さらに酸化処理工程を追加して行ってもよい。

[0045] 酸化処理工程を別個の工程として追加して行う場合、その好適な条件は以下のとおりである。各種方法で得られた非疎水性ＡＩＮ粉末（原料粉末）を、酸素含有雰囲気中で、好ましくは４００～１，０００℃の温度、より好ましくは６００～９００℃の温度において、好ましくは１０～６００分間、より好ましくは３０～３００分間の時間、加熱することによって、ＡＩＮ粒子表面に酸化アルミニウム層を形成することができる。上記酸素含有雰囲気としては、例えば酸素、空気、水蒸気、二酸化炭素などを使用することができるが、本発明の目的との関係においては、空気中、特に大気圧下における処理が好ましい。

[0046] 一方、１０００℃を超える高温で酸化処理を長時間行うと、ＡＩＮ粒子表面に厚い酸化被膜が形成することがあり、この酸化アルミニウムの被膜はＡＩＮのコアと熱膨張係数が異なるために、均一な被膜を維持できず、被膜が割れて、コアのＡＩＮ表面が露出するおそれがあり、かえって耐加水分解性が落ちる原因となる。そのため酸化処理条件は厳し過ぎない方が良い。

[0047] 本発明における原料粉末である非疎水性ＡＩＮ粉末の一次粒子の形状は特に限定されるものではなく、例えば不定形状、球状、多面体状、柱状、ウィ

スカー状、平板状など任意の形状であることができる。中でも、フィラー用途においては、粘度特性が良好で、熱伝導率の再現性の高い球状が望ましい。また、粒子アスペクト比は小さい方が好ましい。好適なアスペクト比は１～３である。

[0048] 表面処理工程；

上述した原料粉末（非疎水性ＡｌＮ粉末）は、シラン化合物により表面処理され、これにより、目的とする本発明の疎水性ＡｌＮ粉末が得られる。

[0049] 先に述べたように、上記の表面処理は、疎水化度が１～４５、特に１～３０となり、さらにシラン化合物由来の炭素含有量が０．１～０．５質量％（或いはシラン化合物由来の疎水基密度が０．５～５．０個／ｎｍ^2、特に１．０～４．０個／ｎｍ^2）となるように行われる。従って、シラン化合物の量は、シラン化合物の種類や表面処理に供する非疎水性ＡｌＮ粉末の粒子表面に存在するＯＨ基量、さらには、非疎水性ＡｌＮ粉末の比表面積などによっても異なるが、一般的には、表面に酸化層を有する窒化アルミニウム粉末１００質量部に対して、０．１～５質量部、好ましくは、０．２～１．０質量部の量でシラン化合物を使用する。

[0050] シラン化合物による表面処理は、シラン化合物を加熱下に、非疎水性のＡｌＮ粉末に接触せしめ、その後、必要に応じて、遊離のシラン化合物が除去される。

疎水性ＡｌＮ粉末とシラン化合物とを接触させる方法は、乾式表面処理、湿式表面処理のいずれの方法によってもよい。

[0051] 乾式表面処理は、窒化アルミニウム粉末と疎水化剤を混合する際に、多量の溶媒を介さない乾式混合による方法である。

[0052] 乾式混合の方法には、以下の方法がある。

シラン化合物をガス化して原料粉末と混ぜる方法；

液状のシラン化合物を噴霧または滴下投入して原料粉末と混ぜる方法；

シラン化合物を少量の有機溶媒で希釈して液体量を増やし、さらに噴霧または滴下する方法；

[0053] ガス化する方法は、揮発性の高い低分子量のシラン化合物等を処理する場合に適用できる。有機溶媒で希釈する方法は、シラン化合物の量が少なすぎて、粉末全体に均一に分散することが難しい際に行う方法だが、あまり希釈に使用する有機溶媒が多いと、粉末全体の含液量が高くなって凝集の原因になる。希釈する場合は、重量で５～５０倍程度の希釈が望ましい。いずれの場合にせよ、乾式法ではシラン化合物を原料粉末全体に均一に行き渡らせることが重要である。

[0054] 乾式で混合する際は、加熱しながらでもよいし、常温で十分に混合した後に加熱操作を別途行ってもよい。加熱は、シラン化合物をＡＩＮ粒子表面に強く固定化する方法として実施することが望ましい。ただし、あまりに高温で加熱するとシラン化合物が揮散したり、シラン化合物同士の縮合が過度に進むことでムラのある処理になったりする可能性がある。また加熱を開始する前に常温での混合時間を設けた方が、シラン化合物が全体に行き渡った後の反応になり、均一な処理粉末が得られやすい。混合時または混合後の加熱温度としては２０～１５０℃、特には４０～１３０℃程度が好ましい。

[0055] 尚、シラン化合物を、予め酸や塩基等で加水分解した後に表面処理に供することもできる。ただし、加水分解に使用した酸・塩基、特に塩基性物質はＡＩＮ粒子表面を変質させるため、使用は避けた方が良い。

[0056] 乾式混合装置としては、プラネタリー混合装置、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、Ｖ型混合機、ドラムミキサー、ダブルコーンミキサー、ロッキングミキサーなどの一般の混合攪拌装置を使用することができる。これらの装置には、加熱機能が付与されていることが望ましい。攪拌しながら加熱をすることで、表面処理の工程が少なく済む。

また、乾式での混合は粉末が凝集しやすいため、混合装置には解砕羽根やチョッパーなど、一度生成した凝集を解く機構が設けられていることが望ましい。さらに混合操作の際、粉末が単に付着するのみならず、攪拌機構によっては粉末が混合容器壁に押し当てられるような状況になることで厚い付着層を形成する場合があり、そうなると粉末の混合状態を維持できなくなる。

