

(21)申請案號：107140154

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl.：

C01B21/064 (2006.01)

C04B35/5833 (2006.01)

C08K3/013 (2018.01)

C08K3/38 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/27 日本

2017-251279

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司(日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：深澤賢 FUKASAWA, MASARU (JP)；大塚雄樹 OTSUKA, YUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：5 共 46 頁

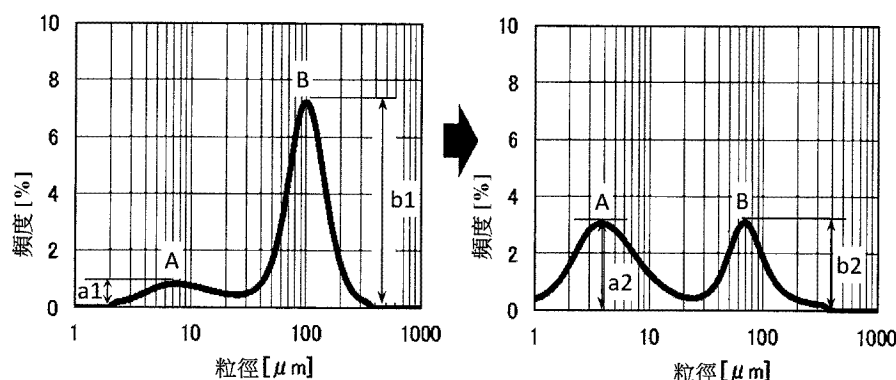
(54)名稱

六方晶氮化硼粉末及其製造方法以及使用其之組成物及散熱材

(57)摘要

本發明係提供一種作為樹脂等之絕緣性散熱材的填料使用時，可提高前述樹脂等之熱傳導率及耐電壓(絕緣破壞電壓)之六方晶氮化硼(h-BN)粉末及其製造方法以及使用前述 h-BN 粉末之組成物及散熱性及絕緣性優異之散熱材。針對平均一次粒徑、50%體積累積粒徑 D_{50} 、BET 比表面積及容積密度為指定範圍內，在粒度分布曲線之粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $20.0\mu\text{m}$ 的範圍之波峰 A、粒徑 $20.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $200.0\mu\text{m}$ 的範圍之波峰 B，係使用包含 h-BN 之一次粒子凝集體的 h-BN 粉末，該 h-BN 之一次粒子凝集體係將該 h-BN 粉末以指定的條件進行 3 分鐘超音波處理時，處理前之波峰 A 之高度 a_1 與波峰 B 之高度 b_1 之比(a_1/b_1)，及處理後之波峰 A 之高度 a_2 與波峰 B 之高度 b_2 之比(a_2/b_2)為指定範圍內。

指定代表圖：



【圖 2】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

六方晶氮化硼粉末及其製造方法以及使用其之組成物及散熱材

【技術領域】

【0001】本發明係關於包含六方晶氮化硼(以下，亦稱為「h-BN」)之一次粒子凝集體的h-BN粉末及其製造方法，以及使用前述h-BN粉末之組成物及散熱材。

【先前技術】

【0002】h-BN粒子已具有石墨類似之層狀構造，熱傳導性或電氣絕緣性、耐熱性、耐腐蝕性、潤滑・脫模性等之特性優異。因此，被作為樹脂或橡膠等(以下，亦單稱為「樹脂等」)之絕緣性散熱材的填料或固體潤滑劑、固體脫模劑、h-BN燒結體製造用原料等使用。

【0003】此等當中，h-BN粒子作為樹脂等之絕緣性散熱材的填料使用時，將在絕緣性散熱材中之填充性的提昇及藉由配向之特性的各向異性的抑制作為目的，例如專利文獻1中記載有使用具有指定之粒徑及容積密度的h-BN之一次粒子凝集體之二次粒子之h-BN粉末。

【0004】作為這般之h-BN粉末的製造方法，可使用以往之一般的方法，例如專利文獻2~4中記載有混合硼酸或硼砂等之硼化合物、與三聚氰胺或尿素等之氮化合物，於

氮氣體或非氧化性氣體的環境下煅燒後，再於 1400～2200℃左右的高溫燒成，使結晶成長之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 日本特開2011-98882號公報

[專利文獻2] 日本特開昭61-286207號公報

[專利文獻3] 日本特開平9-202663號公報

[專利文獻4] 日本特開昭61-256905號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】然而，前述凝集體的強度不夠充分時，包含這般之凝集體之h-BN粉末與樹脂等混合時，凝集體崩壞，無法充分提昇在樹脂等之填充率，又，觀察到藉由配向增大特性之各向異性的傾向，變成招致絕緣性散熱材的散熱性及絕緣性的降低。

【0007】據此，從在樹脂等之h-BN粉末之填充性的提昇及藉由h-BN粉末的配向之特性之各向異性的抑制等之觀點來看，前述凝集體正尋求具有充分之強度。

【0008】本發明係鑑於這般之狀況而完成者，作為樹脂等之絕緣性散熱材的填料使用時，以提供一種可提高前述樹脂等之熱傳導率及耐電壓(絕緣破壞電壓)的h-BN粉末及其製造方法作為目的。又，亦以提供一種使用前述h-BN

粉末之組成物及散熱性及絕緣性優異之散熱材作為目的。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明針對包含h-BN之一次粒子凝集體之h-BN粉末，係根據發現藉由具有指定之粒度分布，且前述凝集體具有指定之凝集強度，作為樹脂等之絕緣性散熱材的填料使用時，提昇該絕緣性散熱材的散熱性及絕緣性者。

【0010】亦即，本發明係提供以下之[1]~[8]者。

[1]一種六方晶氮化硼粉末，其係包含六方晶氮化硼之一次粒子凝集體之六方晶氮化硼粉末，且平均一次粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上且未滿 $10.0\mu\text{m}$ ，50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $10.0\sim 150.0\mu\text{m}$ ，BET比表面積為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且未滿 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ ，容積密度為 $0.50\sim 2.00\text{g}/\text{cm}^3$ ，表示體積基準之頻度分布之粒度分布曲線中，在粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $20.0\mu\text{m}$ 之範圍具有波峰A，在粒徑 $20.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $200.0\mu\text{m}$ 之範圍具有波峰B，將該六方晶氮化硼粉末以下述條件1進行3分鐘超音波處理時，處理前之前述波峰A之高度 a_1 與前述波峰B之高度 b_1 之比(a_1/b_1)為 $0.07\sim 0.80$ ，處理後之前述波峰A之高度 a_2 與前述波峰B之高度 b_2 之比(a_2/b_2)為 $0.40\sim 2.00$ ，

[條件1]於口徑40mm且高度60mm之50mL玻璃製燒杯中，倒入該六方晶氮化硼粉末之0.12質量%之 20°C 的水分散液50mL，將超音波產生機之震盪器之晶片前端以高出

前述燒杯之中央部的底面1cm之高度來設置，並以輸出150W且振動頻率19.5kHz來進行超音波處理。

[2]如上述[1]所記載之六方晶氮化硼粉末，其中，於表示將前述六方晶氮化硼粉末以振動篩分級為粒徑超過45 μm 且106 μm 以下之範圍內之粉末的體積基準之頻度分布之粒度分布曲線中，在粒徑45.0~150.0 μm 之範圍內具有最大波峰C，將經分級後之前述粉末以前述條件1進行1分鐘超音波處理時，相對於前述最大波峰C之處理前高度c1，處理後高度c2之減少率 $((c1-c2)/c1 \times 100)[\%]$ 為5%以上且未滿30%。

【0011】[3]一種六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係製造如上述[1]或[2]所記載之六方晶氮化硼粉末之方法，且具有：調製包含六方晶氮化硼原料粉50~90質量份與選自硼之含氧酸及氧化硼中1種或2種以上的硼化合物10~50質量份之混合粉末的步驟，與於前述混合粉末100質量份中添加混合以碳原子換算為3.0~10.0質量份之選自石墨及含碳化合物中1種或2種以上的碳源，調製成形用材料的步驟，與將前述成形用材料加壓成形，製作密度1.40~1.70 g/cm³之成形體的步驟，與將前述成形體於氮氣體環境下以1000~2200℃燒成，得到燒成物的步驟，與將前述燒成物粉碎並分級的步驟，前述六方晶氮化硼原料粉之平均一次粒徑L與平均厚度d之比(L/d)為2.0~15.0，50%體積累積粒徑D₅₀為0.20~5.00 μm ，BET比表面積為5.0~30.0m²/g，結晶子徑為150~400Å。

