

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6822836号
(P6822836)

(45) 発行日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月12日(2021.1.12)

(51) Int. Cl.	F I
CO1B 21/064 (2006.01)	CO1B 21/064 Z
CO8K 3/38 (2006.01)	CO1B 21/064 G
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8K 3/38
	CO8L 101/00

請求項の数 10 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2016-255955 (P2016-255955)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成28年12月28日 (2016.12.28)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2018-104260 (P2018-104260A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成30年7月5日 (2018.7.5)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	令和1年9月5日 (2019.9.5)		弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100131635
			弁理士 有永 俊
		(74) 代理人	100200469
			弁理士 大竹 有美子
		(72) 発明者	大塚 雄樹
			長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工セラミックス株式会社 塩尻工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六方晶窒化ホウ素粉末、その製造方法、樹脂組成物及び樹脂シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

六方晶窒化ホウ素の一次粒子の凝集体を含む六方晶窒化ホウ素粉末であって、一次粒子の平均厚さ (d_1) に対する平均長径 (L_1) の比 $[L_1 / d_1]$ が 10 以上 25 以下、タップ密度が 0.80 g/cm^3 以上、及び BET 比表面積が $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、

該六方晶窒化ホウ素粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線が、粒径 $500 \mu\text{m}$ 以下の範囲に第 1 ピークと該第 1 ピークより小粒径側に存在する第 2 ピークを有する二山分布曲線であり、

該第 1 ピーク高さ (H_A) に対する該第 2 ピーク高さ (H_B) のピーク高さ比 $[(H_B) / (H_A)]$ が 0.90 以下である、六方晶窒化ホウ素粉末。

10

【請求項2】

$45 \mu\text{m}$ 以上 $95 \mu\text{m}$ 以下の粒径に分級された前記六方晶窒化ホウ素粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線において、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に最大ピークを 1 つ有し、前記六方晶窒化ホウ素粉末を水に分散させた分散液を 1 分間超音波処理したときの下記式 (1) で算出される最大ピークのピーク減少率が 35% 以上 70% 以下である、請求項 1 に記載の六方晶窒化ホウ素粉末。

ピーク減少率 = $[(\text{処理前の最大ピーク高さ}(a)) - (\text{処理後の最大ピーク高さ}(b))] / (\text{処理前の最大ピーク高さ}(a))$ (1)

【請求項3】

20

結晶子径が260以上1000以下である、請求項1又は2に記載の六方晶窒化ホウ素粉末。

【請求項4】

一次粒子の平均長径(L_1)が1.0 μm 以上20 μm 以下である、請求項1~3のいずれかに記載の六方晶窒化ホウ素粉末。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の六方晶窒化ホウ素粉末を10体積%以上90体積%以下含有する樹脂組成物。

【請求項6】

請求項5に記載の樹脂組成物又はその硬化物からなる樹脂シート。

10

【請求項7】

窒化ホウ素微粉末(A)を67.5質量%以上90質量%以下、及び組成式 $B_2O_{(3+x)}H_{2x}$ 〔但し、 $X=0\sim 3$ 〕で示されるホウ素化合物(B)を10質量%以上32.5質量%以下含む混合粉末100質量部と、炭素換算で1.0質量部以上20質量部以下の炭素源(C)及び0.30質量部以上0.50質量部以下のカルシウム化合物(D)とを混合し、成形した後、窒素ガスを含む雰囲気下で焼成する工程を有し、

該窒化ホウ素微粉末(A)の一次粒子の平均厚さ(d_2)に対する平均長径(L_2)の比〔 L_2/d_2 〕が2.0以上15以下、50%体積累積粒径 D_{50} が0.20 μm 以上5.0 μm 以下、BET比表面積が5.0 m^2/g 以上30 m^2/g 以下、及び結晶子径が150以上400以下である、請求項1~4のいずれかに記載の六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法。

20

【請求項8】

炭素源(C)が、黒鉛及び炭化ホウ素から選ばれる1種以上である、請求項7に記載の六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法。

【請求項9】

炭素源(C)が炭化ホウ素であり、該炭化ホウ素の50%体積累積粒径 D_{50} が1.0 μm 以上200 μm 以下である、請求項7又は8に記載の六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法。

【請求項10】

請求項7~9のいずれかに記載の製造方法で得られた六方晶窒化ホウ素粉末を、更に分級して得られる分級六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法であって、

30

該分級六方晶窒化ホウ素粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線が、粒径500 μm 以下の範囲に最大ピークを有する一山分布曲線である、分級六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法。

【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(以下、単に「hBN」ともいう)粉末、その製造方法、該hBN粉末を含む樹脂組成物及び樹脂シートに関し、特にhBNの一次粒子で構成された凝集体(以下、単に「凝集体」ともいう)を含有する高純度なhBN粉末、その製造方法、並びに該hBN粉末を含む樹脂組成物及び樹脂シートに関する。

40

【背景技術】

【0002】

hBN粒子は、黒鉛類似の層状構造を有し、熱伝導性、電気絶縁性、化学的安定性、固体潤滑性、耐熱衝撃性等の特性に優れるため、これらの特性を活かして絶縁放熱材、固体潤滑剤、固体離型剤、hBN焼結体製造用原料等として使用されている。

【0003】

従来、hBN粉末は、ホウ酸やホウ砂等のホウ素化合物とメラミンや尿素等の窒素化合物とを混合し、アンモニア雰囲気下又は非酸化性ガス雰囲気下で比較的低温で焼成して結晶性の低い粗製hBN粉末を製造し、次にこの得られた粗製hBN粉末を非酸化性ガス雰

50

雰囲気下、高温で焼成して結晶成長させて得られることが一般的である（特許文献1～3）。

【0004】

このようなhBN粉末をフィラーとしてエポキシ樹脂やシリコンゴム等の樹脂材料に含有させたシートやテープ、グリース等は、例えば、電子部品から発生した熱を効率良く放熱するための電気絶縁性を有した熱伝導性シートや熱伝導性グリース等の熱伝導性部材として使用されている。これらの熱伝導性部材の更なる熱伝導性向上のために、熱伝導性部材中におけるhBN粉末の充填率を高くする試みが行われている。

【0005】

近年、熱伝導性シートにおけるhBN粉末の充填性向上及び配向異方性の抑制を目的として、hBNの一次粒子が凝集した二次粒子（凝集体）を含むhBN粉末を、樹脂に混合する方法が用いられている（特許文献4，5）。

しかしながら、凝集体の強度が十分でないと、樹脂との複合化過程において凝集体が崩壊してしまい、熱伝導性シートに配向異方性が生じ、また、凝集体の崩壊を防ぐために熱伝導性シート中におけるhBN粉末の充填率を十分に上げることができず、熱伝導性が低下するという問題がある。

【0006】

そこで、hBN粉末の熱伝導性シート中における充填率の向上及び熱伝導性の向上を目的として、炭化ホウ素を窒素雰囲気中、1800以上の条件で窒化处理した後、三酸化二ホウ素又はその前駆体を混合し、焼成して炭素成分を除去することによりhBN粉末を得る試みがなされている（特許文献6，7）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭61-286207号公報

【特許文献2】特許第3461651号明細書

【特許文献3】特公平5-85482号公報

【特許文献4】特開2011-098882号公報

【特許文献5】特開2005-343728号公報

【特許文献6】特許第4750220号明細書

【特許文献7】特許第5081488号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

hBNの一次粒子は一般に鱗片状の粒子形状であり、一次粒子の平均長径と平均厚さの比、いわゆるアスペクト比が高いと、電気絶縁性の向上には有利である。しかしながら、アスペクト比が高いhBN一次粒子を含むhBN粉末の充填率を上げると一次粒子が一定の方向に揃いやすく、hBN粉末を含む樹脂組成物を成形してなる熱伝導性シートのような成形品においては、特性に配向異方性が生じやすくなる。このような配向異方性が生じると、熱伝導性、電気絶縁性等の特性が低下する。

また、炭化ホウ素の窒化ホウ素化は非常に反応速度が遅いため、炭化ホウ素のみを窒素と反応させる方法では、長時間を要し、製造コストが増大するという問題があり、これらの製造方法で得られるhBN粉末は、熱伝導性及び電気絶縁性が未だ不十分であり、更なる向上が望まれている。

本発明は、アスペクト比が高いhBNの一次粒子で構成された凝集体を含有する高純度のhBN粉末であって、樹脂組成物又は樹脂シートに用いた際に、従来のhBN粉末よりも優れた熱伝導性及び電気絶縁性を有するhBN粉末、その製造方法、並びに該hBN粉末を含む樹脂組成物及び樹脂シートを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

10

20

30

40

50

発明者らは、鋭意検討した結果、hBNの一次粒子の凝集体を含むhBN粉末であって、一次粒子の平均厚さ(d_1)に対する平均長径(L_1)の比 $[L_1/d_1]$ 、タップ密度及びBET比表面積を特定の範囲とし、hBN粉末の粒径分布曲線が粒径500 μm 以下の範囲において特定の形状の二山分布曲線であることにより、前記課題を解決することができることを見出した。

本発明は上記の知見に立脚するものである。

【0010】

すなわち、本発明は次の[1]~[10]を提供するものである。

[1] 六方晶窒化ホウ素の一次粒子の凝集体を含む六方晶窒化ホウ素粉末であって、一次粒子の平均厚さ(d_1)に対する平均長径(L_1)の比 $[L_1/d_1]$ が10以上25以下、タップ密度が0.80g/cm³以上、及びBET比表面積が5.0m²/g未満であり、

10

該六方晶窒化ホウ素粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線が、粒径500 μm 以下の範囲に第1ピークと該第1ピークより小粒径側に存在する第2ピークを有する二山分布曲線であり、

該第1ピーク高さ(H_A)に対する該第2ピーク高さ(H_B)のピーク高さ比 $[(H_B)/(H_A)]$ が0.90以下である、六方晶窒化ホウ素粉末。

[2] 45 μm 以上95 μm 以下の粒径に分級された前記六方晶窒化ホウ素粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線において、粒径45 μm 以上150 μm 以下の範囲内に最大ピークを1つ有し、前記六方晶窒化ホウ素粉末を水に分散させた分散液を1分間超音波処理したときの下記式(1)で算出される最大ピークのピーク減少率が35%以上70%以下である、前記[1]に記載の六方晶窒化ホウ素粉末。

20

ピーク減少率 = $[(\text{処理前の最大ピーク高さ}(a)) - (\text{処理後の最大ピーク高さ}(b))]/(\text{処理前の最大ピーク高さ}(a))$ (1)

