(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0135679
(43) 공개일자 2023년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/064 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 21/064 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7029819
(22) 출원일자(국제) 2022년03월17일
심사청구일자 2023년09월01일
(85) 번역문제출일자 2023년09월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/012331
(87) 국제공개번호 WO 2022/202618
국제공개일자 2022년09월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-049932 2021년03월24일 일본(JP)

(71) 출원인
덴카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2초메, 1-1
(72) 발명자
다케다 고
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시무로마치 2초메 1반 1고 덴카 주식회사 내
오가타 시게오미
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시무로마치 2초메 1반 1고 덴카 주식회사 내
다나카 레이
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시무로마치 2초메 1반 1고 덴카 주식회사 내
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **육방정 질화 붕소 분말, 및 수지 조성물**

(57) 요 약

본 개시의 일 측면은, 육방정 질화 붕소의 일차 입자를 포함하고, 비표면적이 2.5㎡/g 이하이고, 흑연화 지수가 2.0 이하이며, 순도가 99질량% 이상인, 육방정 질화 붕소 분말을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08L 101/00 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/80 (2013.01)
C08K 2003/385 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

육방정 질화 붕소의 일차 입자를 포함하고,

비표면적이 2.5m^2/g 이하이고, 흑연화 지수가 2.0 이하이며, 순도가 99질량% 이상인, 육방정 질화 붕소 분말.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일차 입자의 원형도가 0.8 이상인, 육방정 질화 붕소 분말.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

500℃로 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이 300ppm 미만인, 육방정 질화 붕소 분말.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

200℃로 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이 250ppm 미만인, 육방정 질화 붕소 분말.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

201~500℃까지 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이 100ppm 미만인, 육방정 질화 붕소 분말.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

일차 입자의 평균 입자경이 7.0㎛ 이상인, 육방정 질화 붕소 분말.

청구항 7

수지와, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 육방정 질화 붕소 분말을 함유하는 수지 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 육방정 질화 붕소 분말, 및 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 트랜지스터, 사이리스터, 및 CPU 등의 전자 부품에 있어서는, 사용 시에 발생하는 열을 효율 좋게 방열(放熱)하는 것이 중요한 문제가 되고 있다. 그 때문에, 이와 같은 전자 부품과 함께, 높은 열전도성을 갖는 방열 부재가 이용된다. 한편, 질화 붕소 입자는, 고열전도성 및 고절연성을 갖고 있기 때문에, 방열 부재에 있어서의 충전재로서 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 수지 등의 절연성 방열재의 충전재로서 이용한 경우에, 상기 수지 등의 열전도율 및 내전압(절연 파괴 전압)을 높일 수 있는 육방정 질화 붕소 분말 및 그 제조 방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2019-116401호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 근년, 전자 부품을 탑재한 디바이스에서는 신호의 고속 전송화나 대용량화가 진행되고 있다. 이 때문에, 방열 부재에도 전술한 경향에 대응할 수 있는 특성이 요구되고 있다. 구체적으로는 유전정접이 작은 방열 부재가 바람직하다.

[0006] 방열 부재의 유전정접을 저하시키는 방법으로서는, 예를 들면, 사용하는 수지로서 유전정접이 작은 수지를 이용하는 것이 생각된다. 그러나, 저유전정접의 수지로서 알려진 액정성 폴리머나 불소 수지 등은, 저유전정접이지만, 가공성, 열적 특성, 및 기계 특성 등이 당해 용도에 있어서는 부족하다. 그래서 열적 특성의 향상의 관점에서, 일반적으로는 충전재가 사용되고 있다. 그러나, 충전재의 배합에 따라서는 수지의 저유전정접의 특성이 충분히 발휘되지 않는 경우가 생길 수 있다.

[0007] 본 개시는, 저유전정접의 방열 부재를 제조 가능한 육방정 질화 붕소 분말, 및 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 개시의 일 측면은, 육방정 질화 붕소의 일차 입자를 포함하고, 비표면적이 2.5m^2/g 이하이고, 흑연화 지수가 2.0 이하이며, 순도가 99질량% 이상인, 육방정 질화 붕소 분말을 제공한다.

[0009] 상기 육방정 질화 붕소 분말은, 비표면적이 작아, 유전정접의 상승을 초래하는 물이나 불순물의 흡착이 억제되어 있고, 추가로, 흑연화 지수 및 순도가 소정 범위가 되는 것에 의해, 육방정 질화 붕소 자체로부터 유전정접을 상승시키는 성분의 발생이 억제되어 있다. 이에 의해, 저유전정접의 방열 부재를 제조하는 충전재로서 적합하다.

[0010] 상기 일차 입자의 원형도가 0.8 이상이어도 된다.

[0011] 상기 육방정 질화 붕소 분말은, 500℃로 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이 300ppm 미만이어도 된다.

[0012] 상기 육방정 질화 붕소 분말은, 200℃로 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이 250ppm 미만이어도 된다.

[0013] 상기 육방정 질화 붕소 분말은, 201~500℃까지 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이 100ppm 미만이어도 된다.

[0014] 상기 육방정 질화 붕소 분말에 있어서, 일차 입자의 평균 입자경이 7.0㎛ 이상이어도 된다.

[0015] 본 개시의 일 측면은, 수지와, 전술한 육방정 질화 붕소 분말을 함유하는 수지 조성물을 제공한다.