[4]如上述[3]所記載之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中，調製前述成形用材料的步驟中，前述碳源為碳化硼，前述混合粉末100質量份中添加混合該碳化硼15～20質量份。

[5]如上述[4]所記載之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中，前述碳化硼係50%體積累積粒徑 D_{50} 為0.1～15.0 μm 之粉末。

【0012】[6]一種組成物，其係含有選自樹脂及橡膠中1種或2種以上而成之基材，與如上述[1]或[2]所記載之六方晶氮化硼粉末。

[7]一種散熱材，其係由如上述[6]所記載之組成物而成。

[8]如上述[7]所記載之散熱材，其係散熱薄片。

[發明效果]

【0013】根據本發明，作為樹脂等之絕緣性散熱材的填料使用時，可提供一種可提高前述樹脂等之熱傳導率及耐電壓之h-BN粉末及其製造方法。

據此，藉由使用前述h-BN粉末之本發明之組成物，可提供一種散熱性及絕緣性優異之散熱材。

【圖式簡單說明】

【0014】

[圖1]係本發明之h-BN之一次粒子凝集體的示意圖。

[圖 2] 將本發明之 h-BN 粉末(實施例 2)進行 3 分鐘超音波處理時之粒度分布曲線。左側為超音波處理前，右側為超音波處理後。

[圖 3] 用以說明有關本發明之條件 1 的概略圖。

[圖 4] 將本發明之 h-BN 粉末(實施例 1)的指定分級粉末進行 1 分鐘超音波處理時之粒度分布曲線。左側為超音波處理前，右側為超音波處理後。

[圖 5] 係比較例 3 之 h-BN 粉末的 3 分鐘超音波處理時之粒度分布曲線。左側為超音波處理前，右側為超音波處理後。

【實施方式】

【0015】以下，針對本發明之 h-BN 粉末及其製造方法以及使用前述 h-BN 粉末之組成物及散熱材進行詳細說明。

【0016】

[六方晶氮化硼(h-BN)粉末]

本發明之 h-BN 粉末係包含 h-BN 之一次粒子凝集體者。前述 h-BN 粉末係平均一次粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上且未滿 $10.0\mu\text{m}$ ，50% 體積累積粒徑 D_{50} 為 $10.0\sim 150.0\mu\text{m}$ ，BET 比表面積為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且未滿 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ ，容積密度為 $0.50\sim 2.00\text{g}/\text{cm}^3$ 。

又，表示前述 h-BN 粉末之體積基準之頻度分布的粒度分布曲線，係在粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $20.0\mu\text{m}$ 的範圍具有波峰 A，在粒徑 $20.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $200.0\mu\text{m}$ 的範圍具有波

峰 B。而且，將該 h-BN 粉末以下述條件 1 進行 3 分鐘超音波處理時，處理前之波峰 A 之高度 a1 與波峰 B 之高度 b1 之比 ($a1/b1$) 為 0.07 ~ 0.80，處理後之波峰 A 之高度 a2 與波峰 B 之高度 b2 之比 ($a2/b2$) 為 0.40 ~ 2.00 作為特徵。

[條件 1] 於口徑 40mm 且高度 60mm 之 50mL 玻璃製燒杯中，倒入該六方晶氮化硼粉末之 0.12 質量 % 之 20℃ 的水分散液 50mL，將超音波產生機之震盪器之晶片前端以高出前述燒杯之中央部的底面 1cm 之高度來設置，並以輸出 150W 且振動頻率 19.5kHz 來進行超音波處理。

【0017】滿足上述要件之 h-BN 粉末已具有適度之粒度及凝集強度，藉此，將該 h-BN 粉末作為樹脂等之絕緣性散熱材的填料使用時，可有效果地提高熱傳導率及耐電壓。

【0018】

(一次粒子)

本發明之 h-BN 粉末之一次粒子係平均一次粒徑為 0.5 μm 以上且未滿 10.0 μm ，較佳為 1.0 ~ 8.0 μm ，更佳為 2.0 ~ 4.0 μm 。藉由平均一次粒徑為 0.5 μm 以上，除了提高樹脂等之熱傳導率及耐電壓之外，並可構成具有適度凝集強度的 h-BN 之一次粒子凝集體。又，藉由未滿 10.0 μm ，包含這般之一次粒子凝集體的 h-BN 粉末添加混合在樹脂等時，容易維持該凝集體之顆粒形狀，可提高在前述樹脂等之填充率。

h-BN 之凝集體在藉由掃描型電子顯微鏡 (SEM) 之觀察圖像，為示意性表示如圖 1 之形狀。如圖 1 所示，h-BN 之凝

集體1係凝集h-BN之一次粒子2，成為顆粒形狀。

尚，所謂於本發明之平均一次粒徑，係一次粒子之長徑的數平均值，具體而言，在藉由h-BN粉末之SEM之觀察圖像，計測任意100個h-BN之一次粒子之長徑，作為此等之平均值所求出之值。

【0019】

(50%體積累積粒徑 D_{50})

前述h-BN粉末係 D_{50} 為10.0~150.0 μm ，較佳為20.0~120.0 μm ，更佳為30.0~100.0 μm 。藉由 D_{50} 為10.0 μm 以上，前述凝集體可成為具有充分凝集強度者。又，藉由為150.0 μm 以下，可成為提高前述樹脂等之熱傳導率及耐電壓所需之充分的填充率。

尚，所謂於本發明之 D_{50} ，係藉由雷射繞射散射法所測定之值。具體而言，係以下述實施例所記載之Microtrac(註冊商標)粒度分布測定裝置所測定之值。

【0020】

(BET比表面積)

前述h-BN粉末係BET比表面積為1.0 m^2/g 以上且未滿10.0 m^2/g ，較佳為1.5~8.0 m^2/g ，更佳為2.0~6.0 m^2/g 。藉由BET比表面積為1.0 m^2/g 以上，該h-BN粉末添加混合在樹脂等時，可使得與該樹脂等之相容性變良好。又，藉由未滿10.0 m^2/g ，該h-BN粉末添加混合在樹脂等時，得到良好之分散性，可充分提高前述樹脂等之熱傳導率及耐電壓。

尚，所謂於本發明之BET比表面積，係以藉由流動法

(吸著質：氮氣體)之BET1點法所測定之值。具體而言，係以下述實施例所記載之全自動BET比表面積測定裝置所測定之值。

【0021】

(容積密度)

前述h-BN粉末係容積密度為 $0.50\sim 2.00\text{g/cm}^3$ ，較佳為 $0.60\sim 1.50\text{g/cm}^3$ ，更佳為 $0.70\sim 1.00\text{g/cm}^3$ 。藉由容積密度為 0.50g/cm^3 以上。該h-BN粉末添加混合在樹脂等時，為了提高前述樹脂等之熱傳導率及耐電壓可成為充分之填充率。又，藉由為 2.00g/cm^3 以下，該h-BN粉末添加混合在樹脂等時，可將前述凝集體之凝集強度維持在適度。

尚，所謂於本發明之容積密度，係於300mL量筒投入粉末試料100g，在電動振動機(振動數50Hz、輸出0.035kW)，從水平振動3分鐘後之體積所算出之密度(填充容積密度)。

【0022】

(粒度分布曲線)

於圖2，係表示將本發明之h-BN粉末進行3分鐘超音波處理時，表示在處理前後之體積基準之頻度分布之粒度分布曲線之一例。尚，圖2之粒度分布曲線係針對後述之實施例2之h-BN粉末所表示者。

本發明之h-BN粉末如圖2所示，在表示體積基準之頻度分布的粒度分布曲線中，在粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $20.0\mu\text{m}$ 的範圍具有波峰A，在粒徑 $20.0\mu\text{m}$ 以上且未滿

200.0 μm 的範圍具有波峰B。

在前述粒度分布曲線，認為包含波峰A之粒徑1.0 μm 以上且未滿20.0 μm 的範圍及其附近之粒徑的粉末(粒子)之微粒，h-BN之一次粒子幾乎不會形成凝集體而存在。另一方面，認為包含前述波峰B之粒徑20.0 μm 以上且未滿200.0 μm 的範圍及其附近之粉末之粗粒，為h-BN之一次粒子凝集體。

