

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-166301

(P2015-166301A)

(43) 公開日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(51) Int.Cl.

C 0 1 B 21/072 (2006.01)

F 1

C 0 1 B 21/072

R

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2014-41602 (P2014-41602)  
(22) 出願日 平成26年3月4日 (2014.3.4)(71) 出願人 000003964  
日東電工株式会社  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
(71) 出願人 000190611  
日東シンコー株式会社  
福井県坂井市丸岡町舟寄110号1番地1  
(74) 代理人 100074332  
弁理士 藤本 昇  
(74) 代理人 100114432  
弁理士 中谷 寛昭  
(72) 発明者 島山 義治  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム粉末、樹脂組成物、及び、熱伝導性成形体

(57) 【要約】

【課題】 耐水性に優れる窒化アルミニウム粉末を提供することにある。

【解決手段】 所定の有機化合物で表面処理が施された窒化アルミニウム粉末を提供する。

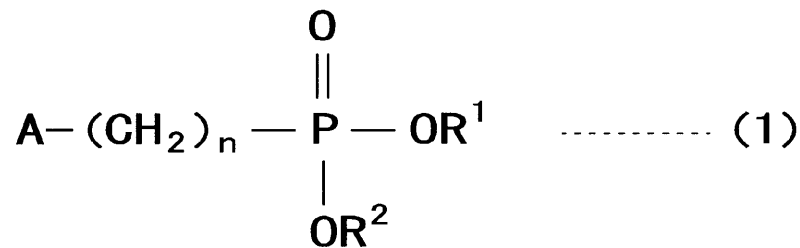
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(1)の有機化合物で表面処理が施された窒化アルミニウム粉末。

## 【化 1】



10

ここで、Aは、水素原子、又は、ヒドロキシ基であり、

nは、10以上の整数であり、

R<sup>1</sup>は、アルキル基、又は、水素原子であり、

R<sup>2</sup>は、アルキル基、又は、水素原子である。

## 【請求項 2】

前記nが、10以上18以下の整数である請求項1に記載の窒化アルミニウム粉末。

## 【請求項 3】

前記表面処理がソルボサーマル処理である請求項1又は2に記載の窒化アルミニウム粉末。 20

## 【請求項 4】

請求項1～3の何れか1項に記載の窒化アルミニウム粉末と、樹脂とを含有する樹脂組成物。

## 【請求項 5】

請求項4に記載の樹脂組成物を成形して得られる熱伝導性成形体。

## 【請求項 6】

シート状に成形された請求項5に記載の熱伝導性成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、窒化アルミニウム粉末、該窒化アルミニウム粉末を含有する樹脂組成物、及び、該樹脂組成物を成形して得られる熱伝導性成形体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子機器等について、設置箇所の省スペース化や、軽量化の要求が高まりつつある。また、制御機構の局所化や、クラウドの活用が進み、電子機器の小型化や高性能化の要求が高まりつつある。それに伴い、デバイスからの発熱量が大きくなってきており、より放熱性に優れた放熱部材の開発が求められている。例えば、高輝度LED、パソコン、自動車のモータ制御機構、電力を変換し制御するパワーエレクトロニクス技術を利用した 40

デバイス等に用いられる半導体装置の技術分野等では、放熱部材が用いられている。この放熱部材は、電子部品周辺で用いられることから、高い熱伝導性を有することに加えて、高い絶縁性を有することが求められている。

## 【0003】

斯かる観点から、高い熱伝導性及び高い絶縁性を有する放熱部材として、樹脂及び窒化アルミニウム粉末を含有する熱伝導性シートが用いられている。

## 【0004】

しかし、従来の熱伝導性シートは、湿気ある環境下で用いられた場合、窒化アルミニウムが水と反応して水酸化アルミニウムとなり、熱伝導性が低下するという問題や、この反応によりアンモニウムイオンも生成され、アンモニウムイオンによりイオンマイグレーション 50

オンが生じ、その結果、絶縁性が低下するという問題を有する。

【0005】

斯かる観点から、無機リン酸化合物で表面処理が施された窒化アルミニウム粉末（特許文献1）、有機リン酸化合物で表面処理が施され、その後約150～800の温度で加熱処理が施された窒化アルミニウム粉末（特許文献2）、高温下において有機珪素化合物で表面処理が施された窒化アルミニウム粉末（特許文献3）などが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平2-141409号公報

10

【特許文献2】特開平2-141410号公報

【特許文献3】特開平7-315813号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1、2の窒化アルミニウム粉末は、高温高湿下では、耐水性を維持することができないという問題がある。

また、特許文献3の窒化アルミニウム粉末は、高温下での表面処理で得られるので、粒子が凝集して大きな塊が生じてしまうという問題がある。また、この塊を解砕すれば、表面に窒化アルミニウムが現われ、耐水性を維持することができないという問題がある。

20

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑み、耐水性に優れた窒化アルミニウム粉末を提供することを第一の課題とし、耐水性に優れた窒化アルミニウム粉末を有する樹脂組成物を提供することを第二の課題とし、耐水性に優れた熱伝導性成形体を提供することを第三の課題とする。