[0016] 상기 수지 조성물은, 전술한 육방정 질화 붕소 분말을 함유하므로, 저유전정접이 될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 개시에 의하면, 저유전정접의 방열 부재를 제조 가능한 육방정 질화 붕소 분말, 및 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 개시의 실시형태에 대하여 설명한다. 단, 이하의 실시형태는, 본 개시를 설명하기 위한 예시이며, 본 개시를 이하의 내용에 한정하는 취지는 아니다.

[0019] 본 명세서에 있어서 예시하는 재료는 특별히 언급하지 않는 한, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중의 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우에는, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0020] 육방정 질화 붕소 분말의 일 실시형태는, 육방정 질화 붕소의 일차 입자를 포함하고, 비표면적이 2.5m^2/g 이하이고, 흑연화 지수가 2.0 이하이며, 순도가 99질량% 이상이다. 육방정 질화 붕소 분말은, 육방정 질화 붕소의 일차 입자의 집합물이어도 된다.

[0021] 육방정 질화 붕소 분말의 비표면적의 상한치는 2.5m^2/g 이하이지만, 예를 들면, 2.2m^2/g 이하, 2.0m^2/g 이하, 1.8m^2/g 이하, 또는 1.6m^2/g 이하여도 된다. 비표면적의 상한치가 상기 범위 내이면, 수분 등의 흡착을 억제하여, 유전정접을 보다 저하시킬 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말의 비표면적의 하한치는, 예를 들면, 0.5m^2/g 이상, 0.8m^2/g 이상, 1.0m^2/g 이상, 1.2m^2/g 이상, 또는 1.4m^2/g 이상이어도 된다. 비표면적의 하한치가 상기 범위 내이면, 육방정 질화 붕소 분말을 보다 저유전정접화할 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말의 비표면적은 전술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 예를 들면, 0.5~2.5m^2/g, 또는 1.0~2.2m^2/g이어도 된다.

[0022] 본 명세서에 있어서의 비표면적은, JIS Z 8830:2013 「가스 흡착에 의한 분체(고체)의 비표면적 측정 방법」의 기재에 준거하여, 비표면적 측정 장치를 이용하여 측정되는 값을 의미하고, 질소 가스를 사용한 BET 일점법을 적용하여 산출되는 값이다. 보다 구체적으로는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법으로 측정한다.

[0023] 육방정 질화 붕소는 바람직하게는 결정성이 높은 것이다. 본 실시형태의 질화 붕소 분말에 있어서는, 전술한 결정성의 지표로서 흑연화 지수(Graphitization Index(G. I.)라고 하는 경우도 있다)를 이용한다. 즉, 흑연화 지수가 낮은 육방정 질화 붕소를 포함하는 질화 붕소 분말은, 불순물이 보다 저감되어 있어 유전정접의 상승이 억제될 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말의 흑연화 지수의 상한치는 2.0 이하이지만, 예를 들면, 1.9 이하, 1.5 이하, 또는 1.3 이하여도 된다. 육방정 질화 붕소 분말의 흑연화 지수의 상한치가 상기 범위 내인 것에 의해, 유전정접을 보다 저하시킬 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말의 흑연화 지수의 하한치는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 0.8 이상, 또는 1.0 이상이어도 된다. 육방정 질화 붕소 분말의 흑연화 지수의 하한치가 상기 범위 내인 것에 의해, 저유전정접과 고방열성을 보다 높은 수준으로 양립시킬 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말의 흑연화 지수는 전술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 예를 들면, 1.0~2.0이어도 된다.

[0024] 본 명세서에 있어서의 흑연화 지수는, 흑연의 결정성의 정도를 나타내는 지표치로서도 알려져 있는 지표이다(예를 들면, J. Thomas, et. al, J. Am. Chem. Soc. 84, 4619(1962) 등). 흑연화 지수는, 육방정 질화 붕소의 일차 입자를 분말 X선 회절법으로 측정한 스펙트럼에 기초하여 산출한다. 우선, X선 회절 스펙트럼에 있어서, 육방정 질화 붕소의 일차 입자의 (100)면, (101)면 및 (102)면에 대응하는 각 회절 피크의 적분 강도(즉, 각 회절 피크)와 그 베이스라인으로 둘러싸이는 면적치(단위는 임의)를 산출하여, 각각 S100, S101, 및 S102로 한다. 산출된 면적치를 이용하여, [(S100+S101)/S102]의 값을 산출하여, 흑연화 지수를 결정한다. 보다 구체적으로는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 결정한다.

[0025] 육방정 질화 붕소 분말의 순도는 보다 높은 것어어도 되고, 예를 들면, 99.5질량% 이상, 또는 99.8질량% 이상이어도 된다. 본 명세서에 있어서의 질화 붕소 분말의 순도는, 적정에 의해 산출되는 값을 의미한다. 보다 구체적으로는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법으로 적정을 행하여 결정한다.

[0026] 육방정 질화 붕소의 일차 입자는, 방열 부재 등을 조제할 때의 수지 등에 대한 충전성을 향상시켜, 방열 부재의 열전도성 및 유전율과 같은 특성을 등방적으로 하는 관점에서, 바람직하게는, 구상 또는 구상에 가까운 형상이어도 된다. 일차 입자의 원형도는, 예를 들면, 0.80 이상, 0.85 이상, 0.88 이상, 또는 0.90 이상이어도 된다.