[3] 結晶子径が260以上1000以下である、前記[1]又は[2]に記載の六方晶窒化ホウ素粉末。

[4] 一次粒子の平均長径(L_1)が1.0 μm 以上20 μm 以下である、前記[1]~[3]のいずれかに記載の六方晶窒化ホウ素粉末。

[5] 前記[1]~[4]のいずれかに記載の六方晶窒化ホウ素粉末を10体積%以上90体積%以下含有する樹脂組成物。

30

[6] 前記[5]に記載の樹脂組成物又はその硬化物からなる樹脂シート。

[7] 窒化ホウ素微粉末(A)を50質量%以上90質量%以下、及び組成式 $B_2O_{(3+x)}H_{2x}$ 〔但し、 $X = 0 \sim 3$ 〕で示されるホウ素化合物(B)を10質量%以上50質量%以下含む混合粉末100質量部と、炭素換算で1.0質量部以上20質量部以下の炭素源(C)及び0.0質量部以上5.0質量部以下のカルシウム化合物(D)とを混合し、成形した後、窒素ガスを含む雰囲気下で焼成する工程を有し、

該窒化ホウ素微粉末(A)の一次粒子の平均厚さ(d_2)に対する平均長径(L_2)の比 $[L_2/d_2]$ が2.0以上15以下、50%体積累積粒径 D_{50} が0.20 μm 以上5.0 μm 以下、BET比表面積が5.0m²/g以上30m²/g以下、及び結晶子径が150以上400以下である、前記[1]~[4]のいずれかに記載の六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法。

40

[8] 炭素源(C)が、黒鉛及び炭化ホウ素から選ばれる1種以上である、前記[7]に記載の六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法。

[9] 炭素源(C)が炭化ホウ素であり、該炭化ホウ素の50%体積累積粒径 D_{50} が1.0 μm 以上200 μm 以下である、前記[7]又は[8]に記載の六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法。

[10] 前記[7]~[9]のいずれかに記載の製造方法で得られた六方晶窒化ホウ素粉末を、更に分級して得られる分級六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法であって、

該分級六方晶窒化ホウ素粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線が、粒径500 μm 以下の範囲に最大ピークを有する一山分布曲線である、分級六方晶窒化ホウ素粉末の

50

製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、アスペクト比が高いhBNの一次粒子で構成された凝集体を含有する高純度のhBN粉末であって、樹脂組成物又は樹脂シートに用いた際に、従来のhBN粉末よりも優れた熱伝導性及び電気絶縁性を有するhBN粉末、その製造方法、並びに該hBN粉末を含む樹脂組成物及び樹脂シートを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に係るhBNの一次粒子の凝集体の模式図である。

10

【図2】実施例1で得られたhBNの一次粒子の凝集体のSEM像である。

【図3】実施例1で得られたhBNの一次粒子の凝集体の拡大SEM像である。

【図4】比較例1で得られたhBNの一次粒子の凝集体の拡大SEM像である。

【図5】実施例1の粒径分布曲線図である。

【図6】本発明に係るピーク減少率の算出に用いる超音波処理前後の粒径分布曲線の参考図である。

【図7】本発明の六方晶窒化ホウ素粉末を含む樹脂シートの模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

[六方晶窒化ホウ素粉末]

20

本発明の六方晶窒化ホウ素(hBN)粉末は、hBNの一次粒子の凝集体を含む六方晶窒化ホウ素粉末であって、一次粒子の平均厚さ(d_1)に対する平均長径(L_1)の比 $[L_1/d_1]$ が10以上25以下、タップ密度が 0.80 g/cm^3 以上、及びBET比表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、該hBN粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線が、粒径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に第1ピークと該第1ピークより小粒径側に存在する第2ピークを有する二山分布曲線であり、該第1ピーク高さ(H_A)に対する該第2ピーク高さ(H_B)のピーク高さ比 $[(H_B)/(H_A)]$ が0.90以下である。

本明細書において、「平均長径」とは一次粒子の長径の数平均値を意味し、「平均厚さ」とは一次粒子の厚みの数平均値を意味する。また、「長径」とは鱗片状粒子の平面方向の最大径を意味する。

30

【0014】

本発明によれば、アスペクト比が高いhBNの一次粒子で構成された凝集体を含有する高純度のhBN粉末であって、樹脂組成物又は樹脂シートに用いた際に、従来のhBN粉末よりも優れた熱伝導性及び電気絶縁性を有するhBN粉末が得られる。このような効果が得られる理由は定かではないが、以下のように考えられる。

一般に、hBN粉末の一次粒子のアスペクト比が高いと、一次粒子同士の相互作用が低下し、凝集体の強度が低下し、顆粒形状を維持することができず、一次粒子が配向し易くなる。そのため、電気絶縁性の向上には有利であるものの、熱伝導性は低下する。

しかしながら、本発明のhBN粉末は、その粒径分布曲線が、粒径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲に大粒径側に存在する第1ピークと該第1ピークより小粒径側に存在する第2ピークを有する二山分布曲線であり、該第1ピーク高さ(H_A)に対する該第2ピーク高さ(H_B)のピーク高さ比 $[(H_B)/(H_A)]$ が0.90以下であり、大粒径側の頻度が高く、粒径の大きなhBN粉末の含有量が高い。更にタップ密度が高く、BET比表面積が低いため、凝集体は崩壊することなく緻密な顆粒形状を維持できると考えられる、そのため、アスペクト比が高い一次粒子で構成された凝集体を含んでいても、得られた樹脂シート内でhBNの一次粒子がランダム配向を維持することができ、更に顆粒内に取り込まれる樹脂量が低減されるため、優れた熱伝導性及び電気絶縁性を両立できると考えられる。

40

但し、これらは推定であって、本発明はこれらのメカニズムに限定されない。

【0015】

50

< 一次粒子 >

本発明のhBN粉末の一次粒子の平均長径(L_1)は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $16\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以上 $14\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $4.0\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $5.0\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $6.0\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下である。

なお、一次粒子の平均長径(L_1)は、一次粒子の長径の数平均値であり、実施例に記載の方法により測定したものである。

【0016】

本発明のhBN粉末における一次粒子の平均厚さ(d_1)に対する平均長径(L_1)の比〔 L_1/d_1 〕(以下、単に「比〔 L_1/d_1 〕」ともいう)は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、 10 以上 25 以下であり、好ましくは 11 以上 23 以下、より好ましくは 12 以上 20 以下、更に好ましくは 13 以上 18 以下、より更に好ましくは 14 以上 17 以下、より更に好ましくは 14.5 以上 17.5 以下である。

なお、hBN粉末に含まれる一次粒子の比〔 L_1/d_1 〕は、実施例に記載の方法により測定したものである。

【0017】

< hBN粉末 >

本発明のhBN粉末のタップ密度は、凝集体の強度を向上させ、熱伝導性及び電気絶縁性を向上させる観点から、 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、好ましくは $0.81\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $0.82\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更に好ましくは $0.83\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より更に好ましくは $0.84\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より更に好ましくは $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。

なお、hBN粉末のタップ密度は、実施例に記載の方法により測定したものである。

【0018】

本発明のhBN粉末のBET比表面積は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、好ましくは $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

BET比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、hBN粉末に含まれる凝集体の比表面積も小さくなり、樹脂組成物を製造する際に凝集体内部に取り込まれる樹脂成分の量を低減することができる。そのため、相対的に凝集体間に存在する樹脂成分の量が多くなり、凝集体の樹脂成分に対する分散性が向上し、hBN粉末と樹脂成分との馴染みが良くなり、熱伝導性及び電気絶縁性が向上すると考えられる。

なお、hBN粉末のBET比表面積は、実施例に記載の流動法によるBET1点法にて測定したものである。

【0019】

本発明のhBN粉末の粒径分布曲線は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、粒径 $500\mu\text{m}$ 以下の範囲に第1ピークと該第1ピークより小粒径側に存在する第2ピークを有する二山分布曲線であり、該第1ピーク高さ(H_A)に対する該第2ピーク高さ(H_B)のピーク高さ比〔 $(H_B)/(H_A)$ 〕(以下、単に「ピーク高さ比〔 $(H_B)/(H_A)$ 〕」ともいう)が 0.90 以下であり、好ましくは 0.10 以上 0.90 以下、より好ましくは 0.30 以上 0.87 以下、更に好ましくは 0.50 以上 0.85 以下、より更に好ましくは 0.60 以上 0.83 以下、より更に好ましくは 0.70 以上 0.80 以下である。

前記粒径分布曲線は、例えばレーザー回折散乱法の粒度分布計[日機装(株)製、機種名「マイクロトラックMT3300EXII」]を用いて得られ、頻度が体積基準の分率で示される粒度分布曲線において、大粒径側にある極大ピークを第1ピークとし、該第1ピークより小粒径側に存在する第2ピークとして、それぞれのピークの最大高さから第1

10

20

30

40

50

ピーク高さ (H_A) 及び第 2 ピーク高さ (H_B) を導出し、得られた第 1 ピーク及び第 2 ピークの高さからピーク高さ比 $[(H_B) / (H_A)]$ を算出したものである。

【 0 0 2 0 】

また、前記粒径分布曲線において第 1 ピーク及び第 2 ピークの最大高さの粒径をそれぞれ第 1 ピークトップの粒径 (T_A) 及び第 2 ピークトップの粒径 (T_B) として、第 1 ピークトップの粒径 (T_A) は、好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $60 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $65 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下である。

また、第 2 ピークトップの粒径 (T_B) は、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下である。

10

これら 2 つのピークトップの粒径の差 $[(T_A) - (T_B)]$ は、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上 $90 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以上 $70 \mu\text{m}$ 以下である。

更に、前記粒径分布曲線において第 1 ピークと第 2 ピーク間の極小点の粒径をピーク谷の粒径として、該ピークの谷の粒径は、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下である。

図 5 は、上記各種数値の導出に用いた実施例 1 の粒径分布曲線である。

【 0 0 2 1 】

本発明の hBN 粉末は、 $45 \mu\text{m}$ 以上 $95 \mu\text{m}$ 以下の粒径に分級された当該 hBN 粉末の粒径分布曲線において、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に最大ピークを 1 つ有し、前記 hBN 粉末を水に分散させた分散液を 1 分間超音波処理したときの下記式 (1) で算出される最大ピークの減少率が、好ましくは 35% 以上 70% 以下である。

20

ピーク減少率 = $[(\text{処理前の最大ピーク高さ}(a)) - (\text{処理後の最大ピーク高さ}(b))] / (\text{処理前の最大ピーク高さ}(a))$ (1)

前記粒径分布曲線は、レーザー回折散乱法による粒度分布計を用いて測定され、このピーク減少率が低いほど hBN 粉末の崩壊強度は高いことを示し、ピーク減少率は hBN 粉末の崩壊強度を表す指標となる。したがって、ピーク減少率を 70% 以下とすることにより、樹脂との複合化過程において凝集体の崩壊を防止又は抑制することができる。また、ピーク減少率を 35% 以上とすることにより、樹脂組成物を成形してなる樹脂シートとして用いた場合には、成形性が向上し、樹脂シート内で凝集体が適度に変形する。そのため、フィラーである hBN 粉末の接触性が向上し、熱伝導パスが形成され高い熱伝導性を発現し、更に変形により崩壊した hBN の一次粒子が樹脂シートの平面方向に配向することにより、平面方向の電気パスが長く形成され、電気絶縁性が向上すると考えられる。