そのため、混合容器壁面にはフッ素樹脂コートなどの付着防止措置や、ノッカーなどの付着粉払い落し機構、攪拌羽根を工夫した掻き落とし機構などが備わっているとなお良い。

[0057] また、湿式表面処理は、窒化アルミニウム粉末とシラン化合物を混合する際に、溶媒を用いる方法である。

[0058] 湿式法は、乾式法に比べ疎水化剤が全ての粒子に均一に行き渡らせることが可能となるため、処理剤のムラが少なく、粉末の性状も安定したものが得られる。一方で乾燥工程が必要であり、乾燥の方法によってはシラン化合物が偏析することがある。

このような湿式法では、溶媒へのシラン化合物の添加、原料ＡＩＮ粉末の溶媒への分散、さらに、必要に応じて、加熱、溶媒除去、加熱乾燥が行われる。

[0059] ここで、必要に応じて行われる加熱は、シラン化合物とＡＩＮ粒子表面との反応促進を目的としたものである。加熱温度は５０～１２０℃程度、時間は６０～３００分程度が好適である。また、乾式表面処理と同様、シラン化合物をＡＩＮ粒子表面に固定化させるために、溶媒除去の後に加熱を行ってもよい。加熱温度としては２０～１５０℃、特には４０～１３０℃程度が好ましい。

[0060] また、加熱を減圧下で行ってもよい。減圧下で加熱することで余分な疎水化剤が除去され処理剤が過剰になることがなく、処理による粉末の凝集を防止することができる。減圧時の圧力は１０ｈＰａ以下が望ましい。

[0061] 尚、ＡＩＮ粉末とシラン化合物との反応において、アルコキシ基等のシランの反応性基が全て窒化アルミニウムと結合形成している必要はない。ただし、このような反応性基が水と反応して生成した水酸基は、形成されているシランとＡＩＮ粒子間の結合を切ることもあるため、過剰なシランの添加は好ましくない。従って、シランと反応する窒化アルミニウムの表面水酸基量に応じて、シラン量を調整するのが良い。

[0062] また、表面処理に伴い、得られる疎水性ＡＩＮ粉末の凝集が進行する場合

があり、粉体特性や樹脂への充填性が損なわれることがある。その際は解砕処理や分級処理により、粗大な粒子を除去することが好ましい。

[0063] 上記の解砕処理や分級処理は、疎水性ＡＩＮ粉末の累積体積９０％粒径D_{90}が１００μｍ以下となるように行うことが好ましい。

[0064] 解砕方法としては、乾式解砕が良い。また、形成された凝集体の大部分が解砕されてしまわないよう比較的マイルドな方法が望ましい。特に、一次粒子をも砕く程度の強い解砕を装置・条件で実施すると、本発明の効果が失われてしまう。

解砕装置としては、石臼型摩砕機、らいかい機、カッターミル、ハンマーミル、ピンミルなど乾式解砕装置が挙げられる。中でも大きな凝集体を選択的かつ短時間で砕くことができ、解砕ムラが少ない石臼型摩砕機が好ましい。解砕処理の雰囲気は、空気中または不活性ガス中が望ましい。また、雰囲気の湿度は高過ぎないことが好ましく、具体的には、湿度７０％未満、より好ましくは５５％未満である。

[0065] また、分級処理は、乾式分級法または湿式分級法のいずれかを選択できるが、高精度な分級を求めない場合は、溶媒除去工程を省ける乾式分級法が望ましい。乾式分級法としては、気流分級や振動篩機などが使用できる。

[0066] 気流分級の方法または装置は、樹脂に配合するためのフィラーとして好適な粒度分布になるよう適宜選択すれば良い。気流分級方法としては、粉末を気流中に分散させ、その際の粒子の重力や慣性力、遠心力などで微粉と粗粉に分ける方式による。特に数μｍの粒子の分級に適した精度は、慣性力と遠心力を利用した分級装置により得られる。

[0067] 慣性力を利用する方法としては、例えば装置内部に案内羽根等を設けて空気の旋回流を作ることで、気流で勢いをつけた粉粒体を曲線に曲げる際に微粉と粗粉を分けるインパクタ型や、粒子に遠心力を働かせて分級する半自由渦遠心式や、コアンダ効果を利用したコアンダ型などが挙げられる。慣性力を利用した分級装置としては、カスケードインパクタ、バイアブルインパクタ、エアロファインクラシファイア、エディクラシファイア、エルボージェ

ット、ハイパープレックスなどが挙げられる。

[0068] 遠心力を利用する方法は、渦状気流を利用して微粉と粗粉を分けるもので、装置としては自由渦型と強制渦型が挙げられる。自由渦型装置は案内羽根のないサイクロン、多段サイクロン、二次エアーを使用し凝集の解消を促すターボプレックス、案内羽根を設けて分級精度を高めたディスパージョンセパレータ、マイクロスピン、マイクロカットなどが挙げられる。強制渦型は装置内部の回転体で粒子に遠心力を働かせ、さらに装置内部に別の空気の流れを作ることにより分級精度を高めた装置で、ターボクラシファイアやドナセレックなどが挙げられる。

[0069] なお、前記解砕処理および分級処理は併用しても差し支えない。

[0070] 本発明において、上述したシラン化合物による表面処理により、ＡＩＮ粉末の疎水性が適度に向上し、粉末自身の耐水性向上が図られるばかりでなく、樹脂に配合したとき、樹脂とＡＩＮ粒子との密着性が向上することで、樹脂成形体中のＡＩＮ粒子が加水分解を受け難くなる。

[0071] ＜樹脂組成物＞

本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、樹脂に充填して樹脂組成物を構成した際に、優れた耐水性を示す。このような樹脂組成物の構成に使用される樹脂は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が制限なく使用されるが、特に、樹脂のマトリックス内に水が浸入し易い性質の樹脂に対して、本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は効果的である。

[0072] 上記樹脂組成物において、本発明の疎水性ＡＩＮ粉末は、樹脂１００質量部に対して、１０～１５００質量部の割合で使用することができる。特に、累積体積５０％粒径D_{50}が、０．５～２０μｍの粒度分布を有する疎水性ＡＩＮ粉末を使用する場合、該疎水性ＡＩＮ粉末の量を１０～７００質量部とし、これに他のフィラーと組み合わせて樹脂組成物を構成することが好ましい。

