



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월05일
(11) 등록번호 10-2692141
(24) 등록일자 2024년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/064 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) H01L 23/36 (2006.01)
H01L 23/373 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 21/064 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7036097
(22) 출원일자(국제) 2019년06월27일
심사청구일자 2022년01월10일
(85) 번역문제출일자 2020년12월15일
(65) 공개번호 10-2021-0022569
(43) 공개일자 2021년03월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/025753
(87) 국제공개번호 WO 2020/004600
국제공개일자 2020년01월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-124451 2018년06월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2018020932 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
텐카 주식회사
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시무로마치 2초메 1방
1고
(72) 발명자
다케다 고
일본 후쿠오카현 오무타시 신카이마치 1 텐카 주
식회사 오무타고쥬 나이
다니구치 요시타카
일본 후쿠오카현 오무타시 신카이마치 1 텐카 주
식회사 오무타고쥬 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

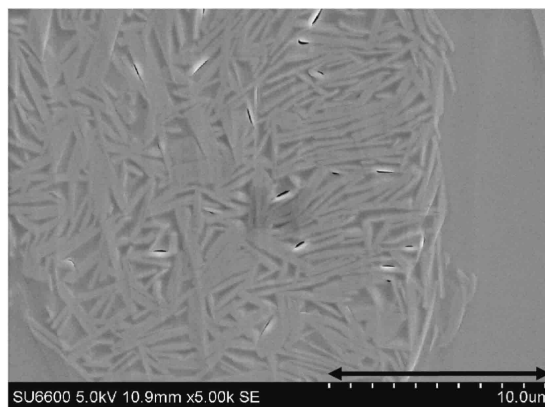
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **피상 질화붕소 입자, 질화붕소 분말, 질화붕소 분말의 제조 방법, 수지 조성물, 및 방열 부재**

(57) 요약

본 개시의 일 측면은, 육방정 질화붕소의 1 차 입자가 응집된 피상 질화붕소 입자로서, 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 평균값이 45 % 이상이고, 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차가 25 미만이고, 압괴 강도가 8.0 MPa 이상인, 피상 질화붕소 입자를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 101/00 (2013.01)

H01L 23/36 (2013.01)

H01L 23/373 (2013.01)

C01P 2002/70 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/11 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150127614 A*

WO2018066277 A1*

KR1020120101345 A

WO2017145869 A1

KR1020160122725 A

JP2014172768 A

JP2014040341 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

육방정 질화붕소의 1 차 입자가 응집된 괴상 질화붕소 입자로서,
단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 평균값이 45 % 이상이고,
단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차가 25 미만이고,
압괴 강도가 8.0 MPa 이상인, 괴상 질화붕소 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 평균값이 50 ~ 85 % 인, 괴상 질화붕소 입자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차가 20 이하인, 괴상 질화붕소 입자.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차가 15 이하인, 괴상 질화붕소 입자.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 괴상 질화붕소 입자를 포함하는, 질화붕소 분말.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 괴상 질화붕소 입자를 포함하고, 평균 입경이 20 ~ 100 μm 이고, 분말 X 선 회절로부터 구해지는 배향성 지수가 12 이하이고, 또한 탭 밀도가 0.85 g/cm^3 이상인, 질화붕소 분말.

청구항 7

괴상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말의 제조 방법으로서,
탄소량이 18.0 ~ 21.0 질량% 인 탄화붕소를, 1800 $^{\circ}\text{C}$ 이상 또한 0.6 MPa 이상의 질소 분위기하에서 소성하여 제 1 소성물을 얻는 공정과,
상기 제 1 소성물을 산소 분압이 20 % 이상인 조건하에서 소성하여 산화 처리 분말을 얻는 공정과,
상기 산화 처리 분말과 붕소원을 혼합하고, 붕소를 함유하는 액상 성분을 상기 산화 처리 분말에 진공 함침시키는 공정과,
상기 액상 성분을 함침시킨 상기 산화 처리 분말을 1800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 질소 분위기하에서 가열 소성하여 제 2 소성물을 얻는 공정과,
상기 제 2 소성물을 분쇄하여 괴상 질화붕소 분말을 포함하는 질화붕소 분말을 얻는 공정을 포함하는, 질화붕소 분말의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 기재된 질화붕소 분말과, 수지를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 9

제 8 항에 기재된 수지 조성물의 경화물을 포함하는, 방열 부재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 피상 질화붕소 입자, 질화붕소 분말, 질화붕소 분말의 제조 방법, 수지 조성물, 및 방열 부재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 파워 디바이스, 트랜지스터, 사이리스터, 및 CPU 등의 발열성 전자 부품에 있어서는, 사용시에 발생하는 열을 어떻게 효율적으로 방열할지가 중요한 과제가 되고 있다. 종래부터, 이와 같은 방열 대책으로는, (1) 발열성 전자 부품을 실장하는 프린트 배선판의 절연층을 고열 전도화하는 것, 또는 (2) 발열성 전자 부품 또는 발열성 전자 부품을 실장한 프린트 배선판을 전기 절연성의 열 인터페이스재 (Thermal Interface Materials) 를 개재하여 히트 싱크에 장착하는 것이 일반적으로 실시되어 왔다. 프린트 배선판의 절연층 및 열 인터페이스재로는, 실리콘 수지 또는 에폭시 수지에 대해 세라믹스 분말을 충전시킨 수지 조성물이 사용되고 있다.

[0003] 최근, 발열성 전자 부품 내의 회로의 고속화, 고집적화, 및 발열성 전자 부품의 프린트 배선판에 대한 실장 밀도의 증가에 따라, 전자 기기 내부의 발열 밀도는 해마다 증가하고 있다. 그 때문에, 종래보다 더 한층 높은 열전도율을 갖는 세라믹스 분말이 요구되고 있다.

[0004] 이상과 같은 배경 안에서, 고열 전도율, 고절연성, 및 저비유전률 등의 전기 절연 재료로서 우수한 성질을 가지고 있는, 육방정 질화붕소 (Hexagonal Boron Nitride) 분말이 주목받고 있다.

[0005] 그러나, 육방정 질화붕소 입자는, 면내 방향 (a 축 방향) 의 열전도율이 400 W/(m·K) 인 데에 반해, 두께 방향 (c 축 방향) 의 열전도율이 2 W/(m·K) 로, 결정 구조와 인편상에서 유래하는 열전도율의 이방성이 크다. 또한, 육방정 질화붕소 분말은 수지에 충전하면, 입자끼리가 동일 방향으로 맞추어져 배향된다.

[0006] 그 때문에, 예를 들어, 열 인터페이스재의 제조시에, 육방정 질화붕소 입자의 면내 방향 (a 축 방향) 과 열 인터페이스재의 두께 방향이 수직이 되어, 육방정 질화붕소 입자의 면내 방향 (a 축 방향) 의 고열 전도율을 충분히 살릴 수 없었다.

[0007] 특허문헌 1 에서는, 육방정 질화붕소 입자의 면내 방향 (a 축 방향) 을 고열 전도 시트의 두께 방향으로 배향시킨 것이 제안되어 있고, 육방정 질화붕소 입자의 면내 방향 (a 축 방향) 의 고열 전도율을 살릴 수 있다.

[0008] 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 종래 기술에는, (1) 배향된 시트를 다음 공정에서 적층할 필요가 있어 제조 공정이 번잡해지기 쉽고, 또 (2) 적층·경화 후에 시트상으로 얇게 절단할 필요가 있어, 시트의 두께의 치수 정밀도를 확보하는 것이 곤란하다는 과제가 있었다. 또, 육방정 질화붕소 입자의 형상이 인편상으로, 수지에 대한 충전시에 점도의 증가, 및 유동성의 악화를 초래하기 때문에, 수지에 대한 질화붕소 입자의 고충전이 곤란하였다.

[0009] 이것들을 개선하기 위해, 육방정 질화붕소 입자의 열전도율의 이방성을 억제한 여러 가지 형상의 질화붕소 분말이 제안되어 있다.

