



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118660861 A

(43) 申请公布日 2024.09.17

(21) 申请号 202380020357.3

(22) 申请日 2023.03.28

(30) 优先权数据

2022-055202 2022.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012545 2023.03.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190528 JA 2023.10.05

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本

(72) 发明人 竹田豪 田中玲伟

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 田川婷

(51) Int.Cl.

C01B 21/064 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

氮化硼粉末、树脂组合物及氮化硼粉末的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及氮化硼粉末,其包含由氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子,前述氮化硼粉末的石墨化指数为2.0以下,氧化硼含量为0.1质量%以下,热循环试验后的氧化硼含量为0.2质量%以下。

1. 氮化硼粉末,其包含由氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子,所述氮化硼粉末的石墨化指数为2.0以下,氧化硼含量为0.1质量%以下,以下述(i)的操作作为1个循环的共计1000个循环的热循环试验后的氧化硼含量为0.2质量%以下,

(i) 将所述氮化硼粉末10g在湿度80%RH的条件下以3.0°C/分钟的升温速度从0°C加热至50°C后,保持30分钟,以1.5°C/分钟的冷却速度从50°C冷却至0°C后,保持30分钟。

2. 如权利要求1所述的氮化硼粉末,其中,所述聚集粒子的压碎强度为4MPa以上。

3. 如权利要求1所述的氮化硼粉末,其水分量为300质量ppm以下。

4. 如权利要求1所述的氮化硼粉末,其比表面积为5.0m²/g以下。

5. 如权利要求1所述的氮化硼粉末,其平均粒径为10~90μm。

6. 如权利要求1所述的氮化硼粉末,其取向性指数为15以下。

7. 树脂组合物,其含有树脂和权利要求1~6中任一项所述的氮化硼粉末。

8. 氮化硼粉末的制造方法,其包括脱碳结晶化工序,所述脱碳结晶化工序中,通过对包含碳氮化硼粉末和硼源的原料混合物进行烧成并冷却来生成氮化硼的一次粒子,得到包含由所述一次粒子聚集而构成的聚集粒子的粉末,

在所述脱碳结晶化工序中,在氮气浓度为99.90体积%以上且泄漏量为 $270 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下的封闭空间内对所述原料混合物进行烧成并冷却。

9. 如权利要求8所述的氮化硼粉末的制造方法,其中,在所述脱碳结晶化工序后,还包括通过摩擦剪切将所述粉末中的聚集粒子粉碎的工序。

10. 如权利要求8所述的氮化硼粉末的制造方法,其中,在所述脱碳结晶化工序后,还包括对所述粉末或其粉碎物进行清洗的工序。

11. 如权利要求8所述的氮化硼粉末的制造方法,其中,在所述脱碳结晶化工序中,以0.5~5.0°C/分钟的升温速度从1000°C以下的温度加热至1900°C以上的保持温度,于所述保持温度保持2小时以上,由此对所述原料混合物进行烧成。

氮化硼粉末、树脂组合物及氮化硼粉末的制造方法

技术领域

[0001] 本公开文本涉及氮化硼粉末、树脂组合物及氮化硼粉末的制造方法。

背景技术

[0002] 在功率器件、晶体管、晶闸管、CPU等电子部件中,有效地对使用时所产生的热进行散热成为课题。对于该课题,以往进行了使安装有电子部件的印刷布线板的绝缘层高导热化、将电子部件或印刷布线板隔着电绝缘性的热界面材料(Thermal Interface Materials)安装至散热器等。对于这样的要求传热性和绝缘性的材料(传热性绝缘材料),使用导热率高的陶瓷粉末。

[0003] 作为上述陶瓷粉末,具有高导热率、高绝缘性、低相对介电常数等特性的氮化硼粉末受到关注。另一方面,由于氮化硼粒子(特别是六方晶氮化硼粒子)的导热率的各向异性大,因此研究了通过使氮化硼的一次粒子聚集而制成氮化硼聚集粒子,从而抑制由一次粒子的取向导致的导热率的各向异性(例如,专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-135731号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 然而,在温度及/或湿度的负荷大的环境下长时间使用电子部件这样的场景中,被组入于电子部件的传热性绝缘材料(例如,包含氮化硼粉末作为填料的传热性绝缘材料)的绝缘性逐渐降低,可能发生绝缘破坏等。因此,需要能够长期维持优异的绝缘性的传热性绝缘材料、即长期绝缘性优异的传热性绝缘材料。

[0009] 本公开文本的一个方面的目的在于提供提高传热性绝缘材料的长期绝缘性的氮化硼粉末。另外,本公开文本的另一个方面的目的在于提供上述氮化硼粉末的制造方法。另外,本公开文本的另一个方面的目的在于提供使用上述氮化硼粉末的树脂组合物。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本申请的发明人通过研究发现,氮化硼粉末中的氧化硼(B_2O_3)含量影响传热性绝缘材料的绝缘性,以及在上述电子部件的使用环境下氮化硼粉末中的氧化硼含量增加。本申请的发明人基于这些见解完成了本发明。

[0012] 本公开文本至少提供下述[1]~[11]。

[0013] [1]氮化硼粉末,其包含由氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子,前述氮化硼粉末的石墨化指数为2.0以下,氧化硼含量为0.1质量%以下,以下述(i)的操作为1个循环的共计1000个循环的热循环试验后的氧化硼含量为0.2质量%以下,

[0014] (i)将前述氮化硼粉末10g在湿度80%RH的条件下以3.0°C/分钟的升温速度从0°C加热至50°C后,保持30分钟,以1.5°C/分钟的冷却速度从50°C冷却至0°C后,保持30分钟。

- [0015] [2]如[1]所述的氮化硼粉末,其中,前述聚集粒子的压碎强度为4MPa以上。
- [0016] [3]如[1]或[2]所述的氮化硼粉末,其水分量为300质量ppm以下。
- [0017] [4]如[1]~[3]中任一项所述的氮化硼粉末,其比表面积为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。
- [0018] [5]如[1]~[4]中任一项所述的氮化硼粉末,其平均粒径为 $10\sim 90\mu\text{m}$ 。
- [0019] [6]如[1]~[5]中任一项所述的氮化硼粉末,其取向性指数为15以下。
- [0020] [7]树脂组合物,其含有树脂和[1]~[6]中任一项所述的氮化硼粉末。
- [0021] [8]氮化硼粉末的制造方法,其包括脱碳结晶化工序,前述脱碳结晶化工序中,通过对包含碳氮化硼粉末和硼源的原料混合物进行烧成并冷却来生成氮化硼的一次粒子,得到包含由前述一次粒子聚集而构成的聚集粒子的粉末,在所述脱碳结晶化工序中,在氮气浓度为99.90体积%以上且泄漏量为 $270\times 10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{sec}$ 以下的封闭空间内对前述原料混合物进行烧成并冷却。
- [0022] [9]如[8]所述的氮化硼粉末的制造方法,其中,在所述脱碳结晶化工序后,还包括通过摩擦剪切将前述粉末中的聚集粒子粉碎的工序。
- [0023] [10]如[8]或[9]所述的氮化硼粉末的制造方法,其中,在所述脱碳结晶化工序后,还包括对前述粉末或其粉碎物进行清洗的工序。
- [0024] [11]如[8]~[10]中任一项所述的氮化硼粉末的制造方法,其中,在所述脱碳结晶化工序中,以 $0.5\sim 5.0^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 1000°C 以下的温度加热至 1900°C 以上的保持温度,于前述保持温度保持2小时以上,由此对前述原料混合物进行烧成。
- [0025] 发明效果
- [0026] 根据本公开文本,能够提供提高传热性绝缘材料的长期绝缘性的氮化硼粉末及其制造方法,以及使用上述氮化硼粉末的树脂组合物。

