



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I832978 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：109106433

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : C01B21/064 (2006.01)

C08K3/38 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

H01L23/373 (2006.01)

(30)優先權：2019/02/27 日本

2019-034518

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION  
(JP)

日本

(72)發明人：山崎正典 YAMAZAKI, MASANORI (JP)；杉山雅哉 SUGIYAMA, MASAYA

(JP)；小室直之 KOMURO, NAOYUKI (JP)；渡邊展 WATANABE, HIROMU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2017-36190A

JP 2018-20932A

WO 2014/136959A1

WO 2016/092952A1

WO 2018/123571A1

審查人員：賴佩琪

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

氮化硼凝集粉末、散熱片及半導體裝置

(57)摘要

本發明提供一種振實密度為 0.6 g/ml 以上且未達 0.8 g/ml，且粒子間隙容積為 0.5 ml/g 以上之氮化硼凝集粉末。本發明提供一種包含該氮化硼凝集粉末之散熱片。本發明提供一種可提高散熱片之導熱性之同時耐電壓特性亦良好之氮化硼凝集粉末、包含該氮化硼凝集粉末之散熱片、及使用該散熱片之半導體裝置。

I832978

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氮化硼凝集粉末、散熱片及半導體裝置

【中文】

本發明提供一種振實密度為0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml，且粒子間隙容積為0.5 ml/g以上之氮化硼凝集粉末。本發明提供一種包含該氮化硼凝集粉末之散熱片。本發明提供一種可提高散熱片之導熱性之同時耐電壓特性亦良好之氮化硼凝集粉末、包含該氮化硼凝集粉末之散熱片、及使用該散熱片之半導體裝置。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

氮化硼凝集粉末、散熱片及半導體裝置

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種可較佳地用於半導體裝置用散熱片之氮化硼凝集粉末、包含該氮化硼凝集粉末之散熱片、及使用該散熱片之半導體裝置。

### 【先前技術】

【0002】 氮化硼(BN)為絕緣性陶瓷，已知具有金剛石構造之c-BN、具有石墨構造之h-BN、具有亂層構造之 $\alpha$ -BN、 $\beta$ -BN等各種晶體型。

該等中，h-BN具有與石墨相同之層狀構造，具備合成相對容易且導熱性、固體潤滑性、化學穩定性、耐熱性優異之特徵，因此被較多用於電氣、電子材料領域。

【0003】 近年來，尤其於電氣、電子領域中，伴隨積體電路之高密度化之發熱成為較大問題，如何散熱成為緊急課題。h-BN雖然為絕緣性，但發揮具有較高之導熱性之特徵，作為此種散熱構件用導熱性填料受到關注。

【0004】 然而，h-BN為板狀之粒子形狀，雖然於其板面方向(ab面內或(002)面內)上顯示出較高之導熱性(通常以導熱率計為400 W/m·K左右)，但於板厚方向(C軸方向)上僅顯示出較低之導熱性(通常以導熱率計為2~3 W/m·K左右)。因此，將h-BN調配至樹脂中而製成含BN粒子之樹脂組合物，例如，於使板狀之片狀成形體成形之情形時，板狀之h-BN

沿成形時之含BN粒子之樹脂組合物之流動方向即片狀成形體之板面方向配向，所獲得之片狀成形體雖然於板面方向上導熱率優異，但於厚度方向上僅顯示出較低之導熱率。

【0005】 為了改良h-BN粒子之導熱性之各向異性，對即便填充至樹脂中，如上所述之配向亦較少，具有鱗片板狀以外之形狀之使h-BN凝集而成的凝集粒子進行了研究。

【0006】 專利文獻1中記載有一種純度為93%且空孔率(空隙率)為50體積%以下之BN凝集粒子。專利文獻1中無振實密度之記載，用於半導體裝置之散熱片之情形時之導熱性及耐受電壓均還不充分。

【0007】 專利文獻2中記載有一種空隙率為50~70體積%且抗壓強度為1.0~4.0 MPa之BN凝集粒子。專利文獻2中無振實密度之記載，導熱性及用於半導體裝置之散熱片之情形時之耐受電壓均還不充分。

【0008】 專利文獻3中記載有一種凝集粒徑( $D_{50}$ )為2~200  $\mu\text{m}$ 且振實密度為0.5~1.0 g/ml之BN凝集粒子。專利文獻3中無構成凝集粒子之一次粒子之配向或凝集粒子之形狀所影響到之粒子間隙容積之記載，導熱性及用於半導體裝置之散熱片之情形時之相對評價中的耐受電壓均不充分。

【0009】 專利文獻1：國際公開第2012/070289號

專利文獻2：日本專利特開2017-82091號公報

專利文獻3：日本專利特開2011-98882號公報

#### 【發明內容】

【0010】 本發明之課題在於提供一種可提高散熱片之導熱性之同時耐電壓特性亦良好之氮化硼凝集粉末、包含該氮化硼凝集粉末之散熱片、及使用該散熱片之半導體裝置。

[解決問題之技術手段]

【0011】 本發明者發現：若為振實密度與粒子間隙容積處於特定之範圍內之氮化硼凝集粉末，則於用於散熱片之情形時可實現較高之導熱性與耐電壓特性。

【0012】 即，本發明之主旨如下。

【0013】 [1]一種氮化硼凝集粉末，其振實密度為0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml，且粒子間隙容積為0.5 ml/g以上。

【0014】 [2]如[1]記載之氮化硼凝集粉末，其中上述粒子間隙容積為0.9 ml/g以下。

【0015】 [3]如[1]或[2]記載之氮化硼凝集粉末，其中上述氮化硼凝集粉末之平均粒徑為20  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下。

【0016】 [4]如[1]至[3]中任一項記載之氮化硼凝集粉末，其中上述氮化硼凝集粉末中所包含之BN凝集粒子之粒子內空隙率為40%以上60%以下。

【0017】 [5]如[1]至[4]中任一項記載之氮化硼凝集粉末，其中上述氮化硼凝集粉末為紙房狀構造(card-house structure)。

【0018】 [6]一種散熱片，其包含如[1]至[5]中任一項記載之氮化硼凝集粉末。

【0019】 [7]一種半導體裝置，其使用有如[6]記載之散熱片。

[發明之效果]

【0020】 根據本發明之氮化硼凝集粉末，可提供一種導熱性優異，並且耐電壓特性亦優異之散熱片。使用包含本發明之氮化硼凝集粉末之散熱片可實現具有良好之散熱性能，品質較高且導熱性優異，可靠性較高之

功率半導體模組。

### 【實施方式】

【0021】 以下對本發明之實施形態詳細地進行說明，但本發明不限定於以下實施形態，可於其主旨之範圍內進行各種變化而實施。

### 【0022】

[氮化硼凝集粉末]

本發明之氮化硼凝集粉末(以下有時簡稱為「本發明之BN凝集粉末」)之特徵在於：振實密度為0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml，且粒子間隙容積為0.5 ml/g以上。

於本發明中，氮化硼凝集粉末表示作為氮化硼凝集粒子(以下有時簡稱為「BN凝集粒子」)之集合之粉末。

### 【0023】

[機制]

藉由本發明之BN凝集粉末可獲得導熱性及耐電壓特性優異之散熱片之機制之詳情並不明確，但推定如下。

【0024】 於振實密度小於0.6 g/ml之情形時，有BN凝集粉末中之粒子間之空隙率(粒子間隙容積)變大之傾向。若粒子間之空隙率變得過大，則產生未填充樹脂之區域之概率亦變高。若製作包含BN凝集粉末之樹脂片並施加電壓，則於該未填充樹脂區域漏電，耐電壓性變差。

於振實密度為0.8 g/ml以上之情形時，BN凝集粉末中之粒子間之空隙率變小，但若粒子間之空隙率變得過小，則難以填充樹脂。因此，BN凝集粉末內變得容易殘留微細之空隙，若製作包含BN凝集粉末之樹脂片並施加電壓，則於該未填充樹脂區域漏電，耐電壓性變差。

於本發明中，振實密度亦與構成BN凝集粒子之BN一次粒子之生長或生長樣式有關，為亦包括無法由氣孔率表達之BN凝集粒子內之閉合孔之量的概念。

【0025】 於使用粒子間隙容積小於0.5 ml/g之BN凝集粉末製作含有BN凝集粉末之樹脂片之情形時，樹脂成分相對於粒子間隙容積變多，樹脂中殘留之孔隙變得難以去除。因此，若對所獲得之樹脂片施加電壓，則於孔隙部分漏電，耐電壓性變差。

【0026】 本發明係基於如下發現所達成：選取振實密度作為BN凝集粒子之空隙率、粒徑分佈、粒子之形狀、粒子之強度、一次粒子之大小、閉合孔之量等物性之綜合指標，BN凝集粉末之振實密度處於0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml之非常狹窄之範圍內，進而粒子間隙容積為0.5 ml/g以上者於製成散熱片時之導熱性及耐電壓特性優異。

【0027】 本發明中之振實密度係藉由下文揭示之實施例之項中所示之方法所測得之振實填充至測定容器中之粉體之密度。認為該振實密度與專利文獻1、2中所記載之凝集粒子之空隙率明顯相關，但振實密度不僅與凝集粒子之空隙率有關，亦根據粒徑分佈、粒子之形狀、粒子之強度、一次粒子之大小、閉合孔之量等產生變化。

【0028】 本發明中之粒子間隙容積表示於水銀壓入測定中以粒子細孔徑2  $\mu\text{m}$ 以上之分割徑計之累計容積、即填充有粒子時之粒子間出現之間隙之量。粒子間隙容積藉由下文揭示之實施例之項中所示之方法測得。

【0029】 自BN凝集粉末採集測定粉末之方法並無特別限定，較佳為將粉末均勻地混合後進行採集。

【0030】

**[BN凝集粉末]**

本發明之BN凝集粉末係BN一次粒子、較佳為h-BN一次粒子凝集所形成之BN凝集粒子之集合，BN凝集粒子亦可於不損害本發明之效果之範圍內含有BN一次粒子以外之成分。作為h-BN一次粒子以外之成分，可列舉來自下述[BN凝集粉末之製造方法]中所述之可添加至漿料中之黏合劑、界面活性劑、溶劑之成分。

**【0031】****<BN凝集粉末中之BN凝集粒子之形狀>**

本發明之BN凝集粉末中之BN凝集粒子之形狀並無特別限定。例如可為球狀、橢圓體狀、圓柱狀、六角柱狀等可使BN一次粒子凝集所製作之任何形狀之凝集粒子。

**【0032】** 尤其，為了獲得較高之導熱性，較佳為具有紙房狀構造之紙房狀型BN凝集粒子。紙房狀構造例如記載於Ceramics 43 No.2(2008年日本陶瓷協會發行)，為板狀粒子不配向而複雜地積層般之構造。更具體而言，具有紙房狀構造之BN凝集粒子係BN一次粒子之集合體，為具有BN一次粒子之平面部與端面部接觸之構造之BN凝集粒子，較佳為球狀。又，紙房狀構造較佳為於粒子內部亦為同樣之構造。該等BN凝集粒子之凝集形態及內部構造可藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)進行確認。

**【0033】****<BN凝集粉末之物性>****(振實密度)**

本發明之BN凝集粉末之特徵在於振實密度為0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml。

若振實密度不在0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml之範圍內，則無法解決提高導熱性及耐電壓特性之本發明之課題。

