



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119790016 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 08

(21) 申请号 202380062838.0

(22) 申请日 2023.08.22

(30) 优先权数据

2022-137087 2022.08.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/030197 2023.08.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048375 JA 2024.03.07

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本

(72) 发明人 山本麻菜 宫田建治 佐佐木祐辅

戎崎辽

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军 田川婷

(51) Int. Cl.

C01B 21/064 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

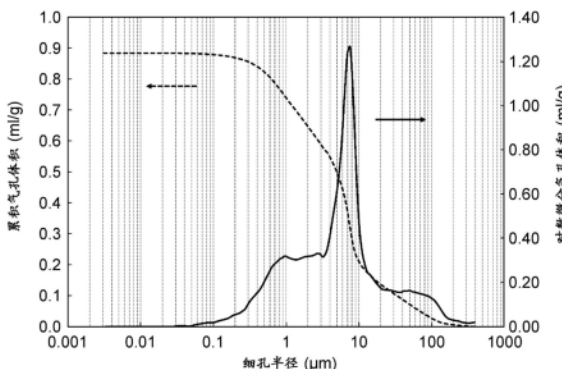
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

氮化硼粉末及树脂组合物

(57) 摘要

氮化硼粉末,其为包含具有细孔的氮化硼粒子的氮化硼粉末,在利用汞孔隙率计测定的相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线中,在细孔半径为 $1.2\ \mu\text{m}$ 以下的范围内,将微分细孔体积的曲线上升的点与微分细孔体积成为极大值的点用直线连接时,直线的斜率为0.8以下。



1. 氮化硼粉末, 其为包含具有细孔的氮化硼粒子的氮化硼粉末, 在利用汞孔隙率计测定的相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线中, 在所述细孔半径为 $1.2\mu\text{m}$ 以下的范围内, 将所述微分细孔体积的曲线上升的点与所述微分细孔体积成为极大值的点用直线连接时, 所述直线的斜率为 $0.8$ 以下。
2. 如权利要求1所述的氮化硼粉末, 其中, 所述细孔半径为 $1.2\mu\text{m}$ 以下的范围内的累积细孔体积为 $0.2\text{ml/g}$ 以下。
3. 如权利要求1所述的氮化硼粉末, 其中, 所述极大值为 $0.4\text{ml/g}$ 以下。
4. 如权利要求1所述的氮化硼粉末, 其中, 所述极大值为 $0.1\text{ml/g}$ 以上。
5. 树脂组合物, 其含有树脂和权利要求1~4中任一项所述的氮化硼粉末。

## 氮化硼粉末及树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氮化硼粉末及树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 氮化硼具有润滑性、高导热性及绝缘性,被用于固体润滑材料、脱模材料、化妆品原料、散热材料、以及具有耐热性的绝缘性烧结体等各种用途。

[0003] 例如,专利文献1公开了一种六方晶氮化硼粉末,其特征在于,能够对填充于树脂而得到的树脂组合物赋予高的导热性和高的绝缘耐力,包含由六方晶氮化硼的一次粒子形成的聚集粒子,BET比表面积为 $0.7 \sim 1.3\text{m}^2/\text{g}$ ,并且基于JIS K 5101-13-1测定的吸油量为 $80\text{g}/100\text{g}$ 以下。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-160134号公报

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 本发明的主要目的在于提供新型氮化硼粉末。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明在一些方面提供以下的[1]~[5]。

[0011] [1]氮化硼粉末,其为包含具有细孔的氮化硼粒子的氮化硼粉末,在利用汞孔隙率计测定的相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线中,在细孔半径为 $1.2\mu\text{m}$ 以下的范围内,将微分细孔体积的曲线上升的点与微分细孔体积成为极大值的点用直线连接时,直线的斜率为0.8以下。

[0012] [2]如[1]所述的氮化硼粉末,其中,细孔半径为 $1.2\mu\text{m}$ 以下的范围内的累积细孔体积为 $0.2\text{ml}/\text{g}$ 以下。

[0013] [3]如[1]或[2]所述的氮化硼粉末,其中,极大值为 $0.4\text{ml}/\text{g}$ 以下。

[0014] [4]如[1]~[3]中任一项所述的氮化硼粉末,其中,极大值为 $0.1\text{ml}/\text{g}$ 以上。

[0015] [5]树脂组合物,其含有树脂和[1]~[4]中任一项所述的氮化硼粉末。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明的一方面,能够提供新型氮化硼粉末。

### 附图说明

[0018] [图1]为实施例1中得到的氮化硼粉末的X射线衍射测定结果的曲线图。

[0019] [图2]为实施例1中得到的氮化硼粉末的细孔径分布。

[0020] [图3]为实施例2中得到的氮化硼粉末的细孔径分布。

[0021] [图4]为实施例3中得到的氮化硼粉末的细孔径分布。

[0022] [图5]为比较例1中得到的氮化硼粉末的细孔径分布。

### 具体实施方式

[0023] 以下,详细地对本发明的实施方式进行说明。

[0024] 本实施方式涉及的氮化硼粉末包含具有细孔的氮化硼粒子,可以为多个氮化硼粒子(具有细孔的氮化硼粒子)的集合体。

[0025] 多个氮化硼粒子各自例如由多个氮化硼片构成。氮化硼粒子的细孔可以形成于多个氮化硼片之间。氮化硼片由氮化硼形成,例如可以具有鳞片状的形状。

[0026] 多个氮化硼片彼此可以物理性接触,也可以化学性结合。对于多个氮化硼片彼此化学性结合,能够通过使用SEM在氮化硼片彼此的结合部分没有观察到氮化硼片之间的边界而确认。

[0027] 氮化硼粒子可以含有下述截面,所述截面具有层叠有多个氮化硼片的区域。对于层叠有多个氮化硼片,能够通过使用SEM对氮化硼粒子的截面进行观察、多个氮化硼片在氮化硼片的厚度方向上并排地配置而确认。

[0028] 氮化硼片的平均厚度可以为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以上、或 $1.5\mu\text{m}$ 以上,可以为 $5\mu\text{m}$ 以下。氮化硼片的长度方向的平均长度例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上,可以为 $10\mu\text{m}$ 以下。氮化硼片的平均厚度及长度方向的平均长度定义为:将使用SEM以1000倍的倍率观察氮化硼粒子的截面而得的SEM图像导入图像分析软件(例如,株式会社Mountech制的“Mac-view”)中,该SEM图像中测定的40个氮化硼片的厚度及长度方向的长度的平均值。