本發明之h-BN粉末在粒度分布曲線，係具有這般之2個波峰者，亦即，包含h-BN之一次粒子凝集體、與未凝集之狀態的一次粒子。

【0023】而且，本發明之h-BN粉末係具有以前述條件1進行3分鐘超音波處理時，處理前之波峰A之高度a1與波峰B之高度b1之比(a1/b1)為0.07~0.80，處理後之波峰A之高度a2與波峰B之高度b2之比(a2/b2)為0.40~2.00的特徵。在圖2，箭頭的左側表示超音波處理前之粒度分布曲線，右側表示超音波處理後之粒度分布曲線。

【0024】於圖3表示在前述超音波處理之條件1的態樣之概略。所謂前述條件1，係於口徑(I)40mm且高度(H)60mm之50mL玻璃製燒杯11中，倒入50mL該h-BN粉末之0.12質量%之20°C的水分散液12，將超音波產生機(未圖示)之震盪器之晶片13前端以高出前述燒杯11之中央部的底面1cm之高度(y)來設置，並以輸出150W且振動頻率19.5kHz來進行超音波處理。

作為前述超音波產生機，具體而言，係使用日本精機

製作所股份有限公司製之「超音波均質機 US-150T」，又，作為前述震盪器之晶片 13，係使用與水分散液 12 之接觸部分為不銹鋼製之直徑(x)18mm 的圓筒形狀者。

【0025】如上述之於超音波處理之前後的粒度分布曲線之形狀的變化，可說是表示 h-BN 粉末之凝集體之凝集狀態的變化。該變化係表示處理前與處理後之波峰 A 及 B 之高度為指定之比而出現。

藉由以前述條件 1 進行 3 分鐘超音波處理，h-BN 之一次粒子凝集體當中，凝集強度低者全部崩壞。因此，對應在前述超音波處理前後之凝集狀態的變化之、在粒度分布曲線之波峰 A 及 B 之高度之比的變化，成為前述凝集體之凝集強度的指標。尤其是 a_2/b_2 大超過 2.00 時，藉由前述超音波處理之前述凝集體的崩壞程度大，前述凝集體無法說凝集強度足夠。

尚，處理前之波峰 A 與處理後之波峰 A 在波峰位置之粒徑不一定相同。通常與處理前相比較，處理後者於粒徑小之側波峰位置偏移。對於波峰 B 亦相同。

【0026】 a_1/b_1 為 0.07 ~ 0.80，較佳為 0.08 ~ 0.50，更佳為 0.09 ~ 0.20。超音波處理前相較對應波峰 A 之微粒，對應波峰 B 之粗粒者較多，藉由 a_1/b_1 為 0.07 以上，該 h-BN 粉末添加混合在樹脂等時，可充分提高前述樹脂等之耐電壓。又，藉由為 0.80 以下，可充分提高前述樹脂等之熱傳導率。

【0027】 a_2/b_2 為 0.40 ~ 2.00，較佳為 0.50 ~ 1.90，更

佳為0.60～1.50。藉由 a_2/b_2 為0.40以上，該h-BN粉末添加混合在樹脂等時，可充分提高前述樹脂等之耐電壓。又，藉由為2.00以下，前述凝集體可說具有提高前述樹脂等之熱傳導率及耐電壓所需之充分的凝集強度。

【0028】前述h-BN粉末較佳為以振動篩分級為粒徑超過 $45\mu\text{m}$ 且 $106\mu\text{m}$ 以下之範圍內之粉末的體積基準之頻度分布之粒度分布曲線中，在粒徑 $45\sim 150\mu\text{m}$ 之範圍內具有最大波峰C，將經分級後之前述粉末以前述條件1進行1分鐘超音波處理時，相對於前述最大波峰C之處理前高度 c_1 ，處理後高度 c_2 之減少率 $((c_1-c_2)/c_1\times 100)[\%]$ 為5%以上且未滿30%。

於圖4，表示針對將本發明之h-BN粉末以振動篩分級為粒徑超過 $45\mu\text{m}$ 且 $106\mu\text{m}$ 以下之範圍內之粉末，表示在進行1分鐘超音波處理時之處理前後之體積基準之頻度分布的粒度分布曲線之一例。在圖4，箭頭的左側表示超音波處理前之粒度分布曲線，右側表示超音波處理後之粒度分布曲線。尚，圖4之粒度分布曲線係針對分級後述之實施例1之h-BN粉末的粉末表示者。

於此所謂粒度分布曲線，係針對將h-BN粉末以振動篩分級為粒徑超過 $45\mu\text{m}$ 且 $106\mu\text{m}$ 以下之範圍內之粉末測定者。針對分級為這般之特定粒徑範圍之粉末，以前述條件1進行1分鐘超音波處理時，於處理前後之粒度分布曲線之最大波峰C之高度之減少率，成為表示在該h-BN粉末之一次粒子凝集體的凝集強度之指標，可說前述減少率越低，

前述凝集體之凝集強度越高。又，從該 h-BN 粉末添加混合在樹脂等時，與前述樹脂等之相容性緩和等之觀點來看，前述減少率較佳為 5% 以上。

前述減少率更佳為 5~28%，再更佳為 10~25%。

尚，藉由振動篩之分級可以乾式振動篩裝置進行，作為前述乾式振動篩裝置，可使用晃榮產業股份有限公司製之「佐藤式振動篩分機」。

【0029】於此，將超音波處理時間定為 1 分鐘的原因在於：如上述，前述凝集體當中凝集強度低者，以 3 分鐘之超音波處理雖全部崩壞，但是為了進行在此等之崩壞途中之階段的評估。

尚，分級為粒徑超過 45 μm 且 106 μm 以下之範圍內之粉末，係作為在於此之前述凝集體的凝集強度的評估之評估對象所規定者，並非規定本發明之 h-BN 粉末的粒徑者。又，在表示體積基準之頻度分布的粒度分布曲線中，鑑於上述之粒徑的範圍外亦有計測波峰的情況，具有最大波峰 C 之範圍定為粒徑 45.0~150.0 μm 的範圍內。

尚，處理前之最大波峰 C 與處理後之最大波峰 C，於波峰位置之粒徑不一定相同。通常與處理前相比較，處理後者於粒徑較小側波峰位置偏移。

【0030】尚，前述粒度分布曲線皆為使用藉由雷射繞射散射法之粒度分布計來測定，具體而言，係藉由以如下述實施例所記載之 Microtrac(註冊商標)粒度分布測定裝置來測定而求出。

【0031】

[六方晶氮化硼(h-BN)粉末的製造方法]

本發明之h-BN粉末其製造方法雖並非特別限定者，但例如可藉由如以下之本發明之製造方法適當地製造。

本發明之製造方法係具有：調製包含h-BN原料粉50～90質量份、與選自硼之含氧酸及氧化硼中1種或2種以上的硼化合物10～50質量份之混合粉末的步驟、與於前述混合粉末100質量份中添加混合以碳原子換算為3.0～10.0質量份之選自石墨及含碳化合物中1種或2種以上的碳源，調製成形用材料的步驟、與將前述成形用材料加壓成形，製作密度 $1.40 \sim 1.70 \text{g/cm}^3$ 之成形體的步驟、與將前述成形體於氮氣體環境下以 $1000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 燒成，得到燒成物的步驟、與將前述燒成物粉碎並分級的步驟之製造方法，將前述h-BN原料粉之平均一次粒徑L與平均厚度d之比(L/d)為2.0～15.0，50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $0.20 \sim 5.00 \mu\text{m}$ ，BET比表面積為 $5.0 \sim 30.0 \text{m}^2/\text{g}$ ，結晶子徑為 $150 \sim 400 \text{\AA}$ 作為特徵。

【0032】本發明之h-BN粉末的製造方法中，使用如上述之指定h-BN原料粉，依順序經過混合步驟、成形步驟、燒成步驟、粉碎步驟及分級步驟。

以下，針對上述製造方法依步驟順序進行說明。

【0033】

(混合步驟(1))