**【0034】** 本發明之BN凝集粉末之振實密度為0.6 g/ml以上，較佳為0.61 g/ml以上，更佳為0.63 g/ml以上，進而較佳為0.65 g/ml以上。又，未達0.8 g/ml，較佳為0.79 g/ml以下，更佳為0.78 g/ml。進而，為0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml，較佳為0.61 g/ml~0.79 g/ml，更佳為0.63~0.78 g/ml。藉由振實密度為上述範圍，有導熱性及耐電壓特性進一步提高之傾向。

**【0035】**

(粒子間隙容積)

本發明之BN凝集粉末之特徵在於粒子間隙容積為0.5 ml/g以上。藉由粒子間隙容積為上述下限以上，可提高導熱性及耐電壓特性。

**【0036】** 本發明之BN凝集粉末之粒子間隙容積為0.5 ml/g以上，較佳為0.55 ml/g以上，更佳為0.58 ml/g以上，進而較佳為0.6 ml/g以上。又，較佳為0.9 ml/g以下，更佳為0.8 ml/g以下。藉由粒子間隙容積為上述範圍，有片材化時之BN凝集粒子間之樹脂量變得合適，片材內之空隙(孔隙)得到抑制，導熱性及耐電壓特性進一步提高之傾向。

**【0037】**

(體積平均粒徑(D<sub>50</sub>))

本發明之BN凝集粉末之體積平均粒徑(D<sub>50</sub>)並無特別限定，較佳為20 μm以上，更佳為25 μm以上，進而較佳為26 μm以上，尤佳為30 μm以上，最佳為40 μm以上。另一方面，BN凝集粉末之D<sub>50</sub>較佳為200 μm以下，更佳為150 μm以下，進而較佳為100 μm以下，尤佳為80 μm以下。

藉由BN凝集粉末之 $D_{50}$ 為上述下限以上，有製成散熱片時BN凝集粒子間之接觸阻力得到抑制，BN凝集粉末本身之導熱性變高等傾向。又，藉由 $D_{50}$ 為上述上限以下，有製成散熱片時表面之平滑性提高，BN凝集粒子間之間隙變得合適等，藉此導熱性提高之傾向。

**【0038】** 此處，BN凝集粉末之體積平均粒徑( $D_{50}$ )意指於將供於測定之粉末之體積設為100%來描繪累積曲線時累積體積恰好成為50%時之粒徑。關於 $D_{50}$ 之測定方法，作為濕式測定法，可列舉如下方法：使用雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置等，對使BN凝集粉末分散於含有六偏磷酸鈉作為分散穩定劑之純水介質中而成之試樣進行測定。作為乾式測定法，可列舉使用Malvern公司製造之「Morphologi」進行測定之方法。

**【0039】**

(粒子內空隙率)

本發明之BN凝集粉末中所包含之BN凝集粒子之粒子內空隙率並無特別限定，較佳為40%以上，更佳為45%以上。又，較佳為60%以下，更佳為55%以下。藉由粒子內空隙率為上述範圍，有可穩定地製造耐電壓性優異之散熱片之傾向。

**【0040】** 關於BN凝集粒子之粒子內空隙率，利用水銀測孔儀測定粉末密度、總細孔容積、粒子間隙容積，自總細孔容積減去粒子間隙容積而求出粒子內細孔容積，將粒子內細孔容積相對於粉末之體積(1/粉末密度)之比率設為粒子內空隙率。

**【0041】**

(平均圓形度)

本發明之BN凝集粉末之平均圓形度並無特別限定，較佳為0.8以上，

更佳為0.85以上。平均圓形度之上限並無特別限定，亦可為1。藉由平均圓形度為上述範圍，有粒子間隙容積成為合適之範圍，容易發揮本發明之效果之傾向。

【0042】 BN凝集粉末之平均圓形度係使用Malvern公司製造之Morphologi G3S，使用加壓脈衝試樣分散單元使BN凝集粉末分散而根據圖像解析求出。

#### 【0043】

(壓縮破壞強度)

本發明之BN凝集粉末之壓縮破壞強度並無特別限定，較佳為20 MPa以下，更佳為15 MPa以下，進而較佳為10 MPa以下，尤佳為9 MPa以下。又，壓縮破壞強度較佳為1 MPa以上，更佳為2 MPa以上，進而較佳為3 MPa以上。藉由壓縮破壞強度為上述範圍，有BN凝集粉末可適度地變形，於製作散熱片之情形時散熱片之導熱率提高之傾向。

【0044】 BN凝集粉末之壓縮破壞強度係使用島津股份有限公司製造之島津微小壓縮試驗機MCT-510，於室溫(20～30℃)下以試驗力98 mN、負載速度4.84 mN/sec且上部加壓壓頭使用平面 $\phi$ 100  $\mu$ m所測得。於測定時，篩選粒徑50  $\mu$ m左右之BN凝集粒子1粒進行試驗，將該步驟實施5次，利用5次之平均值求出壓縮破壞強度。壓縮破壞強度係使用下述式算出。

$$Cs = 2.48/\pi d^2$$

Cs：壓縮破壞強度(MPa)

P：破壞試驗力(N)

d：粒徑(mm)

## 【0045】

(彈性模數)

本發明之BN凝集粉末之彈性模數並無特別限定，較佳為40 MPa以上，更佳為45 MPa以上，進而較佳為50 MPa以上。又，彈性模數較佳為100 MPa以下，更佳為90 MPa以上。藉由彈性模數為上述範圍，有BN凝集粒子可適度地變形，於製作散熱片之情形時散熱片之導熱率提高之傾向。

【0046】 BN凝集粉末之彈性模數係參考物性研究、田中良巳、85(4)、499-518、2006使用自BN凝集粒子之壓縮試驗(利用島津微小壓縮試驗機進行之壓縮試驗，於室溫(20~30℃)下測定)所獲得之試驗力(N)、壓縮位移(mm)、粒徑(mm)根據下述式算出。

$$E = 3 \times (1 - \nu^2) \times P / 4 \times (d/2)^{1/2} \times Y^{3/2}$$

$\nu$ ：泊松比(泊松比設為0.13)

P：試驗力(N)

d：粒徑(mm)

Y：壓縮位移(mm)

## 【0047】

[BN凝集粉末之製造方法]

製造本發明之BN凝集粉末之方法並無限制，尤佳為，於藉由粉碎步驟將成為原料之氮化硼(以下有時與將其粉碎而成者一併記載為「原料BN粉末」)粉碎後，藉由造粒步驟使其凝集，藉此進行造粒，進而歷經進行加熱處理之加熱步驟。更具體而言，較佳為，於使原料BN粉末暫時分散於介質中而製成原料BN粉末之漿料(以下有時記載為「BN漿料」)後，實

施粉碎處理，其後，使用所獲得之漿料造粒成球形之粒子，為了進行所造粒之BN造粒粉末之結晶化，實施加熱處理。

**【0048】**

<原料BN粉末>

作為原料BN粉末，可無限制地使用市售之h-BN、市售之 $\alpha$ 及 $\beta$ -BN、藉由硼化合物與氨之還原氮化法所製作之BN、由硼化合物與三聚氰胺等含氮化合物所合成之BN等中之任一者。作為原料BN粉末，尤其，就更有用地發揮本發明之效果之方面而言，較佳為使用h-BN。

**【0049】** 作為原料BN粉末之形態，較佳為藉由粉末X射線繞射測得之峰之半值寬較寬，結晶性較低之粉末狀BN粒子。即，雖然亦可使用板狀之h-BN作為原料，但亦可較佳地使用非板狀之奈米粒子。作為結晶性之標準，藉由粉末X射線繞射測得之(002)面之峰半值寬以 $2\theta$ 之角度計通常為 $0.4^\circ$ 以上，較佳為 $0.45^\circ$ 以上，更佳為 $0.5^\circ$ 以上。又，該(002)面之峰半值寬通常為 $2.0^\circ$ 以下，較佳為 $1.5^\circ$ 以下，進而較佳為 $1^\circ$ 以下。藉由(002)面之峰半值寬為上述上限以下，有微晶之生長變得容易而生產性充分地提高之傾向。藉由(002)面之峰半值寬為上述下限以上，有結晶性成為適當之範圍，結晶生長變得容易，並且製作漿料時之分散穩定性提高之傾向。

**【0050】** 原料BN粉末之製造方法並無特別限定，例如可列舉六方氮化硼結晶化之微結構形成 (Microstructural development with crystallization of hexagonal boron nitride)(TSUYOSHI etc. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS 16 (1997) 795-798)等中所記載之方法。

**【0051】** 就BN結晶生長之觀點而言，較佳為於原料BN粉末中存在

一定程度之氧原子。於本發明中，原料BN粉末中之總氧濃度較佳為1重量%以上，更佳為2重量%以上，進而較佳為3重量%以上，尤佳為4重量%以上，且較佳為10重量%以下，更佳為9重量%以下。藉由總氧濃度為上述上限以下，有熱處理後之氧之殘留得到抑制，導熱性之改善效果變高之傾向。藉由總氧濃度為上述下限以上，有結晶性不會變得過剩，獲得結晶生長之傾向。

**【0052】** 作為將原料BN粉末之總氧濃度調整為上述範圍之方法，例如可列舉：將BN合成時之合成溫度設為1500°C以下之低溫而進行合成之方法、於500~900°C之低溫之氧化氛圍中對原料BN粉末進行熱處理之方法等。

**【0053】** 原料BN粉末之總氧濃度可藉由惰性氣體熔解-紅外線吸收法使用堀場製作所股份有限公司製造之氧氮分析儀進行測定。

**【0054】** 原料BN粉末之總細孔容積較佳為1.5 cm<sup>3</sup>/g以下。藉由總細孔容積為1.5 cm<sup>3</sup>/g以下，而原料BN粉末變得緊密，因此可實現球形度較高之造粒。總細孔容積之下限並無特別限定，較佳為0.3 cm<sup>3</sup>/g以上，更佳為0.5 cm<sup>3</sup>/g以上。

**【0055】** 原料BN粉末之比表面積較佳為50 m<sup>2</sup>/g以上，更佳為60 m<sup>2</sup>/g以上，進而較佳為70 m<sup>2</sup>/g以上，且較佳為1000 m<sup>2</sup>/g以下，更佳為500 m<sup>2</sup>/g以下，進而較佳為300 m<sup>2</sup>/g以下。藉由原料BN粉末之比表面積為50 m<sup>2</sup>/g以上，可使藉由造粒之球形化時所使用之BN漿料中之分散粒徑變小，因此較佳。藉由原料BN粉末之比表面積為1000 m<sup>2</sup>/g以下，可抑制漿料黏度增加，因此較佳。

**【0056】** 原料BN粉末之總細孔容積可藉由氮氣吸附法及水銀壓入

法進行測定。

原料BN粉末之比表面積可藉由布厄特一點法(吸附氣體：氮氣)進行測定。再者，氮氣吸附法係藉由依據JIS Z8830之方法實施，測定溫度設為-196℃(液態氮溫度)。又，水銀壓入法係藉由依據JIS R1655之方法實施，BN之表面張力設為485 dyn/cm<sup>2</sup>，接觸角設為140°，測定溫度設為23~26℃。

