



(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 202300447 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：111110963

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 24 日

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

C08K3/38 (2006.01)

(30)優先權：2021/03/25 日本

2021-051875

(71)申請人：日商電化股份有限公司(日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)
日本(72)發明人：佐佐木祐輔 SASAKI, YUSUKE (JP)；宮田建治 MIYATA, KENJI (JP)；久保測啓
KUBOBUCHI, KEI (JP)；新井貴子 ARAI, TAKAKO (JP)

(74)代理人：周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：5 共 27 頁

(54)名稱

氮化硼粒子、其製造方法、以及樹脂組成物

(57)摘要

一種製造方法，具備下述步驟：將含有碳化硼之粒子於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得含有碳氮化硼之粒子的步驟、及將包含含有碳氮化硼之粒子、及含有選自於由硼酸及氧化硼構成之群組中之至少 1 種之硼源的混合物填充至容器中之步驟、及藉由在提高該容器內之氣密性之狀態下，將該混合物於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得氮化硼粒子之步驟；相對於混合物中之碳氮化硼 1mol，硼源之硼原子的量係 1.0 ~ 2.2mol。一種氮化硼粒子，係藉由多個氮化硼片所構成，該氮化硼片之平均厚度未達 0.25 μ m。一種樹脂組成物，含有氮化硼粒子、及樹脂。

A production method that includes a step of obtaining particles containing boron carbonitride by pressurizing and heating particles containing boron carbide under a nitrogen atmosphere, a step of charging a container with a mixture containing the particles containing boron carbonitride and a boron source containing at least one compound selected from the group consisting of boric acid and boron oxide, and a step of obtaining boron nitride particles by pressurizing and heating the mixture under a nitrogen atmosphere with strict control of the airtightness inside the container, wherein the amount of boron atoms in the boron source per 1 mol of boron carbonitride in the mixture is within a range from 1.0 to 2.2 mol. Also provided are boron nitride particles composed of a plurality of boron nitride fragments, wherein the average thickness of the boron nitride fragments is less than 0.25 μ m, and a resin composition containing the boron nitride particles and a resin.

指定代表圖：

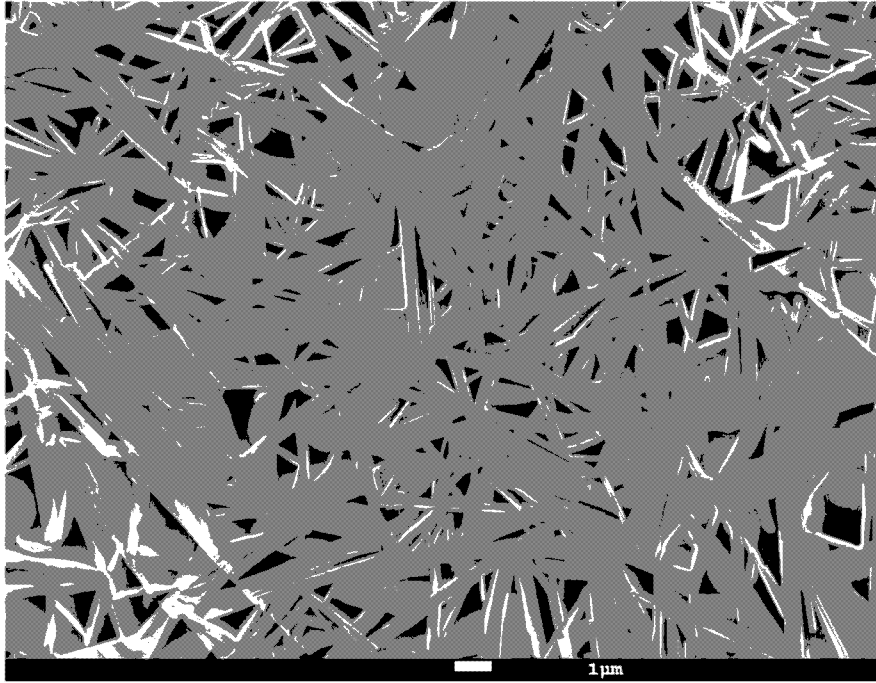


圖 1



【發明摘要】

【中文發明名稱】

氮化硼粒子、其製造方法、以及樹脂組成物

【英文發明名稱】

BORON NITRIDE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND
RESIN COMPOSITION

【中文】

一種製造方法，具備下述步驟：將含有碳化硼之粒子於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得含有碳氮化硼之粒子的步驟、及將包含含有碳氮化硼之粒子、及含有選自於由硼酸及氧化硼構成之群組中之至少1種之硼源的混合物填充至容器中之步驟、及藉由在提高該容器內之氣密性之狀態下，將該混合物於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得氮化硼粒子之步驟；相對於混合物中之碳氮化硼1mol，硼源之硼原子的量係1.0~2.2mol。一種氮化硼粒子，係藉由多個氮化硼片所構成，該氮化硼片之平均厚度未達0.25 μm 。一種樹脂組成物，含有氮化硼粒子、及樹脂。

【英文】

A production method that includes a step of obtaining particles containing boron carbonitride by pressurizing and heating particles containing boron carbide under a nitrogen atmosphere, a step of charging a container with a mixture containing the particles containing boron carbonitride and a boron source containing at least one

compound selected from the group consisting of boric acid and boron oxide, and a step of obtaining boron nitride particles by pressurizing and heating the mixture under a nitrogen atmosphere with strict control of the airtightness inside the container, wherein the amount of boron atoms in the boron source per 1 mol of boron carbonitride in the mixture is within a range from 1.0 to 2.2 mol. Also provided are boron nitride particles composed of a plurality of boron nitride fragments, wherein the average thickness of the boron nitride fragments is less than 0.25 μm , and a resin composition containing the boron nitride particles and a resin.