具体实施方式

[0027] 本说明书中示例的材料只要没有特别说明,能够单独使用1种或组合使用2种以上。对于组合物中的各成分的含量而言,在属于组合物中的各成分的物质存在多种的情况下,只要没有特别说明,是指组合物中存在的该多种物质的总量。本说明书中,使用“~”示出的数值范围表示包含“~”前后所记载的数值分别作为最小值及最大值的范围。在本说明书记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以替换为实施例所示出的值。另外,分开记载的上限值及下限值可以任意组合。

[0028] 以下,对本公开文本的实施方式进行说明。但是,以下的实施方式为用于说明本公开文本的示例,其主旨并不在于将本公开文本限定于以下的内容。

[0029] <氮化硼粉末>

[0030] 一个实施方式涉及的氮化硼粉末包含由氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子。氮化硼粉末在聚集粒子之外还可以包含一次粒子(非聚集粒子)。氮化硼的一次粒子例如可以是鳞片状的六方晶氮化硼粒子。

[0031] 上述氮化硼粉末的石墨化指数为2.0以下。此处,石墨化指数(Graphitization Index(G.I.))是表示石墨的结晶性程度的指标(例如,参见J.Thomas等人,J.Am.Chem.Soc.84,4619(1962)等)。石墨化指数也能够作为氮化硼的结晶性的指标使用。石墨化指数越小,意味着氮化硼的结晶性越高。因此,包含石墨化指数小的氮化硼(例如,六

方晶氮化硼)的氮化硼粉末有下述倾向:杂质进一步减少而绝缘性优异,并且由于结晶性高而导热性也优异。

[0032] 上述石墨化指数也可以为1.9以下、1.8以下或1.7以下。具有这样的石墨化指数的氮化硼粉末有绝缘性更优异的倾向。上述石墨化指数可以为1.2以上、1.3以上、1.4以上或1.5以上,可以为1.2~2.0、1.3~1.9、1.4~1.8或1.5~1.7。

[0033] 本说明书中的石墨化指数是基于利用粉末X射线衍射法对氮化硼粉末中包含的氮化硼的一次粒子(例如,构成上述聚集粒子的一次粒子)进行测定而得的谱图算出的。首先,在X射线衍射谱图中,算出由与氮化硼的一次粒子的(100)面、(101)面及(102)面对应的各衍射峰的积分强度(即,各衍射峰)和其基线包围的面积值(单位为任意),分别记为S100、S101及S102。使用算出的面积值,算出 $[(S100+S101)/S102]$ 的值,确定石墨化指数。更具体而言,利用本说明书的实施例记载的方法来确定。

[0034] 上述氮化硼粉末中的氧化硼(B_2O_3)含量为0.1质量%以下,也可以为0.08质量%以下、0.06质量%以下、0.04质量%以下、0.02质量%以下或0.01质量%以下。氧化硼含量越小,能够得到越高的绝缘性。上述氧化硼含量的下限值可以为0质量%,也可以为0.001质量%、0.002质量%、0.005质量%或0.01质量%。

[0035] 以下述(i)的操作为1个循环的共计1000个循环的热循环试验后的上述氮化硼粉末中的氧化硼(B_2O_3)含量为0.2质量%以下,也可以为0.1质量%以下、0.05质量%以下、0.015质量%以下或0.013质量%以下。

[0036] (i)将前述氮化硼粉末10g在湿度80%RH的条件下以3.0°C/分钟的升温速度从0°C加热至50°C后,保持30分钟,以1.5°C/分钟的冷却速度从50°C冷却至0°C后,保持30分钟。

[0037] 上述热循环试验是设想在电子部件的使用环境下长时间使用氮化硼粉末作为传热性绝缘材料中的填料而进行的试验。就以往的氮化硼粉末而言,在上述热循环试验后,氧化硼含量增加,发生绝缘性的降低,与之相对,上述氮化硼粉末即使在上述热循环试验后,氧化硼含量也被抑制在0.2质量%以下。因此,根据上述氮化硼粉末,能够提高传热性绝缘材料的长期绝缘性。以下,将具有这样的性质(在上述热循环试验中不易发生氧化硼含量的增加的性质)的氮化硼粉末称为耐候性优异的氮化硼粉末。

[0038] 上述热循环试验后的氧化硼含量的下限值可以为0质量%,也可以为0.001质量%、0.002质量%、0.005质量%、0.01质量%、0.02质量%或0.03质量%。

[0039] 上述氧化硼含量是以氮化硼粉末的总质量为基准的含量,能够按照以下的步骤进行测定。

[0040] (1)将氮化硼粉末于120°C干燥2小时后,在扁形称量管中精密称量干燥后的氮化硼粉末5g,与甲醇(特级试剂)15ml混合,得到混合液。

[0041] (2)将在上述(1)中得到的混合液在80°C的加热板上静置1小时后,利用120°C的干燥器干燥1.5小时,由此使甲醇蒸发,得到除去了氧化硼的氮化硼粉末。

[0042] (3)将在上述(2)中得到的氮化硼粉末在干燥器内冷却至室温(例如,25°C)。

[0043] (4)称量冷却后的氮化硼粉末的质量(单位:g),通过下式求出氧化硼含量。

[0044] 氧化硼含量(质量%) = $[(\text{氮化硼粉末的质量}(5\text{g})) - (\text{冷却后的氮化硼粉末的质量})] \times 100 / (\text{氮化硼粉末的质量}(5\text{g}))$

[0045] 基于与上述同样的理由,由热循环试验引起的氧化硼含量的上升率(热循环试验

前后的氧化硼含量的增加量) / (热循环试验前的氧化硼含量) × 100) 越小越优选。氧化硼含量的上升率可以为1000%以下,也可以为900%以下、800%以下、500%以下、300%以下或200%以下。氧化硼含量的上升率的下限值的下限值没有特别限制,可以为0%,也可以为20%或50%。

[0046] 上述氮化硼粉末的纯度可以为98.5质量%以上,也可以为99质量%以上、99.5质量%以上或99.9质量%以上。氮化硼粉末的纯度的上限值可以为100质量%,也可以为99.9质量%或99.5质量%。

[0047] 本说明书中的氮化硼粉末的纯度是指通过后述的滴定而确定的值。首先,利用氢氧化钠使氮化硼粉末样品进行碱分解,利用水蒸气蒸馏法从分解液中蒸馏出氨,捕集至硝酸水溶液中。以该捕集液为对象,利用硫酸标准液进行滴定。根据滴定的结果,算出样品中的氮原子(N)的含量。根据得到的氮原子的含量,基于下式,能够确定样品中的氮化硼的含量,算出氮化硼粉末的纯度。需要说明的是,氮化硼的式量使用24.818g/mol,氮原子的原子量使用14.006g/mol。

[0048] 样品中的氮化硼的含量[质量%] = 氮原子(N)的含量[质量%] × 1.772

[0049] 上述氮化硼粉末的水分量可以为300质量ppm以下,也可以为250质量ppm以下、200质量ppm以下或100质量ppm以下。有以下倾向:水分量越少的氮化硼粉末显示出越优异的耐候性。因此,根据上述这样的水分量的氮化硼粉末,有能够进一步提高传热性绝缘材料的长期绝缘性的倾向。水分量的下限值可以为0质量ppm,也可以为10质量ppm或20质量ppm。