[0029] 氮化硼粒子可以实质上仅包含氮化硼。对于氮化硼粒子实质上仅包含氮化硼,能够通过X射线衍射测定中仅检测到来自氮化硼的峰而确认。

[0030] 就氮化硼粉末而言,在使用汞孔隙率计测定的相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线(横轴:细孔半径,纵轴:微分细孔体积)中,在细孔半径为 $1.2\mu\text{m}$ 以下的范围内具有极大值(峰)。该极大值是将微分细孔体积的曲线上升的点与微分细孔体积成为极大值的点用直线连接时直线的斜率成为0.8以下这样的极大值。

[0031] 更具体而言,在相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线中,在细孔半径为 $1.2\mu\text{m}$ 以下的范围内,将微分细孔体积的曲线上升的点的微分细孔体积设为 $V_1$ ( $\text{ml/g}$ ),将微分细孔体积为 $V_1$ 时的细孔半径设为 $R_1$ ( $\mu\text{m}$ ),将微分细孔体积成为极大值的点的微分细孔体积设为 $V_2$ ( $\text{ml/g}$ ),将微分细孔体积为极大值 $V_2$ 时的细孔半径设为 $R_2$ ( $\mu\text{m}$ ),以下的式(1)表示的斜率 $a$ 为0.8以下。

$$[0032] \quad a = (V_2 - V_1) / (R_2 - R_1) \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1)$$

[0033] 通过使氮化硼粉末具有在相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线中、上述直线的斜率(上述式(1)表示的斜率 $a$ )成为0.8以下这样的峰,从而氮化硼粉末中的各氮化硼粒子中细孔半径小的细孔少,因此存在于粒子内部的空隙的体积也变小。因此,氮化硼粉末变得包含致密的氮化硼粒子,这样的氮化硼粉末在例如混合于树脂中而作为导热材料(例如,散热材料)使用的情况下,与以往的氮化硼粉末相比,能够呈现高的导热率。

[0034] 就相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线而言,使用汞孔隙率计,按照JIS R1655:2003基于压汞法而进行。微分细孔体积的曲线通过以下的步骤得到。具体而言,首先,利用汞孔隙率计,在 $0.40 \sim 60000\text{psia}$ 的范围内测定相对于压力而言的微分细孔体积。

此时,在以压力的对数为横轴、以微分细孔体积为纵轴的对数曲线图中,以测定微分细孔体积的压力的值在横轴上等间隔地成为130个点的方式进行设定。然后,将压力转换为细孔半径,之后将相对于转换来的细孔半径的对数而言的测得的微分气孔体积进行标绘,用直线将标绘点(plot)间连接,由此得到相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线。

[0035] 微分细孔体积的曲线上升的点定义为微分细孔体积成为0.02ml/g的点。即,式(1)中的微分细孔体积 $V_1$ 为0.02ml/g,细孔半径 $R_1$ 是微分细孔体积成为0.02ml/g时的细孔半径。在微分细孔体积小于0.02ml/g的范围内,测定上的噪声的影响大,因此微分细孔体积成为0.02ml/g的点定义为微分细孔体积的曲线上升的点。需要说明的是,在细孔半径为1.2 $\mu\text{m}$ 以下的范围内,微分细孔体积成为0.02ml/g的点存在多个的情况下,多个点之中细孔半径最小的点定义为微分细孔体积的曲线上升的点。

[0036] 微分细孔体积的极大值(峰)定义为在相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线中、与细孔半径的增加相伴的微分细孔体积的变化由正变为负的测定点。即,在微分细孔体积的测定点中,对于第 $m-1$ 个测定点(细孔半径: $R_{m-1}$ ( $\mu\text{m}$ ),微分细孔体积: $V_{m-1}$ (ml/g))、第 $m$ 个测定点(细孔半径: $R_m$ ( $\mu\text{m}$ ),微分细孔体积: $V_m$ (ml/g))、及第 $m+1$ 个测定点(细孔半径: $R_{m+1}$ ( $\mu\text{m}$ ),微分细孔体积: $V_{m+1}$ (ml/g)),满足 $R_{m-1} < R_m < R_{m+1}$ 、并且满足 $V_m - V_{m-1} > 0$ 及 $V_{m+1} - V_m < 0$ 的第 $m$ 个测定点定义为微分细孔体积成为极大值的点。 $V_{m+1} = V_m$ 的情况下,对于第 $m+n$ 个测定点(细孔半径: $R_{m+n}$ ( $\mu\text{m}$ ),微分细孔体积: $V_{m+n}$ (ml/g), $n:2$ 以上,并且满足 $V_m \neq V_{m+n}$ 的最小整数),满足 $R_{m-1} < R_m < R_{m+n}$ 、并且满足 $V_m - V_{m-1} > 0$ 及 $V_{m+n} - V_m < 0$ 的第 $m$ 个测定点定义为微分细孔体积成为极大值的点。需要说明的是,在细孔半径为1.2 $\mu\text{m}$ 以下的范围内,微分细孔体积成为极大值的点存在多个的情况下,多个点中细孔半径最小的点定义为微分细孔体积成为极大值的点。

[0037] 细孔半径 $R_1$ 可以为0.01 $\mu\text{m}$ 以上、0.02 $\mu\text{m}$ 以上、0.04 $\mu\text{m}$ 以上、0.05 $\mu\text{m}$ 以上、或0.06 $\mu\text{m}$ 以上,可以为0.3 $\mu\text{m}$ 以下、0.2 $\mu\text{m}$ 以下、0.15 $\mu\text{m}$ 以下、0.13 $\mu\text{m}$ 以下、0.12 $\mu\text{m}$ 以下、或0.11 $\mu\text{m}$ 以下。

[0038] 极大值 $V_2$ 可以为0.4ml/g以下、0.35ml/g以下、0.32ml/g以下、0.3ml/g以下、0.28ml/g以下、或0.26ml/g以下,可以为0.1ml/g以上、0.15ml/g以上、0.19ml/g以上、或0.2ml/g以上。