[0027] 본 명세서에 있어서의 일차 입자의 원형도란 이하의 방법에 의해 측정되는 평균 원형도를 의미한다. 구체적으로는, 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 촬영한 질화 붕소 입자의 상(배율: 10,000배, 화상 해상도: 1280×1024픽셀)에 대하여, 화상 해석 소프트웨어를 이용한 화상 해석에 의해, 질화 붕소 입자의 투영 면적(S) 및 주위 길이(L)를 산출한다. 그리고, 얻어진 투영 면적(S) 및 주위 길이(L)를 이용하여, 이하의 식: 원형도=$4\pi S/L^2$에 따라 원형도를 구한다. 임의로 선택된 100개의 질화 붕소 입자에 대하여 구한 원형도의 평균치를 평균 원형도로 정의한다. 화상 해석 소프트웨어로서는, 예를 들면, 마운테크사제의 「MacView」(상품명) 등을 사용할 수 있다.

[0028] 상기 육방정 질화 붕소 분말에 있어서, 일차 입자의 평균 입자경의 하한치는, 예를 들면, 7.0㎛ 이상, 7.5㎛ 이상, 8.0㎛ 이상, 8.5㎛ 이상, 또는 9.0㎛ 이상이어도 된다. 평균 입자경의 하한치가 상기 범위 내이면, 충전성이나 방열성의 관점에서 적합하게 사용할 수 있다. 상기 일차 입자의 평균 입자경의 상한치는, 예를 들면, 40㎛ 이하, 30㎛ 이하, 20㎛ 이하, 15㎛ 이하, 또는 10㎛ 이하여도 된다. 평균 입자경의 상한치가 상기 범

위 내이면, 수지 조성물의 성형성을 양호하게 할 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말에 있어서의 일차 입자의 평균 입자경은 전술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들면, 7.0~40㎛, 또는 7.5~15㎛여도 된다. 예를 들면, 수지 중에 육방정 질화 붕소 분말을 분산시키고 시트상으로 성형하여 이용하는 경우에는, 시트의 두께에 맞추어 상기 일차 입자의 평균 입자경을 선택해도 된다.

[0029] 본 명세서에 있어서의 평균 입자경은, 육방정 질화 붕소 분말에 대한 호모지나이저 처리를 행한 샘플을 대상으로 하여 측정하여 얻어지는 값이며, 응집 입자를 포함하지 않는 평균 입자경이다. 본 명세서에 있어서의 평균 입자경은 또한, 누적 입도 분포의 누적치가 50%가 되는 입자경(메디안 직경, d50)이다. 본 명세서에 있어서의 평균 입자경은, ISO 13320:2009의 기재에 준거하여, 레이저 회절 산란법 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정한다. 구체적으로는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법으로 측정한다. 레이저 회절 산란법 입도 분포 측정 장치로서는, 예를 들면, 베크만 쿨터사제의 「LS-13 320」(장치명) 등을 사용할 수 있다.

[0030] 육방정 질화 붕소 분말은 그 표면에 수분을 흡착할 수 있다. 수분을 흡착한 육방정 질화 붕소 분말에 대해서 주기적인 전장을 인가했을 때에, 전기에너지의 일부가 열에너지로서 소비되는 것을 촉진할 수 있으므로, 유전정접이 상승하는 경향이 있다. 육방정 질화 붕소 분말은 유전정접을 보다 저하시키는 관점에서, 바람직하게는 수분량이 낮은 것이어도 된다. 육방정 질화 붕소 분말은, 500℃로 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이, 예를 들면, 300ppm 미만, 280ppm 이하, 260ppm 이하, 240ppm 이하, 또는 220ppm 이하여도 된다.

[0031] 육방정 질화 붕소 분말의 표면에 있어서의 수분은 200℃까지 가열하는 것에 의해 탈리할 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말은, 200℃로 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이, 예를 들면, 250ppm 미만, 200ppm 미만, 180ppm 이하, 160ppm 이하, 또는 150ppm 이하여도 된다.

[0032] 육방정 질화 붕소 분말의 표면에 수산기(OH기)가 존재하는 경우, 예를 들면, 200℃를 초과하는 고온 시에 일부 수분으로서 탈리할 수 있다. 즉, 고온 사용 시에 있어서 수분이 사후적으로 발생할 수 있다. 따라서, 육방정 질화 붕소 분말로서는, 고온 시의 수분 발생도 억제되어 있는 것이 바람직하다. 육방정 질화 붕소 분말은, 201~500℃까지 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이, 예를 들면, 100ppm 미만, 90ppm 이하, 80ppm 이하, 또는 70ppm 이하여도 된다. 201~500℃까지 가열했을 때의 단위 질량당 수분량이 상기 범위 내인 경우, 육방정 질화 붕소 분말은 수분의 흡착 성능이 비교적 낮게 억제되어, 보관 시의 수분 흡착을 보다 억제할 수 있다.

