



(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 I724259 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：106141738

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 30 日

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

C08K3/38 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/01 日本

2016-234448

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：台木祥太 DAIKI, SHOTA (JP) ; 石本竜二 ISHIMOTO, RYUJI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201532962A

CN 102574684A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：10 共 39 頁

(54)名稱

六方晶氮化硼粉末及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種六方晶氮化硼粉末，其擴散反射紅外線分光光譜中， $3100 \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 的範圍內的最高吸收峰在 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍，而且對填充至樹脂所得到的樹脂組成物可賦予高熱傳導性與高絕緣耐性、及與銅箔之高剝離強度，以及提供一種上述氮化硼粉末之製造法，其係將含氧的硼化合物、硫濃度為 $1000 \sim 10000\text{ppm}$ 的碳源及含氧的鈣化合物以特定比例使用並進行還原氮化。



I724259

【發明摘要】

【中文發明名稱】

六方晶氮化硼粉末及其製造方法

【中文】

本發明提供一種六方晶氮化硼粉末，其擴散反射紅外線分光光譜中， $3100\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 的範圍內的最高吸收峰在 $3530\sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍，而且對填充至樹脂所得到的樹脂組成物可賦予高熱傳導性與高絕緣耐性、及與銅箔之高剝離強度，以及提供一種上述氮化硼粉末之製造法，其係將含氧的硼化合物、硫濃度為 $1000\sim 10000\text{ppm}$ 的碳源及含氧的鈣化合物以特定比例使用並進行還原氮化。

【指定代表圖】無
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【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

【技術領域】

【0001】本發明關於一種新的六方晶氮化硼粉末及其製造方法。詳細而言，關於一種 NH_2 基與親和性高的樹脂的親和性優異，對所得到的樹脂組成物可賦予高熱傳導率、高絕緣耐性及與銅箔等的高接著強度的六方晶氮化硼粉末及其製造方法。

【先前技術】

【0002】六方晶氮化硼粉末是一般具有與石墨同樣的六方晶系的層狀構造的白色粉末，並具有高熱傳導性、高電絕緣性、高潤滑性、耐腐蝕性、脫模性、高溫安定性、低介電率及化學安定性等之許多特性。因此，填充了六方晶氮化硼粉末的樹脂組成物，適合藉由成形加工製成熱傳導性絕緣薄片來使用。

六方晶氮化硼粒子含有由結晶構造產生的鱗片狀粒子所構成的一次粒子，該鱗片狀粒子具有熱異向性。通常，在使用含有上述鱗片狀粒子的氮化硼粉末作為填充劑的熱傳導性絕緣薄片的情況，鱗片狀粒子往該熱傳導性絕緣薄片的面方向配向，因此熱會往鱗片狀粒子的熱傳導率低的c軸方向傳導，該熱傳導性絕緣薄片的厚度方向的熱傳導

率變低。

【0003】另外，六方晶氮化硼粒子是B原子與N原子交互結合而成的六方晶系平面積層而成，在上述平面上不存在官能基，在與平面正交的端面的B原子上鍵結了OH基、NH₂基，一般而言，六方晶氮化硼粒子為鱗片狀，相對於上述平面，端面的面積小，因此官能基量也少。

上述官能基量少的六方晶氮化硼粉末粒子，因為官能基量少，故與樹脂的親和性差，在製成含有其之樹脂組成物時，在六方晶氮化硼與樹脂的界面產生熱阻，會有熱不易傳導的傾向。像這樣，在使用六方晶氮化硼粉末作為樹脂填充用無機填料時，由鱗片狀所產生的粒子形狀及缺乏表面官能基會成為障礙，而發生上述問題。

【0004】另一方面，關於官能基量多的六方晶氮化硼粉末，有文獻提出了在惰性氣體環境下實施大氣壓電漿處理直接導入NH₂基的六方晶氮化硼粉末、或藉由以硼酸、硼砂、三聚氰胺作為原料的三聚氰胺法所合成的含有OH基、NH₂基的六方晶氮化硼粉末(專利文獻1及2)。

另外，非專利文獻1報告了對於藉由化學氣相反應由永久氣流BCl₃與NH₃製造出的氮化硼，在室溫下1小時20mbar的條件下添加H₂，在3100～4000cm⁻¹的範圍觀察到OH、NH/NH₂吸收帶的非對稱擴張，然而特徵是此範圍的最高吸收峰存在於3100～3500cm⁻¹的範圍。

然而，一般的氮化硼粉末表面改質處理，是利用紫外線照射、臭氧處理、電漿處理等進行的官能基導入處理，

不僅難以進行工業大量生產或成本提高，還會使氮化硼表面活性化，因此與空氣中的水分等的反應性也會上昇，降低氮化硼粉末的耐水性等，還會有降低所得到的樹脂組成物的絕緣耐力的顧慮。另外，含有OH基的氮化硼粉末也同樣地會有發生耐水性等問題的顧慮。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0005 】

[專利文獻 1]日本特開 2015-137335 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2010-076956 號公報

[非專利文獻]

【 0006 】

[非專利文獻 1]Langmuir 1993 9 1486-1491

【 發明內容 】

[發明所欲解決的課題]

【 0007 】 所以，本發明之目的在於提供一種六方晶氮化硼粉末，可產生表現出與樹脂的高親和性及高耐水性，填充至樹脂時表現出高熱傳導率，且絕緣耐性高的樹脂組成物。

本發明另一個目的在於提供一種製造本發明之上述六方晶氮化硼粉末的方法。

本發明再另一個目的及優點，則由以下的說明來揭示。

[用於解決課題的手段]

【0008】第一，依據本發明，本發明之上述目的，在於提供一種六方晶氮化硼粉末，其擴散反射紅外線分光光譜中， $3100\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 的測定範圍內的最高吸收峰在 $3530\sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍。

【0009】第二，依據本發明，本發明之上述目的，可藉由一種六方晶氮化硼粉末之製造方法來達成，其係由下述步驟所構成：將含氧的硼化合物、碳源、含氧的鈣化合物，以含氧的硼化合物中所含的B與碳源中所含的C的比例的B/C(元素比)為 $0.75\sim 0.85$ ，相對於含氧的硼化合物的 B_2O_3 換算量與碳源之C換算量的合計量100質量份，含氧的鈣化合物以CaO換算為 $10\sim 15$ 質量份的比例進行混合，在氮氣環境下將該混合物在 $1450\sim 1550^\circ\text{C}$ 下加熱4小時以上，在 $1650\sim 2100^\circ\text{C}$ 下加熱2小時以上，進行還原氮化後，將存在於反應生成物中的氮化硼以外的副產物藉由酸洗淨除去，並且該碳源在硫濃度 $1,000\sim 10,000\text{ppm}$ 的範圍含有硫。

依據上述方法，可藉由還原氮化法直接製造本發明之六方晶氮化硼粉末。

【0010】本發明之上述六方晶氮化硼粉末，其擴散反射紅外線分光光譜中， 800cm^{-1} 附近的來自六方晶氮化硼的吸收峰高度A與前述 $3530\sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍內的最高吸收峰高度B之比(B/A)宜為0.02以上。

另外，上述六方晶氮化硼粉末的比表面積宜為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下，氧濃度宜為 0.3 質量 % 以下。

此外，上述六方晶氮化硼之氮化硼純度宜為 99.95 % 以上。

【0011】再者，本發明之上述氮化硼粉末，因為其特性，適合作為樹脂用填料，適合使用在填充該氮化硼粉末作為該樹脂用填料而成的樹脂組成物、進一步填充該六方晶氮化硼粉末與氮化鋁及氧化鋁之任一者的樹脂組成物或由上述樹脂組成物所構成的電子零件的散熱材等。

[發明之效果]

【0012】本發明之六方晶氮化硼粉末，如前述般，最大的特徵為其擴散反射紅外線分光光譜中， $3100 \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 的測定範圍內的最高吸收峰在 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍。

亦即，一般而言，在以擴散反射紅外線分光法測定六方晶氮化硼粉末表面的 NH_2 基的情況，擴散反射紅外線分光光譜中， $3100 \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 的測定範圍， $3350 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 NH_2 基對稱收縮振動峰或 $3600 \sim 3750\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 OH 基為主峰，觀測到 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 NH_2 基非對稱收縮振動峰為主峰的例子並不存在。

【0013】而且，本發明之六方晶氮化硼粉末，藉由這些特徵，表現出高耐水性，同時表現出與樹脂的親和性優異的特性。

觀測到前述 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 NH_2 基非對稱收縮振動峰為主峰的本發明之六方晶氮化硼粉末表現出這些特性的理由不明，然而推測，如後述實施例 1 的圖 9 所示般，根據六方晶氮化硼粉末的 TEM (Transmission Electron Microscope) 照片，相對於比較例 1 的圖 10 所示的以往六方晶氮化硼的粒子端部呈迴圈狀封閉，構成本發明之六方晶氮化硼粉末的六方晶氮化硼的粒子端部粒子端部發生變性，觀察到呈現迴路被切斷的狀態，在此構造之中， NH_2 基在密度高的狀態下存在於上述粒子端部，而呈現出前述特徵的峰，並且表現出與樹脂的親和性。另外，相較於實施了藉由以往的後處理賦予官能基的處理的情況，粒子端部以外之處幾乎不存在導致水解的 OH 基，藉此表現出高耐水性。

另外，根據前述本發明之六方晶氮化硼粉末之製造方法，可藉由使用含氧的硼化合物，具有特定硫濃度的碳源、含氧的鈣化合物，在特定加熱條件下，藉由還原氮化法直接製造本發明之六方晶氮化硼粉末。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 為圖解求得擴散反射紅外線分光測定中， 800cm^{-1} 附近的吸收峰高度 A 與 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰高度 B 之比 B/A 的方法之圖。