【課題を解決するための手段】

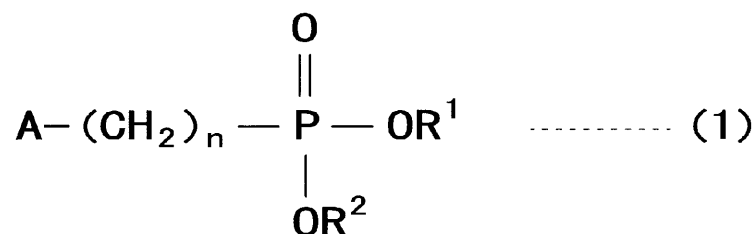
【0009】

本発明は、下記式(1)の有機化合物で表面処理が施された窒化アルミニウム粉末にある。

【0010】

30

【化1】



【0011】

40

ここで、Aは、水素原子、又は、ヒドロキシ基であり、

nは、10以上の整数であり、

R<sup>1</sup>は、アルキル基、又は、水素原子であり、

R<sup>2</sup>は、アルキル基、又は、水素原子である。

【0012】

斯かる窒化アルミニウム粉末は、式(1)の有機化合物と窒化アルミニウムとが化学結合することによって、耐水性に優れたものとなる。

【0013】

また、本発明は、前記窒化アルミニウム粉末と、樹脂とを含有する樹脂組成物にある。

【0014】

50

さらに、本発明は、前記樹脂組成物を成形して得られる熱伝導性成形体にある。

【発明の効果】

【0015】

以上のように、本発明によれば、耐水性に優れる窒化アルミニウム粉末を提供することができる。また、耐水性に優れる窒化アルミニウム粉末を有する樹脂組成物を提供することができる。さらに、耐水性に優れる熱伝導性成形体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

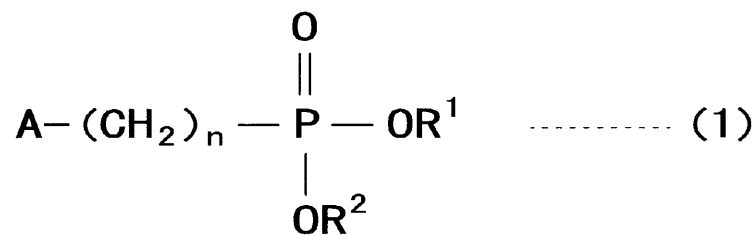
以下、本発明の一実施形態について説明する。

【0017】

本実施形態の窒化アルミニウム粉末は、下記式(1)の有機化合物で表面処理が施された窒化アルミニウム粉末である。

【0018】

【化2】



【0019】

ここで、Aは、水素原子、又は、ヒドロキシ基であり、nは、10以上の整数であり、R<sup>1</sup>は、アルキル基、又は、水素原子であり、R<sup>2</sup>は、アルキル基、又は、水素原子である。

【0020】

また、本実施形態の窒化アルミニウム粉末は、式(1)の有機化合物で表面処理が施されたことにより、疎水性が高められたものである。

【0021】

前記表面処理に供する窒化アルミニウム粉末(以下、「原料粉末」ともいう。)としては、従来公知の方法で得られたものが挙げられる。例えば、原料粉末としては、金属アルミニウム粉末を高温の窒素雰囲気下で窒化する直接窒化法、アルミナ粉末と炭素粉末との混合粉末を高温の窒素雰囲気下で還元窒化する還元窒化法、有機アルミニウムガスと、窒素含有ガス(アンモニアガス等)とを気相反応させる気相反応法等の方法で得られる窒化アルミニウム粉末が挙げられる。また、原料粉末としては、窒化アルミニウムの塊を破砕して得られた窒化アルミニウム粉末を用いてもよい。

【0022】

また、原料粉末は、多結晶のものであってもよく、単結晶のものであってもよい。

【0023】

さらに、原料粉末は、焼結体であってよい。従って、原料粉末は、窒化アルミニウム以外にも不純物としての他の元素を含有していても良い。該不純物の元素としては、窒化アルミニウムとなっているAl元素、N元素以外のY元素、B元素、Fe元素、Si元素、Ca元素、Mg元素、Ti元素、Cr元素、Cu元素、Ni元素、Na元素、Cl元素、C元素などが挙げられる。また、窒化アルミニウム以外のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やAl(OH)<sub>3</sub>等を構成するN元素、Al元素、O元素、H元素も挙げられる。原料粉末は、不純物に含まれる各元素を0.1質量%以下含有することが好ましい。

また、原料粉末の窒化アルミニウム粒子は、表面に窒化アルミニウムの水和物を含有してもよい。また、該窒化アルミニウム粒子は、表面に酸化物や水酸化物を含有してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0024】

また、窒化アルミニウムの粒子の形態としては、球状（真球状を含む。）、多面体粒形状、針状、不定形状、板状等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

後述する樹脂組成物や熱伝導性成形体における窒化アルミニウムの充填率を高めやすくするという観点から、球状や多面体粒形状の窒化アルミニウムの粒子が好ましい。また、後述する熱伝導性成形体の熱伝導性を高めるという観点から、板状の窒化アルミニウムの粒子が好ましい。

窒化アルミニウムの粒子の形態は、画像解析的手法によって確認することができる。例えば、窒化アルミニウムの粒子の形態は、粒子画像分析装置・モフォロギG3（スペクトリス社製）を用いて確認することができる。

10

## 【0025】

さらに、前記窒化アルミニウムの粒子の体積平均径は、特に限定されないが、後述する熱伝導性成形体の熱伝導性を高めるという観点から0.1 μm以上であることが好ましく、シート状の熱伝導性成形体（熱伝導性シート）にフィラーとして用いるという観点から300 μm以下であることが好ましい。また、この体積平均径は、より好ましくは0.2 ~ 200 μmであり、さらに好ましくは1 ~ 100 μmであり、特に好ましくは5 ~ 80 μmである。

窒化アルミニウムの粒子の体積平均径は、レーザー回折・散乱法によって測定することができ、例えば、レーザー回折式・粒度分布測定装置（SALD-2100、SHIMADZU）を用いて測定することができる。