混合步驟(1)係調製包含h-BN原料粉50～90質量份、與選自硼之含氧酸及氧化硼中1種或2種以上的硼化合物10

～50質量份之混合粉末的步驟。從將本發明之h-BN粉以高收率製造的觀點來看，混合粉末中之h-BN原料粉較佳為成為55～85質量份，更佳為成為60～80質量份。從同樣的觀點來看，混合粉末中之前述硼化合物較佳為成為15～45質量份，更佳為成為20～40質量份。

前述混合粉末在藉由該製造方法，可得到本發明之h-BN粉末的範圍內，雖可包含h-BN原料粉及前述硼化合物以外之成分，但該混合粉末中之h-BN原料粉及前述硼化合物的合計含量，較佳為90質量%以上，更佳為95質量%以上，再更佳為100質量%。

【0034】

<h-BN原料粉>

作為h-BN原料粉，從以製造之h-BN粉末成為可對樹脂等賦予高熱傳導性及高耐電壓性的方式進行的觀點來看，較佳為使用平均一次粒徑L與平均厚度d之比(L/d)為2.0～15.0，50%體積累積粒徑D₅₀為0.20～5.00μm，BET比表面積為5.0～30.0m²/g，結晶子徑為150～400Å之微粉末。

h-BN原料粉較佳為h-BN純度為95質量%以上，更佳為97質量%以上，再更佳為99質量%以上。

作為這般之微粉末之h-BN原料粉，可使用市售品。

【0035】前述L/d更佳為5.0～10.0，再更佳為5.0～8.0。又，前述D₅₀更佳為0.25～3.00μm，再更佳為0.30～2.00μm。前述BET比表面積更佳為6.0～20.0m²/g，再更佳

為 $7.0 \sim 10.0 \text{m}^2/\text{g}$ 。前述結晶子徑更佳為 $180 \sim 350 \text{\AA}$ ，再更佳為 $200 \sim 300 \text{\AA}$ 。

尚，平均一次粒徑 L 、 D_{50} 及BET比表面積係以與針對上述之h-BN粉末之測定方法相同之方法求出。

前述平均厚度 d 係一次粒子之厚度之數平均值，具體而言，在藉由h-BN原料粉之掃描型電子顯微鏡(SEM)之觀察圖像，將任意100個h-BN之一次粒子的短徑視為厚度計測，作為此等之平均值所求出之值。

前述結晶子徑係從X光繞射測定，使用謝勒(Scherrer)之式所求出之值，具體而言，係藉由下述實施例所記載之方法求出。

【0036】

<硼化合物>

作為與h-BN原料粉混合之硼化合物，例如可列舉原硼酸(H_3BO_3)、偏硼酸(HBO_2)、四硼酸($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)等之硼之含氧酸、氧化硼(無水硼酸： B_2O_3)。此等可1種單獨使用，亦可併用2種以上。此等當中，從與h-BN原料粉之混合容易性或取得容易性等之觀點來看，較佳為氧化硼。

硼化合物的純度較佳為90質量%以上，更佳為95質量%以上，再更佳為100質量%。

【0037】在混合步驟(1)之混合方法並非被特別限定者，可使用用以得到混合粉末之一般的混合機進行。

【0038】

(混合步驟(2))

混合步驟(2)係於前述混合步驟(1)所得之混合粉末100質量份中添加混合以碳原子換算為3.0~10.0質量份之選自石墨及含碳化合物中1種或2種以上的碳源，調製成形用材料的步驟。

藉由前述碳源的添加量以碳原子換算為3.0質量份以上，促進前述硼化合物的氮化，由於藉由h-BN之一次粒子之粒成長，提昇凝集體之結晶性，該凝集體變成具有充足的凝集強度。又，藉由為10.0質量份以下，碳源未反應直接殘留在所製造之h-BN粒子中，可抑制黑色化或是耐電壓上昇。

前述碳源的添加量以碳原子換算較佳為3.0~8.0質量份，更佳為3.3~5.0質量份。

【0039】

<碳源>

作為添加混合在前述混合粉末之碳源，例如可列舉石墨或碳黑、碳化硼、糖類、三聚氰胺、酚樹脂等之含有碳之化合物。此等可1種單獨使用，亦可併用2種以上。此等當中，從前述凝集體之凝集強度或製造成本等之觀點來看，較佳為石墨、碳化硼。

作為前述碳源，較佳為碳化硼，此情況下，該碳化硼的添加量相對於前述混合粉末100質量份，較佳為15~20質量份，更佳為15.5~19.5質量份，再更佳為16~19質量份。

【0040】作為前述碳源使用之碳化硼，較佳為50%體

積累積粒徑 D_{50} 為 $0.1 \sim 15.0\mu\text{m}$ 之粉末，更佳為 $0.5 \sim 10.0\mu\text{m}$ ，再更佳為 $1.0 \sim 8.0\mu\text{m}$ 。

前述 D_{50} 從作為粉末之操作上的觀點來看，較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上，又，藉由為 $15\mu\text{m}$ 以下，由於碳化硼粉末之表面積增大，可提昇反應性且緻密化前述凝集體。

尚，碳化硼粉末之 D_{50} 係以與針對上述之 h-BN 粉末之測定方法相同之方法求出。

【0041】在混合步驟(2)之混合方法並非被特別限定者，雖濕式混合及乾式混合之任一皆可，但從得到均一之成形用材料的觀點來看，較佳為濕式混合。濕式混合例如可使用亨舍爾混合器、球磨機、絲帶攪拌機等之一般的混合機進行。

【0042】混合從得到均一之成形用材料的觀點來看，可添加黏結劑進行。作為前述黏結劑，雖並非被特別限定者，但例如可列舉聚乙烯基醇(PVA)、纖維素、聚氟化亞乙烯(PVDF)等之樹脂。此等可1種單獨使用，亦可併用2種以上。此等當中，適合使用PVA。

黏結劑可作為溶液添加。例如使用PVA時，較佳為添加濃度 $0.1 \sim 15$ 質量%，更佳為添加 $0.5 \sim 10$ 質量%，再更佳為 $1 \sim 5$ 質量%之水溶液。

黏結劑的添加量較佳為不降低在所製造之 h-BN 粉末之前述凝集體的凝集強度的範圍內，例如使用PVA時，相對於前述混合粉末 100 質量份，較佳為 $0.05 \sim 2$ 質量份，更佳為 $0.1 \sim 1$ 質量份，再更佳為 $0.15 \sim 0.5$ 質量份。

【 0043 】

(成形步驟)

成形步驟係將於前述混合步驟所得之成形用材料加壓成形，製作密度 $1.40 \sim 1.70 \text{ g/cm}^3$ 之成形體的步驟。

藉由燒成經加壓成形之成形體，可緻密化 h-BN 之一次粒子凝集體，且提高前述凝集體之凝集強度。

前述成形體之形狀雖並非被特別限定者，但從加工性或操作容易性等之觀點來看，較佳為例如為圓盤狀等之平板狀。

【 0044 】 前述成形體從緻密化 h-BN 之一次粒子凝集體，且提高前述凝集體之凝集強度的觀點來看，較佳為以密度成為 $1.40 \sim 1.70 \text{ g/cm}^3$ 的方式製作，更佳為成為 $1.45 \sim 1.68 \text{ g/cm}^3$ ，再更佳為成為 $1.50 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ 。

【 0045 】 成形方法雖並非被特別限定者，但從製作高密度之成形體的觀點來看，較佳為例如將前述成形用材料放入模具，藉由一軸加壓成形進行。

【 0046 】

(燒成步驟)

燒成步驟係將前述成形體於氮氣體環境下以 $1000 \sim 2200^\circ\text{C}$ 燒成，得到燒成物的步驟。

燒成從得到高純度且緻密化 h-BN 之一次粒子凝集體的 h-BN 粉末的觀點來看，較佳為於氮氣體環境進行，以於燒成環境中未包含氧氣體較佳。

環境中之氮氣體較佳為純度 90 體積 % 以上，更佳為 95

體積%以上，再更佳為100體積%。

【0047】燒成溫度從抑制還原氮化反應的進行及h-BN之分解等之觀點來看，較佳為1000~2200℃，更佳為1500~2200℃，再更佳為1700~2200℃。

燒成時間從抑制還原氮化反應的進行及h-BN之分解等之觀點來看，較佳為6~20小時，更佳為8~18小時，再更佳為10~15小時。

尚，在前述混合步驟使用藉由水溶液等之黏結劑的情況等中，如有必要可將前述成形體於燒成前乾燥。乾燥溫度較佳為150~400℃，更佳為200~400℃。乾燥時間較佳為5~20小時，更佳為8~15小時。