[0010] 특허문헌 2 에서는, 1 차 입자의 육방정 질화붕소 입자가 동일 방향으로 배향되지 않고 응집된 질화붕소 분말의 사용이 제안되어 있고, 열전도율의 이방성을 억제할 수 있다고 되어 있다. 또 그 밖의 응집 질화붕소를 제조하는 종래 기술로서, 스프레이 드라이법으로 제작한 구상 질화붕소 (특허문헌 3), 탄화붕소를 원료로 하여 제조한 응집체의 질화붕소 (특허문헌 4), 및 프레스와 과쇄를 반복하여 제조한 응집 질화붕소 (특허문헌 5) 도 알려져 있다. 그러나, 이것들은 실제로는 응집 입자 내의 질화붕소 밀도 및 1 차 입자의 균일성이 충분하지 않아, 높은 방열성 및 절연 특성의 응집 질화붕소를 얻을 수는 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2000-154265호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평9-202663호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2014-40341호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2011-98882호
- (특허문헌 0005) 일본 공표특허공보 2007-502770호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기의 종래 기술에서는, 제작한 응집 입자의 내부에 포함되는 질화붕소의 밀도 (1 차 입자의 비율의 평균값)가 충분히 높다고는 할 수 없고, 1 차 입자 구조가 충분히 균일하지도 않은 점에서, 안정적인 높은 절연 특성 및 높은 방열 특성을 해결할 수 없었다.
- [0013] 본 개시는, 절연성 및 열전도율이 우수한 피상 질화붕소 분말을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 개시는 또한, 절연성 및 열전도율이 우수한 질화붕소 분말 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자들은 예의 검토를 실시한 결과, 특정한 제조 방법에 의해, 내부에 포함되는 질화붕소의 1 차 입자 밀도가 충분히 높고, 1 차 구조가 균일한 피상 질화붕소 입자를 제조할 수 있는 것을 알아냈다. 또한, 본 발명자들은, 상기 피상 질화붕소 입자는, 이방성이 낮고, 또한 탭 밀도가 높고, 당해 피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말이 절연성 및 열전도율이 우수한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0015] 즉, 본 개시의 일 측면은 이하를 제공할 수 있다.
- [0016] (1) 육방정 질화붕소의 1 차 입자가 응집된 피상 질화붕소 입자로서, 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 평균값이 45 % 이상이고, 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차가 25 미만이고, 압괴 강도가 8.0 MPa 이상인, 피상 질화붕소 입자.
- [0017] (2) 상기 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 평균값이 50 ~ 85 % 인, (1) 에 기재된 피상 질화붕소 입자.
- [0018] (3) 상기 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차가 20 이하인, (1) 또는 (2) 에 기재된 피상 질화붕소 입자.
- [0019] (4) 상기 단면에 있어서의 상기 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차가 15 이하인, (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 피상 질화붕소 입자.
- [0020] (5) (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 피상 질화붕소 입자를 포함하는, 질화붕소 분말.
- [0021] (6) 평균 입경이 20 ~ 100 μm 이고, 분말의 X 선 회절로부터 구해지는 배향성 지수가 12 이하이고, 또한 탭 밀도가 0.85 g/cm^3 이상인, 질화붕소 분말.
- [0022] (7) 피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말의 제조 방법으로서, 탄소량이 18.0 ~ 21.0 질량% 인 탄화붕소를, 1800 $^{\circ}\text{C}$ 이상 또한 0.6 MPa 이상의 질소 분위기하에서 소성하여 제 1 소성물을 얻는 공정과, 상기 제 1 소성물을 산소 분압이 20 % 이상인 조건하에서 소성하여 산화 처리 분말을 얻는 공정과, 상기 산화 처리 분말과 붕소원을 혼합하고, 붕소를 함유하는 액상 성분을 상기 산화 처리 분말에 진공 함침시키는 공정과, 상기 액상 성분을 함침시킨 상기 산화 처리 분말을 1800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 질소 분위기하에서 가열 소성하여 제 2 소성물을 얻는 공정과, 상기 제 2 소성물을 분쇄하여 피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말을 얻는 공정을 포함하는, 질화붕소 분말의 제조 방법.
- [0023] (8) (5) 또는 (6) 에 기재된 질화붕소 분말과, 수지를 포함하는, 수지 조성물.
- [0024] (9) (8) 에 기재된 수지 조성물의 경화물을 포함하는, 방열 부재.

발명의 효과

[0025] 본 개시에 의하면, 절연성 및 열전도율이 우수한 괴상 질화붕소 분말을 제공할 수 있다. 본 개시에 의하면 또한, 절연성 및 열전도율이 우수한 질화붕소 분말 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1 은, 실시예 1 의 괴상 질화붕소 입자의 전자 현미경에 의한 단면 관찰 사진이다.
 도 2 는, 비교예 1 의 질화붕소 입자의 전자 현미경에 의한 단면 관찰 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] <괴상 질화붕소 입자>

[0028] 본 명세서에 있어서의 「괴상 질화붕소 입자」 및 「괴상 입자」란, 인편상의 육방정 질화붕소의 1 차 입자 (이하, 간단히 「1 차 입자」라고 하는 경우가 있다) 가 응집되어 괴상이 된 질화붕소의 입자를 말한다. 본 개시에 관련된 괴상 질화붕소 입자의 일 실시형태는, 육방정 질화붕소의 1 차 입자가 응집된 괴상 질화붕소 입자로서, 이하의 (A) ~ (C) 의 조건을 모두 만족한다.

[0029] (A) 괴상 질화붕소 입자의 단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율의 평균값은 45 % 이상이다. 괴상 질화붕소 입자의 단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율의 평균값은, 바람직하게는 50 % 이상이고, 보다 바람직하게는 55 % 이상이다. 이 면적 비율의 평균값에 특별히 상한은 없지만, 예를 들어, 90 % 미만, 85 % 이하 또는 85 % 미만이면 된다. 또한, 괴상 질화붕소 입자가 질화붕소의 1 차 입자의 응집체이기 때문에, 85 % 이상의 괴상 질화붕소 입자를 제조하는 것은 통상적으로는 어렵다. 상기 서술한 면적 비율의 평균값이 45 % 미만인 경우에는, 괴상 질화붕소 입자의 내부가 성긴 구조가 됨으로써, 괴상 질화붕소 입자의 열전도율이 저하되는 경향이 있다. 괴상 질화붕소 입자의 단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율의 평균값은 상기 서술한 범위 내로 조정할 수 있고, 예를 들어, 45 ~ 90 %, 또는 50 ~ 85 % 이면 된다.

[0030] (B) 괴상 질화붕소 입자의 단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차는 25 미만이다. 괴상 질화붕소 입자의 단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차는, 바람직하게는 20 이하이고, 보다 바람직하게는 15 이하이고, 더욱 바람직하게는 15 미만이다. 상기 서술한 표준 편차가 25 를 초과하는 경우에는, 각 괴상 질화붕소 입자에 있어서의 수지의 침투 정도가 달라져버려, 침투가 불충분한 경우 보이드 등의 원인이 되고, 절연성 (특히, 절연 파괴 전압) 이 저하되고, 표준 편차의 크기에 상관하여 절연성 편차도 커져 버린다. 수지를 괴상 질화붕소 입자 내에 충분히 침투시키기 위해 성형시의 프레스 압력을 크게 하는 방법을 생각할 수 있다. 그러나, 프레스 압력을 지나치게 크게 하면 괴상 질화붕소 입자가 붕괴되어, 1 차 입자가 배향되어 버리고, 열전도율이 저하되어 버린다.

[0031] 본 명세서에 있어서의 괴상 질화붕소 입자의 「단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율」의 평균값 및 표준 편차는, 실시예에 기재된 방법으로 결정되는 값을 의미한다.

[0032] (C) 압괴 강도가 8.0 MPa 이상이다. 괴상 질화붕소 입자의 압괴 강도는, 바람직하게는 10.0 MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 12.0 MPa 이상이다. 압괴 강도가 8.0 MPa 미만에서는, 수지와 혼련시나 프레스시 등에 응력에 의해 괴상 질화붕소 입자가 붕괴되어 버려, 열전도율이 저하되는 문제가 발생한다. 본 명세서에 있어서의 「압괴 강도」는, JIS R1639-5 : 2007 에 준거하여 구해지는 압괴 강도 (단일 과립 압괴 강도) 를 의미한다.

[0033] 괴상 질화붕소 입자의 압괴 강도가 8.0 MPa 이상임으로써, 분쇄 공정, 방열 부재의 제조 공정 등에 있어서 괴상 질화붕소 입자의 파괴를 줄이는 것이 가능하다. 이 때문에, 본 괴상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말은, 방열 부재에 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 괴상 질화붕소 입자의 압괴 강도의 상한값은, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 30 MPa 이하, 또는 20 MPa 이하 등이 되도록 제조 가능하다.