[0073] 本発明において、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート

樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂などが挙げられる。

また熱可塑性樹脂としては、以下のものを例示することができる。

アクリル樹脂やポリスチレン等のビニル重合系樹脂；

ポリアミド；

ナイロン；

ポリアセタール；

ポリカーボネート；

ポリフェニレンエーテル、

ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル；

環状ポリオレフィン；

ポリフェニレンスルフィド；

ポリテトラフロロエチレン；

ポリスルフォン；

液晶ポリマー；

ポリエーテルエーテルケトン；

熱可塑性ポリイミド

ポリアミドイミド；

[0074] 中でも、一般に放熱材料に主に用いられている樹脂との相性を考えると、エポキシ樹脂、（メタ）アクリル樹脂が好ましい。また、これらは後述する製造方法を採用する際に、加熱又は光照射により容易に硬化できる利点も有する。これらの樹脂は、単独で使用してもよいし、混合して使用することもできる。

以下に、使用に好適なエポキシ樹脂及び（メタ）アクリル樹脂について説明する。

[0075] ＜エポキシ樹脂＞

本発明において使用できるエポキシ樹脂は特に限定されず一般的なものを用いることができる。その具体例は、以下のとおりである。

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；

ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂；

フェノールノボラック型エポキシ樹脂；

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；

脂環式エポキシ樹脂；

複素環型エポキシ樹脂；

グリシジルエステル型エポキシ樹脂；

グリシジルアミン型エポキシ樹脂；

ビフェニル型エポキシ樹脂；

ナフタレン環含有エポキシ樹脂；

シクロペンタジエン含有エポキシ樹脂

上記の中でも、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂が好ましい。

[0076] エポキシ樹脂を硬化させるための硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として一般的なものを用いることができる。具体例としては、以下のものを例示することができる。

熱硬化型硬化剤、例えば、アミン、ポリアミド、イミダゾール、酸無水物、三フッ化ホウ素－アミン錯体、ジシアンジアミド、有機酸ヒドラジド、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等；

光硬化剤、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフロロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフロロホスフェート等；

これらの中でも、アミン、イミダゾール、酸無水物が好ましい。

[0077] アミン硬化剤の具体例としては、以下のアミン化合物を挙げることができる。

鎖状脂肪族アミン、例えば、

ジエチレントリアミン、

トリエチレンテトラミン、

テトラエチレンペンタミン、

ジプロピレンジアミン、

ジエチルアミノプロピルアミン；

環状脂肪族アミン、例えば、

Ｎ－アミノエチルピペラジン、

イソホロンジアミン；

環状芳香族ポリアミン、例えば、

ｍ－キシレンジアミン；

芳香族アミン、例えば、

メタフェニレンジアミン、

ジアミノジフェニルメタン、

ジアミノジフェニルスルホン；

[0078] イミダゾール硬化剤の具体例としては、以下のイミダゾール化合物を挙げることができる。

２－メチルイミダゾール；

２－エチル－４－メチルイミダゾール；

１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾールトリメリテート；

エポキシイミダゾールアダクト；

[0079] 酸無水物硬化剤としては、以下の酸無水物化合物を挙げることができる。

無水フタル酸；

無水トリメリット酸；

無水ピロメリット酸；

無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸；

エチレングリコールビストリメリテート；

無水マレイン酸；

テトラヒドロ無水フタル酸；

メチルテトラヒドロ無水フタル酸；

メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸；

メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸；

ドデセニル無水コハク酸；

ヘキサヒドロ無水フタル酸；

無水コハク酸；

メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物；

アルキルスチレン－無水マレイン酸共重合体；

クロレンド酸無水物；

ポリアゼライン酸無水物；

[0080] また、上記エポキシ樹脂および硬化剤に加え、必要に応じて硬化促進剤を配合して硬化させてもよい。硬化促進剤の具体例としては、以下の化合物を例示することができる。

イミダゾール系硬化促進剤、例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール；

ホスフィン誘導体、例えば、トリフェニルホスフィン、トリス－ｐ－メトキシフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン；

シクロアミジン誘導体、例えば、１，８－ジアザビシクロ（５．４．０）ウンデカ－７－エン；

[0081] さらに、上記エポキシ樹脂、硬化剤、および硬化促進剤の混合物が高粘度の場合、エポキシ基を有する反応性希釈剤をさらに配合させても良い。反応性希釈剤もまた一般的なものを用いることができる。反応希釈剤の具体例としては、以下の化合物を例示することができる。

ｎ－ブチルグリシジルエーテル；

アリルグリシジルエーテル；

スチレンオキサイド；

フェニルグリシジルエーテル；

グリシジルメタクリレート；

ｐ－ｓｅｃ－ブチルフェニルグリシジルエーテル；

ジグリシジルエーテル；

（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル；

（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル；

ブタンジオールジグリシジルエーテル；

ジグリシジルアニリン；

グリセリントリグリシジルエーテル；

[0082] ＜（メタ）アクリル樹脂＞

本発明において使用できる（メタ）アクリル樹脂としては、特に限定されず一般的なものを用いることができる。

[0083] （メタ）アクリル樹脂の形成に使用される単官能モノマーの例としては、以下の化合物を例示することができる。

（メタ）アクリロニトリル；

（メタ）アクリルアミド；

（メタ）アクリル酸；

メチル（メタ）アクリレート；

エチル（メタ）アクリレート；

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート；

ブチル（メタ）アクリレート；

ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート；

コハク酸２－（メタ）アクリロイルオキシエチル；

マレイン酸２－（メタ）アクリロイルオキシエチル及びその塩類；

フタル酸２－（メタ）アクリロイルオキシエチル；

トリフルオロエチル（メタ）アクリレート；

パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート；

パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート；

（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル；

（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル；

（メタ）アクリルオキシエチルハイドロジェンホスフェート；

[0084] （メタ）アクリル樹脂の形成に使用される多官能モノマーの例としては、以下の化合物を例示することができる。

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート；

プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート；

１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート；

１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート；

１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート；

１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート；

グリセロールジ（メタ）アクリレート；

テトラフルオロエチルジ（メタ）アクリレート；

ヘキサフルオロプロピルジ（メタ）アクリレート；

オクタフルオロブチルジ（メタ）アクリレート；

ビス〔２－（メタ）アクリルオキシエチル〕ハイドロジェンホスフェート、

ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物またはプロピレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート；

