



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115103824 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202180013349.7

(22) 申请日 2021.03.26

(30) 优先权数据

2020-064585 2020.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/013053 2021.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/200724 JA 2021.10.07

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 五十岚厚树 武田真 小桥圣治

西村浩二

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 牛蔚然

(51) Int. Cl.

C04B 35/583 (2006.01)

H01L 23/373 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

C04B 41/83 (2006.01)

H05K 7/20 (2006.01)

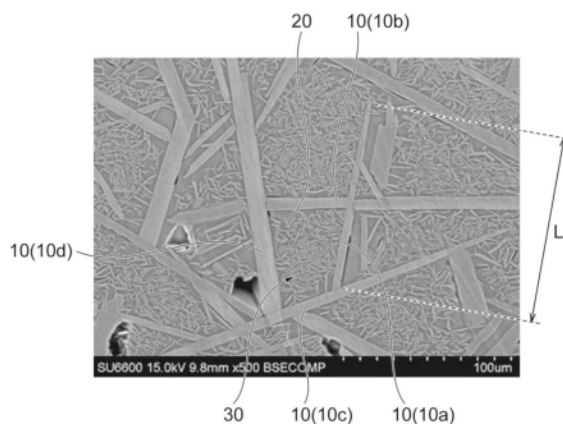
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

氮化硼烧结体、复合体及它们的制造方法、以及散热构件

(57) 摘要

本发明提供氮化硼烧结体,其含有具有 $20\mu\text{m}$ 以上的长度的多个粗大粒子、和比多个粗大粒子小的微细粒子,在对截面进行观察时,多个粗大粒子彼此交叉。提供氮化硼烧结体的制造方法,其具有:原料制备工序,将包含碳氮化硼和硼化合物的混合物在氮气氛下进行烧成,得到平均粒径为 $10\sim 200\mu\text{m}$ 的块状的氮化硼;和烧结工序,进行包含块状的氮化硼和烧结助剂的配合物的成型及加热,得到含有截面上的长度为 $20\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子和比粗大粒子小的微细粒子的氮化硼烧结体。



1. 氮化硼烧结体,其含有具有 $20\mu\text{m}$ 以上的长度的多个粗大粒子、和比所述多个粗大粒子小的微细粒子,

在对所述氮化硼烧结体的截面进行观察时,所述多个粗大粒子彼此交叉。

2. 如权利要求1所述的氮化硼烧结体,其中,在对所述截面进行观察时,3个以上的所述粗大粒子相连。

3. 如权利要求1或2所述的氮化硼烧结体,其中,在对所述截面进行观察时,具有由所述多个粗大粒子包围的区域、和在所述区域内的所述微细粒子。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的氮化硼烧结体,其气孔率为 $30\sim 65$ 体积%。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的氮化硼烧结体,其堆积密度为 $800\sim 1500\text{kg}/\text{m}^3$ 。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的氮化硼烧结体,其中,气孔的平均细孔直径小于 $5\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的氮化硼烧结体,其取向性指数为20以下。

8. 复合体,其包含权利要求1~7中任一项所述的氮化硼烧结体、和填充于所述氮化硼烧结体的气孔的至少一部分中的树脂。

9. 散热构件,其具有权利要求8所述的复合体。

10. 氮化硼烧结体的制造方法,其具有:

烧结工序,其中,进行包含烧结助剂和块状的氮化硼粉末的配合物的成型及加热,得到含有截面上的长度为 $20\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子和比所述粗大粒子小的微细粒子的氮化硼烧结体。

11. 氮化硼烧结体的制造方法,其具有:

原料制备工序,将包含碳氮化硼和硼化合物的混合物在氮气氛下进行烧成,得到平均粒径为 $10\sim 200\mu\text{m}$ 的块状的氮化硼;和

烧结工序,进行包含烧结助剂和块状的所述氮化硼的配合物的成型及加热,得到含有截面上的长度为 $20\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子和比所述粗大粒子小的微细粒子的氮化硼烧结体。

12. 如权利要求11所述的氮化硼烧结体的制造方法,其中,所述烧结助剂含有硼化合物及钙化合物,

相对于块状的所述氮化硼100质量份,所述配合物包含合计为 $1\sim 40$ 质量份的所述硼化合物及所述钙化合物。

13. 如权利要求12所述的氮化硼烧结体的制造方法,其中,相对于构成所述硼化合物的硼100原子%,所述配合物包含 $5\sim 150$ 原子%的构成所述钙化合物的钙。

14. 复合体的制造方法,其具有使树脂组合物含浸于通过权利要求10~13中任一项所述的制造方法得到的氮化硼烧结体的含浸工序,其中,所述复合体具有所述氮化硼烧结体、和填充于该氮化硼烧结体的气孔的至少一部分中的树脂。

氮化硼烧结体、复合体及它们的制造方法、以及散热构件

技术领域

[0001] 本发明涉及氮化硼烧结体、复合体及它们的制造方法、以及散热构件。

背景技术

[0002] 在功率器件、晶体管、晶闸管、CPU等部件中,要求高效地对使用时产生的热进行散热。基于这样的要求,以往,谋求安装电子部件的印刷布线板的绝缘层的高导热化,或者将电子部件或印刷布线板隔着具有电绝缘性的热界面材料(Thermal Interface Materials)而安装于散热器。这样的绝缘层和热界面材料中,使用了由树脂和氮化硼等陶瓷构成的复合体(散热构件)。

[0003] 由于氮化硼具有润滑性、高导热性及绝缘性等,因而正在研究将包含氮化硼的陶瓷用于散热构件。专利文献1中,提出了将取向度及石墨化指数设为规定的范围,在导热率优异的同时降低导热率的各向异性的技术。专利文献2中,提出了使用块状氮化硼粉末来制造散热构件的技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-162697号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2019-73409号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 随着近年来电子部件内的电路的高集成化,要求具有比以往更高的散热特性的散热构件、及适合用于该散热构件的复合体。

[0010] 因此,本发明提供具有充分高的导热率的氮化硼烧结体及复合体。此外,本发明中,提供能制造这样的氮化硼烧结体及复合体的制造方法。此外,本发明中,提供通过具备上述复合体而具有充分高的导热率的散热构件。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 在本发明的一个方面,提供氮化硼烧结体,其具有 $20\mu\text{m}$ 以上的长度的多个粗大粒子、和比多个粗大粒子小的微细粒子,在对氮化硼烧结体的截面进行观察时,多个粗大粒子彼此交叉。这样的氮化硼烧结体由于包含具有 $20\mu\text{m}$ 以上的长度的多个粗大粒子,因此与仅包含微细粒子的情况相比具有高的导热率。此外,由于多个粗大粒子彼此交叉,因此形成基于多个粗大粒子的热的传导路径,能够降低导热性的各向异性而充分提高导热率。需要说明的是,本发明中的粗大粒子的长度是指,在由扫描型电子显微镜得到的截面的图像中,一个粗大粒子的长度方向上的长度。本发明中的“交叉”不仅包括呈十字状相交的情况,还包含例如呈T字状相交的情况。