30

当該観点から、hBN 粉末のピーク減少率は、より好ましくは 36% 以上 60% 以下、更に好ましくは 36.5% 以上 55% 以下、より更に好ましくは 37% 以上 50% 以下、より更に好ましくは 37.5% 以上 47% 以下、より更に好ましくは 38% 以上 45% 以下である。

なお、hBN 粉末のピーク減少率は、実施例に記載の方法により測定したものである。

また、本発明において「 $45 \mu\text{m}$ 以上 $95 \mu\text{m}$ 以下の粒径に分級された」とは、ピーク減少率の測定に供する本発明の hBN 粉末の前処理条件を定めたものであり、本発明の hBN 粉末自体を規定するものではない。

40

また、上記の $45 \mu\text{m}$ 以上 $95 \mu\text{m}$ 以下の粒径に分級された当該 hBN 粉末の粒径分布曲線では、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に最大ピークを 1 つ有するが、分級点よりも大きな粒径の範囲、すなわち $95 \mu\text{m}$ 超 $150 \mu\text{m}$ 以下の範囲に最大ピークを有してもよい。分級される hBN 粉末はその粒子の形状によって篩を通り抜けることもあり、レーザー回折散乱法により、粒子をカウントする際に実際のサイズよりも大きな粒径でカウントされたり、二つの粒子を一つとカウントしたり、長径を球状と仮定してカウントされることもあるためである。

【 0 0 2 2 】

50

本発明のhBN粉末の結晶子径は、熱伝導性の向上の観点から、好ましくは260以上1000以下、より好ましくは280以上750以下、更に好ましくは300以上500以下、より更に好ましくは350以上450以下である。結晶子径が260以上であると、結晶子の不整合性を抑制することができ、高い熱伝導性が発現する。また、結晶子径が1000以下であると、熱伝導性の異方性を抑制することができる。

なお、この結晶子径は、実施例に記載の方法により測定したものである。

【0023】

本発明のhBN粉末は、上記の凝集体を含むため、凝集体が崩壊することなく顆粒形状を維持することができ、樹脂組成物中におけるhBN粉末の充填率を上げてても一次粒子が一定の方向に配向することが防止又は抑制される。そのため、当該hBN粉末を用いることにより、優れた熱伝導性及び電気絶縁性を有する樹脂組成物及び樹脂シートを得ることができる。

10

【0024】

本発明のhBN粉末の純度、すなわち、本発明のhBN粉末中におけるhBNの純度は、熱伝導性の向上の観点から、好ましくは96質量%以上、より好ましくは98質量%以上、更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは99.5質量%以上、より更に好ましくは99.8質量%以上である。

なお、このhBN粉末の純度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0025】

本発明のhBN粉末中の酸化ホウ素の含有量(以下、単に「B₂O₃含有量」ともいう)は、熱伝導性及び生産優位性の向上の観点から、好ましくは0.001質量%以上0.120質量%以下、より好ましくは0.005質量%以上0.110質量%以下、更に好ましくは0.008質量%以上0.100質量%以下、より更に好ましくは0.010質量%以上0.080質量%以下、より更に好ましくは0.020質量%以上0.070質量%以下である。

20

なお、このB₂O₃含有量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

本発明のhBN粉末中における酸化カルシウムの含有量(以下、単に「CaO含有量」ともいう)は、熱伝導性の向上の観点から、好ましくは0.50質量%以下、より好ましくは0.20質量%以下、更に好ましくは0.10質量%以下、より更に好ましくは0.05質量%以下、より更に好ましくは0.04質量%以下、より更に好ましくは0.03質量%以下、より更に好ましくは0.02質量%以下である。

30

なお、このhBN粉末中におけるCaOの含有量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

本発明のhBN粉末中における炭素の含有量は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、好ましくは0.50質量%以下、より好ましくは0.20質量%以下、更に好ましくは0.10質量%以下、より更に好ましくは0.05質量%以下、より更に好ましくは0.04質量%以下、より更に好ましくは0.03質量%以下、より更に好ましくは0.02質量%以下である。

なお、このhBN粉末中における炭素の含有量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

40

【0026】

<表面処理>

本発明のhBN粉末は、樹脂成分中に分散させて樹脂組成物を製造する際に、樹脂成分に対する分散性を高め、加工性を向上させる等の目的で、必要に応じ、各種カップリング剤等を用いて表面処理を施してもよい。

【0027】

(カップリング剤)

カップリング剤としては、シラン系、チタネート系、アルミニウム系等が挙げられるが、これらの中で効果の点から、シラン系カップリング剤が好ましい。シラン系カップリ

50

ング剤としては、特に - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アニリノプロピルトリメトキシシラン、 - アニリノプロピルトリエトキシシラン、N - - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン及びN - - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン化合物が好ましく用いられる。

【0028】

[六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法]

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末(hBN粉末)は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、窒化ホウ素微粉末(A)(以下、単に「BN微粉末(A)」ともいう)を50質量%以上90質量%以下、及び組成式 $B_2O_{(3+X)}H_{2X}$ [但し、 $X=0\sim3$]で示されるホウ素化合物(B)を10質量%以上50質量%以下含む混合粉末100質量部と、炭素換算で1.0質量部以上2.0質量部以下の炭素源(C)及び0.01質量部以上5質量部以下のカルシウム化合物(D)とを混合し、成形した後、窒素ガスを含む雰囲気下で焼成する工程を有する、製造方法により得ることが好ましい。

なお、本発明のhBN粉末は、上記焼成工程後に、更に粉碎及び分級の少なくとも1つを実施してhBN粉末を得ることが好ましく、粉碎及び分級の両方を実施してhBN粉末を得ることがより好ましい。

以下、BN微粉末(A)、ホウ素化合物(B)、炭素源(C)及びカルシウム化合物(D)について説明し、次いで、混合、成形、焼成、粉碎及び分級の各工程について説明する。

【0029】

<混合粉末>

本発明の製造方法で用いる混合粉末は、BN微粉末(A)を50質量%以上90質量%以下、及びホウ素化合物(B)を10質量%以上50質量%以下含む。

BN微粉末(A)は、その一次粒子の平均厚さ(d_2)に対する平均長径(L_2)の比[L_2/d_2](以下、単に「比[L_2/d_2]」ともいう)が2.0以上1.5以下、50%体積累積粒径 D_{50} が0.20 μm 以上5.0 μm 以下、BET比表面積が5.0 m^2/g 以上3.0 m^2/g 以下、結晶子径が150以上400以下である。

BN微粉末(A)を含むことにより、BN微粉末(A)より得られる成形体中にはBN粒子が密集しているため、焼成中にBN粒子同士が絡み合った状態で粒子成長し、緻密で強固な凝集体を含むhBN粉末を得ることができる。これにより後述の樹脂組成物及び樹脂シート中での凝集体の崩壊を防止及び抑制し、かつ樹脂組成物及び樹脂シートの熱伝導性及び電気絶縁性を向上することができる。

前記混合粉末は、BN微粉末(A)とホウ素化合物(B)を混合して、BN微粉末(A)の含有量が50質量%以上90質量%以下、ホウ素化合物(B)の含有量が10質量%以上50質量%以下となるようにして得ることが好ましい。

【0030】

[窒化ホウ素微粉末(A)]

窒化ホウ素微粉末(BN微粉末)(A)は、六方晶の結晶構造を有するものであり、BN微粉末(A)の一次粒子における比[L_2/d_2]は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、2.0以上1.5以下であり、好ましくは5.0以上1.0以下、より好ましくは5.0以上8.0以下、更に好ましくは5.0以上7.0以下である。

BN微粉末(A)の50%体積累積粒径 D_{50} は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、0.20 μm 以上5.0 μm 以下であり、好ましくは0.20 μm 以上4.0 μm 以下、より好ましくは0.20 μm 以上3.0 μm 以下、更に好ましくは0.20 μm 以上2.0 μm 以下、より更に好ましくは0.20 μm 以上1.0 μm 以下、より更に好ましくは0.25 μm 以上0.90 μm 以下、より更に好ましくは0.30 μm 以上0.80 μm 以下である。

BN微粉末(A)のBET比表面積は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

BN微粉末(A)の結晶子径は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、 150 以上 400 以下であり、好ましくは 180 以上 400 以下、より好ましくは 200 以上 400 以下、更に好ましくは 220 以上 350 以下、より更に好ましくは 230 以上 320 以下、より更に好ましくは 240 以上 300 以下である。

BN微粉末(A)の純度は、好ましくは 95 質量%以上、より好ましくは 97 質量%以上、更に好ましくは 99 質量%以上である。

なお、BN微粉末(A)の、比 $[L_2/d_2]$ 、 50 %体積累積粒径 D_{50} 、BET比表面積及び結晶子径は、実施例に記載の方法により測定したものである。

【0031】

前記混合粉末中におけるBN微粉末(A)の含有量は、 50 質量%以上 90 質量%以下である。前記混合粉末中におけるBN微粉末(A)の含有量が 50 質量%以上であると、該混合粉末を原料として用いることにより本発明のhBN粉末を高効率にて製造することができる。BN微粉末(A)の含有量が 90 質量%以下であると、BN微粉末(A)の使用量を抑制しつつ効率的に製造することができる。これらの観点から、前記混合粉末中におけるBN微粉末(A)の含有量は、好ましくは 55 質量%以上、より好ましくは 60 質量%以上、更に好ましくは 65 質量%以上であり、そして、好ましくは 85 質量%以下、より好ましくは 80 質量%以下、更に好ましくは 75 質量%以下、より更に好ましくは 70 質量%以下である。

【0032】

〔ホウ素化合物(B)〕

組成式 $B_2O_{(3+X)}H_{2X}$ 〔但し、 $X = 0 \sim 3$ 〕で示されるホウ素化合物(B)としては、オルトホウ酸(H_3BO_3)、メタホウ酸(HBO_2)、テトラホウ酸($H_2B_4O_7$)等のホウ素オキシ酸及び無水ホウ酸(B_2O_3)等のホウ素酸化物から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。なかでも無水ホウ酸(B_2O_3)は入手が容易でBN微粉末(A)との混合性が良好である観点から、好ましい。

ホウ素化合物(B)の純度は、好ましくは 90 質量%以上、より好ましくは 95 質量%以上、更に好ましくは 99 質量%以上、より更に好ましくは 100 質量%である。