圖 2 為實施例 1 所測得的六方晶氮化硼粉末之擴散反射

紅外線分光光譜數據。

圖3為實施例2所測得的六方晶氮化硼粉末之擴散反射紅外線分光光譜數據。

圖4為實施例3所測得的六方晶氮化硼粉末之擴散反射紅外線分光光譜數據。

圖5為實施例4所測得的六方晶氮化硼粉末之擴散反射紅外線分光光譜數據。

圖6為比較例1所測得的六方晶氮化硼粉末之擴散反射紅外線分光光譜數據。

圖7為比較例2所測得的六方晶氮化硼粉末之擴散反射紅外線分光光譜數據。

圖8為統整表示圖2～圖7的光譜之圖。

圖9表示實施例1所得到的六方晶氮化硼粒子的代表性的粒子端面的TEM照片。

圖10表示比較例1所得到的六方晶氮化硼粒子的代表性的粒子端面的TEM照片。

【實施方式】

【0015】

(六方晶氮化硼粉末)

在本發明中，以X光繞射測定後述實地例、比較例所製作出的粉末，確認沒有六方晶氮化硼以外的歸屬峰，製成六方晶氮化硼粉末進行鑑定之後，進一步進行分析。X光繞射測定是使用Rigaku公司製全自動水平型多目的X光

繞射裝置 SmartLB/A 作測定。測定條件定為掃描速度 20 度 / 分鐘、步進寬度 0.02 度、掃描範圍 10 ~ 90 度。

【0016】在本發明中，六方晶氮化硼粉末的擴散反射紅外線吸收光譜，如後述實施例所示般，可藉由擴散反射紅外線分光法作確認。例如可使用 Agilent Technology 股份有限公司製：FTS-3000 來作測定。

而且，本發明之六方晶氮化硼粉末，其特徵為：擴散反射紅外線分光光譜中， $3100 \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 的範圍內的最高吸收峰在 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍，尤其在 3568cm^{-1} 附近。

一般而言，鑑定六方晶氮化硼粉末的表面官能基的手段，已知有利用擴散反射紅外線分光測定的方法，在 $3600 \sim 3750\text{cm}^{-1}$ 的範圍觀測 OH 基，在 $3350 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的範圍觀測 NH_2 基的對稱收縮振動，在 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍觀測 NH_2 基的非對稱收縮振動已為所周知。

然而，以往發明的六方晶氮化硼粉末之中，並沒有得到在 $3100 \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 的粒子表面的官能基峰範圍中，最大峰為 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍的 NH_2 基的非對稱收縮振動峰的六方晶氮化硼粉末的例子。

【0017】本發明之六方晶氮化硼粉末，其特徵為上述 NH_2 基的非對稱收縮振動峰為最高峰，具有與其他六方晶氮化硼粉末不同的特徵。一般而言，在以擴散反射紅外線分光法測定六方晶氮化硼粉末表面的 NH_2 基的情況，主峰為 $3350 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的範圍的 NH_2 基對稱收縮振動峰或 $3600 \sim 3750\text{cm}^{-1}$ 的範圍的 OH 基，而不會觀測到 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$

的範圍的 NH_2 基非對稱收縮振動峰為主峰。

關於對稱與非對稱收縮振動的峰強度的差異，已知例如在芳香族 NO_2 基的情況，若對位被 NH_2 基取代，則 NO_2 基對稱伸縮振動的強度會增加。這被推測是由與 NO_2 基直接鍵結的原子的環境的差異所造成。另一方面，在本發明之六方晶氮化硼粉末之中，在 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的 NH_2 基非對稱收縮振動觀測到主峰，意指 NH_2 基的密度高。這個現象代表前述TEM照片之中，本發明之六方晶氮化硼粒子的端部特徵性地被切斷，因此預測 NH_2 基集中存在於該端部。

並且，本發明之六方晶氮化硼粉末，像這樣以密度高的狀態具有 NH_2 基，表現出與樹脂的親和性，可降低成為製成樹脂組成物時的熱阻的粒子、樹脂界面的熱阻。另外，相較於實施了藉由以往的後處理賦予官能基的處理的情況，粒子端部以外之處幾乎不存在導致水解的 OH 基，藉此表現出高耐水性。

【0018】在本發明中，本發明之六方晶氮化硼粉末之上述 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍的 NH_2 基非對稱收縮振動峰強度，擴散反射紅外線分光測定中， 800cm^{-1} 附近的吸收峰高度A與 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰高度B的比 B/A 宜為0.02以上。較佳為0.03以上，更佳為0.04以上。另外，上限並不受特別限制，而為0.15，尤其0.10左右。

在本發明中，上述峰高度 B/A ，是藉由在圖1所示的六方晶氮化硼粉末的擴散反射紅外線分光光譜數據之中，在吸收峰畫出基線，並測定峰頂至表示峰頂波長的直線與基

線的交點的距離而求得。

【0019】本發明之六方晶氮化硼粉末的氧濃度宜為0.3質量%以下，較佳為0.2質量%以下，更佳為0.1質量%以下。若超過0.3質量%，則從耐水性的觀點看來為不適合。

上述六方晶氮化硼粉末的氧濃度，如後述實施例所示般，可藉由非分散紅外線吸收法作測定，例如可藉由HORIBA公司製EMGA-620W(商品名)作確認。

【0020】本發明之六方晶氮化硼粉末的比表面積宜為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較佳為 $0.5 \sim 12.0\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $0.7 \sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。超過 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 的六方晶氮化硼粉末含有許多微粒子，因此不僅會成為絕緣散熱片內的熱阻的原因，還會有粉末容易飄揚等操作性降低的顧慮。

上述六方晶氮化硼粉末的比表面積，如後述實施例所示般，是藉由BET1點法作測定，例如可藉由Mountech公司製：Macsob HM model-1201(商品名)作確認。

【0021】另外，在本發明中，六方晶氮化硼粉末的粒度分布並無特別指定，一般而言平均粒徑宜為 $0.1 \sim 150\mu\text{m}$ 左右。

粒度分布可藉由濕式雷射繞射粒度分布法作測定。例如可藉由HORIBA公司製：LA-950V2(商品名)作確認。

【0022】本發明之六方晶氮化硼粉末的純度宜為99.0質量%以上，較佳為99.3質量%以上，更佳為99.6質量%以上。若六方晶氮化硼粉末的純度低於99.0質量%，則雜質造成樹脂的硬化阻礙等發生，不僅不適合，還會有成為熱

傳導率、絕緣耐力降低的原因的顧慮。此處所謂的六方晶氮化硼粉末純度(%),是指藉由上述螢光X光分析法所測得的六方晶氮化硼粉末的測定元素中,由100減去B及N以外的雜質元素的含有質量比例(%)之值。

螢光X光分析裝置可使用例如Rigaku公司製ZSX Primus2(商品名)。

【0023】

(氮化硼粉末的製造方法)

本發明之六方晶氮化硼粉末之製造方法並不受特別限制,代表性的製造方法的例子如以下所述。可列舉將含氧的硼化合物、硫濃度在1000~10000ppm的範圍的碳源、及含氧的鈣化合物,以含氧的硼化合物中所含的B與碳源中所含的C的比B/C(元素比)換算為0.75~0.85的比例,且相對於含氧的硼化合物的 B_2O_3 換算量與碳源之C換算量的合計量100質量份,含氧的鈣化合物以CaO換算為10~15質量份的比例進行混合,在氮氣環境下將該混合物在1450~1550℃下加熱4小時以上,在1650~2100℃下加熱2小時以上,還原氮化之後,將存在於反應生成物中的氮化硼以外的副產物藉由酸洗淨除去的方法。

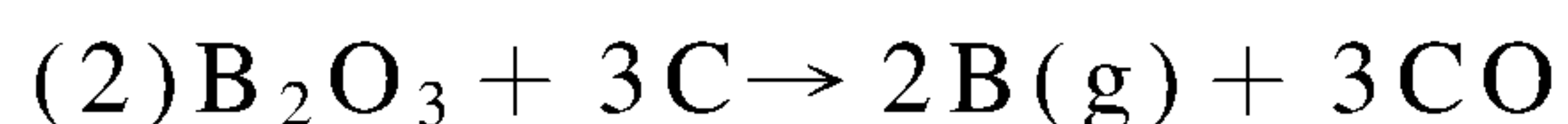
【0024】在上述製造方法之中,可得到本發明之六方晶氮化硼粉末的理由不明,本發明人等如以下所述般推測。亦即,利用含氧的硼化合物與碳源及氮氣的後述還原氮化反應(1),可分成還原劑的碳源使氧化硼還原的還原反應(2)氮氣與B氣體反應的氮化反應(3)。並且,在上述還

原氮化反應(1)之中，含氧的鈣化合物在燒成時與氧化硼形成複合氧化物液相，該液相覆蓋六方晶氮化硼粒子的周圍，而促進晶粒成長。以這樣的方式晶粒成長的六方晶氮化硼粒子，是以長徑比(長軸的長度對厚度的比)為4~12的粒子的形式得到。此粒子若與以往的鱗片狀六方晶氮化硼粒子相比長軸長度為相同的情況作比較，則為長徑比小的厚板狀粒子，與以往的鱗片狀六方晶氮化硼粒子相比，相對於平面而言，端面的比例變高，構成了本發明之六方晶氮化硼粉末。

【0025】此時，還原劑的碳源中的硫濃度，在實現本發明上發揮了重要的作用。亦即，碳源中所含的硫成分，在還原反應(2)後，會與含氧的鈣化合物形成CaS等的化合物而殘存於反應物中。此時，碳源藉由與含氧的硼化合物的固相反應而發生還原反應，因此預測硫成分也存在於含氧的硼化合物周邊，並推測在進行氮化反應(3)的階段中，硫成分存在於氮分子附近。硫原子與氮原子容易發生交互作用，因此預測在晶粒成長時，六方晶氮化硼粒子端面的氮原子會在與硫原子交互作用的狀態下晶粒成長。認為上述還原氮化反應後，以酸洗淨除去複合氧化物時，硫成分同時也會被除去，此時氮原子發生質子化，而在六方晶氮化硼粒子端面高選擇性地導入NH₂基。

【0026】另外，相較於以往的六方晶氮化硼粒子的端面彎曲而互相連接，本發明所得到的六方晶氮化硼粒子特徵為端面為被切斷的構造，並且在該端面容易產生官能

基。



【0027】

(原料)

在上述本發明之製造方法之中，各原料如以下所述。

【0028】

(含氧的硼化合物)