[0013] 在观察氮化硼烧结体的上述截面时,3个以上的粗大粒子也可以相连。因此,基于粗大粒子的热传导路径变长,能够进一步提高导热率。本发明中,所谓“粗大粒子相连”的情

况,不仅包括粗大粒子彼此相互交叉的情况,还包括粒子彼此相互以面接触的情况、及端部彼此接触的情况。

[0014] 在观察氮化硼烧结体的上述截面时,也可以具有由多个粗大粒子包围的区域、和在区域内的微细粒子。由于以包围含有微细粒子的区域的方式包含粗大粒子,因此基于粗大粒子的热的传导路径形成为网眼状,能够充分提高导热率。

[0015] 上述氮化硼烧结体中的气孔率可以为30~65体积%。此外,堆积密度可以为800~1500kg/m³。通过使气孔率及堆积密度中的至少一者在该范围内,能够充分提高导热率,同时使树脂组合物充分含浸。这样的氮化硼烧结体能够形成可高水平地同时实现优异的导热率和优异的电绝缘性的复合体。

[0016] 上述氮化硼烧结体中的气孔的平均细孔直径可以小于5μm。这样的氮化硼烧结体由于气孔的尺寸充分小,因此能够使氮化硼粒子彼此的接触面积充分大。因此,能够进一步提高导热率。

[0017] 上述氮化硼烧结体的取向性指数可以为20以下。因此,能够充分降低导热性的各向异性。

[0018] 在本发明的一个方面,提供下述复合体,其包含上述任一种氮化硼烧结体、和填充于该氮化硼烧结体的气孔的至少一部分中的树脂。该复合体由于包含上述的氮化硼烧结体和树脂,因此兼具优异的导热率和优异的电绝缘性。

[0019] 在本发明的一个方面,提供具有上述复合体的散热构件。该散热构件由于具有上述复合体,因此具有充分高的导热率。

[0020] 在本发明的一个方面,提供氮化硼烧结体的制造方法,其具有下述烧结工序,其中,进行包含烧结助剂和块状的氮化硼粉末的配合物的成型及加热,得到含有截面上的长度为20μm以上的粗大粒子、和比粗大粒子小的微细粒子的氮化硼烧结体。

[0021] 上述制造方法的烧结工序中,使用包含烧结助剂和块状的氮化硼粉末的配合物而得到氮化硼烧结体。块状的氮化硼粉末基本上由微细粒子构成。烧结工序中,烧结助剂主要作用于块状的氮化硼粉末的表面,促进晶粒生长。另一方面,块状的氮化硼粉末的内部不像表面那样促进晶粒生长。因此,粗大粒子容易交叉,根据情况以包围微细粒子的方式生长。如此经过烧结工序而得到的氮化硼烧结体以包围包含微细粒子的区域的方式形成粗大粒子。因此,基于粗大粒子的热的传导路径形成为交叉状或网眼状,能够充分提高导热率。

[0022] 本发明的一个方面,提供氮化硼烧结体的制造方法,其具有:原料制备工序,将包含碳氮化硼和硼化合物的混合物在氮气氛下进行烧成而粉碎,并分级,得到平均粒径为10~200μm的块状的氮化硼;和烧结工序,进行包含块状的氮化硼和烧结助剂的配合物的成型及加热,得到含有截面上的长度为20μm以上的粗大粒子、和比粗大粒子小的微细粒子的氮化硼烧结体。

[0023] 上述制造方法的烧结工序中,使用在原料制备工序中得到的、具有规定的平均粒径的包含块状的氮化硼和烧结助剂的配合物,来得到氮化硼烧结体。块状的氮化硼基本上由微细粒子构成。烧结工序中,烧结助剂主要作用于块状的氮化硼的表面,促进晶粒生长。另一方面,块状的氮化硼的内部不像表面那样促进晶粒生长。因此,粗大粒子容易交叉,根据情况以包围微细粒子的方式生长。如此经过烧结工序而得到的氮化硼烧结体以包围包含微细粒子的区域的方式形成粗大粒子。因此,基于粗大粒子的热的传导路径形成为交叉状

或网眼状,能够充分提高导热率。

[0024] 上述制造方法中,烧结助剂含有硼化合物及钙化合物,相对于块状的氮化硼100质量份而言,配合物可以含有合计为1~40质量份的硼化合物及钙化合物。因此,块状的氮化硼的表面中的晶粒生长得以促进,能够制造含有更大的粗大粒子的氮化硼烧结体。此外,能够降低氮化硼烧结体中的烧结助剂及来自烧结助剂的成分的残存量。

[0025] 相对于构成硼化合物的硼100原子%而言,上述制造方法中的配合物可以含有5~150原子%构成钙化合物的钙。因此,进一步促进块状的氮化硼的表面的晶粒生长,能够制造含有更大的粗大粒子的氮化硼烧结体。

[0026] 在本发明的一个方面,提供复合体的制造方法,其具有使树脂组合物含浸于通过上述任一种制造方法得到的氮化硼烧结体的含浸工序,其中,复合体具备氮化硼烧结体、和填充于该氮化硼烧结体的气孔的至少一部分中的树脂。通过这样的制造方法得到的复合体由于是使用上述的氮化硼烧结体和树脂组合物得到的复合体,因此兼具充分高的导热率和高电绝缘性。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,能够提供具有充分高的导热率的氮化硼烧结体及复合体。此外,本发明中,能够提供能制造这样的氮化硼烧结体及复合体的制造方法。此外,本发明中,通过具备上述的复合体,能够提供具有充分高的导热率的散热构件。