【指定代表圖】 圖1

【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】

氮化硼粒子、其製造方法、以及樹脂組成物

【英文發明名稱】

BORON NITRIDE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND
RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】

本發明係關於氮化硼粒子、其製造方法及樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】

在功率器件、電晶體、閘流體、CPU等電子零件中，將使用時產生之熱有效率地散熱為一課題。對於該課題，以往進行安裝電子零件之印刷電路板之絕緣層之高熱傳導化、或將電子零件或印刷電路板介隔電絕緣性之熱界面材料裝設於散熱片。如此之絕緣層及熱界面材料使用熱傳導率高之陶瓷粉末。

【0003】

就陶瓷粉末而言，具有高熱傳導率、高絕緣性、低相對介電係數等特性之氮化硼粉末(氮化硼粒子)受到注目。就氮化硼粒子之製造方法而言，已知將碳化硼作為原料之凝聚體之氮化硼粒子之製造方法(專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2019-116401號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

本發明之主要目的係提供新穎之氮化硼粒子之製造方法。

[解決課題之手段]

【0006】

本案發明者們經探討後，明瞭藉由將含有碳氮化硼之粒子與硼酸等硼源之混合物於氮氣環境下進行加壓及加熱，可製造藉由多個氮化硼片所構成之氮化硼粒子。此外，明瞭藉由調整硼源之硼原子之量相對於碳氮化硼之量，可調整獲得之氮化硼粒子之氮化硼片的厚度。另外，可確認藉由令氮化硼粒子之氮化硼片之厚度比規定的厚度更小，使用該氮化硼粒子所製得的散熱材料之熱傳導率優良。

【0007】

因此，本發明之一態樣係一種氮化硼粒子之製造方法，具備下述步驟：

將含有碳化硼之粒子於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得含有碳氮化硼之粒子的步驟、及將包含含有選自於由硼酸及氧化硼構成之群組中之至少1種之硼源、及含有該碳氮化硼之粒子的混合物填充至容器中之步驟、及藉由在提高該容器內之氣密性之狀態下，將該混合物於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得氮

化硼粒子之步驟；相對於該混合物中之該碳氮化硼1mol，該硼源之硼原子的量係1.0~2.2mol。

【0008】

本發明之另一態樣係一種氮化硼粒子，藉由多個氮化硼片所構成，該氮化硼片之平均厚度未達0.25 μm 。

【0009】

該氮化硼粒子中，該多個氮化硼片彼此可於化學上相鍵結。

【0010】

該氮化硼粒子中，BET比表面積係4.6 m^2/g 以上。

【0011】

該氮化硼粒子中，壓碎強度係8MPa以上。

【0012】

本發明之另一態樣係一種樹脂組成物，含有該氮化硼粒子、及樹脂。

[發明之效果]

【0013】

根據本發明，可提供新穎之氮化硼粒子之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0014】

[圖1]實施例1之氮化硼粒子之剖面之SEM圖像。

[圖2]實施例1之氮化硼粒子之表面之SEM圖像。

[圖3]比較例1之氮化硼粒子之表面之SEM圖像。

[圖4]使用實施例1之氮化硼粒子所製得之片材之剖面的SEM圖像。

[圖5]使用比較例1之氮化硼粒子所製得之片材之剖面的SEM圖像。

【實施方式】

【0015】

以下，針對本發明之實施形態詳細地說明。

【0016】

關於本發明之一實施形態的方法，係具備下述步驟：

將含有碳化硼之粒子(以下有時也稱為「碳化硼粒子」)於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得含有碳氮化硼之粒子(以下有時也稱為「碳氮化硼粒子」)的步驟(氮化步驟)、及將包含碳氮化硼粒子、及含有選自於由硼酸及氧化硼構成之群組中之至少1種之硼源的混合物填充至容器中之步驟(填充步驟)、及藉由在提高該容器內之氣密性之狀態下，將混合物於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得氮化硼粒子之步驟(脫碳步驟)；相對於該混合物中之該碳氮化硼1mol，該硼源之硼原子的量係1.0~2.2mol。

【0017】

上述製造方法中，藉由調整硼源之硼原子之量相對於碳氮化硼之量，可調整獲得之氮化硼粒子之氮化硼片之平均厚度。就藉由調整硼源之硼原子之量，能調整氮化硼片之平均厚度的理由而言，係藉由硼原子之量相對於碳氮化硼之量為預定之範圍內，而促進氮化硼之對於硼源中的溶解、及氮化硼之再析出。據推測藉此促進構成氮化硼粒子之氮化硼片之成長，故氮化硼片之厚度變大。惟，可調整氮化硼片之平均厚度之理由，不限定於上述理由。

【0018】

上述製造方法中，氮化步驟中碳化硼粒子例如可為粉末狀(碳化硼粉末)。碳化硼粒子(碳化硼粉末)可藉由公知之製造方法進行製造。作為碳化硼粒子之製造方法，可舉例如將硼酸與乙炔黑混合後，於鈍性氣體(例如氮氣或氬氣)環境中，藉由1800~2400°C，加熱1~10小時，獲得塊狀之碳化硼粒子之方法。

【0019】

藉由調整塊狀之碳化硼粒子之粉碎時間，可調整碳化硼粒子(碳化硼粉末)之平均粒徑。碳化硼粒子之平均粒徑可為5 μm 以上、7 μm 以上或10 μm 以上，亦可為100 μm 以下、90 μm 以下、80 μm 以下或70 μm 以下。碳化硼粒子之平均粒徑可藉由雷射繞射散射法進行測定。碳化硼粒子之平均粒徑係作為多個碳化硼粒子之集合體(碳化硼粉末)之平均粒徑而測定。