#### 【0057】

<介質>

作為用於BN漿料之製備之介質，並無特別限制，可使用水及/或各種有機溶劑。就噴霧乾燥之容易性、裝置之簡化等觀點而言，作為介質，較佳為使用水，更佳為純水。

【0058】 用於BN漿料之製備之介質較佳為添加使BN漿料之黏度成為200~5000 mPa·s之量。BN漿料之黏度表示漿料溫度為10℃以上60℃以下之情形時之黏度，較佳為，於較佳為15℃以上50℃以下、更佳為15℃以上40℃以下、進而較佳為15℃以上35℃以下之溫度下為上述黏度。

具體而言，用於BN漿料之製備之介質之使用量相對於BN漿料較佳為10重量%以上，更佳為20重量%以上，進而較佳為30重量%以上，且較佳為70重量%以下，更佳為65重量%以下，進而較佳為60重量%以下。若介質之使用量為上述上限以下，則有漿料黏度不會變得過低，因此沈澱等得到抑制，獲得BN漿料之均一性之傾向。因此，有所獲得之BN凝集粒子之振實密度成為所需範圍之傾向。藉由介質之使用量為上述下限以上，有漿料黏度不會變得過高，造粒變得容易之傾向。

#### 【0059】

### <界面活性劑>

就調節漿料之黏度之觀點、以及漿料中之原料BN粉末之分散穩定性(凝集抑制)之觀點而言，BN漿料中亦可添加各種界面活性劑。

【0060】 作為界面活性劑，可使用陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、非離子性界面活性劑等。該等可單獨使用1種，亦可將2種以上混合而使用。

【0061】 通常，界面活性劑可使漿料之黏度產生變化。因此，於向BN漿料中添加界面活性劑之情形時，將其量調整為使BN漿料之黏度成為200~5000 mPa·s般之量。再者，該BN漿料之黏度表示於上述用於BN漿料之製備之介質中所述之溫度範圍下之黏度。

例如，於使用藉由粉末X射線繞射測得之(002)面峰之半值寬 $2\theta$ 為 $0.67^\circ$ 且總氧濃度為7.5重量%之BN作為原料BN來製備固形物成分50重量%之漿料之情形時，通常，以陰離子性界面活性劑作為有效成分，以相對於漿料總量較佳為0.01重量%以上、更佳為0.05重量%以上、進而較佳為0.1重量%以上、且較佳為10重量%以下、更佳為7重量%以下、進而較佳為5重量%以下、尤佳為3重量%以下進行添加。藉由該添加量為上述上限以下，有抑制漿料黏度降低，並且所生成之BN凝集粒子中不易殘留來自界面活性劑之碳成分之傾向。藉由添加量為上述下限以上，有抑制漿料黏度變得過高，造粒變得容易之傾向。

### 【0062】

### <黏合劑>

為了有效地將原料BN粉末造粒為粒子狀，BN漿料亦可包含黏合劑。黏合劑發揮將BN一次粒子牢固地聯結而使造粒粒子穩定化之作用。

【0063】 作為用於BN漿料之黏合劑，只要為可提高BN粒子彼此之接著性之黏合劑即可。於本發明中，造粒粒子於粒子化後進行加熱處理，因此較佳為對該加熱處理步驟中之高溫條件具有耐熱性之黏合劑。

【0064】 作為此種黏合劑，較佳為使用氧化鋁、氧化鎂、氧化鈮、氧化鈣、氧化矽、氧化硼、氧化銻、氧化鋯、氧化鈦等金屬之氧化物等。該等中，就作為氧化物之導熱性與耐熱性、將BN粒子彼此結合之結合力等觀點而言，較佳為氧化鋁、氧化鈮。

黏合劑可使用氧化鋁溶膠等液狀黏合劑，亦可為於加熱處理中發生反應而轉化為其他無機成分者。

該等黏合劑可單獨使用1種，亦可將2種以上混合而使用。

【0065】 黏合劑可包含，亦可不含，相對於BN漿料中之原料BN粉末亦可為0重量%。又，包含黏合劑之情形時之使用量(於液狀黏合劑之情形時為以固形物成分計之使用量)相對於BN漿料中之原料BN粉末較佳為0.1重量%以上，更佳為0.5重量%以上，進而較佳為1.0重量%以上，且較佳為30重量%以下，更佳為20重量%以下，進而較佳為15重量%以下。藉由黏合劑之使用量為上述上限以下，有獲得結晶生長，於製成導熱性之填料而使用之情形時獲得導熱性改善效果之傾向。

#### 【0066】

##### <BN漿料製備方法>

BN漿料之製備方法只要為將原料BN粉末及介質、以及視需要之黏合劑、界面活性劑均勻地分散並調整為所需之黏度範圍之方法即可，並無特別限定。於使用原料BN粉末及介質、以及視需要之黏合劑、界面活性劑之情形時，BN漿料較佳為以如下方式製備。

【0067】 計量特定量之原料BN粉末並放入至樹脂製瓶中，繼而添加特定量之黏合劑。繼而，添加特定量之界面活性劑後，添加氧化鋯製陶瓷珠，利用罐磨機旋轉台攪拌0.5~5小時左右直至成為所需之黏度。

【0068】 添加順序並無特別限制，於使大量原料BN粉末漿料化之情形時，為了容易形成結塊等凝集物，亦可於製作向水中添加界面活性劑及黏合劑而成之水溶液後，逐次少量地添加特定量之原料BN粉末，並向其中添加氧化鋯製陶瓷珠，利用罐磨機旋轉台進行分散、漿料化。

【0069】 於分散時，除罐磨機以外，亦可使用珠磨機、行星式混合機等分散裝置。

【0070】 於漿料化時，關於漿料之溫度，較佳為於10°C以上60°C以下之溫度下進行。藉由漿料溫度為上述下限以上，有可抑制漿料黏度上升之傾向，藉由為上述上限以下，有可抑制原料BN粉末於漿料中分解為氨之傾向。

【0071】 漿料之溫度更佳為15°C以上50°C以下，進而較佳為15°C以上40°C以下，尤佳為15°C以上35°C以下。

【0072】

<造粒>

為了自BN漿料獲得造粒粉末，可使用噴霧乾燥法、滾動法、流動層法、攪拌法等通常之造粒方法。其中，較佳為噴霧乾燥法。

【0073】 藉由噴霧乾燥法，可藉由成為原料之漿料之濃度、導入至裝置中之每單位時間之送液量與將所輸送之漿料進行噴霧時之壓空壓力及壓空量製造所需之大小之造粒粉末。藉由噴霧乾燥法，亦可獲得球狀之造粒粉末。

【0074】所使用之噴霧乾燥裝置並無限制，為了製成更大之球狀造粒粉末，最佳為利用旋轉式圓盤者。作為此種裝置，可列舉大川原化工機公司製造之噴霧乾燥機F series、藤崎電機公司製造之噴霧乾燥機「MDL-050M」、PRECI公司製造之噴霧乾燥機「P260」等。

【0075】關於藉由造粒所獲得之造粒粉末之平均粒徑，於將本發明之BN凝集粉末之體積基準之平均粒徑 $D_{50}$ 之範圍設為20  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下之情形時，較佳為以體積基準之平均粒徑 $D_{50}$ 計較佳為10  $\mu\text{m}$ 以上、更佳為15  $\mu\text{m}$ 以上、且較佳為150  $\mu\text{m}$ 以下、更佳為100  $\mu\text{m}$ 以下。

造粒粉末之體積基準之平均粒徑 $D_{50}$ 例如於濕式時可藉由堀場製作所製造之「LA920」進行測定，於乾式時可藉由Malvern公司製造之「Morphorogi」等進行測定。

#### 【0076】

##### <加熱處理>

上述BN造粒粉末可藉由進而於非氧化性氣體氛圍下進行加熱處理而製造BN凝集粉末。

【0077】非氧化性氣體氛圍係指氮氣、氫氣、氬氣、氦氣、氖氣、甲烷氣體、丙烷氣體、一氧化碳氣體等氛圍。BN凝集粒子之結晶化速度根據此處所使用之氛圍氣體之種類而不同。為了於短時間內進行結晶化，尤其可較佳地使用氮氣、或併用氮氣與其他氣體而成之混合氣體。

【0078】加熱處理溫度較佳為1600°C以上，更佳為1800°C以上，且較佳為2300°C以下，更佳為2200°C以下。藉由加熱處理溫度為上述下限以上，有充分獲得BN一次粒子之平均微晶之生長，BN凝集粉末之導熱率變大之傾向。藉由加熱處理溫度為上述上限以下，有BN凝集粉末之分解

等受到抑制之傾向。

【0079】 加熱處理時間較佳為5小時以上20小時以下，更佳為5小時以上15小時以下。藉由加熱處理時間為上述下限以上，可充分獲得結晶生長。藉由加熱處理時間為上述上限以下，有可抑制BN之分解之傾向。

【0080】 由於加熱處理係於非氧化性氣體氛圍下進行，故而較佳為通常使用真空泵將煅燒爐內進行排氣後，一面導入非氧化性氣體，一面加熱升溫至所需溫度。於煅燒爐內能夠利用非氧化性氣體充分地進行置換之情形時，亦可於常壓下一面導入非氧化性氣體一面進行加熱升溫。作為煅燒爐，可列舉蒙孚爐、管狀爐、氣氛爐等批次爐或旋轉窯、螺旋輸送爐、隧道窯、帶式爐、推送爐、豎型連續爐等連續爐，可視目的區分使用。

【0081】 通常，為了降低煅燒時之組成之不均一性，將進行加熱處理之造粒粉末放入圓形之石墨製附蓋坩堝中進行加熱煅燒。此時，除了降低組成之不均一性以外，亦可出於抑制煅燒所導致之BN凝集粒子彼此之燒結之目的置入石墨製間隔件。關於利用間隔件之分割數，只要可抑制燒結，則無特別限制，通常為2分割以上16分割以下。藉由分割數為上述上限以上，有燒結得到抑制，h-BN一次粒子之結晶充分生長之傾向。藉由分割數為上述下限以上，有可抑制燒結進行之傾向。

#### 【0082】

<分級>

為了使粒徑分佈變小，抑制調配於含BN凝集粉末之樹脂組合物中時黏度上升，上述加熱處理後之BN凝集粉末較佳為進行分級處理。該分級通常於造粒粉末之加熱處理後進行，亦可對加熱處理前之造粒粉末進行，並於其後供於加熱處理。

【0083】分級可為濕式、乾式之任一種，就抑制BN之分解之觀點而言，較佳為乾式分級。尤其，於黏合劑具有水溶性之情形時，較佳為使用乾式分級。

【0084】乾式分級中除了利用篩之分級以外，還存在利用離心力與流體曳力之差進行分級之風力分級等。乾式分級亦可使用迴旋氣流式分級機、強制渦離心式分級機、半自由渦離心式分級機等分級機進行。該等分級機只要以於自次微米分級出單微米區域之較小之微粒子時使用迴旋氣流式分級機，於分級出其以上之相對較大之粒子時使用半自由渦離心式分級機等之方式，根據進行分級之粒子之粒徑適當地區分使用即可。

#### 【0085】

<用以獲得本發明之BN凝集粉末之方法>

作為製造振實密度為0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml且粒子間隙容積為0.5 ml/g以上之本發明之BN凝集粉末之方法，並無特別限制，可列舉如下方法。