[0050] 上述水分量是以氮化硼粉末的总质量为基准的水分的含量,是指按照JIS K 0068:2001“化学制品的水分测定方法”的记载、基于卡尔费休法测得的值。具体而言,首先,将规定量的测定样品(氮化硼粉末)采集至经空烧的氧化铝舟皿中。将其静置在已恒温调整至25°C的炉内,使用氮气作为载气,利用电位滴定法对加热至测定温度(300°C)时产生的水分进行测定。对得到的测定值以每单位质量(1g)计进行换算,由此能够确定水分量。作为测定装置,例如,能够使用三菱化学制的“微量水分测定装置CA-06”(制品名)等。作为滴定溶液,例如,作为阴极液,能够使用三菱化学制的“Aquamicon AX”(商品名)等,作为阳极液,能够使用三菱化学制的“Aquamicon CXU”(商品名)等。

[0051] 氮化硼粉末的平均粒径可以为10~90 μm 。具有这样的平均粒径的氮化硼粉末有耐候性更优异的倾向。另外,通过使氮化硼粉末的平均粒径为90 μm 以下,能够使由树脂组合物(例如,传热性绝缘材料)形成的层更薄。另外,通过使氮化硼粉末的平均粒径为10 μm 以上,能够进一步提高树脂组合物的导热率。从这些观点考虑,氮化硼粉末的平均粒径也可以为80 μm 以下或70 μm 以下,也可以为20 μm 以上或30 μm 以上,也可以为20~80 μm 或30~70 μm 。

[0052] 本说明书中的平均粒径是指体积基准的累积粒度分布中的50%累积粒径(中值粒径)。更具体而言,是指利用针对粉末的激光衍射散射法得到的体积基准的累积粒度分布中的累积值成为50%时的粒径(D50)。激光衍射散射法是按照ISO 13320:2009中记载的方法进行测定的。对于测定,能够使用激光衍射散射法粒度分布测定装置等。激光衍射散射法粒度分布测定装置例如能够使用BECKMAN COULTER公司制的“LS-13 320”(制品名)等。测定时,不进行利用均化器的处理,而是在存在聚集粒子的状况下进行测定。

[0053] 氮化硼粉末的比表面积可以为5.0m²/g以下,也可以为4.5m²/g以下、4.0m²/g以下、3.5m²/g以下或3.0m²/g以下。有以下倾向:氮化硼粉末的比表面积越小,氮化硼的一次粒子

具有越平滑的表面,具有越高的结晶性,从而有氮化硼粉末表现出越优异的耐候性的倾向。因此,根据具有上述这样的比表面积的氮化硼粉末,有能够进一步提高传热性绝缘材料的长期绝缘性的倾向。另外,若氮化硼粉末的比表面积为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,则氮化硼的一次粒子适度地变大,能够提高聚集粒子内的空隙率,因此能够在与树脂混炼时使树脂容易向聚集粒子内渗透,能够进一步提高树脂组合物(例如,传热性绝缘材料)的绝缘性。氮化硼粉末的比表面积可以为 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上或 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上。根据具有这样的比表面积的氮化硼粉末,能够抑制聚集粒子中的一次粒子的密度的降低,能够抑制通过与树脂混炼而得到的树脂组合物(例如,传热性绝缘材料)的散热性的降低。从这些观点考虑,氮化硼粉末的比表面积可以为 $1.6\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.8\sim 4.5\text{m}^2/\text{g}$ 或 $2.0\sim 4.0\text{m}^2/\text{g}$ 。需要说明的是,氮化硼粉末的比表面积例如能够通过通过对制造氮化硼粉末时的一次粒子的晶粒生长进行调控等来调整。

[0054] 本说明书中的比表面积是指按照JIS Z 8830:2013“基于气体吸附的粉体(固体)的比表面积测定方法”的记载、使用比表面积测定装置测定的值,是应用使用了氮气的BET单点法算出的值。

[0055] 上述氮化硼粉末的取向性指数可以为15以下,也可以为12以下或10以下。若氮化硼粉末的取向性指数为上述范围,则即使在与树脂混炼时聚集粒子的至少一部分崩解而取向性上升的情况下,也能够抑制在树脂组合物的散热性等方面产生大的各向异性。上述取向性指数可以为3以上、4以上或6以上,可以为 $3\sim 15$ 、 $4\sim 12$ 或 $6\sim 10$ 。氮化硼粉末的取向性指数例如能够通过通过对制造氮化硼粉末时的一次粒子的生长进行调控等来调整。

[0056] 本说明书中的氮化硼粉末的取向性指数是指按照以下的方法测定的值。首先,通过进行针对氮化硼粉末的X射线衍射测定,取得氮化硼粉末的X射线衍射谱图,根据该X射线衍射谱图,取得与(002)面及(100)面对应的峰强度 $I(002)$ 及 $I(100)$ 。使用得到的峰强度,算出氮化硼粉末的取向性指数 $[I(002)/I(100)]$ 。作为X射线衍射装置,例如使用株式会社Rigaku制的“ULTIMA-IV”(制品名)等。

[0057] 氮化硼粉末中包含的聚集粒子的压碎强度可以为4MPa以上。从与树脂混炼时不易崩解的观点考虑,氮化硼粉末中包含的聚集粒子的压碎强度也可以为5MPa以上、8MPa以上或10MPa以上。通常,若降低氮化硼粉末的石墨化指数,则由于粒子生长而使聚集粒子的内部空隙变大,聚集粒子的压碎强度也变低,因此在使氮化硼粉末的石墨化指数为2.0以下的基础上使聚集粒子的压碎强度为5MPa以上是困难的,但如后述那样,通过对制造氮化硼粉末时的脱碳结晶化工序中的烧成条件(例如,升温速度)进行设计而以聚集粒子的内部空隙不会变得过大的方式使粒子生长,如此能够兼顾低石墨化指数和高压碎强度。聚集粒子的压碎强度可以为20MPa以下、15MPa以下或12Mpa以下。通过使聚集粒子的压碎强度为20Mpa以下,从而在与树脂混炼时聚集粒子的至少一部分适度崩解,容易抑制孔隙的产生。其结果,得到的树脂组合物具有更高的绝缘性。从上述观点考虑,聚集粒子的压碎强度例如可以为 $4\sim 20\text{MPa}$ 、 $5\sim 20\text{MPa}$ 、 $8\sim 15\text{MPa}$ 或 $10\sim 12\text{MPa}$ 。

[0058] 本说明书中的压碎强度是指按照JIS R 1639-5:2007“精细陶瓷-颗粒特性的测定方法-第5部分:单一颗粒压碎强度”的记载测定的值。1个聚集粒子的压碎强度 σ (单位:MPa)是由根据聚集粒子内的位置而变化的无量纲数 α ($\alpha=2.48$)、压碎试验力 P (单位:N)及粒径 d (单位: μm)的值、使用式 $\sigma=\alpha\times P/(\pi\times d^2)$ 算出的。对20个以上的聚集粒子进行测定,算出累积破坏率63.2%时的值。对于测定,能够使用微小压缩试验机。作为微小压缩试验机,例如

能够使用株式会社岛津制作所制的“MCT-210” (制品名) 等。

[0059] <氮化硼粉末的制造方法>

[0060] 一个实施方式涉及的氮化硼粉末的制造方法包括脱碳结晶化工序, 前述脱碳结晶化工序中, 通过对包含碳氮化硼粉末和硼源的原料混合物进行烧成并冷却来生成氮化硼的一次粒子, 得到包含由该一次粒子聚集而构成的聚集粒子的粉末, 在该脱碳结晶化工序中, 在氮气浓度为99.90体积%以上且泄漏量为 $270 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下的封闭空间内对上述原料混合物进行烧成并冷却。