【0033】

前記混合粉末中におけるホウ素化合物(B)の含有量は、 10 質量%以上 50 質量%以下である。前記混合粉末中におけるホウ素化合物(B)の含有量が 10 質量%以上であると、BN微粉末(A)の使用量を抑制しつつ効率的に製造することができる。ホウ素化合物(B)の含有量が 50 質量%以下であると、本発明のhBN粉末を高効率にて製造することができる。これらの観点から、前記混合粉末中におけるホウ素化合物(B)の含有量は、好ましくは 15 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上、更に好ましくは 25 質量%以上、より更に好ましくは 30 質量%以上であり、そして、好ましくは 45 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下、更に好ましくは 35 質量%以下である。

【0034】

なお、前記混合粉末中における、BN微粉末(A)及びホウ素化合物(B)の合計含有量は、好ましくは 90 質量%以上、より好ましくは 95 質量%以上、更に好ましくは 99 質量%以上、より更に好ましくは 100 質量%である。

前記混合粉末は、本発明の効果を阻害しない範囲内において、その他の成分を含有していてもよいが、前記混合粉末中における、その他の成分の含有量は、好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以下、更に好ましくは 1 質量%以下であり、その他の成分を含有していないことがより更に好ましい。

【 0 0 3 5 】

< 炭素源 (C) >

本発明の製造方法は、前記混合粉末 1 0 0 質量部に対して、炭素換算で 1 . 0 質量部以上 2 0 質量部以下の炭素源 (C) を混合する。

本発明の製造方法に用いられる炭素源 (C) は、炭素又は炭素含有化合物である。本発明で用いられる炭素源 (C) としては、黒鉛の他、カーボンブラック、炭化ホウ素、糖類、メラミン、フェノール樹脂等が挙げられ、好ましくは黒鉛及び炭化ホウ素から選ばれる 1 種以上である。また、炭素源 (C) は、凝集体の強度の観点及び製造コストを低減する観点からは、黒鉛及び炭化ホウ素を併用してもよい。

炭素源 (C) 中における炭素の含有量は、好ましくは 9 0 質量%以上、より好ましくは 9 5 質量%以上、更に好ましくは 9 9 質量%以上、より更に好ましくは 1 0 0 質量%である。

炭素源 (C) が炭素換算で 1 . 0 質量部以上である場合には、一次粒子の粒成長が促進されると共に、ホウ素化合物の窒化が進んで凝集体の結晶性が向上するため、凝集体の崩壊強度が向上する。炭素源 (C) が炭素換算で 2 0 質量部以下である場合には、未反応の炭素成分が異物すなわち黒色異物として残留することが防止され、白色度や電気絶縁性が向上する。これらの観点から、前記混合粉末 1 0 0 質量部に対する、炭素源 (C) の配合量は、炭素換算で、好ましくは 1 . 5 質量部以上 1 5 質量部以下、より好ましくは 2 . 0 質量部以上 1 0 質量部以下、更に好ましくは 2 . 5 質量部以上 7 . 0 質量部以下、より更に好ましくは 3 . 0 質量部以上 5 . 0 質量部以下である。

なお、後述するカルシウム化合物 (D) として、炭酸カルシウム等の炭素含有カルシウム化合物を用いる場合には、該炭素含有カルシウム化合物の配合量は炭素源 (C) の配合量には含まれず、カルシウム化合物 (D) の配合量に含むものとする。

【 0 0 3 6 】

本発明の製造方法において、炭素源 (C) は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、炭化ホウ素 (以下、単に「 B_4C 」ともいう) であることが好ましい。

これにより、炭化ホウ素結晶内の炭素を起点として h B N の生成が進み、1 m o l の B_4C から 4 m o l の h B N が生成され、h B N 一次粒子の厚み方向への粒成長を促進し、緻密で強固な凝集体の生成にも寄与するため、熱伝導率及び電気絶縁性の向上にも有利である。また、樹脂との複合化過程において顆粒形状を維持し、凝集体の崩壊を防止又は抑制することができる。

また、炭素源 (C) として黒鉛及び炭化ホウ素を併用する場合には、炭化ホウ素のみを用いた場合と比較して、焼成時間が短くなり製造コストを低減することができ、かつ、炭化ホウ素に起因する黒色異物数を低減することができる。さらに、炭素源 (C) として黒鉛のみを用いた際の黒鉛表面で生成した結晶核から溶解析出により成長した h B N 粉末よりも、炭化ホウ素粒子の形態を維持した緻密で強固な凝集体を含む h B N 粉末を製造することができる。

炭化ホウ素中における炭化ホウ素の純度は、好ましくは 9 0 質量%以上、より好ましくは 9 5 質量%以上、更に好ましくは 9 9 質量%以上、より更に好ましくは 1 0 0 質量%である。

炭化ホウ素の 5 0 % 体積累積粒径 D_{50} は、好ましくは 1 . 0 μm 以上 2 0 0 μm 以下である。炭化ホウ素粉末の D_{50} が、1 . 0 μm 以上であると、h B N の一次粒子の粒径を増大させつつ、緻密で強固な凝集体の生成に有利となり、熱伝導性を向上させることができる。また、2 0 0 μm 以下であると、焼成時間が短くなり、製造コストを低減させることができ、炭化ホウ素に起因する黒色異物数を低減することができ、優れた熱伝導性と電気絶縁性の両立に好適な凝集体を得ることができる。

これらの観点から、炭化ホウ素粉末の 5 0 % 体積累積粒径 D_{50} は、好ましくは 5 . 0 μm 以上、より好ましくは 1 0 μm 以上、更に好ましくは 3 0 μm 以上、より更に好ましくは 5 0 μm 以上であり、そして、好ましくは 1 5 0 μm 以下、より好ましくは 1 0 0 μm 以下、更に好ましくは 8 0 μm 以下、より更に好ましくは 7 0 μm 以下である。

なお、炭化ホウ素粉末の D_{50} は、実施例に記載の方法により測定したものである。

【0037】

<カルシウム化合物(D)>

本発明の製造方法は、前記混合粉末100質量部に対して、0.01質量部以上5.0質量部以下のカルシウム化合物(D)(以下、単に「Ca化合物」ともいう)を混合する。これにより、タップ密度を高くし、BET比表面積を低減することができ、緻密で強固な凝集体の生成に寄与することができる。

Ca化合物としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、フッ化カルシウム、塩化カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、炭酸カルシウムが好ましい。

Ca化合物中における炭酸カルシウムの含有量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは100質量%である。

Ca化合物の配合量は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、前記混合粉末100質量部に対し、好ましくは0.05質量部以上3.0質量部以下、より好ましくは0.10質量部以上2.0質量部以下、更に好ましくは0.20質量部以上1.0質量部以下、より更に好ましくは0.30質量部以上0.80質量部以下、より更に好ましくは0.30質量部以上0.50質量部以下である。

【0038】

(混合)

本発明の製造方法は、まず、BN微粉末(A)及びホウ素化合物(B)を混合して混合粉末を得た後、当該混合粉末と炭素源(C)及びCa化合物(D)を混合し混合物を得る混合工程を有する。これらの混合方法には特に制限はなく、湿式混合及び乾式混合のいずれでもよいが、湿式混合が好ましい。湿式混合は、ヘンシェルミキサー、ボールミル、リボンブレンダー等の一般的な混合機を用いて行うことができる。

また、混合の際、バインダーを添加して混合してもよい。このバインダーとしては、特に制限はないが、ポリビニルアルコール(PVA)、セルロース、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の樹脂が挙げられ、好ましくはポリビニルアルコールが用いられる。

バインダーは、これらの樹脂を水に溶解させたバインダー水溶液として用いるのが好ましい。このバインダー水溶液中の樹脂含有量は、好ましくは1質量%以上15質量%以下、より好ましくは1質量%以上10質量%以下、更に好ましくは1質量%以上5質量%以下である。前記混合粉末100質量部に対する、バインダー水溶液の混合、すなわち配合量は、好ましくは1質量部以上20質量部以下、より好ましくは5質量部以上15質量部以下、更に好ましくは8質量部以上12質量部以下である。

【0039】

(成形)

次いで、上記の混合により得られた混合物を適当な形状に成形し、成形体を得る工程を有する。当該形状は、特に制限されないが、取扱い容易性の観点から、タブレット等の円柱状であることが好ましい。

成形は、hBNの一次粒子が凝集してなる凝集体の強度の向上、生産性、ハンドリングの良さ、反応性の観点から、成形直後の成形体の密度が、好ましくは 0.50 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.80 g/cm^3 以上、更に好ましくは 1.0 g/cm^3 以上であり、そして、好ましくは 2.0 g/cm^3 以下、より好ましくは 1.8 g/cm^3 以下、更に好ましくは 1.5 g/cm^3 以下となるように行う。

なお、「成形直後の成形体の密度」とは、上記混合が湿式混合の場合には、乾燥前の成形体の密度を意味し、上記混合の際バインダー及び水を用いた場合には、「成形直後の成形体の密度」にはバインダー及び水を含む成形体の密度である。

【0040】

(焼成)

本発明の製造方法は、上記の成形により得られた成形体を焼成する工程を有する。前記混合物を加圧成形して成形体としてから焼成することにより、成形体中に含まれるホウ素

10

20

30

40

50

化合物(B)と、炭素源(C)、及び、Ca化合物(D)として炭酸カルシウム等を用いる場合には炭酸カルシウムに含まれる炭素とが反応して、崩壊強度の高いhBN凝集体が生成する。また、ホウ素化合物(B)のホウ素とCa化合物(D)のカルシウムがフラックスを形成し結晶成長が促進されることにより、本発明のhBN粉末が得られる。なお、成形せずに焼成を行った場合、崩壊強度の高いhBN凝集体を十分に製造することは困難である。

焼成時の雰囲気は、窒素ガスを含む雰囲気である。窒素ガスを含む雰囲気中における、窒素ガス濃度は、好ましくは60体積%以上、より好ましくは80体積%以上、更に好ましくは90体積%以上、より更に好ましくは99体積%以上である。酸素ガスは少ない方がよい。

10

焼成温度は、好ましくは1000以上2200以下である。焼成温度は1000以上であると十分な還元窒化反応が進む。また2200以下であるとhBNの分解が起こることが防止される。これらの観点から、焼成温度は、より好ましくは1500以上2200以下、更に好ましくは1600以上2200以下、より更に好ましくは1700以上2200以下である。

焼成時間は、好ましくは1時間以上20時間以下である。焼成時間は1時間以上では十分に還元窒化反応が進み、未反応の炭素成分が黒色物として残留することが防止される。また20時間以下では、焼成コストが低減される。この観点から、より好ましくは1時間以上19時間以下、更に好ましくは3時間以上18時間以下、より更に好ましくは5時間以上17時間以下、より更に好ましくは10時間以上16時間以下である。

20

なお、焼成の前に乾燥を行ってもよい。乾燥温度は、好ましくは150以上400以下、より好ましくは200以上400以下であり、乾燥時間は、好ましくは20時間以下8時間以上である。