[0034] 괴상 질화붕소 입자를 구성하는 1 차 입자의 에스펙트비 (장경과 두께의 비 : 장경의 길이/두께) 는, 바람직하게는 11 ~ 18 이고, 보다 바람직하게는 12 ~ 15 이다. 에스펙트비가 11 이상임으로써, 열전도율을 보다 향상시킬 수 있다. 에스펙트비가 18 이하임으로써, 압괴 강도의 저하를 보다 충분히 억제할 수 있다. 상기 1 차 입자의 에스펙트비는, 괴상 질화붕소 입자의 전자 현미경 사진으로부터 구할 수 있으며, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법으로 결정된다.

- [0035] <질화붕소 분말>
- [0036] 본 개시에 관련된 질화붕소 분말의 일 실시형태는, 상기 서술한 피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말이다. 즉, 상기 질화붕소 분말은, 상기 인편상의 육방정 질화붕소의 1 차 입자가 응집된 피상 질화붕소 입자를 포함한다. 상기 질화붕소 분말은, 바람직하게는, 추가로 이하 (D) 내지 (F) 의 조건을 모두 만족한다.
- [0037] (D) 질화붕소 분말의 평균 입경이 20 ~ 100 μm 이다. 질화붕소 분말의 평균 입경은 20 μm 이상이고, 보다 바람직하게는 25 μm 이상이고, 더욱 바람직하게는 30 μm 이상이다. 또, 질화붕소 분말의 평균 입경은 100 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 90 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 80 μm 이하이다. 질화붕소 분말의 평균 입경의 범위는 20 ~ 100 μm 의 범위 내에서 조정할 수 있고, 바람직하게는 25 ~ 90 μm 이다.
- [0038] 질화붕소 분말의 평균 입경이 20 μm 미만으로 지나치게 작은 경우에는, 열전도율이 저하되는 문제가 발생하는 경우가 있다. 또, 질화붕소 분말의 평균 입경이 100 μm 를 초과하여 지나치게 큰 경우에는, 시트의 두께와 질화붕소 분말의 평균 입경의 차가 적어지기 때문에, 시트의 제작이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0039] (E) 질화붕소 분말의 분말 X 선 회절로부터 구해지는 배향성 지수가 12 이하이다. 질화붕소 분말의 배향성 지수는 12 이하이고, 바람직하게는 10 이하이고, 보다 바람직하게는 8 이하이다. 피상 질화붕소 분말에 있어서, 실질적으로 1 차 입자가 배향되어 있지 않은 피상 질화붕소 입자의 존재 비율이 높아질수록, 질화붕소 분말의 배향성 지수는 작아진다. 질화붕소 분말의 배향성 지수가 12 를 초과하여 지나치게 큰 경우, 즉 응집되어 있지 않은 단입자가 많은 것을 시사하기 때문에, 열전도율이 저하되는 문제가 생긴다. 질화붕소 분말의 배향성 지수의 하한은 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 완전히 랜덤한 경우에도 6.7 정도의 값이 될 것으로 생각된다.
- [0040] 본 명세서에 있어서의 「배향성 지수」란, X 선 회절 장치를 사용하여 측정되는 (002) 면과 (100) 면의 피크 강도비 $[I(002)/I(100)]$ 을 의미하고, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법으로 결정된다.
- [0041] (F) 질화붕소 분말의 탭 밀도가 0.85 g/cm^3 이상이다. 질화붕소 분말의 탭 밀도는 0.85 g/cm^3 이상이고, 보다 바람직하게는 0.90 g/cm^3 이상이다. 질화붕소 분말의 탭 밀도가 0.85 g/cm^3 미만인 경우에는, 피상 질화붕소 입자 간의 퍼콜레이션이 충분하지 않아, 열전도율이 저하되는 문제가 생긴다. 질화붕소 분말의 탭 밀도의 상한은 특별히 제한은 없지만, 질화붕소의 이론 밀도 (2.26 g/cm^3) 로부터 생각하여, 현실적인 상한값은 1.5 g/cm^3 정도의 값이 될 것으로 생각된다.
- [0042] 본 명세서에 있어서의 「탭 밀도」는, JIS R 1628 : 1997 에 준거하여 구해지는 값을 의미하고, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법으로 결정된다.
- [0043] 본 개시에 관련된 질화붕소 분말의 다른 실시형태는, 상기 (D) 내지 (F) 의 조건을 모두 만족하는, 신규 질화붕소 분말이다. 본 질화붕소 분말은, 바람직하게는 상기 서술한 피상 질화붕소 입자를 포함한다.
- [0044] 본 개시에 관련된 질화붕소 분말의 열전도율은, 예를 들어, 10 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 이상으로 할 수 있다. 또, 본 개시에 관련된 질화붕소 분말은, 이것을 함유시켜 조제한 복수의 평가 샘플을 대상으로 하여 절연 파괴성을 평가했을 경우에, 40 kV/mm 의 전압하에서 절연 파괴되는 평가 샘플의 비율을 5 % 이하로 할 수 있다. 이와 같이 본 개시에 관련된 질화붕소 분말은, 높은 열전도율과 높은 절연 파괴 전압을 아울러 갖는다. 따라서 상기 질화붕소 분말은, 파워 디바이스 등의 발열성 전자 부품 (발열을 수반하는 전자 부품) 의 방열 부재로서 바람직하게 사용할 수 있고, 특히는 박막의 방열 부재를 형성하기 위한 원료로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0045] <피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말의 제조 방법>
- [0046] 본 발명에 관련된 피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말의 일 실시형태는, 피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말의 제조 방법으로서, 탄소량이 18.0 ~ 21.0 질량% 인 탄화붕소를, 1800 $^{\circ}\text{C}$ 이상 또한 0.6 MPa 이상의 질소 분위기하에서 소성하여 제 1 소성물을 얻는 공정 (제 1 공정) 과, 상기 제 1 소성물을 산소 분압이 20 % 이상인 조건하에서 소성하여 산화 처리 분말을 얻는 공정 (제 2 공정) 과, 상기 산화 처리 분말과 붕소원을 혼합하고, 붕소를 함유하는 액상 성분을 상기 산화 처리 분말에 진공 함침시키는 공정 (제 3 공정) 과, 상기 액상 성분을 함침시킨 상기 산화 처리 분말을 1800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 질소 분위기하에서 가열 소성하여 제 2 소성물을 얻는 공정 (제 4 공정) 과, 상기 제 2 소성물을 분쇄하여 피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말을 얻는 공정 (제 5 공정) 을 포함한다. 상기 질화붕소 분말의 제조 방법은, 상기 서술한 피상 질화붕소 입자가 조제되는 점에서, 피상 질화붕소 입자의 제조 방법이라고 할 수도 있다. 제 1 공정 내지 제 5 공정의 각각에 대하여, 이하에 설명한다.