[0061] 在脱碳结晶化工序中, 由于产生挥发性成分 (氧化硼等), 因此脱碳结晶化工序通常在气体能够流出及流入的开放空间实施。另一方面, 在本实施方式中, 通过在上述这样的封闭空间内进行脱碳结晶化工序中的烧成及冷却, 不仅能够减少最终得到的氮化硼粉末中的氧化硼含量, 而且可得到耐候性优异的氮化硼粉末。可得到耐候性优异的氮化硼粉末的理由尚不明确, 但认为其原因在于, 根据上述方法, 容易得到一次粒子的结晶性高、六方晶氮化硼的纯度高的氮化硼粉末。即, 推测是通过氮化硼粉末中包含的一次粒子的结晶性变高、六方晶氮化硼的纯度变高, 从而不易发生在使用环境下的氧化硼含量的增加。

[0062] 需要说明的是, 本说明书中的“封闭空间”是指以气体 (gas) 的泄漏量成为上述上限值以下的程度与外部环境隔离的空间, 封闭空间也可以不与外部环境完全地 (以气体不能流出及流入的程度) 隔离。封闭空间通常是对烧成炉内的一部分进行划分而形成的空间。封闭空间例如可以是烧成炉的由内壁、门、盖等划出的空间, 也可以是独立于烧成炉之外的容器等的内部空间。在本实施方式中, 为了将在脱碳结晶化工序中产生的挥发性成分的影响抑制在最小限度, 可以在封闭空间内设置捕捉挥发性成分的机构。

[0063] 本说明书中的“泄漏量”是使封闭空间内为真空状态、根据经过规定时间后的空间内压力的变动幅度而求出的。具体而言, 例如能够按照以下的步骤进行测定。

[0064] (1) 使用真空泵进行封闭空间的抽真空, 在封闭空间内的压力 (真空度) 达到极限真空度后, 停止抽真空。

[0065] (2) 对从抽真空停止起经过1小时时的封闭空间内的压力 (真空度) 进行测定。

[0066] (3) 使用在停止抽真空的时间点的压力 (开始压力)、在 (2) 中求出的压力 (结束压力) 及封闭空间内的体积, 由下式求出泄漏量。

[0067] 泄漏量 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$) = [(结束压力-开始压力) × 封闭空间内的体积]/3600

[0068] 一个实施方式涉及的氮化硼粉末的制造方法可以还包括准备上述脱碳结晶化工序中使用的碳氮化硼粉末的工序 (准备工序)。另外, 一个实施方式涉及的氮化硼粉末的制造方法可以还包括将脱碳结晶化工序中得到的上述粉末中的聚集粒子粉碎的工序 (粉碎工序)。另外, 一个实施方式涉及的氮化硼粉末的制造方法可以还包括对脱碳结晶化工序中得到的上述粉末或其粉碎物进行清洗的工序 (清洗工序)。

[0069] 以下, 对氮化硼粉末的制造方法中的各工序详细地进行说明。

[0070] (准备工序)

[0071] 准备工序例如包括在氮加压气氛下对碳化硼粉末 (B_4C 粉末) 进行烧成的加压氮化工序。在加压氮化工序中, 使碳化硼粉末中的碳化硼氮化, 得到包含碳氮化硼的烧成物。根据加压氮化工序, 能够得到以高纯度含有六方晶碳氮化硼的烧成物。

[0072] 碳化硼粉末是碳化硼粒子的集合体。碳化硼粉末的纯度 (碳化硼的含量) 可以为

96.0质量%以上,也可以为98.0质量%以上。作为碳化硼粉末,可以使用市售的碳化硼粉末,也可以使用另行制备的碳化硼粉末。碳化硼粉末例如能够通过包括下述工序的方法得到:将硼酸和乙炔黑混合后,在非活性气体气氛中于1800~2400℃加热1~10小时,得到碳化硼块的工序;以及,将得到的碳化硼块粉碎后适当进行筛分、清洗、杂质除去、干燥等,制备碳化硼粉末的工序。

[0073] 加压氮化工序中的烧成及烧成后的冷却通常在泄漏量为 $270 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下的封闭空间内进行。封闭空间的详情与脱碳结晶化工序中的进行烧成及烧成后的冷却的封闭空间相同,因此省略说明。

[0074] 加压氮化工序中的烧成温度优选比脱碳结晶化工序中的烧成温度高。加压氮化工序中的烧成温度例如可以为1900~2200℃、2000~2200℃或2100~2200℃。通过使烧成温度在上述范围内,能够提高碳氮化硼的结晶性,提高六方晶碳氮化硼的比例。加压氮化工序中的烧成时间在氮化充分进行的范围即可,没有特别限定,例如可以为6~30小时、8~25小时或10~20小时。

[0075] 加压氮化工序中的气氛压力例如可以为0.6~1.0MPa、0.7~1.0MPa或0.8~1.0MPa。通过使气氛压力在上述范围内,能够抑制制造成本,并且使碳化硼的氮化高效且充分地进行。需要说明的是,上述气氛压力表示表压。

[0076] 加压氮化工序中的氮加压气氛的氮气浓度例如可以为95.00体积%以上、98.00体积%以上或99.90体积%以上。通过使氮气浓度在上述范围内,能够在更温和的条件下进行碳化硼的氮化。需要说明的是,上述氮气浓度是基于标准状态下的体积的浓度。

[0077] 在加压氮化工序中得到的烧成物可以直接用于脱碳结晶化工序,也可以在适当进行粉碎处理、分级处理、清洗处理、加热处理(例如,在含氧气氛下的氧化处理)等后用于脱碳结晶化工序。即,准备工序可以还包括进行粉碎处理、分级处理、清洗处理、加热处理(例如,在含氧气氛下的氧化处理)等的工序。粉碎处理能够使用球磨机、振动磨机、喷射磨机等一般的粉碎机或破碎机进行。需要说明的是,本说明书中的“粉碎”中也包括“破碎”。

[0078] (脱碳结晶化工序)

[0079] 在脱碳结晶化工序中,通过将碳氮化硼粉末(B_4CN_4 粉末)与硼源一起烧成,能够使碳氮化硼脱碳化,并且提高氮化硼的结晶度。其结果,能够得到包含由氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子的氮化硼粉末(BN粉末)。利用该方法得到的氮化硼粉末中的氮化硼通常为六方晶氮化硼,包含由鳞片状的六方晶氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子。

[0080] 碳氮化硼粉末是碳氮化硼粒子的集合体。碳氮化硼粉末的纯度(碳氮化硼的含量)可以为98.0质量%以上。作为碳氮化硼粉末,可以使用市售的碳氮化硼粉末,也可以使用上述准备工序中准备的碳氮化硼粉末。若使用六方晶碳氮化硼的比例高的碳氮化硼粉末作为碳氮化硼粉末,能够提高得到的氮化硼粉末中的六方晶氮化硼的比例。同样地,若使用经上述加压氮化工序得到的碳氮化硼粉末,则能够提高得到的氮化硼粉末中的六方晶氮化硼的比例。

[0081] 作为硼源,例如可举出硼酸、氧化硼等。它们能够单独使用1种或组合使用2种以上。若使用硼酸作为硼源,则容易得到一次粒子的生长促进效果。以原料混合物的总质量为基准,硼源的使用量例如可以为25~50质量%。

[0082] 在脱碳结晶化工序中,也可以使用碳氮化硼粉末及硼源以外的材料。例如,在硼源

之外还能够使用碳酸盐。换言之,原料混合物也可以还包括碳酸盐。作为碳酸盐,例如可举出碳酸钠、碳酸钙、碳酸锶等。它们能够单独使用1种或组合使用2种以上。若使用碳酸钠作为碳酸盐,则容易得到一次粒子的生长促进效果。以原料混合物的总质量为基准,碳酸盐的使用量例如可以为1~10质量%。

[0083] 从容易得到耐候性更优异的氮化硼粉末的观点考虑,脱碳结晶化工序中的进行烧成及冷却的封闭空间的泄漏量也可以为 $250 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下或 $200 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下。封闭空间的泄漏量的下限值可以为 $0 \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$,也可以为 $0.1 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 或 $0.5 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 。