在上述本發明之製造方法之中，原料的含氧的硼化合物可無限制地使用含有硼原子的化合物。可使用例如硼酸、硼酸酐、偏硼酸、過硼酸、次硼酸、四硼酸鈉、過硼酸鈉等。一般而言適合使用容易取得的硼酸、氧化硼。另外，所使用的含氧的硼化合物的平均粒徑亦不受特別限定，從操作性及還原反應控制的觀點看來，係以30～500 μm 為佳，50～400 μm 為較佳，100～250 μm 為更佳。亦即，藉由使用平均粒徑大於30 μm 的含氧的硼化合物，操作容易。但是，若超過500 μm ，則含氧的硼化合物的還原反應變得難以進行。

【0029】

(含氧的鈣化合物)

如前述般，含氧的鈣化合物，藉由形成含氧的硼化合物與複合氧化物，而形成高熔點的複合氧化物，不僅作為氮化硼粒子晶粒成長的觸媒，還與碳源中的硫成分反應，

發揮硫成分的揮發防止劑的作用。

【0030】在本發明之製造方法之中，作為結晶化觸媒及含氧的硼化合物及硫成分的揮發防止劑所使用的含氧的鈣化合物，可無特別限制地使用周知者，尤其適合使用含有氧與鈣的含氧的鈣化合物。含氧的鈣化合物，可列舉例如碳酸鈣、碳酸氫鈣、氫氧化鈣、氧化鈣、硝酸鈣、硫酸鈣、磷酸鈣、草酸鈣等。其中，適合使用含氧的鈣化合物。含氧的鈣化合物，可使用例如碳酸鈣、碳酸氫鈣、氫氧化鈣、氧化鈣、硝酸鈣、硫酸鈣、磷酸鈣、草酸鈣等。該等亦可混合2種以上來使用。其中，以使用氧化鈣、碳酸鈣為佳。

上述含氧的鈣化合物亦可混合2種以上使用。另外，上述含氧的鈣化合物的平均粒徑，係以 $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ 為佳， $0.05 \sim 120 \mu\text{m}$ 為較佳， $0.1 \sim 80 \mu\text{m}$ 為特佳。

【0031】

(碳源)

在本發明之製造方法之中，碳源具有還原劑的作用，使用含有特定量的硫的碳源，有助於使硫確實進行反應，故為適合。碳源係以已含有硫的石油系碳源為佳。另外還可與碳源分開而另外以硫單體的形式添加上述硫，而以與碳源相近為佳，因此在此情況下，預先將硫與碳源例如以球磨機等預混合為佳。若省略上述預混合，則反應時揮發激烈，而必須大量添加，不僅如此，硫會飛散至反應裝置的排氣系統，會有阻塞的顧慮。

上述碳源中所含的硫濃度為1000～10000ppm，以1500～8000ppm為佳，2000～6000ppm為更佳。亦即，該硫濃度，若未滿1000ppm，則所得到的六方晶氮化硼粉末的NH₂基之非對稱收縮振動峰減少，若超過10000ppm，則會有硫以雜質的形式殘留的顧慮。

【0032】另外，碳源係以反應性高的非晶質碳為佳，此外，從工業上品質控制的觀點看來，特別適合使用碳黑。

上述碳源的平均粒徑係以0.01～3μm為佳，0.02～2μm為較佳，0.05～1μm為特佳。藉由將該碳源的平均粒徑定為3μm以下，碳源的反應性變高，另外，藉由定在0.01μm以上，會變得容易使用。

【0033】

(原料的調製)

在本發明中，還原氮化反應，可藉由碳源與氮的供給來實施，而為了有效地得到目標之六方晶氮化硼粉末，含氧的硼化合物與複合氧化物中所含的B與碳源中所含的C之比例，以B/C(元素比)換算而計，必須定為0.75～0.85，宜定為0.77～0.83。若該莫耳比超過0.85，則並未被還原而揮發的硼化合物的比例會增加，產率降低，不僅如此，上述揮發成分會對生產線造成不良影響。另外，在該莫耳比未滿0.75的情況，未反應的氧化硼量少、還原氮化後，與含有硫成分的含氧的鈣化合物一起形成的上述複合氧化物形成量變少，難以均勻覆蓋六方晶氮化硼粒子的周圍，

而不易得到目標之六方晶氮化硼粉末。

【0034】在本發明中，為了有效地得到目標之六方晶氮化硼粉末，相對於含氧的硼化合物與碳源的合計量(B_2O_3 、C換算值)100質量份，必須將含氧的鈣化合物以CaO換算為10～15質量份的比例進行混合。此時，在CaO換算質量份未滿10質量份的情況，與氧化硼一起形成的上述複合氧化物不易形成足夠覆蓋六方晶氮化硼粒子周圍的量，而不適合。另外，不僅未被還原而揮發的硼化合物的比例增加，產率降低，上述揮發成分還會對生產線造成不良影響，而不適合。若CaO換算質量份超過15質量份，則不僅會有來自鈣的雜質殘存的顧慮，板狀六方晶氮化硼單粒子也不易晶粒成長，而不適合。

【0035】在本發明之製造方法之中，含有上述各原料的混合物供給至反應的供給形態並不受特別限制，可保持粉末狀，或形成造粒體來進行。

在本發明之製造方法之中，為了將前述原料混合，可使用例如振動磨機、珠磨機、球磨機、亨舍爾混合機、轉筒混合機、振動攪拌機、V字混合機等的一般的混合機。

另外，造粒可因應必要使用黏結劑，並採用例如擠出造粒、轉動造粒、利用壓實機的造粒等的周知方法。此情況下，造粒體的大小適合為5～10mm左右。

【0036】

(還原氮化)

在本發明之氮化硼製造方法之中，反應系統的氮源的

供給，可藉由周知的手段形成。例如以在之後所例示的反應裝置的反應系統內使氮氣流通的方法為最佳。另外，所使用的氮源不限於上述氮氣，只要是在還原氮化反應之中可氮化的氣體，則不受特別限制。具體而言，除了前述氮氣之外，還可使用氨氣。另外，還可使用在氮氣、氨氣中混合氫、氫、氮等的非氧化性氣體的混合氣體。

【0037】另外，為了得到本發明之六方晶氮化硼粉末，在 $1450\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 下加熱4小時以上且在 $1650\sim 2100^{\circ}\text{C}$ 的溫度下加熱2小時以上使其反應是重要的。

亦即，藉由在 $1450\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 的還原氮化反應開始進行的溫度區域加熱4小時以上，六方晶系平面容易積層為層狀，能夠高選擇性地得到粒子端面的 NH_2 基量多、長徑比低的六方晶氮化硼粒子。在未滿 1450°C 的情況，還原氮化反應速率緩慢，在超過 1550°C 的溫度下，則過快，故不適合。另外，在未滿4小時的情況，反應時間不足，而不適合。

另外，為了得到高結晶性的六方晶氮化硼粒子，還原氮化反應中的最高加熱，必須採用在 $1650^{\circ}\text{C}\sim 2100^{\circ}\text{C}$ ，宜為 $1700\sim 2100^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $1800\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 的溫度下加熱2小時以上的條件。亦即，在該溫度未滿 1650°C 的情況，還原氮化反應難以充分進行，且難以得到結晶性高的六方晶氮化硼粒子。另一方面，在超過 2100°C 的溫度下，效果到達極限，經濟方面是不利的。

【0038】本發明之六方晶氮化硼粉末之製造方法，可

使用能夠進行反應氣體環境控制的周知反應裝置來進行。可列舉例如藉由高頻感應加熱或加熱器加熱來進行加熱處理的氣體環境控制型高溫爐，除了批次爐之外，還可使用推式隧道爐、豎型反應爐等的連續爐。

【0039】

(酸洗淨)

在本發明之製造方法之中，藉由上述還原氮化所得到的反應生成物中，除了六方晶氮化硼粉末之外，還存在由氧化硼-氧化鈣所構成的複合氧化物等的雜質，因此宜使用酸來洗淨。該酸洗淨的方法並不受特別限制，可無限制地採用周知的方法。可列舉例如將氮化處理後所得到的含有副產物的氮化硼解碎，裝入容器中，加入含有該雜質的六方晶氮化硼粉末的5～10倍量的稀鹽酸(10～20質量% HCl)，使其接觸4小時以上的方法等。

上述酸洗淨時所使用的酸，除了鹽酸以外，還可使用硝酸、硫酸、醋酸等。

上述酸洗淨之後，為了洗淨殘存的酸，使用純水來洗淨。上述洗淨的方法，可列舉將上述酸洗淨時的酸過濾之後，使酸洗淨的氮化硼分散於與所使用的酸同量的純水中，並再度過濾的方法。

【0040】

(乾燥)

上述、酸洗淨、水洗淨後之含水塊狀物的乾燥條件，以例如在50～250℃的大氣中或在減壓下的乾燥為佳。乾

燥時間並無特別指定，以乾燥至含水率盡量接近0%為佳。

【0041】

(分級)

乾燥後的氮化硼粉末，亦可因應必要進行粗解碎、利用篩子等進行的粗粒除去、利用氣流分級等進行的微粉除去。

【0042】

(氮化硼粉末的用途)

本發明之氮化硼粉末的用途並不受特別限定，可無特別限制地適用在周知的用途。若例示適合使用的用途，則可列舉作為為了提升電絕緣性或賦予熱傳導性等目的而填充至樹脂的填充劑來使用的用途。上述氮化硼粉末的用途所得到的樹脂組成物，具有高電絕緣性或熱傳導性。

【0043】本發明之樹脂組成物可無限制地使用於周知的用途，藉由與後述樹脂混合，製成熱傳導性樹脂組成物或熱傳導性成形體，適合使用於例如聚合物系散熱片或相變化片等的熱界面材料、散熱膠帶、散熱膏、散熱黏著劑、間隙填料等的有機系散熱片、散熱塗料、散熱塗層等的散熱塗料、PWB基底樹脂基板、CCL基底樹脂基板等的散熱樹脂基板、鋁基底基板、銅基底基板等的金屬基底基板的絕緣層、電源裝置用密封材等的用途。