【0086】作為獲得本發明之BN凝集粉末之方法，可列舉如下方法：於加熱處理後，分取距坩堝內壁面一定距離之內側之部分而非坩堝之內壁面側之加熱處理粉末。

【0087】坩堝之內壁面附近有受坩堝材質、加熱爐材質之影響較大之傾向，因此有獲得振實密度超出本發明之界定範圍而較大之BN凝集粒子之傾向。

另一方面，坩堝之內側(距坩堝內壁一定距離之區域)有受坩堝材質、加熱爐材質之影響較小之傾向。因此，有自坩堝之中央附近可獲得振實密度處於本發明之界定範圍內之BN凝集粒子之傾向。

【0088】 又，BN凝集粉末之振實密度與粒子間隙容積根據BN一次粒子之生長與BN凝集粒子之形狀等產生變化，BN一次粒子之粒子生長或BN凝集粒子之形狀根據BN原料中所包含之氧濃度產生變化。因此，藉由一面控制氧濃度一面進行加熱處理，可將振實密度與粒子間隙容積調整為本發明之界定範圍內。具體而言，可列舉：於作為還原劑之碳共存之條件下進行加熱之方法、或於減壓下調整氧濃度之方法等。

進而，作為上述以外之氧濃度控制方法，可列舉設置複數個加熱處理之步驟，於BN一次粒子之結晶生長溫度區域下長時間保持後，於高於結晶生長溫度區域之溫度下進行加熱處理之方法等。

【0089】 上述方法可單獨使用，亦可組合而使用。

【0090】

[含BN凝集粉末之樹脂組合物]

於製造包含本發明之BN凝集粉末之本發明之散熱片時，通常，製備至少含有本發明之BN凝集粉末作為無機填料，且含有樹脂之樹脂組合物(以下有時稱作「本發明之含BN凝集粉末之組合物」或「本發明之組合物」)，並使所製備之本發明之組合物成形為片狀，藉此製成本發明之散熱片。以下對本發明之含BN凝集粉末之組合物進行說明。

【0091】 本發明之含BN凝集粉末之樹脂組合物通常包含樹脂成分、較佳為熱硬化性樹脂成分、及包含本發明之BN凝集粉末之無機填料、硬化劑、硬化觸媒、視需要所使用之其他成分、用以製成塗佈漿料之溶劑等。

於製成下述複合成形體之情形時，就提高與金屬之密接性之觀點而言，本發明之組合物較佳為進而含有包含氮原子且具有雜環結構之化合

物。

### 【0092】

[無機填料以外之成分]

<熱硬化性樹脂成分>

作為本發明之組合物中所包含之熱硬化性樹脂，只要為於硬化劑或硬化觸媒存在下硬化者即可，並無特別限定。作為熱硬化性樹脂，具體而言可列舉：環氧樹脂、酚樹脂、聚碳酸酯樹脂、不飽和聚酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂等。該等中，就黏度、耐熱性、吸濕性、操作性之觀點而言，較佳為環氧樹脂。作為環氧樹脂，例如可列舉：含環氧基之矽化合物、脂肪族型環氧樹脂、雙酚A或F型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、多官能型環氧樹脂、高分子型環氧樹脂等。

### 【0093】

(環氧樹脂)

環氧樹脂係分子內具有1個以上之環氧乙烷環(環氧基)之化合物之總稱。

環氧樹脂中所包含之環氧乙烷環(環氧基)可為脂環式環氧基、縮水甘油基之任一者，就反應速度或耐熱性之觀點而言，更佳為縮水甘油基。

【0094】 本發明中所使用之環氧樹脂亦可為含芳香族環氧乙烷環(環氧基)之化合物。作為其具體例，可列舉：使雙酚A、雙酚F、雙酚AD、雙酚S、四甲基雙酚A、四甲基雙酚F、四甲基雙酚AD、四甲基雙酚S、四氟雙酚A等雙酚類縮水甘油基化而成之雙酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、使二羥基萘、9,9-雙(4-羥基苯基)萘等二元酚類縮水甘油基化而成之

環氧樹脂、使1,1,1-三(4-羥基苯基)甲烷等三酚類縮水甘油基化而成之環氧樹脂、使1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷等四酚類縮水甘油基化而成之環氧樹脂、使酚系酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚A酚醛清漆、溴化雙酚A酚醛清漆等酚醛清漆類縮水甘油基化而成之酚醛清漆型環氧樹脂等。

【0095】 以下對作為本發明中所使用之環氧樹脂較佳之環氧樹脂(以下有時稱作「特定環氧樹脂」)、及較佳地與該特定環氧樹脂併用之多官能環氧樹脂進行說明。

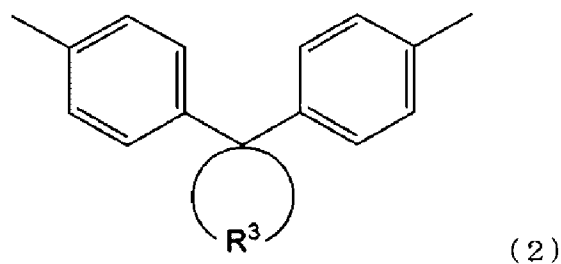
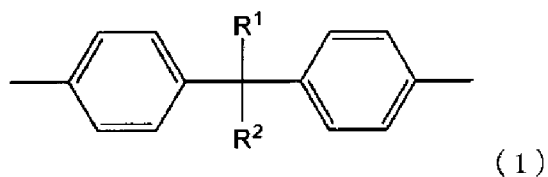
【0096】 以下，關於「有機基」，只要為包含碳原子之基，則包括任何基，例如可列舉烷基、烯基、芳基等。該等亦可經鹵素原子、或具有雜原子之基、或其他烴基取代。

【0097】

(特定環氧樹脂)

作為特定環氧樹脂，可列舉具有選自下述結構式(1)所表示之結構(以下有時稱作「結構(1)」)及下述結構式(2)所表示之結構(以下有時稱作「結構(2)」)中之至少一種結構之環氧樹脂。

【0098】 [化1]

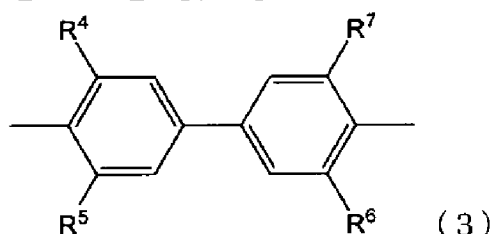


【0099】 式(1)中， $R^1$ 及 $R^2$ 分別表示有機基，至少一者為分子量16

以上之有機基。式(2)中， $R^3$ 表示2價之環狀有機基。

【0100】又，作為特定環氧樹脂，可列舉具有下述結構式(3)所表示之結構(以下有時稱作「結構(3)」)之環氧樹脂。

【0101】 [化2]



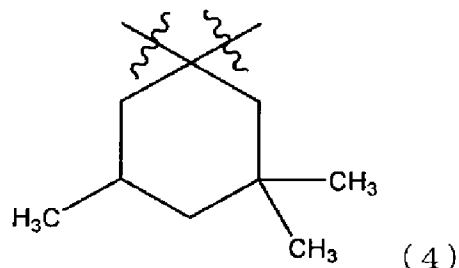
【0102】式(3)中， $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 分別表示分子量15以上之有機基。

【0103】於上述式(1)中， $R^1$ 及 $R^2$ 中之至少一者表示分子量16以上、較佳為分子量16~1000之有機基。作為分子量16以上之有機基，例如可列舉：乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基或苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基。 $R^1$ 及 $R^2$ 可均為分子量16以上之有機基，亦可一者為分子量16以上之有機基，另一者為分子量15以下之有機基或氫原子。較佳為， $R^1$ 及 $R^2$ 之一者為分子量16以上之有機基，另一者為分子量15以下之有機基。尤其，就樹脂黏度等操作性之控制變得容易之方面或硬化物之強度之觀點而言，較佳為 $R^1$ 及 $R^2$ 中之任一者為甲基，另一者為苯基。

【0104】於式(2)中， $R^3$ 為2價之環狀有機基，可為苯環結構、萘環結構、蒽環結構等芳香族環結構，亦可為環丁烷、環戊烷、環己烷等脂肪族環結構。又，其等亦可獨立地具有烴基、或鹵素原子等取代基。2價鍵結部可為位於單一之碳原子之2價基，亦可為位於不同之碳原子之2價基。較佳為列舉：碳數6~100之2價芳香族基、來自環丙烷或環己烷等碳數2

~100之環烷烴之基。就樹脂黏度等操作性之控制或硬化物之強度之觀點而言， $R^3$ 尤佳為下述結構式(4)所表示之3,3,5-三甲基-1,1-伸環己基。

【0105】 [化3]



【0106】 於式(3)中， $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 分別為分子量15以上之有機基，較佳為分子量15~1000之烷基。尤其，就樹脂黏度等操作性之控制或硬化物之強度之觀點而言，較佳為 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 全部為甲基。

【0107】 就兼顧所獲得之硬化物即散熱片之吸濕性之降低與強度保持之性能之觀點而言，特定環氧樹脂尤佳為包含結構(1)及結構(2)之任一者、及結構(3)之環氧樹脂。

【0108】 此種特定環氧樹脂與通常之具有雙酚A、雙酚F骨架之環氧樹脂相比包含較多疏水性烴及芳香族結構，因此，藉由調配特定環氧樹脂，可降低所獲得之硬化物即散熱片之吸濕量。

【0109】 就降低吸濕量之觀點而言，特定環氧樹脂較佳為包含較多作為疏水性結構之結構(1)、(2)、(3)，具體而言，較佳為重量平均分子量為10,000以上之環氧樹脂，又，更佳為重量平均分子量為20,000以上之環氧樹脂，進而，進而更佳為重量平均分子量為30,000以上、例如30,000~40,000之環氧樹脂。

【0110】 特定環氧樹脂較佳為更為疏水性，具體而言，特定環氧成分之環氧當量以大為佳，較佳為5,000g/當量以上，更佳為7,000g/當量以上、例如8,000~15,000g/當量。

【0111】 此處，環氧樹脂之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法所測得之聚苯乙烯換算之值。

環氧當量被定義為「包含1當量之環氧基之環氧樹脂之重量」，可依據JIS K7236進行測定。

【0112】 此種特定環氧樹脂可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0113】

(多官能環氧樹脂)

多官能環氧樹脂係指每一分子具有3個以上之環氧乙烷環(環氧基)之環氧樹脂。

【0114】 就使熱硬化後之硬化物之儲存模數變高、尤其是於功率半導體等發熱量較多之情形時重要之高溫時之儲存模數變高之觀點而言，較佳為分子內具有2個以上之環氧乙烷環(環氧基)之環氧樹脂，進而較佳為分子內具有3個以上之環氧乙烷環(環氧基)之環氧樹脂，進而更佳為分子內具有4個以上之縮水甘油基之環氧樹脂。

【0115】 藉由分子內具有複數個環氧乙烷環(環氧基)、尤其是縮水甘油基，而硬化物之交聯密度提高，所獲得之硬化物即散熱片之強度更高。藉此，於在吸濕回焊試驗中於散熱片產生內部應力時，散熱片不變形或損壞而保持形態，藉此，可抑制散熱片材內產生孔隙等空隙。