[0039] 细孔半径 $R_2$ 可以为0.2 $\mu\text{m}$ 以上、0.3 $\mu\text{m}$ 以上、0.4 $\mu\text{m}$ 以上、0.5 $\mu\text{m}$ 以上、或0.6 $\mu\text{m}$ 以上,可以为1.1 $\mu\text{m}$ 以下、1 $\mu\text{m}$ 以下、0.9 $\mu\text{m}$ 以下、0.8 $\mu\text{m}$ 以下、或0.7 $\mu\text{m}$ 以下。

[0040] 上述的直线的斜率(式(1)表示的斜率 $a$ )可以为0.7以下、0.6以下、或0.5以下,可以为0.1以上、0.2以上、0.3以上、或0.35以上。

[0041] 相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线也可以是在从微分细孔体积成为极大值 $V_2$ 的细孔半径 $R_2$ 至细孔半径1.2 $\mu\text{m}$ 的范围内微分细孔体积的变化(减少)平缓的曲线。具体而言,将从微分细孔体积成为极大值 $V_2$ 的细孔半径 $R_2$ 至细孔半径1.2 $\mu\text{m}$ 的范围内微分细孔体积的最小值设为 $V_3$ (ml/g)、将微分细孔体积成为最小值 $V_3$ 的细孔半径设为 $R_3$ ( $\mu\text{m}$ )时,连接极大值 $V_2$ 与最小值 $V_3$ 的直线的斜率 $b = (V_2 - V_3) / (R_2 - R_3)$ 可以为-0.01以下、-0.04以下、或-0.05以下,可以为-0.5以上、-0.4以上、-0.3以上、-0.2以上、或-0.1以上。

[0042] 氮化硼粉末的利用汞孔隙率计测定的细孔半径为1.2 $\mu\text{m}$ 以下的范围内的累积细孔体积可以为0.2ml/g以下、0.19ml/g以下、或0.18ml/g以下。氮化硼粉末的细孔半径为1.2 $\mu\text{m}$ 以下的范围内的累积细孔体积可视为构成氮化硼粉末的各氮化硼粒子内的空隙的总量,因此细孔半径为1.2 $\mu\text{m}$ 以下的范围内的累积细孔体积越小,氮化硼粒子越容易成为致密的粒

子。因此,在将这样的氮化硼粒子与树脂混合来制作散热材料的情况下,即使不碾碎氮化硼粒子,氮化硼粒子的填充率也变高,容易得到具有高的导热率的散热材料。利用汞孔隙率计测定的细孔半径为 $1.2\mu\text{m}$ 以下的范围内的累积细孔体积可以为 $0.1\text{ml/g}$ 以上、 $0.12\text{ml/g}$ 以上、 $0.14\text{ml/g}$ 以上、 $0.15\text{ml/g}$ 以上、 $0.16\text{ml/g}$ 以上、或 $0.17\text{ml/g}$ 以上。

[0043] 氮化硼粉末的利用汞孔隙率计测定的细孔半径为 $500\mu\text{m}$ 以下的范围内的累积细孔体积可以为 $1\text{ml/g}$ 以下、 $0.95\text{ml/g}$ 以下、或 $0.91\text{ml/g}$ 以下。累积细孔体积可以为 $0.7\text{ml/g}$ 以上、 $0.8\text{ml/g}$ 以上、 $0.85\text{ml/g}$ 以上、 $0.88\text{ml/g}$ 以上、或 $0.9\text{ml/g}$ 以上。

[0044] 氮化硼粉末的堆积密度可以为 $0.7\text{g/ml}$ 以上、 $0.72\text{g/ml}$ 以上、 $0.74\text{g/ml}$ 以上、或 $0.75\text{g/ml}$ 以上,可以为 $0.9\text{g/ml}$ 以下、 $0.8\text{g/ml}$ 以下、或 $0.75\text{g/ml}$ 以下。

[0045] 氮化硼粉末的平均粒径例如可以为 $10\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以上、或 $30\mu\text{m}$ 以上,可以为 $100\mu\text{m}$ 以下、 $80\mu\text{m}$ 以下、或 $60\mu\text{m}$ 以下。氮化硼粉末的平均粒径是指体积累积粒度分布成为50%的粒径(D50),可利用激光衍射散射法进行测定。

[0046] 氮化硼粉末的BET比表面积能够按照JIS Z 8830:2013、使用氮气利用BET多点法进行测定。氮化硼粉末的BET比表面积可以为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、或 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,可以为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以下、或 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0047] 以下对上述氮化硼粉末的制造方法进行说明。上述氮化硼粉末例如可通过具备下述工序的方法来制造:将碳化硼粒子一边进行热等静压(也称为“Hot Isostatic Pressing”)一边氮化,得到碳氮化硼粒子的工序(氮化工序);和将碳氮化硼粒子脱碳,得到包含氮化硼粒子的氮化硼粉末的工序(脱碳工序)。即,本发明的另一实施方式为这样的氮化硼粉末的制造方法。上述氮化硼粒子的制造方法不限于上述的方法。

[0048] 碳化硼粒子例如能够利用已知的制造方法制造。例如,可举出下述方法:将硼酸与乙炔黑混合后,在非活性气体气氛中,于 $1800\sim 2400^\circ\text{C}$ 加热 $1\sim 10$ 小时,得到块状的碳化硼粒子。可以对由该方法得到的块状的碳化硼粒子适当进行粉碎、筛分、洗涤、杂质除去、及干燥等。碳化硼粒子的平均粒径例如可以为 $5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以上、或 $15\mu\text{m}$ 以上,可以为 $80\mu\text{m}$ 以下、 $60\mu\text{m}$ 以下、或 $40\mu\text{m}$ 以下。碳化硼粒子的平均粒径是指体积累积粒度分布成为50%的粒径(D50),能够利用激光衍射散射法进行测定。

[0049] 在氮化工序中,在使氮化反应进行的气氛下,在将碳化硼粒子填充于容器的状态下,一边进行热等静压一边进行加热,由此将碳化硼粒子氮化,得到碳氮化硼粒子。容器例如可以为碳坩埚。热等静压例如可使用热等静压装置(例如,神户制钢所制)来进行。