【0044】另外，本發明之氮化硼粉末，在製成樹脂組成物時，可與一般的高熱傳導絕緣填料的氮化鋁、氧化鋁

等的熱傳導性填料混合來使用。

前述樹脂，可列舉例如聚烯烴、二氯乙烯樹脂、甲基丙烯酸甲基樹脂、耐綸、氟樹脂等的熱塑性樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、矽樹脂、雙馬來醯亞胺三嗪樹脂、胺甲酸乙酯樹脂等的熱硬化性樹脂、合成橡膠等。

另外，上述樹脂組成物中，亦可因應必要，含有例如作為樹脂組成物摻合劑所周知的聚合起始劑、硬化劑、聚合禁止劑、聚合遲延劑、偶合劑、可塑劑、紫外線吸收劑、顏料、染料、抗菌劑、有機填料、有機無機複合填料等的周知的添加劑。另外，在不損及本發明效果的範圍，亦可含有其他無機填料。

【0045】另外，本發明之氮化硼粉末，還可使用在立方晶氮化硼或氮化硼成型品等的氮化硼加工品製品的原料、工程塑膠的核劑、相變材料、固體狀或液體狀熱界面材料、熔融金屬或熔融玻璃成形模具的脫模劑、化妝品、複合陶瓷原料等的用途。

在上述之中，化妝品用途之中，適合使用於粉底、乳液、底妝、顏彩、腮紅、口紅、眼影、眼線、睫毛膏及指甲油、腳趾甲油、乳霜、化妝水、防曬乳、爽身粉、美髮品、嬰兒用化妝品等。尤其在粉底用途為了提升舒適感或遮蓋力，摻本發明之氮化硼粉末特別有效。

在上述化妝品用途之中，本發明之氮化硼粉末以外的成分並不受特別限制，可使用周知者。可使用例如滑石、

雲母、雲母、絹雲母、氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋅、甲氧基桂皮酸乙酯己基、耐綸12、二氧化矽、氧化鐵、甲基矽氧烷等。尤其，滑石及雲母與本發明之氮化硼粉末的組合，舒適感或遮蓋力非常優異，故為特佳。

[實施例]

【0046】以下在實施例中更進一步詳細說明本發明，然而本發明並不受這些實施例限定。

此外，在實施例之中，各測定是藉由以下的方法所測得之值。

【0047】

[六方晶氮化硼粉末的紅外線吸收光譜]

對於所得到的六方晶氮化硼粉末，使用 Agilent Technology股份有限公司製：FTS-3000，進行擴散反射紅外線分光測定。試樣的前處理，是在200℃、減壓下進行乾燥處理2小時。在測定杯中填入試樣，進行測定。在解析度為 4cm^{-1} ，測定範圍為 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ，累計次數為64次的條件下進行。確認所得到的六方晶氮化硼粉末的表面官能基出現的 $3100\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 之峰的有無、及最大吸收峰。另外，使用上述方法，求得 800cm^{-1} 附近的吸收峰高度A與 $3530\sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰高度B之比B/A。

【0048】

[六方晶氮化硼粉末的比表面積(m^2/g)]

對於所得到的六方晶氮化硼粉末，使用 Mountech公司

製：Macorb HM model-1201測定比表面積。

【 0049】

[六方晶氮化硼粉末中所含的氧濃度(質量%)]

對於所得到的六方晶氮化硼粉末，使用HORIBA公司製EMGA-620W測定氧濃度。

【 0050】

[六方晶氮化硼粉末的粒度分布的累積體積頻率50%的粒徑D1(μm)]

對於所得到的六方晶氮化硼粉末，使用HORIBA公司製：LA-950V2，測定粒度分布的累積體積頻率50%的粒徑(D1)。測定是使氮化硼粉末分散在乙醇溶劑中來作測定。將所得到的粒度分布的累積體積頻率50%的粒徑定為(D1)。

【 0051】

[六方晶氮化硼粉末純度(質量%)]

對於所得到的六方晶氮化硼粉末，使用Rigaku公司製ZSX Primus2測定六方晶氮化硼粉末純度。六方晶氮化硼粉末純度(質量%)，是指藉由上述螢光X光分析法所測得的六方晶氮化硼粉末的測定元素中，由100減去B及N以外的雜質元素的含有質量比例(%)之值。

【 0052】

[原料碳黑的硫濃度(ppm)]

原料碳黑的硫濃度是使用吉田科學器械公司製QS-AC1作測定。

【 0053 】

實施例 1

使用球磨機將氧化硼 195g、硫濃度 3500ppm 的碳黑 82g 及氧化鈣 49.4g 混合。該混合物的 (B/C) 元素換算比為 0.82，含氧的硼化合物、碳源、含氧的鈣化合物中，相對於 B_2O_3 、C 換算質量合計量 100 質量份，上述含氧的鈣化合物的 CaO 換算質量含量為 10.5 質量份。使用石墨製塔曼爐，在氮氣環境下將該混合物 100g 在 1500℃ 下保持 8 小時，並在 1850℃ 下保持 4 小時，以進行氮化處理。對氮化處理品進行螢光 X 光分析測定的結果，氮化處理品的硫濃度為 200ppm，確認了硫成分的殘留。

接下來，將含有副產物的氮化硼解碎，裝入容器，並加入該含有副產物的氮化硼的 5 倍量的鹽酸 (7 質量 % HCl)，以轉速 700rpm 攪拌 24 小時。進行該酸洗淨之後，將酸過濾，使過濾得到的氮化硼分散在與所使用的酸同量的純水中，再度過濾。重覆此操作 6 次之後，使其在 200℃ 下 6 小時真空乾燥。

【 0054 】 以孔徑 120 μ m 的篩子將乾燥後所得到的粉末過篩，得到白色的粉末。所得到的白色粉末，藉由 X 光繞射測定，鑑定為六方晶氮化硼。依照上述方法測定所得到的六方晶氮化硼粉末的擴散反射紅外線吸收光譜、氧濃度、比表面積、平均粒徑、純度，並揭示於表 2。

將表示本實施例中所得到的六方晶氮化硼粒子的代表性的粒子端面的 TEM 照片表示於圖 9。TEM 觀察是使用日

本電子公司製 JEM-2100 來進行。確認了實施例 1 所得到的六方晶氮化硼粒子變性成為端面端部被切斷的狀態。

對於本實施例中所得到的氮化硼粉末以倍率 2000 倍觀察到的 $60\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ 四方形的多個 SEM 觀察影像，藉由影像解析裝置(A 像君：旭化成 Engineering 股份有限公司製)進行解析，隨機選出 500 個不同的單粒子，測定長軸的長度與厚度方向的長度，由長軸的長度/厚度方向的長度計算長徑比的結果，平均長徑比為 6.7。

【0055】

實施例 2

將原料碳黑的硫濃度定為 8000ppm，(B/C)元素比換算定為 0.79g，含氧的硼化合物、碳源及含氧的鈣化合物中，相對於 B_2O_3 、C 換算質量合計量 100 質量份，上述含氧的鈣化合物的 CaO 質量換算含量定為 10.5 質量份，除此之外與實施例 1 同樣。

將各條件、測定值揭示於表 1、2。

【0056】

實施例 3

將原料碳黑的硫濃度定為 1200ppm，(B/C)元素比換算定為 0.77，含氧的硼化合物、碳源及含氧的鈣化合物中，相對於 B_2O_3 、C 換算質量合計量 100 質量份，上述含氧的鈣化合物的 CaO 質量換算含量定為 11 質量份，還原氮化最高溫度定為 1800°C ，除此之外與實施例 1 同樣。將各條件、測定值揭示於表 1、2。

【 0057 】

實施例 4

將(B/C)元素比換算定為0.75，含氧的硼化合物、碳源及含氧的鈣化合物中，相對於 B_2O_3 、C換算質量合計量100質量份，上述含氧的鈣化合物的CaO質量換算含量定為12質量份，還原氮化最高溫度定為 $1950^{\circ}C$ ，除此之外與實施例1同樣。將各條件、測定值揭示於表1、2。

將實施例1～4中所得到的六方晶氮化硼粉末之擴散反射紅外線分光光譜($3100 \sim 3800cm^{-1}$)表示於圖2～5，並將這些光譜統整表示於圖8。實施例1～4所得到的六方晶氮化硼粉末，在 $3568cm^{-1}$ 的 NH_2 基的非對稱收縮振動觀測到最高吸收峰。另外，實施例1～4所製作出的六方晶氮化硼粉末，擴散反射紅外線分光測定中， $800cm^{-1}$ 附近的吸收峰高度A與 $3530 \sim 3590cm^{-1}$ 的吸收峰高度B的比B/A為0.02以上。

【 0058 】

比較例 1

將原料碳黑的硫濃度定為100ppm，除此之外與實施例1同樣。將各條件、測定值揭示於表1、2。對於比較例1處理的氮化處理品進行螢光X光分析測定，結果確認了氮化處理品的硫濃度為10ppm，相對於實施例1而言，硫成分的殘留較少。

【 0059 】

比較例 2

比較例 2 是確認了 $3600 \sim 3750\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 OH 基、 $3350 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 NH_2 基之對稱收縮振動的日新 Refratech 公司製的 R-BN，將各分析測定值揭示於表 2。

將比較例 1、2 中所得到的六方晶氮化硼粉末之擴散反射紅外線分光光譜 ($3100 \sim 3800\text{cm}^{-1}$) 表示於圖 6～7 及圖 8。比較例 1 所得到的六方晶氮化硼粉末並未觀測到明確的峰，比較例 2 的六方晶氮化硼粉末，在 3670cm^{-1} 之 OH 基觀測到最高吸收峰。

將表示比較例 1 中所得到的六方晶氮化硼粒子的代表性的粒子端面的 TEM 照片表示於圖 10。可知實施例 1 所得到的六方晶氮化硼粒子端面端部彎曲而互相連接，而為官能基不易鍵結的構造。