【0116】 就使熱硬化後之散熱片之儲存模數變高之觀點而言，多官能環氧樹脂之分子量較佳為1,000以下，尤佳為100~800。

【0117】 藉由添加多官能環氧樹脂，能夠以高密度導入極性較高之環氧乙烷環(環氧基)，藉此，凡得瓦力或氫鍵結等物理性相互作用之效果增強，可提高下述複合成形體中之金屬與作為樹脂硬化物之本發明之散熱

片之密接性。又，藉由添加多官能環氧樹脂，可使熱硬化後之散熱片之儲存模數變高，藉此，熱硬化性樹脂組合物之硬化物進入作為被接著體之金屬之凹凸後表現出牢固之投錨效應，可提高金屬與散熱片之密接性。

**【0118】** 另一方面，藉由導入多官能環氧樹脂，有熱硬化性樹脂組合物之吸濕性變高之傾向，但藉由提高環氧乙烷環(環氧基)之反應性，可減少反應途中之羥基量，抑制吸濕性增加。又，藉由將上述特定環氧樹脂與多官能環氧樹脂組合而製造熱硬化性樹脂組合物，可兼顧所獲得之散熱片之高彈性化與低吸濕化。

**【0119】** 作為多官能環氧樹脂，具體而言較佳為具有3個以上之環氧基之環氧樹脂，例如可使用Nagase chemteX公司製造之EX321L、DLC301、DLC402等。

該等多官能環氧樹脂可僅使用1種，亦可併用2種以上。

**【0120】**

(含量)

本發明之組合物較佳為於除溶劑及無機填料以外之本發明之組合物100重量%中含有5重量%以上、尤其是50重量%以上、且99重量%以下、尤其是98重量%以下之熱硬化性樹脂成分。若熱硬化性樹脂成分之含量為上述下限以上，則成形性變得良好。若硬化性樹脂成分之含量為上述上限以下，則可確保其他成分之含量，可提高導熱性。

**【0121】** 本發明之組合物較佳為於熱硬化性樹脂成分中包含20~100重量%、尤其是45~100重量%之環氧樹脂。

**【0122】** 本發明之組合物較佳為於全部環氧樹脂中含有50重量%以下、尤其是40重量%以下、且5重量%以上、尤其是10重量%以上之上述

作為較佳之環氧樹脂之特定環氧樹脂。若特定環氧樹脂之含量為上述下限以上，則可有效地獲得藉由含有特定環氧樹脂所產生之上述效果。若特定環氧樹脂過多，則交聯密度降低而硬化物變脆。藉由將特定環氧樹脂之含量設為上述上限以下，可抑制硬化物之吸濕性，且使硬化物之強度性能優異，可兼顧該等性能。

**【0123】** 本發明之組合物較佳為於全部環氧樹脂中含有5重量%以上、尤其是10重量%以上、且50重量%以下、尤其是40重量%以下之上述作為較佳之環氧樹脂之多官能環氧樹脂。若多官能環氧樹脂之含量為上述下限以上，則可有效地獲得藉由含有多官能環氧樹脂所產生之上述效果。藉由多官能環氧樹脂之含量為上述上限以下，可抑制硬化物之吸濕性，且使硬化物之強度性能優異，可兼顧該等性能。

**【0124】** 就同時獲得所獲得之硬化物之高彈性化與低吸濕化之方面而言，本發明之組合物較佳為同時含有特定環氧樹脂與多官能環氧樹脂作為環氧樹脂。於此情形時，特定環氧樹脂與多官能環氧樹脂之含量比較佳為特定環氧樹脂：多官能環氧樹脂 = 10~90：90~10、尤其是20~80：80~20(重量比)。

**【0125】** 作為本發明之組合物中所包含之特定環氧樹脂及多官能環氧樹脂以外之環氧樹脂，並無特別限制，例如較佳為選自使雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂等雙酚類縮水甘油基化而成之各種雙酚型環氧樹脂、使聯苯類縮水甘油基化而成之各種聯苯型環氧樹脂、使二羥基萘、9,9-雙(4-羥基苯基)萘等具有2個羥基之具有芳香族性之化合物類縮水甘油基化而成之環氧樹脂、使1,1,1-三(4-羥基苯基)甲烷等三酚類縮水甘油基化而成之環氧樹脂、使1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷等四酚類縮水甘油基化

而成之環氧樹脂、使酚系酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚A酚醛清漆、溴化雙酚A酚醛清漆等酚醛清漆類縮水甘油基化而成之酚醛清漆型環氧樹脂、及含矽酮之環氧樹脂等中之1種或2種以上。

### 【0126】

<含有氮原子且具有雜環結構之化合物>

含有氮原子且具有雜環結構之化合物(以下有時稱作「含氮雜環化合物」)發揮提高本發明之組合物之硬化物與金屬之密接性之作用效果。

含氮雜環化合物藉由於使本發明之組合物與金屬複合化時位於其等之界面，而提高本發明之組合物與金屬之密接性。就該觀點而言，為了使含氮雜環化合物容易停留於本發明之組合物與金屬之界面，含氮雜環化合物更佳為低分子量。含氮雜環化合物之分子量較佳為1,000以下，更佳為500以下。

【0127】 作為含氮雜環化合物所具有之雜環結構，例如存在咪唑、三吡、三唑、嘧啶、吡啶、吡啶、唑衍生之結構，就提高熱硬化性樹脂組合物之絕緣性、與金屬之密接性之觀點而言，較佳為咪唑系化合物或三吡系化合物。

【0128】 作為較佳之咪唑系化合物、三吡系化合物，例如可列舉：  
2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎊偏苯三酸酯、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-對稱三吡、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-對稱三吡、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'甲基咪唑基-(1')]-乙基-對稱三吡、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-對稱三吡異三聚氰酸加

成物、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2,4-二胺基-6-乙烯基-對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-乙烯基-對稱三吡啶異三聚氰酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-對稱三吡啶異三聚氰酸加成物等。

【0129】該等中，就藉由樹脂相容性較高且反應活性化溫度較高，可容易地調整硬化速度或硬化後之物性，藉此可實現本發明之組合物之保存穩定性提高或加熱成形後之接著強度進一步提高之方面而言，尤佳為具有自咪唑衍生之結構者、具有自三吡啶衍生之結構者，更尤佳為具有自三吡啶衍生之結構者。作為含氮雜環化合物所具有之雜環結構，尤佳為自1,3,5-三吡啶衍生之結構。含氮雜環化合物亦可為具有複數個上述所例示之結構部分者。

【0130】含氮雜環化合物中根據結構有時包含下述硬化觸媒。因此，本發明之組合物亦可含有含氮雜環化合物作為硬化觸媒。

【0131】含氮雜環化合物可僅使用1種，亦可併用2種以上。含氮雜環化合物亦可於1分子中同時具有複數個雜環結構。

【0132】含氮雜環化合物較佳為於除溶劑及無機填料以外之本發明之組合物100重量%中含有0.001重量%以上、尤其是0.1重量%以上、且10重量%以下、尤其是5重量%以下。於下述硬化觸媒就其分子結構而言包含於含氮雜環化合物中之情形時，較佳為亦包括其等之含量在內之總量包含於上述範圍內。若含氮雜環化合物之含量為上述下限以上，則可充分獲得藉由包含該化合物所產生之上述效果。若含氮雜環化合物之含量為上述上限以下，則反應有效地進行，可提高交聯密度，增加強度，進而，保管

穩定性提高。

**【0133】**

<硬化劑>

作為硬化劑，並無特別限定，較佳之硬化劑為酚樹脂、具有芳香族骨架或脂環式骨架之酸酐、或者該酸酐之氫化物或該酸酐之改性物。藉由使用該等較佳之硬化劑，可獲得耐熱性、耐濕性及電物性之平衡優異之樹脂硬化物。硬化劑可僅使用1種，亦可併用2種以上。

**【0134】** 酚樹脂並無特別限定。作為酚樹脂之具體例，可列舉：酚系酚醛清漆、鄰甲酚酚醛清漆、對甲酚酚醛清漆、第三丁基苯酚酚醛清漆、二環戊二烯甲酚、聚對乙炔基苯酚、雙酚A型酚醛清漆、苯二甲基改性酚醛清漆、十氫萘改性酚醛清漆、聚(二鄰羥基苯基)甲烷、聚(二間羥基苯基)甲烷、或聚(二對羥基苯基)甲烷等。其中，為了進一步提高熱硬化性樹脂組合物之柔軟性及阻燃性，提高樹脂硬化物之力學物性及耐熱性，較佳為具有剛直之主鏈骨架之酚醛清漆型酚樹脂、或具有三吡啶骨架之酚樹脂。為了提高未硬化之熱硬化性樹脂組合物之柔軟性及樹脂硬化物之韌性，較佳為具有烯丙基之酚樹脂。

**【0135】** 作為酚樹脂之市售品，可列舉：MEH-8005、MEH-8000H及NEH-8015(以上均為明和化成公司製造)、YLH903(Mitsubishi Chemical公司製造)、LA-7052、LA-7054、LA-7751、LA-1356及LA-3018-50P(以上均為DAINIHON INK公司製造)、以及PSM6200、PS6313及PS6492(群榮化學工業公司製造)等。

**【0136】** 具有芳香族骨架之酸酐、該酸酐之氫化物或該酸酐之改性物並無特別限定。作為具體例，可列舉：SMA RESIN EF30及SMA

RESIN EF60(以上均為Sartomer Japan公司製造)、ODPA-M及PEPA(以上均為MANAC公司製造)、RIKACID MTA-10、RIKACID TMTA、RIKACID TMEG-200、RIKACID TMEG-500、RIKACID TMEG-S、RIKACID TH、RIKACID MH-700、RIKACID MT-500、RIKACID DSDA及RIKACID TDA-100(以上均為新日本理化公司製造)、EPICLON B4400、及EPICLON B570(以上均為DAINIHON INK化學公司製造)等。

【0137】 具有脂環式骨架之酸酐、該酸酐之氫化物或該酸酐之改性物較佳為具有多脂環式骨架之酸酐、該酸酐之氫化物或該酸酐之改性物、或者藉由萜烯系化合物與馬來酸酐之加成反應所獲得之具有脂環式骨架之酸酐、該酸酐之氫化物或該酸酐之改性物。作為具體例，可列舉：RIKACID HNA及RIKACID HNA-100(以上均為新日本理化公司製造)、以及 EPI-CURE YH306 及 EPI-CURE YH309(以上均為 Mitsubishi Chemical公司製造)等。

【0138】 硬化劑較佳為於除溶劑及無機填料以外之本發明之組合物100重量%中含有0~70重量%、尤其是0~55重量%。若硬化劑之含量為上述下限以上，則可獲得充分之硬化性能。若硬化劑之含量為上述上限以下，則反應有效地進行，可提高交聯密度，增加強度，進而，製膜性提高。

#### 【0139】

##### <硬化觸媒>

本發明之組合物較佳為與上述硬化劑一併含有硬化觸媒以調整硬化速度或硬化物之物性等。

【0140】 硬化觸媒並無特別限定，根據所使用之熱硬化性樹脂成分

或硬化劑之種類適當地選擇。作為硬化觸媒之具體例，可列舉：鏈狀或環狀之三級胺、有機磷系化合物、四級磷鹽類或有機酸鹽等二氮雜雙環烯烴類等。作為硬化觸媒，亦可使用有機金屬化合物類、四級銨鹽類或金屬鹵化物等。作為上述有機金屬化合物類，可列舉：辛酸鋅、辛酸錫或乙醯丙酮鋁錯合物等。