【0041】

(粉砕)

次いで、焼成により得られた焼成物を、粉砕することが好ましい。

粉砕方法には特に制限はなく、ジョー粉砕、粗ロール粉砕等を採用することができる。

(分級)

次いで、上記焼成工程後に、粉砕により得られた粉砕物を、分級することが好ましい。

分級方法には特に制限はなく、振動篩装置、気流分級、水篩、遠心分離等により分級することができる。なかでも、振動篩装置により分級することが好ましい。振動篩装置としては、乾式振動篩装置[晃栄産業(株)製、商品名「佐藤式振動ふるい機」]等が挙げられる。

30

分級に用いる篩の目開きは、得られるhBN粉末を含む樹脂組成物を用いる熱伝導性部材の用途に応じて適宜選択することができる。

本発明のhBN粉末を樹脂シートに用いる場合には、篩の目開きは樹脂シートの膜厚に応じて適宜選択することができ、好ましくは20 μ m以上500 μ m以下であり、より好ましくは25 μ m以上400 μ m以下であり、更に好ましくは30 μ m以上300 μ m以下であり、より更に好ましくは35 μ m以上200 μ m以下、より更に好ましくは40 μ m以上150 μ m以下である。また、篩分け時間は用いる篩の目開き及び装置への投入量によって適宜選択することができるが、例えば目開き95 μ mの篩を用いる場合には、篩分け時間60分の条件にて分級して得られる目開き95 μ m篩下の粉末とすることが好ましい。

40

【0042】

[分級六方晶窒化ホウ素粉末]

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末(hBN粉末)は、該分級hBN粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線が一山分布曲線となるように、更に該hBN粉末を分級して分級六方晶窒化ホウ素粉末(以下、単に「分級hBN粉末」ともいう)としてもよい。分級hBN粉末を得る分級方法は特に制限はなく、前記hBN粉末の製造方法における分級と同様に、振動篩装置、気流分級、水篩、遠心分離等により分級することができる。なかでも

50

、振動篩装置により分級することが好ましい。振動篩装置としては、乾式振動篩装置〔晃栄産業（株）製、商品名「佐藤式振動ふるい機」〕等が挙げられる。

振動篩装置により分級する場合、分級に用いる篩の目開きは、得られるhBN粉末を含む樹脂組成物を成形してなる樹脂シートの膜厚に応じて適宜選択することができるが、好ましくは20 μ m以上500 μ m以下、より好ましくは30 μ m以上400 μ m未満、更に好ましくは45 μ m以上300 μ m以下、より更に好ましくは60 μ m以上200 μ m以下、より更に好ましくは75 μ m以上150 μ m以下である。分級hBN粉末は、上記目開きの篩の篩下分として取得される。

分級hBN粉末の体積基準の頻度分布を示す粒径分布曲線は、熱伝導性及び電気絶縁性の向上の観点から、粒径500 μ m以下の範囲に最大ピークを有する一山の粒径分布曲線を有する。前記最大ピークの粒径は、好ましくは5 μ m以上50 μ m以下、より好ましくは7 μ m以上40 μ m以下、更に好ましくは10 μ m以上30 μ m以下、より更に好ましくは10 μ m以上20 μ m以下である。これにより、大粒径側の頻度が高く、粒径の大きなhBN粉末の含有量が多くなり、緻密な強固な凝集体を含む分級hBN粉末が得られ、前記hBN粉末と同様に、優れた熱伝導性及び電気絶縁性を発現することができる。

なお、前記焼成工程後に更に分級工程を経る場合において、その粒径分布曲線が二山分布曲線を示すものはhBN粉末とし、一山分布曲線を示すものを分級hBN粉末とする。

【0043】

〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物は、フィラーとして、前記六方晶窒化ホウ素粉末（hBN粉末）を10体積%以上90体積%以下含有する。本発明の樹脂組成物における前記hBN粉末の含有量は、樹脂との複合化工程における製造容易性及び熱伝導性及び電気絶縁性の観点から、10体積%以上90体積%以下であり、好ましくは20体積%以上80体積%以下、より好ましくは30体積%以上70体積%以下、更に好ましくは35体積%以上65体積%以下、より更に好ましくは40体積%以上60体積%以下である。

前記hBN粉末を用いることにより、樹脂組成物を製造する際、樹脂との複合化過程において凝集体が崩壊することなく顆粒形状を維持するため、該樹脂組成物における充填率を向上させることができ、その結果、優れた熱伝導性及び電気絶縁性を発現することができる。

なお、本発明の樹脂組成物における前記hBN粉末の含有量（体積%）は、「炭素繊維強化プラスチックの繊維含有率及び空洞率試験方法（JIS K 7075：1991）」に記載の燃焼法により測定されるhBN粉末の含有量（質量%）を窒化ホウ素の密度で除することで算出される。

【0044】

本発明において、前記hBN粉末の体積基準の含有量（体積%）は、当該hBN粉末の比重及び有機マトリックスとして用いられる各種樹脂の比重から求めることができる。

また、後述する樹脂シートの膜厚が110 μ m以下の薄膜樹脂シートである場合には、前記hBN粉末を更に振動篩装置等により分級してなる前記分級hBN粉末を本発明の樹脂組成物に用いることが好ましい。本発明の樹脂組成物における前記分級hBN粉末の含有量（体積%）は、前記hBN粉末の含有量と同様である。

【0045】

<有機マトリックス>

本発明の樹脂組成物は、有機マトリックスとして樹脂を含有する。

本発明に用いる樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、各種ゴム、熱可塑性エラストマー、オイル等から選ばれる1種以上の樹脂を含有することが好ましい。

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフ

10

20

30

40

50

タレート、液晶ポリエステル等のポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、及びポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

各種ゴムとしては、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、クロロプレンゴム、シリコーンゴム、フッソゴム、クロロ-スルホン化ポリエチレン、ポリウレタンゴム等が挙げられる。これらゴムは、架橋して用いることが好ましい。

熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

オイル成分としては、シリコーンオイル等のグリース類が挙げられる。

これらの有機マトリックスは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0046】

有機マトリックスとして用いる樹脂は、本発明の樹脂組成物を用いて得られる熱伝導性部材の用途、当該熱伝導性部材の機械的強度、耐熱性、耐久性、柔軟性、可撓性等の要求特性に応じて、適宜選択することができる。

これらのなかでも、異方性を抑制する観点、及び熱伝導性の向上の観点から、従来樹脂シートの有機マトリックスとして使用されている各種の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、各種ゴム、熱可塑性エラストマー等から選ばれる1種以上の樹脂が好ましく、熱硬化性樹脂がより好ましく、硬化性エポキシ樹脂及び硬化性シリコーン樹脂が更に好ましく、硬化性エポキシ樹脂がより更に好ましい。

当該樹脂組成物中の有機マトリックスの含有量は、樹脂との複合化工程における製造容易性及び熱伝導性の観点から、好ましくは10体積%以上90体積%以下、より好ましくは20体積%以上80体積%以下、更に好ましくは30体積%以上70体積%以下、より更に好ましくは35体積%以上65体積%以下、より更に好ましくは40体積%以上60体積%以下である。

本発明において、有機マトリックスの体積基準の含有量(体積%)は、hBN粉末の比重及び有機マトリックスとして用いられる各種樹脂の比重から求めることができる。

【0047】

〔硬化性エポキシ樹脂〕

本発明の樹脂組成物において、有機マトリックスとして用いられる硬化性エポキシ樹脂としては、hBN粉末の有機マトリックスに対する分散性の観点から、常温(すなわち、25)で液状のエポキシ樹脂や、常温(すなわち、25)で固体状の低軟化点エポキシ樹脂が好ましい。

この硬化性エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であればよく、特に制限されず、従来エポキシ樹脂として使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このようなエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸のグリシジルエーテル、シクロヘキサン誘導体のエポキシ化により得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記エポキシ樹脂の中では、耐熱性、及び作業性等の観点からは、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、シクロヘキサン誘導体のエポキシ化により得られるエポキシ樹脂が好適である。

【0048】

また、硬化性エポキシ樹脂として、更に該エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂を配合することが好ましい。これにより、硬化時の高温下でも比較的高粘度を保つ熱可塑性樹脂を加えることにより、hBN粉末の偏析等を防止することができ、樹脂シートの靱性等の力学特性を向上させることができる。

熱可塑性樹脂としては、水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂が好ましく、水素結合性官能基としては、アルコール性水酸基、アミド結合、スルホン基、カルボキシル基等が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、具体的にはポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール、フェノキシ樹脂等のアルコール性水酸基を有する熱可塑性樹脂；ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリビニルピロリドン等のアミド結合を有する熱可塑性樹脂；ポリスルホン等のスルホン基を有する熱可塑性樹脂；ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミド等のカルボキシル基を有する熱可塑性樹脂などが挙げられる。これらの中でも、hBN粉末の偏析等の防止、及び樹脂シートの韌性等の力学特性を向上させる観点から、アルコール性水酸基を有する熱可塑性樹脂が好ましく、フェノキシ樹脂がより好ましい。

10

水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂の配合量は、硬化性エポキシ樹脂と、必要に応じて用いられる硬化剤及び硬化促進剤の合計100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上50質量部以下、より好ましくは1.0質量部以上30質量部以下、更に好ましくは5質量部以上25質量部以下である。

【0049】

(エポキシ樹脂用硬化剤)

硬化性エポキシ樹脂を硬化させるために、エポキシ樹脂用硬化剤を用いてもよい。このエポキシ樹脂用硬化剤としては、特に制限はなく、従来エポキシ樹脂の硬化剤として使用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができ、例えばアミン系、フェノール系、酸無水物系、イミダゾール系等が挙げられる。アミン系硬化剤としては、例えばジシアンジアミドや、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等が好ましく挙げられる。フェノール系硬化剤としては、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂、トリアジン変性フェノールノボラック樹脂等が好ましく挙げられる。また、酸無水物系硬化剤としては、例えばメチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の脂環式酸無水物、無水フタル酸等の芳香族酸無水物、脂肪酸二塩基酸無水物等の脂肪酸酸無水物、クロレンド酸無水物等のハロゲン系酸無水物等が挙げられる。イミダゾール系硬化剤としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

20

30

これらの硬化剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。このエポキシ樹脂用硬化剤の使用量は、硬化性及び硬化樹脂物性のバランス等の点から、前記硬化性エポキシ樹脂に対する当量比で、通常0.5~1.5当量比程度、好ましくは0.7~1.3当量比の範囲で選定される。

【0050】

(エポキシ樹脂用硬化促進剤)