附图说明

[0029] [图1]为示出氮化硼烧结体的一例(实施例2)的截面的SEM照片。

[0030] [图2]为示出实施例1的氮化硼烧结体的截面的SEM照片(500倍)。

[0031] [图3]为示出实施例1的细孔直径与累计细孔容积的关系的图。

[0032] [图4]为示出实施例2的细孔直径与累计细孔容积的关系的图。

[0033] [图5]为示出实施例3的细孔直径与累计细孔容积的关系的图。

[0034] [图6]为示出实施例3的氮化硼烧结体的截面的SEM照片(500倍)。

[0035] [图7]为示出比较例1的细孔直径与累计细孔容积的关系的图。

[0036] [图8]为示出比较例1的氮化硼烧结体的截面的SEM照片(500倍)。

具体实施方式

[0037] 以下,说明本发明的实施方式。其中,以下的实施方式是用于说明本发明的例示,并非旨在将本发明限定于以下的内容。

[0038] 一实施方式涉及的氮化硼烧结体含有氮化硼粒子和气孔。氮化硼烧结体含有粗大粒子和比粗大粒子小的微细粒子作为氮化硼粒子。粗大粒子具有20 μm 以上的长度。从导热率提高的观点考虑,粗大粒子的长度可以为20 μm 以上,也可以为30 μm 以上。另一方面,从制造容易性的观点考虑,粗大粒子的长度可以为500 μm 以下,也可以为400 μm 以下。在由扫描型电子显微镜得到的截面的图像中,上述长度是一个粗大粒子的长度方向上的长度。上述截面中,粗大粒子的形状可以为柱状。粗大粒子的三维形状也可以为鳞片状。截面例如可以是使用离子铣装置将氮化硼烧结体切断而得到的切断面。

[0039] 图1是示出由扫描型电子显微镜得到的氮化硼烧结体的截面图像的一例的图。如

图1所示,氮化硼烧结体含有粗大粒子10、和比粗大粒子10小的微细粒子20来作为氮化硼粒子。作为粗大粒子10之一的粗大粒子10a具有长度L。氮化硼烧结体中所含的多个粗大粒子10彼此交叉。在由多个粗大粒子10a,10b,10c,10d包围的区域30内具有多个微细粒子20。

[0040] 在上述这样的截面中,微细粒子的长度小于粗大粒子的长度。微细粒子的长度可以小于 $15\mu\text{m}$,也可以小于 $10\mu\text{m}$ 。氮化硼烧结体通过包含这样长度的微细粒子,能够减小气孔率而提高强度。微细粒子的长度可以为 $1\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $3\mu\text{m}$ 以上。上述截面中,微细粒子的形状可以为柱状。微细粒子的三维的形状可以为鳞片状,也可以为柱状。

[0041] 就氮化硼烧结体而言,在上述截面中,3个以上、4个以上或5个以上的粗大粒子可以相连。因此,基于粗大粒子的热的传导路径变长而能够提高导热率。氮化硼烧结体具有由多个粗大粒子包围的区域。该区域可以通过粗大粒子彼此相互交叉而形成,也可以相互连接而形成。区域可以由4个粗大粒子形成,也可以由3个或5个以上的粗大粒子形成。氮化硼烧结体在该区域内含有微细粒子。通过使微细粒子包含在由粗大粒子形成的区域内,在对氮化硼烧结体施加应力的情况下,微细粒子能够抑制粗大粒子的变形。因此,能够维持高的强度。

[0042] 氮化硼烧结体由于粗大粒子彼此交叉,形成基于粗大粒子的热的传导路径,能够降低导热性的各向异性。此外,基于粗大粒子的热的传导路径容易形成为网眼状。由于这些要因,能够充分提高导热率,并且降低导热性的各向异性。无需氮化硼烧结体中所含的全部粗大粒子交叉,只要一部分粗大粒子彼此交叉即可。此外,氮化硼烧结体具有由多个粗大粒子包围的区域的情况下,无需全部微细粒子包含在上述区域中,只要一部分微细粒子包含在上述区域中即可。此外,粗大粒子和微细粒子也可以相互接触。

[0043] 氮化硼烧结体的压缩强度例如可以为 0.3MPa 以上,可以为 0.4MPa 以上,可以为 0.5MPa 以上。通过具有高的压缩强度,能够抑制用作构件时的破损。压缩强度的测定能够通过压缩试验机进行测定。

[0044] 氮化硼烧结体中所含的气孔的平均细孔直径可以小于 $5\mu\text{m}$ 。通过减小气孔的尺寸,能够充分增大氮化硼粒子彼此的接触面积。因此,能够进一步提高导热率。从进一步提高导热率的观点考虑,气孔的平均细孔直径可以小于 $4\mu\text{m}$ 。从使树脂组合物顺利地含浸至氮化硼烧结体的观点考虑,气孔的平均细孔直径可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

[0045] 就气孔的平均细孔直径而言,使用压汞仪,一边将压力从 0.0042MPa 增加到 206.8MPa 一边基于加压时的细孔直径分布而求出。以横轴为细孔直径、以纵轴为累计细孔容积时,累计细孔容积达到总细孔容积的50%时的细孔直径为平均细孔直径。作为压汞仪,能够使用株式会社岛津制作所制的压汞仪。

[0046] 氮化硼烧结体的气孔率、即氮化硼烧结体中的气孔的体积比率可以为30~65体积%。上述体积比率的上限可以为60体积%,也可以为58体积%。若气孔率过大则有氮化硼烧结体的强度降低的倾向。上述体积比率的下限可以为35体积%,也可以为40体积%。若气孔率过小,则有制造复合体时的树脂的含量减少而电绝缘性降低的倾向。

[0047] 气孔率能够如下求出:根据氮化硼烧结体的体积及质量算出堆积密度 $[B(\text{kg}/\text{m}^3)]$,根据该堆积密度和氮化硼的理论密度 $[2280(\text{kg}/\text{m}^3)]$,通过以下计算式(1)求出。

[0048] 气孔率(体积%) = $[1 - (B/2280)] \times 100$ (1)

[0049] 堆积密度B可以为 $800\sim 1500\text{kg}/\text{m}^3$,也可以为 $1000\sim 1400\text{kg}/\text{m}^3$ 。堆积密度B过小时

则有氮化硼烧结体的强度降低的倾向。另一方面,堆积密度B过大时,则有树脂的含浸量减少而复合体的电绝缘性降低的倾向。

[0050] 氮化硼烧结体的导热率可以为20W/mK以上,也可以为30W/mK以上。通过使用导热率高的氮化硼烧结体,能够得到散热性能充分优异的散热构件。导热率(H)能够通过以下的计算式(2)求出。

$$[0051] \quad H=A \times B \times C \quad (2)$$

[0052] 计算式(2)中,H表示导热率(W/(m·K))、A表示热扩散率(m²/sec)、B表示堆积密度(kg/m³)、C表示比热容(J/(kg·K))。热扩散率A能够通过激光闪光法进行测定。堆积密度B能够根据氮化硼烧结体的体积及质量求出。比热容C能够使用示差扫描热量计来测定。