20

## 【0026】

前記表面処理で用いる式（1）の有機化合物のnが、10以上18以下の整数であることが好ましい。

## 【0027】

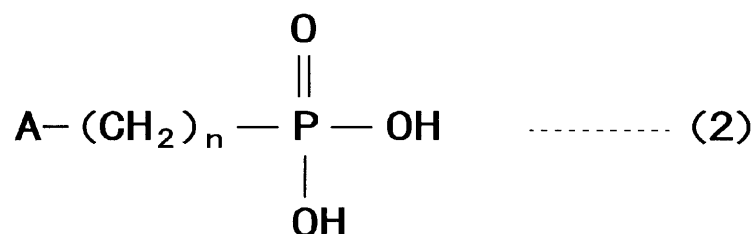
前記式（1）の有機化合物は、原料粉末を表面処理する時点において下記式（2）のような構造となっていることが好ましい。すなわち、前記式（1）の有機化合物のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、ともに水素原子であることが好ましい。

また、前記式（1）の有機化合物で窒化アルミニウム粉末を表面処理する際には、加水分解などにより前記式（1）の有機化合物がホスフェート基を有するものになっていればよいので、R<sup>1</sup>がアルキル基であってもよく、また、R<sup>2</sup>がアルキル基であってもよい。R<sup>1</sup>は、アルキル基である場合には、R<sup>1</sup>としては、メチル基、エチル基などが挙げられる。また、R<sup>2</sup>は、アルキル基である場合には、R<sup>2</sup>としては、メチル基、エチル基などが挙げられる。

30

## 【0028】

## 【化3】



40

## 【0029】

例えば、本実施形態の窒化アルミニウム粉末は、原料粉末と、式（1）の有機化合物とをソルボサーマル処理することによって得ることができる。

具体的には、本実施形態の窒化アルミニウム粉末は、原料粉末と、式（1）の有機化合物とを溶媒の存在下且つ高温高圧下でソルボサーマル処理することにより得ることができる。

50

## 【0030】

前記ソルボサーマル処理で用いる溶媒としては、水、エタノールなどが挙げられる。  
該溶媒としては、水を用いることが好ましい。

## 【0031】

前記ソルボサーマル処理での配合割合について、原料粉末100質量部に対して、式(1)の有機化合物の総量は、例えば0.1~500質量部、好ましくは1~100質量部、さらに好ましくは5~25質量部である。また、原料粉末100質量部に対して、溶媒の量は、例えば0.01~1000質量部、好ましくは0.1~500質量部、さらに好ましくは1~400質量部である。

なお、式(1)の有機化合物の密度は、通常、0.8~1.1g/mLであることから、式(1)の有機化合物の総量の配合割合は、原料粉末100gに対して、例えば0.08~550mL、好ましくは0.8~110mL、さらに好ましくは4~27.5mLである。また、前記ソルボサーマル処理の溶媒として水を用いる場合には、水の密度は通常1g/mL程度であることから、水の配合割合は、原料粉末100gに対して、例えば0.01~1000mL、好ましくは0.1~500mL、さらに好ましくは1~400mLである。

10

## 【0032】

前記ソルボサーマル処理における処理条件については、加熱温度は、例えば250~500、好ましくは300~400である。

また、圧力は、例えば、0.2~50MPa、好ましくは1~45MPa、さらに好ましくは1.5~40MPaである。

20

さらに、処理時間は、前記ソルボサーマル処理をバッチ式で行う場合には、例えば1~1200分間、好ましくは3~500分間である。また、処理時間は、前記ソルボサーマル処理を連続式で行う場合には、1分間以下であってもよい。

## 【0033】

前記ソルボサーマル処理で得られる反応物は、溶媒と、本実施形態の窒化アルミニウム粉末とを含む。

溶媒と本実施形態の窒化アルミニウム粉末とを分離する方法としては、例えば、反応物を重力又は遠心力によって沈降分離することが挙げられる。

なお、前記反応物は未反応の式(1)の有機化合物も含有するので、前記反応物と洗浄液とを混合することにより洗浄液に未反応の式(1)の有機化合物を溶解させ、未反応の式(1)の有機化合物を前記洗浄液とともに除去して、本実施形態の窒化アルミニウム粉末を回収することが好ましい。

30

前記洗浄液としては、例えば、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等)、脂肪族炭化水素(例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロペンタノン等)、ハロゲン化脂肪族炭化水素(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエタン等)、ハロゲン化芳香族炭化水素(例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン(具体的には、オルトジクロロベンゼン)等)、エーテル(例えば、テトラヒドロフラン等)、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、含窒素化合物(例えば、N-メチルピロリドン(NMP)、ピリジン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等)、非プロトン性溶媒(例えば、ジメチルスルホキシド(DMS)、ジメチルホルムアミド等)等が挙げられる。

40

また、前記洗浄液としては、上述した有機溶媒に限らず、水系溶媒なども挙げられる。水系溶媒としては、pH調製水溶液(例えば、アンモニア水)が挙げられる。

前記洗浄液としては、アルコールが好ましい。

前記洗浄液の除去は、例えば、ろ過、デカンテーションによって行うことができる。また、必要に応じて、ろ過又はデカンテーションを行った後に、反応物を加熱し又は空気を吹き付けて乾燥させても良い。

このようにして得られる本実施形態の窒化アルミニウム粉末は、耐水性に優れたものと

50

なる。

【0034】

窒化アルミニウム粉末の表面処理に用いる式(1)の有機化合物として、2種以上の式(1)の有機化合物を用いる場合には、2種以上の式(1)の有機化合物を混合し、この混合物を用いて窒化アルミニウム粉末の表面処理を行っても良く、別々に窒化アルミニウム粉末の表面処理を行っても良い。

【0035】

なお、前記水熱処理、洗浄、乾燥の過程で用いる容器などに付着した反応物は、例えば、へら(例えば、スパーテル等)などで回収することが好ましい。

【0036】

次に、本実施形態の樹脂組成物について説明する。

本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態の窒化アルミニウム粉末と樹脂とを含有する。

【0037】

前記樹脂としては、特に限定されず、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などが挙げられる。

前記熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性イミド樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂などが挙げられる。

前記熱可塑性樹脂としては、例えば、熱可塑性フッ素樹脂、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、マレイミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂(PEEK)、ポリアリルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、セルロース樹脂、液晶ポリマーなどが挙げられる。

また、前記熱可塑性樹脂としては、例えば、合成ゴム(スチレン・ブタジエンゴム、フッ素ゴムなど)なども挙げられる。

上述した樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

前記樹脂としては、熱伝導性を高めるという観点から、液晶性規則構造を有する樹脂(例えば、メソゲン基含有樹脂)が好ましい。

また、前記樹脂としては、接着性を高めるという観点から、エポキシ樹脂、フェノール樹脂が好ましい。

【0038】

本実施形態の窒化アルミニウム粉末を前記樹脂に分散させるという観点から、本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態の窒化アルミニウム粉末と、前記樹脂とを混合して得ることが好ましい。

前記混合は、例えば、本実施形態の窒化アルミニウム粉末と、前記樹脂とを攪拌し、又は、振とうすることで行うことができる。前記攪拌は、ミル(ボールミル、ロールミル等)、混練機(ニーダー、ロール等)、乳鉢等を用いて、本実施形態の窒化アルミニウム粉末及び樹脂に剪断力を与える公知の攪拌方法で行うことができる。また、本実施形態の窒化アルミニウム粉末と、前記樹脂とを攪拌すると共に、得られる樹脂組成物から気泡を除去すべく、攪拌脱泡機(ハイブリッドミキサー等)を用いて前記攪拌を行ってもよい。

前記樹脂組成物を作製する際の本実施形態の窒化アルミニウム粉末の配合割合は、前記樹脂100質量部に対して、例えば、10~4900質量部、好ましくは100~2400質量部、さらに好ましくは300~1500質量部である。換言すれば、熱伝導性成形体における本実施形態の窒化アルミニウム粉末の濃度が、例えば9~98質量%、好ましくは50~96質量%、さらに好ましくは75~94質量%となるように、本実施形態の窒化アルミニウム粉末と前記樹脂とを混合して、前記樹脂組成物を作製すれば良い。

【0039】

10

20

30

40

50

本実施形態の樹脂組成物は、取り扱い性を向上させるという観点から、溶媒を含有してワニスとなってもよい。

前記溶媒としては、特に限定されず、例えば、上述した洗浄液が挙げられる。また、その他に、例えば、脂環族炭化水素（例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン等）、エステル（例えば、酢酸エチル等）、ポリオール（例えば、エチレングリコール、グリセリン等）、アクリル系モノマー（例えば、イソステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソボロニルアクリレート、ブチルアクリレート、メタクリレート、アクリル酸、テトラヒドロフルフリルアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、アクロイルモルフォリン等）、ビニル基含有モノマー（例えば、スチレン、エチレン等）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等も挙げられる。これらの溶媒は、単独使用又は2種以上併用することができる。

10

前記樹脂組成物を作製する際の前記溶媒の配合割合は、前記樹脂100質量部に対して、例えば、30~1900質量部、好ましくは50~900質量部、さらに好ましくは100~500質量部である。

なお、本実施形態の樹脂組成物は、樹脂が常温常圧（25℃、1気圧）下で液状である場合や、樹脂が加熱によって溶融する場合には、前記溶媒を含有しなくてもよい。

#### 【0040】

次に、本実施形態の熱伝導性成形体について説明する。

本実施形態の熱伝導性成形体は、前記樹脂組成物を成形して得られる。

20

#### 【0041】

本実施形態の熱伝導性成形体は、前記樹脂組成物をシート状に成形した熱伝導性成形体（熱伝導性シート）であってもよい。

前記熱伝導性シートの厚みは、用途及び目的に応じて適宜設定されるものであるが、例えば1~1000μm、好ましくは10~600μm、より好ましくは30~400μmである。

#### 【0042】

前記樹脂組成物に含まれる樹脂が熱可塑性樹脂である場合には、前記熱伝導性シートは、以下のようにして作製することができる。すなわち、まず、前記樹脂組成物を加熱することにより熱可塑性樹脂を溶融させる。加熱温度は、例えば、100~350℃である。次に、溶融した樹脂組成物を公知の支持板上に塗布することにより塗膜を形成する。そして、この塗膜を冷却して硬化させることによって、熱伝導性シートを作製することができる。

30

#### 【0043】

また、前記樹脂組成物に含まれる樹脂が熱硬化性樹脂である場合には、前記熱伝導性シートは、以下のようにして作製することができる。すなわち、まず、前記樹脂組成物を加熱することにより熱硬化性樹脂を軟化させる。加熱温度は、半硬化状態（Bステージ状態）となる温度であって、例えば、60~150℃である。次に、軟化させた樹脂組成物を公知の支持板上に塗布することにより塗膜を形成する。そして、この塗膜を硬化させることによって、熱伝導性シートを作製することができる。

40

#### 【0044】

さらに、前記樹脂組成物が前記溶媒を含有する場合には、樹脂組成物を公知の支持板上に塗布することにより塗膜を形成する。そして、溶媒を揮発させることによりこの塗膜を硬化させることによって、熱伝導性シートを作製することができる。溶媒を揮発させる際には、塗膜を加熱してもよい。