【0060】

實施例 5～8

將實施例 1～4 所得到的氮化硼粉末填充至環氧樹脂，製作出樹脂組成物，進行熱傳導率的評估。準備(三菱化學股份有限公司製 JER806)100 質量份與硬化劑(脂環式聚胺系硬化劑、三菱化學股份有限公司製 JER Cure 113)28 質量份的混合物作為環氧樹脂。接下來，將各基材樹脂 42 體積%與前述特定氮化硼粉末 58 體積%以自轉公轉攪拌機(倉敷紡績股份有限公司製 MAZERUSTAR)混合，得到樹脂組成物。

將其澆鑄至金屬模具，使用熱壓延，在溫度：200℃、壓力：5MPa、保持時間：30 分鐘的條件下使其硬

化，製作出直徑40mm、厚度0.22mm的薄片。以溫度波熱分析裝置解析該薄片，計算出熱傳導率，將結果揭示於表3。填充實施例1～4所製作出的氮化硼粉末的薄片的熱傳導率為7.0W/m·K以上，表現出高熱傳導率。另外，以耐電壓試驗機(多摩電測股份有限公司製)測定絕緣耐力，將結果揭示於表3。結果為平均45kV/mm以上的高絕緣耐力。另外，根據JIS C6481，求得銅箔與樹脂組成物的銅箔剝離強度。將使用實施例1所製作出的六方晶氮化硼粉末之值定為1，求得相對值。

【0061】

比較例3、4

使用比較例1所得到的氮化硼粉末及比較例2的六方晶氮化硼粉末，除此之外與實施例5～8同樣。以溫度波熱分析裝置解析該薄片，計算出熱傳導率，將結果揭示於表3。另外，以耐電壓試驗機(多摩電測股份有限公司製)測定絕緣耐力，將結果揭示於表3。另外，根據JIS C6481，求得銅箔與樹脂組成物的銅箔剝離強度，將使用實施例1所製作出的六方晶氮化硼粉末之值定為1，求得相對值。填充比較例1所得到的六方晶氮化硼粉末及比較例2的市售品六方晶氮化硼粉末的薄片，任一者皆為7.0W/m·K、45kV/mm以下，表現出低熱傳導率、低絕緣耐力。另外，銅箔剝離強度，在將實施例1的值定為1時，為0.5以下，接著強度弱。

【0062】

【表 1】

實施例 比較例	B／C 比 ※1	CaO 換算質量份 ※2	C 中硫濃度 (ppm)	還原氮化溫度 (℃)
實施例1	0. 82	9. 0	3500	1850
實施例2	0. 79	10. 5	8000	1850
實施例3	0. 75	11. 0	1200	1800
實施例4	0. 72	12. 0	1200	1950
比較例1	0. 82	9. 0	100	1850

※1 含氧的硼化合物以及複合氧化物中所含的B源與碳源的比例B/C(元素比)

※2 相對於含氧的硼化合物與碳源的合計量100質量份的CaO換算質量份

【 0063】

【表 2】

實施例 比較例	擴散反射紅外線分光測定最高吸收峰※	峰高度比 (B／A)	比表面積 (m ² ／g)	氧濃度 (質量%)	六方晶氮化硼 純度(質量%)	D1 (μm)
實施例1	3568cm ⁻¹	0. 06	1. 2	0. 14	99. 98	11
實施例2	3568cm ⁻¹	0. 08	2. 0	0. 23	99. 98	14
實施例3	3568cm ⁻¹	0. 04	2. 4	0. 17	99. 97	20
實施例4	3568cm ⁻¹	0. 04	5. 9	0. 08	99. 98	110
比較例1	無吸收峰	—	1. 2	0. 15	99. 97	11
比較例2	3670cm ⁻¹	—	9. 7	0. 35	99. 80	5

※1 擴散反射紅外線吸收光譜中，3100～3800cm⁻¹ 的最高峰值

【 0064】

【表 3】

	氮化硼粉末	熱傳導率 (W／m・K)	絕緣耐力 (KV／mm)	剝離強度
實施例5	實施例1	7. 3	48. 3	1. 0
實施例6	實施例2	7. 9	45. 3	1. 1
實施例7	實施例3	7. 2	47. 3	1. 2
實施例8	實施例4	10. 2	46. 3	1. 2
比較例3	比較例1	6. 2	43. 2	0. 5
比較例4	比較例2	5. 2	38. 2	0. 4

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種六方晶氮化硼粉末，其在擴散反射紅外線分光光譜中， $3100 \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 的範圍內的最高吸收峰在 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍。

【第2項】

如請求項1之六方晶氮化硼粉末，其擴散反射紅外線分光光譜之 800cm^{-1} 附近的來自氮化硼的吸收峰之高度A與 $3530 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ 的範圍內的最大吸收峰的高度B之比(B/A)為0.02以上。

【第3項】

如請求項1或2之六方晶氮化硼粉末，其中比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【第4項】

如請求項1或2之六方晶氮化硼粉末，其中氧濃度為0.3質量%以下。

【第5項】

一種樹脂組成物，其係含有如請求項1～4中任一項之六方晶氮化硼粉末。

【第6項】

一種樹脂組成物，其係含有如請求項1～4中任一項之六方晶氮化硼粉末，以及氧化鋁粉末及/或氮化鋁粉末。

【第7項】

一種散熱絕緣薄片，其係由如請求項5或6之樹脂組成

物所構成。

【第8項】

一種電子零件之散熱絕緣構件，其係由如請求項7之散熱絕緣薄片所構成。

【第9項】

一種六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係由下述步驟所構成：

將含氧的硼化合物、碳源及含氧的鈣化合物，以含氧的硼化合物中所含的B與碳源中所含的C的比例之B/C(元素比)成為0.75～0.85的比例，且以相對於含氧的硼化合物的 B_2O_3 換算量與碳源之C換算量的合計量100質量份，將含氧的鈣化合物以CaO換算成為10～15質量份的比例進行混合，在氮氣環境下將該混合物在1450～1550℃下加熱4小時以上且在1650～2100℃下加熱2小時以上，進行還原氮化後，將存在於反應生成物中的氮化硼以外的副產物藉由酸洗淨除去，其特徵為：該碳源在硫濃度1000～10000ppm的範圍含有硫。