[0033] 본 명세서에 있어서의 수분량이란, JIS K 0068:2001 「화학 제품의 수분 측정 방법」의 기재에 준거하여 칼 피셔법에 기초하여 측정되는 값을 의미한다. 구체적으로는, 우선, 공소(空燒)된 알루미나 보드에 상기 측정 샘플을 소정량만큼 채취하고, 이것을 25℃로 항온 조정된 노 내에 정치하고, 캐리어 가스로서 질소 가스를 이용하여 측정 온도(200℃ 또는 500℃)까지 가열했을 때에 발생하는 수분을 전량(電量) 적정법에 의해 측정하고, 얻어진 결과를 단위 질량(1g)당으로 환산하는 것에 의해, 수분량을 결정할 수 있다. 측정 장치로서는, 예를 들면, 미쓰비시 화학제의 「미량 수분 측정 장치 CA-06」(제품명) 등을 사용할 수 있다. 적정 용액으로서는, 예를 들면, 음극액으로서 미쓰비시 화학제의 「아쿠아미크론 AX」(상품명) 등을 이용하고, 양극액으로서 미쓰비시 화학제의 「아쿠아미크론 CXU」(상품명) 등을 이용할 수 있다.

[0034] 전술한 바와 같은 육방정 질화 붕소 분말은 유전정접이 낮게 억제되어 있다. 육방정 질화 붕소 분말의 유전정접은, 예를 들면, 0.0020 미만, 0.0015 이하, 0.0012 이하, 또는 0.0010 이하로 할 수 있다.

[0035] 본 명세서에 있어서의 유전정접은, JIS C 2138:2007 「전기 절연 재료-비유전율 및 유전정접의 측정 방법」에 기재된 방법에 준거하여 측정되는 1GHz에 있어서의 값을 의미한다. 구체적으로는, 홀더에 육방정 질화 붕소 분말로 분말을 조정하여, 측정 셀로 한다. 공동 공진기법 섭동법의 측정 장치로서는, 예를 들면, 키사이트사제의 「벡터 네트워크 애널라이저 E5063A」(제품명) 등을 이용할 수 있다.

[0036] 전술한 육방정 질화 붕소 분말은, 예를 들면, 이하와 같은 방법으로 제조할 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말의 제조 방법의 일 실시형태는, 이른바 탄소 환원법을 응용한 제조 방법이며, 붕산을 포함하는 붕소 함유 화합물과, 탄소 함유 화합물을 포함하는 혼합 분말을, 질소 가압 분위기하에서 소성하여, 질화 붕소를 포함하는 소성물을 얻는 공정(이하, 저온 소성 공정이라고도 한다)과, 상기 공정보다도 높고, 2050℃ 미만인 온도에서 상기 소성물을 가열 처리하여, 육방정 질화 붕소(hBN)의 일차 입자를 생성하고, 상기 일차 입자의 일부가 응집하여 구성되는 응집 입자를 포함하는 분말을 얻는 공정(이하, 소성 공정이라고도 한다)을 갖는다.

[0037] 붕소 함유 화합물은 구성 원소로서 붕소를 갖는 화합물이다. 붕소 함유 화합물로서는, 순도가 높고 비교적 염가인 원료를 이용할 수 있다. 이와 같은 붕소 함유 화합물로서는, 붕산 외에, 예를 들면, 산화 붕소 등을 들 수 있다. 붕소 함유 화합물은 붕산을 포함하지만, 붕산은 가열에 의해 탈수되어 산화 붕소가 되어, 원료 분말의 가

열 처리 중에 액상(液相)을 형성함과 함께 입(粒)성장을 촉진하는 조제로서도 작용할 수 있다.

[0038] 탄소 함유 화합물은 구성 원소로서 탄소 원자를 갖는 화합물이다. 탄소 함유 화합물로서는, 순도가 높고 비교적 염가인 원료를 이용할 수 있다. 이와 같은 탄소 함유 화합물로서는, 예를 들면, 카본 블랙 및 아세틸렌 블랙 등을 들 수 있다.

[0039] 혼합 분말에 있어서, 붕소 함유 화합물을 탄소 함유 화합물에 대해서 과잉량이 되도록 배합해도 된다. 혼합 분말은, 탄소 함유 화합물 및 붕소 함유 화합물에 더하여, 그 외의 화합물을 함유해도 된다. 그 외의 화합물로서는, 예를 들면, 핵제로서의 질화 붕소 등을 들 수 있다. 혼합 분말이 핵제로서의 질화 붕소를 함유함으로써, 합성되는 육방정 질화 붕소 분말의 평균 입경을 보다 용이하게 제어할 수 있다. 혼합 분말은, 바람직하게는 핵제를 포함한다. 혼합 분말이 핵제를 포함하는 경우, 비표면적이 작은 육방정 질화 붕소 분말(예를 들면, 비표면적이 2.5m^2/g 이하인 육방정 질화 붕소 분말)의 조제가 보다 용이해진다.

[0040] 저온 소성 공정은 가압하에서 행해진다. 저온 소성 공정에 있어서의 압력은, 예를 들면, 0.25MPa 이상 5.0MPa 미만, 0.25~3.0MPa, 0.25~2.0MPa, 0.25~1.0MPa, 0.25MPa 이상 1.0MPa 미만, 0.30~2.0MPa, 또는 0.50~2.0MPa이어도 된다. 저온 소성 공정에 있어서의 압력을 높게 함으로써, 붕소 함유 화합물 등의 원료의 휘발을 보다 억제하고, 부생성물인 탄화 붕소의 생성을 억제할 수 있다. 또한 저온 소성 공정에 있어서의 압력을 높게 함으로써, 질화 붕소 분말의 비표면적의 증가를 억제할 수 있다. 저온 소성 공정의 압력의 상한치를 상기 범위 내로 함으로써, 질화 붕소의 일차 입자의 성장을 보다 촉진할 수 있다.