前記塗布の方法としては、例えば、スピンコート法、バーコート法などの公知の塗布方法が挙げられる。また、公知のアプリケータを用いた手塗りも挙げられる。

また、前記塗布の際に、前記樹脂組成物の粘度は、エバポレーターなどを用いて樹脂組成物の溶媒を揮発させることで適宜調整することができる。

#### 【0045】

50

また、本実施形態の熱伝導性成形体は、成形機（例えば、プレス機、混練り機、押し出し機など）を用いて樹脂組成物を成形することで得ることができる。

さらに、本実施形態の熱伝導性成形体は、樹脂組成物を金型に入れ、熱プレスなどの熱成形によって、熱伝導性ブロックとして成形することもできる。

【0046】

本実施形態の窒化アルミニウム粉末、樹脂組成物、及び、熱伝導性成形体は、上記のように構成されているので、以下の利点を有するものである。

【0047】

即ち、本実施形態の窒化アルミニウム粉末は、式(1)の有機化合物で表面処理が施された窒化アルミニウム粉末であることにより、耐水性に優れたものとなる。

これにより、本実施形態の窒化アルミニウム粉末では、後述する耐水性試験における導電率が、例えば、 $100 \mu S / cm$ 以下となり、pHが、例えば、5~9となり得る。

また、本実施形態の窒化アルミニウム粉末は、窒化アルミニウムが水酸化アルミニウムなどに変化し難いので、熱伝導性に優れる。

【0048】

本実施形態の熱伝導性成形体は、本実施形態の窒化アルミニウム粉末を含有しているので、耐水性に優れ、更に、熱伝導性に優れる。

【0049】

また、シート状の前記熱伝導性成形体たる熱伝導性シートは、耐水性に優れ、更に、熱伝導性に優れるので、例えば、CPUとフィンとの間に設けられる放熱シートや、電気自動車のインバータなどで利用されるパワーカードの放熱シート等として好適に用いられる。

また、前記熱伝導性成形体は、電子機器の放熱用途、輸送機器（例えば、自動車、電車等）の放熱用途、自然エネルギーを電気エネルギーに変換する際に用いるインバータの放熱用途、照明に用いられるLED（発光ダイオード）（OLED（有機発光ダイオード）等）の放熱用途などで用いることができる。

【0050】

尚、本実施形態の窒化アルミニウム粉末、樹脂組成物、及び、熱伝導性成形体は、上記構成により、上記利点を有するものであったが、本発明の窒化アルミニウム粉末、樹脂組成物、及び、熱伝導性成形体は、上記構成に限定されず、適宜設計変更可能である。

【実施例】

【0051】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。

【0052】

（耐水性の評価）

（1）サンプルの調整

後述する実施例及び比較例の窒化アルミニウム粉末0.75gと、イオン交換水（イオン伝導度： $1 \mu S / cm^2$ 以下）15gとを50mLの遠沈管に入れ、遠沈管を95の乾燥機内で20時間静置した。その後、遠沈管内の液を遠心機（商品名：MX-301、トミー精工社製）にて5000Gで10分間遠心分離させることにより、遠沈管内の液を上澄みと沈殿物とに分離し、上澄みを導電率（EC）測定用サンプル液、及び、pH測定用サンプル液として用いた。

（2）導電率の測定

導電率（EC）測定用サンプル液の導電率を導電率計（セブンゴーSG3：METLER TOLEDO社製）を用いて測定した。

そして、以下の評価基準で評価した。

○： $50 \mu S / cm$ 以下の場合

△： $50 \mu S / cm$ を超え $100 \mu S / cm$ 以下の場合

×： $100 \mu S / cm$ を超え $200 \mu S / cm$ 以下の場合

×： $200 \mu S / cm$ を超える場合

10

20

30

40

50

### (3) pHの測定

pH測定用サンプル溶液のpHをpHメータ(本体F-51、電極9625:株式会社堀場製作所社製)を用いて測定した。

そして、以下の評価基準で評価した。

: 6以上8以下の場合

: 5以上6未満、又は、8を超え9以下の場合

x: 5未満、又は、9を超える場合

#### 【0053】

##### (実施例1~16)

下記表1に示す表面処理剤を用い、表1の配合で、5mLの高圧反応器(SHR-R6-500、AKICO社製)に、窒化アルミニウム粉末と、表面処理剤と、イオン交換水とを入れた。なお、実施例14の表面処理剤の化学式は、下記式(3)に示す。

次に、高圧反応器の蓋を閉じ、高圧反応器を振とう式加熱炉(AKICO社製)に入れ、表1の加熱条件の温度及び時間で加熱した。この加熱時の高圧反応器内の圧力は以下のようにして求めた。すなわち、高圧反応器内の体積から粉末分の体積を差し引いた体積を、イオン交換水が存在することができる空間の体積とし、この空間の体積と、高圧反応器内に入れたイオン交換水の質量と、高圧反応器内の温度と、純粋な水の状態方程式(NIST Chemistry WebBookを参照。)とから、高圧反応器内の圧力を算出した。

その後、高圧反応器を常温水(15~40)中に入れて急速に冷却させた。

そして、高圧反応器内の内容物(反応物)をスパーテルでかき出し遠沈管に移すことにより、内容物を回収した。その際、高圧反応器内にエタノールを少量加え、高圧反応器の内壁に付着した内容物をエタノールで遠沈管に流しだす作業を複数回繰り返した。なお、内容物の流しだすために用いたエタノールは、全量で約20mL(原料粉末1gに対してエタノール20mL)である。

その後、エタノール洗浄工程(第1の洗浄工程)と、イオン交換水洗浄工程(第2の洗浄工程)とを表1に示す回数実施した。エタノール洗浄工程では、前記反応物が入った遠沈管にエタノール約20mL(表面処理前の窒化アルミニウム1gに対してエタノール約20mL)を入れることにより、遠沈管と遠沈管の内容物との総量を33gに調節した。そして、遠沈管の内容物を攪拌し、遠沈管を遠心機(商品名:MX-301、トミー精工社製)にセットし、遠沈管の内容物を5000Gで10分間遠心分離させることにより、沈殿物(反応物)と上澄みとに分離させ、上澄みを遠沈管から除去した。イオン交換水洗浄工程では、エタノールの代わりにイオン交換水を用いた。なお、イオン交換水洗浄工程では、遠沈管と遠沈管の内容物との総量を37gに調節した。