ビスフェノールＡ－ジエポキシ－アクリル酸付加物；

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート；

ウレタンジ（メタ）アクリレート；

ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート；

[0085] 上記の多官能モノマーは単独で使用して（メタ）アクリル樹脂を形成することもできるし、単官能モノマーと混合して（メタ）アクリル樹脂の形成に用いることもできる。

[0086] 上述した（メタ）アクリルモノマーを重合硬化させるには、熱ラジカル重合開始剤を使用することが可能である。

熱ラジカル重合開始剤の例としては、以下の化合物を例示することができる。

有機過酸化物、例えば、

オクタノイルパーオキシド、

ラウロイルパーオキシド、

ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、

ベンゾイルパーオキシド、

ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、

ｔ－ブチルパーオキシラウレート、

ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、

ジ－ｔ－ブチルパーオキシド；

アゾビス系重合開始剤、例えば、

２，２－アゾビスイソブチロニトリル、

２，２－アゾビス－（２，４－ジメルバレロニトリル）；

上記の重合開始剤の中でも、８０℃～１６０℃で重合させる場合は、ベンゾイルパーオキサイドやｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートなどを好適に用いることができる。

これら重合開始剤は、モノマー１００質量部に対して、０．１～２０質量部、好適には０．５～１０質量部用いるのが一般的である。

[0087] また硬化反応として光硬化を採用する場合には、（メタ）アクリル基の光重合開始剤として公知の開始剤を採用することができる。

[0088] 本発明の疎水性ＡｌＮ粉末をフィラーとして用いる場合、その他のフィラーを含んでも良い。かかるフィラーは必ずしも熱伝導性フィラーでなくてもよく、充填性の向上が期待できる場合は、熱伝導性の低いフィラーと組み合わせても差し支えない。

上記他のフィラーとの併用は、疎水性ＡｌＮ粉末の粒径が小さい場合、その充填性を向上させるために有用であり、特に、D_{50}が前記０．５～８μｍのように特に小粒径の疎水性ＡｌＮ粉末を使用する場合に好適である。この場合、他のフィラーの粒径としては、D_{50}が１５～１００μｍが適当であり、また、他のフィラーは、疎水性ＡｌＮ粉末１００質量部に対して、１５０～９００質量部の範囲で使用することが好ましい。更に、他にフィラーとしては後述するが、中でも、酸化アルミニウムが好ましい。

熱伝導性フィラーとしては、例えば、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、Ｚ

ｎＯ、ＭｇＯ、炭素繊維、ダイヤモンド粒子などが挙げられる。

またシリカ、石英、タルク、マイカ、シリカ－チタニア、シリカ－ジルコニア、シリカ－バリウムオキサイド、シリカ－アルミニウム、シリカ－カルシア、シリカ－ストロンチウムオキサイド、シリカ－マグネシア等の複合酸化物類、ゼオライト、モンモリロナイト等のケイ酸塩類等も熱伝導性フィラーとして使用することができる。

[0089] また上記のフィラーは表面処理されていても良いし、されていなくても良い。表面処理されたその他のフィラーを使用する場合は、一緒に使用する本発明の疎水性ＡＩＮ粉末に使用したシラン化合物と同じまたは類似の性質の疎水化剤を使用したフィラーを用いる方が、充填性において好ましい。

[0090] 樹脂成形体を成形するにあたっては、フィラーと樹脂原料の他に、それ自体公知の添加剤を含有させてもよい。添加剤を入れる目的としてはフィラーの充填性を向上させる効果や、樹脂成形体の機械物性等を向上させる効果などが挙げられる。

このような添加剤は、疎水性ＡＩＮ粉末と樹脂の密着性を阻害しない性状のものや、熱伝導性を阻害しない性状のものであれば特に制限なく使用できる。ただし窒化アルミニウムの加水分解を促進するものや窒化アルミニウムと反応して異なる化合物を生成するものの使用は避けるべきである。また、最終的な樹脂成形体に成形する過程で除去されるのであれば、有機溶媒を使用しても差し支えない。