該等可單獨使用1種，亦可將2種以上混合而使用。

【0141】 硬化觸媒較佳為於除溶劑及無機填料以外之本發明之組合物100重量%中含有0.1~10重量%、尤其是0.1~5重量%。若硬化觸媒之含量為上述下限以上，則可充分地促進硬化反應之進行而使其良好地硬化。若硬化觸媒之含量為上述上限以下，則硬化速度不會變得過快，因此，可使本發明之組合物之保存穩定性良好。

#### 【0142】

<其他成分>

本發明之組合物中亦可於不損及本發明之效果之範圍內包含上述以外之其他成分作為無機填料以外之成分。作為其他成分，可列舉：於使用本發明之組合物製造樹脂硬化物時改善無機填料與樹脂成分之界面接著強度之矽烷偶合劑等表面處理劑、還原劑等絕緣性碳成分、黏度調整劑、分散劑、觸變性賦予劑、阻燃劑、著色劑、有機填料、有機溶劑、熱塑性樹脂。

【0143】 該等中，存在如下情形：藉由本發明之組合物包含分散劑，可形成均一之樹脂硬化物，可提高所獲得之樹脂硬化物之導熱性及絕緣破壞特性。又，存在如下情形：藉由本發明之組合物包含有機填料或熱塑性樹脂，可對組合物賦予適度之延伸性，緩和所產生之應力，抑制於溫

度循環試驗中產生龜裂。

【0144】 分散劑較佳為含有具有氫鍵結性之包含氫原子之官能基。藉由分散劑含有具有氫鍵結性之包含氫原子之官能基，可進一步提高所獲得之硬化物即散熱片之導熱性及絕緣破壞特性。作為上述具有氫鍵結性之包含氫原子之官能基，例如可列舉：羧基( $pK_a=4$ )、磷酸基( $pK_a=7$ )、或苯酚基( $pK_a=10$ )等。

【0145】 具有氫鍵結性之包含氫原子之官能基之 $pK_a$ 較佳為處於2~10之範圍內，更佳為處於3~9之範圍內。藉由 $pK_a$ 為2以上，存在分散劑之酸性度成為適當之範圍，熱硬化性樹脂成分中之環氧樹脂之反應容易得到抑制之情形。因此，於未硬化狀態之成形物經儲存之情形時，有儲存穩定性提高之傾向。藉由 $pK_a$ 為10以下，有充分發揮作為分散劑之功能，充分提高所獲得之硬化物即散熱片之導熱性及絕緣破壞特性之傾向。

【0146】 具有氫鍵結性之包含氫原子之官能基較佳為羧基或磷酸基。若為該等官能基，則可進一步提高散熱片之導熱性及絕緣破壞特性。

【0147】 作為分散劑，具體而言可列舉：聚酯系羧酸、聚醚系羧酸、聚丙烯酸系羧酸、脂肪族系羧酸、聚矽氧烷系羧酸、聚酯系磷酸、聚醚系磷酸、聚丙烯酸系磷酸、脂肪族系磷酸、聚矽氧烷系磷酸、聚酯系苯酚、聚醚系苯酚、聚丙烯酸系苯酚、或聚矽氧烷系苯酚等。分散劑可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0148】 作為熱塑性樹脂，可使用通常已知之任何熱塑性樹脂。例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、(甲基)丙烯酸系樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙醇共聚合物等乙烯系聚合物、聚乳酸樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯、尼龍、聚醯

胺胺等聚醯胺、聚乙烯醇縮乙醛、聚乙烯醇縮苣醛、聚乙烯醇縮丁醛樹脂等聚乙烯醇縮醛樹脂、離子聚合物樹脂、聚苯醚、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚縮醛、ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂、LCP(Liquid Crystal Polymer，液晶聚合物)、氟樹脂、胺基甲酸酯樹脂、矽酮樹脂、各種彈性體、或該等樹脂之改性品等。

【0149】作為該等熱塑性樹脂，可為於散熱片之樹脂相中成均一者，亦可為發生相分離而可辨識出其形狀者。於為發生相分離者之情形時，散熱片中之熱塑性樹脂之形狀可為粒子狀，亦可為纖維狀。於在散熱片中可辨識出熱塑性樹脂之形狀之情形時，亦可能存在熱塑性樹脂被辨識為有機填料之情形。但是，於本發明中，有機填料係指木粉等天然物、可經改性之纖維素、澱粉、各種有機顏料等，熱塑性樹脂不包含於有機填料中。

【0150】藉由包含熱塑性樹脂或有機填料，存在可對組合物賦予適度之延伸性，緩和所產生之應力，抑制於溫度循環試驗中產生龜裂之情形。

【0151】於熱塑性樹脂或有機填料不溶於熱硬化性樹脂之情形時，可防止本發明之組合物之黏度上升，於例如以下述方式成形為片狀之情形時，可提高片材表面之平滑性。於該情形時，藉由將不溶於熱硬化性樹脂之熱塑性樹脂、有機填料與大量無機填料同時混合，可使熱塑性且延伸性變佳之成分相高效率地分散於硬化物中，容易緩和應力。因此，可不降低硬化物之彈性模數而抑制硬化物產生龜裂。基於該等理由，作為熱塑性樹脂，較佳為尼龍等聚醯胺樹脂、纖維素樹脂等，尤佳為尼龍等聚醯胺樹脂。

【0152】 於在作為硬化物之散熱片中可觀察到之熱塑性樹脂之形狀為粒子狀之情形時，其平均粒徑之上限較佳為100  $\mu\text{m}$ 以下，更佳為50  $\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為30  $\mu\text{m}$ 以下。藉由使平均粒徑為上述上限以下，可無導熱率降低之虞地製成各種厚度之片狀硬化物。粒子狀之熱塑性樹脂之平均粒徑係對硬化物之截面進行觀察，由任意20個粒子之最長徑之平均值決定。

【0153】 本發明之組合物例如亦可包含有機溶劑以提高經由塗佈步驟使片狀硬化物成形時之塗佈性。

【0154】 作為本發明之組合物可含有之有機溶劑之例，可列舉：甲基乙基酮、環己酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、丙二醇單甲醚等。該等有機溶劑可僅使用1種，亦可併用2種以上。

【0155】 於本發明之組合物包含有機溶劑之情形時，其含量根據製作散熱片時之操作性等適當地決定。通常，有機溶劑較佳為以本發明之組合物中之固形物成分(溶劑以外之成分之合計)濃度成為10重量%以上、尤其是40重量%以上、且90重量%以下、尤其是80重量%以下之方式使用。

#### 【0156】

[無機填料]

本發明之組合物至少包含本發明之BN凝集粉末作為無機填料。

【0157】 本發明之組合物亦可含有本發明之BN凝集粉末以外之無機填料。於此情形時，對於作為本發明之BN凝集粉末以外之無機填料較佳者，可列舉球狀填料。

【0158】 與本發明之BN凝集粉末一併使用之球狀填料之導熱率較佳為10  $\text{W/m} \cdot \text{K}$ 以上，更佳為15  $\text{W/m} \cdot \text{K}$ 以上，進而較佳為20  $\text{W/m} \cdot \text{K}$

以上。與本發明之BN凝集粉末一併使用之球狀填料之新莫氏硬度較佳為3.1以上，更佳為5以上。尤其，與本發明之BN凝集粉末一併使用之球狀填料較佳為導熱率為20~30 W/m·K且新莫氏硬度為5~10者。藉由併用此種球狀填料與本發明之BN凝集粉末，可提高所獲得之散熱片對金屬之接著力及散熱性。

【0159】此處，「球狀」只要為通常被辨識為球形者即可，例如可將平均圓形度為0.4以上之情形設為球狀，且可將0.6以上之情形設為球形。通常，平均圓形度之上限為1。關於圓形度之測定，可藉由對其投影圖像進行圖像處理來測定。圓形度例如可利用Sysmex公司之FPIA series等進行測定。

【0160】球狀填料較佳為選自由氧化鋁、合成菱鎂礦、晶質氧化矽、氮化鋁、氮化矽、碳化矽、氧化鋅及氧化鎂所組成之群中之至少1種。藉由使用該等較佳之球狀填料，可進一步提高所獲得之散熱片之散熱性。

【0161】球狀填料之平均粒徑較佳為處於0.5 μm以上、40 μm以下之範圍內。認為藉由平均粒徑為0.5 μm以上，於加熱成形時樹脂及填料可容易地流動，可提高散熱片中之界面接著力。藉由平均粒徑為40 μm以下，容易維持散熱片之絕緣破壞特性。

【0162】作為其他無機填料，可使用電絕緣性者，可列舉選自由碳、金屬碳化物、金屬氧化物及金屬氮化物所組成之群中之至少1種粒子。作為碳之例，可列舉金剛石等。作為金屬碳化物之例，可列舉碳化矽、碳化鈦、碳化鎢等。作為金屬氧化物之例，可列舉氧化鎂、氧化鋁、氧化矽、氧化鈣、氧化鋅、氧化釷、氧化鋳、氧化銻、氧化鎵、矽鋁氮氧

化物(包含矽、鋁、氧、氮之陶瓷)等。作為金屬氮化物之例，可列舉本發明之BN凝集粒子以外之氮化硼、氮化鋁、氮化矽等。

【0163】 關於其他無機填料之形狀，並無限制，可為粒子狀、晶鬚狀、纖維狀、板狀、或該等之凝集體。

【0164】 該等無機填料亦可利用表面處理劑進行表面處理。表面處理劑可使用公知之表面處理劑。

【0165】 該等無機填料可單獨使用1種，亦可將2種以上以任意之組合及比率進行混合而使用。

【0166】 本發明之組合物中之無機填料之含量於除溶劑以外之本發明之組合物100重量%中較佳為30重量%以上，更佳為40重量%以上，進而較佳為50重量%以上。又，無機填料之含量較佳為99重量%以下，更佳為90重量%以下，進而較佳為80重量%以下。

藉由無機填料之含量為上述下限以上，可充分獲得藉由含有無機填料所產生之導熱性之提高效果、或線膨脹係數之控制效果。藉由無機填料之含量為上述上限以下，有獲得硬化物之成形性或下述複合成形體中之界面積著性之傾向。

【0167】 於併用本發明之BN凝集粉末與氧化鋁等球狀填料作為無機填料之情形時，本發明之組合物中之本發明之BN凝集粉末與球狀填料之含量比並無特別限定，以重量比計較佳為90：10～10：90，且較佳為80：20～20：80。

【0168】 就有效地獲得藉由使用本發明之BN凝集粉末所產生之效果之方面而言，較佳為所使用之無機填料中之30重量%以上、尤其是40重量%以上為本發明之BN凝集粉末。於本發明中，較佳為僅使用本發明之

BN凝集粉末、或僅使用本發明之BN凝集粉末與上述球狀填料作為無機填料。

**【0169】**

<本發明之組合物之製造方法>

本發明之組合物可藉由如下方式獲得：藉由攪拌或混練將包含本發明之BN凝集粉末之無機填料、熱硬化性樹脂等樹脂成分、及視需要所添加之其他成分均勻地混合。於混合時，例如可使用混合機、捏合機、單軸或雙軸混練機等通常之混練裝置。於混合時，視需要亦可進行加熱。