- [0047] [제 1 공정 : 가압 질화 소성 공정]
- [0048] 제 1 공정에서는, 특정 탄화붕소를, 특정 소성 온도 및 특정 가압 조건의 질소 분위기하에서, 소성을 실시함으로써 탄질화붕소를 얻는다. 제 1 공정은, 예를 들어, 탄소량이 18.0 ~ 21.0 질량% 인 탄화붕소를, 1800 °C 이상 또한 0.6 MPa 이상의 질소 분위기하에서 소성하여 제 1 소성물을 얻는 공정이다. 상기 제 1 소성물은, 탄질화붕소를 포함하고, 바람직하게는 탄질화붕소이다.
- [0049] (제 1 공정에 사용하는 탄화붕소)
- [0050] 탄화붕소의 탄소량은, 조성식 B₄C 로부터 구해지는 이론량 21.7 질량% 보다 낮은 것이 바람직하다. 탄화붕소의 탄소량은, 18.0 ~ 21.0 질량% 의 범위이면 된다. 탄화붕소의 탄소량의 하한값은, 바람직하게는 19 질량% 이상이다. 탄화붕소의 탄소량의 상한값은, 바람직하게는 20.5 질량% 이하이다. 탄화붕소의 탄소량이 21 질량% 를 초과하여 지나치게 많으면, 후술하는 제 2 공정시에 휘발되는 탄소량이 지나치게 많아져, 치밀한 피상 질화붕소 입자를 생성할 수 없고, 또 최종적으로 생기는 질화붕소의 탄소량이 지나치게 많아지는 문제도 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 또 탄화붕소의 탄소량이 18.0 질량% 미만인 것은 안정적인 탄화붕소를 제작하는 것은 이론 조성과의 괴리가 지나치게 커져 통상적으로 곤란하다.
- [0051] 탄화붕소에는, 불순물의 붕산이나 유리 탄소가, 불가피적인 것을 제외하고 포함되지 않거나, 또는 포함된다고 해도 소량인 것이 바람직하다.
- [0052] 탄화붕소의 평균 입경은, 최종적으로 얻어지는 피상 질화붕소 입자의 평균 입경의 영향을 고려하여, 예를 들어, 8 ~ 60 μm 이면 된다. 탄화붕소의 평균 입경은, 바람직하게는 8 μm 이상, 보다 바람직하게는 10 μm 이상이다. 탄화붕소의 평균 입경이 8 μm 이상임으로써, 생성되는 질화붕소 분말의 배향성 지수의 증대를 충분히 억제할 수 있다. 탄화붕소의 평균 입경의 상한값은, 바람직하게는 60 μm 이하, 보다 바람직하게는 50 μm 이하이면 된다. 탄화붕소의 평균 입경이 60 μm 이하임으로써, 피상 질화붕소 입자의 성장을 적당한 것으로 하여, 조대 입자의 생성을 억제할 수 있다.
- [0053] 탄화붕소는, 시판되는 것을 사용해도 되고, 별도로 조제한 것을 사용해도 된다. 탄화붕소를 조제하는 경우의 조제 방법에는, 공지된 조제 방법을 적용할 수 있으며, 원하는 평균 입경 및 탄소량의 탄화붕소를 얻을 수 있다.
- [0054] 탄화붕소의 조제 방법으로는, 예를 들어, 붕산과 아세틸렌 블랙을 혼합한 후, 불활성 가스 분위기 중, 1800 ~ 2400 °C 에서, 1 ~ 10 시간 가열하여, 탄화붕소 덩어리를 얻는 방법을 들 수 있다. 상기 조제 방법에 있어서, 얻어진 탄화붕소 덩어리를, 예를 들어, 분쇄, 체 분급, 세정, 불순물 제거, 및 건조 등을 적절히 실시해도 된다.
- [0055] 탄화붕소의 원료인 붕산과 아세틸렌 블랙의 혼합은, 아세틸렌 블랙의 배합량이, 붕산 100 질량부에 대해, 예를 들어, 25 ~ 40 질량부인 것이 바람직하다.
- [0056] 탄화붕소를 조제할 때의 분위기는, 바람직하게는 불활성 가스이다. 불활성 가스로서, 예를 들어, 아르곤 가스 및 질소 가스 등을 들 수 있다. 불활성 가스는, 아르곤 가스 및 질소 가스 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 불활성 가스는, 상기 가스 중, 바람직하게는 아르곤 가스이다.
- [0057] 탄화붕소 덩어리를 분쇄하는 경우에는, 일반적인 분쇄기 또는 해쇄기를 사용할 수 있다. 탄화붕소 덩어리의 분쇄 시간은, 예를 들어, 0.5 ~ 3 시간 정도이면 된다. 탄화붕소 덩어리의 분쇄 시간이 상기 범위 내임으로써, 적절한 입경의 탄화붕소를 얻을 수 있다. 분쇄 후의 탄화붕소는, 예를 들어, 체망을 사용하여 입경 75 μm 이하로 체 분급하는 것이 바람직하다.
- [0058] (제 1 공정에 있어서의 각종 조건)
- [0059] 제 1 공정에 있어서의 소성 온도는 1800 °C 이상이고, 바람직하게는 1900 °C 이상이다. 또, 제 1 공정에 있어서의 소성 온도의 상한값은, 2400 °C 이하이고, 바람직하게는 2200 °C 이하이다. 제 1 공정에 있어서의 소성 온도는, 상기 서술한 범위 내로 조정할 수 있고, 예를 들어, 1800 ~ 2200 °C 여도 된다.
- [0060] 제 1 공정에 있어서의 압력은, 바람직하게는 0.6 MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 0.7 MPa 이상이다. 또 제 1 공정에 있어서의 압력의 상한은, 바람직하게는 1.0 MPa 이하이고, 보다 바람직하게는 0.9 MPa 이하이다. 제 1 공정에 있어서의 압력은, 상기 서술한 범위 내로 조정할 수 있고, 예를 들어, 0.7 ~ 1.0 MPa 이면 된다. 상기 압력이 0.6 MPa 이상으로 함으로써, 탄화붕소의 질화를 보다 충분히 진행시킬 수 있다. 또 비움면에서

는, 압력은 1.0 Mpa 이하인 것이 바람직하지만, 이 이상의 값으로 하는 것도 가능하기는 하다.

- [0061] 제 1 공정에 있어서의 소성 온도 및 압력 조건은, 바람직하게는, 소성 온도 1800 ~ 2200 °C 또한 0.7 ~ 1.0 Mpa 이다. 소성 온도가 1800 °C 일 때에, 압력이 0.7 Mpa 미만이면, 탄화붕소의 질화가 충분히 진행되지 않는 경우가 있다.
- [0062] 제 1 공정에 있어서의 분위기는, 탄화붕소의 질화 반응이 진행되는 가스 분위기이다. 제 1 공정에 있어서의 분위기로는, 예를 들어, 질소 가스 및 암모니아 가스 등을 들 수 있다. 질소 가스 및 암모니아 가스 등은, 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 제 1 공정에 있어서의 분위기로는, 질화 용이성과 비용을 감안하여, 질소 가스가 바람직하다. 제 1 공정에 있어서의 분위기의 질소 가스의 함유량은, 바람직하게는 95 % (V/V) 이상이고, 보다 바람직하게는 99.9 % (V/V) 이상이다.
- [0063] 제 1 공정에 있어서의 소성 시간은, 질화가 충분히 진행되는 것이라면 특별히 한정은 되지 않는다. 제 1 공정에 있어서의 소성 시간은, 바람직하게는 6 ~ 30 시간이고, 보다 바람직하게는 8 ~ 20 시간이다.
- [0064] [제 2 공정 : 산화 처리 공정]
- [0065] 제 2 공정에서는, 제 1 공정에서 얻어진 탄질화붕소를 특정 분위기하에서 열처리하여, 저탄소량의 탄질화붕소를 얻는다. 제 2 공정은, 예를 들어, 상기 서술한 제 1 조성물을 산소 분압이 20 % 이상인 조건하에서 소성하여 산화 처리 분말을 얻는 공정이다. 상기 산화 처리 분말은, 제 1 공정에서 얻어진 탄질화붕소보다 탄소량이 낮은 탄질화붕소 (저탄소량의 탄질화붕소) 를 포함하고, 바람직하게는 저탄소량의 탄질화붕소이다.
- [0066] 제 2 공정은, 보다 구체적으로는, 제 1 공정에서 얻어진 탄질화붕소를, 20 % 이상의 산소 분압 분위기하에서, 후술하는 특정 온도 범위에서 일정 시간 유지하는 열처리를 실시함으로써, 탄질화붕소의 대부분의 탄소량을 산화하여 탈탄함으로써 저탄소량의 탄질화붕소 입자를 얻는 공정이면 된다. 즉 제 2 공정은, 탈탄 결정화 공정이라고 할 수 있으며, 탄질화붕소를 탈탄화시킴으로써 내부에 공극을 만들어, 이후의 공정에서 사용하는 붕소를 함유하는 액상 성분을 함침시키기 쉽게 함과 함께, 붕소를 함유하는 액상 성분의 사용량을 저감시킬 수 있다.
- [0067] 제 2 공정에 있어서의 산소 분압은, 전압에 대해, 20 % 이상이고, 바람직하게는 30 % 이상이다. 대기보다 산소 분압이 높은 조건에서 탄질화붕소를 처리함으로써 저온에서 탈탄을 실시할 수 있다. 또 탄질화붕소의 산화 처리를 저온에서 실시할 수 있기 때문에, 탄질화붕소 자체의 과잉의 산화를 방지할 수 있다.
- [0068] 제 2 공정에 있어서의 가열 온도 (산화 온도) 의 상한은, 바람직하게는 950 °C 이하이고, 보다 바람직하게는 900 °C 이하이다. 또 제 2 공정에 있어서의 가열 온도의 하한은, 바람직하게는 450 °C 이상이고, 보다 바람직하게는 500 °C 이상이다. 가열 온도가 450 °C 이상임으로써 탄질화붕소의 탈탄을 보다 충분히 진행시킬 수 있다. 가열 온도가 950 °C 이하임으로써, 탄질화붕소 자체의 산화를 보다 충분히 억제할 수 있다.
- [0069] 제 2 공정에 있어서의 소성 시간은, 산화가 충분히 진행되는 것이라면 특별히 한정은 되지 않는다. 제 2 공정에 있어서의 소성 시간은, 바람직하게는 3 ~ 25 시간이고, 보다 바람직하게는 5 ~ 20 시간이다.
- [0070] [제 3 공정 : 함침 처리 공정]
- [0071] 제 3 공정에서는, 제 2 공정에서 얻어진 저탄소량의 탄질화붕소를, 붕소원이 되는 붕소를 함유하는 성분과 혼합한 후, 붕소를 함유하는 액상 성분을 함침시킨다. 제 3 공정은, 예를 들어, 상기 산화 처리 분말과 붕소원을 혼합하고, 붕소를 함유하는 액상 성분을 상기 산화 처리 분말에 진공 함침시키는 공정이다.
- [0072] 제 3 공정은, 보다 구체적으로는, 제 2 공정에서 얻어진 저탄소량의 탄질화붕소를, 붕소원이 되는 붕소를 함유하는 성분과 혼합한 후, 진공 분위기에서, 후술하는 특정 온도 범위에서 일정 시간 유지하는 열처리를 실시함으로써, 붕소를 함유하는 액상 성분과 저탄소량의 탄질화붕소를 균일하게, 또한 저탄소량의 탄질화붕소 중의 공극에 붕소를 함유하는 액상 성분을 함침시킨 혼합물을 얻는 공정이면 된다.
- [0073] 제 3 공정에 있어서의 원료로서, 제 2 공정에서 얻어진 저탄소량의 탄질화붕소에, 붕소원을 혼합하여 추가로 탈탄 결정화를 실시한다. 붕소원으로는, 예를 들어, 붕산, 및 산화붕소 등을 들 수 있다. 붕소원은, 붕산 및 산화붕산 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 제 3 공정에서는, 저탄소량의 탄질화붕소 및 붕소원에 더하여, 필요에 따라, 당해 기술 분야에 있어서 사용되는 첨가물을 추가로 혼합해도 된다.
- [0074] 탄질화붕소와 붕소원의 혼합 비율은, 몰비에 따라 적절히 설정 가능하다. 붕소원으로서 붕산 또는 산화붕소를 사용하는 경우, 붕산 및 산화붕소의 합계의 배합량은, 탄질화붕소 100 질량부를 기준으로 하여, 예를 들어,