本発明の樹脂組成物において、エポキシ樹脂用硬化剤と共に、必要に応じてエポキシ樹脂用硬化促進剤を併用することができる。

40

このエポキシ樹脂用硬化促進剤としては、特に制限はなく、従来エポキシ樹脂の硬化促進剤として使用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。例えば2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、三フッ化ホウ素アミン錯体、トリフェニルホスフィン等を例示することができる。これらの硬化促進剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。このエポキシ樹脂用硬化促進剤の使用量は、硬化促進性及び硬化樹脂物性のバランス等の点から、前記硬化性エポキシ樹脂100質量部に対し、通常0.1~10質量部程度、好ましくは0.4~5質量

50

部の範囲で選定される。

【 0 0 5 1 】

〔硬化性シリコーン樹脂〕

硬化性シリコーン樹脂としては、付加反応型シリコーン樹脂とシリコーン系架橋剤との混合物を用いることができる。付加反応型シリコーン樹脂としては、例えば分子中に官能基としてアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンの中から選ばれる1種以上を挙げることができる。上記の分子中に官能基としてアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンの好ましいものとしては、ビニル基を官能基とするポリジメチルシロキサン、ヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサン及びこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

シリコーン系架橋剤としては、例えば1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサン、具体的には、ジメチルヒドロジェンシロキシ基末端封鎖ジメチルシロキサン - メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシ基末端封鎖ジメチルシロキサン - メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキサン基末端封鎖ポリ(メチルヒドロジェンシロキサン)、ポリ(ヒドロジェンシルセスキオキサン)等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

また、硬化触媒としては、通常白金系化合物が用いられる。この白金系化合物の例としては、微粒子状白金、炭素粉末担体上に吸着された微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、パラジウム、ロジウム触媒等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果が得られる範囲において、さらなる成分を含有していてもよい。そのような成分としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、繊維状窒化ホウ素等の窒化物粒子、アルミナ、繊維状アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化チタン等の電気絶縁性金属酸化物、ダイヤモンド、フラーレン等の電気絶縁性炭素成分、可塑剤、粘着剤、補強剤、着色剤、耐熱向上剤、粘度調整剤、分散安定剤、及び溶剤が挙げられる。

また、本発明の樹脂組成物には、その効果を損なわない限り、上記の窒化物粒子や電気絶縁性金属酸化物として例示されているものに加えて、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機フィラー、無機フィラーと樹脂の界面接着強度を改善するシランカップリング剤等の表面処理剤、還元剤等を添加してもよい。

【 0 0 5 5 】

本発明の樹脂組成物は、例えば下記のようにして製造できる。

まず、樹脂、並びに必要に応じて硬化剤及び溶剤を混合して有機マトリックスを調製する。

次いで、この有機マトリックスに前記hBN粉末を、当該hBN粉末及び当該有機マトリックスの総量中に当該hBN粉末が10体積%以上90体積%以下の割合で含まれるように加える。hBN粉末の比重と有機マトリックスとして使用される樹脂の比重により所望の体積%となるように、hBN粉末及び樹脂の重量を設定し、それぞれを秤量後混合し、樹脂組成物を調製する。

本発明の樹脂組成物において、有機マトリックスの主成分として、硬化性エポキシ樹脂を用いる場合には、この硬化性エポキシ樹脂と、必要に応じて用いられるエポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂用硬化促進剤との混合物が有機マトリックスとなる。また、有機マトリックスの主成分として、硬化性シリコーン樹脂を用いる場合には、付加反応型シリコーン樹脂と、シリコーン系架橋剤と、硬化触媒との混合物が有機マトリックスとなる。

【 0 0 5 6 】

このようにして得られる樹脂組成物は、熱伝導性シート、熱伝導性ゲル、熱伝導性グリース、熱伝導性接着剤、フェーズチェンジシート等の熱伝導性部材に用いることができる。その結果、MPUやパワートランジスタ、トランス等の発熱性電子部品からの熱を放熱

10

20

30

40

50

フィンや放熱ファン等の放熱部品に効率よく伝達することができる。

上記熱伝導性部材のなかでも、熱伝導性シートとして樹脂シートに用いることが好ましい。前記樹脂組成物を樹脂シートに用いることにより、異方性を抑制する観点、及び熱伝導性の向上の観点から、特にその効果を発揮できる。

【0057】

[樹脂シート]

本発明の樹脂シートは、前記樹脂組成物又はその硬化物からなるものであり、前記樹脂組成物をシートに成形してなる。樹脂組成物が硬化性の場合には、シートへ成形した後、硬化させてなる。

本発明の樹脂シートは、前記樹脂組成物を、通常のコーティング機等で、離型層付き樹脂フィルム等の離型性フィルム等の基材上に塗工され、前記樹脂組成物が溶剤を含む場合には遠赤外線輻射ヒーター、温風吹付け等によって溶剤を乾燥することにより、シート化されることにより製造できる。

離型層としては、メラミン樹脂等が用いられる。また、樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂等が用いられる。

樹脂組成物における有機マトリックスが、硬化性エポキシ樹脂や、硬化性シリコン樹脂のような硬化性有機マトリックスでない場合には、前記のシート化された樹脂シートがそのまま本発明の樹脂シートとなる。

【0058】

さらに、有機マトリックスが硬化性マトリックスである場合には、前記で得られた基材上に形成された樹脂シートを、必要に応じて当該基材の樹脂組成物が塗工されていない面側から当該基材を介して加圧し、さらに加熱処理して硬化させることにより、本発明の樹脂シートが得られる。加圧条件は、好ましくは15MPa以上20MPa以下、より好ましくは17MPa以上19MPa以下である。また、加熱条件は、好ましくは80以上200以下、より好ましくは100以上150以下である。なお、離型性フィルム等の基材は、通常、最終的に剥離、又は除去される。

【0059】

このようにして得られる本発明の樹脂シートの膜厚は、成形性の観点から、好ましくは50 μ m以上10mm以下、より好ましくは50 μ m以上1.0mm以下、更に好ましくは50 μ m以上500 μ m以下、より更に好ましくは60 μ m以上400 μ m以下、より更に好ましくは70 μ m以上300 μ m以下である。また、当該樹脂シートが用いられる電子部品等の軽薄化の観点からは、好ましくは50 μ m以上150 μ m以下、より好ましくは60 μ m以上130 μ m以下、更に好ましくは70 μ m以上110 μ m以下の範囲である。

樹脂シートの膜厚が110 μ m以下の薄膜樹脂シートである場合には、前記hBN粉末を更に振動篩装置等により分級してなる前記分級hBN粉末を含有する前記樹脂組成物を成形することが好ましい。

【0060】

本発明の樹脂シートは、厚み方向の熱伝導率が好ましくは12W/m \cdot K以上、より好ましくは13W/m \cdot K以上、更に好ましくは14W/m \cdot K以上、より更に好ましくは15W/m \cdot K以上である。

本発明の樹脂シートは、電気絶縁性の観点から、好ましくは比重率が90%以上100%以下、より好ましくは95%以上100%以下、更に好ましくは98%以上100%以下である。

なお、前記熱伝導率及び比重率は実施例に記載の方法により測定することができる。

本発明の樹脂シートは、その片面又は両面及びシート内に、作業性向上や補強目的でシート状、繊維状、網目状の部材を積層したり、埋没せたりして用いてもよい。

【0061】

このように得られた樹脂シートは、離型性フィルムから剥がし、あるいは、離型性フィルムを保護フィルムとした状態で、樹脂シートとしての使用に供するための製品の形とす

10

20

30

40

50

ることができる。

また、本発明の樹脂シートは、粘着性層を樹脂シートの上面又は下面にさらに設けた構成としてもよく、これにより、製品使用時の利便性が高まる。

【0062】

本発明の樹脂シートは、例えばMPUやパワートランジスタ、トランス等の発熱性電子部品からの熱を放熱フィンや放熱ファン等の放熱部品に伝熱させる熱伝導性シートとして使用され、発熱性電子部品と放熱部品の間に挟み込まれて使用される。これによって、発熱性電子部品と放熱部品間の伝熱が良好となり、発熱性電子部品の誤作動を著しく軽減させることができる。

【実施例】

【0063】

以下、実施例及び比較例を挙げてさらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0064】

実施例1

(1) 混合粉末の作製

BN微粉末(A)として、下記の特性を有するBN微粉末(A-1)67.5質量部と、ホウ素化合物(B)として、関東化学(株)製の酸化ホウ素(B_2O_3 、無水ホウ酸)32.5質量部とを、ミキサーを用いて混合し、BN微粉末(A)の含有量が67.5質量%、ホウ素化合物(B)の含有量が32.5質量%である混合粉末(X1)を得た。

BN微粉末(A-1):比 $[L_2/d_2]$ 6.3、 D_{50} 0.62 μm 、BET比表面積 9.5 m^2/g 、結晶子径 257

【0065】

(2) hBN粉末の作製

上記混合粉末(X1)100質量部に対して、炭素源(C)として、理研コランダム(株)製の炭化ホウ素(B_4C 、炭化ホウ素の D_{50} :23 μm)を炭素換算で3.3質量部、和光純薬(株)製の炭酸カルシウム($CaCO_3$)0.4質量部及びPVA水溶液(濃度2.5質量%)を10質量部加えることにより、混合粉末100質量部に対する炭素源(C)の炭素換算含有量が3.3質量部、Ca化合物(D)の含有量が0.4質量部である混合物を得た。この混合物をミキサーで攪拌混合した後、金型内に入れて、加圧し、密度1.4 g/cm^3 のタブレット状の焼成前の成形体を得た。この焼成前の成形体を乾燥機中にて300 で6時間乾燥させて乾燥物を得た。この乾燥物を、高周波炉において、窒素ガス雰囲気下、1600~2200 で合計16時間焼成することでhBN焼成物を得た。

得られたhBN焼成物をジョークラッシャー及びピンミルを用いて粉碎後、乾式振動篩装置[晃栄産業(株)製、商品名「佐藤式振動ふるい機」]を用いて、篩分け時間60分の条件にて目開き95 μm の篩を用いて分級し、篩下分を本発明のhBN粉末として取得した。

得られたhBN粉末をSEMで観察したところ、図2及び図3に示されるように一次粒子がランダムな方向を向いたhBN凝集体を含むことが確認された。なお、図1は、図2及び図3中に存在するhBN凝集体の模式図である。

【0066】

(3) 樹脂組成物の作製

液状硬化性エポキシ樹脂[ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名「YD-128」、新日鉄住金化学(株)製、エポキシ当量:184~194 g/eq)に、フェノキシ樹脂(商品名「YP-50S」、新日鉄住金化学(株)製、純度:99.0質量%以上)を、該ビスフェノールA型エポキシ樹脂と該フェノキシ樹脂との質量比が90:10となるように配合した樹脂混合物]100質量部を有機マトリックスとして用い、上記で得られたhBN粉末を当該hBN粉末及び当該有機マトリックスの総量中におけるhBN粉末含有量が60体積%となるように加え、粘度調整のためにメトキシプロパノール(商品名「ハイソルブMP」、東