【0020】

氮化步驟係將碳化硼粒子填充至容器(例如石墨坩堝)中，在成為使氮化反應進行之環境的狀態下進行加壓及加熱，使碳化硼粒子氮化，可獲得碳氮化硼粒子。

【0021】

氮化步驟中使氮化反應進行之環境，可為將碳化硼粒子予以氮化之氮化氣體環境。就氮化氣體而言，可為氮氣、氨氣等，考慮容易將碳化硼粒子氮化之觀點及成本之觀點，亦可為氬氣。氮化氣體可單獨使用1種或組合2種以上使用，氮化氣體中之氮氣的比例可為95.0體積%以上、99.0體積%以上或99.9體積%以上。

【0022】

氮化步驟中之壓力，考慮使碳化硼粒子充分之氮化的觀點，可為0.6MPa以上或0.7MPa以上。氮化步驟中之壓力可為1.0MPa以下或0.9MPa以下。

【0023】

氮化步驟中之加熱溫度，考慮使碳化硼粒子充分地氮化之觀點，可為1800°C以上或1900°C以上。氮化步驟中之加熱溫度可為2400°C以下或2200°C以下。

【0024】

氮化步驟中之進行加壓及加熱之時間，考慮使碳化硼粒子充分地氮化之觀點，可為3小時以上、5小時以上或8小時以上。氮化步驟中進行加壓及加熱之時間，可為30小時以下、20小時以下或10小時以下。

【0025】

填充步驟係將混合物填充至容器中，該混合物包含氮化步驟中獲得之碳氮化硼粒子、及含有選自於由硼酸及氧化硼構成之群組中之至少1種之硼源。

【0026】

填充步驟中之容器，例如可為氮化硼坩堝。填充步驟係例如可將混合物填充至容器內之底部。填充步驟，考慮提高容器之氣密性的觀點，可於容器之開口部加蓋，亦可將容器與蓋子之間間隙的一部分或全部填充樹脂。填充之樹脂例如可為環氧樹脂，樹脂亦可含有硬化劑。填充之樹脂考慮抑制樹脂流動之觀點，可為黏度大之樹脂。

【0027】

填充步驟中之混合物中之硼源之硼原子之量，相對於混合物中之碳氮化硼1mol，可為1.0~2.2mol。硼原子之量考慮使氮化硼片之平均厚度變小之觀點及藉由獲得之氮化硼粒子可實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料之觀點，相對

於混合物中之碳氮化硼1mol，可為2.0mol以下、1.9mol以下、1.8mol以下、1.7mol以下、1.6mol以下、1.5mol以下、1.4mol以下或1.3mol以下。硼原子之量，考慮使氮化硼片之平均厚度變大之觀點，相對於混合物中之碳氮化硼1mol，可為1.1mol以上或1.2mol以上。

【0028】

脫碳步驟，藉由將含有碳氮化硼粒子及硼源之混合物於常壓以上之環境下進行加熱，將碳氮化硼粒子脫碳，可獲得氮化硼粒子。

【0029】

脫碳步驟中之環境，可為氮氣環境，亦可為常壓(大氣壓)或經加壓之氮氣環境。脫碳步驟中之壓力，考慮使碳氮化硼粒子充分地脫碳的觀點，可為0.5MPa以下或0.3MPa以下。

【0030】

脫碳步驟中之加熱，例如可在升溫至預定之溫度(脫碳起始溫度)後，以預定之升溫速度進一步地升溫至預定之溫度(維持溫度)來進行。從脫碳起始溫度升溫至維持溫度時之升溫速度例如可為5°C/分鐘以下、3°C/分鐘以下或2°C/分鐘以下。

【0031】

脫碳起始溫度考慮使碳氮化硼粒子充分地脫碳的觀點，可為1000°C以上或1100°C以上。脫碳起始溫度亦可為1500°C以下或1400°C以下。

【0032】

維持溫度，考慮使碳氮化硼粒子充分地脫碳的觀點，可為1800°C以上或2000°C以上。維持溫度可為2200°C以下或2100°C以下。

【0033】

於維持溫度進行加熱之時間，考慮使碳氮化硼粒子充分地脫碳的觀點，可為0.5小時以上、1小時以上、3小時以上、5小時以上或10小時以上。於維持溫度進行加熱之時間，可為40小時以下、30小時以下或20小時以下。

【0034】

對於如以上方式獲得之氮化硼粒子，亦可實施藉由篩將具有期望之粒徑之氮化硼粒子進行分級之步驟(分級步驟)。

【0035】

藉由以上說明之方法，可獲得多個氮化硼片之平均厚度為特定之範圍內的氮化硼粒子。例如，藉由運用上述方法，可獲得氮化硼片之平均厚度未達 $0.25\mu\text{m}$ 之氮化硼粒子。亦即，本發明之另一實施形態係一種氮化硼粒子，藉由多個氮化硼片構成，且氮化硼片之平均厚度係未達 $0.25\mu\text{m}$ 。氮化硼片之平均厚度係定義為使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，將以倍率10000倍觀察氮化硼粒子之表面而得之SEM圖像讀入至圖像解析軟體(例如MOUNTECH Co., Ltd製之「Mac-view」)，在該SEM圖像中測定之40個氮化硼片之厚度的平均值。

【0036】

將氮化硼片之平均厚度未達 $0.25\mu\text{m}$ 之氮化硼粒子與樹脂進行混合，製作散熱材料時，製得之散熱材料具有優良之熱傳導率。關於藉由氮化硼片之平均厚度未達 $0.25\mu\text{m}$ ，可實現具有優良之熱傳導率之散熱材料的理由，本案發明者據推測如下。亦即，據認為藉由構成氮化硼粒子之氮化硼片之平均厚度比規定之值更小，則構成1個氮化硼粒子之氮化硼片的數目變多，氮化硼粒子具有緻密結構。如此之氮化硼粒子具有優良之壓碎強度，且容易使其適當變形，故在將氮化硼粒子與樹脂混合來成形散熱材料時，能在抑制氮化硼粒子崩壞的同時，填