[0050] 使氮化工序中的氮化反应进行的气氛可以为将碳化硼粒子氮化的氮化气体气氛。作为氮化气体,可以为氮气、氨气等,从容易将碳化硼粒子氮化的观点及成本的观点考虑,可以为氮气。氮化气体可以单独使用1种或组合使用2种以上,氮化气体中的氮气的比例可以为95体积%以上、99体积%以上或99.9体积%以上。

[0051] 氮化工序中的压力可以为 $50\text{MPa}$ 以上、 $70\text{MPa}$ 以上、或 $100\text{MPa}$ 以上。氮化工序中的压力可以为 $200\text{MPa}$ 以下或 $150\text{MPa}$ 以下。

[0052] 从使碳化硼粒子充分地氮化的观点考虑,氮化工序中的加热温度可以为 $1600^\circ\text{C}$ 以上或 $1700^\circ\text{C}$ 以上。氮化工序中的加热温度可以为 $2200^\circ\text{C}$ 以下或 $2000^\circ\text{C}$ 以下。

[0053] 从使碳化硼粒子充分地氮化的观点考虑,氮化工序中进行加压及加热的时间可以为30分钟、45分钟以上、或1小时以上。氮化工序中进行加压及加热的时间可以为30小时以

下、20小时以下、或10小时以下。

[0054] 在脱碳工序中,对包含氮化工序中得到的碳氮化硼粒子、和硼源的混合物在填充于容器的状态下进行加热,由此将碳氮化硼粒子脱碳。容器例如可以为氮化硼坩埚。

[0055] 作为硼源,可举出硼酸、氧化硼、或其混合物。混合物可以根据需要还含有本技术领域中使用其他添加物。碳氮化硼粒子与硼源的混合比例可适当选定。使用硼酸或氧化硼作为硼源的情况下,相对于碳氮化硼100质量份而言,硼酸或氧化硼的比例例如可以为50质量份以上或80质量份以上,可以为300质量份以下或200质量份以下。

[0056] 脱碳工序中的气氛可以为常压(大气压)的气氛或经加压的气氛。脱碳工序中的压力例如可以为0.5MPa以下或0.3MPa以下,可以为0.01MPa以上或0.03MPa以上。

[0057] 在脱碳工序中,例如,首先升温至规定温度(能够开始脱碳的温度)后,于规定温度进一步升温至保持温度。规定温度(能够开始脱碳的温度)例如可以为1000°C以上,可以为1500°C以下或1200°C以下。从规定温度(能够开始脱碳的温度)升温至保持温度的速度例如可以为5°C/分钟以下、4°C/分钟以下、3°C/分钟以下、或2°C/分钟以下。

[0058] 从粒子生长容易良好地发生的观点考虑,保持温度可以为1800°C以上或2000°C以上。保持温度可以为2200°C以下或2100°C以下。

[0059] 从粒子生长容易良好地发生的观点考虑,保持温度下的保持时间例如可以为0.5小时以上、1小时以上、3小时以上、或5小时以上。保持温度下的保持时间例如可以为40小时以下、30小时以下、或20小时以下。

[0060] 对于以这样的方式得到的氮化硼粒子(氮化硼粉末),可以实施以通过筛得到具有所期望粒径的氮化硼粉末的方式进行分级的工序(分级工序)。

[0061] 以上说明的氮化硼粉末例如适合于散热部件。氮化硼粉末用于散热部件的情况下,例如以与树脂一同混合而得的树脂组合物的形式使用。即,本发明的另一实施方式为含有树脂和上述的氮化硼粉末的树脂组合物。

[0062] 从提高树脂组合物的导热率、容易获得优异的散热性能的观点考虑,以树脂组合物的总体积为基准,上述的氮化硼粉末的含量可以为50体积%以上、55体积%以上、60体积%以上、65体积%以上、或70体积%以上。从能够抑制成型时细孔的产生、以及绝缘性及机械强度的降低的观点考虑,以树脂组合物的总体积为基准,氮化硼粉末的含量可以为85体积%以下、80体积%以下、或75体积%以下。

[0063] 作为树脂,例如,可举出环氧树脂、有机硅树脂、有机硅橡胶、丙烯酸树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、不饱和聚酯、氟树脂、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、全芳香族聚酯、聚砜、液晶聚合物、聚醚砜、聚碳酸酯、马来酰亚胺改性树脂、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂、AAS(丙烯腈-丙烯酸橡胶·苯乙烯)树脂、及AES(丙烯腈·乙烯·丙烯·二烯橡胶-苯乙烯)树脂。

[0064] 以树脂组合物的总体积为基准,树脂的含量可以为15体积%以上、20体积%以上、或25体积%以上,可以为50体积%以下、45体积%以下、40体积%以下、35体积%以下、或30体积%以下。

[0065] 树脂组合物可以还含有使树脂固化的固化剂。固化剂根据树脂的种类而适当选择。例如,在树脂为环氧树脂的情况下,作为固化剂,可举出苯酚Novolac化合物、酸酐、氨基

化合物、及咪唑化合物。相对于树脂100质量份而言,固化剂的含量例如可以为0.5质量份以上或1.0质量份以上,可以为15质量份以下或10质量份以下。

[0066] 树脂组合物可以还包含其他成分。其他成分可以为固化促进剂(固化催化剂)、偶联剂、湿润分散剂、表面调节剂等。

[0067] 作为固化促进剂(固化催化剂),可举出四苯基硼酸四苯基磷、磷酸三苯基酯等磷系固化促进剂、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑等咪唑系固化促进剂、三氟化硼单乙胺等胺系固化促进剂等。

[0068] 作为偶联剂,可举出硅烷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂、及铝酸酯系偶联剂等。作为这些偶联剂中包含的化学键合基团,可举出乙烯基、环氧基、氨基、甲基丙烯酸系基团、巯基等。

[0069] 作为湿润分散剂,可举出磷酸酯盐、羧酸酯、聚酯、丙烯酸共聚物、嵌段共聚物等。

[0070] 作为表面调节剂,可举出丙烯酸系表面调节剂、有机硅系表面调节剂、乙烯基系调节剂、氟系表面调节剂等。

[0071] 实施例

[0072] 以下,通过实施例具体地说明本发明。但是,本发明不限于下述的实施例。

[0073] (实施例1)