바람직하게는 10 ~ 100 질량부이고, 보다 바람직하게는 20 ~ 80 질량부이다. 또, 필요에 따라, 보조제를 혼합해도 된다. 보조제로는, 예를 들어, 탄산나트륨 등을 들 수 있다.

[0075] 제 3 공정에 있어서의 소성 온도는, 함침이 충분히 진행되는 것이라면 특별히 한정은 되지 않는다. 제 3 공정에 있어서의 소성 온도는, 바람직하게는 200 ~ 500 °C 이고, 보다 바람직하게는 250 ~ 450 °C 이고, 더욱 바람직하게는 300 ~ 400 °C 이다. 제 3 공정에 있어서의 소성 온도가 200 °C 이상임으로써, 붕소를 함유하는 액상 성분을 보다 충분히 탄질화붕소 내에 함침시킬 수 있다. 제 3 공정에 있어서의 소성 온도가 500 °C 이하임으로써, 붕소를 함유하는 액상 성분의 휘발을 억제할 수 있다.

[0076] 제 3 공정에 있어서의 진공도는, 바람직하게는 1 ~ 1000 Pa 이다. 제 3 공정에 있어서의 처리 시간은, 바람직하게는 10 분간 ~ 2 시간이고, 보다 바람직하게는 20 분간 ~ 1 시간이다. 또 비용의 관계상, 제 3 공정과 후술하는 제 4 공정은 연속으로 실시하는 것이 바람직하지만, 각각 따로따로 실시해도 상관없다.

[0077] [제 4 공정 : 결정화 공정]

[0078] 제 4 공정에서는, 제 3 공정에서 얻어진 붕소 함유 액상 성분과 저탄소량의 탄질화붕소의 혼합물을, 질소 분위기하에서 가열 소성하여 제 2 소성물을 얻는다. 제 4 공정은, 1800 °C 이상의 질소 분위기하에서 가열 소성하여 제 2 소성물을 얻는 공정이다.

[0079] 제 4 공정은, 보다 구체적으로는, 제 3 공정에서 얻어진 붕소를 함유하는 액상 성분과, 저탄소량의 탄질화붕소의 혼합물을, 상압 이상의 질소 분위기하에서, 특정 승온 속도로 유지 온도가 될 때까지 승온을 실시하고, 특정 온도 범위에서 일정 시간 유지하는 열처리를 실시함으로써, 1 차 입자가 응집되어 피상이 된 피상 질화붕소 입자 및 그 응집물을 얻을 수 있다. 즉, 제 4 공정에 있어서, 탄질화붕소를 결정화시켜, 소정 크기의 인편상이 되게 하면서, 이것들을 균일하게 응집시켜 피상 질화붕소 입자로 할 수 있다.

[0080] 제 4 공정에 있어서의 질소 분위기의 압력은, 상압 (대기압) 이어도 되고, 가압되어 있어도 된다. 가압하는 경우의 질소 분위기의 압력은, 예를 들어, 바람직하게는 0.5 MPa 이하이고, 보다 바람직하게는 0.3 MPa 이하이다.

[0081] 제 4 공정에 있어서, 소성의 유지 온도에 도달시킬 때의 승온 속도를 조정해도 된다. 제 4 공정에 있어서의 유지 온도로 승온해 갈 때의 승온 속도는, 예를 들어, 바람직하게는 5 °C/분 (즉, 섭씨도 매분) 이하이고, 보다 바람직하게는 4 °C/분 이하이고, 더욱 바람직하게는 3 °C/분 이하이고, 더욱더 바람직하게는 2 °C/분 이하이다.

[0082] 상기 서술한 승온 후의 유지 온도는, 1800 °C 이상이고, 바람직하게는 2000 °C 이상이다. 또 유지 온도의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2200 °C 이하이고, 보다 바람직하게는 2100 °C 이하이다. 유지 온도가 1800 °C 미만으로 지나치게 낮으면, 입성장이 충분히 일어나지 않아, 질화붕소 분말의 열전도율이 저하될 우려가 있다. 한편, 유지 온도가 1800 °C 이상이면, 입성장이 양호하게 일어나기 쉬워, 열전도율이 향상되기 쉽다는 효과를 나타낸다.

[0083] 유지 온도에 있어서의 유지 시간은, 결정화가 충분히 진행되는 것이라면 특별히 한정은 되지 않는다. 유지 온도에 있어서의 유지 시간은, 바람직하게는 0.5 시간 초과이고, 보다 바람직하게는 1 시간 이상이고, 더욱 바람직하게는 3 시간 이상이고, 더욱더 바람직하게는 5 시간 이상이고, 더욱더 또 바람직하게는 10 시간 이상이다. 또 유지 시간의 상한값은, 바람직하게는 40 시간 미만이고, 보다 바람직하게는 30 시간 이하, 더욱 바람직하게는 20 시간 이하이다. 유지 시간이 0.5 시간 초과인 경우에는 입성장이 양호하게 일어날 것이 기대된다. 또 유지 시간이 40 시간 미만이면, 입성장이 지나치게 진행되어 압괴 강도가 저하되는 것을 저감시킬 수 있고, 또, 소성 시간이 길으로써 공업적으로도 불리해지는 것도 저감시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 유지 온도에 있어서의 유지 시간은, 상기 서술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 바람직하게는 0.5 시간 초과 40 시간 미만이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 30 시간이다.