[0084] 从容易得到耐候性更优异的氮化硼粉末的观点考虑,上述封闭空间内的氮气浓度(烧成时的气氛的氮气浓度)可以为99.95体积%以上。氮气浓度的上限值没有特别限定,可以为100体积%,也可以为99.99体积%。

[0085] 脱碳结晶化工序中的烧成时的气氛压力可以为1kPa以上,也可以为2kPa以上或3kPa以上。通过使上述气氛压力为3kPa以上,能够进一步提高氮化硼的结晶性,容易得到耐候性更优异的氮化硼粉末。脱碳结晶化工序中的烧成时的气氛压力可以为100kPa以下,也可以为90kPa以下或80kPa以下。通过使上述气氛压力为80kPa以下,能够在脱碳结晶化工序中进一步抑制聚集粒子崩解。从上述观点考虑,脱碳结晶化工序中的烧成时的气氛压力可以为1~100kPa、2~90kPa或3~80kPa。需要说明的是,上述气氛压力表示表压。

[0086] 脱碳结晶化工序中的烧成温度可以为1900°C以上,也可以为2000°C以上。通过使烧成温度为1900°C以上,不仅能够使一次粒子的生长充分地进行,而且容易得到耐候性优异的氮化硼粉末。脱碳结晶化工序中的烧成温度可以为2400°C以下,也可以为2200°C以下或2100°C以下。通过使烧成温度为2400°C以下,能够抑制氮化硼粉末的黄变。从上述观点考虑,脱碳结晶化工序中的烧成温度例如可以为1900~2400°C、1900~2200°C或2000~2100°C。需要说明的是,上述烧成温度是指加热(烧成)中的保持温度。加热开始温度没有特别限定,可以是室温(例如,25°C)。在从比保持温度低的温度开始加热的情况下,升温至1000°C之前的升温速度例如可以为0.5~10.0°C/分钟、2.0~10.0°C/分钟或0.5~5.0°C/分钟,在1000°C以上的升温速度例如可以为0.1~5.0°C/分钟、0.5~5.0°C/分钟或2.0~4.0°C/分钟。

[0087] 脱碳结晶化工序中的烧成时间可以为2小时以上,也可以为3小时以上或4小时以上。通过使烧成时间为2小时以上,不仅能够使一次粒子的生长更充分地进行,而且容易得到耐候性优异的氮化硼粉末。脱碳结晶化工序中的烧成时间可以为40小时以下,也可以为30小时以下或20小时以下。通过使烧成时间为40小时以下,能够抑制制造成本的上升。从上述观点考虑,脱碳结晶化工序中的烧成时间例如可以为4~40小时、6~30小时或8~20小时。需要说明的是,上述烧成时间是指在保持温度下的保持时间。

[0088] 如上所述,通过变更脱碳结晶化工序中的烧成条件,能够降低氮化硼粉末的石墨化指数,并且进一步提高该氮化硼粉末中的聚集粒子的压碎强度。具体而言,若以0.5~5.0°C/分钟的升温速度从1000°C以下的温度加热至1900°C以上的保持温度,以前述保持温度保持2小时以上,由此对原料混合物进行烧成,则容易得到石墨化指数为2.0以下、聚集粒子的压碎强度为5MPa以上的氮化硼粉末。从进一步减小石墨化指数并且进一步提高压碎强度的观点考虑,也可以将上述升温速度设为1.0~5.0°C/分钟,也可以设为2.0~4.0°C/分钟。

[0089] 烧成后可以将氮化硼粉末在上述封闭空间内充分冷却。将封闭空间向外部环境(例如,大气)开放时的氮化硼粉末的温度可以为40°C以下。

[0090] (粉碎工序)

[0091] 在粉碎工序中,将在上述脱碳结晶化工序中得到的粉末(氮化硼粉末)中的聚集粒子粉碎。在粉碎工序中被粉碎的聚集粒子主要是上述由氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子(所谓的二次粒子)彼此进一步聚集而构成的聚集粒子(所谓的三次粒子)。根据粉碎工序,通过将氮化硼粉末中的上述三次粒子粉碎,能够增加上述二次粒子的比例。

[0092] 根据本申请的发明人的研究,粉碎工序中的粉碎处理的方法也会影响氮化硼粉末的耐候性。粉碎处理也可以利用使用针磨机、喷射磨机、振动磨机、行星式磨机、湿式磨机、珠磨机等一般的粉碎机或破碎机的冲击型的粉碎方法进行,但也可以利用使用擂溃机、石磨型粉碎机、FEATHER MILL等的磨碎剪切式的粉碎方法进行。根据后者的粉碎方法,有可得到具有更高的耐候性的氮化硼粉末的倾向。磨碎剪切式的粉碎方法可以是使用能够连续地粉碎(磨碎)的石磨型粉碎机及FEATHER MILL的方法。在通过摩擦剪切将聚集粒子粉碎的情况下,也可以在进行了基于冲击或压缩的粉碎处理后进行磨碎剪切。

[0093] (清洗工序)

[0094] 在清洗工序中,对脱碳结晶化工序中得到的粉末(氮化硼粉末)或其粉碎物进行清洗。清洗工序例如可以是在使氮化硼粉末或其粉碎物与酸接触而进行湿式处理后、进行清洗处理直至清洗液的电导率成为0.7mS/m以下的工序。通过实施这样的清洗工序,能够减少氮化硼粉末中的氧化硼含量。需要说明的是,“粉碎物”是指经上述粉碎工序得到的粉末,也可以是在粉碎工序后实施分级处理等而得到的粉末。

[0095] 湿式处理例如能够通过将氮化硼粉末或其粉碎物浸渍于酸并搅拌来进行。在湿式处理中使用的酸例如可以为稀硝酸及浓硝酸等。作为在湿式处理中使用的酸,例如也能够使用盐酸、氢氟酸及硫酸等,但若使用这些酸,则会产生来源于酸的离子性杂质。另一方面,若使用硝酸,则容易抑制离子性杂质的产生。在湿式处理中,与酸接触的时间例如可以为10分钟~5小时。

[0096] 清洗处理通过使氮化硼粉末与清洗液接触来进行。清洗液通常是包含水的液体,使用水、离子交换水等。也能够使用有机溶剂与水的混合溶液作为清洗液。在清洗液包含水以外的成分的情况下,以清洗液的总质量为基准,清洗液中的水的含量可以为60质量%以上。清洗处理例如可以通过将湿式处理后的氮化硼粉末或其粉碎物与清洗液混合并搅拌的方法来进行。相对于氮化硼粉末(或其粉碎物)100质量份而言,清洗液的使用量例如可以为100~500质量份。清洗液的温度例如可以为50~90°C。清洗液的搅拌例如可以使用搅拌机、电磁搅拌器、分散器等进行。搅拌时间例如可以为30~180分钟。搅拌速度例如可以为10~100rpm。清洗处理也可以反复进行多次。例如,也可以反复进行以下一系列的操作:在将氮化硼粉末与清洗液混合并搅拌后,从清洗液分离出氮化硼粉末,将分离出的氮化硼粉末再次与新的清洗液混合。在清洗处理中,可以进行清洗直至清洗液的电导率成为0.7mS/m以下,也可以进行清洗直至清洗液的电导率成为0.5mS/m以下、0.3mS/m以下或0.2mS/m以下。

[0097] 清洗工序也可以在粉碎工序之前实施,但若在粉碎工序之后实施清洗工序,则容易得到更高的清洗效果。即,若对脱碳结晶化工序中得到的粉末(氮化硼粉末)的粉碎物进行清洗工序,则容易得到更高的清洗效果。