[0074] 将平均粒径(D50)为 $26\mu\text{m}$ 的碳化硼粒子填充于碳坩埚中,使用热等静压装置(神户制钢公司制),在氮气气氛下,在 $1800^{\circ}\text{C}$ 、 $196\text{MPa}$ 的条件下,利用HIP法,加热及加压1.5小时,将碳化硼粒子氮化,得到碳氮化硼粒子( $\text{B}_4\text{CN}_4$ )。使用亨舍尔混合机将所得到的碳氮化硼粒子100质量份与硼酸150质量份(硼酸60质量%)混合后,将混合物填充于氮化硼坩埚中,使用电阻加热炉,在常压、氮气气氛下,在保持温度 $2000^{\circ}\text{C}$ 、 $0.03\text{MPa}$ 的条件下以5小时的保持时间进行加热,由此得到粗大的粒子。利用研钵将粗大的粒子粉碎10分钟后,利用筛孔 $175\mu\text{m}$ 的尼龙筛进行分级。由此,得到粒子的集合体(粉末)。

[0075] (实施例2)

[0076] 除了变更为硼酸100质量份(硼酸50质量%)以外,与实施例1同样地操作,得到粉末。

[0077] (实施例3)

[0078] 除了变更为硼酸81.8质量份(硼酸45质量%)以外,与实施例1同样地操作,得到粉末。

[0079] (比较例1)

[0080] 使用电阻加热炉,在氮气气氛下,在 $2000^{\circ}\text{C}$ 、 $0.85\text{MPa}$ 的条件下进行25小时加热及加压,将碳化硼粒子氮化,得到碳氮化硼粒子,除此以外,与实施例1同样地操作,得到氮化硼粉末。

[0081] [X射线衍射测定]

[0082] 将各实施例中得到的粉末的一部分回收,使用X射线衍射装置(株式会社Rigaku制,“ULTIMA-IV”)进行X射线衍射测定。将该X射线衍射测定结果、及作为比较对象的比较例1中得到的氮化硼粉末的X射线衍射测定结果各自示于图1。根据图1可知,仅检测到来自氮化硼的峰,确认了各实施例中得到氮化硼粉末。

[0083] [氮化硼粉末的微分细孔体积的测定]

[0084] 针对所得到的氮化硼粉末,使用汞孔隙率计,按照以下的步骤,进行相对于细孔半径而言的微分细孔体积的测定。测定装置使用岛津制作所制的AutoPore IV9500,测定用池使用粉体用的5cc×1.1cc的池。首先,利用汞孔隙率计,在0.40~60000psia的范围内测定相对于压力而言的微分细孔体积。此时,在以压力的对数为横轴、以微分细孔体积为纵轴的对数曲线图中,以测定微分细孔体积的压力的值在横轴上等间隔地成为130个点的方式进行设定。然后,将压力转换为细孔半径,之后将相对于转换来的细孔半径的对数而言的测得的微分气孔体积进行标绘,用直线将标绘点(plot)间连接,由此得到相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线。将实施例1~3中得到的氮化硼粉末的相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线分别示于图2~4,将比较例1中得到的氮化硼粉末的相对于细孔半径而言的微分细孔体积的曲线示于图5。根据所得到的微分细孔体积的曲线,算出上述的细孔半径 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 、微分细孔体积 $V_2$ 及 $V_3$ 、直线的斜率a及b、直至细孔半径 $1.2\mu\text{m}$ 为止的累积细孔体积、直至细孔半径 $500\mu\text{m}$ 为止的累积细孔体积。将结果示于表1。另外,根据氮化硼粒子的密度(2.26g/ml)和累积细孔体积算出氮化硼粉末的堆积密度。

[0085] [氮化硼粉末的平均粒径的测定]

[0086] 氮化硼粉末的平均粒径按照ISO13320:2009、使用激光衍射散射法粒度分布测定装置(Beckman Coulter株式会社制,“LS-13320”)进行测定。其中,在测定处理之前不对试样使用均化器的情况下进行测定。在测定粒度分布时,对于使氮化硼粉末分散的溶剂,使用水,对于分散剂,使用六偏磷酸。此时,对于水的折射率,使用1.33,另外,关于氮化硼粒子的折射率,使用数值1.7。将测定结果示于表1。

[0087] [氮化硼粉末的BET比表面积的测定]

[0088] 按照JIS Z 8830:2013,使用氮气,利用BET多点法测定氮化硼粉末的BET比表面积。将测定结果示于表1。

[0089] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1
细孔半径 $R_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.11	0.06	0.04	0.12
细孔半径 $R_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.96	0.61	0.39	0.51
微分细孔体积 $V_2$ [ml/g]	0.32	0.26	0.19	0.86
直线的斜率a	0.35	0.43	0.50	2.16
细孔半径 $R_3$ [ $\mu\text{m}$ ]	1.15	0.73	0.88	1.14
微分细孔体积 $V_3$ [ml/g]	0.31	0.25	0.17	0.27
直线的斜率b	-0.05	-0.08	-0.04	-0.94
直至细孔半径 $1.2\mu\text{m}$ 为止的累积细孔体积 [ml/g]	0.17	0.19	0.18	0.39
直至细孔半径 $500\mu\text{m}$ 为止的累积细孔体积 [ml/g]	0.91	0.89	0.88	1.05
堆积密度 [g/ml]	0.75	0.75	0.74	0.67
平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	42.3	44.7	51.5	42.3
BET比表面积 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	2.93	3.42	3.52	4.37

[0090] [表1]

[0091] [导热率的测定]

[0092] 将萘型环氧树脂(DIC公司制,HP4032)100质量份、与作为固化剂的咪唑化合物(四国化成公司制,2E4MZ-CN)10质量份混合,接着,将实施例1及比较例1中得到的各氮化硼粉末以氮化硼粉末的填充率成为70体积%的方式混合,得到树脂组合物。将该树脂组合物进行500Pa的减压脱泡10分钟,以厚度成为1.0mm的方式涂布于PET制片上。然后,在温度150°C、压力160kg/cm<sup>2</sup>条件下进行60分钟的压制加热加压,制作0.5mm的片状的散热材料。从所制作的散热材料切出10mm×10mm的大小的测定用试样,通过使用了氩闪光分析仪(NETZSCH公司制,LFA447NanoFlash)的激光闪光法,对测定用试样的热扩散率A(m<sup>2</sup>/秒)进行测定。另外,利用阿基米德法对测定用试样的比重B(kg/m<sup>3</sup>)进行测定。另外,使用差示扫描量热仪(株式会社Rigaku制,ThermoPlusEvoDSC8230),对测定用试样的比热容C(J/(kg·K))进行测定。使用这些各物性值,根据式 $H=A \times B \times C$ 求出导热率H(W/(m·K))。使用实施例1中得到的氮化硼粉末制作的散热材料的导热率为22W/(m·K),使用比较例1中得到的氮化硼粉末制作的散热材料的导热率为17W/(m·K)。

