



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201722848 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：105127273

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 25 日

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

C09K5/14 (2006.01)

(30) 優先權：2015/09/03 日本

2015-174106

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

日本

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

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：6 共 63 頁

(54) 名稱

六方晶體氮化硼粉末、其製造方法、樹脂組成物及樹脂薄片

(57) 摘要

本發明係一種 hBN 粉末、該 hBN 粉末之製造方法、包含該 hBN 粉末之樹脂組成物及樹脂薄片，該 hBN 粉末係包含六方晶體氮化硼(hBN)之一次粒子的凝聚體之 hBN 粉末，其特徵為一次粒子徑未滿 10 μ m，一次粒子之平均長徑(L₁)與平均厚度(d₁)之比 [L₁/d₁] 為 5.0 以上 20 以下，BET 比表面積未滿 10m²/g，在分級成 45 μ m~106 μ m 的粒徑之前述 hBN 粉末的粒徑分布曲線，於粒徑 45 μ m~150 μ m 的範圍內具有一個最大峰值，使前述 hBN 粉末分散於水之分散液以 1 分鐘超音波處理時之下述式(1)算出之最大峰值的峰值減少率為 10%以上未滿 40%。

發明摘要

※申請案號：105127273

※申請日：105年08月25日

※IPC分類：*C01B 21/064* (2006.01)
C09K 5/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

六方晶體氮化硼粉末、其製造方法、樹脂組成物及樹脂薄片

【中文】

本發明係一種 hBN 粉末、該 hBN 粉末之製造方法、包含該 hBN 粉末之樹脂組成物及樹脂薄片，該 hBN 粉末係包含六方晶體氮化硼 (hBN) 之一次粒子的凝聚體之 hBN 粉末，其特徵為一次粒子徑未滿 $10\mu\text{m}$ ，一次粒子之平均長徑 (L_1) 與平均厚度 (d_1) 之比 [L_1/d_1] 為 5.0 以上 20 以下，BET 比表面積未滿 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，在分級成 $45\mu\text{m} \sim 106\mu\text{m}$ 的粒徑之前述 hBN 粉末的粒徑分布曲線，於粒徑 $45\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 的範圍內具有一個最大峰值，使前述 hBN 粉末分散於水之分散液以 1 分鐘超音波處理時之下述式 (1) 算出之最大峰值的峰值減少率為 10% 以上未滿 40%。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

六方晶體氮化硼粉末、其製造方法、樹脂組成物及樹脂薄片

【技術領域】

[0001] 本發明係關於六方晶體氮化硼（以下，亦單稱為「hBN」）粉末及包含其 hBN 粉末之樹脂薄片，尤其是關於含有以 hBN 之一次粒子所構成之凝聚體（以下，亦單稱為「凝聚體」）之高純度 hBN 粉末、該 hBN 粉末之製造方法、以及包含該 hBN 粉末之樹脂組成物及樹脂薄片。

【先前技術】

[0002] 由於 hBN 粒子具有類似石墨之層狀構造，熱傳導性、電絕緣性、化學安定性、固體潤滑性、耐熱衝擊性等之特性優異，活用此等之特性，被作為絕緣放熱材、固體潤滑劑、固體脫模劑、hBN 燒結體製造用原料等使用。

[0003] 以往，一般而言 hBN 粉末係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，於氮環境下或非氧化性氣體環境下以比較低的溫度進行燒成來製造結晶性較低之粗製 hBN 粉末，其次將此所得之粗製 hBN

粉末於非氧化性氣體環境下、以高溫進行燒成使結晶成長而獲得（專利文獻 1~3）。

[0004] 將如此之 hBN 粉末作為填料，含有在環氧樹脂或矽氧橡膠等之樹脂材料之薄片或膠帶、油脂等，例如被作為用以有效率地去除從電子零件所產生的熱之具有電絕緣性的熱傳導性薄片或熱傳導性油脂等之熱傳導性構件使用。為了此等之熱傳導性構件的熱傳導性進一步提昇，正進行嘗試提高在熱傳導性構件中之 hBN 粉末的填充率。

然而，hBN 之一次粒子一般為鱗片狀的粒子形狀，由於一次粒子之平均長徑與平均厚度的比為高，提昇填充率時一次粒子易整列於一定方向，在如成形包含 hBN 粉末之樹脂組成物而成之熱傳導性薄片般的成形品中，變成於特性易產生各向異性。產生如此之各向異性時，降低熱傳導性、電絕緣性、耐熱衝擊性等之特性。

[0005] 因此，近年來以將在熱傳導性薄片之 hBN 粉末的填充性提昇及抑制各向異性作為目的，正使用將包含凝聚 hBN 之一次粒子而成的二次粒子（凝聚體）之 hBN 粉末混合在樹脂的方法（專利文獻 4、5）。

然而，凝聚體的強度不夠充分時，在與樹脂的複合化過程中，凝聚體崩壞，於熱傳導性薄片產生各向異性，又，為了防止凝聚體的崩壞，有無法充分提昇在熱傳導性薄片中之 hBN 粉末的填充率，降低熱傳導性的問題。

[0006] 因此，以將在 hBN 粉末之熱傳導性薄片中之

填充率的提昇及提昇熱傳導性作為目的，正嘗試將碳化硼以氮環境中、1800℃以上的條件進行氮化處理後，藉由混合三氧化二硼或其前驅物，進行燒成去除碳成分，而得到hBN粉末（專利文獻6、7）。

然而，由於碳化硼之氮化硼化反應速度非常慢，於將僅碳化硼與氮反應之方法，需要長時間，有增大製造成本的問題。又，以此等之製造方法所得之hBN粉末係熱傳導性尚未充分，期望進一步提昇。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0007]

〔專利文獻1〕日本特開昭61-286207號公報

〔專利文獻2〕日本專利第3461651號說明書

〔專利文獻3〕日本特公平5-85482號公報

〔專利文獻4〕日本特開2011-098882號公報

〔專利文獻5〕日本特開2005-343728號公報

〔專利文獻6〕日本專利第4750220號說明書

〔專利文獻7〕日本專利第5081488號說明書

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

[0008] 本發明係含有以hBN之一次粒子所構成之凝聚體的高純度之hBN粉末，以提供一種較以往更抑制各向異性，且具有優異熱傳導性之hBN粉末、該hBN粉末

之製造方法、以及包含該 hBN 粉末之樹脂組成物及樹脂薄片作為課題。

[用以解決課題之手段]

[0009] 發明者們努力研究的結果，發現一種含有以 hBN 之一次粒子所構成之凝聚體的 hBN 粉末，藉由 hBN 之一次粒子徑、一次粒子之平均長徑 (L_1) 與平均厚度 (d_1) 之比 [L_1/d_1] (以下，亦單稱為「比 [L_1/d_1]」)、及 BET 比表面積為特定的範圍，且凝聚體的強度為特定的範圍內，可解決前述課題。又，發現凝聚體的強度係在 hBN 粉末之粒徑分布曲線中，在特定的範圍內具有一個最大峰值，著眼於使該 hBN 粉末分散於水之分散液以 1 分鐘超音波處理時之該最大峰值的減少率，發現可調整該凝聚體的強度。

本發明係建立在上述之卓見者。

[0010] 亦即，本發明係提供以下之 [1] ~ [13]。

[1] 一種六方晶體氮化硼粉末，其係包含六方晶體氮化硼之一次粒子的凝聚體之六方晶體氮化硼粉末，其特徵為一次粒子徑未滿 $10\mu\text{m}$ ，一次粒子之平均長徑 (L_1) 與平均厚度 (d_1) 之比 [L_1/d_1] 為 5.0 以上 20 以下，BET 比表面積未滿 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，在分級成 $45\mu\text{m}$ 以上 $106\mu\text{m}$ 以下粒徑之前述六方晶體氮化硼粉末的粒徑分布曲線，於粒徑 $45\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下的範圍內具有一個最大峰值，使前述六方晶體氮化硼粉末分散於水之分散液以 1 分鐘超音波

處理時之下述式 (1) 算出之最大峰值的峰值減少率為 10% 以上未滿 40% ,

峰值減少率 = [(處理前之最大峰值高度 (a)) - (處理後之最大峰值高度 (b))] / (處理前之最大峰值高度 (a)) (1) 。

[2] 如上述 [1] 之六方晶體氮化硼粉末，其中，BET 比表面積為 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[3] 如上述 [1] 或 [2] 之六方晶體氮化硼粉末，其中，BET 比表面積為 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[4] 如上述 [1] ~ [3] 中任一項之六方晶體氮化硼粉末，其中，結晶直徑為 260\AA 以上 1000\AA 以下。

[5] 如上述 [1] ~ [4] 中任一項之六方晶體氮化硼粉末，其中，體積密度為 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[6] 一種樹脂組成物，其係含有 10 體積% 以上 90 體積% 以下之如上述 [1] ~ [5] 中任一項之六方晶體氮化硼粉末。

[7] 一種樹脂薄片，其係由如上述 [6] 之樹脂組成物或其硬化物所構成。

[8] 一種如上述 [1] ~ [5] 中任一項之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其係具有混合包含 50 質量% 以上 90 質量% 以下之氮化硼微粉末 (A) 、及 10 質量% 以上 50 質量% 以下之一般式 $(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ [惟， $X=0\sim$

3) 所示之硼化合物 (B) 的混合粉末 100 質量份、與以碳換算為 1.0 質量份以上 15 質量份以下之碳源 (C)，並在進行成形後，於包含氮氣體之環境下進行燒成之步驟，氮化硼微粉末 (A) 之一次粒子的平均長徑 (L_2) 與平均厚度 (d_2) 之比 [L_2/d_2] 為 2.0 以上 15 以下，50% 體積累積粒徑 D_{50} 為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，BET 比表面積為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下，結晶直徑為 150\AA 以上 400\AA 以下。

[9] 如上述 [8] 之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其中，氮化硼微粉末 (A) 之 50% 體積累積粒徑 D_{50} 為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

[10] 如上述 [8] 或 [9] 之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其中，氮化硼微粉末 (A) 之 BET 比表面積為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[11] 如上述 [8] ~ [10] 中任一項之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其中，氮化硼微粉末 (A) 之結晶直徑為 200\AA 以上 400\AA 以下。

[12] 如上述 [8] ~ [11] 中任一項之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其係具有混合包含 50 質量% 以上 90 質量% 以下之氮化硼微粉末 (A)、及 10 質量% 以上 50 質量% 以下之一般式 $(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ [惟， $X=0\sim 3$] 所示之硼化合物 (B) 的混合粉末 100 質量份、與以碳換算為 1.0 質量份以上 15 質量份以下之碳源 (C)，並在進行成形後，於包含氮氣體之環境下進行燒成之步驟，

氮化硼微粉末 (A) 之一次粒子的平均長徑 (L_2) 與平均厚度 (d_2) 之比 [L_2/d_2] 為 2.0 以上 15 以下，50% 體積累積粒徑 D_{50} 為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下，BET 比表面積為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下，結晶直徑為 200\AA 以上 400\AA 以下。

[13] 如上述 [8] ~ [12] 中任一項之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其中，碳源 (C) 為選自石墨及碳化硼中之 1 種或 2 種。

[發明的效果]

[0011] 根據本發明，可提供一種含有以 hBN 之一次粒子所構成之凝聚體的高純度之 hBN 粉末，其係較以往更抑制各向異性，且具有優異熱傳導性之 hBN 粉末、該 hBN 粉末之製造方法、以及包含該 hBN 粉末之樹脂組成物及樹脂薄片。

【圖式簡單說明】

[0012]