[0053] 堆积密度B可以为800~1500kg/m³。堆积密度B的下限可以为1000kg/m³。因此,能够充分提高导热率及强度。堆积密度B的上限可以为1400kg/m³,也可以为1300kg/m³。因此,充分地填充树脂,能够得到电绝缘性更优异的复合体。

[0054] 氮化硼烧结体中的氮化硼的含量可以为90质量%以上,可以为95质量%以上,可以为98质量%以上。

[0055] 就氮化硼烧结体的形状而言,例如可以是厚度为10mm以下的片状(薄板形状),也可以为块状。在块状的情况下,也可以切断和/或研磨成规定的厚度而形成片状。其中,若进行切断等的加工,则产生材料损耗。因此,若使用片状的成型体来制作片状的氮化硼烧结体,则能够降低材料损耗。因此,能够提高氮化硼烧结体及复合体的成品率。

[0056] 氮化硼烧结体中的氮化硼晶体的取向性指数可以为20以下,可以为18以下。由此,能够充分降低导热性的各向异性。氮化硼烧结体的取向性指数可以为2以上,可以为3以上,也可以为4以上。本发明中的取向性指数是用于量化氮化硼晶体的取向度的指标。取向性指数能够通过用X射线衍射装置测定的氮化硼的(002)面与(100)面的峰强度比[I(002)/I(100)]来算出。

[0057] 一实施方式涉及的复合体是氮化硼烧结体与树脂的复合体,其具有上述氮化硼烧结体和填充于氮化硼烧结体的气孔的至少一部分中的树脂。作为树脂,例如能够使用环氧树脂、有机硅树脂、氰酸酯树脂、有机硅橡胶、丙烯酸类树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、双马来酰亚胺树脂、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、马来酰亚胺树脂、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、AES(丙烯腈·乙烯·丙烯·二烯橡胶-苯乙烯)树脂、聚乙醇酸树脂、聚邻苯二甲酰胺、聚缩醛等。也可以单独含有其中的1种,也可以组合含有2种以上。

[0058] 在复合体用于印刷布线板的绝缘层的情况下,从提高耐热性及对电路的粘接强度的观点考虑,树脂可以含有环氧树脂。在复合体用于热界面材料的情况下,从提高耐热性、柔软性及对散热器等的密合性的观点考虑,树脂可以包含有机硅树脂。树脂可以是固化物,也可以是半固化物(B阶段状态)。

[0059] 以复合体的总体积为基准,复合体中的氮化硼粒子的含量可以为35~70体积%,也可以为40~65体积%。以复合体的总体积为基准,复合体中的树脂的含量可以为30~65体积%,也可以为35~60体积%。以这样的比例包含氮化硼粒子及树脂的复合体能够以高

水准来同时实现高的电绝缘性和高的导热率。从进一步提高这些特性的观点考虑,复合体的气孔率可以为10体积%以下,可以为5体积%以下,也可以为3体积%以下。该气孔率例如能够根据由复合体的体积及质量来求出的堆积密度 B_1 (kg/m^3)、和在氮化硼烧结体的全部气孔中含浸有树脂组合物时的复合体的理论密度 B_2 (kg/m^3) 而求出。

[0060] 就复合体而言,除了填充于氮化硼烧结体及其气孔中的树脂之外,也可以还含有其他成分。作为其他成分,可举出固化剂、无机填料、硅烷偶联剂、消泡剂、表面调节剂、润湿分散剂等。无机填料可以含有选自氧化铝、氧化硅、氧化锌、氮化硅、氮化铝及氢氧化铝组成的组中的1种或2种以上。因此,能够进一步提高复合体的导热率。

[0061] 本实施方式的复合体由于包含上述的氮化硼烧结体和树脂,因此兼具优异的导热率和优异的电绝缘性。因此,例如,能够适于用作散热构件。散热构件可以由上述的复合体构成,也可以将其他构件(例如,铝等的金属板)与复合体组合而构成。

[0062] 以下说明氮化硼烧结体、复合体及散热构件的制造方法的一例。本例的氮化硼烧结体的制造方法具有:原料制备工序,将包含碳氮化硼和硼化合物的混合物在氮气氛下进行烧成,得到平均粒径为 $10\sim 200\mu\text{m}$ 的块状的氮化硼;和烧结工序,进行包含块状的氮化硼和烧结助剂的配合物的成型及加热,得到含有截面上的长度为 $20\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子和比粗大粒子小的微细粒子的氮化硼烧结体。

[0063] 就碳氮化硼而言,例如能够通过将如下合成的碳化硼粉末在氮加压气氛下进行烧成的氮化工序来制造。首先,将硼酸和乙炔黑混合后,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。块状的碳化硼也可以粉碎,并进行清洗、杂质除去及干燥,制成粉末状。就硼酸与乙炔黑的混合比而言,例如相对于硼酸100质量份,乙炔黑可以为 $25\sim 40$ 质量份。

[0064] 将这样得到的碳化硼在氮气氛下进行烧成而制备碳氮化硼(B_4CN_4)。氮化工序中的烧成温度可以为 1800°C 以上,也可以为 1900°C 以上。此外,该烧成温度可以为 2400°C 以下,也可以为 2200°C 以下。该烧成温度例如可以为 $1800\sim 2400^\circ\text{C}$ 。

[0065] 氮化工序中的压力可以为 0.6MPa 以上,也可以为 0.7MPa 以上。此外,该压力可以为 1.0MPa 以下,也可以为 0.9MPa 以下。该压力例如可以为 $0.6\sim 1.0\text{MPa}$ 。该压力过低时,则有碳化硼的氮化难以进行的倾向。另一方面,该压力过高时,则有制造成本上升的倾向。需要说明的是,本发明中的压力为绝对压力。

[0066] 氮化工序中的氮气氛的氮气浓度可以为95体积%以上,也可以为99.9体积%以上。氮分压可以在上述的压力范围内。氮化工序中的烧成时间只要在氮化充分进行的范围内则没有特别限定,例如可以为 $6\sim 30$ 小时,也可以为 $8\sim 20$ 小时。

[0067] 原料制备工序中,将氮化工序中得到的碳氮化硼和硼化合物混合。使用硼酸或氧化硼作为硼化合物时,例如相对于碳氮化硼100质量份混合硼酸或氧化硼 $100\sim 300$ 质量份。将包含碳氮化硼和硼化合物的混合物例如在大气压或加压下进行烧成。烧成温度例如可以为 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ 。烧成时间例如可以为 $0.5\sim 40$ 小时。这样,可得到鳞片状的氮化硼粒子彼此结合而成的块状的氮化硼。