【0048】

(粉碎及分級步驟)

粉碎及分級步驟係將於前述燒成步驟所得之燒成物粉碎並分級的步驟。

粉碎方法並非被特別限定者，例如可使用：使用顎式破碎機、針磨機、輥式破碎機等之公知的方法進行。

【0049】分級方法並非被特別限定者，例如可使用振動篩裝置、氣流分級、水篩、離心分離等之手段進行。此等當中，較佳為藉由振動篩裝置進行分級。作為振動篩裝置，例如可列舉「佐藤式振動篩分機」(晃榮產業股份有限公司製)等之乾式振動篩裝置。此情況下，使用對應所期望粒度之篩孔的篩進行分級。

為了得到發揮本發明之效果的粒度之h-BN粉末，粉碎

物較佳為分級為粒徑 $400\mu\text{m}$ 以下，更佳為粒徑 $300\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $200\mu\text{m}$ 以下。

【0050】 又，係使用2種以上篩孔之篩，亦可將分級為個別的粒徑範圍之粉末以指定比例的量混合，成為本發明之h-BN粉末。例如使用篩孔 $45\mu\text{m}$ 及 $106\mu\text{m}$ 之篩，得到粒徑超過 $45\mu\text{m}$ 且 $106\mu\text{m}$ 以下之粉末(1)、與粒徑 $45\mu\text{m}$ 以下之粉末(2)，將粉末(1)及(2)以指定比例的量混合，可成為本發明之h-BN粉末。

【0051】

[組成物]

本發明之組成物係含有選自樹脂及橡膠中1種或2種以上而成之基材、與前述h-BN粉末。

前述組成物係前述h-BN粉末對於前述基材、作為用以提高熱傳導率及耐電壓之填料而摻合者。藉由使用前述h-BN粉末，添加混合在前述基材時，容易維持h-BN之一次粒子凝集體的顆粒形狀，且可提高對於前述基材之填充率。

【0052】 h-BN粉末從作為前述填料之性能及與前述基材之相容性緩和等之觀點來看，較佳為於前述組成物中包含10~90體積%，更佳為20~80體積%，再更佳為30~70體積%。

尚，前述組成物中之前述h-BN粉末的體積含量，係將藉由JIS K7075：1991「碳纖維強化塑膠之纖維含有率及空洞率試驗方法」所記載之燃燒法所測定之h-BN粉末的質

量含量，以氮化硼的密度除而算出。組成物的全體積係使用從氮化硼及前述基材之比重算出之值。

【0053】

(基材)

本發明之組成物的基材係選自樹脂及橡膠。此等當中，可1種單獨，亦可併用2種以上。

前述組成物中之前述基材的含量，較佳為賦予藉由h-BN粉末之添加混合的效果的範圍內，較佳為10～90體積%，更佳為20～80體積%，再更佳為30～70體積%。

前述組成物中之前述基材的體積含量係從氮化硼及前述基材之比重算出之全體積，及從前述h-BN粉末的體積含量求出。

【0054】作為前述樹脂，例如可列舉熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂、熱塑性彈性體、油等。

作為熱硬化性樹脂，例如可列舉環氧樹脂、聚矽氧樹脂、酚樹脂、尿素樹脂、不飽和聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚苯并噁唑樹脂、胺基甲酸酯樹脂等。

作為熱塑性樹脂，例如可列舉聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等之聚烯烴樹脂；聚苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、液晶聚酯等之聚酯樹脂；聚氯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚仲苯基醚樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂及聚碳酸酯樹脂等。

作為熱塑性彈性體，例如可列舉烯烴系熱塑性彈性

體、苯乙烯系熱塑性彈性體、氯化乙烯系熱塑性彈性體、胺基甲酸酯系熱塑性彈性體、酯系熱塑性彈性體等。

作為油，例如可列舉聚矽氧油等之油脂類。

【0055】作為前述橡膠，可列舉天然橡膠、聚異戊二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯橡膠、丁二烯-丙烯腈橡膠、異丁烯-異戊二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、聚矽氧橡膠、氟橡膠、氯-磺化聚乙烯、聚胺基甲酸酯橡膠等。此等之橡膠較佳為交聯。

【0056】前述基材因應在使用本發明之組成物所得之散熱材的適用用途中求出之機械強度、耐熱性、耐久性、柔軟性、可撓性等之特性，適當選擇。作為前述基材，較佳為熱硬化性樹脂，此等當中，適合使用環氧樹脂、聚矽氧樹脂，更適合環氧樹脂。

【0057】

<環氧樹脂>

作為前述基材所使用之環氧樹脂，從對於前述基材之前述h-BN粉末之分散性的觀點來看，較佳為例如於常溫(25℃)為液狀之環氧樹脂、於常溫(25℃)為固體狀之低軟化點環氧樹脂。

作為這般之環氧樹脂，若為於1分子中具有2個以上環氧基之化合物即可，例如可列舉藉由雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、聚羧酸之環氧丙基醚、環己烷衍生物之環氧化所得之環氧樹脂等。此等可1種單獨使用，亦可

併用2種以上。此等當中，從耐熱性或操作容易性等之觀點來看，適合為藉由雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、環己烷衍生物之環氧化所得之環氧樹脂。

【0058】前述環氧樹脂，從於前述基材中之前述h-BN粉末之偏析的抑制，或從該組成物所得之散熱材的韌性等之機械的特性等之觀點來看，較佳為於該環氧樹脂進一步摻合可溶性之熱塑性樹脂。

作為這般之熱塑性樹脂，較佳為具有氫鍵性官能基之熱塑性樹脂，作為前述官能基，例如可列舉醇性羥基、醯胺鍵、磺醯基、羧基等。作為前述熱塑性樹脂，具體而言，可列舉聚乙烯基甲縮醛、聚乙烯基縮丁醛等之聚乙烯基縮醛樹脂、聚乙烯基醇、苯氧基樹脂等之具有醇性羥基之熱塑性樹脂；聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚乙烯基吡咯烷酮等之具有醯胺鍵之熱塑性樹脂；聚砜等之具有磺醯基之熱塑性樹脂；聚酯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺等之具有羧基之熱塑性樹脂等。此等當中，較佳為具有醇性羥基之熱塑性樹脂，更佳為苯氧基樹脂。

具有氫鍵性官能基之熱塑性樹脂的摻含量，相對於環氧樹脂、與如有必要所使用之硬化劑及硬化促進劑的合計100質量份，較佳為0.05～50質量份，更佳為1.0～30質量份，再更佳為5～25質量份。

【0059】為了使環氧樹脂硬化，如有必要可使用環氧樹脂用之硬化劑。前述硬化劑並非被特別限定者，可適當選擇公知者使用。作為前述硬化劑，例如可列舉胺系、酚

系、酸酐系、咪唑系等。此等可1種單獨使用，亦可併用2種以上。

作為胺系硬化劑，例如可列舉雙氰胺或 m-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、m-二甲苯二胺等之芳香族二胺等。

作為酚系硬化劑，例如可列舉酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、雙酚 A 型酚醛清漆樹脂、三嗪改質酚酚醛清漆樹脂等。

作為酸酐系硬化劑，例如可列舉甲基六氫鄰苯二甲酸酐等之脂環式酸酐、鄰苯二甲酸酐等之芳香族酸酐、脂肪族二元酸酐等之脂肪族酸酐、氯茵酸酐等之鹵素系酸酐等。

作為咪唑系硬化劑，例如可列舉 2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等。

前述硬化劑的使用量從硬化性及硬化樹脂物性的平衡等之點來看，相對於前述環氧樹脂，通常為 0.5~1.5 當量左右，較佳為 0.7~1.3 當量。

【0060】 前述環氧樹脂如有必要可與前述硬化劑一起並用環氧樹脂用之硬化促進劑。前述硬化促進劑並非被特別限定者，可適當選擇公知者使用。作為前述硬化促進劑，例如可列舉 2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑、2-苯基咪

啞、2-苯基-4-甲基咪啞等之咪啞化合物；2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚；三氟化硼胺錯合物；三苯基磷等。此等可1種單獨使用，亦可併用2種以上。