[圖 1] 係有關本發明之 hBN 之一次粒子的凝聚體之模式圖。

[圖 2] 係於實施例 1 所得之 hBN 之一次粒子的凝聚體之 SEM 像。

[圖 3] 係於實施例 1 所得之 hBN 之一次粒子的凝聚體之擴大 SEM 像。

〔圖 4〕係於比較例 2 所得之 hBN 之一次粒子的凝聚體之擴大 SEM 像。

〔圖 5〕係包含本發明之六方晶體氮化硼粉末的樹脂薄片之模式圖。

〔圖 6〕係實施例 1 之超音波處理前後的粒徑分布曲線圖。

【實施方式】

[0013]

〔六方晶體氮化硼粉末〕

本發明之六方晶體氮化硼粉末，其係包含六方晶體氮化硼之一次粒子的凝聚體之六方晶體氮化硼粉末，其特徵為一次粒子徑未滿 $10\mu\text{m}$ ，一次粒子之平均長徑 (L_1) 與平均厚度 (d_1) 之比 [L_1/d_1] 為 5.0 以上 20 以下，BET 比表面積未滿 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，在分級成 $45\mu\text{m}$ 以上 $106\mu\text{m}$ 以下粒徑之前述六方晶體氮化硼粉末的粒徑分布曲線，於粒徑 $45\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下的範圍內具有一個最大峰值，使前述六方晶體氮化硼粉末分散於水之分散液以 1 分鐘超音波處理時之下述式 (1) 算出之最大峰值的峰值減少率 (以下，亦單稱為「峰值減少率」) 為 10% 以上未滿 40%。

峰值減少率 = [(處理前之最大峰值高度 (a)) - (處理後之最大峰值高度 (b))] / (處理前之最大峰值高度 (a)) (1)。

[0014] 根據本發明，係含有以 hBN 之一次粒子所構成之凝聚體的高純度之 hBN 粉末，可得到較以往更抑制各向異性，且具有優異熱傳導性之 hBN 粉末。可得到如此之效果的理由雖尚未確定，但認為係如以下。

本發明之 hBN 粉末由於構成凝聚體之 hBN 的一次粒子為特定的範圍之粒子徑，比 $[L_1/d_1]$ 及 BET 比表面積為特定的範圍，包含緻密之凝聚體，又，由於以特定的條件測定之凝聚體的強度為特定的範圍內，故含有強固之凝聚體。因此，在與樹脂的複合化過程中，凝聚體並未崩壞，可維持顆粒形狀，可提昇在樹脂組成物中之 hBN 粉末的填充率。其結果認為是可表現高度熱傳導性。

又，推定由於本發明之 hBN 粉末含有緻密且強固之凝聚體，故抑制藉由凝聚體的崩壞，而一次粒子整列於一定方向，可抑制各向異性。

惟，此等為推定，本發明並非被限定於此等之機制。

[0015]

<一次粒子>

本發明之 hBN 粉末的一次粒子徑從提昇熱傳導性的觀點來看，平均為未滿 $10\mu\text{m}$ ，較佳為 $0.50\mu\text{m}$ 以上未滿 $10\mu\text{m}$ ，更佳為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $1.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $2.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $2.0\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下。包含由一次粒子徑未滿 $10\mu\text{m}$ 之較小之一次

粒子所構成之緻密的凝聚體之 hBN 粉末，在與樹脂的複合化過程中，凝聚體不崩壞而是維持顆粒形狀，可提昇在樹脂組成物中之填充率。因此，可提昇熱傳導性。

尚，一次粒子徑係一次粒子之長徑的數平均值，係藉由實施例所記載之方法測定者。

[0016] 本發明之 hBN 粉末所包含之一次粒子為鱗片狀。於此所謂「鱗片狀」，係意指一次粒子之平均長徑 (L_1) 與平均厚度 (d_1) 之比 [L_1/d_1] 為 5.0 以上 20 以下的形狀。如此即使一次粒子為鱗片狀的情況下，由於該一次粒子構成凝聚體，可提昇在樹脂組成物中之 hBN 粉末的填充率。又，由於凝聚體的強度較高，故可抑制凝聚體的崩壞，防止或抑制一次粒子往一定方向配向，可抑制各向異性。

在本說明書中，所謂「平均長徑」係意指一次粒子之長徑的數平均值，所謂「平均厚度」係意指一次粒子的厚度之數平均值。又，所謂「長徑」係意指鱗片狀粒子之平面方向的最大徑。

在本發明之 hBN 粉末之一次粒子的比 [L_1/d_1]，從抑制各向異性，提昇熱傳導性的觀點來看為 5.0 以上 20 以下，較佳為 7.0 以上 18 以下，更佳為 9.0 以上 17 以下，再更佳為 9.5 以上 16 以下，又再更佳為 10 以上 15 以下，又再更佳為 10.5 以上 14.5 以下。

尚，hBN 粉末所包含之一次粒子的比 [L_1/d_1] 係藉由實施例所記載之方法測定者。

[0017]

<hBN 粉末>

本發明之 hBN 粉末之 BET 比表面積從提昇熱傳導性的觀點來看，為未滿 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $9.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又再更佳為 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又再更佳為 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又再更佳為 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又再更佳為 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。BET 比表面積未滿 $10\text{m}^2/\text{g}$ 時，hBN 粉末所包含之凝聚體的比表面積亦變小，製造樹脂組成物時，納入凝聚體內部之樹脂成分的量變少。因此，認為相對性存在於凝聚體間之樹脂成分的量增多，凝聚體之相對於樹脂成分的分散性提昇，hBN 粉末與樹脂成分的親密感變良好，提昇熱傳導性。

尚，hBN 粉末之 BET 比表面積係以藉由實施例所記載之流動法所致之 BET1 點法所測定者。

[0018] 本發明之 hBN 粉末係在分級成 $45\mu\text{m}$ 以上 $106\mu\text{m}$ 以下粒徑之該 hBN 粉末的粒徑分布曲線，於粒徑 $45\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下的範圍內具有一個最大峰值，使前述 hBN 粉末分散於水之分散液以 1 分鐘超音波處理時之下述式 (1) 算出之最大峰值的減少率為 10% 以上未滿 40%。

$$\text{峰值減少率} = \left[\left(\text{處理前之最大峰值高度 (a)} \right) - \left(\text{處理後之最大峰值高度 (b)} \right) \right] / \left(\text{處理前之最大峰值高度 (a)} \right) \quad (1)$$

前述粒徑分布曲線係使用藉由雷射繞射散射法所致之粒度分布計來測定，說到此峰值減少率越低 hBN 粉末的崩壞強度越高，則峰值減少率係成為表示 hBN 粉末的崩壞強度的指標。據此，藉由將峰值減少率定為未滿 40%，在與樹脂的複合化過程中，可防止或抑制凝聚體破壞。又，藉由將峰值減少率定為 10%以上，提昇絕緣性。進而，藉由將峰值減少率定為 10%以上，作為成形樹脂組成物而成之樹脂薄片使用的情況下，提昇成形性，並藉由於樹脂薄片內凝聚體適度變形，提昇填料即 hBN 粉末的接觸性，形成熱傳導路徑而可表現高度熱傳導性。從該觀點來看，hBN 粉末的峰值減少率係 10%以上未滿 40%，較佳為 15%以上 38%以下，更佳為 20%以上 35%以下，再更佳為 23%以上 30%以下，又再更佳為 23%以上 28%以下。

尚，hBN 粉末的峰值減少率係藉由實施例所記載之方法所測定者。

又，在本發明所謂「分級成 45 μm 以上 106 μm 以下粒徑」，係決定供於峰值減少率的測定之本發明之 hBN 粉末的前處理條件者，並非規定本發明之 hBN 粉末本身。

[0019] 本發明之 hBN 粉末的結晶直徑，從提昇熱傳導性及抑制熱傳導率的各向異性的觀點來看，較佳為 260 \AA 以上 1000 \AA 以下，更佳為 280 \AA 以上 750 \AA 以下，再更佳為 300 \AA 以上 500 \AA 以下，又再更佳為 320 \AA 以上 400 \AA 以下。結晶直徑為 260 \AA 以上時，可抑制結晶子之不整合

性，表現高度熱傳導性。又，結晶直徑為 1000\AA 以下時，可抑制熱傳導性之各向異性。

尚，此結晶直徑係藉由實施例所記載之方法所測定者。

[0020] 本發明之 hBN 粉末的體積密度，從提昇凝聚體的強度的觀點來看，較佳為 0.50g/cm^3 以上，更佳為 0.60g/cm^3 以上，再更佳為 0.70g/cm^3 以上，又再更佳為 0.75g/cm^3 以上，又再更佳為 0.80g/cm^3 以上。

尚，hBN 粉末的體積密度係藉由實施例所記載之方法所測定者。

[0021] 本發明之 hBN 粉末的 50% 體積累積粒徑 (D_{50})，從提昇凝聚體的強度及提昇填充率的觀點來看，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $15\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $20\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $30\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $35\mu\text{m}$ 以上 $45\mu\text{m}$ 以下。

尚，hBN 粉末的 50% 體積累積粒徑 (D_{50}) 係藉由實施例所記載之方法所測定者。

[0022] 本發明之 hBN 粉末從提昇熱傳導性的觀點來看，使用減壓吸引型篩分機（噴氣篩 (Air jet sieve)）所求得之篩目 $45\mu\text{m}$ 篩上之粉末含有率較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，再更佳為 70 質量%以上，又再更佳為 75 質量%以上，又再更佳為 80 質量%以上，從製造容易性的觀點來看，較佳為 90 質量%以下，更佳為

85 質量%以下。

尚，篩目 45 μm 篩上之粉末含有率係藉由實施例所記載之方法所測定者。

[0023] 本發明之 hBN 粉末由於包含上述之凝聚體，凝聚體不崩壞而是可維持顆粒形狀，即使提昇在樹脂組成物中之 hBN 粉末的填充率，亦防止或抑制一次粒子徑往一定方向配向。因此，藉由使用該 hBN 粉末，可得到抑制各向異性，且具有優異熱傳導率之樹脂組成物及樹脂薄片。

[0024] 本發明之 hBN 粉末的純度，亦即在本發明之 hBN 粉末中之 hBN 的純度從提昇熱傳導性的觀點來看，較佳為 96 質量%以上，更佳為 98 質量%以上，再更佳為 99 質量%以上，又再更佳為 99.5 質量%以上，又再更佳為 99.8 質量%以上。

尚，此 hBN 粉末的純度可藉由實施例所記載之方法測定。

[0025] 本發明之 hBN 粉末中之氧化硼的含量（以下，亦單稱為「 B_2O_3 含量」），從提昇熱傳導性及生產優位性的觀點來看，較佳為 0.001 質量%以上 0.120 質量%以下，更佳為 0.005 質量%以上 0.110 質量%以下，再更佳為 0.008 質量%以上 0.100 質量%以下，又再更佳為 0.010 質量%以上 0.080 質量%以下，又再更佳為 0.020 質量%以上 0.070 質量%以下。

尚，此 B_2O_3 含量可藉由實施例所記載之方法測定。

在本發明之 hBN 粉末中之氧化鈣（以下，亦單稱為「CaO」）的含量，從提昇熱傳導性的觀點來看，較佳為 0.50 質量%以下，更佳為 0.20 質量%以下，再更佳為 0.10 質量%以下，又再更佳為 0.05 質量%以下，又再更佳為 0.04 質量%以下，又再更佳為 0.03 質量%以下，又再更佳為 0.02 質量%以下。

尚，在此 hBN 粉末中之 CaO 的含量可藉由實施例所記載之方法測定。

在本發明之 hBN 粉末中之碳的含量，從提昇熱傳導性及電絕緣性的觀點來看，較佳為 0.50 質量%以下，更佳為 0.20 質量%以下，再更佳為 0.10 質量%以下，又再更佳為 0.05 質量%以下，又再更佳為 0.04 質量%以下，又再更佳為 0.03 質量%以下，又再更佳為 0.02 質量%以下。