[0084] [제 5 공정 : 분쇄 공정]

[0085] 제 5 공정에서는, 제 4 공정에 있어서 조제된 제 2 소성물을 분쇄하여 입도를 조정한다. 제 4 공정은, 예를 들어, 상기 서술한 제 2 소성물을 분쇄하여, 피상 질화붕소 입자를 포함하는 질화붕소 분말을 얻는 공정이다.

분쇄에는, 일반적인 분쇄기 또는 해쇄기를 사용할 수 있다. 분쇄기 또는 해쇄기로는, 예를 들어, 볼 밀, 진동 밀, 및 제트 밀 등을 들 수 있다. 또한 본 명세서에 있어서의 「분쇄」는, 「해쇄」도 포함하는 것으로 한다.

- [0086] <수지 조성물 : 열전도 수지 조성물>
- [0087] 본 개시에 관련된 수지 조성물의 일 실시형태는, 수지와, 상기 서술한 질화붕소 분말을 포함한다. 당해 수지 조성물은, 열전도성을 발휘할 수 있는 점에서 열전도 수지 조성물이라고도 한다. 열전도 수지 조성물은, 예를 들어, 이하의 방법으로 조제할 수 있다. 열전도 수지 조성물의 조제 방법은, 예를 들어, 상기 서술한 질화붕소 분말을 수지에 혼합하는 공정을 갖는다. 이 열전도 수지 조성물의 조제 방법에는, 공지된 수지 조성물의 제조 방법을 사용할 수 있다. 얻어진 열전도 수지 조성물은, 예를 들어, 방열 부재 등에 폭넓게 사용할 수 있다.
- [0088] (수지)
- [0089] 열전도 수지 조성물에 사용하는 수지로는, 예를 들어, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 실리콘 고무, 아크릴 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 불포화 폴리에스테르, 시아네이트 수지, 벤조옥사진 수지, 불소 수지, 폴리아미드, 폴리이미드 (예를 들어, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드 등), 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등), 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰, 전방향족 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 액정 폴리머, 폴리카보네이트, 말레이미드 변성 수지, ABS 수지, AAS 수지 (아크릴로니트릴-아크릴 고무·스티렌 수지), AES 수지 (아크릴로니트릴·에틸렌·프로필렌·디엔 고무-스티렌 수지) 등을 사용할 수 있다.
- [0090] 수지는, 특히 에폭시 수지 (바람직하게는 나프탈렌형 에폭시 수지) 또는 실리콘 수지가 바람직하다. 에폭시 수지를 포함하는 열전도 수지 조성물은, 내열성과 동박 회로에 대한 접착 강도가 우수한 점에서, 프린트 배선판의 절연층으로서 바람직하다. 또, 실리콘 수지를 포함하는 열전도 수지 조성물은, 내열성, 유연성 및 히트싱크 등에 대한 밀착성이 우수한 점에서, 열 인터페이스재로서 바람직하다.
- [0091] 에폭시 수지를 사용하는 경우의 경화제로는, 구체적으로는, 페놀노볼락 수지, 산무수물 수지, 아미노 수지, 및 이미다졸류 등을 들 수 있다. 이 중, 경화제는, 바람직하게는 이미다졸류이다. 이 경화제의 배합량은, 원료 (모노머) 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.5 ~ 15 질량부이고, 보다 바람직하게는 1.0 ~ 10 질량부이다.
- [0092] 질화붕소 분말의 함유량은, 열전도 수지 조성물 100 체적% 를 기준으로 하여, 바람직하게는 30 ~ 85 체적% 이고, 보다 바람직하게는 40 ~ 80 체적% 이다. 질화붕소 분말의 함유량이 30 체적% 이상이면, 열전도율을 보다 향상시킬 수 있어, 보다 충분한 방열 성능이 얻어지기 쉽다. 또 질화붕소 분말의 함유량이 85 체적% 이하이면, 방열 부재 등으로의 성형시에 공극 등이 생기는 것을 저감시킬 수 있고, 절연성 및 기계 강도의 저하를 보다 저감시킬 수 있다.
- [0093] <방열 부재>
- [0094] 방열 부재의 일 실시형태는, 상기 서술한 수지 조성물 (열전도 수지 조성물) 을 사용한 부재이다. 방열 부재는, 바람직하게는 상기 서술한 수지 조성물의 경화물을 포함한다.
- [0095] 이상, 몇 가지 실시형태에 대하여 설명했지만, 본 개시는 상기 실시형태에 전혀 한정되는 것은 아니다. 또, 상기 서술한 실시형태에 대한 설명 내용은, 서로 적용할 수 있다.
- [0096] 실시에
- [0097] 이하, 본 개시에 대하여, 실시예 및 비교예에 의해 상세하게 설명한다. 또한, 본 개시는 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0098] 각종 측정 방법은, 이하와 같다.
- [0099] (1) 괴상 질화붕소 입자의 단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율의 평균값 및 표준 편차
- [0100] 괴상 질화붕소 입자의 단면에 있어서의 1 차 입자 (질화붕소 입자) 의 면적 비율의 평균값 및 표준 편차는 이하와 같이 측정하였다. 먼저, 제작한 괴상 질화붕소 분말에 대해, 관찰의 전처리로서, 괴상 질화붕소 입자를 에폭시 수지로 포매하였다. 다음으로, CP (크로스 섹션 폴리셔) 법에 의해 단면 노출 가공하고, 시료대에 고정시켰다. 고정 후, 상기 단면의 오스뮴 코팅을 실시하였다.
- [0101] 단면 관찰은, 주사형 전자 현미경 (니혼 전자 주식회사 제조, 「JSM-6010LA」) 을 사용하여 관찰 배율 : 2000 ~ 5000 배로 실시하였다. 얻어진 괴상 질화붕소 입자의 단면 화상을 화상 해석 소프트웨어 (주식회사 마운

텍크 제조, 「Mac-view」)에 입력하고, 피상 질화붕소 입자의 단면 화상 내의 임의의 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 의 영역에 있어서의 1 차 입자(질화붕소 입자)의 면적 비율을 산출하였다. 마찬가지로 50 시야 이상의 지점에 있어서 1 차 입자의 면적 비율을 산출하고, 그 평균값을, 1 차 입자의 면적 비율 평균값으로 하였다. 동일한 수법으로, 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차를 산출하고, 그 값을, 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차로 하였다. 실시예 1에서 조제한 피상 질화붕소의 단면의 SEM 이미지를 도 1에 나타낸다.

[0102] 또한, 피상 질화붕소 입자의 내부 구조를 나타내는 파라미터로서, 수은 포로시미터 등에 의한 세공경 분포 측정치가 있다. 그러나, 피상 질화붕소 입자와 같은 응집 입자의 집합체인 분말에 대한 세공경 분포 측정으로 얻어진 결과에 있어서는, 응집 입자 사이와 응집 입자 내부의 명료한 구별이 어렵다. 또한, 세공경 분포 측정 중에 응집 입자 자체가 붕괴될 가능성이 있어, 응집 입자 단면에 대한 전자 현미경 관찰의 결과와 반드시 일치하지는 않는다. 또, 상기 서술한 바와 같은 세공경 분포 측정에 의해 얻어지는 결과와, 얻어지는 질화붕소 분말의 절연 특성 및 방열 특성은 반드시 상관이 없는 것은 아니다. 그래서, 본 개시에 있어서는, 상기 서술한 바와 같이 화상 해석에 의한 평가법을 채용하고 있다.

[0103] (2) 피상 질화붕소 입자의 압괴 강도

[0104] 압괴 강도는, JIS R1639-5 : 2007에 준하여 측정하였다. 측정 장치로는, 미소 압축 시험기(주식회사 시마즈 제작소사 제조, 「MCT-W500」)를 사용하였다. 압괴 강도(σ : 단위 MPa)는, 입자 내의 위치에 따라 변화하는 무차원수($\alpha = 2.48$)와 압괴 시험력(P : 단위 N)과 입자경(d : 단위 μm)으로부터 $\sigma = \alpha \times P / (\pi \times d^2)$ 의 식을 이용하여 산출되는 값이다. 구체적으로는, 입자를 바꾸어 20 입자 이상에 대해 동일한 측정을 실시하고, 그 평균값을 압괴 강도로 하였다.