充樹脂。因此，容易製作維持氮化硼粒子所為之傳熱路徑的散熱材料，據推測如此之散熱材料具有優良之熱傳導率。惟，能實現具有優良之熱傳導率之散熱材料的理由，不限定於上述理由。

【0037】

氮化硼片之平均厚度，考慮能實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料的觀點，可為 $0.22\mu\text{m}$ 以下、 $0.20\mu\text{m}$ 以下、 $0.18\mu\text{m}$ 以下或 $0.15\mu\text{m}$ 以下，可為 $0.05\mu\text{m}$ 以上或 $0.10\mu\text{m}$ 以上。

【0038】

氮化硼粒子中，多個氮化硼片彼此可於化學上相鍵結。多個氮化硼片彼此於化學上相鍵結係能夠使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，藉由於氮化硼片彼此之結合部分沒有觀察到氮化硼片之間的邊界來確認。

【0039】

氮化硼片之平均長徑，考慮能實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料之觀點，可為 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\mu\text{m}$ 以上或 $1.5\mu\text{m}$ 以上，可為 $4.0\mu\text{m}$ 以下、 $3.5\mu\text{m}$ 以下或 $3.0\mu\text{m}$ 以下。長徑係指相對於厚度方向之垂直方向之最大長度。氮化硼片之平均長徑係定義為使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，將以倍率10000倍觀察氮化硼粒子之表面而得之SEM圖像讀入至圖像解析軟體(例如MOUNTECH Co., Ltd製之「Mac-view」)，在該SEM圖像中測定之40個氮化硼片之長徑的平均值。

【0040】

氮化硼片之平均縱橫比，考慮到能實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料之觀點，可為7.0以上、8.0以上、9.0以上、9.5以上、10.0以上或10.5以上。氮化硼片之平均縱橫比可為20.0以下、17.0以下或15.0以下。氮化硼片之平均縱橫比

係定義為針對40個氮化硼片，從各氮化硼片之長徑及厚度算出之縱橫比(長徑/厚度)的平均值。

【0041】

氮化硼粒子之平均粒徑，例如可為20 μm 以上、40 μm 以上、50 μm 以上、60 μm 以上、70 μm 以上或80 μm 以上，亦可為150 μm 以下、120 μm 以下、110 μm 以下或100 μm 以下。氮化硼粒子之平均粒徑可藉由雷射繞射散射法進行測定。氮化硼粒子之平均粒徑係作為多個氮化硼粒子之集合體(氮化硼粉末)之平均粒徑來測定。

【0042】

氮化硼粒子之BET比表面積能依循JIS Z 8830：2013，使用氮氣藉由BET多點法進行測定。氮化硼粒子之BET比表面積係作為多個氮化硼粒子之集合體(藉由多個氮化硼粒子所構成之粉體。氮化硼粉末)之BET比表面積來測定。氮化硼粒子之BET比表面積，考慮能實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料的觀點，可為4.6 m^2/g 以上、5.0 m^2/g 以上、5.5 m^2/g 以上、6.0 m^2/g 以上、7.0 m^2/g 以上或8.0 m^2/g 以上。氮化硼粒子之BET比表面積，考慮能實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料之觀點，可為30.0 m^2/g 以下、20.0 m^2/g 以下、15.0 m^2/g 以下、12.0 m^2/g 以下、11.0 m^2/g 以下、10.0 m^2/g 以下或9.0 m^2/g 以下。

【0043】

氮化硼粒子之平均細孔徑係指依循JIS R 1655：2003，使用水銀測孔儀(例如島津製作所(股)製之「AutoPore IV9500」)測定之細孔徑分布(橫軸：細孔徑、縱軸：累積細孔體積)中，累積細孔體積達全部細孔體積之50%的細孔徑。測定範圍為0.03~4000氣壓，邊逐漸進行加壓邊進行測定。氮化硼粒子之平均細孔徑係作為多個氮化硼粒子之集合體(氮化硼粉末)之平均細孔徑來測定。

【0044】

氮化硼粒子之平均細孔徑，可為0.65 μm 以下、0.50 μm 以下、0.40 μm 以下或0.30 μm 以下。據認為氮化硼粒子之平均細孔徑越小，則氮化硼粒子具有越緻密之內部結構。氮化硼粒子之平均細孔徑，考慮能實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料之觀點，可為0.10 μm 以上、0.15 μm 以上或0.20 μm 以上。

【0045】

氮化硼粒子之壓碎強度，考慮在將氮化硼粒子與樹脂混合時，藉由氮化硼粒子變得不易崩壞，能實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料之觀點，可為8MPa以上、9MPa以上、10MPa以上或12MPa以上。氮化硼粒子之壓碎強度，考慮能實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料之觀點，可為17MPa以上、15MPa以下或13MPa以下。氮化硼粒子之壓碎強度能依循JIS R1639-5：2007，藉由微小壓縮試驗機(例如島津製作所公司製之「MCT-211」)進行測定。

【0046】

氮化硼粉末之缺氮量，考慮可實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料的觀點，可為 1.0×10^{14} 個/g以上，亦可為 1.0×10^{18} 個/g以下。氮化硼之熱傳導率係因為缺陷而降低，故據認為藉由減少缺氮量，可實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料。氮化硼粉末之缺氮量係將氮化硼粉末60mg填充至石英玻璃製樣本管，使用日本電子公司製之「JEM FA-200型電子自旋共振裝置」藉由電子自旋共振(ESR)測定來測定。更具體而言，在下述測定條件所為之ESR測定中，在求出g值後，將於 $g=2.00 \pm 0.04$ 能確認之ESR訊號之積分強度定義作為缺氮量。

[測定條件]

磁場掃描範圍：0～3290gauss(0～329mT)

磁場調變：5gauss(0.5mT)

時間常數：0.3s

照射電磁波：0.5mW、約9.16GHz(照射電磁波之頻率係於每次測定中略微調整使其成為共振頻率)

掃描時間：15min

放大器增益：200

Mn標記：750

測定環境：室溫(25°C)