尚，在此 hBN 粉末中之碳的含量可藉由實施例所記載之方法測定。

[0026]

<表面處理>

本發明之 hBN 粉末係分散於樹脂成分中製造樹脂組成物時，以提高對於樹脂成分之分散性，提昇加工性等為目的，如有必要可使用各種偶合劑等實施表面處理。

[0027]

（偶合劑）

作為偶合劑，雖可列舉矽烷系、鈦酸酯系、鋁系等，但此等當中從效果的點來看，較佳為矽烷系偶合劑。作為

矽烷系偶合劑，尤其是優選使用 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -（2-胺基乙基）胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -（2-胺基乙基）胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β -（N-乙烯基苄基胺基乙基）- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷及 N- β -（N-乙烯基苄基胺基乙基）- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷等之胺基矽烷化合物。

[0028]

〔六方晶體氮化硼粉末的製造方法〕

本發明之六方晶體氮化硼粉末（hBN 粉末）從抑制各向異性的觀點、及提昇熱傳導性的觀點來看，較佳為藉由具有混合包含 50 質量%以上 90 質量%以下之氮化硼微粉末（A）（以下，亦單稱為「BN 微粉末（A）」）、及 10 質量%以上 50 質量%以下之一般式 $(B_2O_3) \cdot (H_2O)_x$ 〔惟， $x=0 \sim 3$ 〕所示之含氧之硼化合物（B）（以下，亦單稱為「硼化合物（B）」）的混合粉末 100 質量份、與以碳換算為 1.0 質量份以上 15 質量份以下之碳源（C），並在進行成形後，於包含氮氣體之環境下進行燒成之步驟的製造方法而得到。

尚，本發明之 hBN 粉末較佳為於上述燒成步驟後，進一步實施粉碎及分級中之至少一個，而得到 hBN 粉末，更佳為實施粉碎及分級兩者而得到 hBN 粉末。

以下，針對氮化硼微粉末（BN 微粉末）（A）、硼化合物（B）及碳源（C）進行說明，其次，針對混合、

成形、燒成、粉碎及分級之各步驟進行說明。

[0029]

<混合粉末>

於本發明之製造方法使用之混合粉末，係包含 50 質量%以上 90 質量%以下之 BN 微粉末 (A)、及 10 質量%以上 50 質量%以下之硼化合物 (B)。該 BN 微粉末 (A) 其一次粒子的平均長徑 (L_2) 與平均厚度 (d_2) 之比 [L_2/d_2] (以下，亦單稱為「比 [L_2/d_2]」) 為 2.0 以上 15 以下，50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，BET 比表面積為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下，結晶直徑為 150\AA 以上 400\AA 以下。

藉由包含 BN 微粉末 (A)，由於由該 BN 微粉末 (A) 所得之成形體中，密集 BN 粒子，於燒成中以 BN 粒子彼此交織狀態進行粒子成長，可得到包含緻密且強固之凝聚體的 hBN 粉末。藉此，抑制後述之樹脂組成物及於樹脂薄片中之 hBN 之一次粒子的各向異性，且可提昇樹脂組成物及樹脂薄片之熱傳導性。

前述混合粉末較佳為混合 BN 微粉末 (A) 與硼化合物 (B)，以 BN 微粉末 (A) 的含量成為 50 質量%以上 90 質量%以下，硼化合物 (B) 的含量成為 10 質量%以上 50 質量%以下的方式進行而得到。

[0030]

[氮化硼微粉末 (A)]

BN 微粉末 (A) 係具有六方晶體之結晶構造者，在

BN 微粉末 (A) 之一次粒子的比 $[L_2/d_2]$ ，從抑制樹脂組成物及樹脂薄片中之 hBN 之一次粒子的各向異性的觀點、及提昇樹脂組成物及樹脂薄片之熱傳導性的觀點來看，為 2.0 以上 15 以下，較佳為 5.0 以上 10 以下，更佳為 5.0 以上 8.0 以下，再更佳為 5.0 以上 7.0 以下。

BN 微粉末 (A) 之 50% 體積累積粒徑 D_{50} ，從抑制樹脂組成物及於樹脂薄片中之 hBN 之一次粒子的各向異性的觀點、及提昇樹脂組成物及樹脂薄片之熱傳導性的觀點來看，為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $5.00\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $4.00\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $3.00\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $1.00\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $0.90\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $0.30\mu\text{m}$ 以上 $0.80\mu\text{m}$ 以下。

BN 微粉末 (A) 之 BET 比表面積，從抑制樹脂組成物及樹脂薄片中之 hBN 之一次粒子的各向異性的觀點、及提昇樹脂組成物及樹脂薄片之熱傳導性的觀點來看，為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較佳為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又再更佳為 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又再更佳為 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $12\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又再更佳為 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $11\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又再更佳為 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

BN 微粉末 (A) 的結晶直徑，從抑制樹脂組成物及樹脂薄片中之 hBN 之一次粒子的各向異性的觀點、及提

昇樹脂組成物及樹脂薄片之熱傳導性的觀點來看，為 150Å 以上 400Å 以下，較佳為 180Å 以上 400Å 以下，更佳為 200Å 以上 400Å 以下，再更佳為 220Å 以上 350Å 以下，又再更佳為 230Å 以上 320Å 以下，又再更佳為 240Å 以上 300Å 以下。

BN 微粉末 (A) 的純度較佳為 95 質量%以上，更佳為 97 質量%以上，再更佳為 99 質量%以上。

[0031] 在前述混合粉末中之 BN 微粉末 (A) 的含量為 50 質量%以上 90 質量%以下。在前述混合粉末中之 BN 微粉末 (A) 的含量為 50 質量%以上時，藉由將該混合粉末作為原料使用，可以高效率製造本發明之 hBN 粉末。BN 微粉末 (A) 的含量為 90 質量%以下時，可抑制 BN 微粉末 (A) 的使用量並且有效率地製造。從該觀點來看，在前述混合粉末中之 BN 微粉末 (A) 的含量較佳為 55 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，而且較佳為 85 質量%以下，更佳為 80 質量%以下，再更佳為 75 質量%以下，又再更佳為 70 質量%以下。

[0032]

[硼化合物 (B)]

作為一般式 $(B_2O_3) \cdot (H_2O)_x$ [惟， $X=0 \sim 3$] 所示之硼化合物 (B)，可列舉選自正硼酸 (H_3BO_3)、偏硼酸 (HBO_2)、四硼酸 ($H_2B_4O_7$) 等之硼含氧酸及硼酸酐 (B_2O_3) 等之硼氧化物中之 1 種或 2 種以上。其中，硼酸酐 (B_2O_3) 從容易取得且與 BN 微粉末 (A) 的混合性良

好的觀點來看，較佳。

硼化合物（B）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 99 質量%以上，又再更佳為 100 質量%。

[0033] 在前述混合粉末中之硼化合物（B）的含量為 10 質量%以上 50 質量%以下。在前述混合粉末中之硼化合物（B）的含量為 10 質量%以上時，可抑制 BN 微粉末（A）的使用量並且有效率地製造。硼化合物（B）的含量為 50 質量%以下時，可以高效率製造本發明之 hBN 粉末。從該觀點來看，在前述混合粉末中之硼化合物（B）的含量較佳為 15 質量%以上，更佳為 20 質量%以上，再更佳為 25 質量%以上，又再更佳為 30 質量%以上，而且較佳為 45 質量%以下，更佳為 40 質量%以下。

[0034] 尚，在前述混合粉末中之 BN 微粉末（A）及硼化合物（B）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 99 質量%以上，又再更佳為 100 質量%。

前述混合粉末在不阻礙本發明的效果的範圍內，雖可含有其他成分，但在前述混合粉末中之其他成分的含量較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下，再更佳為 1 質量%以下，又再更佳為未含有其他成分。

[0035]

<碳源（C）>

本發明之製造方法係相對於前述混合粉末 100 質量

份，混合以碳換算為 1.0 質量份以上 15 質量份以下之碳源（C）。

本發明之製造方法所使用之碳源（C）為碳或含有碳之化合物。作為本發明所使用之碳源（C），除了石墨之外，可列舉碳黑、碳化硼、糖類、三聚氰胺、酚樹脂等，較佳為選自石墨及碳化硼中之 1 種或 2 種。又，碳源（C）從凝聚體之強度的觀點及減低製造成本的觀點來看，可併用石墨及碳化硼。

在碳源（C）中之碳的含量較佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上，再更佳為 99 質量%以上，又再更佳為 100 質量%。

碳源（C）以碳換算為 1.0 質量份以上的情況下，由於促進一次粒子之粒成長，同時進行硼化合物之氮化，提昇凝聚體的結晶性，故提昇凝聚體的崩壞強度。碳源（C）以碳換算為 15 質量份以下的情況下，防止未反應之碳成分作為異物亦即作為黑色異物殘留，提昇白色度或電絕緣性。

從該觀點來看，相對於前述混合粉末 100 質量份，碳源（C）之摻合量以碳換算較佳為 1.0 質量份以上 13 質量份以下，更佳為 2.0 質量份以上 10 質量份以下，再更佳為 2.0 質量份以上 8.0 質量份以下，又再更佳為 2.5 質量份以上 5.0 質量份以下。

[0036] 在本發明之製造方法，碳源（C）從熱傳導性的觀點來看，較佳為包含碳化硼（以下，亦單稱為

「 B_4C 」)。相對於前述混合粉末 100 質量份，作為碳源（C），碳化硼的摻含量以碳換算較佳為 1.0 質量份以上 15 質量份以下，更佳為 1.0 質量份以上 13 質量份以下，再更佳為 2.0 質量份以上 10.0 質量份以下，又再更佳為 2.0 質量份以上 8.0 質量份以下，又再更佳為 2.5 質量份以上 5.0 質量份以下。

藉此，將碳化硼結晶內的碳作為起點，進行 hBN 的生成，從 1mol 之 B_4C 生成 4mol 之 hBN，促進對 hBN 一次粒子的厚度方向之粒成長，由於有助於緻密且強固之凝聚體的生成，故對熱傳導率的提昇亦為有利。又，在與樹脂的複合化過程中，維持顆粒形狀，可防止或抑制凝聚體崩壞。

又，作為碳源（C）併用石墨及碳化硼的情況下，與使用僅碳化硼的情況進行比較，可縮短燒成時間減低製造成本，且可減低起因於碳化硼之黑色異物數。進而，亦可自作為碳源（C）使用僅石墨時之從石墨表面所生成之結晶核，藉由溶解析出經成長之 hBN 粉末，製造維持碳化硼粒子之形態之包含緻密且強固之凝聚體的 hBN 粉末。

在碳化硼中之碳化硼的含量較佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上，再更佳為 99 質量%以上，又再更佳為 100 質量%。

又，在併用石墨及碳化硼的情況之碳化硼相對於石墨的質量比（碳化硼/石墨）以碳換算較佳為 5/95~50/50，更佳為 10/90~40/60，再更佳為 20/80~35/65。

[0037]

(混合)

本發明之製造方法，係首先具有混合 BN 微粉末 (A) 及硼化合物 (B) 得到混合粉末後，混合該混合粉末與碳源 (C) 而得到混合物之混合步驟。此等之混合方法中並未特別限制，雖可為濕式混合及乾式混合之任一皆可，但較佳為濕式混合。濕式混合可使用亨舍爾混合機、球磨機、螺帶式混合機等之一般的混合機來進行。

又，混合時可添加黏結劑進行混合。作為此黏結劑，雖並未特別限制，但可列舉聚乙烯醇 (PVA)、纖維素、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 等之樹脂，較佳為使用聚乙烯醇。