[0041] 저온 소성 공정에 있어서의 가열 온도는, 예를 들면, 1650℃ 이상 1800℃ 미만, 1650~1750℃, 또는 1650~1700℃여도 된다. 저온 소성 공정에 있어서의 가열 온도의 하한치를 상기 범위 내로 함으로써, 반응을 촉진시켜, 얻어지는 질화 붕소의 수량(收量)을 향상시킬 수 있다. 저온 소성 공정에 있어서의 가열 온도의 상한치를 상기 범위 내로 함으로써, 부생성물의 생성을 충분히 억제할 수 있다.

[0042] 저온 소성 공정에 있어서의 가열 시간은, 예를 들면, 1~10시간, 1~5시간, 또는 2~4시간이어도 된다. 질화 붕소를 합성하는 반응의 초반인 공정에 있어서, 비교적 저온에서 소정 시간 동안 유지함으로써, 반응계를 보다 균질화할 수 있고, 나아가서는 형성되는 질화 붕소를 보다 균질화할 수 있다. 한편, 본 명세서에 있어서 가열 시간이란, 가열 대상물의 주위 환경의 온도가 소정의 온도에 도달하고 나서 당해 온도에서 유지하는 시간(보지(保持) 시간)을 의미한다.

[0043] 소성 공정은, 저온 소성 공정에서 얻어진 소성물을, 저온 소성 공정보다도 높은 온도에서 가열 처리하여 육방정 질화 붕소(hBN)의 일차 입자를 생성하고, 상기 일차 입자가 응집하여 구성되는 응집 입자를 포함하는 분말을 얻는 공정이다.

[0044] 소성 공정에 있어서의 가열 온도는, 저온 소성 공정보다도 높고, 2050℃ 미만인 온도이다. 소성 공정에 있어서의 가열 온도를 상기 범위 내로 함으로써 흑연화 지수를 보다 높여, 결정성이 우수한 육방정 질화 붕소를 얻을 수 있다. 소성 공정의 가열 온도는, 2000℃ 이하여도 된다. 소성 공정에 있어서의 가열 시간은, 예를 들면, 3~15시간, 5~10시간, 또는 6~9시간이어도 된다.

[0045] 소성 공정의 압력은, 예를 들면, 0.25MPa 이상 5.0MPa 미만, 0.25~3.0MPa, 0.25~2.0MPa, 0.25~1.0MPa, 0.25MPa 이상 1.0MPa 미만, 0.30~2.0MPa, 또는 0.50~2.0MPa이어도 된다. 소성 공정에 있어서의 압력을 높게 함으로써, 얻어지는 원료 분말의 순도를 보다 향상시킬 수 있다. 소성 공정에 있어서의 압력의 상한치를 상기 범위 내로 함으로써, 원료 분말의 조제 비용을 보다 저감할 수 있어, 공업적으로 우위이다.

[0046] 이상의 공정에 의해, 육방정 질화 붕소 분말을 얻을 수 있다. 저온 소성 공정 또는 소성 공정 후에, 분쇄 공정을 행해도 된다. 분쇄 공정에 있어서는, 일반적인 분쇄기 또는 해쇄기를 이용할 수 있다.

[0047] 본 개시에 따른 육방정 질화 붕소 분말은 저유전정접이므로, 고주파 전압이 인가되는 용도에도 사용 가능하다. 본 개시에 따른 육방정 질화 붕소 분말은, 예를 들면, 고주파 회로를 구성하는 전자 부품에 사용되는 수지 조성물에 대한 충전재로서 적합하다. 수지 조성물의 일 실시형태는, 수지와, 전술한 육방정 질화 붕소 분말을 함유한다.

[0048] 육방정 질화 붕소 분말의 함유량의 하한치는, 수지 조성물의 전체 체적을 기준으로 하여, 예를 들면, 30체적% 이상, 40체적% 이상, 50체적% 이상이어도 된다. 육방정 질화 붕소 분말의 함유량의 하한치가 상기 범위 내임으로써, 수지 조성물의 열전도율을 향상시켜, 우수한 방열 성능이 얻어질 수 있다. 육방정 질화 붕소 분말의 함유량의 상한치는, 수지 조성물의 전체 체적을 기준으로 하여, 예를 들면, 85체적% 이하, 80체적% 이하, 또는 70체

적% 이하여도 된다. 육방정 질화 붕소 분말의 함유량의 상한치가 상기 범위 내임으로써, 수지 조성물의 성형 시에 내부에 공극이 발생하는 것을 보다 억제할 수 있고, 또한 절연성 및 기계 강도의 저하를 억제할 수 있다.

[0049] 수지는, 예를 들면, 액정 폴리머, 불소 수지, 실리콘 수지, 실리콘 고무, 아크릴 수지, 폴리올레핀(폴리에틸렌 등), 에폭시 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 유레아 수지, 불포화 폴리에스터, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리에터이미드, 폴리뷰틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 에터, 폴리페닐렌 설파이드, 전방향족 폴리에스터, 폴리설폰, 폴리에터설폰, 폴리카보네이트, 말레이미드 변성 수지, ABS(아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌) 수지, AAS(아크릴로나이트릴-아크릴 고무·스타이렌) 수지, 및 AES(아크릴로나이트릴·에틸렌·프로필렌·다이엔 고무-스타이렌) 수지 등을 들 수 있다.