[0098] 也可以对脱碳结晶化工序后的氮化硼粉末进行上述粉碎及清洗以外的处理。例如,为了得到具有所期望的平均粒径的氮化硼粉末,也可以进行分级处理。分级处理通常在粉碎处理之后实施。另外,例如在氮化硼粉末包含可磁化粒子的情况下,也可以进行可磁化粒子的除去处理。通常对包含氮化硼粉末或其粉碎物和水浆料(例如,上述清洗处理后的包含氮化硼粉末或其粉碎物的浆料)实施可磁化粒子的除去处理。具体而言,例如能够使用电磁式除金属装置(例如,电磁式除铁装置)及永磁式除金属装置(例如,永磁式除铁装置)等。施加于浆料的磁场的磁通密度的下限值例如可以为0.5T以上、0.6T以上、1.0T以上或1.3T以上。施加于浆料的磁场的磁通密度的上限值例如可以为1.8T以下、1.7T以下或1.6T以下。施加于浆料的磁场的磁通密度能够在上述范围内调整,例如可以为0.5~1.8T。

[0099] 在以上说明的氮化硼粉末的制造方法中,能够得到耐候性优异的氮化硼粉末。更具体而言,例如能够得到下述氮化硼粉末:其包含由氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子,石墨化指数为2.0以下,氧化硼含量为0.1质量%以下,上述热循环试验后的氧化硼含量为0.2质量%以下。

[0100] <树脂组合物>

[0101] 一个实施方式涉及的树脂组合物含有上述实施方式涉及的氮化硼粉末。树脂组合物例如用于传热性绝缘材料。作为传热性绝缘材料,可举出在功率器件、晶体管、晶闸管、CPU等电子部件中使用的印刷布线板的绝缘层、热界面材料等。

[0102] 作为树脂组合物中包含的树脂,能够使用传热性绝缘材料中使用的已知的树脂。作为树脂,例如可举出液晶聚合物、氟树脂、有机硅树脂、有机硅橡胶、丙烯酸树脂、聚烯烃(聚乙烯等)、环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、不饱和聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、全芳香族聚酯、聚砜、聚醚砜、聚碳酸酯、马来酰亚胺改性树脂、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂、AAS(丙烯腈-丙烯酸橡胶·苯乙烯)树脂、及AES(丙烯腈·乙烯·丙烯·二烯橡胶-苯乙烯)树脂。

[0103] 以树脂组合物的总体积为基准,树脂的含量例如可以为15体积%以上、20体积%以上或30体积%以上。以树脂组合物的总体积为基准,树脂的含量例如可以为60体积%以下、50体积%以下或40体积%以下。

[0104] 以树脂组合物的总体积为基准,氮化硼粉末的含量例如可以为30体积%以上、40体积%以上、50体积%以上或60体积%以上。以树脂组合物的总体积为基准,氮化硼粉末的含量例如可以为85体积%以下、80体积%以下或70体积%以下。

[0105] 树脂组合物在树脂及氮化硼粉末之外可以还含有使上述树脂固化的固化剂。固化剂能够根据树脂的种类而适当选择。在树脂为环氧树脂的情况下,作为固化剂,例如,可举出苯酚Novolac化合物、酸酐、氨基化合物及咪唑化合物等。相对于树脂100质量份而言,固化剂的含量例如可以为0.5质量份以上或1.0质量份以上。相对于树脂100质量份而言,固化剂的含量例如可以为15.0质量份以下或10.0质量份以下。

[0106] 实施例

[0107] 参照实施例及比较例更详细地说明本公开文本的内容,但本公开文本不限于下述实施例。

[0108] 需要说明的是,在以下实施例及比较例中使用的加热炉内的封闭空间的泄漏量按

照以下的步骤进行测定。

[0109] (1) 使用真空泵进行封闭空间的抽真空,在封闭空间内的压力(真空度)达到极限真空度后,停止抽真空。

[0110] (2) 对从抽真空停止起经过1小时时的封闭空间内的压力(真空度)进行测定。

[0111] (3) 使用在停止抽真空的时间点的压力(开始压力、1Pa)、在(2)中求出的压力(结束压力)及封闭空间内的体积,由下式求出泄漏量。

[0112] 泄漏量($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$) = [(结束压力-开始压力) × 封闭空间内的体积]/3600

[0113] <实施例1>

[0114] [碳化硼粉末的准备]

[0115] 使用亨舍尔混合机,将新日本电工株式会社制的原硼酸100质量份与Denka株式会社制的乙炔黑(商品名:HS100L)35质量份混合。将得到的混合物填充于石墨制的坩埚中,利用电弧炉在氩气氛下于2200°C加热6小时,得到块状的碳化硼(B_4C)。利用颚式破碎机将得到的块状物粗粉碎,得到粗粉。利用具有碳化硅制的球(直径:10mm)的球磨机将得到的粗粉进一步粉碎,得到粉碎粉。就利用球磨机的粉碎而言,以转速25rpm进行60分钟。然后,使用网眼为63 μm 的振动筛对粉碎粉进行分级,制作平均粒径为20 μm 的碳化硼粉末(B_4C 粉末)。碳化硼粉末的比表面积为0.4 m^2/g ,纯度为98质量%。

[0116] 碳化硼粉末的平均粒径是按照ISO 13320:2009的记载,使用BECKMAN COULTER公司制的激光衍射散射法粒度分布测定装置(装置名:LS-13320)进行测定的。需要说明的是,不对碳化硼粉末进行均化器处理。在测定粒度分布时,对于使碳化硼粉末分散的溶剂,使用水,对于分散剂,使用六偏磷酸。此时,作为水的折射率,使用数值1.33,作为碳化硼粉末的折射率,使用数值2.6。

[0117] 碳化硼粉末的纯度由碳量与硼量之和算出。碳量由燃烧红外线吸收法算出,硼量由ICP发射光谱分析算出。

[0118] [加压氮化工序]

[0119] 将制备的碳化硼粉末在碳式电阻加热炉内的封闭空间(泄漏量: $270 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)进行12小时烧成。此时,烧成气氛设为氮气气氛(氮气浓度:99.99体积%以上),烧成温度设为2050°C,气氛压力设为0.90MPa。由此,得到包含碳氮化硼的烧成物(粉末)。利用粉末X射线衍射(XRD)法分析该烧成物,确认到碳化硼的消失和碳氮化硼的生成。

[0120] [大气加热工序]

[0121] 将加压氮化工序中得到的烧成物填充于莫来石容器,利用马弗炉在大气气氛下于700°C进行12小时加热处理。

[0122] [脱碳结晶化工序]

[0123] 利用亨舍尔混合机,将上述大气加热工序后的烧成物、硼酸和碳酸钠混合,得到原料混合物。以原料混合物的总质量为基准,硼酸的使用量为35质量%,以原料混合物的总质量为基准,碳酸钠的使用量为5质量%。接下来,将得到的原料混合物填充于氮化硼制的坩埚,利用干燥机于200°C进行12小时干燥处理。接下来,从干燥机取出坩埚,在电阻加热炉内的封闭空间(泄漏量: $150 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)进行5小时烧成后,在该封闭空间内冷却至室温(25°C)。此时,烧成气氛的氮气浓度(封闭空间中的氮气浓度)设为99.95体积%,烧成温度设为2000°C,气氛压力设为0.01MPa。另外,就达到烧成温度的加热而言,从室温开始以4°C/

分钟的升温速度升温至1000°C,然后从1000°C起以2°C/分钟的升温速度升温至2000°C。

[0124] [粉碎工序]