圖 1

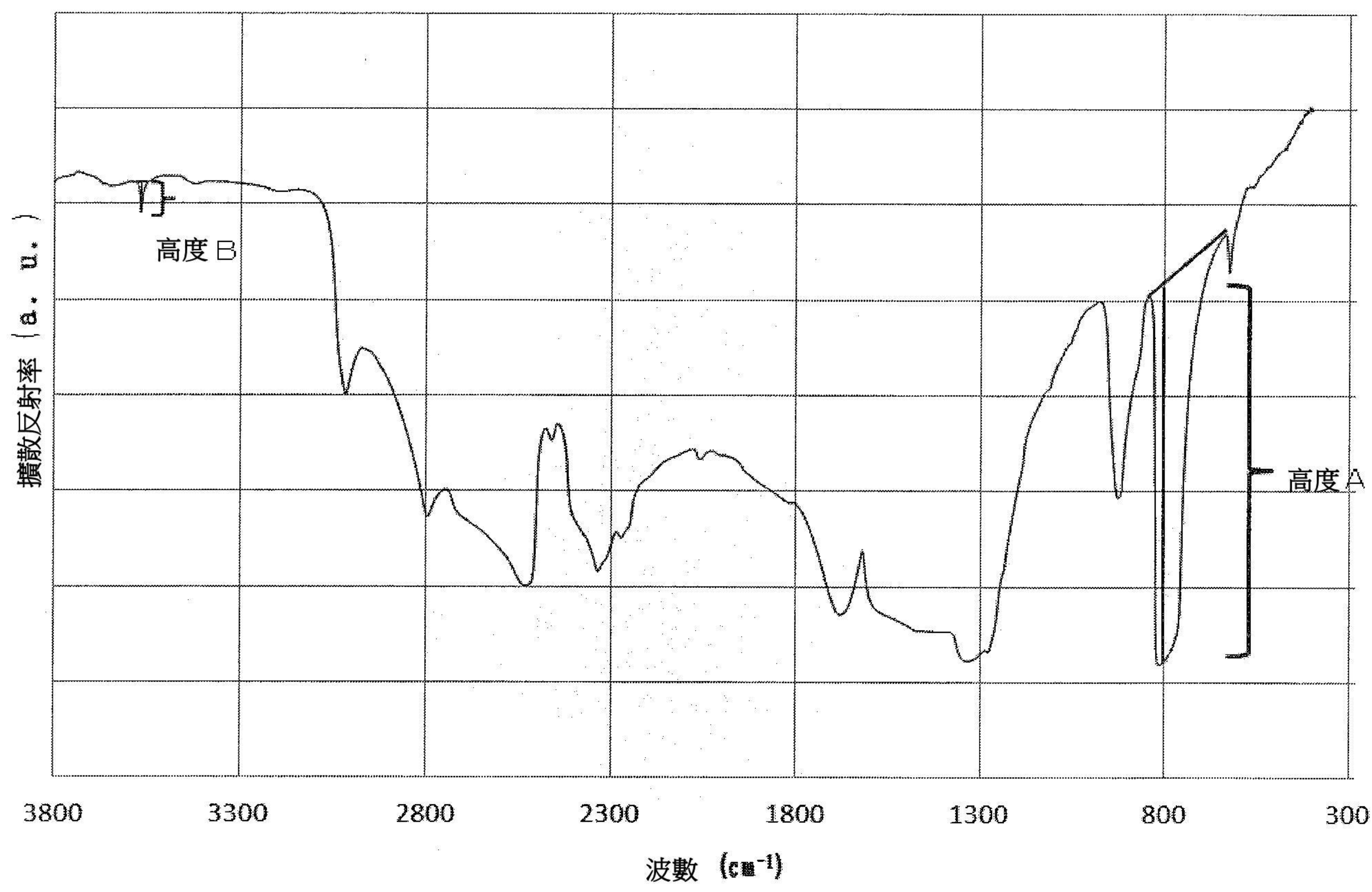


圖 2

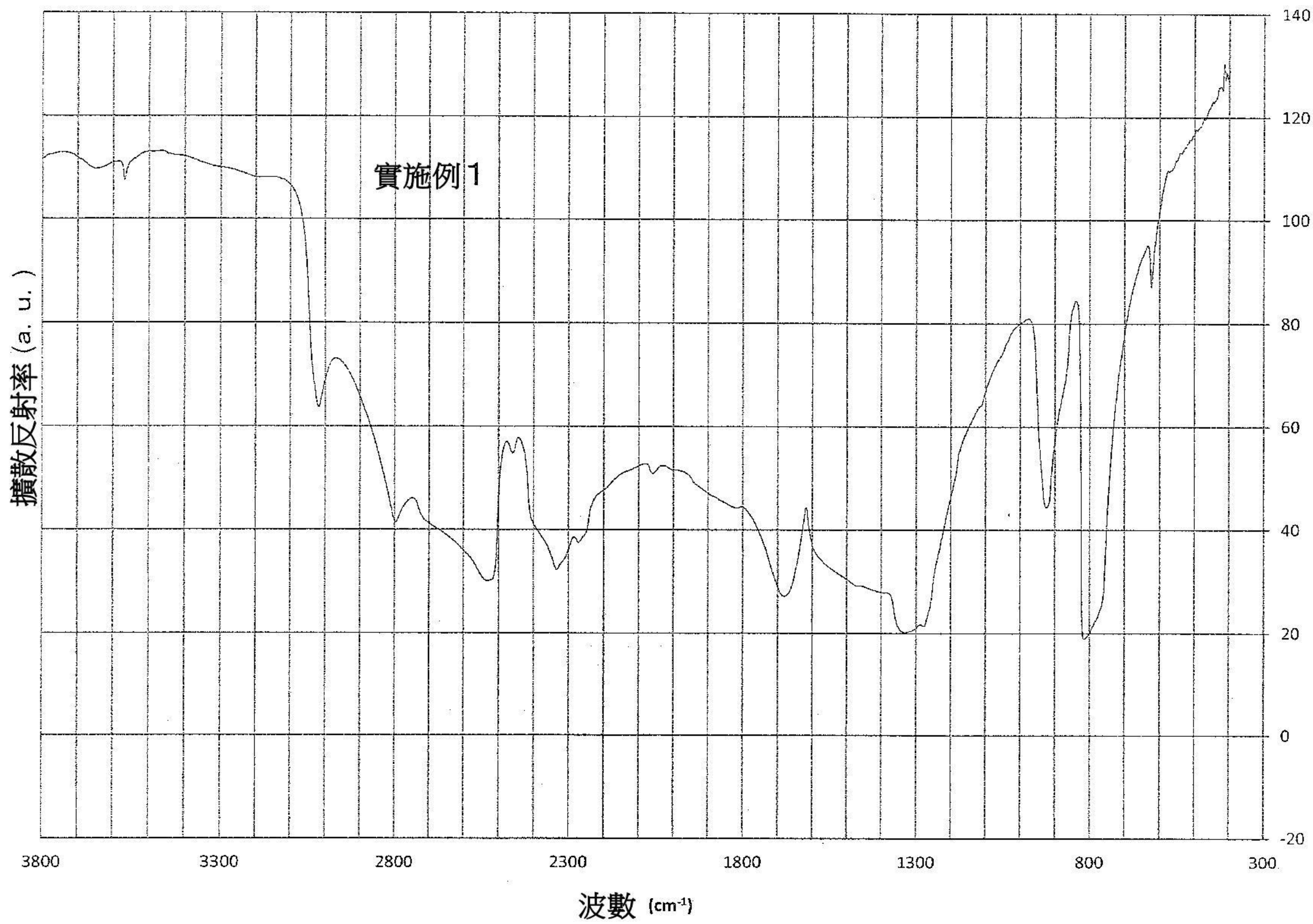


圖 3

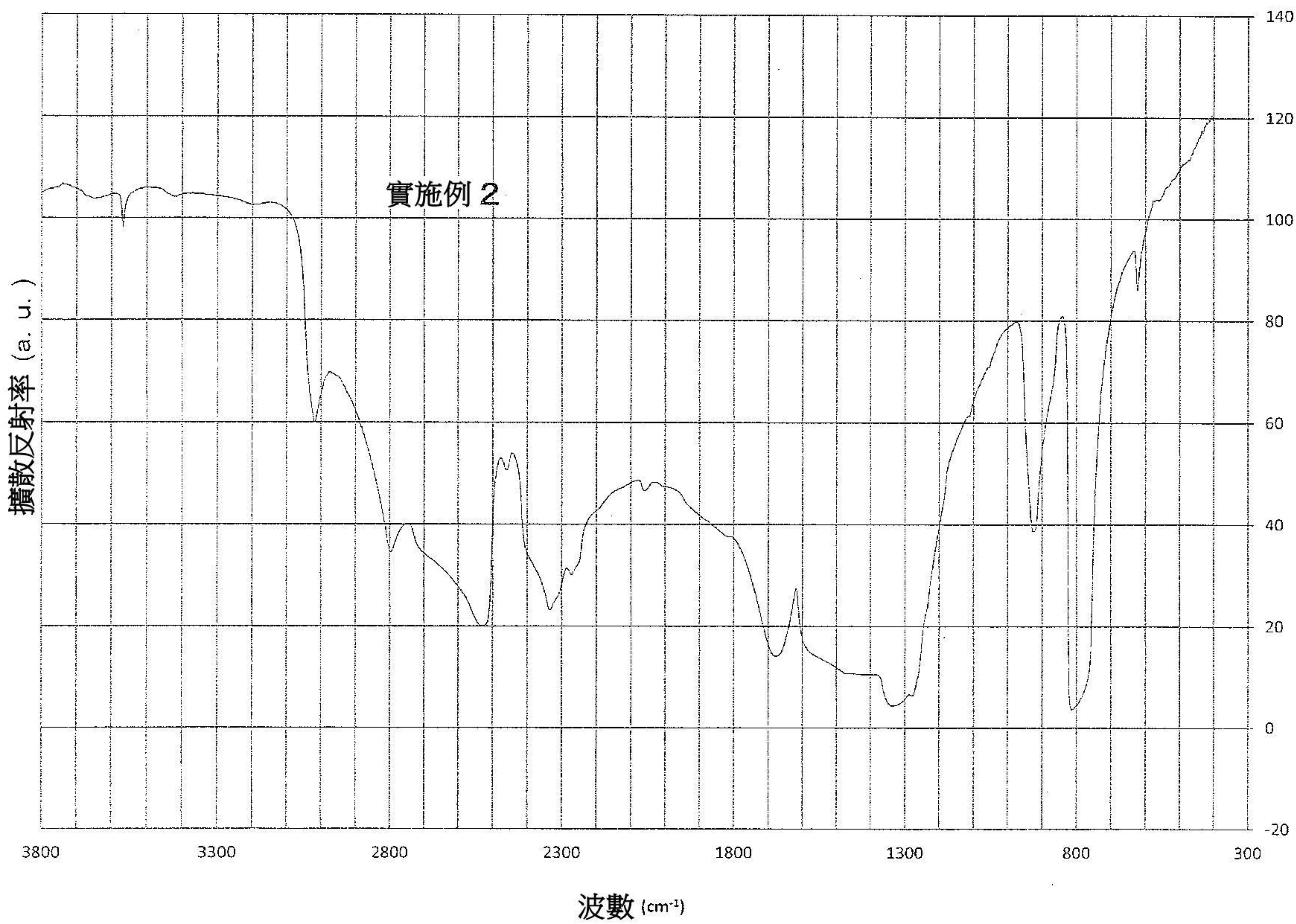