[0068] 根据需要,可以对得到的块状的氮化硼进行破碎、粉碎、分级。这些操作中,能够使用通常的粉碎机、破碎机、分级机。例如,可举出球磨机、振动磨、喷射磨、筛、旋风分离器等。这样,根据需要进行粒度调节,制备平均粒径为 $10\sim 200\mu\text{m}$ 的块状的氮化硼。需要说明的是,

本发明中的平均粒径是使用激光衍射式粒度分布测定机来测定的D50(频率累积成为50%时的粒子径)。

[0069] 烧结工序中,将块状的氮化硼和烧结助剂配合来制备配合物。从充分促进氮化硼的晶粒生长,同时降低氮化硼烧结体中的烧结助剂及来自烧结助剂的成分的残存量的观点考虑,相对于块状的氮化硼100质量份,配合物例如可以含有合计为1~40质量份、含有2~38质量份、还可以含有4~36质量份的硼化合物及钙化合物。

[0070] 相对于构成硼化合物的硼100原子%,配合物可以含有5~150原子%、还可以含有6~149原子%的构成钙化合物的钙。通过以这样的比率含有硼及钙,能够进一步促进氮化硼的晶粒生长。

[0071] 作为硼化合物,可举出硼酸、氧化硼、硼砂等。作为钙化合物,可举出碳酸钙、氧化钙等。烧结助剂也可以含有硼酸及碳酸钙以外的成分。作为这样的成分,例如可举出碳酸锂、碳酸钠等碱金属的碳酸盐。此外,为了提高成型性,也可以在配合物中配合粘合剂。作为粘合剂,可举出丙烯酸类化合物等。

[0072] 配合物可以进行粉末压制或模具成型而制为成型体,也可以通过刮刀法或挤出法,制为片状的成型体。成型压力例如可以为50~100MPa。

[0073] 成型体的形状没有特别限定,例如可以是块状,也可以是厚度小于2mm的片状。若使用片状的成型体来制造氮化硼烧结体,则在制造复合体时树脂组合物的含浸顺利地地进行。此外,与将块状的氮化硼烧结体及复合体切断而制成片状的情况相比,通过由成型体的阶段制成片状,能够降低由加工引起的材料损耗。因此,能够以高的成品率来制造片状的氮化硼烧结体及复合体。

[0074] 将如此得到的成型体例如在电炉中加热而烧成。加热温度例如可以为1800℃以上,也可以为1900℃以上。该加热温度例如可以为2200℃以下,也可以为2100℃以下。若加热温度过低,则有晶粒生长无法充分进行的倾向。加热时间可以为0.5小时以上,1小时以上、3小时以上、5小时以上、或者也可以为10小时以上。该加热时间可以为40小时以下、30小时以下、或者也可以为20小时以下。该加热时间例如可以为0.5~40小时,也可以为1~30小时。若加热时间过短,则有晶粒生长无法充分进行的倾向。另一方面,若加热时间过长,则有工业上不利的倾向。加热气氛例如可以为氮、氩、氦等非活性气体气氛。

[0075] 通过以上的工序,能够得到含有氮化硼粒子的氮化硼烧结体。该氮化硼烧结体中的氮化硼粒子含有粗大粒子和比粗大粒子小的微细粒子。上述烧结工序中,烧结助剂主要作用于块状的氮化硼的表面,促进晶粒生长。另一方面,块状的氮化硼的内部不像表面那样更促进晶粒生长。因此,多个粗大粒子以包围微细粒子的方式生长。如此经过烧结工序而得到的氮化硼烧结体以包围包含微细粒子的区域的方式形成多个粗大粒子。因此,基于多个粗大粒子的热的传导路径形成为网眼状,能够降低导热性的各向异性。因此,具有充分高的导热率。

[0076] 由该制造方法得到的氮化硼烧结体的结构和性状可以与上述实施方式涉及的氮化硼烧结体中所说明的内容相同。例如,当观察氮化硼烧结体的截面时,粗大粒子具有20μm以上的长度。粗大粒子的长度可以为20μm以上,也可以为30μm以上。另一方面,从制造的容易性的观点考虑,粗大粒子的长度可以为500μm以下,也可以为400μm以下。上述截面中,粗大粒子的形状可以为柱状。粗大粒子的三维的形状也可以为鳞片状。氮化硼烧结体在上述

截面中具有被粗大粒子包围的区域。氮化硼烧结体在该区域内包含微细粒子。

[0077] 上述截面中,微细粒子的长度比粗大粒子的长度小。微细粒子的长度可以小于 $15\mu\text{m}$,也可以小于 $10\mu\text{m}$ 。微细粒子的长度可以为 $1\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $3\mu\text{m}$ 以上。氮化硼烧结体的其他结构和性状如上所述。

[0078] 复合体的制造方法的一例具有使树脂组合物含浸于氮化硼烧结体的含浸工序。氮化硼烧结体可以通过上述方法来制造。从提高流动性及操作性的观点考虑,树脂组合物也可以含有树脂成分、固化剂及溶剂。此外,除此以外,还可以含有无机填料、硅烷偶联剂、消泡剂、表面调节剂、润湿分散剂等。

[0079] 作为树脂成分,例如能够使用通过固化或半固化反应而成为上述复合体的说明中举出的树脂的成分。作为溶剂,例如可举出乙醇、异丙醇等脂肪族醇、2-甲氧基乙醇、1-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-丁氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇等醚醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚等二醇醚、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮等酮、甲苯、二甲苯等烃。可以单独含有这些之中的1种,也可以组合含有2种以上。

[0080] 含浸通过使树脂组合物附着于氮化硼烧结体而进行。例如,可以将氮化硼烧结体浸渍于树脂组合物而进行。也可以在浸渍的状态下以加压或减压条件来进行。这样,能够将树脂填充于氮化硼烧结体的气孔。

[0081] 含浸工序也可以在具备密闭容器的含浸装置内进行。作为一例,也可以在含浸装置内于减压条件进行过含浸之后,提高含浸装置内的压力而使其高于大气压,以在加压条件下进行含浸。通过这样进行减压条件和加压条件这两者,能够在氮化硼烧结体的气孔中充分填充树脂。也可以多次反复进行减压条件和加压条件。含浸工序也可以边加热边进行。含浸于氮化硼烧结体的气孔的树脂组合物在进行固化或半固化、或溶剂挥发之后,成为树脂(固化物或半固化物)。这样,得到具有氮化硼烧结体和填充于其气孔的树脂的复合体。无需在全部气孔中填充树脂,也可以不在一部分气孔中填充树脂。氮化硼烧结体及复合体可以同时包含闭气孔和开气孔这两者。