標準樣本：日本電子公司製Coal標準樣本(自旋量： 3.56×10^{13} 個/g)

【0047】

氮化硼粒子亦可實質上僅由氮化硼構成。氮化硼粒子實質上僅由氮化硼構成係能在X射線繞射測定中，藉由只檢測出來自氮化硼之峰部的狀態來確認。

【0048】

氮化硼粒子例如能和樹脂混合作為樹脂組成物來使用。亦即，本發明之另一實施形態係一種樹脂組成物，含有上述氮化硼粒子及樹脂。

【0049】

作為樹脂，例如可使用環氧樹脂、聚矽氧樹脂、聚矽氧橡膠、丙烯酸樹脂、酚醛樹脂、三聚氰胺樹脂、脲甲醛樹脂、不飽和聚酯、氟樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚仲苯基醚、聚仲苯基硫醚、全芳香族聚酯、聚砜、液晶聚合物、聚醚砜、聚碳酸酯、馬來醯亞胺改性樹脂、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂、AAS(丙烯腈-丙烯酸橡膠·苯乙烯)樹脂、AES(丙烯腈·乙烯·丙烯·二烯橡膠-苯乙烯)樹脂。

【0050】

氮化硼粒子之含量，考慮可實現具有更優良之熱傳導率之散熱材料的觀點，將樹脂組成物之全部體積作為基準，可為30體積%以上、40體積%以上、50體積%以上或60體積%以上。氮化硼粒子之含量，考慮能抑制散熱材料之成形時空隙的產生、能抑制散熱材料之絕緣性及機械強度之降低的觀點，將樹脂組成物之全部體積作為基準，可為85體積%以下或80體積%以下。

【0051】

樹脂之含量可因應樹脂組成物之用途、要求特性等適當地調整。樹脂之含量係，將樹脂組成物之全部體積作為基準，可為15體積%以上、20體積%以上、30體積%以上或40體積%以上，亦可為70體積%以下、60體積%以下或50體積%以下。

【0052】

樹脂組成物可更含有使樹脂硬化的硬化劑。硬化劑取決於樹脂之種類適當地選擇。作為可與環氧樹脂一起使用之硬化劑而言，可列舉苯酚酚醛清漆化合物、酸酐、胺基化合物、咪唑化合物等。硬化劑之含量，相對於樹脂100質量份，可為0.5質量份以上或1.0質量份以上，亦可為15質量份以下或10質量份以下。

【0053】

樹脂組成物可更含有其他成分。其他成分例如可為硬化促進劑(硬化觸媒)、偶聯劑、濕潤分散劑、表面調整劑。

【0054】

就硬化促進劑(硬化觸媒)而言，可列舉四苯基硼酸四苯基鎂、磷酸三苯酯等磷系硬化促進劑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑等咪唑系硬化促進劑、三氟化硼單乙胺等胺系硬化促進劑等。

【0055】

就偶聯劑而言，可列舉矽烷系偶聯劑、鈦酸酯系偶聯劑、鋁酸酯偶聯劑等。就此等偶聯劑中含有之化學鍵結基而言，可列舉乙烯基、環氧基、胺基、甲基丙烯酸基、巰基等。

【0056】

就濕潤分散劑而言，可列舉磷酸酯鹽、羧酸酯、聚酯、丙烯酸共聚物、嵌段共聚物等。

【0057】

就表面調整劑而言，可列舉丙烯酸系表面調整劑、聚矽氧系表面調整劑、乙烯系調整劑、氟系表面調整劑等。

【0058】

樹脂組成物例如可藉由具備下述步驟的樹脂組成物的製造方法來製造：準備一實施形態之氮化硼粒子的步驟(準備步驟)、及將氮化硼粒子與樹脂進行混合之步驟(混合步驟)。亦即，本發明之另一實施形態係上述樹脂組成物之製造方法。混合步驟中，在氮化硼粒子及樹脂之外，亦可更混合上述硬化劑或其他成分。

【0059】

關於一實施形態之樹脂組成物之製造方法，可更具備粉碎氮化硼粒子的步驟(粉碎步驟)。粉碎步驟係可在準備步驟與混合步驟之間進行、亦可與混合步驟同時進行(可在將氮化硼粒子與樹脂混合的同時，將氮化硼粒子予以粉碎)。

【0060】

上述樹脂組成物例如可作為散熱材料使用。散熱材料係例如可藉由使樹脂組成物硬化來製造。使樹脂組成物硬化之方法係因應樹脂組成物含有之樹脂(及因應需求使用之硬化劑)的種類適當地選擇。例如在樹脂為環氧樹脂，且一併使用上述硬化劑的情況，可藉由加熱使樹脂硬化。

[實施例]

【0061】

以下，藉由實施例來具體地說明本發明。惟，本發明係不僅限定於下述實施例。

【0062】

(實施例1)

將平均粒徑 $55\mu\text{m}$ 之氮化硼粒子填充至石墨坩堝，將石墨坩堝於氮氣環境下，以 2000°C 、 0.8MPa 之條件加熱20小時，藉此獲得碳氮化硼粒子。將獲得之碳氮化硼粒子100質量份、及硼酸66.7質量份使用亨舍爾混合機(Henschel mixer)進行混合，獲得相對於混合物中之碳氮化硼 1mol ，硼源之硼原子的量為 1.2mol 的混合物。將獲得之混合物填充至氮化硼坩堝，將坩堝蓋上蓋子，並在坩堝與蓋子之間全部的間隙填充環氧樹脂。將經填充混合物之氮化硼坩堝在設置於電阻加熱爐內之碳盒內，於常壓、氮氣環境下、於維持溫度 2000°C 之條件加熱10小時，藉此獲得粗大之氮化硼粒子。將獲得之粗大之氮化硼粒子藉由研鉢進行