そして、沈殿物を120で1時間加熱することにより、エタノールや水を除去し、表面処理した窒化アルミニウム粉末を得た。

次に、該表面処理した窒化アルミニウム粉末を耐水性の評価試験に供した。

#### 【0054】

10

20

30

【表 1】

窒化アルミニウム粉末	表面処理										耐水性評価			
	品番	平均 粒子径 μm	方法	配合		処理方法				pHによる評価		導電率による評価		
				表面処理剤		温度 °C	加熱条件 圧力 MPa	時間 min	洗浄回数		pH	評価	導電率 μS/cm	評価
				種類	量※ g/AIN 1g				量※ g/AIN 1g	第1の 洗浄工程 イタノール				
実施例1	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸ジエチル	0.25	300	5.0	10	3回	3回	8.56	○	55.4	○
実施例2	FAN-f80	80	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	300	5.0	10	3回	3回	8.63	○	64.5	○
実施例3	200AF	20	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	300	5.0	10	3回	3回	7.47	◎	51.8	○
実施例4	FAN-f30	30	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	300	30	10	3回	-	8.19	○	45.5	◎
実施例5	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	300	30	10	3回	-	8.88	○	78.6	○
実施例6	FAN-f30	30	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	300	5.0	10	3回	3回	6.94	◎	77.1	○
実施例7	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	300	5.0	10	3回	3回	5.83	○	38.8	◎
実施例8	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.05	300	5.0	10	3回	3回	8.67	○	96.8	○
実施例9	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.15	300	5.0	10	3回	3回	7.35	◎	28.9	◎
実施例10	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.10	300	5.0	10	3回	3回	6.78	◎	47.8	◎
実施例11	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	300	30	10	3回	3回	7.42	◎	35.2	◎
実施例12	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	オクタデシルホスホン酸	0.25	300	30	10	3回	3回	7.81	◎	28.9	◎
実施例13	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	オクタデシルホスホン酸	0.25	300	5.0	10	3回	3回	7.39	◎	45.8	◎
実施例14	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	式(3)の有機化合物	0.25	300	5.0	10	3回	3回	7.77	◎	26.2	◎
実施例15	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	200	1.6	10	3回	3回	8.97	○	78.7	○
実施例16	FAN-f05	5	ソルボサーマル処理	デシルホスホン酸	0.25	300	5.0	10	3回	3回	7.17	◎	189.1	△

※表面処理前の窒化アルミニウム(AIN)粉末 1gに対する量

10

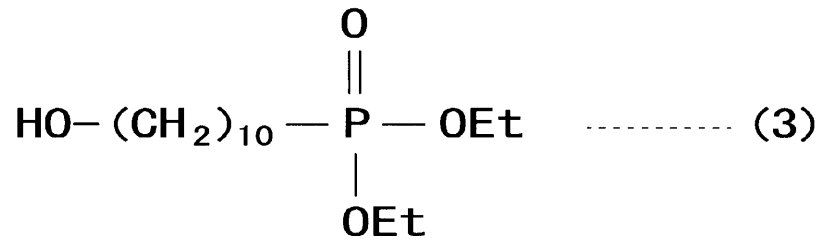
20

30

40

50

## 【化4】



## 【0056】

10

(参考例1)

イオン交換水自体の導電率及びpHを参考例1として測定した。

## 【0057】

(参考例2)

窒化アルミニウム粉末なしでイオン交換水を「(耐水性の評価)」の「(1)サンプルの調整」に供して得た抽出処理イオン交換水を参考例2として測定した。

## 【0058】

(参考例3)

窒化ホウ素(BN)(商品名:HP-40(BN))を窒化アルミニウム粉末の代わりとして耐水性の評価試験に供した。

20

## 【0059】

【表2】

		耐水性評価			
		pHによる評価		導電率による評価	
		pH	評価	導電率	評価
μS/cm					
参考例1	イオン交換水	7.01	◎	0.6	◎
参考例2	抽出処理イオン交換水	6.73	◎	0.9	◎
参考例3	HP-40(BN)	8.15	○	54.3	○

30

## 【0060】

(比較例1~7)

下記表3の窒化アルミニウム粉末(表面処理せず。)を比較例1~7の窒化アルミニウム粉末として耐水性の評価試験に供した。

## 【0061】

【表3】

	窒化アルミニウム粉末		表面処理 方法	耐水性評価			
	品番	平均 粒子径 μm		pHによる評価		導電率による評価	
				pH	評価	導電率 μS/cm	評価
比較例1	FAN-f05	5	未処理	11.58	×	1128	×
比較例2	FAN-f30	30	未処理	11.19	×	652	×
比較例3	FAN-f50j	50	未処理	11.14	×	580	×
比較例4	FAN-f80	80	未処理	11.33	×	759	×
比較例5	050AF	5	未処理	11.42	×	976	×
比較例6	100AF	10	未処理	11.47	×	968	×
比較例7	200AF	20	未処理	11.43	×	878	×

40

## 【0062】

50

( 比較例 8 ~ 2 0 )

下記表 4 の条件で窒化アルミニウム粉末を表面処理したこと以外は、実施例と同様にして表面処理した窒化アルミニウム粉末を得、表面処理した窒化アルミニウム粉末を耐水性の評価試験に供した。