[0082] 在含浸工序之后,也可以具有使填充在气孔内的树脂固化的固化工序。固化工序中,例如从含浸装置中取出填充有树脂的复合体,根据树脂(或根据需要而添加的固化剂)的种类,通过加热和/或光照射来使树脂固化或半固化。

[0083] 这样得到的复合体由于是使用上述的氮化硼烧结体而得到的,因此具有充分高的导热率。此外,由于在氮化硼烧结体的气孔中填充有树脂,因此电绝缘性也优异。复合体可以直接用作散热构件,也可以加工成规定的形状以作为散热构件。

[0084] 以上说明了几种实施方式,但本发明并不受上述实施方式任何限定。例如,烧结工序中,也可以通过同时进行成型和烧结的热压(hot press)来得到氮化硼烧结体。此外,烧结工序中,也可以使用市售的块状的氮化硼粉末来代替在氮化工序及原料制备工序中得到的块状的氮化硼。

[0085] 实施例

[0086] 参照实施例及比较例来更详细地说明本发明的内容,但本发明不限于以下实施例。

[0087] [氮化硼烧结体]

[0088] (实施例1)

[0089] <氮化硼烧结体的制作>

[0090] 将新日本电工株式会社制的原硼酸100质量份、和Denka株式会社制的乙炔黑(商品名:HS100)35质量份用亨舍尔混合机混合。将得到的混合物填充于石墨制的坩埚中,利用电弧炉,在氩气氛下,于2200℃加热5小时,得到块状的碳化硼(B_4C)。将得到的块状物用颞式破碎机进行粗粉碎而得到粗粉。将该粗粉用具有碳化硅制的球($\phi 10\text{mm}$)的球磨机进一步粉碎而得到粉碎粉。得到的碳化硼粉末的碳量为19.9质量%。碳量用碳/硫同时分析仪进行测定。

[0091] 将制备的碳化硼粉末填充至氮化硼制的坩埚。然后,使用电阻加热炉,在氮气气氛下,在2000℃、0.85MPa的条件下加热10小时。如此,得到包含碳氮化硼(B_4CN_4)的烧成物。

[0092] 使用亨舍尔混合机将合成的碳氮化硼100份和硼酸100份混合之后,填充至氮化硼制的坩埚,使用电阻加热炉在0.3MPa的压力条件下,在氮气的气氛下,将从室温至1000℃的升温速度设为10℃/分钟,将从1000℃起的升温速度设为2℃/分钟,升温至保持温度2000℃。通过在该保持温度2000℃加热保持时间5小时,合成一次粒子聚集而成为块状的氮化硼。

[0093] 用亨舍尔混合机将合成的块状的氮化硼破碎,使用筛网,用筛目为90 μm 的尼龙筛进行分级,作为筛下物得到块状的氮化硼粉末。使用激光衍射式粒度分布测定机(日机装株式会社制, Microtrac MT3300)来测定该块状的氮化硼粉末的粒度分布。D50(频率累积成为50%时的粒子径)为33 μm 。

[0094] 配合粉末状的硼酸和粉末状的碳酸钙来制备烧结助剂。制备时,相对于100质量份的硼酸,配合93质量份的碳酸钙。就此时的硼和钙的原子比率而言,相对于硼100原子%,钙为57原子%。相对于块状的氮化硼100质量份,配合16质量份的烧结助剂,使用亨舍尔混合机进行混合而得到配合物。

[0095] 使用粉末压制机,以70MPa对配合物加压30秒,得到圆形片状(直径 \times 厚度=30mm \times 4.8mm)的成型体。将成型体放入氮化硼制容器,导入间歇式高频炉。间歇式高频炉中,在常压、氮流量5L/分钟、2000℃的条件下加热5小时。然后,从氮化硼制容器中取出氮化硼烧结体。这样,得到片状(平板形状)的氮化硼烧结体。氮化硼烧结体的厚度为5mm。

[0096] <基于电子显微镜的截面观察>

[0097] 使用离子铣装置沿厚度方向将氮化硼烧结体切断而得到截面。用扫描型电子显微镜(SEM)观察该截面。图2为示出实施例1的氮化硼烧结体的截面的SEM照片(500倍)。如图2所示,氮化硼烧结体含有粗大粒子10、和比粗大粒子10小的微细粒子20来作为氮化硼粒子。确认具有20 μm 以上的长度的粗大粒子10以3个以上相连。粗大粒子10a的沿长度方向的长度为35 μm 。

[0098] <厚度的测定>

[0099] 氮化硼烧结体的厚度用千分尺来测定。

[0100] <导热率的测定>

[0101] 氮化硼烧结体的厚度方向的导热率(H)用以下的计算式(3)求出。

[0102] $H=A \times B \times C$ (3)

[0103] 计算式(3)中,H表示导热率($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)、A表示热扩散率(m^2/sec)、B表示堆积密度

(kg/m^3)、C表示比热容($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)。热扩散率A使用将氮化硼烧结体加工为纵 \times 横 \times 厚度 $=10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的尺寸的试样,通过激光闪光法来测定。测定装置使用氙闪光分析器(NETZSCH公司制,商品名:LFA447NanoFlash)。

[0104] 堆积密度B由氮化硼烧结体的体积及质量算出。比热容C使用示差扫描热量计(株式会社Rigaku制、装置名:ThermoPlusEvo DSC8230)来测定。将导热率H及堆积密度B的结果示于表1。

[0105] <平均细孔直径的测定>

[0106] 使用株式会社岛津制作所制的压汞仪(装置名:Autopore IV9500),将压力从0.0042MPa增加至206.8MPa,同时测定氮化硼烧结体的细孔容积分布。图3是示出实施例1的细孔直径与累计细孔容积的关系的图。基于测定结果,将累计细孔容积达到总细孔容积的50%的细孔直径设为“平均细孔直径”。将结果示于表1。

[0107] <气孔率的测定>

[0108] 测定氮化硼烧结体的体积及质量,根据该体积及质量算出堆积密度B(kg/m^3)。根据如上算出的堆积密度B和氮化硼的理论密度($2280\text{kg}/\text{m}^3$),通过以下的计算式(4)求出气孔率。结果如表1所示。

[0109] 气孔率(体积%) = $[1 - (B/2280)] \times 100$ (4)