10分鐘之解碎，並以篩孔 $109\mu\text{m}$ 之尼龍篩進行分級，而獲得氮化硼粒子(氮化硼粉末)。

【0063】

獲得之氮化硼粒子之剖面之SEM圖像展示於圖1。從圖1可知，氮化硼粒子中，多個氮化硼片彼此係於化學上相鍵結。

【0064】

(實施例2)

以相對於混合物中之碳氮化硼 1mol ，硼源之硼原子之量成為 1.4mol 之方式來變更硼酸的量，除此以外，以與實施例1同樣的條件來獲得氮化硼粒子(氮化硼粉末)。以SEM確認獲得之氮化硼粒子的剖面時，確認多個氮化硼片彼此於化學上相鍵結。

【0065】

(實施例3)

以相對於混合物中之碳氮化硼 1mol ，硼源之硼原子的量成為 1.6mol 之方式來變更硼酸的量，除此以外，以與實施例1同樣的條件獲得氮化硼粒子(氮化硼粉末)。以SEM確認獲得之氮化硼粒子之剖面時，確認多個氮化硼片彼此於化學上相鍵結。

【0066】

(實施例4)

以相對於混合物中之碳氮化硼 1mol ，硼源之硼原子之量成為 1.8mol 之方式變更硼酸的量，除此以外，以與實施例1同樣的條件獲得氮化硼粒子(氮化硼粉末)。

以SEM確認獲得之氮化硼粒子之剖面時，確認多個氮化硼片彼此係於化學上相鍵結。

【0067】

(實施例5)

以相對於混合物中之碳氮化硼1mol，硼源之硼原子之量成為1.1mol之方式來變更硼酸的量，除此以外，以與實施例1同樣的條件獲得氮化硼粒子(氮化硼粉末)。

【0068】

(比較例1)

以相對於混合物中之碳氮化硼1mol，硼源之硼原子之量成為2.7mol之方式來變更硼酸的量，除此以外，以與實施例1同樣的條件獲得氮化硼粒子(氮化硼粉末)。

【0069】

[氮化硼片之厚度、長徑及縱橫比之測定]

使用掃描式電子顯微鏡(日本電子(股)公司製、JSM-7001F)，以觀察倍率10000倍觀察氮化硼粒子之表面。將獲得之氮化硼粒子之表面之SEM圖像讀入至圖像解析軟體(MOUNTECH Co., Ltd製、Mac-view)中，測定配置於氮化硼粒子之表面之氮化硼片的厚度及長徑(相對於厚度方向之垂直方向的最大長度)。各別測定40個氮化硼片之厚度及長徑，從測得之厚度及長徑算出構成氮化硼粒子之氮化硼片之平均厚度及平均長徑。此外，從測得之厚度及長徑算出各氮化硼片之縱橫比(長徑/厚度)，並從40個氮化硼片之縱橫比算出平均縱橫比。將算出之

平均厚度、平均長徑及平均縱橫比的結果表示於表1。將實施例1及比較例1之氮化硼粒子之表面之SEM圖像各別表示於圖2及3。

【0070】

[BET比表面積之測定]

依循JIS Z 8830：2013使用氮氣藉由BET多點法來測定氮化硼粒子(氮化硼粉末)之BET比表面積。測定結果表示於表1。

【0071】

[平均粒徑之測定]

使用Beckman Coulter Inc.製雷射繞射散射法粒度分布測定裝置(LS-13320)，測定氮化硼粒子(氮化硼粉末)之平均粒徑。將平均粒徑之測定結果表示於表1。

【0072】

[平均細孔徑之測定]

依循JIS R 1655：2003，藉由水銀測孔儀(島津製作所(股)製、AutoPore IV9500)測定氮化硼粒子(氮化硼粉末)之平均細孔徑。將測定結果表示於表1。

【0073】

[壓碎強度之測定]

針對獲得之各氮化硼粒子，依循JIS R 1639-5：2007測定壓碎強度。作為測定裝置，使用微小壓縮試驗機(島津製作所公司製、MCT-211)。壓碎強度 σ (單位：MPa)係從取決粒子內之位置而變化之無因次量 α (=2.48)及壓碎試驗力 P (單位：N)及平均粒徑 d (單位： μm)，使用 $\sigma=\alpha\times P/(\pi\times d^2)$ 之式算出。測定結果表示於表1。

【0074】

[熱傳導率之測定]

混合萘型環氧樹脂(DIC公司製、HP4032)100質量份、及作為硬化劑之咪唑化合物(四國化成公司製、2E4MZ-CN)10質量份，然後更混合各實施例及比較例中獲得之氮化硼粒子81質量份而獲得樹脂組成物。將該樹脂組成物進行10分鐘之500Pa之減壓脫泡，以厚度成為1.0mm之方式塗布於PET製片材上。之後，以溫度150°C、壓力160kg/cm²條件進行60分鐘之壓製加熱加壓，製作0.5mm之片狀之散熱材料。從製得之散熱材料切出10mm×10mm大小之測定用樣本，藉由使用氬氣閃光分析儀(NETZSCH公司製、LFA447NanoFlash)之雷射閃光法，測定測定用樣本之熱擴散率A(m²/秒)。此外，藉由阿基米德法來測定測定用樣本之比重B(kg/m³)。此外，使用差示掃描量熱計(Rigaku Corporation製，ThermoPlusEvoDSC8230)來測定測定用樣本之比熱容量C(J/(kg·K))。使用此等各物性值，從 $H=A \times B \times C$ 之式求得熱傳導率H(W/(m·K))。將熱傳導率之測定結果表示於表1。將使用實施例1及比較例1之氮化硼粒子所製得之散熱材料之剖面的SEM圖像各別表示於圖4及5。