10

20

30

40

50

邦化学工業（株）製）を前記液状硬化性エポキシ樹脂 100 質量部に対して 170 質量部添加し、倉敷紡績（株）製、マゼルスター（登録商標）を用いて攪拌混合し樹脂組成物を作製した。

なお、前記 hBN 粉末の体積基準の含有量（体積％）は、hBN 粉末の比重（2.27）及び有機マトリックスとして用いられる液状硬化性エポキシ樹脂の比重（1.17）から求めた。

【0067】

（4）樹脂シートの作製

上記で得られた樹脂組成物を用いて、離型性フィルム上にコーターを用いて膜厚が 350 μm となるように塗布して樹脂組成物層を形成し、50 で 10 分、真空で 50 で 10 分乾燥した。前記シートを樹脂組成物層同士が接するように 2 枚重ねてロールに通し、樹脂シートの膜厚が 200 μm となるようにシート圧を調整した。その後、120 で 30 分間熱プレスし、樹脂組成物層を硬化させ、樹脂シートを作製した。

【0068】

実施例 2～6 及び比較例 1～3

実施例 1 において、配合量を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして、hBN 粉末、樹脂組成物及び樹脂シートを作製した。

【0069】

[評価]

BN 微粉末、hBN 粉末、樹脂組成物及び樹脂シートについて、次の評価を行った。評価結果を表 2 及び 3 に示す。

【0070】

（炭化ホウ素の D_{50} ）

実施例及び比較例で用いた炭化ホウ素 0.1 g、水 50 g、及び分散剤として市販の洗剤（商品名「ママレモン」、ライオン（株）製）0.005 g を含む分散液を調製した。次いで、粒度分布計（日機装（株）製、機種名「マイクロトラック MT3300EXII」）を用いて、該分散液を、マグネティックスターラーを用いて回転数 400 rpm の条件にて攪拌しながら得られる粒度分布により炭化ホウ素粉末の 50% 体積累積粒径 D_{50} を測定した。

【0071】

（hBN 粉末の一次粒子の平均長径（ L_1 ））

実施例及び比較例で得られた hBN 粉末の SEM 写真を撮影し、SEM 写真内から選ばれた任意の 100 個の hBN 一次粒子について、長径の長さを測定し、長径の数平均値を hBN 粉末の一次粒子の平均長径（ L_1 ）とした。

【0072】

（BN 微粉末の比〔 L_2/d_2 〕及び hBN 粉末の比〔 L_1/d_1 〕）

実施例及び比較例で用いた BN 微粉末、実施例及び比較例で得られた hBN 粉末の SEM 写真を撮影し、SEM 写真内から選ばれた任意の 100 個の一次粒子について、長径及び短径の長さを測定し、長径の数平均値を一次粒子の平均長径（ L_2 ）又は平均長径（ L_1 ）とし、厚みの数平均値を一次粒子の平均厚さ（ d_2 ）又は平均厚さ（ d_1 ）とし、一次粒子の平均長径の平均厚さに対する比〔 L_2/d_2 〕及び比〔 L_1/d_1 〕を算出した。

【0073】

（hBN 粉末のタップ密度）

300 ml メスシリンダーに 100 g の実施例及び比較例で得られた hBN 粉末を投入し、高さ 1 cm から 50 回連続でタップし、3 セット連続して、値が変動しなくなった体積を読み取り、算出したタップ密度を測定した。

【0074】

（BN 微粉末及び hBN 粉末の BET 比表面積）

実施例及び比較例で用いた BN 微粉末、実施例及び比較例で得られた hBN 粉末について、全自動 BET 比表面積測定装置〔ユアサイオニクス（株）製、機種名「マルチソー

10

20

30

40

50

「ブ16」]を用い、流動法によるBET1点法にて比表面積を測定した。

【0075】

(ピーク高さ(H_A)及び(H_B)、ピークトップの粒径(T_A)及び(T_B)、ピーク谷の粒径)

粒径分布曲線はレーザー回折散乱法の粒度分布計[日機装(株)製、機種名「マイクロトラックMT3300EXII」]を用いて得た。

大粒径側にある極大ピークを第1ピークとし、該第1ピークより小粒径側に存在する第2ピークとして、それぞれのピークの最大高さから第1ピーク高さ(H_A)及び第2ピーク高さ(H_B)を導出した。得られた第1ピーク及び第2ピークの高さから比[(H_B)/(H_A)]を算出した。

10

また、該粒径分布曲線においてそれぞれのピークの最大高さの粒径を第1ピークトップの粒径(T_A)及び第2ピークトップの粒径(T_B)とし、差[(T_A) - (T_B)]を算出した。

更に、該粒径分布曲線において第1ピークと第2ピーク間の極小点の粒径をピーク谷の粒径とした。

図5は、実施例1における上記の各種数値の算出に用いた粒径分布曲線である。

【0076】

(ピーク減少率)

ピーク減少率の測定はレーザー回折散乱法の粒度分布計[日機装(株)製、機種名「マイクロトラックMT3300EXII」]を用いて行った。

20

実施例及び比較例のhBN粉末を、目開き95 μ m及び目開き45 μ mの篩を2段重ねて用いて、前記乾式振動篩装置(篩分け時間60分)にて分級した45 μ m以上95 μ m以下の篩間分として取得したhBN粉末0.06gを水50gに分散させた分散液を調製した。当該分散液を50mlの容器に入れて、出力150W、発振周波数19.5kHzの条件で1分間超音波処理した後、マグネティックスターラーを用いて回転数400rpmの条件にて攪拌しながら粒径分布の測定を行った。超音波処理後45 μ m以上150 μ m以下の間に存在する最大ピークと超音波処理前45 μ m以上150 μ m以下の間に存在する最大ピークとを比較した。

図6は、粒径分布曲線の参考図である。この図において、ピーク減少率[= [(処理前の最大ピーク高さ(a)) - (処理後の最大ピーク高さ(b))]/(処理前の最大ピーク高さ(a))]を算出した。図中の破線は、超音波処理前のhBN粉末の粒径分布曲線図を示し、実線は超音波処理後のhBN粉末の粒径分布曲線図を示す。このピーク減少率が低いほど崩壊強度は高いと言える。なお、本発明における超音波処理は、超音波処理装置[(株)日本精機製作所製、機種名「超音波ホモジナイザーUS-150V」]を用いて行った。

30

なお、前記参考図は、ピーク減少率の算出方法を説明するために示した図である。

【0077】

(BN微粉末及びhBN粉末の結晶子径)

実施例及び比較例で用いたBN微粉末、実施例及び比較例で得られたhBN粉末の結晶子径を、X線回折測定により算出した。X線回折測定装置としては、PANalytical社製、機種名「X'Pert PRO」を用い、銅ターゲットを使用してCu-K α 1線を用いた。

40

【0078】

(BN微粉末の50%体積累積粒径(D_{50}))

粒度分布計[日機装(株)製、機種名「マイクロトラックMT3300EXII」]を用いて50%体積累積粒径(D_{50})を測定した。

粒度分布測定は、実施例及び比較例で用いたBN微粉末0.06gを純水50g中で3分間超音波処理することで調製した分散液を用いて行った。

【0079】

(成形直後の成形体の密度)

50

成形直後の成形体の質量及び体積を測定し、これらの値から、成形体の密度を算出した。

【0080】

(hBN粉末の酸化ホウ素(B_2O_3)含有量、酸化カルシウム(CaO)含有量)

実施例及び比較例で得られたhBN粉末を0.1N希硫酸溶液で酸処理した。この酸処理により、hBN粉末中の酸化ホウ素(以下、単に「 B_2O_3 」ともいう)が酸溶液中に溶解する。

次いで、酸処理後の酸溶液中に存在するB元素量をICP分析装置[SII Nano Technology社製、機種名「SPS3500」]により測定した。この酸処理後の酸溶液中に存在するB元素量から、酸処理により溶解した B_2O_3 含有量を算出した。

10

上記の酸処理後の酸溶液中に存在するCa元素を上記ICP分析装置により測定し、Ca元素量からCaO含有量を算出した。

【0081】

(hBN粉末中における炭素含有量)

炭素分析装置[LECOジャパン合同会社製、機種名「CS230」]を用いて、実施例及び比較例で得られたhBN粉末中における炭素の含有量(炭素含有量)を測定した。

【0082】

(hBN粉末の純度)

上述のとおり測定したhBN粉末中における B_2O_3 含有量、CaO含有量及び炭素含有量の総量を不純物量として、hBN粉末の純度を求めた。

20

【0083】

(樹脂シートの熱伝導率)

実施例及び比較例で得られた樹脂シートについて、NETZSCH社製、機種名「LFA447 NanoFlash」により熱拡散率を測定し、それにそれぞれの樹脂シートの比熱と密度の理論値を掛けることにより算出した値を、樹脂シートの厚み方向の熱伝導率とした。

なお、各実施例又は比較例の樹脂シートの比熱は、窒化ホウ素の理論比熱を0.8、樹脂成分の理論比熱を1.8として計算した。また、各実施例又は比較例の樹脂シートの密度の理論値は、窒化ホウ素の理論密度を 2.27 g/cm^3 、樹脂成分の理論密度を 1.17 g/cm^3 として計算した。

30

【0084】

(樹脂シートの比重率)

実施例及び比較例で得られた樹脂シートの比重率は、ザルトリウス・メカニトロニクス・ジャパン(株)製の電子天秤(機種名「CP224S」)及び比重/密度測定キット(機種名「YDK01/YDK01-OD/YDK01LP」)を用いてアルキメデス法によって測定した各実施例又は比較例の樹脂シートの比重を、各実施例又は比較例の樹脂シートの理論比重で割り、100倍すること〔(各実施例又は比較例の樹脂シートで測定した比重/各実施例又は比較例の樹脂シートの理論比重) $\times 100$ 〕により算出した。

なお、各実施例又は比較例の樹脂シートの理論比重の計算では、窒化ホウ素の理論密度を 2.27 g/cm^3 、樹脂成分の理論密度を 1.17 g/cm^3 として計算した。

40

【0085】

(絶縁耐圧)

実施例及び比較例で得られた樹脂シートについて、菊水電子工業(株)製の耐電圧/絶縁抵抗測定装置(機種名「TOS9201/5101」)を用い、 0.1 kV/sec の昇圧速度で絶縁耐圧を測定し、最も優れるものをA++として優れる順にA++、A+、A、Bの4段階で評価した。B以上であれば実用に供することができる電気絶縁性が得られる。