【 0 0 6 3 】

【表 4】

窒化アルミニウム粉末	表面処理										耐水性評価				
	品番	平均 粒子径 μm	方法	配合		処理方法				pHによる評価		導電率による評価			
				種類	量※ g/AIN 1g	イオン交換水 量※ g/AIN 1g	加熱条件		第1の 洗浄工程 イタノール	第2の 洗浄工程 イオン交換水	pH	評価	導電率 μS/cm	評価	
							温度 ℃	圧力 MPa							時間 min
比較例8	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	テカン酸	0.25	0.103	300	5.0	10	3回	3回	11.02	x	628	x
比較例9	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	テシルアミン	0.25	0.103	300	5.0	10	3回	3回	11.01	x	560	x
比較例10	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	テカノール	0.25	0.103	300	5.0	10	3回	3回	11.13	x	652	x
比較例11	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	ドテシル硫酸ナトリウム	0.25	0.103	300	5.0	10	3回	3回	11.09	x	759	x
比較例12	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	ドテシル硫酸ナトリウム	0.25	3.27	300	30	10	3回	3回	9.72	x	371	x
比較例13	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	フェニルホスホン酸	0.25	0.103	300	5.0	10	3回	3回	6.86	◎	756	x
比較例14	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	メチルホスホン酸シエチル	0.25	0.103	300	5.0	10	3回	3回	7.66	◎	2520	x
比較例15	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	エチルホスホン酸aq	0.36	0.103	300	5.0	10	3回	3回	7.38	◎	1409	x
比較例16	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	オクチルホスホン酸シエチル	0.25	0.103	300	5.0	10	3回	3回	10.83	x	538	x
比較例17	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	-	-	0.103	300	5.0	10	3回	3回	11.15	x	523	x
比較例18	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	JP-508※2	0.25	0.103	300	5.0	10	3回	3回	6.26	◎	465	x
比較例19	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	1%硝酸水溶液	0.103	-	300	5.0	10	3回	3回	10.71	x	365	x
比較例20	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	1%硝酸水溶液	3.52	-	300	30	10	3回	3回	9.97	x	447	x

※表面処理前の窒化アルミニウム(AIN)粉末1gに対する量  
 ※2: JP-508は、城北化学工業社製の2-エチルヘキシルアシルソットホスフェートの商品名である。

(実施例 17)

下記表 5 の条件で窒化アルミニウム粉末を表面処理したこと以外は、他の実施例と同様にして表面処理した窒化アルミニウム粉末を得、表面処理した窒化アルミニウム粉末を耐水性の評価試験に供した。

【 0 0 6 5 】

【表 5】

実施例17	窒化アルミニウム粉末		表面処理										耐水性評価			
	品番	平均 粒子径 μm	方法	表面処理剤		配合		処理方法				pHによる評価		導電率による評価		
				種類	量※ g/AIN 1g	種類	溶媒1	温度 ℃	加熱条件 圧力 MPa	時間 min	洗浄回数	pH	導電率 μS/cm			
	FAN-150J	50	ソルサーミル処理	テソルホスホン酸	0.25	メタノール	メタノール	300	10	10	3回	3回	6.97	29.0	◎	◎

※表面処理前の窒化アルミニウム(AIN)粉末1gに対する量

## (比較例 2 1)

下記表 6 に示す表面処理剤を用い、50 mL の三又フラスコに撈拌子をいれ、さらに、三又フラスコに、下記表 6 の配合割合で、窒化アルミニウム粉末、表面処理剤、及び、イオン交換水を入れた。

次に、三又フラスコに冷却管を接続し、更に、ゴム栓で三又フラスコを密封した。

そして、三又フラスコ内を真空引きにより真空にし、三又フラスコ内に窒素を供給する工程を 3 回繰り返すことにより、三又フラスコ内の空気を窒素に置換した。

その後、表 6 の配合割合で、三又フラスコに 2 - プロパノールを入れ、三又フラスコ内の内容物を撈拌子で撈拌混合しつつ、表 6 の温度の湯浴に入れて所定時間加熱した。

そして、三又フラスコ内にエタノール約 10 mL (原料粉末 1 g に対してエタノール 10 mL) を加え、高圧反応器内の内容物を遠沈管に移した。次に、遠沈管を遠心機 (商品名: MX - 301、トミー精工社製) にセットし、この内容物を 5000 G で 10 分間遠心分離させることにより、沈殿物 (反応物) と上澄みとに分離させ、上澄みを遠沈管から除去した。

次に、エタノール洗浄工程を表 6 に示す回数実施した。

その後、沈殿物を 120 で 1 時間加熱することにより、エタノールを除去し、表面処理した窒化アルミニウム粉末を得た。

## 【0067】

## (比較例 2 2、2 3)

下記表 6 に示す表面処理剤を用い、50 mL の三又フラスコに撈拌子をいれ、さらに、三又フラスコに、下記表 6 の配合割合で、窒化アルミニウム粉末、表面処理剤、及び、イオン交換水を入れた。

次に、三又フラスコに冷却管を接続し、更に、ゴム栓で三又フラスコを密封した。

そして、三又フラスコ内を真空引きにより真空にし、三又フラスコ内に窒素を供給する工程を 3 回繰り返すことにより、三又フラスコ内の空気を窒素に置換した。

その後、下記表 6 の配合割合で、三又フラスコに 2 - プロパノールを入れ、室温下において三又フラスコ内の内容物を撈拌子で所定時間撈拌混合した。

そして、三又フラスコ内にエタノール約 10 mL (原料粉末 1 g に対してエタノール 10 mL) を加え、高圧反応器内の内容物を遠沈管に移した。次に、遠沈管を遠心機 (商品名: MX - 301、トミー精工社製) にセットし、この内容物を 5000 G で 10 分間遠心分離させることにより、沈殿物 (反応物) と上澄みとに分離させ、上澄みを遠沈管から除去した。