【0075】

[表1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1
製造條件	硼原子的量(mol)	1.2	1.4	1.6	1.8	1.1	2.7
測定結果	氮化硼片之平均厚度(μm)	0.10	0.18	0.15	0.19	0.14	0.32
	氮化硼片之平均長徑(μm)	2.0	1.9	2.2	2.2	1.4	2.9
	氮化硼片之平均縱橫比	19.7	10.6	14.6	11.8	10.1	9.0
	BET 比表面積(m ² /g)	8.5	6.8	5.7	5.3	11.3	4.5
	平均粒徑(μm)	89.6	91.0	91.4	90.5	89.6	90.0
	平均細孔徑(μm)	0.22	0.30	0.40	0.46	0.18	0.68
	壓碎強度(MPa)	12.4	10.0	9.5	8.9	16.6	7.8
	熱傳導率(W/(m·K))	18.2	17.9	17.7	17.8	17.0	16.2

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氮化硼粒子之製造方法，具備下述步驟：

將含有碳化硼之粒子於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得含有碳氮化硼之粒子的步驟、及

將包含含有該碳氮化硼之粒子、及含有選自於由硼酸及氧化硼構成之群組中之至少1種之硼源的混合物填充至容器中之步驟、及

藉由在提高該容器內之氣密性之狀態下，將該混合物於氮氣環境下進行加壓及加熱，獲得氮化硼粒子之步驟；

相對於該混合物中之該碳氮化硼1mol，該硼源之硼原子的量係1.0~2.2mol。

【請求項2】

一種氮化硼粒子，係藉由多個氮化硼片所構成，該氮化硼片之平均厚度未達0.25 μm 。

【請求項3】

如請求項2之氮化硼粒子，其中，該多個氮化硼片彼此係於化學上相鍵結。

【請求項4】

如請求項2或3之氮化硼粒子，其中，BET比表面積為4.6 m^2/g 以上。

【請求項5】

如請求項2至4中任一項之氮化硼粒子，其中，壓碎強度為8MPa以上。

【請求項6】

一種樹脂組成物，含有如請求項2至5中任一項之氮化硼粒子、及樹脂。





圖 2

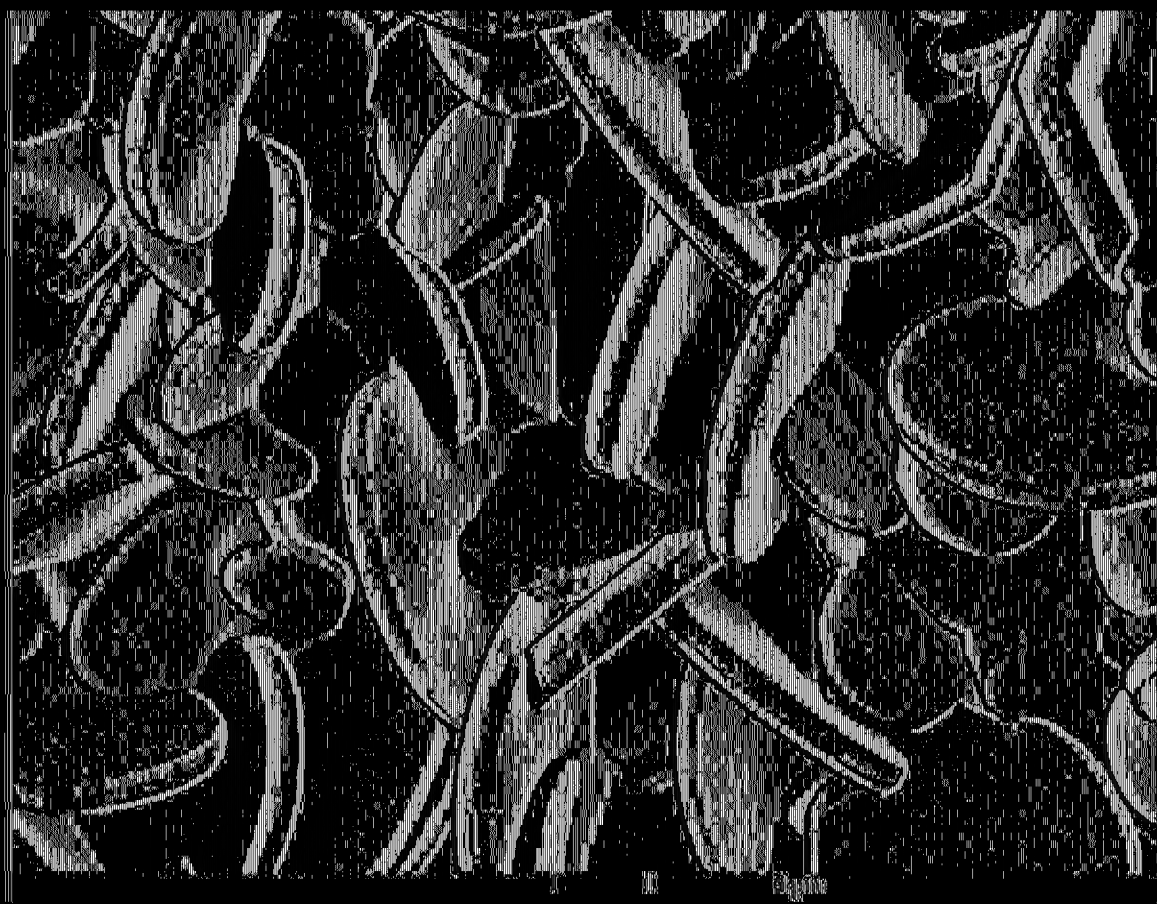


圖 3

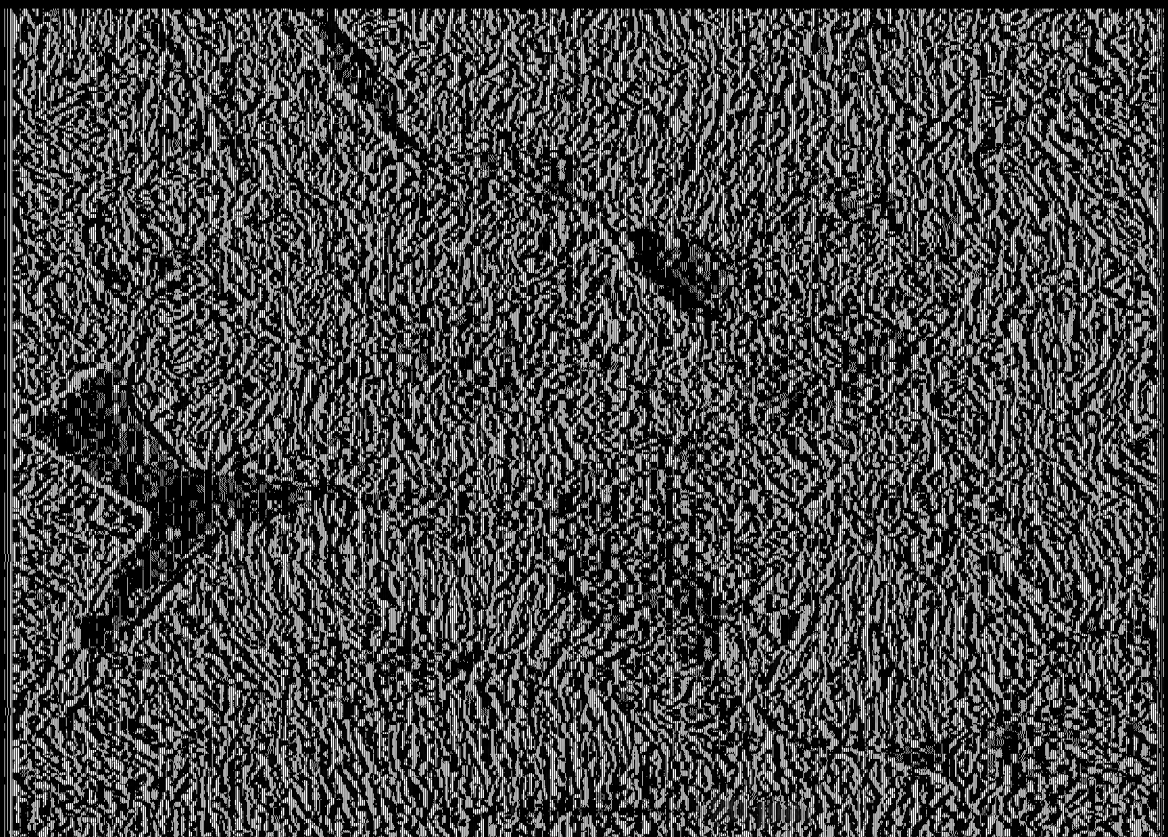


圖 4

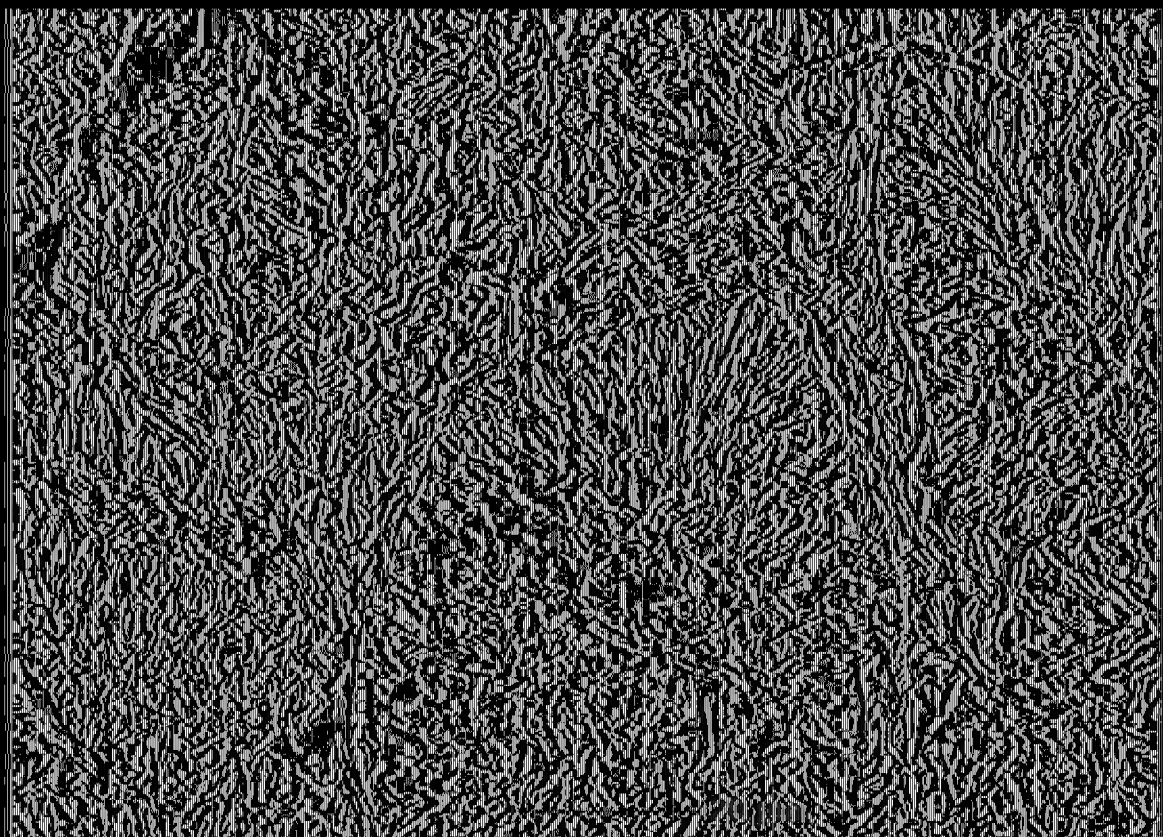


圖 5