[0050] 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전체 체적을 기준으로 하여, 예를 들면, 15체적% 이상, 20체적% 이상, 또는 30체적% 이상이어도 된다. 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전체 체적을 기준으로 하여, 예를 들면, 70체적% 이하, 60체적% 이하, 또는 50체적% 이하여도 된다.

[0051] 수지 조성물은, 수지를 경화시키는 경화제를 추가로 함유하고 있어도 된다. 경화제는, 수지의 종류에 따라 적절히 선택해도 된다. 예를 들면, 수지가 에폭시 수지인 경우, 경화제로서는, 예를 들면, 페놀 노볼락 화합물, 산무수물, 아미노 화합물, 및 이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 경화제의 함유량은, 수지 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0.5질량부 이상 또는 1.0질량부 이상이어도 되고, 15질량부 이하 또는 10질량부 이하여도 된다.

[0052] 이상, 몇 가지 실시형태에 대하여 설명했지만, 본 개시는 상기 실시형태에 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 전술한 실시형태에 대한 설명 내용은, 서로 적용할 수 있다.

[0053] **실시예**

[0054] 이하, 본 개시에 대하여, 실시예 및 비교예를 이용하여 보다 상세하게 설명한다. 한편, 본 개시는 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0055] (실시예 1)

[0056] [육방정 질화 붕소 분말의 조제]

[0057] 붕산(주식회사 고준도 화학 연구소제) 100질량부와, 아세틸렌 블랙(덴카 주식회사제, 그레이드명: Li400) 22질량부를 헨셸 믹서를 이용하여 혼합하여 혼합 분말(원료 분말)을 얻었다. 얻어진 혼합 분말을 250℃의 건조기에 넣고, 3시간 보지함으로써 붕산의 탈수를 행했다. 탈수 후의 혼합 분말을 프레스 성형기의 직경 100Φ의 형에 넣고, 가열 온도: 200℃ 및 프레스압: 30MPa의 조건에서 성형을 행했다. 이와 같이 하여 얻어진 원료 분말의 펠릿을 이후의 가열 처리에 제공했다.

[0058] 우선, 상기 펠릿을 카본 분위기로 내에 정치하고, 0.85MPa로 가압된 질소 분위기에 있어서 승온 속도: 5℃/분으로 1750℃까지 승온하고, 1750℃에서 3시간 보지하여 상기 펠릿의 가열 처리를 행하여, 제1의 가열 처리물을 얻었다(제 1 공정). 다음으로, 카본 분위기로 내를 승온 속도: 2℃/분으로 1800℃까지 더 승온하고, 1800℃에서 3시간 보지하여 제1의 가열 처리물을 가열 처리하여, 제2의 가열 처리물을 얻었다(제 2 공정). 그 후, 카본 분위기로 내를 승온 속도: 2℃/분으로 2050℃까지 더 승온하고, 2050℃에서 7시간 보지하여 제2의 가열 처리물을 고온에서 소성했다(제 3 공정). 소성 후의 느슨하게 응집한 질화 붕소를 헨셸 믹서로 해쇄하고, 진공 건조기를 이용하여 해쇄 후의 분말을 250℃에서 5시간 건조한 후, 눈 크기: 63㎛의 체를 통과시켜, 체를 통과한 분말을 얻었다. 이와 같이 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0059] <육방정 질화 붕소 분말의 물성 측정>

[0060] 얻어진 육방정 질화 붕소 분말에 대해서, 후술하는 방법에 따라, 비표면적, 흑연화 지수, 순도, 일차 입자의 원형도 및 평균 입자경, 및 25~200℃까지 가열했을 때의 수분량 및 201~500℃까지 가열했을 때의 수분량을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0061] [비표면적]

[0062] 육방정 질화 붕소 분말의 비표면적은, JIS Z 8830:2013 「가스 흡착에 의한 분체(고체)의 비표면적 측정 방법」의 기재에 준거하여, 질소 가스를 사용한 BET 일점법을 적용하여 산출했다. 비표면적 측정 장치로서는, 유아사 아이오닉스 주식회사제의 비표면적 측정 장치(장치명: 캔터소브)를 이용했다. 한편, 측정은, 질화 붕소 분말을, 300℃에서, 15분간에 걸쳐, 건조 탈기한 후에 행했다.

[0063] [흑연화 지수]

[0064] 질화 붕소 분말의 흑연화 지수는 분말 X선 회절법에 의한 측정 결과로부터 산출했다. 얻어진 X선 회절 스펙트럼에 있어서, 육방정 질화 붕소의 일차 입자의 (100)면, (101)면 및 (102)면에 대응하는 각 회절 피크의 적분 강도(즉, 각 회절 피크)와 그 베이스라인으로 둘러싸이는 면적치(단위는 임의)를 산출하여, 각각 S100, S101, 및 S102로 했다. 이렇게 하여 산출된 면적치를 이용하여, 이하의 식(1)에 기초하여, 흑연화 지수를 결정했다.