[0110] <取向性指数的测定>

[0111] 使用X射线衍射装置(株式会社Rigaku制,商品名:ULTIMA-IV),求出氮化硼烧结体的取向性指数 $[I(002)/I(100)]$ 。对设置在X射线衍射装置的试样架上的试样(氮化硼烧结体)照射X射线,进行基线校正。然后,算出氮化硼的(002)面与(100)面的峰强度比。将其设为取向性指数 $[I(002)/I(100)]$ 。结果如表1所示。

[0112] <压缩强度的测定>

[0113] 通过以下步骤求出200℃条件下的压缩强度。对氮化硼烧结体进行加工,制作出棱柱形状($10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$)的测定试样。使用压缩试验机(株式会社岛津制作所制,商品名:Autograph AG-X),在压缩速度1mm/分钟的条件下进行压缩强度的测定。结果如表1所示。

[0114] (实施例2)

[0115] 相对于100质量份的粉末状的硼酸配合49质量份粉末状的碳酸钙来制备烧结助剂,相对于100质量份块状的氮化硼配合15质量份的该烧结助剂,除此以外,以与实施例1相同的步骤来制造氮化硼烧结体。

[0116] 与实施例1同样地进行各测定及基于电子显微镜的截面观察。测定结果如表1所示。图4为示出实施例2的细孔直径与累计细孔容积的关系的图。图1是示出实施例2的氮化硼烧结体的截面的SEM照片(500倍)。如图1所示,氮化硼烧结体含有粗大粒子10和比粗大粒子10小的微细粒子20作为氮化硼粒子。粗大粒子10具有 $20\mu\text{m}$ 以上的长度,粗大粒子10a的沿长度方向的长度L为 $112\mu\text{m}$ 。确认了具有 $20\mu\text{m}$ 以上的长度的粗大粒子10以4个以上相连。此外,氮化硼烧结体在由4个粗大粒子10a,10b,10c,10d包围的区域30内具有多个微细粒子20。

[0117] (实施例3)

[0118] 相对于粉末状的硼酸100质量份配合139质量份的粉末状的碳酸钙来制备烧结助剂,相对于块状的氮化硼100质量份来配合15质量份的该烧结助剂,除此以外,以与实施例1

相同的步骤来制造氮化硼烧结体。

[0119] 与实施例1同样地进行各测定及基于电子显微镜的截面观察。测定结果如表1所示。图5为示出实施例3的细孔直径与累计细孔容积的关系的图。图6为示出实施例3的氮化硼烧结体的截面的SEM照片(500倍)。如图6所示,氮化硼烧结体含有粗大粒子10和比粗大粒子10小的微细粒子20来作为氮化硼粒子。粗大粒子10具有20 μm 以上的长度,粗大粒子10a的沿长度方向的长度为41 μm 。确认到具有20 μm 以上的长度的粗大粒子10以3个以上相连。

[0120] (比较例1)

[0121] 不添加烧结助剂,除此以外以与实施例1相同的步骤制造氮化硼烧结体。与实施例1同样地进行各测定及基于电子显微镜的截面观察。测定结果如表1所示。图7为示出比较例1的细孔直径与累计细孔容积的关系的图。图8为示出比较例1的氮化硼烧结体的截面的SEM照片(500倍)。如图8所示,比较例1的氮化硼烧结体中不含粗大粒子。

[0122] [表1]

	导热率 [W/m·K]	平均细孔直径 [μm]	气孔率 [体积%]	堆积密度 [kg/m ³]	取向性 指数	压缩强度 [MPa]
[0123] 实施例1	35	2.8	55	1025	14	0.6
实施例2	34	2.1	54	1040	15	0.7
实施例3	27	1.7	56	1012	13	0.6
比较例1	2	0.4	53	1080	11	0.9

[0124] [复合体]

[0125] <复合体的制作>

[0126] 在压力被控制为0.03kPa的含浸装置内,在包含环氧树脂(Mitsubishi Chemical Corporation制,商品名:Epikote807)和固化剂(日本合成化学工业株式会社制,商品名:aku MexH-84B)的树脂组合物中,分别浸渍实施例1~3及比较例1的氮化硼烧结体,使树脂组合物含浸于氮化硼烧结体。含浸后,在大气压下,于温度150 $^{\circ}\text{C}$ 加热60分钟来使树脂固化,得到复合体。该复合体具有与氮化硼烧结体同等的厚度及导热率。因此,作为电子部件的散热构件是有用的。

[0127] <厚度的测定>

[0128] 用千分尺测定复合体的厚度。

[0129] <导热率的测定>

[0130] 复合体的厚度方向的导热率(H)通过以下的计算式(4)求出。

$$[0131] \quad H_1 = A_1 \times B_1 \times C_1 \quad (4)$$

[0132] 计算式(4)中, H_1 表示导热率(W/(m·K))、 A_1 表示热扩散率(m^2/sec)、 B_1 表示堆积密度(kg/m^3)、 C_1 表示比热容(J/(kg·K))。热扩散率 A_1 使用将复合体加工成纵 \times 横 \times 厚度=10mm \times 10mm \times 2mm的尺寸而成的试样,通过激光闪光法进行测定。测定装置使用氙闪光分析器(NETZSCH公司制,商品名:LFA447NanoFlash)。堆积密度 B_1 根据复合体的体积及质量来算出。比热容 C_1 使用示差扫描热量计(株式会社Rigaku制,装置名:ThermoPlusEvo DSC8230)来测定。

[0133] <气孔率的测定>

[0134] 复合体的气孔率根据复合体的体积及质量求出的堆积密度 B_1 (kg/m^3) 和在氮化硼烧结体的全部气孔中含浸有上述树脂组合物时的理论密度 B_2 (kg/m^3)，基于下述计算式(5)算出。

[0135] 复合体的气孔率(体积%) = $[1 - (B_1/B_2)] \times 100 \dots (5)$

[0136] 需要说明的是,就氮化硼烧结体的全部气孔中含浸有上述树脂组合物时的理论密度 B_2 (kg/m^3) 而言,根据氮化硼烧结体的堆积密度 B (kg/m^3)、氮化硼烧结体的气孔率 P (体积%)、及树脂组合物的理论密度($1240\text{kg}/\text{m}^3$),基于下述计算式(6)而算出。

[0137] 理论密度 B_2 (kg/m^3) = $B + P/100 \times 1240 \quad (6)$

[0138] <绝缘击穿电压的测定>

[0139] 进行如上所述得到的复合体的绝缘击穿电压的评价。具体而言,在上述复合体的两面粘贴2张导电性带,制备测定样品。将得到的测定样品作为对象,按照JIS C2110-1:2016,使用耐压试验器(菊水电子工业株式会社制,装置名:TOS-8700)测定绝缘击穿电压。复合体的导热率、堆积密度、气孔率及绝缘击穿电压的结果如表2所示。