[0091] 上記の添加剤としては、疎水性ＡＩＮや他の一般的なフィラーとの親和性の点から、特にシラン化合物が好適に使用できる。

シラン化合物は、樹脂１００質量部に対して、０．０１～５質量部の割合で配合することが好ましい。

添加剤として使用されるシラン化合物の具体例は、以下のとおりである。

[0092] エポキシ基含有シラン、例えば、

３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、

３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、

３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、

３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、

２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン；

メタクリル基含有シラン、例えば、

３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、

３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、

３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、

３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、

３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン；

アミノ基含有シラン、例えば、

３－アミノプロピルトリメトキシシラン、

３－アミノプロピルトリエトキシシラン、

２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、

３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、

２－アミノエチル－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、

３－ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、

３－ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、

Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン；

アルキルシラン、例えば、

メチルトリメトキシシラン、

ジメチルジメトキシシラン、

ジメチルジエトキシシラン、

トリメチルメトキシシラン、

エチルトリメトキシシラン、

ｎ－プロピルトリメトキシシラン、

イソブチルトリメトキシシラン、

イソブチルトリエトキシシラン、

ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、

ｎ－ヘキシルトリエトキシシラン、

シクロヘキシルトリメトキシシラン、

シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、

ｎ－オクチルトリエトキシシラン、

ｎ－デシルトリエトキシシラン、

ｎ－ヘキサデシルトリエトキシシラン、

ｎ－オクタデシルトリエトキシシラン；

フッ化アルキルシラン、例えば、

トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、

トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン；

芳香族基含有シラン、例えば、

フェニルトリメトキシシラン、

フェニルトリエトキシシラン、

ジフェニルジメトキシシラン、

ジフェニルジエトキシシラン；

メルカプト基含有シラン、例えば、

３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、

３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン；

ビニル含有シラン、例えば、

ビニルトリメトキシシラン、

ビニルトリエトキシシラン；

その他のシラン化合物、例えば、

ｐ－スチリルトリメトキシシラン、

アリルトリメトキシシラン、

トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、

３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、

３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン；

[0093] 本発明の疎水性ＡＩＮ粉末と樹脂とよりなる樹脂組成物は、放熱樹脂材料として好適に使用することができる。

[0094] 本発明の疎水性ＡＩＮ粉末を用いて製造された放熱樹脂材料の用途としては、例えば家電製品、自動車、ノート型パーソナルコンピュータなどに搭載される半導体部品からの発熱を効率よく放熱するための放熱部材の材料を挙げることができる。これらの具体例としては、例えば放熱グリース、放熱ゲル、放熱シート、フェイズチェンジシート、接着剤などを挙げることができる。上記複合材料は、これら以外にも、例えばメタルベース基板、プリント基板、フレキシブル基板などに用いられる絶縁層、半導体封止剤、アンダーフィル、筐体、放熱フィンなどとしても使用することができる。

実施例

[0095] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0096] 使用した原材料および物性測定条件を以下に記す。

[0097] ［原料ＡＩＮ粉末］

・Ａ１：トクヤマ社製の還元窒化法で作製されたＨ　Ｎｏ．１グレード粉末。

・D_{50}＝１．２０μｍ

・比表面積　２．６０m^2／ｇ

・酸素濃度　０．８質量％

・表面水酸基量　１．４個／ｎm^2

・Ａ２：トクヤマ社製の還元窒化法で作製されたＨＦ－０５グレード粉末。

・D_{50}＝４．９５μｍ

・比表面積　０．８０m^2／ｇ

・酸素濃度　０．８質量％

・表面水酸基量　１．３個／ｎm^2

・Ａ３：直接窒化法で作製したＡＩＮ粉末。

・D_{50}＝１．１８μｍ

・比表面積　２．７２ｍ^2／ｇ

・酸素濃度　０．５質量％

・表面水酸基量　０．３個／ｎｍ^2

[0098] ［酸化アルミニウム］

ＡＩＮ粉末と組合せて使用する酸化アルミニウムフィラーとして、昭和電工製Ａ２０ｓ（平均粒径２２．７μｍ）を使用した。

[0099] ［疎水化剤］

・ＭＭＳ：メチルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９８％）

・ＤＭＤＳ：ジメチルジメトキシシラン（東京化成工業、＞９８％）

・ＰＲＭＳ：プロピルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９８％）

・ＨＥＳ：ヘキシルトリエトキシシラン（東京化成工業、＞９８％）

・ＯＥＳ：オクチルトリエトキシシラン（東京化成工業、＞９７％）

・ＧＰＳ：３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９７％）

・ＧＯＳ：８－グリシドキシオクチルトリメトキシシラン（信越化学工業、＞９９％）

・ＥＣＨＳ：２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９７％）

・ＭＰＳ：３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９８％）

・ＭＯＳ：８－メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン（信越化学工業、＞９９％）

・ＶＭＳ：ビニルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９８％）

・ＰＭＳ：フェニルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９８％）

・ＰＡＰＳ：Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業、＞９５％）

・ＡＭＳ：３－アミノプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９７％）

・ＡＥＰＳ：２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業、＞９７％）

・ＡＥＯＳ：Ｎ－２－（アミノエチル）－８－アミノオクチルトリメトキシシラン（信越化学工業、＞９５％）

・ＤＭＳ：デシルトリメトキシシラン（富士フィルム和光純薬、＞９８％）

［エポキシ樹脂］

・エポキシ樹脂ｊＥＲ８２８（三菱ケミカル製）

・アミン硬化剤ｊＥＲ　ＣｕｒｅＷ（三菱ケミカル製）

［メタクリル樹脂］

・ＢＰＥ－１００：エトキシ化ビスフェノールＡジメタクリレート（新中村化学製）

・３Ｇ：トリエチレングリコールジメタクリレート（富士フィルム和光純薬）

［メタクリル樹脂用硬化触媒］

・パーブチルＯ：ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート（日油製）

[0100] ［比表面積］

有機無機複合粒子粉末のＢＥＴ比表面積測定には、比表面積測定装置（島津製作所製：フローソーブ２－２３００型）を用いて、ＢＥＴ法（窒素吸着１点法）により求めた。測定には有機無機複合粒子粉末２ｇを用い、予め窒素ガスフロー中で１００℃で乾燥処理を１時間実施したものを測定に用いた。

[0101] ［粒度分布］

原料ＡＩＮは水を測定時の溶媒に使用する。疎水性ＡＩＮはエタノールを測定時の溶媒に使用する。ＡＩＮ粉末を溶媒中に０．２質量％濃度で分散し、２００Ｗ程度の超音波照射を２分間行うことにより分散させた液体について、レーザー回折散乱型粒度分布計を用いて粒度分布を測定する。粒径の体

積頻度分布において、粒径が小さい方から体積頻度を累積して、累積値が５０％となるところの粒径の値をD_{50}、９０％となるところの粒径の値をD_{90}とした。また本発明ではD_{50}の値を平均粒径とする。