黏結劑較佳為作為將此等之樹脂溶解於水之黏結劑水溶液使用。此黏結劑水溶液中之樹脂含量較佳為 1 質量%以上 15 質量%以下，更佳為 1 質量%以上 10 質量%以下，再更佳為 1 質量%以上 5 質量%以下。相對於前述混合粉末 100 質量份，黏結劑水溶液的混合，亦即摻含量較佳為 1 質量份以上 20 質量份以下，更佳為 5 質量份以上 15 質量份以下，再更佳為 8 質量份以上 12 質量份以下。

[0038]

(成形)

其次，具有將藉由上述之混合所得之混合物成形成適當之形狀，而得到成形體之步驟。該形狀雖並未特別限制，但從作業容易性的觀點來看，較佳為平板等之圓柱

狀。

成形從凝聚 hBN 之一次粒子而成之凝聚體的強度的提昇、生產性、操作之良好、反應性的觀點來看，以成形體的密度較佳為 0.50g/cm^3 以上，更佳為 0.80g/cm^3 以上，再更佳為 1.0g/cm^3 以上，而且較佳為 2.0g/cm^3 以下，更佳為 1.8g/cm^3 以下，再更佳為 1.5g/cm^3 以下的方式進行。

尚，所謂「成形體之密度」，係意指上述混合為濕式混合的情況下，乾燥前之成形體的密度，上述混合時使用黏結劑及水的情況下，「成形體的密度」係包含黏結劑及水之成形體的密度。

[0039]

(燒成)

本發明之製造方法係具有燒成藉由上述之成形所得之成形體之步驟。藉由加壓成形前述混合物而成為成形體後再進行燒成，成形體中所包含之硼化合物 (B) 與碳源 (C) 所包含之碳進行反應，生成崩壞强度高之 hBN 凝聚體，而得到本發明之 hBN 粉末。尚，未成形而進行燒成的情況下，充分製造崩壞强度高之 hBN 凝聚體有困難。

燒成時之環境為包含氮氣體之環境。在包含氮氣體之環境中之氮氣體濃度較佳為 60 體積%以上，更佳為 80 體積%以上，再更佳為 90 體積%以上，又再更佳為 99 體積%以上。氧氣體較少者為佳。

燒成溫度較佳為 1000°C 以上 2200°C 以下。燒成溫度為 1000°C 以上時，進行充分之還原氮化反應。又為 2200

°C 以下時，防止引起 hBN 的分解。從該觀點來看，燒成溫度更佳為 1500°C 以上 2200°C 以下，再更佳為 1600°C 以上 2200°C 以下，又再更佳為 1700°C 以上 2200°C 以下。

燒成時間較佳為 1 小時以上 20 小時以下。燒成時間為 1 小時以上時，充分進行還原氫化反應，防止未反應之碳成分作為黑色物殘留。又為 20 小時以下時，減低燒成成本。從此觀點來看，更佳為 1 小時以上 15 小時以下，再更佳為 3 小時以上 10 小時以下，又再更佳為 4 小時以上 9 小時以下，又再更佳為 5 小時以上 7 小時以下。

尚，於燒成之前可進行乾燥。乾燥溫度較佳為 150°C 以上 400°C 以下，更佳為 200°C 以上 400°C 以下，乾燥時間較佳為 6 小時以上 8 小時以下。

[0040]

（粉碎）

其次，較佳為將藉由燒成所得之燒成物進行粉碎。

粉碎方法中並未特別限制，可採用顎式粉碎、粗軋輥粉碎等。

（分級）

其次，較佳為於上述燒成步驟後將藉由粉碎所得之粉碎物進行分級。

分級方法中並未特別限制，可藉由振動篩裝置、氣流分級、水篩、離心分離等進行分級。其中，較佳為藉由振動篩裝置進行分級。作為振動篩裝置，可列舉乾式振動篩

裝置〔晃榮產業（股）製、商品名「佐藤式振篩機」〕等。

分級所使用之篩的篩目，可因應使用包含所得之 hBN 粉末之樹脂組成物的熱傳導性構件之用途而適當選擇。

將本發明之 hBN 粉末使用在樹脂薄片的情況下，篩的篩目可因應樹脂薄片的膜厚適當選擇，較佳為 50 μm 以上 150 μm 以下，更佳為 60 μm 以上 130 μm 以下，再更佳為 75 μm 或 106 μm ，又再更佳為 106 μm 。又，篩分時間雖可依所使用之篩的篩目及對裝置的投入量而適當選擇，但例如使用篩目 106 μm 之篩的情況下，較佳為作為以篩分時間 60 分鐘的條件進行分級所得之篩目 106 μm 篩下的粉末。

本發明之 hBN 粉末係於上述燒成步驟後，較佳為藉由實施進一步之粉碎及分級中之至少一個的製造方法所得者，係具有 45 μm 以上 106 μm 之粒徑的 hBN 粉末者。

[0041]

（hBN 粉末的混合）

進而，本發明之 hBN 粉末的製造方法從抑制各向異性的觀點、及提昇熱傳導性的觀點來看，較佳為具有粉碎藉由燒成所得之前述燒成物後，使用篩目 106 μm 之篩、篩目 45 μm 之篩及振動篩裝置，分級成 45~106 μm 之 hBN 粉末（以下，亦稱為「hBN 粉末（ α ）」）與 45 μm 篩下之 hBN 粉末（以下，亦稱為「hBN 粉末（ β ）」）後，以使將 hBN 粉末（ α ）與 hBN 粉末（ β ）相對於 hBN 粉末

(α) 及 (β) 的合計質量之 hBN 粉末 (α) 的比例 (以下，亦稱為顆粒率 (%)) = $\left[\frac{(\alpha)}{(\alpha) + (\beta)} \right]$) 成為 40 質量%以上 95 質量%以下的方式進行混合之步驟。

混合方法並未特別限制，雖可為濕式混合及乾式混合之任一皆可，但較佳為乾式混合。乾式混合雖可使用亨舍爾混合機、球磨機、螺帶式混合機、及 V 型混合機等之一般的混合機進行，但從均勻混合 hBN 粉末的觀點來看，較佳為 V 型混合機。混合時間較佳為 20~90 分鐘，更佳為 50~70 分鐘。

顆粒率從抑制各向異性的觀點、及提昇熱傳導性的觀點來看，更佳為 50 質量%以上 95 質量%以下，再更佳為 60 質量%以上 90 質量%以下，又再更佳為 70 質量%以上 85 質量%以下。

[0042]

〔分級六方晶體氮化硼粉末〕

成形含有 hBN 粉末之樹脂組成物而成之樹脂薄片的膜厚為 110 μm 以下之薄膜樹脂薄片的情況下，較佳為成為將前述六方晶體氮化硼粉末 (hBN 粉末) 進一步分級而成之分級六方晶體氮化硼粉末 (以下，亦單稱為「分級 hBN 粉末」)。分級方法並未特別限制，與前述 hBN 粉末相同，可藉由振動篩裝置、氣流分級、水篩、離心分離等進行分級。其中，較佳為藉由振動篩裝置進行分級。作為振動篩裝置，可列舉乾式振動篩裝置〔晃榮產業(股)

製、商品名「佐藤式振篩機」]等。

分級所使用之篩的篩目，雖可因應成形包含所得之 hBN 粉末之樹脂組成物而成之薄膜樹脂薄片的膜厚適當選擇，但較佳為 20 μm 以上未滿 50 μm ，更佳為 30 μm 以上未滿 50 μm ，再更佳為 45 μm 。

[0043]

[樹脂組成物]

本發明之樹脂組成物作為填料，係含有 10 體積%以上 90 體積%以下之前述六方晶體氮化硼粉末（hBN 粉末）。在本發明之樹脂組成物之前述 hBN 粉末的含量，從在與樹脂的複合化步驟之製造容易性及熱傳導性的觀點來看，為 10 體積%以上 90 體積%以下，較佳為 20 體積%以上 80 體積%以下，更佳為 30 體積%以上 70 體積%以下，再更佳為 35 體積%以上 65 體積%以下，又再更佳為 40 體積%以上 60 體積%以下。

藉由使用前述 hBN 粉末，製造樹脂組成物時，在與樹脂的複合化過程，由於凝聚體不崩壞而是維持顆粒形狀，故可提昇在該樹脂組成物之填充率，其結果，可表現高度熱傳導性。進而，由於 hBN 粉末含有強固之凝聚體，可抑制因凝聚體的崩壞導致之各向異性。

[0044] 在本發明，前述 hBN 粉末的體積基準的含量（體積%）可從該 hBN 粉末的比重及作為有機基質使用之各種樹脂的比重求得。

又，後述之樹脂薄片的膜厚為 110 μm 以下之薄膜樹

脂薄片的情況下，較佳為將把前述 hBN 粉末進一步藉由振動篩裝置等分級而成之前述分級 hBN 粉末使用在本發明之樹脂組成物。在本發明之樹脂組成物之前述分級 hBN 粉末的含量（體積%）係與前述 hBN 粉末的含量相同。

[0045]

<有機基質>

本發明之樹脂組成物係含有樹脂作為有機基質。

作為本發明所使用之樹脂，較佳為含有選自熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂、各種橡膠、熱塑性彈性體、油等中之 1 種以上的樹脂。

作為熱硬化性樹脂，例如可列舉環氧樹脂、矽氧樹脂、酚樹脂、脲樹脂、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、胺基甲酸乙酯樹脂等。

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；聚對苯二甲酸乙二酯、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、聚硫化苯（Polyphenylene sulfide）樹脂、聚伸苯醚樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、及聚碳酸酯樹脂等。

作為各種橡膠，可列舉天然橡膠、聚異戊二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠、聚丁二烯橡膠、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物、異丁烯-異戊二烯共聚物、氯丁二烯（Chloroprene）橡膠、矽氧橡膠、含氟橡膠、氯-磺化聚乙烯、聚胺基甲酸乙酯

橡膠等。此等橡膠較佳為進行交聯使用。

作為熱塑性彈性體，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、胺基甲酸乙酯系熱塑性彈性體、酯系熱塑性彈性體等。

作為油成分，可列舉矽氧油等之油脂類。

此等之有機基質可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[0046] 作為有機基質使用之樹脂可因應使用本發明之樹脂組成物所得之熱傳導性構件的用途、該熱傳導性構件的機械強度、耐熱性、耐久性、柔軟性、可撓性等之要求特性而適當選擇。

此等當中，從抑制各向異性的觀點、及提昇熱傳導性的觀點來看，較佳為選自以往作為樹脂薄片之有機基質使用之各種熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂、各種橡膠、熱塑性彈性體等中之 1 種以上的樹脂，更佳為熱硬化性樹脂，再更佳為硬化性環氧樹脂及硬化性矽氧樹脂。

該樹脂組成物中之有機基質的含量，從在與樹脂的複合化步驟之製造容易性及熱傳導性的觀點來看，較佳為 10 體積%以上 90 體積%以下，更佳為 20 體積%以上 80 體積%以下，再更佳為 30 體積%以上 70 體積%以下，又再更佳為 35 體積%以上 65 體積%以下，又再更佳為 40 體積%以上 60 體積%以下。

在本發明，有機基質之體積基準的含量（體積%）可從 hBN 粉末的比重及作為有機基質使用各種樹脂的比重

求得。

[0047]

〔硬化性環氧樹脂〕

在本發明之樹脂組成物，作為有機基質使用之硬化性環氧樹脂，從 hBN 粉末的對於有機基質之分散性的觀點來看，較佳為於常溫（亦即 25℃）為液狀之環氧樹脂、或於常溫（亦即 25℃）為固體狀之低軟化點環氧樹脂。

作為此硬化性環氧樹脂，若為於 1 分子中具有 2 個以上環氧基之化合物即可，並未特別限制，可從以往作為環氧樹脂使用之周知的化合物當中適當選擇任意者使用。作為如此之環氧樹脂，例如可列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、藉由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，亦可組合 2 種以上使用。於前述環氧樹脂當中，從耐熱性、及作業性等之觀點來看，適合雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、藉由環己烷衍生物之環氧化所得之環氧樹脂。