次に、エタノール洗浄工程を表 6 に示す回数実施した。

その後、沈殿物を 120 で 1 時間加熱することにより、エタノールを除去し、表 6 に示す温度でアニール処理し、表面処理した窒化アルミニウム粉末を得た。

## 【0068】

10

20

30

【表 6】

窒化アルミニウム粉末	表面処理										耐水性評価					
	品番	平均 粒子径 μm	方法	配合		処理方法			pHによる評価		導電率による評価					
				表面処理剤 種類	量※ g/AIN 1g	2-プロパノール 量※ g/AIN 1g	加熱条件 温度 °C	雰囲気	洗浄回数 洗浄工程	7-ニール 温度 °C	時間 hr	pH	評価	導電率 μS/cm	評価	
比較例21	FAN-105	5	有機溶媒煮沸	KBM403※2/酢酸/水	0.075/0.075/0.75	12.50	80	窒素	1200	3回	-	-	11.47	x	1460	x
比較例22	FAN-105	5	有機溶媒中混合一焼成	KBM403※2	0.075	12.50	室温	窒素	60	3回	700	3	11.64	x	930	x
比較例23	FAN-105	5	有機溶媒中混合一焼成	KBM403※2/酢酸/水	0.075/0.075/0.75	12.50	室温	窒素	60	3回	200	3	11.57	x	1092	x

※表面処理前の窒化アルミニウム(AIN)粉末1gに対する量  
 ※2: KBM403は、信越化学工業社製のシラカアパリング剤(3-グリシドキソプロピルトリメトキシラン)の商品名である。

(実施例 18 ~ 20)

下記表 7 の条件で、2 種類の表面処理剤を混合したものを用いて、窒化アルミニウム粉末を表面処理したこと以外は、他の実施例と同様にして表面処理した窒化アルミニウム粉末を得、表面処理した窒化アルミニウム粉末を耐水性の評価試験に供した。

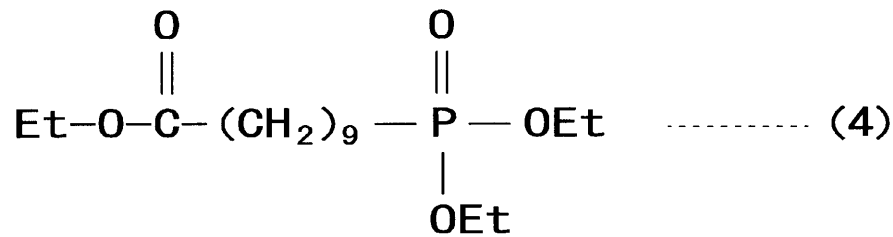
【 0 0 7 0 】

【表 7】

窒化アルミニウム粉末	表面処理										耐水性評価					
	品番	平均 粒子径 μm	方法	配合		イオン交換水			処理方法			pHによる評価	導電率による評価			
				表面処理剤1		表面処理剤2		量※ g/AIN 1g	種類	加熱条件				第1の 洗浄工程 イタ/ール	第2の 洗浄工程 イオン交換水	
				種類	量※ g/AIN 1g	種類	量※ g/AIN 1g			温度 °C	圧力 MPa					時間 min
実施例18	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	テニルホスホン酸	0.125	オクタテニルホスホン酸	0.103	300	5.0	10	3回	3回	7.21	◎	33.8	◎
実施例19	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	式(4)の有機化合物	0.050	テニルホスホン酸	0.103	300	5.0	10	3回	3回	6.67	◎	28.9	◎
実施例20	FAN-f50j	50	ソルボサーマル処理	フェニルホスホン酸	0.125	テニルホスホン酸	0.103	300	5.0	10	3回	3回	6.17	◎	187.4	△

※表面処理前の窒化アルミニウム(AIN)粉末1gに対する量

【化 5】



【 0 0 7 2 】

10

(実施例 2 1)

下記表 8 の条件のもとでポータブルリアクター（容積：500 mL）（TPR - 1 型、TAIATSU TECHNO 社製）を用いて、大量（100 g）の窒化アルミニウムを表面処理したこと以外（他の実施例では、1 g）は、他の実施例と同様にして表面処理した窒化アルミニウム粉末を得、表面処理した窒化アルミニウム粉末を耐水性の評価試験に供した。

なお、大量の窒化アルミニウムを表面処理したため、ポータブルリアクターの内部を加熱してこの内部を常温（25）から 300 に達するまで 100 分要した（他の実施例では、5 分程度）。また、この内部を 300 で 30 分間加熱した後に、加熱を停止してからポータブルリアクターを常温常圧（25、1 気圧）下に置いた状態でポータブルリアクターの内部が常温（25）まで冷却するのに 200 分要した。

20

【 0 0 7 3 】

【表 8】

実施例21	窒化アルミニウム粉末		表面処理										耐水性評価				
	品番	平均 粒子径 μm	方法	配合		加熱条件				処理方法				pHによる評価	導電率による評価		
				表面処理剤1 種類	量※ g/AIN 1g	イオン交換水 量※ g/AIN 1g	温度 ℃	圧力 MPa	昇温時間 min	反応時間 min	冷却時間 min	第1の 洗浄工程 イタール	第2の 洗浄工程 イオン交換水		pH	導電率 μS/cm	評価
	FAN-f50j	50	ソルボサーム処理	リンホスホン酸	0.100	0.103	300	2.2	100	30	200	3回	3回	6.88	◎	82.4	○

※表面処理前の窒化アルミニウム(AIN)粉末1gに対する量

10

20

30

40

本発明の範囲内である実施例 1 ~ 2 1 の窒化アルミニウム粉末は、耐水性の評価試験において、比較例 1 ~ 2 3 の窒化アルミニウム粉末に比べて、pH が 7 . 0 に近く、導電率が低かった。

このことから、本発明によれば、耐水性に優れる窒化アルミニウム粉末を提供することができるがわかる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 藤川 憲一  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 山口 美穂  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 山岸 裕児  
福井県坂井市丸岡町舟寄110号1番地1 日東シンコー株式会社内
- (72)発明者 大橋 章浩  
福井県坂井市丸岡町舟寄110号1番地1 日東シンコー株式会社内