[0102] ［炭素分析、疎水基密度］

疎水性ＡＩＮ粉末の炭素含有量を炭素分析装置（例えば堀場製作所製ＥＭＩＡ－１１０）で測定した。粉末を酸素気流中１３５０℃にて二酸化炭素ガスが発生しなくなるまで燃焼し、発生した二酸化炭素量から各粉末の炭素含有量を定量した。本文中に示したシラン化合物由来の炭素含有量を算出する式を用い、疎水性ＡＩＮ粉末の疎水化処理層由来の炭素含有量を算出した。また、上記炭素含有量より、疎水基密度を算出した。

[0103] ［表面水酸基量］

ＡＩＮ粉末をヘキサメチルジシラザンで乾式処理した際にＡＩＮ表面に生成したトリメチルシリル基量を、炭素分析により測定し、その量より表面水酸基量を算出した。

[0104] ［ＡＩＮ粉末の酸素濃度］

ＡＩＮ粉末の酸素濃度を堀場製作所製・酸素分析装置により測定した。

尚、ＡＩＮ粒子において、酸素は、少なくとも７０％以上が表面の酸化層に存在していることを確認している。

[0105] ［ＡＩＮ粉末の分解率（耐水性）］

原料ＡＩＮ粉末または疎水性ＡＩＮ粉末の耐水性を次の通り評価した。容量５０ｃｍ^{3}のフッ素樹脂製容器に試料粉末１ｇとイオン交換水５０ｇを入れ、２５℃で２４時間密閉下で保存した後、容器を開放し、採取した水のアンモニウムイオン量をイオンクロマトグラフィーで定量した。ＡＩＮが式（１）に従い加水分解したと仮定し、アンモニウムイオンの物質量からＡＩＮの分解率を計算で求めた。

$$AlN+3H_2O \rightarrow Al(OH)_3+NH_3 \quad (1)$$

[0106] ［樹脂内基本加水分解率（耐水性）］

試料ＡＩＮ粉末として、原料ＡＩＮ粉末または疎水性ＡＩＮ粉末を充填し

た樹脂組成物について、耐水性の試験を次の通り実施した。前記硬化剤を２０質量％で添加した前記エポキシ樹脂に、試料ＡＩＮ粉末を２５質量％の充填量となる割合で添加し、これらを乳鉢で１５分間混練した。上記混練物を１５０℃、２０ＭＰａで１時間熱プレス成形し、さらに１８０℃で１時間追加加熱して硬化させ、φ１０ｍｍ、厚み１．２ｍｍの樹脂組成物よりなる円盤状硬化体を得た。

[0107] 容量５０ｃｃの蓋付きのフッ素樹脂製容器に、得られた試料（硬化体）とイオン交換水５０ｃｃを入れ、１２０℃で９０時間、静置保存した後、１０℃に冷却後容器を開放し、採取した水のアンモニウムイオン量をイオンクロマトグラフィーで定量し、ＡＩＮが式（１）に従い加水分解したと仮定し、上記アンモニウムイオンの測定値から樹脂内基本加水分解率を計算で求めた。

[0108] ［樹脂組成物の耐水性試験］

以下の方法により樹脂組成物を作成し、前記樹脂内基本加水分解率（耐水性）の測定方法に準じて、分解率（耐水性）を測定した。

[0109] ＜エポキシ樹脂組成物＞

下記の原材料を秤取し、乳鉢で１５分間混練して混錬物を得た。

・疎水性ＡＩＮ粉末　０．４７ｇ、

・酸化アルミニウム粉末Ａ２０ｓ　１．３３ｇ、

・エポキシ樹脂ｊＥＲ８２８　０．１２ｇ、

・硬化剤ＣｕｒｅＷ　０．０３ｇ

得られた混練物を１５０℃２０ＭＰａで１時間熱プレス成形し、さらに１８０℃１時間追加加熱を実施して、φ１０ｍｍ、厚み１．２ｍｍの樹脂組成物よりなる円盤状硬化体を得た。

[0110] ＜アクリル樹脂組成物＞

下記の原材料を秤取し、乳鉢で１５分間混練して混錬物を得た。

・疎水性ＡＩＮ粉末　０．４７ｇ

・酸化アルミニウム粉末Ａ２０ｓ　１．３３ｇ

・メタクリレートモノマーＢＰＥ－１００　０．１０５ｇ

・３Ｇ　０．０４５ｇ

・パーブチルＯ　０．００１ｇ

得られた混練物を１５０℃２０ＭＰａで３時間熱プレス成形を実施してφ１０ｍｍ、厚み１．２ｍｍの樹脂組成物よりなる円盤状硬化体を得た。

[0111] 実施例１～２２、比較例１～７；

以下の製造例に記載の方法により疎水性ＡＩＮ粉末を得た（表１参照）。得られた疎水性ＡＩＮ粉末について、前記した方法に従って、D_{50}、炭素含有量、疎水基密度、比表面積、疎水化度、粉末の分解率、樹脂内基本加水分解率を測定した。また、疎水性ＡＩＮ粉末を使用して、前記エポキシ樹脂組成物、アクリル樹脂組成物を製造し、その耐水性試験を行った。結果を表２及び表３にまとめて示す。

[0112] ＜製造例＞

表１に示す原料窒化アルミニウム粉末を６００ｇ、表１に示す疎水化剤を３０ｍｍｏｌ／ｇに相当する２．４５ｇ、及びイソプロピルアルコール１２００ｇをガラス製ナスフラスコに入れ、フッ素樹脂製攪拌羽根で３０分攪拌した。ロータリーエバポレータにてイソプロピルアルコールを５０℃で減圧除去した後、１００℃で減圧乾燥し、疎水性窒化アルミニウム粉末を得た。

[0113] 比較例８；

表面処理を施していないＡＩＮ粉末Ａ１の疎水化度、粉末の分解率、樹脂内基本加水分解率を測定した。また、疎水性ＡＩＮ粉末を使用して、前記エポキシ樹脂組成物、アクリル樹脂組成物を製造し、その耐水性試験を行った。結果を表２及び表３にまとめて示す。

[0114]

[表1]