[0048]

（環氧樹脂用硬化劑）

為了使硬化性環氧樹脂硬化，通常使用環氧樹脂用硬化劑。作為此環氧樹脂用硬化劑，並未特別限制，可從以往作為環氧樹脂之硬化劑使用者當中，適當選擇任意者使用，例如可列舉胺系、酚系、酸酐系、咪唑系等。作為胺系硬化劑，例如優選列舉雙氰胺、或 m-伸苯二胺、4,4'-

二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、m-苯二甲基二胺等之芳香族二胺等。作為酚系硬化劑，例如優選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。又，作為酸酐系硬化劑，例如可列舉甲基六氫苯二甲酸酐等之脂環式酸酐、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、氯橋酸酐等之鹵素系酸酐等。作為咪唑系硬化劑，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-苯基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等。

此等之硬化劑可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。此環氧樹脂用硬化劑的使用量，從硬化性及硬化樹脂物性之平衡等的點來看，以相對於前述硬化性環氧樹脂之當量比計通常以 0.5~1.5 當量比左右，較佳為以 0.7~1.3 當量比的範圍選定。

[0049]

(環氧樹脂用硬化促進劑)

在本發明之樹脂組成物，可與環氧樹脂用硬化劑一起因應必要併用環氧樹脂用硬化促進劑。

作為此環氧樹脂用硬化促進劑，並未特別限制，可從以往作為環氧樹脂之硬化促進劑使用者當中，適當選擇任意者使用。例如可例示 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-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等之咪唑化合物、2,4,6-參

(二甲基胺基甲基)酚、三氟化硼胺錯合物、三苯基膦等。此等之硬化促進劑可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。此環氧樹脂用硬化促進劑的使用量，從硬化促進性及硬化樹脂物性之平衡等的點來看，以相對於前述硬化性環氧樹脂 100 質量份，通常為 0.1~10 質量份左右，較佳為以 0.4~5 質量份的範圍選定。

[0050]

[硬化性矽氧樹脂]

作為硬化性矽氧樹脂，可使用加成反應型矽氧樹脂與矽氧系交聯劑的混合物。作為加成反應型矽氧樹脂，例如可列舉選自於分子中作為官能基具有烯基之聚有機矽氧烷當中之 1 種以上。作為上述之於分子中作為官能基具有烯基之聚有機矽氧烷的較佳者，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。

[0051] 作為矽氧系交聯劑，例如於 1 分子中具有至少 2 個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封端 (End-capped) 二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、三甲基矽氧烷基封端聚(甲基氫矽氧烷)、聚(氫倍半矽氧烷)等。

[0052] 又，作為硬化觸媒，通常使用鉑系化合物。作為此鉑系化合物之例，可列舉微粒子狀鉑、吸附在碳粉末載體上之微粒子狀鉑、氯化鉑酸、醇改質氯化鉑酸、氯

化鉑酸之烯烴錯合物、鈮、銻觸媒等。

[0053] 本發明之樹脂組成物在得到本發明的效果的範圍，可含有其他成分。作為如此之成分，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、氧化鈦等之電絕緣性金屬氧化物、金剛石、富勒烯等之電絕緣性碳成分、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、及溶劑。

又，本發明之樹脂組成物中只要不損及該效果，除了作為上述之氮化物粒子或電絕緣性金屬氧化物例示者之外，可添加氫氧化鋁、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、還原劑等。

[0054] 本發明之樹脂組成物例如可如下述般製造。

首先，混合樹脂、以及因應必要之硬化劑及溶劑調製有機基質。

其次，於此有機基質，將前述 hBN 粉末以在該 hBN 粉末及該有機基質的總量中，該 hBN 粉末以 10 體積%以上 90 體積%以下的比例包含的方式加入。以藉由 hBN 粉末的比重與作為有機基質使用之樹脂的比重成為所期望之體積%的方式，設定 hBN 粉末及樹脂的重量，分別秤量後進行混合，來調製樹脂組成物。

在本發明之樹脂組成物，作為有機基質之主成分，使用硬化性環氧樹脂的情況下，此硬化性環氧樹脂、與環氧

樹脂用硬化劑、與因應必要使用之環氧樹脂用硬化促進劑的混合物成為有機基質。又，作為有機基質之主成分，使用硬化性矽氧樹脂的情況下，加成反應型矽氧樹脂、與矽氧系交聯劑、與硬化觸媒的混合物成為有機基質。

[0055] 如此進行所得之樹脂組成物可使用在熱傳導性薄片、熱傳導性凝膠、熱傳導性油脂、熱傳導性接著劑、相轉換薄片等之熱傳導性構件。其結果，可將來自MPU 或功率電晶體、轉換器等之發熱性電子零件的熱效率良好地傳達至放熱片或放熱扇等之放熱零件。

上述熱傳導性構件當中，作為熱傳導性薄片，較佳為使用在樹脂薄片。藉由將前述樹脂組成物使用在樹脂薄片，從抑制各向異性的觀點、及提昇熱傳導性的觀點來看，特別能夠發揮該效果。

[0056]

〔樹脂薄片〕

本發明之樹脂薄片係由前述樹脂組成物或其硬化物所構成者，將前述樹脂組成物成形成薄片而成。樹脂組成物為硬化性的情況下，在對薄片進行成形後，使其硬化而而成。

本發明之樹脂薄片可藉由將前述樹脂組成物，以通常之塗佈機等塗佈在附脫模層之樹脂薄膜等之脫模性薄膜等的基材上，於前述樹脂組成物包含溶劑的情況下，藉由遠紅外線輻射加熱器、溫風吹送等，乾燥溶劑，再藉由薄片化來製造。

作為脫模層，係使用三聚氰胺樹脂等。又，作為樹脂薄膜，係使用聚對苯二甲酸乙二酯等之聚酯樹脂等。

在樹脂組成物之有機基質並非如硬化性環氧樹脂、或硬化性矽氧樹脂之硬化性有機基質的情況下，前述經薄片化之樹脂薄片直接成為本發明之樹脂薄片。

[0057] 進而，有機基質為硬化性基質的情況下，藉由將前述所得之基材上所形成之樹脂薄片，因應必要從該基材之樹脂組成物未塗佈的面側，透過該基材進行加壓，進而進行加熱處理使其硬化，而得到本發明之樹脂薄片。加壓條件較佳為 15MPa 以上 20MPa 以下，更佳為 17MPa 以上 19MPa 以下。又，加熱條件較佳為 80℃ 以上 200℃ 以下，更佳為 100℃ 以上 150℃ 以下。尚，脫模性薄膜等之基材通常最終被剝離、或去除。

[0058] 如此進行所得之本發明之樹脂薄片的膜厚，從成形性的觀點來看，較佳為 50 μ m 以上 10mm 以下，更佳為 50 μ m 以上 1.0mm 以下，再更佳為 50 μ m 以上 500 μ m 以下，又再更佳為 60 μ m 以上 400 μ m 以下，又再更佳為 70 μ m 以上 300 μ m 以下。又，從使用該樹脂薄片之電子零件等之輕薄化的觀點來看，較佳為 50 μ m 以上 150 μ m 以下，更佳為 60 μ m 以上 130 μ m 以下，再更佳為 70 μ m 以上 110 μ m 以下的範圍。

樹脂薄片的膜厚為 110 μ m 以下之薄膜樹脂薄片的情況下，較佳為成形含有將前述 hBN 粉末進一步藉由振動篩裝置等進行分級而成之前述分級 hBN 粉末之前述樹脂

組成物。

[0059] 本發明之樹脂薄片較佳為厚度方向的熱傳導率為 $5.0\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，更佳為 $10\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，再更佳為 $15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，又再更佳為 $18\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，又再更佳為 $20\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，又再更佳為 $22\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，又再更佳為 $24\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，又再更佳為 $25\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上。

又，本發明之樹脂薄片較佳為 hBN 之一次粒子的配向度為 25 以下，更佳為 23 以下，再更佳為 20 以下，又再更佳為 18 以下，又再更佳為 17 以下，又再更佳為 16 以下，又再更佳為 15 以下。

本發明之樹脂薄片，從電絕緣性的觀點來看，較佳為比重率為 90%以上 100%以下，更佳為 95%以上 100%以下，再更佳為 98%以上 100%以下，又再更佳為 100%。

本發明之樹脂薄片可於其單面或雙面及薄片內，以作業性提昇或補強為目的，層合或埋沒薄片狀、纖維狀、網目狀之構件來使用。

[0060] 如此所得之樹脂薄片可成為以從脫模性薄膜剝離、或將脫模性薄膜作為保護薄膜的狀態，用以供於作為樹脂薄片之使用的製品之形狀。

又，本發明之樹脂薄片可作為將黏著性層進一步設置於樹脂薄片之上面或下面的構成，藉此，提高製品使用時之便利性。

[0061] 本發明之樹脂薄片，被作為例如將來自 MPU 或功率電晶體、轉換器等之發熱性電子零件的熱傳熱至放

熱片或放熱扇等之放熱零件的熱傳導性薄片使用，被挾持在發熱性電子零件與放熱零件之間使用。藉此，發熱性電子零件與放熱零件間的傳熱變良好，可顯著減輕發熱性電子零件之故障。

[實施例]

[0062] 以下，雖列舉實施例及比較例進一步具體說明本發明，但本發明並非因此等之例而有任何限定者。

[0063]

[實施例 1]

(1) 混合粉末的製作

將作為 BN 微粉末 (A) 之具有下述特性之 BN 微粉末 (A-1) 65 質量份、與作為硼化合物 (B) 之關東化學 (股) 製之氧化硼 (B_2O_3 、硼酸酐) 35 質量份使用混合機進行混合，而得到 BN 微粉末 (A) 的含量為 65 質量%、硼化合物 (B) 的含量為 35 質量%之混合粉末 (X1)。

BN 微粉末 (A-1) : 比 [L_2/d_2] 6.0、 D_{50} 0.67 μ m、BET 比表面積 9.9 m^2/g 、結晶直徑 262Å

[0064]

(2) hBN 粉末的製作

藉由相對於上述混合粉末 (X1) 100 質量份，加入作為碳源 (C) 之 Riken Corundum (股) 製之碳化硼 (B_4C) 3.3 質量份、及 PVA 水溶液 (濃度 2.5 質量%) 10

質量份，而得到相對於混合粉末 100 質量份之碳源（C）的碳換算含量為 3.3 質量份之混合物。將此混合物以混合機攪拌混合後，放入模具內進行加壓，而得到密度 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 之平板狀的成形體。將此成形體在乾燥機中以 300°C 使其乾燥 6 小時而得到乾燥物。將此乾燥物藉由在高頻爐，於氬氣體環境下、 $1750^\circ\text{C} \sim 2200^\circ\text{C}$ 進行合計 6 小時燒成，而得到 hBN 燒成物。

將所得之 hBN 燒成物使用顎式破碎機及針磨機粉碎後，再使用乾式振動篩裝置〔晃榮產業（股）製、商品名「佐藤式振篩機」〕，以篩分時間 60 分鐘的條件使用篩目 $106\mu\text{m}$ 之篩及篩目 $45\mu\text{m}$ 之篩，分級成 $45 \sim 106\mu\text{m}$ 之 hBN 粉末（ α ）與 $45\mu\text{m}$ 篩下之 hBN 粉末（ β ），去除超過 $106\mu\text{m}$ 之粉末。