[0125] 通过非冲击型的粉碎方法对脱碳结晶化工序中得到的粉末(烧成后的粉末)进行粉碎处理。具体而言,利用Makino制颚式破碎机将烧成后的粉末粗碎后,利用摩擦剪切式的破碎机(Grow Engineering制的Multi Mill)将粗碎后的粉末破碎,由此将粉末中的聚集粒子粉碎。然后,将得到的粉碎物通过网眼为75 μm 的筛来进行分级,得到包含由六方晶氮化硼的一次粒子聚集而构成的聚集粒子的实施例1的氮化硼粉末。

[0126] <实施例2>

[0127] 以原料混合物的总质量为基准,以使脱碳结晶化工序中的碳酸钠的使用量成为0.5质量%的方式进行调整,除此以外,与实施例1同样地得到实施例2的氮化硼粉末。

[0128] <实施例3>

[0129] 将粉碎工序中得到的粉碎物通过网眼为75 μm 的筛来进行分级后,对得到的粉末实施以下的清洗工序,除此以外,与实施例1同样地得到实施例3的氮化硼粉末。

[0130] [清洗工序]

[0131] 将分级后的粉末40g投入稀硝酸(硝酸浓度:1质量%)400g中制备溶液,将该溶液在室温下搅拌60分钟。将搅拌后的溶液静置一小时,通过倾析弃置上清液后,加入离子交换水并搅拌30分钟。然后,通过抽滤进行固液分离,更换水进行清洗直至滤液成为中性。进行清洗直至最终清洗液(水)的电导率成为0.2mS/m。在确认到清洗液的电导率为0.2mS/m时,对通过过滤得到的固态成分(滤饼部分)进行以下的可磁化粒子的除去处理。

[0132] 首先,将上述固态成分与25°C的离子交换水混合,制作固态成分浓度为30质量%的水浆料10L。接下来,将上述水浆料10L投入20L树脂容器。接下来,使用Yamato Scientific co.,ltd制的搅拌机(商品名:Labo Stirra LR500B(安装有全PTFE被覆的带有长100mm叶片的搅拌棒)),以100rpm的转速搅拌树脂容器中的水浆料。接下来,对于能够进行湿式处理的电磁除铁机,以在垂直方向上分别叠置10张具有网眼为0.5mm的网状结构的丝网、并且丝网的磁力成为14000G(1.4T)的方式设定电磁除铁机的励磁电流。然后,在放入有搅拌后的上述水浆料的树脂容器与电磁除铁机之间设置Watson-Marlow公司制的管式泵(商品名:704U IP55 Washdown),使上述水浆料以0.2cm/秒的流速从电磁除铁机的磁选区由下至上地循环通过20分钟。需要说明的是,作为连接树脂容器与电磁除铁机的流路,使用内径为12mm ϕ 的树脂软管,流路的长度为5m。在循环通过之后,通过抽滤对得到的浆料进行固液分离,由此得到除去了可磁化粒子的固态成分。在氮化硼板之上设置除去了可磁化粒子的固态成分后,在氮气氛下,使用高温干燥机以400°C加热30分钟,得到干燥粉末。将该干燥粉末作为实施例3的氮化硼粉末。

[0133] <实施例4>

[0134] 将脱碳结晶化工序中使用的电阻加热炉内的封闭空间的泄漏量变更为 $5.5 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$,将烧成气氛的氮气浓度(封闭空间中的氮气浓度)提高至99.99体积%,除此以外,与实施例3同样地得到实施例4的氮化硼粉末。

[0135] <实施例5>

[0136] 以使在[碳化硼粉末的准备]中得到的碳化硼粉末的平均粒径成为50 μm 的方式变更粉碎条件及分级条件,在[加压氮化工序]中使用平均粒径50 μm 的碳化硼粉末,以及将粉

碎工序中使用的筛的网眼变更为 $150\mu\text{m}$,除此以外,与实施例4同样地得到实施例5的氮化硼粉末。

[0137] <实施例6>

[0138] 以使在[碳化硼粉末的准备]中得到的碳化硼粉末的平均粒径成为 $15\mu\text{m}$ 的方式变更粉碎条件及分级条件,在[加压氮化工序]中使用平均粒径 $15\mu\text{m}$ 的碳化硼粉末,以及将粉碎工序中使用的筛的网眼变更为 $45\mu\text{m}$,除此以外,与实施例4同样地得到实施例6的氮化硼粉末。

[0139] <实施例7>

[0140] 以使在[碳化硼粉末的准备]中得到的碳化硼粉末的平均粒径成为 $8\mu\text{m}$ 的方式变更粉碎条件及分级条件,在[加压氮化工序]中使用平均粒径 $8\mu\text{m}$ 的碳化硼粉末,以及将粉碎工序中使用的筛的网眼变更为 $53\mu\text{m}$,除此以外,与实施例4同样地得到实施例7的氮化硼粉末。

[0141] <比较例1>

[0142] 在脱碳结晶化工序中,使用开放型的烧成炉来代替具有封闭空间的电阻加热炉,在常压下进行烧成,以及在粉碎工序中,利用NIPPON COKE制高速旋转粉碎机针磨机(冲击型的粉碎方法)进行粉碎处理,除此以外,与实施例1同样地得到比较例1的氮化硼粉末。需要说明的是,通过向在开放炉中进行粉末的烧成的空间持续供给氮气浓度为99.9体积%的氮气,从而使烧成气氛成为氮气气氛。

[0143] <比较例2>

[0144] 在粉碎工序中,利用Makino制颚式破碎机将烧成后的粉末粗碎后,利用摩擦剪切式的破碎机(Grow Engineering制的Multi Mill)将粗碎后的粉末破碎,由此进行粉碎处理,除此以外,与比较例1同样地得到比较例2的氮化硼粉末。

[0145] <比较例3>

[0146] 在脱碳结晶化工序中,将烧成温度(保持温度)变更为 1850°C ,将烧成时间(保持时间)变更为15小时,除此以外,与比较例1同样地得到比较例3的氮化硼粉末。

[0147] <物性评价>

[0148] 分别针对在实施例1~7及比较例1~3中得到的氮化硼粉末,通过后述的测定方法对热循环试验前后的氧化硼(B_2O_3)含量、石墨化指数(G.I.)、取向性指数、纯度、水分量、平均粒径、比表面积及压碎强度进行测定。将结果示于表1。

[0149] (B_2O_3 含量)

[0150] 按照以下的步骤测定氮化硼粉末中的氧化硼(B_2O_3)含量。

[0151] (1) 将氮化硼粉末于 120°C 干燥2小时后,在扁形称量管中精密称量干燥后的氮化硼粉末5g,与甲醇(特级试剂)15ml混合,得到混合液。

[0152] (2) 将在上述(1)中得到的混合液在 80°C 的加热板上静置1小时后,利用 120°C 的干燥器干燥1.5小时,由此使甲醇蒸发,得到除去了氧化硼的氮化硼粉末。

[0153] (3) 将在上述(2)中得到的氮化硼粉末在干燥器内冷却至室温(25°C)。

[0154] (4) 称量冷却后的氮化硼粉末的质量,通过下式求出氧化硼含量。

[0155] 氧化硼含量(质量%) = [(氮化硼粉末的质量(5g)) - (冷却后的氮化硼粉末的质量)] \times 100 / (氮化硼粉末的质量(5g))

[0156] 将通过本方法测定3次得到的平均值作为氧化硼(B_2O_3)含量。

[0157] 接下来,将氮化硼粉末10g封入带夹链的聚乙烯袋Unipack C-4中。将封入有氮化硼粉末的上述袋放入预先设定为温度0°C、湿度80%RH的恒温恒湿装置(Etak公司制,商品名:FX420N),实施以下述(i)的操作作为1个循环的共计1000个循环的热循环试验。

[0158] (I)以3.0°C/分钟的升温速度从0°C加热至50°C后,保持30分钟,以1.5°C/分钟的冷却速度从50°C冷却至0°C后,保持30分钟。

[0159] 通过与上述同样的方法测定上述热循环试验后的氮化硼粉末中的氧化硼(B₂O₃)含量。

[0160] (石墨化指数)