	製造例	原料ＡｌＮ		疎水化剤	
		略号	粒径Ｄ５０（μｍ）	略号	使用量（ｇ）
実施例１	製造例１	Ａ１	1.20	ＭＭＳ	2.45
実施例２	製造例２	Ａ１	1.20	ＤＭＤＳ	2.16
実施例３	製造例３	Ａ１	1.20	ＰＲＭＳ	3.72
実施例４	製造例４	Ａ１	1.20	ＨＥＳ	4.47
実施例５	製造例５	Ａ１	1.20	ＯＥＳ	4.98
実施例６	製造例６	Ａ１	1.20	ＧＰＳ	5.01
実施例７	製造例７	Ａ１	1.20	ＧＯＳ	5.52
実施例８	製造例８	Ａ１	1.20	ＥＣＨＳ	4.44
実施例９	製造例９	Ａ１	1.20	ＭＰＳ	5.23
実施例１０	製造例１０	Ａ１	1.20	ＭＯＳ	5.73
実施例１１	製造例１１	Ａ１	1.20	ＶＭＳ	3.43
実施例１２	製造例１２	Ａ１	1.20	ＰＭＳ	4.33
実施例１３	製造例１３	Ａ１	1.20	ＰＡＰＳ	4.60
実施例１４	製造例１４	Ａ１	1.20	ＡＭＳ	3.99
実施例１５	製造例１５	Ａ１	1.20	ＡＥＰＳ	4.00
実施例１６	製造例１６	Ａ１	1.20	ＡＥＯＳ	5.27
実施例１７	製造例１７	Ａ２	4.95	ＨＥＳ	4.47
実施例１８	製造例１８	Ａ２	4.95	ＯＥＳ	4.98
実施例１９	製造例１９	Ａ２	4.95	ＧＰＳ	5.01
実施例２０	製造例２０	Ａ２	4.95	ＧＯＳ	5.52
実施例２１	製造例２１	Ａ２	4.95	ＭＰＳ	5.23
実施例２２	製造例２２	Ａ２	4.95	ＭＯＳ	5.73
比較例１	製造例２３	Ａ１	1.20	ＤＭＳ	4.73
比較例２	製造例２４	Ａ３	1.18	ＨＥＳ	4.47
比較例３	製造例２５	Ａ３	1.18	ＯＥＳ	4.98
比較例４	製造例２６	Ａ３	1.18	ＧＰＳ	5.01
比較例５	製造例２７	Ａ３	1.18	ＧＯＳ	5.52
比較例６	製造例２８	Ａ３	1.18	ＭＰＳ	5.23
比較例７	製造例２９	Ａ３	1.18	ＭＯＳ	5.73
比較例８	－	Ａ１	1.20	－	－

[0115]

[表2]

	疎水性ＡｌＮ粉末				
	粒径 Ｄ５０ (μｍ)	炭素 含有量 (ｗｔ％)	比表面積 (m^2／ｇ)	疎水基 密度 (個／nm^2)	疎水化度
実施例１	1.29	0.110	2.40	2.02	25
実施例２	1.30	0.113	2.31	2.44	27
実施例３	1.25	0.095	2.42	1.06	12
実施例４	1.23	0.145	2.38	1.47	40
実施例５	1.21	0.193	2.34	1.79	45
実施例６	1.28	0.274	2.42	2.44	1
実施例７	1.27	0.435	2.28	3.73	3
実施例８	1.31	0.330	2.38	3.38	2
実施例９	1.26	0.158	2.45	1.33	15
実施例１０	1.28	0.442	2.32	3.59	20
実施例１１	1.26	0.114	2.46	1.46	12
実施例１２	1.25	0.167	2.43	1.72	15
実施例１３	1.28	0.149	2.49	1.41	20
実施例１４	1.33	0.120	2.35	1.38	1
実施例１５	1.35	0.188	2.30	2.21	1
実施例１６	1.37	0.202	2.28	1.82	3
実施例１７	5.01	0.123	0.74	4.01	38
実施例１８	5.03	0.131	0.73	3.89	42
実施例１９	5.11	0.094	0.74	2.74	1
実施例２０	5.18	0.164	0.69	4.65	3
実施例２１	5.08	0.134	0.73	3.79	12
実施例２２	5.13	0.171	0.68	4.74	18
比較例１	1.24	0.168	2.29	1.67	55
比較例２	1.16	0.071	2.69	0.64	10
比較例３	1.16	0.069	2.65	0.57	15
比較例４	1.18	0.075	2.68	0.60	0
比較例５	1.23	0.112	2.53	0.87	0
比較例６	1.17	0.078	2.67	0.60	3
比較例７	1.22	0.098	2.56	0.72	5
比較例８	－	－	－	0.00	0

[0116]

[表3]

	疎水性ＡｌＮ粉末		エポキシ樹脂	アクリル樹脂
	粉末 分解率 (%)	基本加水 分解率 (%)	分解率 (%)	分解率 (%)
実施例１	0.00	23.1	22.3	18.3
実施例２	0.00	22.6	21.7	16.1
実施例３	0.10	10.9	10.2	9.6
実施例４	0.00	7.1	6.5	6.1
実施例５	0.00	6.3	5.8	4.8
実施例６	0.06	18.0	17.3	21.3
実施例７	0.01	4.1	3.6	7.8
実施例８	0.10	19.9	19.2	22.5
実施例９	0.00	24.8	24.3	12.8
実施例１０	0.00	6.1	5.5	5.2
実施例１１	0.00	13.4	12.8	11.6
実施例１２	0.00	11.9	11.2	8.3
実施例１３	0.00	4.2	3.9	12.6
実施例１４	1.07	15.5	14.8	21.8
実施例１５	0.47	12.9	12.2	20.1
実施例１６	2.55	24.8	24.1	23.7
実施例１７	0.00	12.3	11.5	10.8
実施例１８	0.00	11.4	10.9	9.9
実施例１９	0.10	18.8	18.3	22.9
実施例２０	0.00	10.4	9.8	11.6
実施例２１	0.00	24.9	24.2	14.6
実施例２２	0.10	11.0	10.3	7.1
比較例１	0.00	33.9	32.1	29.6
比較例２	52.1	31.6	30.3	29.1
比較例３	45.6	30.8	29.1	28.4
比較例４	81.3	33.5	32.5	40.6
比較例５	68.6	31.8	30.6	37.2
比較例６	96.5	59.1	56.8	30.5
比較例７	72.1	54.6	52.4	29.6
比較例８	100	62.7	61.5	58.3