以將上述之 hBN 粉末（ α ）與 hBN 粉末（ β ）成為顆粒率 80 質量%的方式進行混合，而得到有關實施例 1 之 hBN 粉末。

尚，顆粒率藉由下述式係以相對於 $45 \sim 106\mu\text{m}$ 之 hBN 粉末（ α ）與 $45\mu\text{m}$ 篩下之 hBN 粉末（ β ）的合計質量之 hBN 粉末（ α ）的比例表示。

$$\text{顆粒率}(\%) = \left[\frac{(\alpha)}{[(\alpha) + (\beta)]} \right]$$

將所得之 hBN 粉末以 SEM 觀察時，如圖 2 及圖 3 所示，確認包含一次粒子係朝向無規方向之 hBN 凝聚體。

尚，圖 1 為圖 2 及圖 3 中所存在之 hBN 凝聚體的模式圖。

[0065]

(3) 樹脂組成物的製作

首先，混合液狀硬化性環氧樹脂〔日本環氧樹脂（股）製、商品名「jER828」、雙酚 A 型、環氧當量 184-194g/eq〕100 質量份、與作為硬化劑之 1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑〔四國化成工業（股）製、商品名「2E4MZ-CN」〕5 質量份，來調製有機基質。

其次，相對於前述之有機基質 100 質量份，將上述所得之 hBN 粉末以在該 hBN 粉末及該有機基質的總量中之 hBN 粉末含量成為 60 體積%的方式加入，使用倉敷紡績（股）製、Mazerustar（註冊商標）進行攪拌混合，製作樹脂組成物。

尚，前述 hBN 粉末的體積基準的含量（體積%）係從 hBN 粉末的比重（2.27）及作為有機基質使用之液狀硬化性環氧樹脂的比重（1.17）求得。

[0066]

(4) 樹脂薄片的製作

使用上述所得之樹脂組成物，於切成橫 10.5cm、縱 13cm 之脫模性薄膜上，以硬化膜厚成為 500 μ m 以下的方式使用模具成形後，連同模具挾在脫模性薄膜，透過脫模性薄膜，藉由以 120 $^{\circ}$ C、18MPa 的條件壓著 10 分鐘，使樹脂組成物硬化，來製作樹脂薄片。

[0067]

[實施例 2]

除了在實施例 1 之 (2) ，相對於上述混合粉末 (X1) 100 質量份，將作為碳源 (C) 之昭和電工 (股) 製之人造石墨微粉「UF-G30」變更為 5.0 質量份，將上述碳化硼變更為 2.0 質量份之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片。

[0068]

[實施例 3]

除了在實施例 1 之 (2) ，相對於上述混合粉末 (X1) 100 質量份，將作為碳源 (C) 之上述碳化硼變更為 2.2 質量份之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片。

[0069]

[實施例 4]

除了在實施例 1 之 (2) ，相對於上述混合粉末 (X1) 100 質量份，將作為碳源 (C) 之上述石墨微粉變更為 10 質量份之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片。

[0070]

[實施例 5]

(1) 混合粉末的製作

將作為 BN 微粉末 (A) 之 BN 微粉末 (A-1) 80 質量份、與作為硼化合物 (B) 之上述氧化硼 (B_2O_3 、硼酸

酞) 20 質量份使用混合機進行混合，而得到 BN 微粉末 (A) 的含量為 80 質量%、硼化合物 (B) 的含量為 20 質量%之混合粉末 (X2)。

(2) hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片的製作

除了在實施例 1 之 (2)，取代上述混合粉末 (X1) 改使用上述混合粉末 (X2)，相對於上述混合粉末 (X2) 100 質量份，將作為碳源 (C) 之上述碳化硼變更為 1.6 質量份之外，其他與實施例 1 之 (2) ~ (4) 同樣進行，來製作 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片。

[0071]

[實施例 6]

(1) 混合粉末的製作

將作為 BN 微粉末 (A) 之具有下述特性之 BN 微粉末 (A-2) 65 質量份、與作為硼化合物 (B) 之上述氧化硼 (B_2O_3 、硼酸酐) 35 質量份使用混合機進行混合，而得到 BN 微粉末 (A) 的含量為 65 質量%、氧化硼 (B) 的含量為 35 質量%之混合粉末 (X4)。

BN 微粉末 (A-2) : 比 [L_2/d_2] 8.0、 D_{50} 4.50 μm 、BET 比表面積 11.7 m^2/g 、結晶直徑 203 \AA

(2) hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片的製作

除了在實施例 1 之 (2)，取代上述混合粉末 (X1) 改使用上述混合粉末 (X4)，相對於上述混合粉末

(X4) 100 質量份，將作為碳源 (C) 之上述碳化硼變更
為 3.3 質量份之外，其他與實施例 1 之 (2) ~ (4) 同樣
進行，來製作 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片。

[0072]

[實施例 7]

(1) 混合粉末的製作

將作為 BN 微粉末 (A) 之具有下述特性之 BN 微粉
末 (A-3) 65 質量份、與作為硼化合物 (B) 之上述氧化
硼 (B_2O_3 、硼酸酐) 35 質量份使用混合機進行混合，而
得到 BN 微粉末 (A) 的含量為 65 質量%、氧化硼 (B)
的含量為 35 質量%之混合粉末 (X5)。

BN 微粉末 (A-3) : 比 [L_2/d_2] 7.5、 D_{50} 0.40 μ m、
BET 比表面積 26.0 m^2/g 、結晶直徑 161Å

(2) hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片的製作

除了在實施例 1 之 (2)，取代上述混合粉末 (X1)
改使用上述混合粉末 (X5)，相對於上述混合粉末
(X5) 100 質量份，將作為碳源 (C) 之上述碳化硼變更
為 3.3 質量份之外，其他與實施例 1 之 (2) ~ (4) 同樣
進行，來製作 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片。

[0073]

[比較例 1]

除了取代實施例 1 之 (1) 及 (2)，改藉由下述之方
法製造 hBN 粉末之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製

作樹脂組成物及樹脂薄片。

(1-1) 粗製 hBN 粉末的製作

攪拌混合加入硼酸 4g、三聚氰胺 2g 及水 1g 者，放入模具內進行加壓，而得到密度 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之成形體。將此成形體在乾燥機中以 300°C 使其乾燥 100 分鐘者於 NH_3 氣體環境下 1100°C 煅燒 120 分鐘。粉碎此所得之煅燒物（粗製 hBN）而得到粗製 hBN 粉末（氧化硼的含量 35 質量%）。

[0074]

(2-1) hBN 粉末的製作

藉由相對於上述粗製 hBN 粉末 100 質量份，加入作為碳源之上述石墨微粉「UF-G30」10 質量份、作為 Ca 化合物之碳酸鈣 0.4 質量份及 PVA 水溶液（濃度 2.5 質量%）10 質量份，而得到相對於粗製 hBN 粉末 100 質量份之碳源的碳換算含量為 10 質量份之混合物。將此混合物以混合機攪拌混合後，放入模具內進行加壓，而得到密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之成形體。將此成形體在乾燥機中以 300°C 使其乾燥 6 小時而得到乾燥物。將此乾燥物藉由在高頻爐，於氬氣體環境下、 $1750^\circ\text{C} \sim 2200^\circ\text{C}$ 進行合計 6 小時燒成，而得到 hBN 燒成物。

將所得之 hBN 燒成物使用顎式破碎機及針磨機粉碎後，再使用乾式振動篩裝置〔晃榮產業（股）製、商品名「佐藤式振篩機」〕，以篩分時間 60 分鐘的條件使用篩

目 106 μm 之篩及篩目 45 μm 之篩，分級成 45~106 μm 之 hBN 粉末 (α) 與 45 μm 篩下之 hBN 粉末 (β)。

以將上述之 hBN 粉末 (α) 與 hBN 粉末 (β) 成為顆粒率 80 質量%的方式進行混合，而得到有關比較例 1 之 hBN 粉末。

尚，顆粒率藉由下述式係以相對於 45~106 μm 之 hBN 粉末 (α) 與 45 μm 篩下之 hBN 粉末 (β) 的合計質量之 hBN 粉末 (α) 的比例表示。

$$\text{顆粒率 (\%)} = [(\alpha) / [(\alpha) + (\beta)]]$$

[0075]

[比較例 2]

除了取代之實施例 1 之 (1) 及 (2) 所得之 hBN 粉末，改使用昭和電工 (股) 製之 hBN 粉末「UHP-EX」之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作樹脂組成物及樹脂薄片。

[0076]

[比較例 3]

除了在實施例 1 之 (1)，取代 BN 微粉末 (A-1) 改使用下述 BN 微粉末 (AC-1)，作為混合粉末 (XC-1) 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片。

BN 微粉末 (AC-1) : 比 [L_2/d_2] 22.0、 D_{50}

9.90 μm 、BET 比表面積 17.6 m^2/g 、結晶直徑 197 \AA

[0077]

[比較例 4]

(1) 混合粉末的製作

將作為 BN 微粉末 (A) 之 BN 微粉末 (A-1) 45 質量份、與作為硼化合物 (B) 之上述氧化硼 (B_2O_3 、硼酸酐) 55 質量份使用混合機進行混合，而得到 BN 微粉末 (A) 的含量為 45 質量%、硼化合物 (B) 的含量為 55 質量%之混合粉末 (X3)。

(2) hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片的製作

除了在實施例 1 之 (2)，取代上述混合粉末 (X1) 改使用上述混合粉末 (X3)，相對於上述混合粉末 (X3) 100 質量份，將作為碳源 (C) 之上述碳化硼變更為 2.2 質量份之外，其他與實施例 1 之 (2) ~ (4) 同樣進行，來製作 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片。

[0078]

[評估]

針對 BN 微粉末、hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂薄片，進行以下之評估。將評估結果示於表 2。

[0079]

(hBN 粉末的一次粒子徑)

拍攝於實施例及比較例所得之 hBN 粉末的 SEM 照片，針對選自 SEM 照片內之任意 100 個 hBN 一次粒子，

測定長徑的長度，將長徑之數平均值定為 hBN 粉末的一次粒子徑。

[0080]

(BN 微粉末的比 $[L_2/d_2]$ 及 hBN 粉末的比 $[L_1/d_1]$)

拍攝於實施例及比較例使用之 BN 微粉末、於實施例及比較例所得之 hBN 粉末的 SEM 照片，針對選自 SEM 照片內之任意 100 個一次粒子，測定長徑及短徑的長度，將長徑之數平均值定為一次粒子之平均長徑 (L_2) 或平均長徑 (L_1)，將厚度之數平均值定為一次粒子之平均厚度 (d_2) 或平均厚度 (d_1)，算出一次粒子之平均長徑的相對於平均厚度之比 $[L_2/d_2]$ 及比 $[L_1/d_1]$ 。

[0081]

(BN 微粉末及 hBN 粉末的 BET 比表面積)

針對於實施例及比較例使用之 BN 微粉末、於實施例及比較例所得之 hBN 粉末，使用全自動 BET 比表面積測定裝置 [Yuasa Ionics (股) 製、機種名「Multisorb16」]，以藉由流動法所致之 BET1 點法測定比表面積。

[0082]

(峰值減少率)

在本發明，峰值減少率的測定係使用雷射繞射散射法之粒度分布計 [日機裝 (股) 製、機種名「Micro track MT3300EXII」] 進行。

調製使將實施例及比較例之 hBN 粉末 2 段重疊使用

篩目 106 μm 及篩目 45 μm 之篩，以前述乾式振動篩裝置（篩分時間 60 分鐘）進行分級之具有 45 μm 以上 106 μm 以下粒徑的 hBN 粉末 0.06g 分散於水 50g 之分散液。將該分散液放入 50ml 之容器，以輸出 150W、振動頻率 19.5kHz 的條件進行 1 分鐘超音波處理後，使用磁力攪拌器，在回轉數 400rpm 的條件邊攪拌邊進行粒度分布的測定。比較超音波處理後於 45 μm 以上 150 μm 以下之間所產生之最大峰值與超音波處理前於 45 μm 以上 150 μm 以下之間所產生之最大峰值。