**【0170】** 各調配成分之混合順序也是只要無產生反應或沈澱物等特殊問題，則為任意，例如可列舉如下方法：使熱硬化性樹脂成分混合、溶解於有機溶劑(例如甲基乙基酮)中而製成樹脂液，向所獲得之樹脂液中添加將無機填料、其他成分充分混合而成者並進行混合，其後，進而添加用以調整黏度之有機溶劑並進行混合，其後，進而添加硬化劑或硬化促進劑、或者分散劑等添加劑並進行混合。

**【0171】**

[散熱片]

以下對使用本發明之組合物製成片狀硬化物來製造本發明之散熱片之方法進行說明。

片狀硬化物可藉由通常所使用之方法進行製造。例如可藉由使本發明之組合物成形硬化為片狀而獲得。

**【0172】** 使本發明之組合物成形為片狀之方法可使用通常所使用之方法。

例如，於本發明之組合物具有可塑性或流動性之情形時，可藉由使

該組合物以所需之形狀、例如於收容於模具中之狀態下硬化而成形。於該情形時，可利用射出成形、射出壓縮成形、擠出成形、壓縮成形、真空壓縮成形。

【0173】 本發明之組合物中之溶劑可藉由加熱板、熱風爐、IR(infrared，紅外線)加熱爐、真空乾燥機、高頻加熱機等公知之加熱方法去除。

又，片狀硬化物亦可藉由將本發明之組合物之硬化物切削成所需之形狀而獲得。

【0174】 又，片狀硬化物亦可藉由利用刮刀法、溶劑流延法或擠出成膜法等方法使本發明之組合物之漿料(以下稱作「片材用漿料」)成形為片狀而獲得。

【0175】 以下對使用該片材用漿料之片狀硬化物之製造方法之一例進行說明。

#### 【0176】

##### <塗佈步驟>

首先，利用片材用漿料於基材表面形成塗膜。

即，使用片材用漿料藉由浸漬法、旋轉塗佈法、噴塗法、刮刀塗佈法、其他任意之方法於基材上形成塗膜。於塗佈片材用漿料時，可使用旋轉塗佈機、狹縫式塗佈機、模嘴塗佈機、刮刀塗佈機等塗佈裝置。藉由該等裝置，可於基材上均勻地形成特定膜厚之塗膜。

【0177】 作為基材，通常使用下述銅箔或PET(polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)膜，並無任何限定。

#### 【0178】

### <乾燥步驟>

為了將溶劑或低分子成分去除，以通常為 $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $25\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $30\sim 110^{\circ}\text{C}$ 之溫度將藉由塗佈片材用漿料所形成之塗膜進行乾燥。

藉由乾燥溫度為上述上限以下，有漿料中之熱硬化性樹脂之硬化得到抑制，於其後之加壓製程中樹脂流動，容易將孔隙去除之傾向。若乾燥溫度為上述下限以上，則可有效地將溶劑去除。

**【0179】** 乾燥時間通常為5分鐘～10天，較佳為10分鐘～3天，更佳為20分鐘～1天，尤佳為30分鐘～4小時。藉由乾燥時間為上述下限以上，有可充分地將溶劑去除，可抑制殘留溶劑成為片狀硬化物內之孔隙之傾向。藉由乾燥時間為上述上限以下，有生產性提高，可抑制製造成本之傾向。

### **【0180】**

### <加壓步驟>

較理想為於乾燥步驟後出於使無機填料彼此接合而形成熱量通道之目的、使片材內無孔隙或空隙之目的、提高與基材之密接性之目的等進行加壓步驟。加壓步驟較理想為對基材上之乾燥膜施加 $10\text{ kgf/cm}^2$ 以上之負荷而實施。負荷較佳為 $20\text{ kgf/cm}^2$ 以上，更佳為 $50\text{ kgf/cm}^2$ 以上，且較佳為 $2000\text{ kgf/cm}^2$ 以下，更佳為 $1000\text{ kgf/cm}^2$ ，進而較佳為 $800\text{ kgf/cm}^2$ 以下。藉由將加壓時之負荷設為上述上限以下，而無機填料之二次粒子不會被破壞，可獲得片材中無空隙等之具有較高之導熱性之片材。藉由將加壓時之負荷設為上述下限以上，而無機填料間之接觸變得良好，容易形成導熱通道，因此可獲得具有較高之導熱性之片材。

【0181】於加壓步驟中，較理想為以25°C以上之溫度對基板上之乾燥膜進行加熱。該加熱溫度較佳為40°C以上，更佳為50°C以上，進而較佳為60°C以上，且較佳為300°C以下，更佳為250°C以下，進而較佳為200°C以下，尤佳為180°C以下。藉由於該溫度範圍下進行加壓步驟，可降低塗膜中之樹脂之熔融黏度，可使片材內無孔隙或空隙。藉由加熱溫度為上述上限以下，而無有機成分分解之虞或殘留溶劑成為蒸氣而形成孔隙之虞，從而較佳。

【0182】加壓步驟之時間通常為30秒以上，較佳為1分鐘以上，更佳為3分鐘以上，進而較佳為5分鐘以上，且較佳為4小時以下，更佳為2小時以下，進而較佳為1小時以下，尤佳為45分鐘以下。藉由加壓時間為上述上限以下，有可抑制片狀硬化物之製造時間，可降低生產成本之傾向。另一方面，藉由加壓時間為上述下限以上，有可充分地將片狀硬化物內之空隙或孔隙去除，可提高熱傳遞性能或耐電壓特性之傾向。

### 【0183】

#### <硬化步驟>

使硬化反應完全進行之硬化步驟可於加壓下進行，亦可於無加壓下進行，於加壓之情形時，就與上述相同之理由而言，較理想為於與上述加壓步驟相同之條件下進行。亦可同時進行加壓步驟與硬化步驟。

尤其，於歷經加壓步驟與硬化步驟之片材化步驟中，較佳為施加上述範圍之負荷而進行加壓、硬化。

【0184】關於以此方式所形成之片狀硬化物即本發明之散熱片之厚度，並無特別限制，較佳為50 μm以上，更佳為100 μm以上，且較佳為400 μm以下，更佳為300 μm以下。藉由散熱片之厚度為上述下限以上，

有獲得耐電壓特性，絕緣破壞電壓提高之傾向。藉由散熱片之厚度為上述上限以下，有可達成裝置之小型化或薄型化，可抑制所獲得之散熱片之熱阻之傾向。

### 【0185】

#### [複合成形體]

本發明之散熱片能夠以使本發明之散熱片與金屬部積層一體化而成之複合成形體之形式使用。於該情形時，金屬部可僅設置於本發明之散熱片之一個面，亦可設置於2個以上之面。例如，可為僅於本發明之散熱片之一面具有金屬部者，亦可為於兩面具有金屬部者。又，金屬部亦可經圖案化。

【0186】 此種複合成形體可藉由如下方式製造：使用金屬部作為上述基材，依照上述方法於該基材上形成包含本發明之組合物之片狀物。

【0187】 又，複合成形體亦可藉由如下方式製造：將形成於有別於金屬部之另一基材上之片狀物自基材剝離後加熱壓接至成為金屬部之金屬構件上。

於該情形時，於可利用剝離劑進行處理之PET等基材上進行塗佈，除此以外，以與上述相同之方式形成包含本發明之組合物之片狀物，其後，只要將該片狀物自基材剝取，並將該片狀物載置於另一金屬板上或夾於2片金屬板間之狀態下藉由進行加壓而一體化即可。

【0188】 作為金屬板，可使用包含鍍銅、鍍鋁、鍍鎳之金屬等之厚度10~10000  $\mu\text{m}$ 左右之金屬板。又，金屬板之表面可物理性地進行粗化處理，亦可化學性地利用表面處理劑等進行處理。就樹脂組合物與金屬板之密接之觀點而言，更佳為進行過該等處理。

**【0189】**

## [半導體裝置]

本發明之半導體裝置係安裝有本發明之散熱片作為散熱基板者，藉由其較高之導熱性所產生之散熱效果與耐電壓特性，可在較高之可靠性之基礎上實現高輸出、高密度化。於半導體裝置中，本發明之散熱片以外之鋁配線、密封材、封裝材、散熱座、散熱膏、焊料等構件可適當地採用先前公知之構件。

## 實施例

**【0190】** 以下藉由實施例更加詳細地對本發明進行說明，但本發明只要不超出其主旨，則不限定於以下之實施例。

下述實施例中之各種條件或評價結果之值與本發明之實施態樣中之較佳範圍同樣地，表示本發明之較佳範圍。本發明之較佳範圍可考慮上述實施態樣中之較佳範圍與下述實施例之值或實施例彼此之值之組合所表示之範圍而決定。

**【0191】**

## [測定條件]

以下之實施例及比較例中之各種特性或物性係藉由以下所記載之方法測得。

**【0192】**

<BN凝集粉末之體積平均粒徑(D<sub>50</sub>)>

使用 Malvern 公司製造之「Morphologi」測定BN凝集粉末之D<sub>50</sub>( $\mu\text{m}$ )。

**【0193】**

### <BN凝集粉末之振實密度>

對加熱煨燒後之試樣進行風力分級而準備以體積平均粒徑計未達100  $\mu\text{m}$ 之粉末試樣。將該試樣放入至10 ml量筒中，手動進行振實直至試樣體積成為固定，藉由將試樣之重量除以振實後之體積而算出振實密度。上述方法除使用10 ml量筒以外，藉由依據JIS R1628之方法進行。

#### 【0194】

### <BN凝集粉末之粒子間隙容積、BN凝集粒子之粒子內空隙率>

藉由使用水銀測孔儀之水銀壓入測定求出。使用Micromeritics公司製造之AutoPore IV，於減壓下(50  $\mu\text{mHg}$ 以下)對試樣進行10分鐘減壓處理後，求出粉末密度、總細孔容積，又，測定水銀壓入退出曲線。假定細孔為圓筒而算出該細孔徑2.0  $\mu\text{m}$ 以上之區域(分割徑)之細孔容積作為粒子間隙容積。

自總細孔容積減去粒子間隙容積而求出粒子內細孔容積，將粒子內細孔容積相對於粉末之體積(1/粉末密度)之比率設為粒子內空隙率。

再者，水銀壓入測定係藉由依據JIS R1655之方法實施，BN之表面張力設為485  $\text{dyn/cm}^2$ ，接觸角設為 $140^\circ$ ，測定溫度設為23~26 $^\circ\text{C}$ 。

#### 【0195】

### <BN凝集粉末之壓縮破壞強度>

使用島津股份有限公司製造之島津微小壓縮試驗機MCT-510，於室溫(20~30 $^\circ\text{C}$ )下以試驗力98 mN、負載速度4.84 mN/sec且上部加壓壓頭使用平面 $\phi 100 \mu\text{m}$ 而進行。篩選粒徑50  $\mu\text{m}$ 左右之BN凝集粒子1粒進行試驗，將該步驟實施5次，利用5次之平均值求出壓縮破壞強度。破壞強度係使用下述式算出。

$$C_s = 2.48/\pi d^2$$

$C_s$ ：壓縮破壞強度(MPa)

$P$ ：破壞試驗力(N)

$d$ ：粒徑(mm)