圖 4

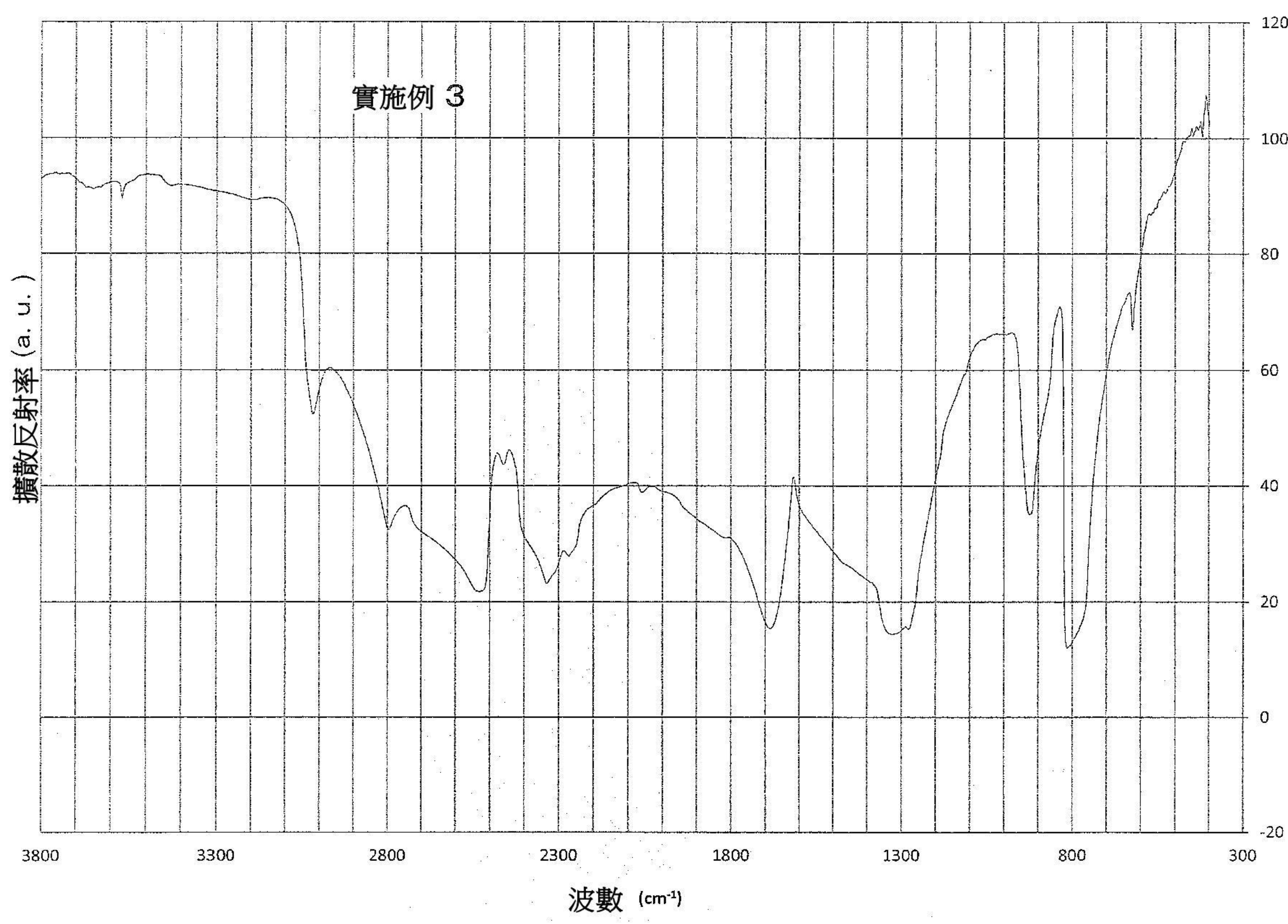


圖 5

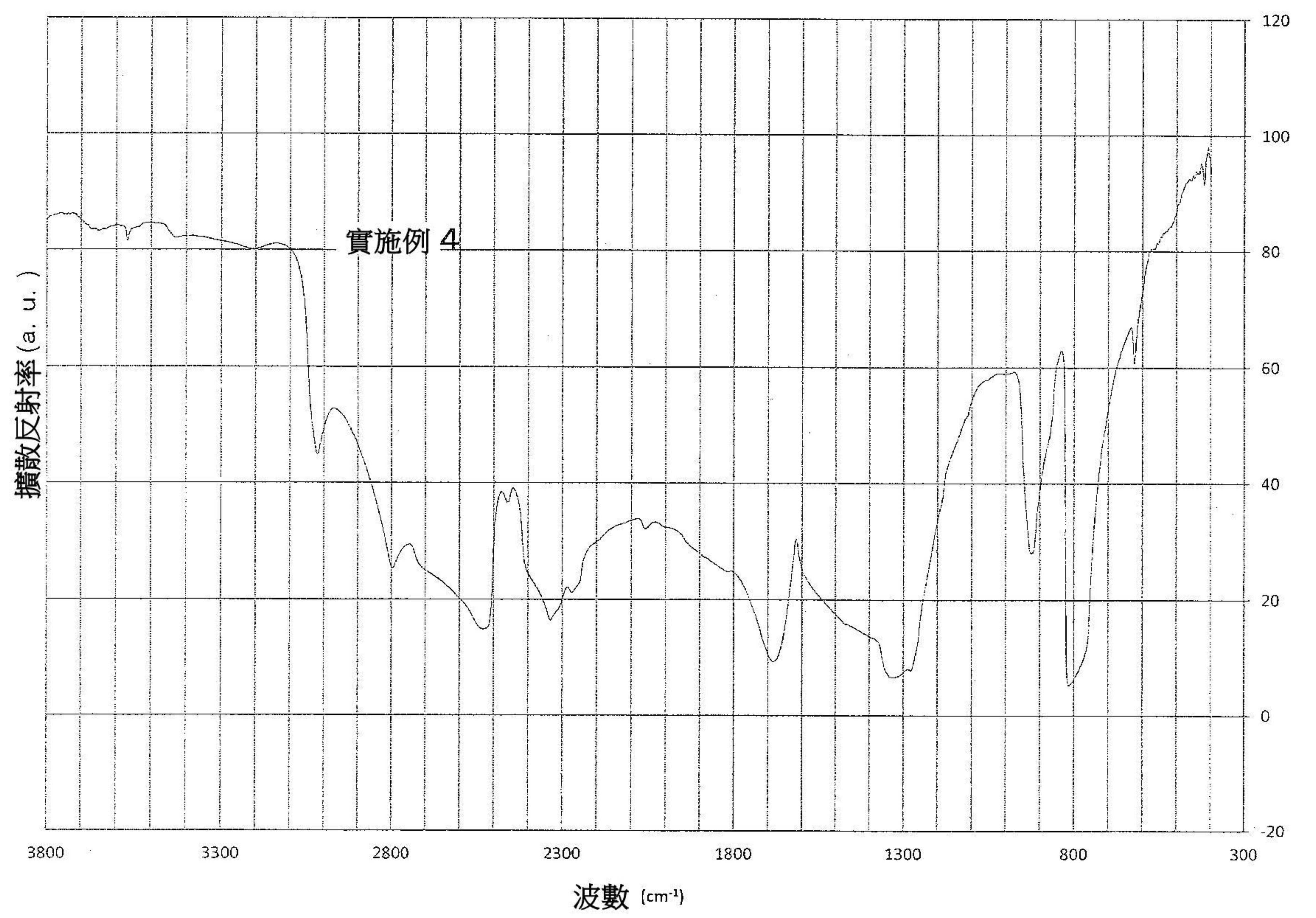


圖 6

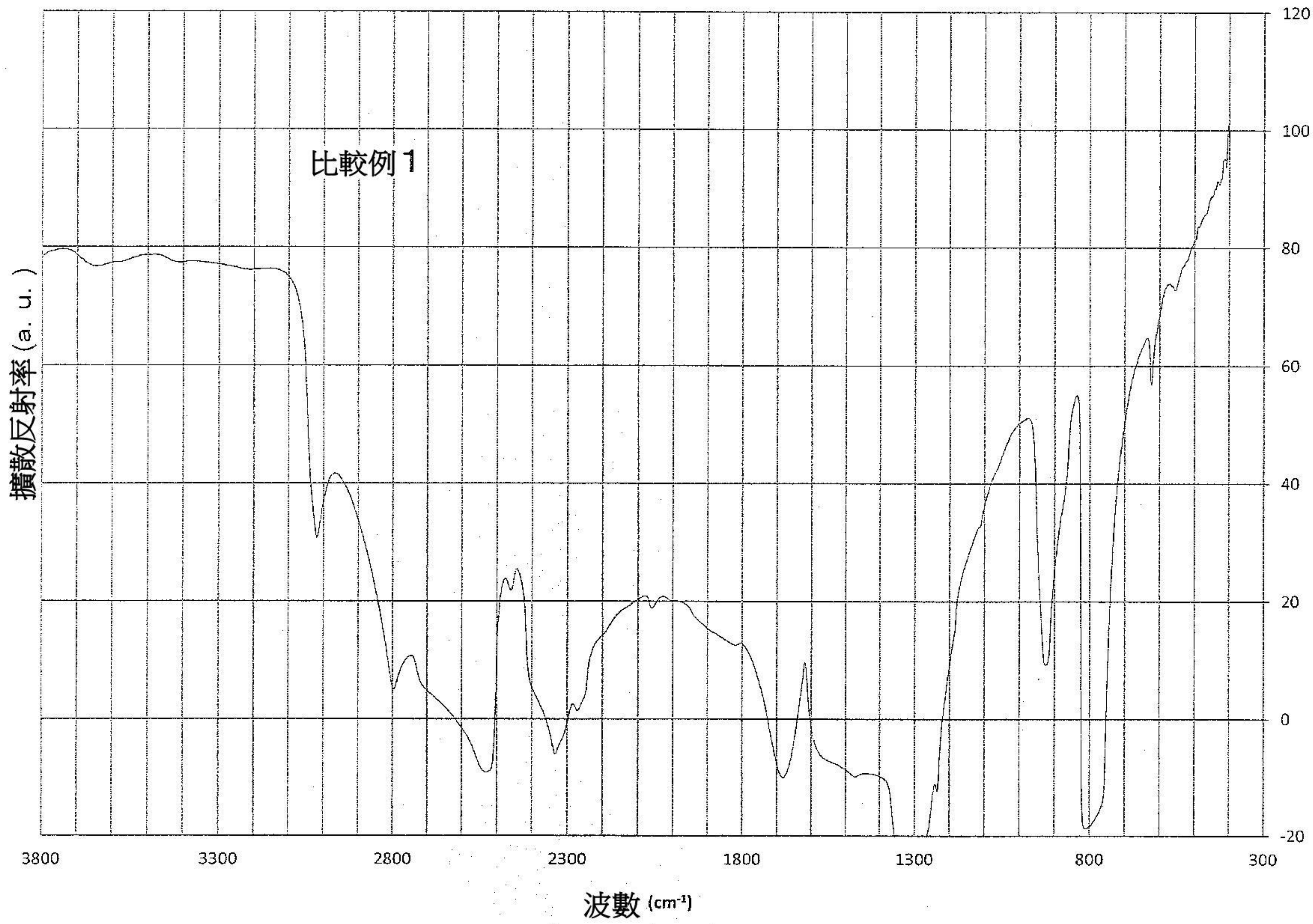


圖 7