[0105] (3) 1 차 입자의 에스펙트비

[0106] 인편상의 육방정 질화붕소의 1 차 입자에 있어서의 에스펙트비(장경과 두께의 비: 장경의 길이/두께)는, 일본 공개특허공보 2007-308360의 방법에 준거하여 실시하였다. 구체적으로는, 피상 질화붕소 입자의 표면의 전자 현미경 사진으로부터, 1 차 입자의 장경(전체 길이)과 두께가 확인되는 100 점 이상의 1 차 입자를 선정하고, 그 장경과 두께를 측정하였다. 측정 결과로부터 두께에 대한 장경의 비를 산출하고, 그 평균값을 1 차 입자의 에스펙트비로 하였다.

[0107] (4) 질화붕소 분말의 평균 입경

[0108] 질화붕소 분말의 평균 입경은, ISO 13320 : 2009에 준거하고, 레이저 회절 산란법 입도 분포 측정 장치(베크만 쿨터 주식회사 제조, 「LS-13 320」)를 사용하여, 측정하였다. 단, 측정 처리 전에 시료에 호모게나이저를 통과시키지 않고 측정하였다. 본 평균 입경은, 누적 입도 분포의 누적값 50%의 입경(메디안 직경, d_{50})이다. 입도 분포 측정시에, 그 응집체를 분산시키는 용매에는 물을 사용하고, 분산제에는 핵사메타인산을 사용하였다. 이 때 물의 굴절률에는 1.33을 사용하고, 또, 질화붕소 분말의 굴절률에 대해서는 1.80의 수치를 사용하였다.

[0109] (5) 질화붕소 분말의 배향성 지수

[0110] 질화붕소 분말의 배향성 지수는, X 선 회절 장치(주식회사 리가쿠 제조, 「ULTIMA-IV」)를 사용하여 측정하였다. 부속되는 유리 셀 상에 질화붕소 분말을 균히 시료를 제작하고, 시료에 X 선을 조사하여, (002)면과 (100)면의 피크 강도비 $[I(002)/I(100)]$ 을 산출하고, 이것을 배향성 지수로서 평가하였다.

[0111] (6) 질화붕소 분말의 탭 밀도

[0112] 질화붕소 분말의 탭 밀도는, JIS R 1628 : 1997에 준거하여 측정하였다. 측정은, 시판되는 장치를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 질화붕소 분말을 100 cm^3 의 전용 용기에 충전하고, 탭핑 타임 180 초, 탭핑 횟수 180 회, 탭 리프트 18 mm의 조건에서 탭핑을 실시한 후의 부피 밀도를 측정하고, 얻어진 값을 탭 밀도로 하였다.

[0113] (7) 열전도율

[0114] 열전도율은, 질화붕소 분말을 포함한 열전도 수치 조성물로부터 제작한 시트를 측정용 시료로 하여 측정하였다. 열전도율(H : 단위 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)은, 열확산율(A : 단위 $\text{m}^2/\text{초}$), 밀도(B : 단위 kg/m^3), 및 비열 용량(C : 단위 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)으로부터, $H = A \times B \times C$ 의 식에 기초하여 산출하였다.

[0115] 열확산율(A)는, 상기 서술한 시트를 폭 10 mm \times 10 mm \times 두께 0.3 mm로 가공한 시료를 조제하고, 이것을

대상으로 한 레이저 플래시법에 의해 구하였다. 측정 장치는 크세논 플래시 애널라이저 (NETZSCH 사 제조, 「LFA 447 NanoFlash」) 를 사용하였다. 밀도 (B) 는, 아르키메데스법을 이용하여 구하였다. 비열 용량 (C) 은, DSC (주식회사 리가쿠 제조, 「ThermoPlusEvo DSC8230」) 를 사용하여 구하였다. 열전도율의 합격 값은 10 W/(m·K) 이상으로 설정하고, 12 W/(m·K) 이상을 우수로 하였다.

[0116] (8) 절연성 : 절연 파괴 전압

[0117] 제작한 기관의 절연 파괴 전압은, JIS C 6481 : 1996 에 준거하고, 내압 시험기 (기쿠스이 전자 공업 주식회사 제조, 「TOS 8650」) 를 사용하여 측정하였다. 측정은, 100 샘플을 대상으로 하여 실시하였다. 질화붕소 분말을 포함하는 수지 조성물의 경화층의 두께 200 μm 일 때에, 40 kV/mm 의 전압을 인가했을 때에 절연 파괴를 일으키는 샘플의 비율이, 5 % 이하인 것을 「A (합격)」, 5 ~ 20 % 인 것을 「B」 라고 평가하고, 20 % 이상인 것을 「C (실격)」 라고 평가하였다.

[0118] (9) 탄화붕소의 탄소량 측정

[0119] 탄화붕소의 탄소량은, 탄소 분석 장치 (LECO 사 제조, 「IR-412 형」) 를 사용하여 측정하였다.

[0120] [실시에 1]

[0121] 실시예 1 은, 이하에 나타내는 바에 따라 질화붕소 분말을 제작하였다. 제작한 질화붕소 분말을 수지에 충전하여, 평가를 실시하였다.

[0122] (탄화붕소 합성)

[0123] 붕산 (니혼 덴코 주식회사 제조, 오르토붕산) 100 질량부와, 아세틸렌 블랙 (덴카 주식회사 제조, 상품명 : HS100) 35 질량부를 헨셀 믹서로 혼합한 후, 얻어진 혼합물을 흑연 도가니 중에 충전하였다. 그 후, 아크로를 사용하여, 아르곤 분위기 또한 2200 ℃ 의 조건하에서 상기 혼합물을 5 시간 가열하여, 탄화붕소 (B₄C) 를 합성하였다.

[0124] 합성한 탄화붕소 덩어리를 볼 밀로 1 시간 분쇄하고, 체망을 사용하여 입경 75 μm 이하로 체 분급하였다. 그 후, 탄화붕소를 추가로 질산 수용액으로 세정하여 철분 등의 불순물을 제거하고, 여과 및 건조시킴으로써, 평균 입경이 20 μm 인 탄화붕소 분말을 조제하였다. 얻어진 탄화붕소 분말의 탄소량은 20.0 질량% 였다.

[0125] (제 1 공정)

[0126] 합성한 탄화붕소를 질화붕소제 도가니에 충전한 후, 저항 가열로를 사용하여, 질소 가스 분위기, 2000 ℃, 또한 9 기압 (0.8 MPa) 의 조건하에서, 질화붕소를 10 시간 가열함으로써, 탄질화붕소 (B₄CN₄) 를 조제하였다. 얻어진 탄질화붕소의 탄소량은 9.9 질량% 였다.

[0127] (제 2 공정)

[0128] 합성한 탄질화붕소를 알루미늄제 도가니에 충전한 후, 머플로를 사용하여, 산소 분압 40 % 의 분위기, 또한 700 ℃ 의 조건하에서, 탄질화붕소를 5 시간 가열함으로써, 상기 서술한 제 1 공정에서 얻어진 탄질화붕소보다 저탄소량의 탄질화붕소를 얻었다. 당해 저탄소량의 탄질화붕소의 탄소량은 2.5 질량% 였다.

[0129] (제 3 공정)

[0130] 합성한 탄질화붕소 100 질량부와, 붕산 45 질량부를 헨셀 믹서를 사용하여 혼합한 후, 얻어진 혼합물을 질화붕소제 도가니에 충전하였다. 그 후, 저항 가열로를 사용하여, 100 Pa 의 진공 분위기, 또한 420 ℃ 의 조건하에서, 상기 혼합물을 1 시간 유지하였다.

[0131] (제 4 공정)

[0132] 진공에서의 함침 처리 공정에 연속해서, 저항 가열로 내에 질소 가스 도입을 실시하고, 0.3 MPa, 또한 질소 가스 분위기의 조건하에서, 승온 속도 10 ℃/분으로 실온부터 1000 ℃ 까지 승온시키고, 이어서 승온 속도를 2 ℃/분으로 변경하여 1000 ℃ 부터 2000 ℃ 까지 승온시켰다. 당해 2000 ℃ 를 유지 온도로 하여, 유지 시간 5 시간 동안, 상기 서술한 혼합물을 추가로 가열함으로써, 1 차 입자가 응집되어 괴상이 된 괴상 질화붕소 입자의 집합물을 합성하였다.