【0086】

以上の実施例及び比較例のhBN粉末の作製条件を表1に、評価結果を表2及び3に示した。

50

【 0 0 8 7 】

【 表 1 】

表 1

		BN微粉末(A)		ホウ素 化合物(B)	炭素源(C)		Ca化合物(D)
				B ₂ O ₃	B ₄ C		CaCO ₃
		種	質量% (*1)	質量% (*1)	質量部 (*2)	D ₅₀ [μm]	質量部 (*3)
実施例	1	A-1	67.5	32.5	3.3	23	0.4
	2	A-1	67.5	32.5	3.3	67	0.4
	3	A-1	67.5	32.5	2.8	67	0.4
	4	A-1	67.5	32.5	2.8	23	0.4
	5	A-1	70.0	30.0	2.8	67	0.4
	6	A-1	67.5	32.5	2.4	67	0.4
比較例	1	A-1	67.5	32.5	2.8	23	0.8
	2	A-1	65.0	35.0	2.8	67	0.4
	3	A-1	65.0	35.0	2.8	23	0

* 1: 混合粉末中の含有量(質量%)を示す。

* 2: 混合粉末100質量部に対する炭素換算量(質量部)を示す。

* 3: 混合粉末100質量部に対する質量部を示す。

【 0 0 8 8 】

10

20

【表 2】

表 2

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
比 $[L_1/d_1]$	-	14	14	15	13	17	22
タップ密度	$[g/cm^3]$	0.81	0.82	0.84	0.85	0.81	0.82
BET比表面積	$[m^2/g]$	3.8	3.9	4.3	4.1	4.0	3.9
第1ピーク高さ(H_A)	$[%]$	4.2	3.8	3.8	4.7	3.9	7.4
第2ピーク高さ(H_B)	$[%]$	2.9	3.3	2.9	2.7	3.0	1.4
ピーク高さ比 $[(H_B)/(H_A)]$	-	0.67	0.87	0.76	0.57	0.76	0.19
第1ピークトップ(T_A)	$[\mu m]$	81	81	68	88	81	96
第2ピークトップ(T_B)	$[\mu m]$	13	13	14	13	14	13
ピークトップ差 ($T_A - T_B$)	$[\mu m]$	68	68	54	75	67	83
ピーク谷の粒径	$[\mu m]$	31	34	31	31	34	31
ピーク減少率	$[%]$	48	51	38	48	47	37
結晶子径	$[\text{Å}]$	383	344	402	406	391	404
一次粒子 平均長径(L_1)	$[\mu m]$	6	7	7	5	6	7
B ₂ O ₃ 含有量	$[\text{質量}\%]$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.03
CaO含有量	$[\text{質量}\%]$	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01
炭素含有量	$[\text{質量}\%]$	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
純度	$[\text{質量}\%]$	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
熱伝導率	$[W/mK]$	12	13	14	12	12	15
比重率	$[%]$	93	93	96	94	97	95
絶縁耐圧 評価	-	B	B	A	B	A++	B

【 0 0 8 9 】

【表 3】

表 3

		比較例		
		1	2	3
比 $[L_1/d_1]$	-	20	13	14
タップ密度	$[g/cm^3]$	0.69	0.79	0.79
BET比表面積	$[m^2/g]$	3.3	3.4	4.4
第1ピーク高さ(H_A)	$[%]$	2.4	3.7	3.9
第2ピーク高さ(H_B)	$[%]$	4.7	3.5	2.9
ピーク高さ比 $[(H_B)/(H_A)]$	-	2.00	0.96	0.75
第1ピークトップ(T_A)	$[\mu m]$	68	88	74
第2ピークトップ(T_B)	$[\mu m]$	14	12	13
ピークトップ差($T_A - T_B$)	$[\mu m]$	54	76	61
ピーク谷の粒径	$[\mu m]$	37	34	31
ピーク減少率	$[%]$	66	54	39
結晶子径	$[\text{\AA}]$	375	385	389
一次粒子 平均長径(L_1)	$[\mu m]$	8	6	4
B_2O_3 含有量	$[\text{質量}\%]$	0.04	0.09	0.04
CaO含有量	$[\text{質量}\%]$	<0.01	0.01	<0.01
炭素含有量	$[\text{質量}\%]$	0.02	<0.01	0.01
純度	$[\text{質量}\%]$	99.9	99.8	99.9
熱伝導率	$[W/mK]$	10	11	11
比重率	$[%]$	96	96	91

【0090】

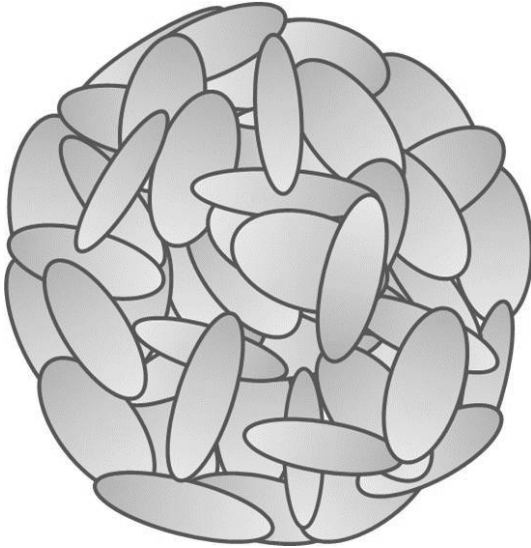
表 2 及び 3 より、実施例 1 ~ 6 の hBN 粉末は、比較例 1 ~ 3 と比べて、いずれも高純度であり、hBN の一次粒子のアスペクト比は高いにもかかわらず、樹脂シートの熱伝導率が高く、絶縁耐圧特性にも優れるため、優れた熱伝導性及び高い電気絶縁性を発現していることが分かる。

これは、実施例 1 ~ 6 は比較例 1 ~ 3 と比べて、ピーク高さ比が 0.90 以下で、タップ密度が $0.80 g/cm^3$ 以上で、BET 比表面積が $5.0 m^2/g$ 以下であり、緻密で強固な凝集体が構成され、凝集体が崩壊しにくいことに起因するものと考えられる。

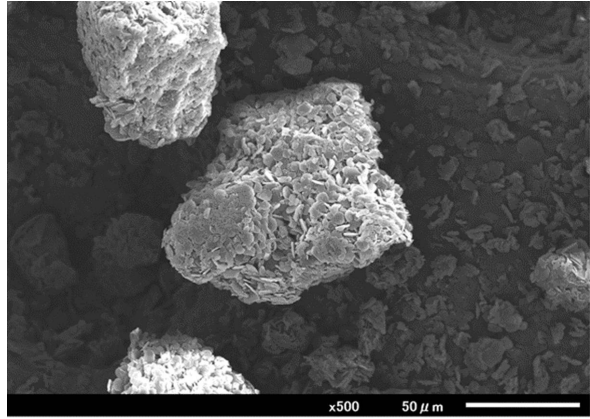
そのため、実施例 1 ~ 6 の hBN 粉末は、アスペクト比が高い一次粒子で構成された凝集体を含んでいても、当該 hBN 粉末を含む樹脂組成物から樹脂シートを成形する際に、樹脂との複合化過程において凝集体が崩壊することなく緻密な顆粒形状を維持し、得られた樹脂シート内でも、図 7 に示すように hBN の一次粒子がランダム配向を維持することができ、更に顆粒内に取り込まれる樹脂量が低減されるため、優れた熱伝導性及び電気絶縁性を発現することができると考えられる。

このことは、図 3 に示す実施例 1 の hBN 粉末は、図 4 に示す比較例 1 の hBN 粉末より、凝集体がアスペクト比の高い一次粒子で構成されつつ、一次粒子同士がランダム配向した、緻密な顆粒形状を有していることから分かる。

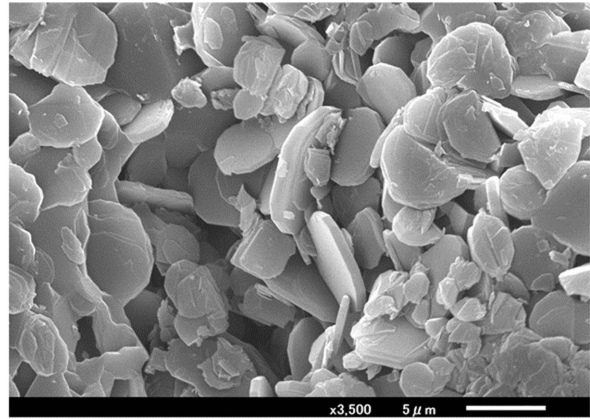
【図1】



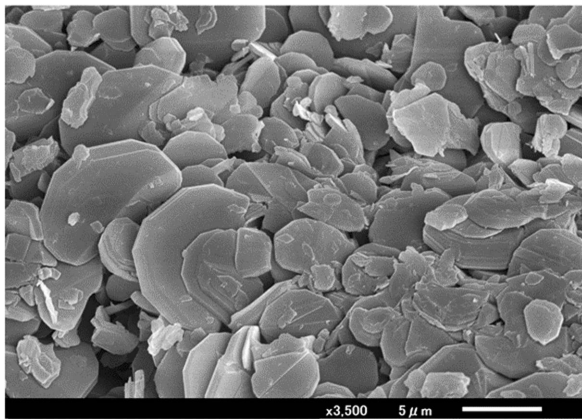
【図2】



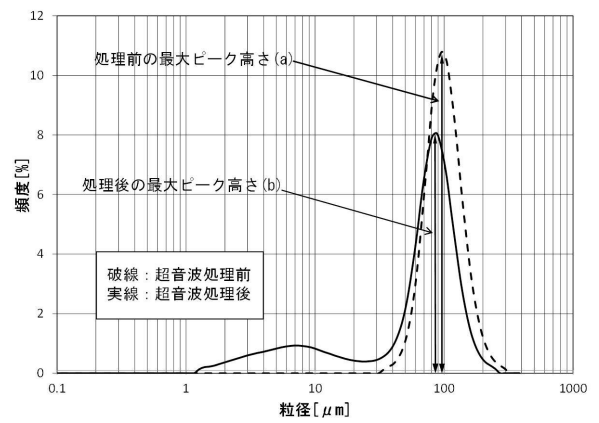
【図3】



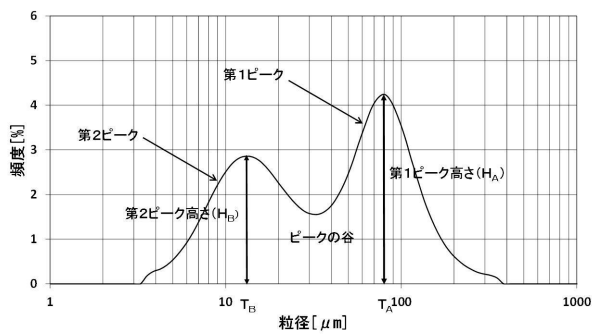
【図4】



【図6】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 深澤 賢

長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工セラミックス株式会社 塩尻工場内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 国際公開第2016/092951(WO, A1)

国際公開第2016/092952(WO, A1)

特開2011-098882(JP, A)

特開2016-060661(JP, A)

特開2016-108457(JP, A)

中国特許出願公開第106882771(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 21/064

C08K 3/38