[0161] 氮化硼粉末的石墨化指数(G.I.)是根据基于粉末X射线衍射法的测定结果而算出的。在得到的X射线衍射谱图中,算出由与六方晶氮化硼的一次粒子的(100)面、(101)面及(102)面对应的各衍射峰的积分强度(即,各衍射峰)和其基线包围的面积值(单位为任意),分别记为S100、S101、及S102。使用由此算出的面积值,基于以下的式(1),确定石墨化指数。

[0162] $G.I. = (S100+S101)/S102 \cdots (1)$

[0163] (取向性指数)

[0164] 根据基于粉末X射线衍射法的测定结果,确定氮化硼粉末的取向性指数。首先,向X射线衍射装置(株式会社Rigaku制,商品名:ULTIMA-IV)中附带的具有深度0.2mm的凹部的玻璃样品池的凹部填充氮化硼粉末,使用粉末试样成型机(株式会社AmenaTech制,商品名:PX700)在设定压力M下压制,由此调整测定样品。在利用上述成型机压制的填充物的表面不平滑的情况下,手动使其平滑后进行测定。对测定样品照射X射线,进行基线校正后,算出氮化硼的(002)面与(100)面的峰强度比,基于该数值确定取向性指数[I(002)/I(100)]。

[0165] (纯度)

[0166] 通过以下的方法确定氮化硼粉末的纯度。首先,利用氢氧化钠使氮化硼粉末进行碱分解,利用水蒸气蒸馏法从分解液中蒸馏出氨,捕集至硼酸水溶液中。以该捕集液为对象,利用硫酸标准液进行滴定。根据滴定的结果,算出氮化硼粉末中的氮原子(N)的含量。根据得到的氮原子的含量,基于式(2),确定氮化硼粉末中的氮化硼的含量,算出氮化硼粉末的纯度。需要说明的是,氮化硼的式量使用24.818g/mol,氮原子的原子量使用14.006g/mol。

[0167] 试样中的氮化硼(BN)的含量[质量%]=氮原子(N)的含量[质量%]×1.772…(2)

[0168] (水分量)

[0169] 按照JIS K 0068:2001“化学制品的水分测定方法”的记载,基于卡尔费休法,测定氮化硼粉末的水分量。具体而言,首先,将规定量的测定样品(氮化硼粉末)采集至经空烧的氧化铝舟皿中,将其静置在已恒温调整至25°C的炉内。接下来,使用氮气作为载气,利用电位滴定法对加热至测定温度(400°C)时产生的水分进行测定。通过将得到的结果以每单位质量(1g)计进行换算来确定水分量。

[0170] (平均粒径)

[0171] 按照ISO 13320:2009的记载,使用BECKMAN COULTER公司制的激光衍射散射法粒度分布测定装置(装置名:LS-13320),测定氮化硼粉末的平均粒径。需要说明的是,不对氮化硼粉末进行均化器处理。在粒度分布的测定时,对于使氮化硼粉末分散的溶剂,使用水,对于分散剂,使用六偏磷酸。此时,作为水的折射率,使用数值1.33,作为氮化硼粉末的折射

率,使用数值1.80。

[0172] (比表面积)

[0173] 按照JIS Z 8830:2013“基于气体吸附的粉体(固体)的比表面积测定方法”的记载,应用使用了氮气的BET单点法,算出氮化硼粉末的比表面积。作为比表面积测定装置,使用Yuasa Ionics株式会社制的比表面积测定装置(装置名:Quantasorb)。需要说明的是,测定是将氮化硼粉末于300°C经15分钟进行干燥脱气后进行的。

[0174] (压碎强度)

[0175] 按照JIS R 1639-5:2007“精细陶瓷-颗粒特性的测定方法-第5部分:单一颗粒压碎强度”的记载测定聚集粒子的压碎强度。对于测定,使用微小压缩试验机(株式会社岛津制作所制,制品名“MCT-210”)。需要说明的是,对20个以上的聚集粒子进行测定,算出累积破坏率63.2%时的值。

[0176] <性能评价>

[0177] (评价用片材的制作)

[0178] 分别使用在实施例1~7及比较例1~3中得到的氮化硼粉末制备树脂组合物,使用该树脂组合物制作评价用片材。具体而言,首先,对于萘型环氧树脂(DIC公司制,HP4032)100质量份与作为固化剂的咪唑化合物(四国化成公司制,2E4MZ-CN)10质量份的混合物,以氮化硼粉末成为60体积%的方式进行混合,得到树脂组合物。对于与树脂混炼,使用株式会社Thinky制的脱泡炼太郎。混炼的条件设为1600rpm、3分钟。将所得到的树脂组合物以厚度成为0.3mm的方式涂布在PET膜上。然后,在温度160°C、50kgf/cm²的条件下,以比较温和的条件进行50分钟的加热及加压,由此制作0.3mm的树脂片材(评价用片材)。

[0179] (长期绝缘性评价)

[0180] 对上述评价用片材进行于60°C-90RH%处理500小时的耐候试验后,进行耐候试验后的评价用片材的绝缘破坏电压的测定。绝缘破坏电压的测定是按照JIS C 6481-1996“印刷布线板用覆铜箔层叠板试验方法”的记载,使用耐压试验机(菊水电子工业株式会社制,装置名:TOS-8650)进行的。将比较例1的结果设为1.0,对得到的绝缘破坏电压进行相对评价。

[0181] (导热性评价)

[0182] 测定上述评价用片材的导热率H(单位:W/(m·K))。导热率H是根据热扩散率A(单位:m²/秒)、密度B(单位:kg/m³)及比热容C(单位:J/(kg·K))的值、基于式 $H=A \times B \times C$ 算出的。热扩散率A是将评价用片材加工成纵:10mm、横:10mm、厚:0.3mm并利用激光闪光法求出的。测定装置使用Xenon Flash分析仪(NETZSCH公司制,制品名:LFA447NanoFlash)。密度B使用阿基米德法求出。比热容C使用DSC(株式会社Rigaku制,制品名:ThermoPlusEvoDSC8230)求出。将比较例1的结果设为1.0,对得到的导热率进行相对评价。需要说明的是,得到的导热率均为10W/mK以上。

[0183] [表1]

[0184]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3
脱碳 结晶化工序 (条件)	泄漏量 ($\times 10^{-4}$ Pa·m ³ /sec)	150	150	150	5.5	5.5	5.5	-	-	-
	氮气浓度 (体积%)	99.95	99.95	99.95	99.99	99.99	99.99	99.95	99.95	99.95
	烧成温度(°C)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	1850
	烧成时间(h)	5	5	5	5	5	5	5	5	15
BN粉末 (物性评价)	B ₂ O ₃ 含量	试验前	0.020	0.005	0.005	0.005	0.005	0.11	0.05	0.09
		试验后	0.040	0.040	0.040	0.015	0.015	0.015	0.19	0.22
	石墨化指数	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.9	1.9	2.2
	取向性指数	7	7	7	7	7	7	8	8	8
性能评价	纯度 (质量%)	99.5	99.5	99.8	99.9	99.9	99.9	99.2	99.2	99.2
	水分量 (质量%)	160	160	240	70	70	70	400	400	400
	平均粒径(μ m)	40	40	40	40	80	15	40	40	40
	比表面积(m ² /g)	2.4	3.6	3.6	3.0	3.0	3.0	5.5	5.5	5.5
性能评价	压碎强度(MPa)	4	10	10	10	10	10	10	10	10
	长期绝缘性	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0
	导热性	1.1	1.1	1.1	1.1	1.15	0.90	1.0	1.0	1.0