圖 6 係實施例 1 之粒徑分布曲線圖。在此圖，算出峰值減少率 $\left[= \left[\left(\text{處理前之最大峰值高度} (a) \right) - \left(\text{處理後之最大峰值高度} (b) \right) \right] / \left(\text{處理前之最大峰值高度} (a) \right) \right]$ 。圖中之虛線係表示超音波處理前之 hBN 粉末的粒徑分布曲線圖，實線係表示超音波處理後之 hBN 粉末的粒徑分布曲線圖。可說此峰值減少率越低崩壞強度越高。尚，在本發明之超音波處理係使用超音波處理裝置〔（股）日本精機製作所製、機種名「超音波均質機 US-150V」〕進行。

[0083]

（BN 微粉末及 hBN 粉末的結晶直徑）

將於實施例及比較例使用之 BN 微粉末、於實施例及比較例所得之 hBN 粉末的結晶直徑藉由 X 光繞射測定算出。作為 X 光繞射測定裝置，使用 PANalytical 公司製、機種名「X'Pert PRO」，使用銅靶，使用 Cu-K α 1 線。

[0084]

(hBN 粉末的體積密度)

於 300ml 量筒投入 100g 之於實施例及比較例所得之 hBN 粉末，從高度 1cm 連續進行 50 次振實，連續進行 3 次，讀取值不會變動的體積，將經算出之振實密度作為體積密度測定。

(hBN 粉末的成形體的密度)

測定成形體的質量及體積，由此等之值算出成形體的密度。

[0085]

(BN 微粉末及 hBN 粉末的 50% 體積累積粒徑 (D_{50}))

使用粒度分布計〔日機裝(股)製、機種名「Micro track MT3300EXII」〕測定 50% 體積累積粒徑 (D_{50}) 。

粒度分布測定係使用藉由將於實施例及比較例使用之 BN 微粉末、於實施例及比較例所得之 hBN 粉末 0.06g 於純水 50g 中進行 3 分鐘超音波處理，而調製之分散液來進行。

[0086]

(篩目 $45\mu\text{m}$ 篩上之 hBN 粉末含有率)

準備徑為 20cm、高度 4.5cm 之篩目 $45\mu\text{m}$ 之篩，放上 10g 於實施例及比較例所得之 hBN 粉末，設置在減壓吸引型篩分機〔Alpine 公司製、機種名「Air jet sieveA200LS」〕。從篩之下部將粉末以差壓 1kPa 吸引，

將篩分時間定為 180 秒，進行篩分。測定篩之下及篩之上所殘留之 hBN 粉末的重量，算出篩目 45 μ m 篩上之 hBN 粉末含有率（篩目 45 μ m 篩上粉末含有率（質量%））。

[0087]

（hBN 粉末的氧化硼（ B_2O_3 ）含量、氧化鈣（CaO）含量）

將於實施例及比較例所得之 hBN 粉末以 0.1N 稀硫酸溶液進行酸處理。藉由此酸處理，使 hBN 粉末中之氧化硼（以下，亦單稱為「 B_2O_3 」）溶解在酸溶液中。

其次，將酸處理後之酸溶液中所存在之 B 元素量藉由 ICP 分析裝置〔SII Nano Technology 公司製、機種名「SPS3500」〕測定。從此酸處理後之酸溶液中所存在之 B 元素量，算出藉由酸處理經溶解之 B_2O_3 含量。

將上述之酸處理後之酸溶液中所存在之 Ca 元素藉由上述 ICP 分析裝置測定，從 Ca 元素量算出 CaO 含量。

[0088]

（在 hBN 粉末中之碳含量）

使用碳分析裝置〔LECO 日本合同會公司製、機種名「CS230」〕，測定於實施例及比較例所得之在 hBN 粉末中之碳的含量（碳含量）。

[0089]

（hBN 粉末的純度）

如上述，將測定之在 hBN 粉末中之 B_2O_3 含量、CaO 含量及碳含量的總量定為雜質量，求得 hBN 粉末的純

度。

[0090]

(樹脂薄片之熱傳導率)

針對於實施例及比較例所得之樹脂薄片，藉由 NETZSCH 公司製、機種名「LFA447 NanoFlash」測定熱擴散率，將藉由對其乘上個別之樹脂薄片的比熱與密度的理論值所算出之值定為樹脂薄片的厚度方向之熱傳導率。

尚，各實施例或比較例之樹脂薄片的密度之理論值，係將氮化硼之理論密度定為 2.27g/cm^3 、將樹脂成分之理論密度定為 1.17g/cm^3 來計算。

[0091]

(樹脂薄片之比重率)

於實施例及比較例所得之樹脂薄片的比重率係藉由將使用 Sartorius·Mechanitronix·日本(股)製之電子天秤(機種名「CP224S」)及比重/密度測定套件(機種名「YDK01/YDK01-OD/YDK01LP」)，藉由阿基米德法測定之各實施例或比較例之樹脂薄片的比重以各實施例或比較例之樹脂薄片的理論比重除算，再作成 100 倍〔(於各實施例或比較例之樹脂薄片測定之比重/各實施例或比較例之樹脂薄片的理論比重)×100〕來算出。

尚，於各實施例或比較例之樹脂薄片的理論比重的計算，係將氮化硼之理論密度定為 2.27g/cm^3 、將樹脂成分之理論密度定為 1.17g/cm^3 來計算。

[0092]

(配向度)

於實施例及比較例所得之樹脂薄片的配向度係藉由 X 光繞射測定算出。作為 X 光繞射測定裝置，使用 PANalytical 公司製、機種名「X'Pert PRO」，使用銅靶，使用 Cu-K α 1 線。

將 hBN 粉末之一次粒子的 a 軸方向定為 002 面，將 c 軸方向定為 100 面，由繞射角 $2\theta=26.9$ 度附近所出現之對應 002 面的峰值強度 [I (002)] 與繞射角 $2\theta=41.6$ 度附近所出現之對應 100 面的峰值強度 [I (100)] ，由下述式算出。

$$\text{配向度} = [I (002) / I (100)]$$

[0093] 將以上之實施例及比較例之 hBN 粉末的製作條件示於表 1-1 及表 1-2，將評估結果示於表 2。

[0094]

表 1-1

BN微粉末 (A) 種	比[L_2/d_2]	D_{50} μm	BET 比表面積 m^2/g	結晶直徑 \AA
A-1	6.0	0.67	9.9	262
A-2	8.0	4.50	11.7	203
A-3	7.5	0.40	26.0	161
AC-1	22.0	9.90	17.6	197

[0095]

表 1-2

	混合粉末				碳源 (C)		
	種	BN微粉末(A)		硼化合物(B)	石墨微粉	碳化硼	合計量
		種	含量 (質量%)(*1)	含量 (質量%)(*1)	質量份 (*2)	質量份 (*2)	質量份 (*2)
實施例1	X1	A-1	65	35	0.0	3.3	3.3
實施例2	X1	A-1	65	35	5.0	2.0	7.0
實施例3	X1	A-1	65	35	0.0	2.2	2.2
實施例4	X1	A-1	65	35	10.0	0.0	10.0
實施例5	X2	A-1	80	20	0.0	1.6	1.6
實施例6	X4	A-2	65	35	0.0	3.3	3.3
實施例7	X5	A-3	65	35	0.0	3.3	3.3
比較例1	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	XC-1	AC-1	65	35	0.0	3.3	3.3
比較例4	X3	A-1	45	55	0.0	2.2	2.2

(*1) 在混合粉末中之含量。

(*2) 相對於混合粉末100質量份之碳換算使用量。

[0096]

表 2

	實施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4			
hBN 粉末	一次粒子徑 μm	3	6	4	3	5	5	10	10	10	10	3	4	3
	比[L ₁ /d ₁]	12	14	8	12	15	13	16	16	14	26	8	8	8
	BET比表面積 m ² /g	4.5	4.8	4.4	4.7	4.3	5.3	3.5	3.1	4.2	3.6	3.6	3.6	3.6
	峰值減少率 %	25	21	34	27	30	25	57	59	24	45	45	45	45
	結晶直徑 Å	390	439	387	373	410	313	310	456	350	385	385	385	385
	體積密度 g/cm ³	0.80	0.83	0.75	0.80	0.81	0.77	0.60	0.70	0.75	0.53	0.53	0.53	0.53
	D ₅₀ μm	42	39	32	41	24	30	13	17	40	18	18	18	18
	45 μm篩上 粉末含有率 質量%	82	82	83	81	81	82	83	32	82	81	81	81	81
	B ₂ O ₃ 含量 質量%	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.30	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04
	CaO 含量 質量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.60	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	碳含量 質量%	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	純度 質量%	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.1	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
樹脂薄片	熱傳導率 W/m·K	27	22	23	22	23	25	20	8	15	20	20	20	20
	比重率 %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	98	98	98	98
	配向度 -	15	20	22	15	25	20	31	114	26	22	22	22	22

[0097] 由表 2，瞭解到實施例 1~7 之 hBN 粉末與比較例 1~4 比較，皆為高純度，又，由於樹脂薄片之熱傳導率高，且配向度低，抑制各向異性，並且表現高度熱傳導率。

此認為是起因於實施例 1~7 與比較例 1~4 比較，由於一次粒子徑皆小為未滿 $10\mu\text{m}$ ，比 $[L_1/d_1]$ 為 5.0 以上 20 以下，BET 比表面積小為未滿 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，峰值減少率為 10% 以上未滿 40%，藉由 hBN 粉末的一次粒子彼此進行無規配向，並且彼此接觸，構成緻密且強固之凝聚體，凝聚體難以崩壞。

認為由於實施例 1~7 之 hBN 粉末含有如此之凝聚體，由包含該 hBN 粉末之樹脂組成物成形樹脂薄片時，在與樹脂的複合化過程中，凝聚體不崩壞而是維持顆粒形狀，進而即使於所得之樹脂薄片內，hBN 之一次粒子亦可維持無規配向，表現高度熱傳導性，且可抑制各向異性。

亦瞭解到此點係因為圖 3 所示之實施例 1 之 hBN 粉末相較於圖 4 所示之比較例 2 之 hBN 粉末，凝聚體以一次粒子徑較小之一次粒子構成，一次粒子彼此為無規配向。

申請專利範圍

1. 一種六方晶體氮化硼粉末，其係包含六方晶體氮化硼之一次粒子的凝聚體之六方晶體氮化硼粉末，其特徵為一次粒子徑未滿 $10\mu\text{m}$ ，一次粒子之平均長徑 (L_1) 與平均厚度 (d_1) 之比 [L_1/d_1] 為 5.0 以上 20 以下，BET 比表面積未滿 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，在分級成 $45\mu\text{m}$ 以上 $106\mu\text{m}$ 以下粒徑之前述六方晶體氮化硼粉末的粒徑分布曲線，於粒徑 $45\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下的範圍內具有一個最大峰值，使前述六方晶體氮化硼粉末分散於水之分散液以 1 分鐘超音波處理時之下述式 (1) 算出之最大峰值的峰值減少率為 10% 以上未滿 40%，

峰值減少率 = [(處理前之最大峰值高度 (a)) - (處理後之最大峰值高度 (b))] / (處理前之最大峰值高度 (a)) (1)。

2. 如請求項 1 之六方晶體氮化硼粉末，其中，BET 比表面積為 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

3. 如請求項 1 或 2 之六方晶體氮化硼粉末，其中，BET 比表面積為 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

4. 如請求項 1 或 2 之六方晶體氮化硼粉末，其中，結晶直徑為 260\AA 以上 1000\AA 以下。

5. 如請求項 1 或 2 之六方晶體氮化硼粉末，其中，體積密度為 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