前述硬化促進劑的使用量從硬化性及硬化樹脂物性的平衡等之點來看，相對於前述環氧樹脂100質量份，通常為0.1~10質量份左右，較佳為0.4~5質量份。

【0061】

<聚矽氧樹脂>

作為前述聚矽氧樹脂，可使用加成反應型聚矽氧樹脂與聚矽氧系交聯劑之混合物。

作為加成反應型聚矽氧樹脂，例如可列舉例如具有烯基作為官能基之聚有機矽氧烷。作為前述聚有機矽氧烷，具體而言，可列舉將乙烯基作為官能基之聚二甲基矽氧烷、將己烯基作為官能基之聚二甲基矽氧烷及此等之混合物等。

作為聚矽氧系交聯劑，例如可列舉於1分子中具有2個以上矽原子鍵結之氫原子的聚有機矽氧烷，具體而言，可列舉二甲基氫矽氧基末端封鎖二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、三甲基矽氧基末端封鎖二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、三甲基矽氧烷基末端封鎖聚(甲基氫矽氧烷)、聚(氫半矽氧烷)等。

作為用以得到前述聚矽氧樹脂之硬化觸媒，例如可列舉微粒子狀鉑、吸著在碳粉末載體上之微粒子狀鉑、氯鉑酸、醇改質氯鉑酸、氯鉑酸之烯烴錯合物等之鉑系觸媒；

鈀觸媒；銻觸媒等。此等當中，通常使用鉑系觸媒。

【0062】

(其他成分)

前述組成物在不損害本發明之效果的範圍內，雖可含有前述基材及前述h-BN粉末以外之其他成分，但該組成物中之前述基材及前述h-BN粉末的合計含量，較佳為90質量%以上，更佳為95質量%以上，再更佳為100質量%。

作為前述其他成分，例如可列舉氮化鋁、氮化矽、纖維狀氮化硼等之氮化物粒子；氧化鋁、纖維狀氧化鋁、氧化鋅、氧化鎂、氧化鈹、氧化鈦等之絕緣性金屬氧化物；鑽石、富勒烯等之絕緣性碳成分；氫氧化鋁、氫氧化鎂等之無機填料；改善無機填料與樹脂之界面接著強度的矽烷偶合劑等之表面處理劑，或還原劑、可塑劑、黏著劑、補強劑、著色劑、耐熱提昇劑、黏度調整劑、分散安定劑、溶劑等。

【0063】

(組成物的製造)

本發明之組成物其製造方法雖並非被特別限定者，但例如使用樹脂作為基材時，可如以下的方式進行來製造。

首先，作為基材，混合樹脂、與如有必要添加之硬化劑及溶劑等，對此將前述h-BN粉末以成為所期望體積含量的方式添加混合，而得到組成物。

混合方法並非被特別限定者，可因應該組成物之適用用途，可使用公知之方法或混合機進行。

【 0064 】**[散熱材]**

本發明之散熱材係由前述組成物所成。前述散熱材藉由上述之本發明之 h-BN 粉末作為填料使用，可發揮優異之散熱性及絕緣性。

前述散熱材，例如可列舉薄片、凝膠、油脂、接著劑、相變薄片等之各種性狀者，又，其形狀亦並非特別限定者。此等當中，例如散熱薄片，係將從微處理器(MPU)或功率晶體管、變壓器等之電子零件所產生的熱，有效率地傳達至散熱片(Radiating fin)或散熱風扇等之散熱零件者，前述散熱材由於具有優異之散熱性及絕緣性，故可適合適用在這般之用途。

【 0065 】 前述散熱薄片係藉由將前述組成物成形成薄片狀而得到。前述組成物之基材為硬化性樹脂等時，係藉由成形及硬化而得到。

前述散熱薄片係於附脫模層之樹脂薄膜等之脫模性薄膜上，將前述組成物以塗佈機等進行塗佈，該組成物包含溶劑時，可藉由以遠紅外線輻射加熱器或溫風吹附等進行乾燥來成形。作為前述脫模層，例如使用三聚氰胺樹脂等。又，作為前述樹脂薄膜，例如使用聚苯二甲酸乙二酯等之聚酯樹脂等。

前述組成物之基材並非硬化性樹脂等時，薄片狀之成形物成為散熱薄片。

前述組成物之基材為硬化性樹脂等時，因應該硬化性

樹脂之硬化條件等，從與前述脫模性薄膜的塗佈面相反側的面，透過該脫模性薄膜，加壓薄片狀之前述成形物，又，進行加熱使前述成形物硬化後，剝離前述脫模性薄膜，得到散熱薄片。

【0066】尚，前述散熱薄片於至少一側的面及薄片內部，以作業性提昇或補強等之目的，亦可層合薄片狀、纖維狀、網目狀等之其他輔助元件或是使其埋沒。又，前述散熱薄片從使用時之便利性等之觀點來看，可於前述散熱薄片之至少一側的面設置黏著性層。

[實施例]

【0067】以下，雖將本發明藉由實施例具體說明，但本發明並非被限定於下述實施例。

【0068】

[h-BN粉末的製造]

(實施例1)

將h-BN原料粉(L/d：6.0、 D_{50} ：0.67 μm 、BET比表面積9.9 m^2/g 、結晶子徑262 \AA)65質量份、與氧化硼(關東化學股份有限公司製)35質量份以混合器混合，而得到混合粉末。

於前述混合粉末100質量份，加入碳化硼(理研Corundum股份有限公司製、 D_{50} ：3 μm)18質量份(碳原子換算3.9質量份)及PVA水溶液(濃度2.5質量%)10質量份，以混合器混合，而得到成形用材料。

將前述成形用材料放入模具內進行加壓，而得到密度 1.6g/cm^3 之平板狀的成形體。

將前述成形體以乾燥機於 300°C 乾燥6小時後，在高頻爐於氮氣體環境下，以 $1750\sim 2200^\circ\text{C}$ 燒成12小時，而得到燒成物。

將前述燒成物在顎式破碎機及針磨機粉碎後，以乾式振動篩裝置(「佐藤式振動篩分機」、晃榮產業股份有限公司製)，重疊篩孔 $106\mu\text{m}$ 及 $45\mu\text{m}$ 之篩，藉由60分鐘之處理進行分級。

去除超過 $106\mu\text{m}$ 之粉末，混合經分級之粒徑超過 $45\mu\text{m}$ 且 $106\mu\text{m}$ 以下之粉末(1)、與 $45\mu\text{m}$ 篩下(粒徑 $45\mu\text{m}$ 以下)之粉末(2)，而得到h-BN粉末。尚，粉末(1)與粉末(2)的混合以粉末(1)及(2)的合計100質量%中，粉末(1)成為80質量%的方式進行。

【0069】

(實施例2及3、比較例1~3)

在實施例1，將h-BN原料粉、氧化硼及碳化硼之摻合組成等、又，粉末(1)及粉末(2)之混合比例如下述表1所示的方式變更，除此之外其他與實施例1同樣進行，製造h-BN粉末。

【0070】

[散熱薄片的製造]

使用於上述實施例及比較例製造之各h-BN粉末，如以下的方式進行，製作組成物，進而，使用該組成物，製造

散熱薄片。

將於室溫 (25℃) 為液狀之雙酚 A 型環氧樹脂 (「YD-128」、新日鐵住金化學股份有限公司製、環氧當量 184~194g/eq)90 質量份、與苯氧基樹脂 (「YP-50S」、新日鐵住金化學股份有限公司製、純度 99.0 質量%以上)10 質量份的混合物作為基材。於前述基材，將 h-BN 粉末以組成物中之 h-BN 粉末的含量成為 60 體積%的方式添加混合。又，作為黏度調整劑，添加甲氧基丙醇 (「Hysolve MP」、東邦化學工業股份有限公司製)153 質量份 (相對於雙酚 A 型環氧樹脂 100 質量份為 170 質量份)，在攪拌・脫泡裝置 (「MAZERUSTAR(註冊商標)」、倉敷紡績股份有限公司製)攪拌混合，製作組成物。尚，h-BN 粉末之體積含量係從 h-BN 之比重 2.27g/cm^3 及雙酚 A 型環氧樹脂之比重 1.17g/cm^3 求出。