[0065] GI=(S100+S101)/S102・・・(1)

[0066] [순도]

[0067] 육방정 질화 붕소 분말을 수산화 나트륨으로 알칼리 분해시키고, 수증기 증류법에 의해 분해액으로부터 암모니아를 증류하여, 붕산 수용액에 포집했다. 이 포집액을 대상으로 하여, 황산 규정액으로 적정을 행했다. 적정의 결과로부터 질화 붕소 분말 중의 질소 원자(N)의 함유량을 산출했다. 얻어진 질소 원자의 함유량으로부터, 식(2)에 기초하여, 질화 붕소 분말 중의 육방정 질화 붕소(hBN)의 함유량을 결정하여, 육방정 질화 붕소 분말의 순도를 산출했다. 한편, 육방정 질화 붕소의 식량은 24.818g/mol, 질소 원자의 원자량은 14.006g/mol을 이용했다.

[0068] 시료 중의 육방정 질화 붕소(hBN)의 함유량[질량%]=질소 원자(N)의 함유량[질량%]×1.772・・・(2)

[0069] [일차 입자의 원형도]

[0070] 육방정 질화 붕소 분말에 대하여, 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 일차 입자의 상(배율: 10,000배, 화상 해상도: 1280×1024픽셀)을 촬영했다. 다음으로, 화상 해석 소프트웨어(마운테크사제, 상품명 「MacView」)를 이용한 화상 해석에 의해, 얻어진 상으로부터, 질화 붕소 입자의 투영 면적(S) 및 주위 길이(L)를 산출했다. 그리고, 얻어진 투영 면적(S) 및 주위 길이(L)를 이용하여, 이하의 식: 원형도=$4\pi S/L^2$에 따라 원형도를 구했다. 일차 입자의 전체를 확인할 수 있고, 판상의 평면(ab축 결정 평면)을 확인할 수 있는 입자로부터 임의로 선택된 100개의 질화 붕소 입자에 대하여 구하고, 원형도의 평균치를 산출하여, 이것을 평균 원형도로서 채용했다.

[0071] [일차 입자의 평균 입자경]

[0072] 육방정 질화 붕소 분말에 있어서의 일차 입자의 평균 입자경은, ISO 13320:2009의 기재에 준거하여, 레이저 회절 산란법 입도 분포 측정 장치(베크만 쿨터사제, 상품명 「LS-13 320」)를 이용하여 측정했다. 한편, 육방정 질화 붕소 분말은 측정에 있어서, 초음파 호모지나이저(니혼 세이키 제작소제, 상품명 「US-300E」)를 이용하여, AMPLITUDE(진폭) 80%에서 초음파 분산을 1분 30초간으로 1회 행함으로써, 육방정 질화 붕소 분말의 분산액을 조제하여, 이것을 측정 대상으로 했다. 입도 분포의 측정에 있어서, 육방정 질화 붕소 분말을 분산시키는 용매로는 물을 이용하고, 분산제로는 헥사메타인산을 이용했다. 이때, 물의 굴절률로서 1.33의 수치를 이용하고, 질화 붕소 분말의 굴절률로서 1.80의 수치를 이용했다.

[0073] [수분량]

[0074] 육방정 질화 붕소 분말의 25~200℃까지 가열했을 때의 수분량 및 201~500℃까지 가열했을 때의 수분량을 칼피셔법에 기초하여 측정했다. 우선, 공소된 알루미나 보드에 상기 측정 샘플을 소정량만큼 채취하고, 이것을 25℃로 항온 조정된 노 내에 정치하고, 25℃부터 측정 온도(200℃ 또는 500℃)까지 가열했을 때에 발생하는 수분을 전량 적정법에 의해 측정하고, 얻어진 결과를 단위 질량(1g)당으로 환산하는 것에 의해, 수분량(단위: ppm)을 결정했다.

[0075] <육방정 질화 붕소 분말의 충전재로서의 평가>

[0076] 얻어진 육방정 질화 붕소 분말을 충전재로서 이용했을 때의 유전정접을 측정했다. 구체적으로는, 공동 공진기법의 측정 장치(키콤제 측정 시스템 섭동법 공동 공진기 타입 DPS18)를 이용하여, 온도 25℃의 조건에서 측정을 행하는 것에 의해, 육방정 질화 붕소 분말의 1GHz에 있어서의 유전정접을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0077] (실시예 2)

[0078] 원료인 아세틸렌 블랙을 아세틸렌 블랙(덴카 주식회사제, 그레이드명: FX35)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0079] (실시예 3)

[0080] 원료에, 질화 붕소 분말(덴카 주식회사제, 덴카 보론 나이트라이드 분말, 그레이드명: SGP)을 2질량% 외할 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0081] (실시예 4)

[0082] 제 3 공정의 소성 온도를 2070℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0083] (실시예 5)

[0084] 제 3 공정의 소성 온도를 1970℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0085] (실시예 6)

[0086] 아세틸렌 블랙(덴카 주식회사제, 그레이드명: Li400)의 배합량을 20질량부로 변경하고, 진공 건조의 온도를 300℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0087] (실시예 7)

[0088] 아세틸렌 블랙(덴카 주식회사제, 그레이드명: Li400)의 배합량을 27질량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0089] (실시예 8)