6. 一種樹脂組成物，其係含有 10 體積%以上 90 體積%以下之如請求項 1~5 中任一項之六方晶體氮化硼粉末。

7. 一種樹脂薄片，其係由如請求項 6 之樹脂組成物或其硬化物所構成。

8. 一種如請求項 1~5 中任一項之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其係具有混合包含 50 質量%以上 90 質量%以下之氮化硼微粉末 (A)、及 10 質量%以上 50 質量%以下之一般式 $(B_2O_3) \cdot (H_2O)_x$ [惟， $X=0\sim 3$] 所示之硼化合物 (B) 的混合粉末 100 質量份、與以碳換算為 1.0 質量份以上 15 質量份以下之碳源 (C)，並在進行成形後，於包含氮氣體之環境下進行燒成之步驟，氮化硼微粉末 (A) 之一次粒子的平均長徑 (L_2) 與平均厚度 (d_2) 之比 [L_2/d_2] 為 2.0 以上 15 以下，50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $0.20\mu m$ 以上 $5.0\mu m$ 以下，BET 比表面積為 $5.0m^2/g$ 以上 $30m^2/g$ 以下，結晶直徑為 150\AA 以上 400\AA 以下。

9. 如請求項 8 之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其中，氮化硼微粉末 (A) 之 50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $0.20\mu m$ 以上 $1.0\mu m$ 以下。

10. 如請求項 8 或 9 之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其中，氮化硼微粉末 (A) 之 BET 比表面積為 $5.0m^2/g$ 以上 $20m^2/g$ 以下。

11. 如請求項 8 或 9 之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其中，氮化硼微粉末 (A) 之結晶直徑為 200\AA 以上

400Å 以下。

12. 如請求項 8 或 9 之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其係具有混合包含 50 質量%以上 90 質量%以下之氮化硼微粉末 (A)、及 10 質量%以上 50 質量%以下之一般式 $(B_2O_3) \cdot (H_2O)_x$ [惟， $X=0 \sim 3$] 所示之硼化合物 (B) 的混合粉末 100 質量份、與以碳換算為 1.0 質量份以上 15 質量份以下之碳源 (C)，並在進行成形後，於包含氮氣體之環境下進行燒成之步驟，氮化硼微粉末 (A) 之一次粒子的平均長徑 (L_2) 與平均厚度 (d_2) 之比 [L_2/d_2] 為 2.0 以上 15 以下，50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $0.20\mu m$ 以上 $1.0\mu m$ 以下，BET 比表面積為 $5.0m^2/g$ 以上 $20m^2/g$ 以下，結晶直徑為 200\AA 以上 400\AA 以下。

13. 如請求項 8 或 9 之六方晶體氮化硼粉末之製造方法，其中，碳源 (C) 為選自石墨及碳化硼中之 1 種或 2 種。

圖式

圖 1

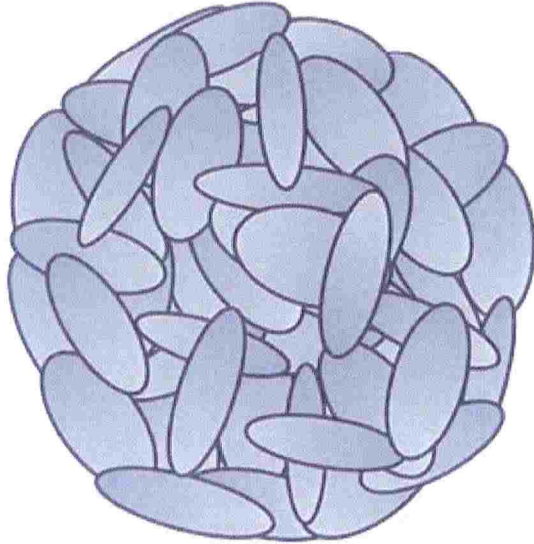


圖 2

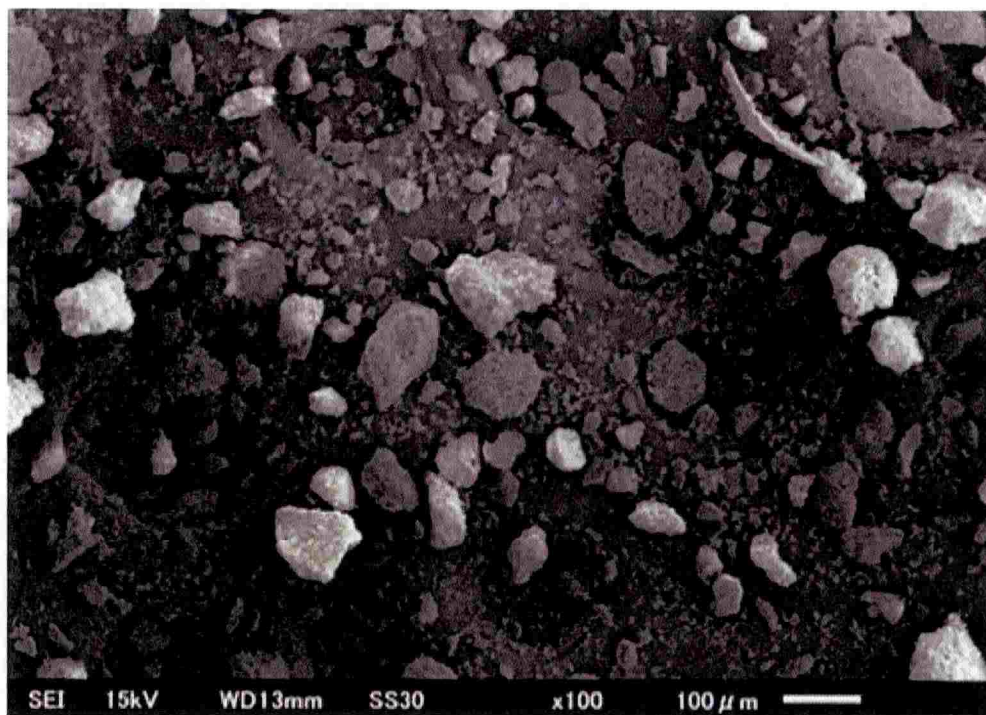


圖 3

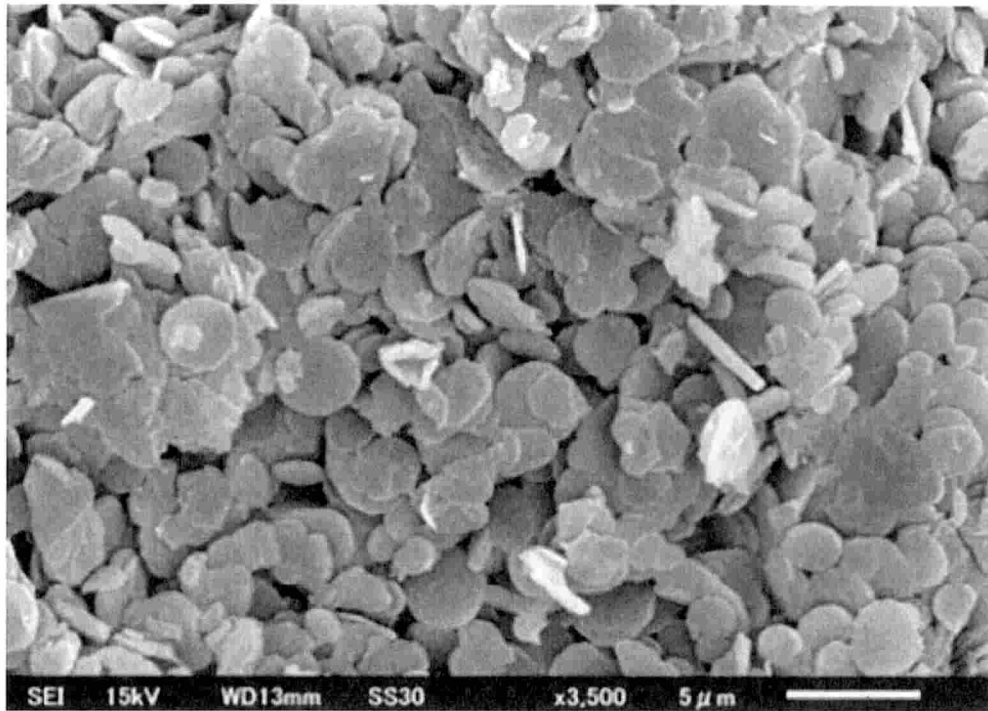


圖 4

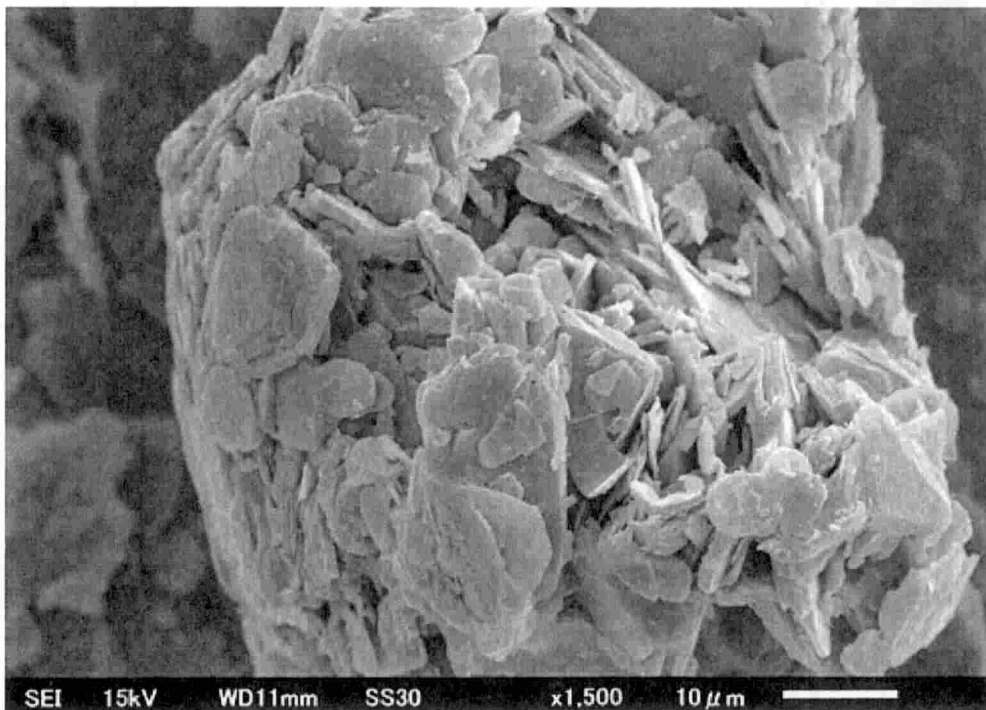


圖 5

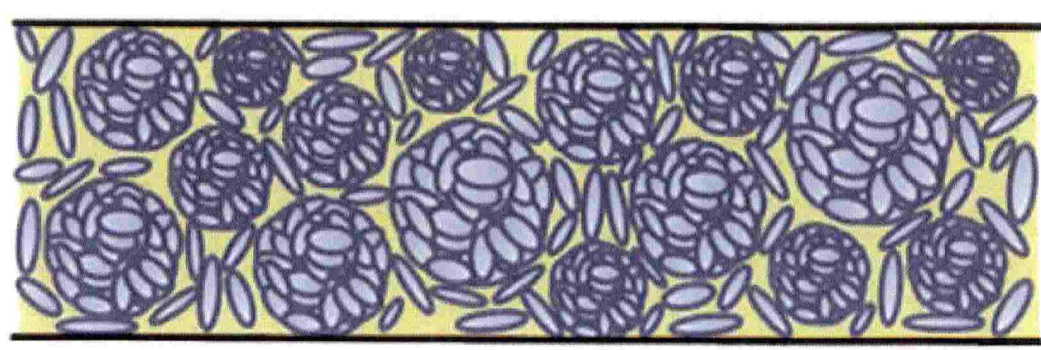


圖 6