[0133] (제 5 공정)

- [0134] 합성한 괴상 질화붕소 입자의 집합체를, 헨셀 믹서를 사용하여 해쇄한 후, 체망을 사용하여, 체 메시 100 μm 의 나일론체로 분급을 실시함으로써, 평균 입경 45 μm 의 질화붕소 분말을 제조하였다. 얻어진 질화붕소 분말의 공극률은 48 % 이고, 비표면적은 4.2 m^2/g 이었다. 또한, 공극률은 JIS R 1655 에 준거하여, 수은 포로시미터를 사용하여 전체 세공 용적을 측정함으로써 구하였다.
- [0135] (수지 조성물의 조제 : 수지에 대한 충전)
- [0136] 얻어진 질화붕소 분말의 수지에 대한 충전재로서의 특성 평가를 실시하였다. 나프탈렌형 에폭시 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : HP4032) 100 질량부와, 경화제 (시코쿠 화성 공업 주식회사 제조, 이미다졸류, 상품명 : 2E4MZ-CN) 10 질량부의 혼합물을 조제하였다. 당해 혼합물을 100 체적% 로 하여, 질화붕소 분말이 50 체적% 가 되도록, 질화붕소 분말을 추가로 혼합하여 슬러리를 조제하였다. 당해 슬러리를 PET 제 시트 상에 두께가 0.3 mm 가 되도록 도포하여 도포막을 형성하였다. 그 후, 500 Pa 의 감압하에서 도포막의 감압 탈포를 10 분간 실시하였다. 이어서, 온도 150 $^{\circ}\text{C}$, 압력 160 kg/cm^2 의 조건에서, 도포막을 60 분간에 걸쳐 프레스 가열 가압을 실시하여, 두께 0.3 mm 의 시트를 형성하였다.
- [0137] 하기 표 1 및 표 2 에, 다른 실시예 · 비교예와 아울러 측정값 및 평가 결과를 나타냈다.
- [0138] [실시예 2]
- [0139] 실시예 2 는 탄화붕소의 조제시의 분쇄 시간을 30 분간으로 변경하여, 「평균 입경 40 μm 의 탄화붕소」를 조제한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 질화붕소 분말을 제조하였다.
- [0140] [실시예 3]
- [0141] 실시예 3 은 탄화붕소의 조제시의 분쇄 시간을 1.5 시간으로 변경하여, 「평균 입경 12 μm 의 탄화붕소」를 조제한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 질화붕소 분말을 제조하였다.
- [0142] [실시예 4]
- [0143] 실시예 4 는 제 2 공정에 있어서의 유지 시간을 9 시간으로 변경하여, 「저탄소량의 탄질화붕소 (탄소량 : 0.8 질량%)」를 얻은 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 질화붕소 분말을 제조하였다.
- [0144] [실시예 5]
- [0145] 실시예 5 는 제 2 공정에 있어서의 유지 시간을 0.5 시간으로 변경하여, 「저탄소량의 탄질화붕소 (탄소량 : 4.5 질량%)」를 얻은 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 질화붕소 분말을 제조하였다.
- [0146] [실시예 6]
- [0147] 실시예 6 은 제 3 공정에 있어서의 소성 온도를 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 변경하여 실시한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 질화붕소 분말을 제조하였다.
- [0148] [실시예 7]
- [0149] 실시예 7 은 제 3 공정에 있어서의 소성 온도를 350 $^{\circ}\text{C}$ 로 변경하여 실시한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 질화붕소 분말을 제조하였다.
- [0150] [비교예 1 및 비교예 2]
- [0151] 시판되는 질화붕소 분말 2 종류 (시판품 a 및 b) 에 대해서도, 실시예 1 ~ 7 과 마찬가지로 평가하였다. 시판품 a 의 결과를 비교예 1, 시판품 b 의 결과를 비교예 2 로서 표에 나타낸다. 또 비교예 1 의 SEM 이미지를 도 2 에 나타낸다. 비교예 1 에서의 질화붕소 분말의 공극률은 38 % 이고, 비표면적은 3.2 m^2/g 이었다.
- [0152] [비교예 3]
- [0153] 비교예 3 은 제 2 공정 및 제 3 공정을 실시하지 않고, 제 4 공정 전에 탄질화붕소 100 질량부와, 붕산 200 질량부를 헨셀 믹서를 사용하여 혼합한 후, 얻어진 혼합물을, 질화붕소 도가니에 충전한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 질화붕소 분말을 제조하였다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7
과상 질화불소 입자	단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율의 평균값 [%]	60	60	76	54	60	60
	단면에 있어서의 1 차 입자의 면적 비율의 표준 편차	9	9	9	9	20	5
	입과 강도 [MP a]	13.1	13.6	13.1	13.5	12.5	12.7
질화불소 분말	1 차 입자의 에스펙트비	13	14	13	13	13	14
	평균 입경 [μ m]	45	80	25	45	45	45
	배향성 지수	7	7	7	7	7	7
절연성	렘 밀도 [g/cm^3]	0.90	0.90	0.90	1.05	0.90	0.90
	열전도율 [W/(m·K)]	A	A	A	A	A	A
		13	13	12	13	11	13

[0154]

표 2

		비교예 1	비교예 2	비교예 3
과상 질화붕소 입자	단면에 있어서의 1차 입자의 면적 비율의 평균값 [%]	38	60	51
	단면에 있어서의 1차 입자의 면적 비율의 표준 편차	25	40	26
	압괴 강도 [MP a]	3.7	6.3	11.3
	1차 입자의 애스펙트비	22	9	14
질화붕소 분말	평균 입경 [μm]	70	35	45
	배향성 지수	8	10	7
	탭 밀도 [g/cm^3]	0.60	0.80	0.80
절연성		C	C	B
열전도율 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]		10	8	12

[0155]

[0156]

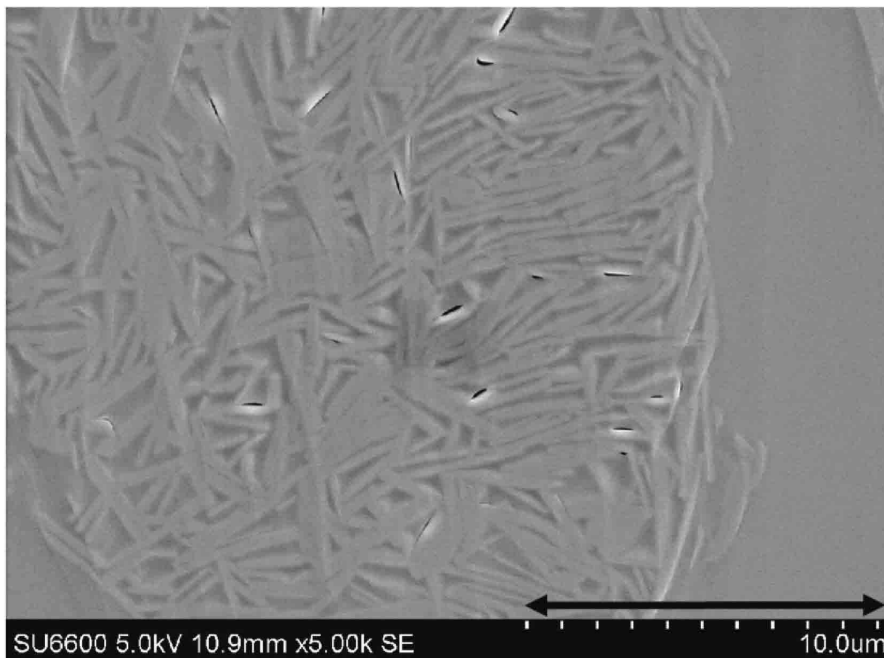
산업상 이용가능성

[0157]

본 개시는, 열전도율 및 절연 파괴 특성이 우수한 질화붕소 분말 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다. 당해 질화붕소 분말은 수지 조성물에 배합하고, 예를 들어, 프린트 배선판의 절연층 및 열 인터페이스재의 수지 조성물에 충전하여 이용할 수 있다. 당해 수지 조성물은 경화시켜 사용할 수도 있다. 본 개시의 질화붕소 분말을 포함하는 수지 조성물 및 그 경화물은, 예를 들어, 가열 부재 등에 이용할 수 있다. 당해 방열 부재는 폭넓게 사용할 수 있으며, 예를 들어, 파워 디바이스 등의 발열을 수반하는 전자 부품의 방열 부재로서 사용할 수 있다.

도면

도면1



도면2