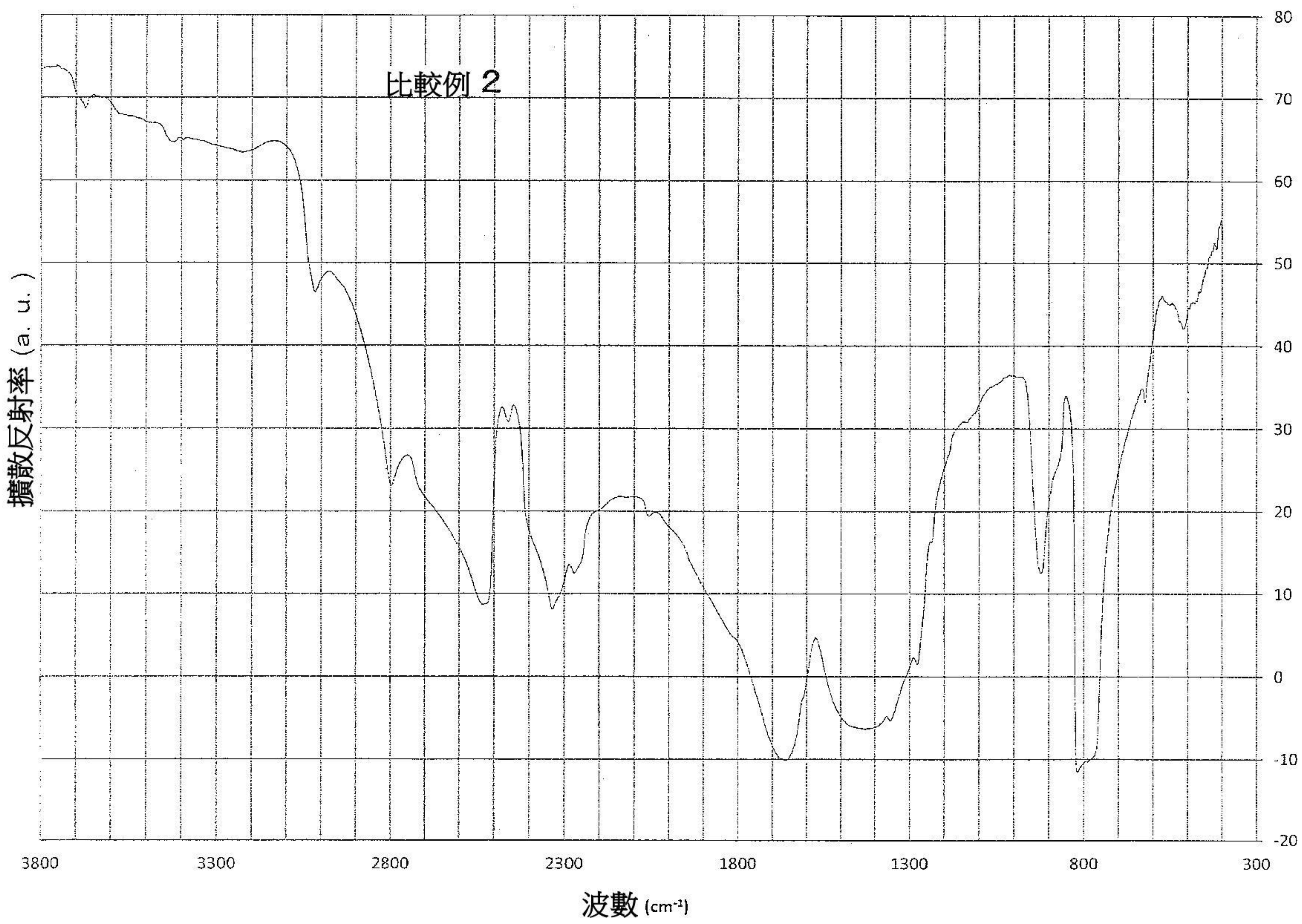


圖 8

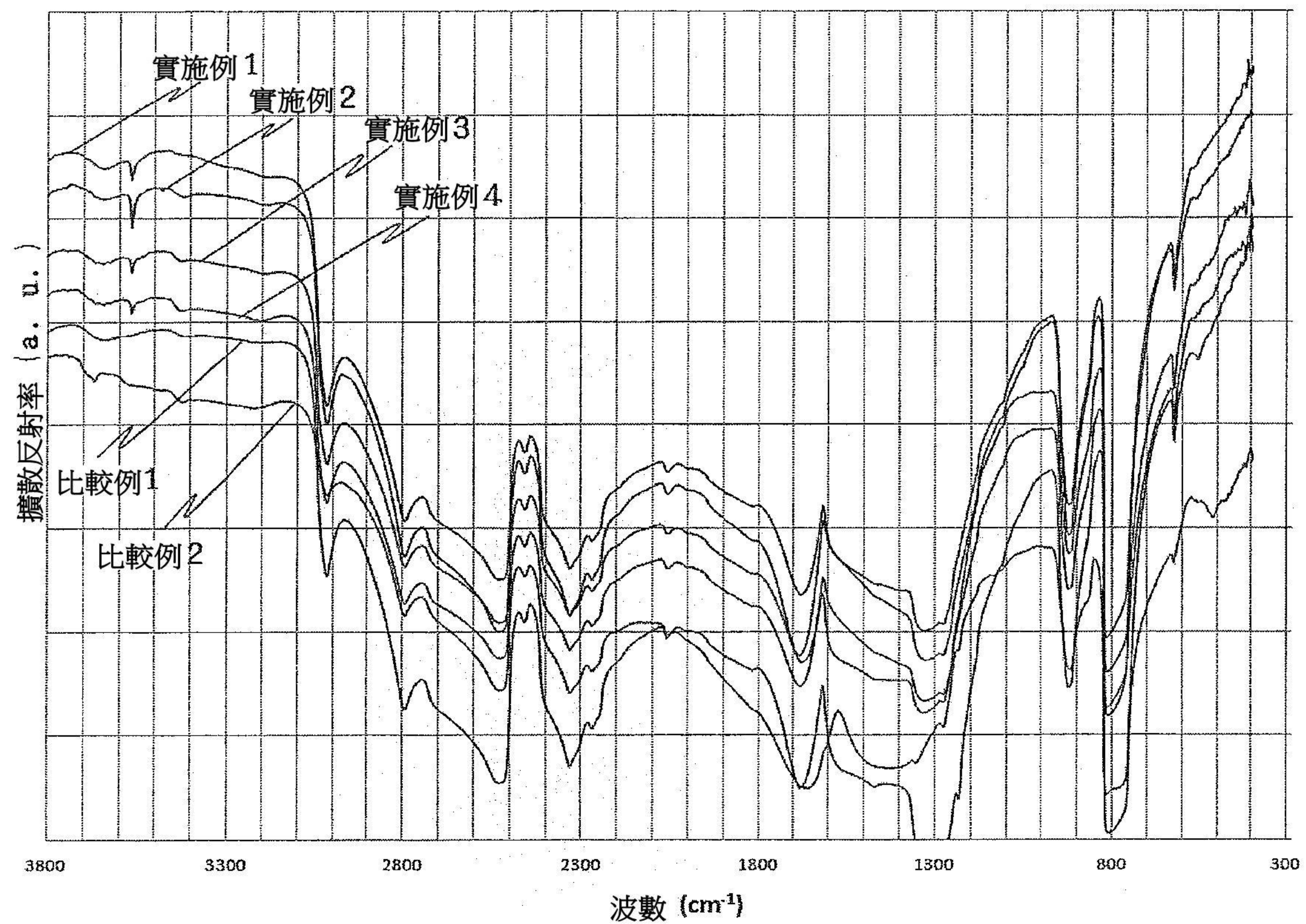


圖 9

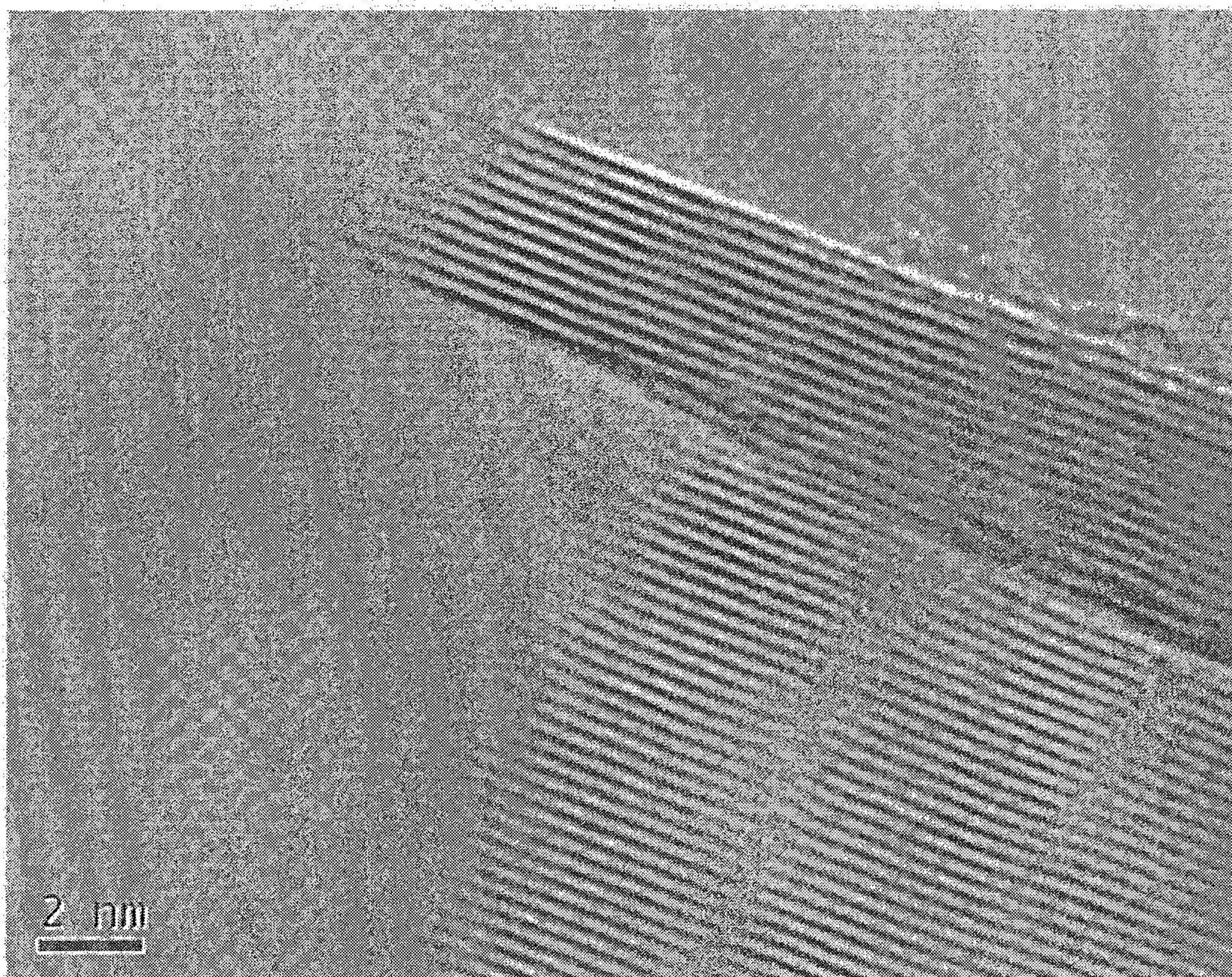


圖 10