【0071】 將前述組成物以塗佈機於聚苯二甲酸乙二酯製之脫模性薄膜上以膜厚 $350\mu\text{m}$ 進行塗佈，於 50°C ，大氣中乾燥 10 分鐘，進而，真空下乾燥 10 分鐘，而得到薄片狀之成形物。

將薄片狀之前述成形物 2 枚以該成形物彼此接觸的方式重疊後，進行輥加壓，將成形物的總厚度定為 $200\mu\text{m}$ 。然後，將前述成形物於 120°C 熱沖壓 30 分鐘使其硬化，製造縱 10cm、橫 10cm、厚度 $300\mu\text{m}$ 之散熱薄片。

【0072】

[各種評估]

將針對上述實施例及比較例之各種評估如以下的方式進行。

【 0073 】

(h-BN原料粉、碳化硼及h-BN粉末之50%體積累積粒徑 D_{50})

調製包含粉末試料0.06g、水(20℃)50g及作為分散劑之洗劑(「mamaremon」、Lion股份有限公司製)0.005g之粉末試料濃度0.12質量%的分散液。邊將前述分散液以磁力攪拌器於400rpm攪拌，邊以藉由雷射繞射散射法之粒度分布測定裝置(「Microtrac(註冊商標)MT3300EXII」、日機裝股份有限公司製)測定粒度分布，求出 D_{50} 。

【 0074 】

(h-BN原料粉及h-BN粉末之平均一次粒徑以及h-BN原料粉之L/d)

拍攝粉末試料之SEM照片，計測在該照片圖像之任意100個h-BN之一次粒子之長徑，並將此等之平均值定為平均一次粒徑。

將在前述照片圖像之任意100個h-BN之一次粒子的短徑視為厚度計測，將此等之平均值定為d。將在上述所求出之h-BN原料粉的平均一次粒徑定為L，算出L/d。

【 0075 】

(h-BN原料粉及h-BN粉末之BET比表面積)

針對粉末試料，以全自動BET比表面積測定裝置(「Multisorb 16」、Yuasa Ionics股份有限公司製)，以藉

由流動法(吸著質：氮氣體)之BET1點法，測定比表面積。

【0076】

(h-BN粉末之容積密度)

於300mL量筒投入粉末試料100g，在電動振動機(振動數50Hz、輸出0.035kW)，將從進行3分鐘水平振動後之體積算出之密度定為容積密度。

【0077】

(h-BN原料粉之結晶子徑)

針對粉末試料，以X光繞射測定裝置(「X'Pert PRO」、帕納科公司製、靶：銅、Cu-K α 1線)進行X光繞射測定，從下述式(1)表示之謝勒(Scherrer)之式算出結晶子徑D[Å]。

$$D=(k \cdot \lambda)/(\beta \cdot \cos\theta) \quad (1)$$

式(1)中，K：Scherrer定數、 λ ：X光(Cu-K α 1線)波長[Å]、 β ：繞射線之擴散(波峰半寬度)[弧度]、 θ ：布拉格角[弧度]。

在計算，定為K=0.9、 λ =1.54059[Å]。又， β 係使用藉由下述式(2)表示之修正式所求出之值。

$$\beta=(\beta_0^2-\beta_i^2)^{0.5} \quad (2)$$

式(2)中， β_0 ：源自h-BN(002)面之波峰半寬度、 β_i ：源自藉由標準試料(Si)之裝置的半寬度。

【0078】

(成形體的密度)

針對成形體，以質量計測定質量，又，以阿基米德方

法測定體積，從質量及體積之測定值算出密度。

【0079】

(h-BN粉末之 a1/b1 及 a2/b2)

與求出上述之 D_{50} 的情況同樣進行，調製 h-BN 粉末之分散液，測定粒度分布，而得到粒度分布曲線。在前述粒度分布曲線，求出粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $20.0\mu\text{m}$ 的範圍之波峰 A 之高度 a1、與粒徑 $20.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $200.0\mu\text{m}$ 的範圍之波峰 B 之高度 b1 之比 (a1/b1)。

又，將與前述分散液同樣進行調製之 h-BN 粉末的分散液，放入口徑 (I)40mm、高度 (H)60mm 之 50mL 玻璃製燒杯，以超音波產生機(「超音波均質機 US-150T」、日本精機製作所股份有限公司製、輸出 150W、振動頻率 19.5kHz) 進行 3 分鐘超音波處理。在前述超音波處理，如圖 3 所示，將超音波產生機之震盪器晶片(不銹鋼製、直徑(x)18mm 之圓筒形狀)13 前端以高出前述燒杯之中央部的底面 1cm 之高度(y)來設置。

針對超音波處理後之分散液，與上述同樣進行，測定粒度分布，而得到粒度分布曲線。在前述粒度分布曲線，求出粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $20.0\mu\text{m}$ 的範圍之波峰 A 之高度 a2、與粒徑 $20.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $200.0\mu\text{m}$ 的範圍之波峰 B 之高度 b2 之比 (a2/b2)。

作為針對實施例及比較例之 h-BN 粉末之粒度分布曲線的代表例，將針對實施例 2 之粒度分布曲線示於圖 2，又，將針對比較例 3 之粒度分布曲線示於圖 5。各圖之左側為超

音波處理前，右側為超音波處理後。

【0080】

(h-BN粉末之 $((c1-c2)/c1 \times 100)$)

藉由以乾式振動篩裝置(「佐藤式振動篩分機」、晃榮產業股份有限公司製)，重疊篩孔 $106\mu\text{m}$ 及 $45\mu\text{m}$ 之篩使用，進行60分鐘處理，分級h-BN粉末，得到分級為粒徑超過 $45\mu\text{m}$ 且 $106\mu\text{m}$ 以下之範圍內之粉末試料。

針對前述粉末試料，與求出上述之 $a1/b1$ 的情況同樣進行，調製粉末試料之分散液，測定粒度分布，而得到粒度分布曲線。在前述粒度分布曲線，求出粒徑 $45.0 \sim 150.0\mu\text{m}$ 的範圍內之最大波峰C之高度 $c1$ 。

又，將與前述分散液同樣進行調製之粉末試料的分散液，以超音波產生機(「超音波均質機US-150T」、日本精機製作所股份有限公司製、輸出150W、振動頻率19.5kHz)進行1分鐘超音波處理，針對處理後之分散液，與上述同樣進行，測定粒度分布，而得到粒度分布曲線。在前述粒度分布曲線，求出粒徑 $45.0 \sim 150.0\mu\text{m}$ 的範圍內之超音波處理後之最大波峰C之高度 $c2$ 。

從前述 $c1$ 及 $c2$ ，算出最大波峰C之高度之減少率 $((c1-c2)/c1 \times 100)[\%]$ 。

【0081】

(散熱薄片之熱傳導率)

將散熱薄片之熱擴散率 $[\text{m}^2/\text{s}]$ 以氬閃光分析儀(「LFA447 NanoFlash」、NETZSCH公司製)測定。於測定

值將乘上散熱薄片之比熱及密度之值，定為散熱薄片之厚度方向的熱傳導率 $[W/(m \cdot K)]$ 。尚，比熱係使用 h-BN： $0.8J/(g \cdot K)$ 、樹脂成分(源自基材)： $1.8J/(g \cdot K)$ 之理論值(室溫(25℃))計算，又，密度係使用 h-BN： $2.27g/cm^3$ 、樹脂成分(源自基材)： $1.17g/cm^3$ 之理論值(室溫(25℃))計算。

若熱傳導率為 $15W/(m \cdot K)$ 以上，則判定散熱性優異。

【0082】

(散熱薄片之耐電壓)

將散熱薄片之耐電壓(絕緣破壞電壓) $[kV/mm]$ 在耐電壓/絕緣抵抗測定裝置(「TOS9201/5101」、菊水電子工業股份有限公司製)，以昇壓速度 $0.1kV/sec$ 測定。

若耐電壓為 $10kV/mm$ 以上，則判定絕緣性優異。

【0083】將各實施例及比較例之 h-BN 粉末的摻合原料之細節示於下述表 1。又，於表 2 表示針對 h-BN 粉末及散熱薄片之評估結果。

【0084】

表1

	實施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
h-BN原料粉 [質量份]	65	65	65	65	65	65
氧化硼 [質量份]	35	35	35	35	35	35
碳化硼 [質量份] (碳原子換算 [質量份])	18 (3.9)	16 (3.5)	16 (3.5)	13 (2.8)	18 (3.9)	0 (0)
D ₅₀ [μm]	3	3	3	24	3	-
粉末 (1) [質量%]	80	80	70	60	95	80
粉末 (2) [質量%]	20	20	30	40	5	20