[0090] 원료에, 질화 붕소 분말(덴카 주식회사제, 덴카 보론 나이트라이드 분말, 그레이드명: MGP)을 1질량% 외할 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0091] 실시예 1~8에서 얻어진 육방정 질화 붕소 분말에 대하여, 비표면적, 흑연화 지수, 순도, 일차 입자의 원형도 및 평균 입자경, 및 25~200℃까지 가열했을 때의 수분량 및 201~500℃까지 가열했을 때의 수분량을, 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 실시예 1~8에서 얻어진 육방정 질화 붕소 분말에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 충전재로서의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0092]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
육방정 질화 붕소 분말	비표면적[㎡/g]	1.5	2.4	0.5	1.4	1.7	1.5	1.9	2.1
	흑연화 지수	1.2	1.2	1.1	1.2	1.9	0.9	1.3	1.1
	순도[질량%]	99.5	99.3	99.5	99.9	99.2	99.5	99.2	99.4
	원형도	0.91	0.90	0.92	0.91	0.89	0.91	0.84	0.90
	평균 입자경[μm]	9.5	8.0	22.0	9.5	9.5	9.5	7.5	11.0
	25~200℃까지 가열했을 때의 수분량[ppm]	140	160	135	130	150	145	135	230
	201~500℃까지 가열했을 때의 수분량[ppm]	70	70	70	65	70	70	65	80
평가	유전정접	0.0008	0.0011	0.0006	0.0004	0.0009	0.0009	0.0010	0.0012

[0093] (비교예 1)

[0094] 붕산 분말(순도 99.8질량% 이상, 간토 화학 주식회사제) 100질량부, 멜라민 분말(순도 99.0질량% 이상, 후지필름 와코 준야쿠사제) 9질량부, 조제로서 탄산 나트륨(순도 99.5질량% 이상) 13질량부를 첨가하고, 알루미나제 유발을 이용하여 10분간 혼합하여, 혼합 분말을 얻었다. 건조 후의 혼합 분말을, 육방정 질화 붕소제의 용기에 넣고, 전기로 내에 배치했다. 전기로 내에 질소 가스를 유통시키면서, 10℃/분의 승온 속도로 실온부터 1000℃로 승온했다. 1000℃에서 2시간 보지한 후, 가열을 멈추고 자연 냉각했다. 온도가 100℃ 이하가 된 시점에서 전기로를 개방했다. 이와 같이 하여, 저결정성의 육방정 질화 붕소를 포함하는 가소물(假燒物)을 얻었다.

[0095] 상기 가소물 100g을, 전술한 전기로 내에 배치했다. 전기로 내에 질소 가스를 유통시키면서, 10℃/분의 승온 속도로 실온부터 1800℃로 승온했다. 1800℃의 소성 온도에서 4시간 보지한 후, 가열을 멈추고 자연 냉각했다. 온도가 100℃ 이하가 된 시점에서 전기로를 개방했다. 얻어진 소성물을 회수하고, 알루미나제 유발로 10분간 분쇄하여, 육방정 질화 붕소를 포함하는 조분(粗粉)을 얻었다.

[0096] 다음으로, 상기 조분 중에 포함되는 불순물을 제거하기 위해, 희질산(질산 농도: 5질량%) 500g에, 상기 조분 30g을 투입하고, 실온에서 60분간 교반했다. 교반 후, 흡인 여과에 의해 고액(固液) 분리하고, 여액이 중성이 될 때까지, 물을 갈아 넣고, 최종적으로 세정액의 전기 전도도가 1mS/m 이하가 될 때까지 세정했다. 세정 후, 건조기를 이용하여 120℃에서 3시간 건조시키는 것에 의해 건조 분말을 얻었다. 당해 건조 분말을 비교예 1의 육방정 질화 붕소 분말로 했다.

[0097] (비교예 2)

[0098] 원료인 아세틸렌 블랙을 아세틸렌 블랙(덴카 주식회사제, 그레이드명: FX35)으로 변경하고, 배합량을 24질량부로 변경한 것, 프레스 성형기의 성형압을 5MPa로 한 것, 및 진공 건조 처리를 하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0099] (비교예 3)

[0100] 붕산량의 배합량을 150질량부로 변경하고, 원료에 탄산 칼슘(순도 99.5질량% 이상) 5질량부를 첨가한 것, 및 소성 온도 1900℃로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0101] (비교예 4)

[0102] 제 3 공정의 소성 조건을 1750℃, 20시간으로 변경한 것, 및 진공 건조 처리를 하지 않은 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 육방정 질화 붕소 분말을 조제했다.

[0103] 비교예 1~4에서 얻어진 육방정 질화 붕소 분말에 대하여, 비표면적, 흑연화 지수, 순도, 일차 입자의 원형도 및 평균 입자경, 및 25~200℃까지 가열했을 때의 수분량 및 201~500℃까지 가열했을 때의 수분량을, 실시예 1과 마찬가지로 측정했다. 비교예 1~4에서 얻어진 육방정 질화 붕소 분말에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 충전재로서의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0104]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
육방정 질화 붕소 분말	비표면적[m^2/g]	5.5	2.9	2.4	2.0
	흑연화 지수	1.2	1.2	1.1	2.3
	순도[질량%]	98.5	99	98.3	98.9
	원형도	0.79	0.84	0.84	0.84
	평균 입자경[μm]	9.0	9.0	7.5	7.5
	25~200℃까지 가열했을 때의 수분량[ppm]	260	230	200	200
	201~500℃까지 가열했을 때의 수분량[ppm]	150	80	110	100
평가	유전정접	0.0021	0.0025	0.0060	0.0025

산업상 이용가능성

[0105] 본 개시에 의하면, 저유전정접의 방열 부재를 제조하기 위해서 유용한 육방정 질화 붕소 분말을 제공할 수 있다.