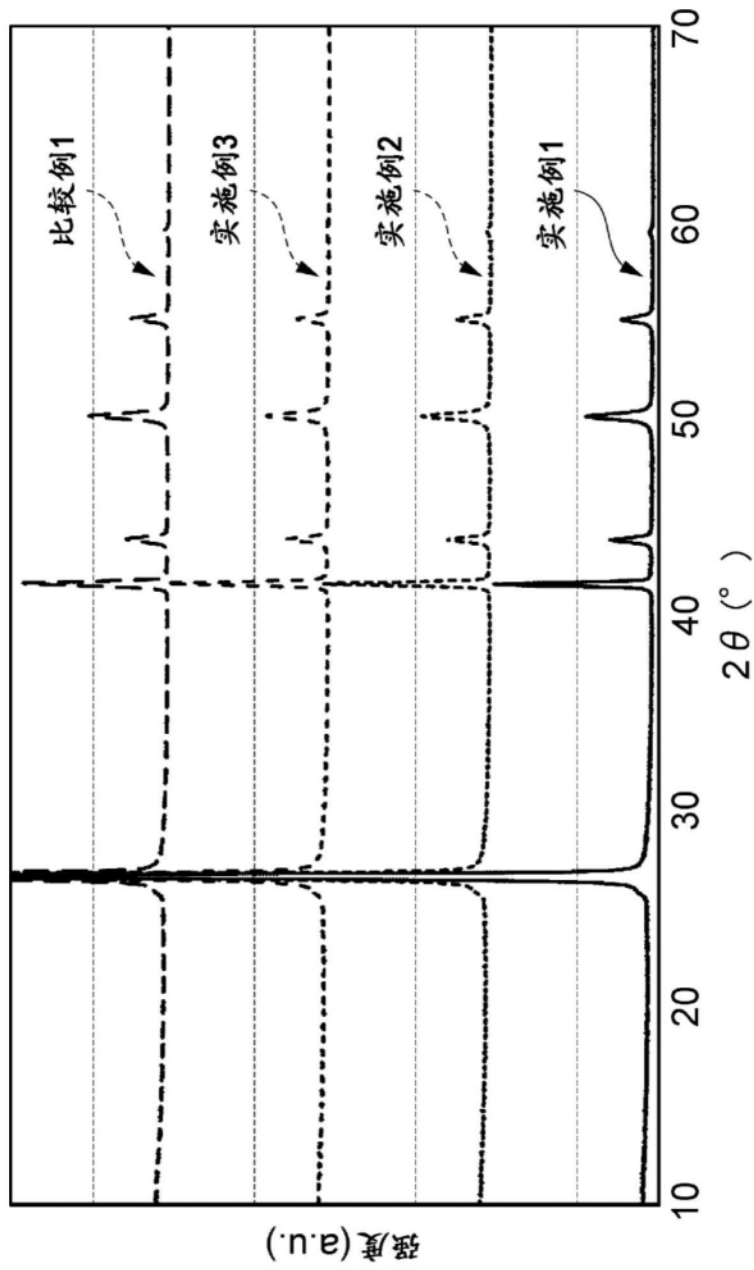


图1

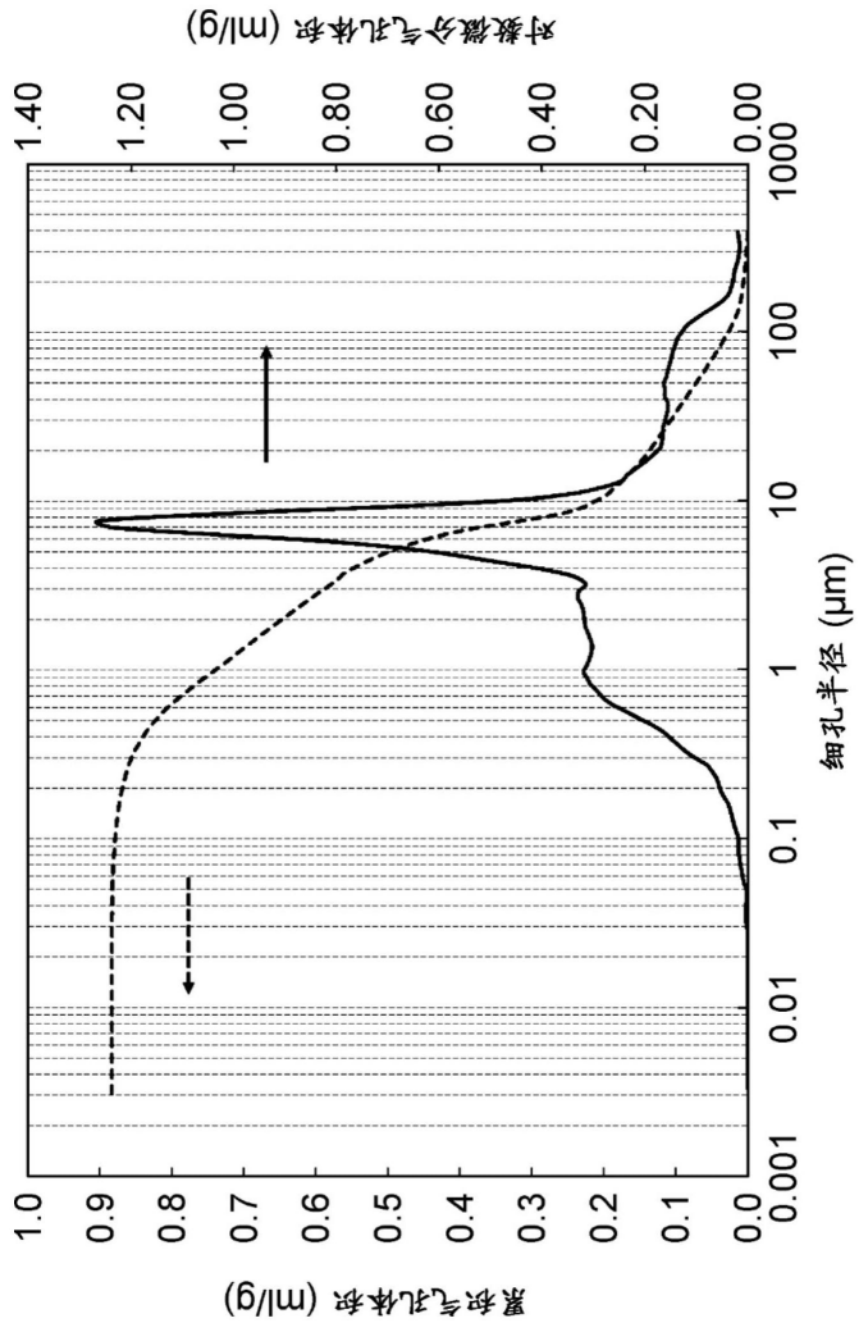