【0085】

表2

	實施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
h-BN粉末						
平均一次粒徑 [μm]	3.5	3.2	3.3	3.8	3.7	6.8
D ₅₀ [μm]	83.7	85.5	80.2	29.8	87.8	75.4
BET比表面積 [m^2/g]	4.2	4.2	4.3	4.0	4.1	6.1
容積密度 [g/cm^3]	0.84	0.86	0.86	0.65	0.82	0.62
波峰A (處理前) [μm]	8.5	7.8	9.3	8.5	13.1	18.5
a1	0.77	0.84	1.02	2.57	0.49	1.63
波峰B (處理前) [μm]	96.0	104.7	104.7	88.0	96.0	88.0
b1	7.63	7.17	7.46	3.13	8.38	7.27
a1/b1	0.10	0.12	0.14	0.82	0.06	0.22
波峰A (處理後) [μm]	3.6	3.9	3.9	4.2	3.3	13.1
a2	2.89	3.04	3.33	3.56	1.91	4.62
波峰B (處理後) [μm]	74.0	67.9	80.7	57.1	80.7	52.3
b2	4.05	3.09	2.87	1.85	6.35	2.08
a2/b2	0.71	0.98	1.16	1.92	0.30	2.22
最大波峰C (處理前) [μm]	96.0	96.0	104.7	96.0	96.0	104.7
c1	9.56	10.05	10.27	10.17	9.89	10.29
最大波峰C (處理後) [μm]	88.0	80.7	88.0	80.7	88.0	74.0
c2	7.86	7.79	8.12	7.07	7.69	5.65
$(c1-c2)/c1 \times 100$ [%]	18	22	21	30	22	45
散熱薄片						
熱傳導率 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	18.5	18.0	17.6	13.6	20.3	13.1
耐電壓 [kV/mm]	10	10	12	13	7	9

【0086】從表2所示之評估結果即可清楚明白，h-BN粉末之a1/b1較大，亦即，與粗粒(波峰B)相比較，微粒(波峰A)過多時(比較例1)，使用此製造之散熱薄片係熱傳導率較低者。h-BN粉末之a2/b2大，亦即，在超音波處理後，微粒(波峰A)與粗粒(波峰B)相比較過多時(比較例3)亦相同。

又，h-BN粉末之a1/b1及a2/b2皆過小時(比較例2)，使用此製造之散熱薄片係耐電壓低。

相對於此等，認為h-BN粉末之a1/b1及a2/b2為指定範圍內時(實施例1~3)，使用此製造之散熱薄片係熱傳導率及耐電壓皆高者。此被認為係因為h-BN粉末中之h-BN之一次粒子凝集體具有適度之凝集強度所造成。

【符號說明】

【0087】

- 1：凝集體
- 2：六方晶氮化硼(h-BN)之一次粒子
- 11：50mL玻璃製燒杯
- 12：水分散液
- 13：超音波產生機之震盪器晶片



201927689

【發明摘要】

【中文發明名稱】

六方晶氮化硼粉末及其製造方法以及使用其之組成物及散熱材

【中文】

本發明係提供一種作為樹脂等之絕緣性散熱材的填料使用時，可提高前述樹脂等之熱傳導率及耐電壓(絕緣破壞電壓)之六方晶氮化硼(h-BN)粉末及其製造方法以及使用前述h-BN粉末之組成物及散熱性及絕緣性優異之散熱材。針對平均一次粒徑、50%體積累積粒徑 D_{50} 、BET比表面積及容積密度為指定範圍內，在粒度分布曲線之粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $20.0\mu\text{m}$ 的範圍之波峰A、粒徑 $20.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $200.0\mu\text{m}$ 的範圍之波峰B，係使用包含h-BN之一次粒子凝集體的h-BN粉末，該h-BN之一次粒子凝集體係將該h-BN粉末以指定的條件進行3分鐘超音波處理時，處理前之波峰A之高度a1與波峰B之高度b1之比(a1/b1)，及處理後之波峰A之高度a2與波峰B之高度b2之比(a2/b2)為指定範圍內。

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種六方晶氮化硼粉末，其係包含六方晶氮化硼之一次粒子凝集體之六方晶氮化硼粉末，

且平均一次粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上且未滿 $10.0\mu\text{m}$ ，50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $10.0\sim 150.0\mu\text{m}$ ，BET比表面積為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且未滿 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ ，容積密度為 $0.50\sim 2.00\text{g}/\text{cm}^3$ ，

表示體積基準之頻度分布之粒度分布曲線中，在粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $20.0\mu\text{m}$ 之範圍具有波峰A，在粒徑 $20.0\mu\text{m}$ 以上且未滿 $200.0\mu\text{m}$ 之範圍具有波峰B，

將該六方晶氮化硼粉末以下述條件1進行3分鐘超音波處理時，處理前之前述波峰A之高度 a_1 與前述波峰B之高度 b_1 之比(a_1/b_1)為 $0.07\sim 0.80$ ，處理後之前述波峰A之高度 a_2 與前述波峰B之高度 b_2 之比(a_2/b_2)為 $0.40\sim 2.00$ ，

[條件1] 於口徑 40mm 且高度 60mm 之 50mL 玻璃製燒杯中，倒入該六方晶氮化硼粉末之 0.12% 質量%之 20°C 的水分散液 50mL ，將超音波產生機之震盪器之晶片前端以高出前述燒杯之中央部的底面 1cm 之高度來設置，並以輸出 150W 且振動頻率 19.5kHz 來進行超音波處理。

【第2項】

如請求項1之六方晶氮化硼粉末，其中，於表示將前述六方晶氮化硼粉末以振動篩分級為粒徑超過 $45\mu\text{m}$ 且 $106\mu\text{m}$ 以下之範圍內之粉末的體積基準之頻度分布之粒度分布曲線中，在粒徑 $45.0\sim 150.0\mu\text{m}$ 之範圍內具有最大波

峰 C，將經分級後之前述粉末以前述條件 1 進行 1 分鐘超音波處理時，相對於前述最大波峰 C 之處理前高度 c_1 ，處理後高度 c_2 之減少率 $((c_1 - c_2) / c_1 \times 100) [\%]$ 為 5% 以上且未滿 30%。

【第 3 項】

一種六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係製造如請求項 1 或 2 之六方晶氮化硼粉末之方法，且具有：

調製包含六方晶氮化硼原料粉 50～90 質量份與選自硼之含氧酸及氧化硼中 1 種或 2 種以上的硼化合物 10～50 質量份之混合粉末的步驟，與

於前述混合粉末 100 質量份中添加混合以碳原子換算為 3.0～10.0 質量份之選自石墨及含碳化合物中 1 種或 2 種以上的碳源，調製成形用材料的步驟，與

將前述成形用材料加壓成形，製作密度 1.40～1.70 g/cm^3 之成形體的步驟，與

將前述成形體於氮氣體環境下以 1000～2200℃ 燒成，得到燒成物的步驟，與

將前述燒成物粉碎並分級的步驟，

前述六方晶氮化硼原料粉之平均一次粒徑 L 與平均厚度 d 之比 (L/d) 為 2.0～15.0，50% 體積累積粒徑 D_{50} 為 0.20～5.00 μm ，BET 比表面積為 5.0～30.0 m^2/g ，結晶子徑為 150～400 Å 。

【第 4 項】

如請求項 3 之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中，

調製前述成形用材料的步驟中，前述碳源為碳化硼，前述混合粉末100質量份中添加混合該碳化硼15～20質量份。

【第5項】

如請求項4之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中，前述碳化硼係50%體積累積粒徑 D_{50} 為0.1～15.0 μm 之粉末。

【第6項】

一種組成物，其係含有選自樹脂及橡膠中1種或2種以上而成之基材，與如請求項1或2之六方晶氮化硼粉末。

【第7項】

一種散熱材，其係由如請求項6之組成物而成。

【第8項】

如請求項7之散熱材，其係散熱薄片。