請求の範囲

[請求項1] 疎水化度が１～４５の疎水性窒化アルミニウム粉末であって、

疎水化剤由来の炭素含有量が０．１～０．５質量％の範囲にあり、該疎水化剤がシラン化合物であることを特徴とする疎水性窒化アルミニウム粉末。

[請求項2] 前記シラン化合物の分子量が４００以下である請求項１に記載の疎水性窒化アルミニウム粉末。

[請求項3] 疎水化度が１～３０の範囲にある請求項１に記載の疎水性窒化アルミニウム粉末。

[請求項4] エタノール溶媒を使用して、レーザー回折散乱型粒度分布計で測定される粒度分布において、累積体積５０％粒径D_{50}が０．５～２０μｍである請求項１に記載の疎水性窒化アルミニウム粉末。

[請求項5] アミン硬化剤を２０質量％含むエポキシ樹脂１００質量部に対して２５質量部の量で疎水性窒化アルミニウム粉末を配合した樹脂組成物により成形されたφ１０ｍｍ×１．２ｍｍ厚の成形体を試験体とし、該試験体を１２０℃のイオン交換水５０ｇ中に９０時間浸漬した後に測定される前記窒化アルミニウムの分解率が２５％以下である請求項１に記載の疎水性窒化アルミニウム粉末。

[請求項6] 請求項１に記載の疎水性窒化アルミニウム粉末を含む樹脂組成物。

[請求項7] 樹脂１００質量部当り、１０～１５００質量部の量で前記疎水性窒化アルミニウム粉末を含む請求項６に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記樹脂が、エポキシ樹脂または（メタ）アクリル樹脂である請求項７に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 原料粉末として非疎水性窒化アルミニウム粉末を用意する工程；

前記原料粉末とシラン化合物とを混合し、疎水化度が１～４５となり、さらにシラン化合物由来の炭素含有量が０．１～０．５質量％の範囲となるように、該原料粉末の表面処理を行う表面処理工程；

を含む疎水性窒化アルミニウム粉末の製造方法。

[請求項10] 前記シラン化合物の分子量が４００以下である請求項９に記載の疎水性窒化アルミニウム粉末の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/045777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 21/072(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***C08K 3/28***(2006.01)i; ***C08K 9/06***(2006.01)i; ***C08L 63/00***(2006.01)i
FI: C01B21/072 R; C08K3/013; C08K3/28; C08K9/06; C08L63/00 C

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)

C01B21/072; C08K3/013; C08K3/28; C08K9/06; C08L63/00

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/164123 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 13 September 2018 (2018-09-13) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2006-290667 A (TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) 26 October 2006 (2006-10-26) entire text, all drawings	1-10
A	YUAN, Y. et al. Journal of Materials Science. 19 July 2018, vol. 29, pp. 14890-14896, <DOI:10.1007/s10854-018-9627-6> entire text, all drawings	1-10
A	CHUNG, S. -L. et al. Polymer Composites. 06 July 2017, vol. 39, pp. E2125-E2133, <DOI:10.1002/PC.24481> entire text, all drawings	1-10
A	JP 2016-088829 A (MIKASA SANGYO COMPANY LIMITED) 23 May 2016 (2016-05-23) entire text, all drawings	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
"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	Date of mailing of the international search report
14 January 2022	**08 February 2022**
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

International application No.
PCT/JP2021/045777

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103289325 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 September 2013 (2013-09-11) entire text, all drawings	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/045777

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/164123 A1	13 September 2018	US 2019/0389725 A1 entire text, all drawings EP 3594178 A1 CN 110088039 A KR 10-2019-0120747 A TW 201838914 A	
JP 2006-290667 A	26 October 2006	(Family: none)	
JP 2016-088829 A	23 May 2016	(Family: none)	
CN 103289325 A	11 September 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/045777

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 21/072(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/28(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i
FI: C01B21/072 R; C08K3/013; C08K3/28; C08K9/06; C08L63/00 C

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））

C01B21/072; C08K3/013; C08K3/28; C08K9/06; C08L63/00

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2018/164123 A1 (株式会社トクヤマ) 13.09.2018 (2018-09-13) 全文，全図	1-10
A	JP 2006-290667 A (東洋アルミニウム株式会社) 26.10.2006 (2006-10-26) 全文，全図	1-10
A	YUAN, Y. et al., Journal of Materials Science, 2018.07.19, Vol.29, pp.14890-14896, <DOI：10.1007/s10854-018-9627-6> 全文，全図	1-10
A	CHUNG, S. -L. et al., POLYMER COMPOSITES, 2017.07.06, Vol.39, pp.E2125-E2133, <DOI：10.1002/PC.24481> 全文，全図	1-10
A	JP 2016-088829 A (三笠産業株式会社) 23.05.2016 (2016-05-23) 全文，全図	1-10
A	CN 103289325 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11.09.2013 (2013-09-11) 全文,全図	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	国際調査報告の発送日
14.01.2022	08.02.2022

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）
佐藤　慶明 4G 1189

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/JP2021/045777

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/164123 A1	13.09.2018	US 2019/0389725 A1 全文，全図 EP 3594178 A1 CN 110088039 A KR 10-2019-0120747 A TW 201838914 A	
JP 2006-290667 A	26.10.2006	（ファミリーなし）	
JP 2016-088829 A	23.05.2016	（ファミリーなし）	
CN 103289325 A	11.09.2013	（ファミリーなし）	