图2

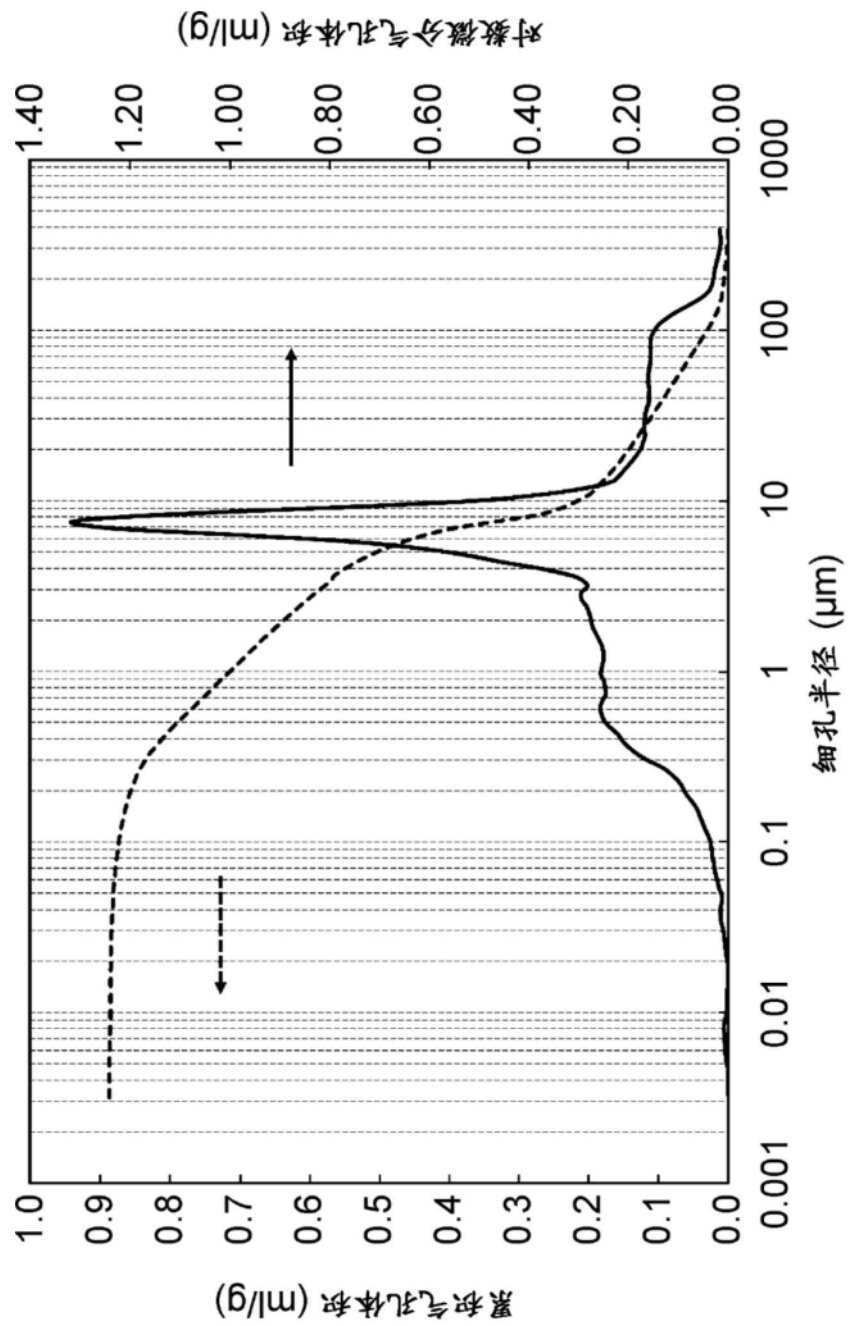


图3