### 【0196】

<片狀成形體之厚度方向導熱率>

關於散熱片之導熱率，以如下裝置與條件測定厚度不同之4個片材之熱阻值，根據相對於片材厚度之熱阻值所表示之斜率，測定常規方法下之導熱率(依據ASTMD5470)。

(1)厚度：將使用Mentor Graphics公司製造之T3Ster-DynTIM時之加壓壓力設為3400 kPa時之厚度( $\mu\text{m}$ )

(2)測定面積：使用Mentor Graphics公司製造之T3Ster-DynTIM時之傳遞熱量之部分的面積( $\text{cm}^2$ )

(3)熱阻值：使用Mentor Graphics公司製造之T3Ster-DynTIM以加壓壓力3400 kPa按壓時之熱阻值(K/W)

(4)導熱率：測定厚度不同之4個片材之熱阻值，根據下述式算出導熱率( $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ )。

式：導熱率( $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ) =  $1/((\text{斜率}(\text{熱阻值}/\text{厚度}) : \text{K}/(\text{W} \cdot \mu\text{m})) \times (\text{面積} : \text{cm}^2)) \times 10^{-2}$

### 【0197】

<片狀成形體之耐電壓特性>

對於厚度150  $\mu\text{m}$ 之片狀成形體，於絕緣油中每隔1分鐘升壓500 V，求出樣品被破壞時之電壓。

**【0198】**

[利用BN漿料之BN凝集粉末之製作、評價]

以下之實施例及比較例中所使用之BN凝集粒子係藉由以下方法製作、評價。

**【0199】**

<BN漿料之製備>

(原料)

原料h-BN粉末(藉由粉末X射線繞射測得之(002)面峰之半值寬為 $2\theta = 0.67^\circ$ ，總氧濃度 = 7.5重量%，比表面積為 $116 \text{ m}^2/\text{g}$ ，總細孔容積為 $0.754 \text{ cm}^3/\text{g}$ )：10000 g

黏合劑(多木化學(股)製造之「Takiselam M160L」，固形物成分濃度為21重量%)：11496 g

界面活性劑(花王(股)製造之界面活性劑「月桂基硫酸銨(Ammonium lauryl sulfate)」，固形物成分濃度為14重量%)：250 g

**【0200】**

(漿料之製備)

計量特定量之原料h-BN粉末並放入至樹脂製瓶中，繼而添加特定量之黏合劑。繼而，添加特定量之界面活性劑後，添加氧化鋯製陶瓷珠，利用罐磨機旋轉台攪拌1小時而製備漿料。

**【0201】**

<造粒>

利用BN漿料之造粒係使用PRECI股份有限公司製造之噴霧乾燥機P260於圓盤轉速15000~20000 rpm、乾燥溫度 $85^\circ\text{C}$ 之條件下實施。

**【0202】**

## &lt;BN凝集粒子之製作&gt;

將上述BN造粒粉末放入至附蓋石墨坩堝中，一面導入氮氣一面以63℃/小時升溫至2000℃，到達2000℃後，維持該溫度，一面導入氮氣一面保持5小時。其後，冷卻至室溫而獲得進行過加熱處理之試樣。

對於石墨坩堝內之加熱過之試樣，將距石墨坩堝內壁面側(上層、側周層、下層)1 cm之外部分設為樣品(A)，將距樣品(A)部分1 cm之內層部分設為樣品(B)，將進而距樣品(B)部分1 cm之內層部分設為樣品(C)，將各者分割揀出。樣品(C)係距石墨坩堝內壁面側(上層、側周層、下層)2 cm之內側部分。

**【0203】**

## &lt;分級&gt;

對上述分割揀出之進行過加熱處理之BN凝集粉末進行風力分級。風力分級係使用Nisshin Engineering(股)製造之AC-15進行，對於各分割樣品(A)、(B)、(C)各者分級為未達100 μm之粒子與100 μm以上之粒子。

**【0204】**

## &lt;評價&gt;

分級後，依照上述方法對未達100 μm之粒子測定振實密度、粒子間隙容積、粒子內空隙率及壓縮破壞強度。又，測定平均粒徑。分別將各分割樣品(A)、(B)、(C)設為樣品No.(A)-1～(A)-2、(B)-1、(C)-1～(C)-5，將測定結果示於表1。

**【0205】 [表1]**

樣品No.	平均粒徑 D <sub>50</sub> (μm)	振實密度 (g/ml)	粒子間隙容積 (ml/g)	粒子內空隙率 (%)	壓縮破壞強度 (MPa)
(C)-1	44	0.66	0.67	50	-
(C)-2	43	0.69	0.64	47	-
(C)-3	44	0.71	0.67	46	-
(C)-4	41	0.74	0.60	47	6.5
(C)-5	40	0.79	0.57	40	-
(B)-1	40	0.80	0.55	43	-
(A)-1	41	0.81	0.61	40	7.5
(A)-2	39	0.87	0.51	36	-

【0206】再者，藉由SEM觀察確認到樣品No.(A)-1～(A)-2、(B)-1及(C)-1～(C)-5之BN凝集粉末均具有紙房狀構造。

### 【0207】

[片狀成形體之製作與評價]

於以下之實施例及比較例中，分別使用藉由上述所獲得之(A)-1～(A)-2、(B)-1、(C)-1～(C)-5之BN凝集粉末作為無機填料，藉由以下方法製備含BN凝集粉末之樹脂組合物，從而製造片狀成形體。

### 【0208】

<含BN凝集粉末之樹脂組合物之製備>

所使用之原材料如下所述。

### 【0209】

<熱硬化性樹脂成分>

樹脂成分1：依據日本專利特開2006-176658號公報之實施例中所揭示之環氧樹脂之製造方法所製造之具有結構(2)(R<sup>3</sup> = 結構(4))及結構(3)(R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> = 甲基)的特定環氧樹脂

聚苯乙烯換算之重量平均分子量：30,000

環氧當量：9,000 g/當量

樹脂成分2：Mitsubishi Chemical公司製造之雙酚F型固形環氧樹脂  
聚苯乙烯換算之重量平均分子量：60,000

樹脂成分3：Mitsubishi Chemical公司製造之雙酚A型液狀環氧樹脂

樹脂成分4：Nagase chemteX公司製造之包含每一分子具有4個以上之縮水甘油基之結構的多官能環氧樹脂

樹脂成分5：Mitsubishi Chemical公司製造之氫化雙酚A型液狀環氧樹脂

樹脂成分6：Mitsubishi Chemical公司製造之對胺基苯酚型液狀環氧樹脂

#### 【0210】

<硬化劑成分>

硬化劑1：明和化成公司製造之「MEH-8000H」

酚樹脂系硬化劑

#### 【0211】

<硬化觸媒成分>

硬化觸媒1：四國化成公司製造之「2E4MZ-A」

2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(17')]-乙基-對稱三吡

(含有氮原子且具有三吡環作為雜環結構之化合物)

分子量：247

硬化觸媒2：四國化成公司製造之「C11Z-CN」

1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑

分子量：275

#### 【0212】

<無機填料成分>

無機填料1：BN凝集粉末(C)-1～(C)-5

無機填料2：BN凝集粉末(B)-1

無機填料3：BN凝集粉末(A)-1～(A)-2

無機填料4：Admatechs公司製造之球狀氧化鋁粒子

新莫氏硬度：9

體積平均粒徑：6.5  $\mu\text{m}$

導熱率：20～30 W/m·K

**【0213】**

<實施例1>

使用自轉公轉式攪拌裝置，以成為樹脂成分1：7.02重量%、樹脂成分3：7.02重量%、樹脂成分4：6.67重量%、硬化劑1：7.37重量%、硬化觸媒1：0.42重量%、無機填料1：51.14重量%、無機填料4：20.35重量%之方式製備混合物。又，於製備上述混合物時，以上述混合物於塗佈漿料中成為62.8重量%(固形物成分濃度)之方式分別使用18.6重量%之甲基乙基酮及環己酮。

利用刮刀法將所獲得之塗佈漿料(片材用漿料)塗佈於PET製基材上，於60℃下進行120分鐘加熱乾燥後，以42℃、1500 kgf/cm<sup>2</sup>進行10分鐘加壓，獲得厚度150  $\mu\text{m}$ 之片狀成形體。片狀成形體中之甲基乙基酮及環己酮之合計含量為1重量%以下。

**【0214】** 測定所獲得之片狀成形體之導熱率與耐電壓特性，將結果示於表2。

**【0215】**

< 實施例2~6、比較例1~2 >

依據實施例1之方法，以表2所示之組成分別製作片狀成形體，並進行其評價。將結果示於表2。

**【0216】**

[表2]

	含BN凝集粉末之樹脂組合物組成(重量%)*1														導熱率 (W/mk)	耐受電壓 (kV/mm)			
	無機填料1		無機填料2		無機填料3		無機填料4		樹脂成分1	樹脂成分2	樹脂成分3	樹脂成分4	樹脂成分5	樹脂成分6			硬化劑 1	硬化 觸媒1	硬化 觸媒2
	樣品 No.	添加量	樣品 No.	添加量	樣品 No.	添加量	樣品 No.	添加量	樹脂 成分1	樹脂 成分2	樹脂 成分3	樹脂 成分4	樹脂 成分5	樹脂 成分6					
實施例1	(C)-1	51.14					20.35	7.02			7.02	6.67			7.37	0.42		60	
實施例2	(C)-2	51.14					20.35		8.76				10.95	2.63	5.74		0.42	51	
實施例3	(C)-3	51.14					20.35	7.02		7.02	6.67				7.37	0.42		48	
實施例4	(C)-4	51.14					20.35	7.02		7.02	6.67				7.37	0.42		51	
實施例5	(C)-5	51.14					20.35	7.02		7.02	6.67				7.37	0.42		51	
實施例6				(B)-1	51.14					7.02	6.67				7.37	0.42		42	
比較例1						(A)-1	51.14	7.02		7.02	6.67				7.37	0.42		24	
比較例2						(A)-2	51.14	7.02		7.02	6.67				7.37	0.42		46	

\*有機溶劑除外

【0217】 根據表2可知：藉由使用振實密度及粒子間隙容積為特定範圍之本發明之BN凝集粉末，可實現導熱性與耐電壓特性優異之散熱片。

【0218】 已使用特定之態樣詳細地對本發明進行了說明，但業者知悉可於不脫離本發明之意圖與範圍之情況下進行各種變更。

本申請案基於2019年2月27日提出申請之日本專利申請案2019-034518，藉由引用援引其整體。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種氮化硼凝集粉末，其振實密度為0.6 g/ml以上且未達0.8 g/ml，且粒子間隙容積為0.5 ml/g以上且0.9 ml/g以下。

### 【請求項2】

如請求項1之氮化硼凝集粉末，其中上述氮化硼凝集粉末之平均粒徑為20  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下。

### 【請求項3】

如請求項1或2之氮化硼凝集粉末，其中上述氮化硼凝集粉末中所包含之BN凝集粒子之粒子內空隙率為40%以上60%以下。

### 【請求項4】

如請求項1或2之氮化硼凝集粉末，其中上述氮化硼凝集粉末為紙房狀構造。

### 【請求項5】

一種散熱片，其包含如請求項1至4中任一項之氮化硼凝集粉末。

### 【請求項6】

一種半導體裝置，其使用如請求項5之散熱片。