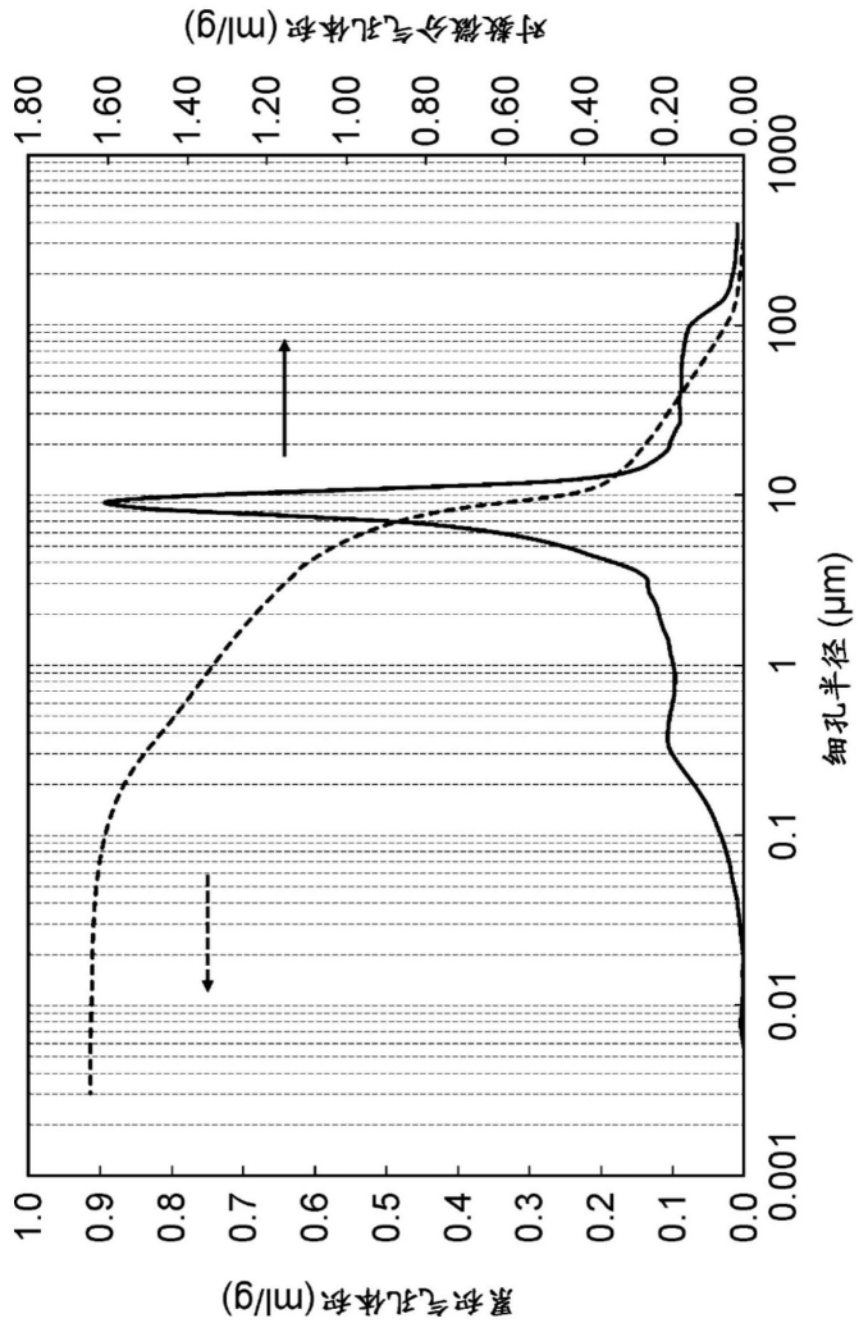


图4

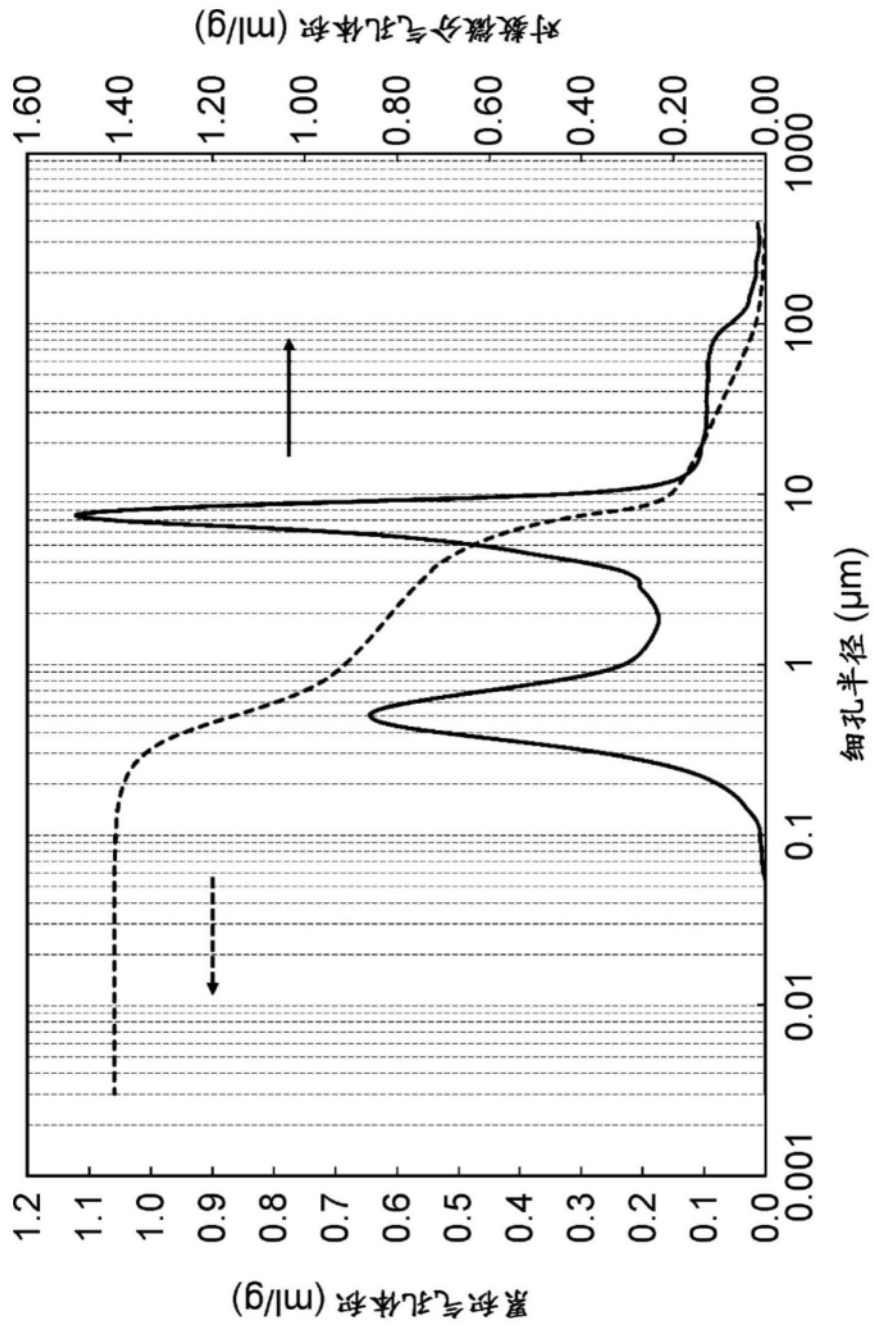


图5