[0140] [表2]

	导热率 [W/m·K]	堆积密度 [kg/m ³]	气孔率 [体积%]	绝缘击穿电压 [kV]
[0141] 实施例1	34	1663	2.6	4.3
实施例2	33	1644	4.1	5.0
实施例3	27	1589	6.6	5.2
比较例1	1	1613	6.9	5.8

[0142] 各实施例的复合体的绝缘击穿电压充分高。从这些结果可确认,各实施例的复合体兼具优异的导热率和优异的电绝缘性。

[0143] 产业上的可利用性

[0144] 根据本发明,提供薄型且适合作为电子部件等的构件的氮化硼烧结体及复合体、以及它们的制造方法。此外,提供适合作为电子部件等的构件的散热构件。

[0145] 附图标记说明

[0146] 10,10a,10b,10c,10d…粗大粒子、20…微细粒子、30…区域。

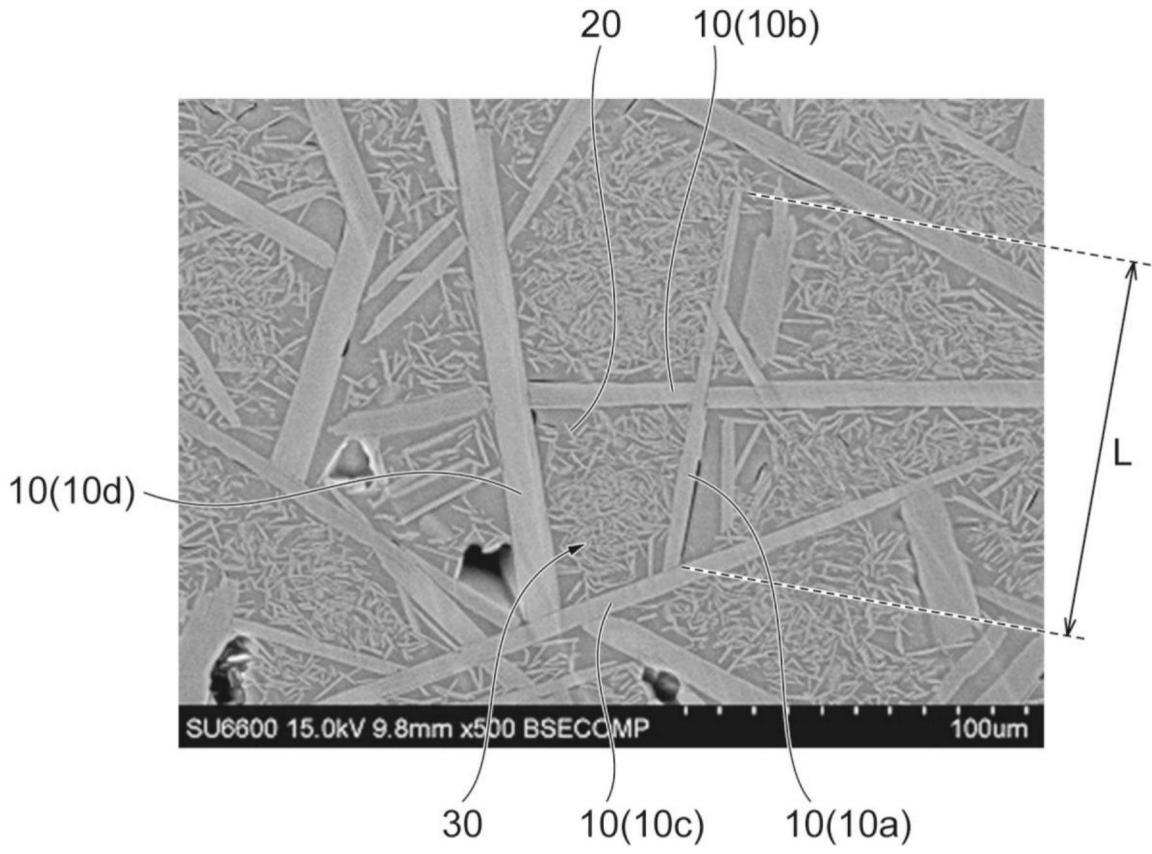


图1

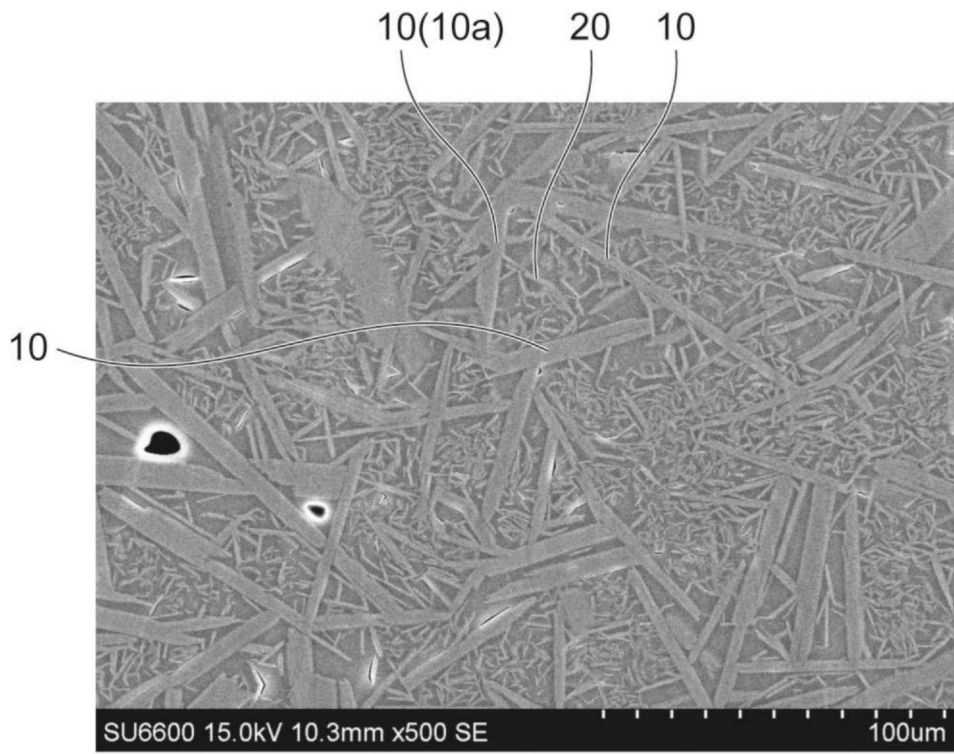


图2

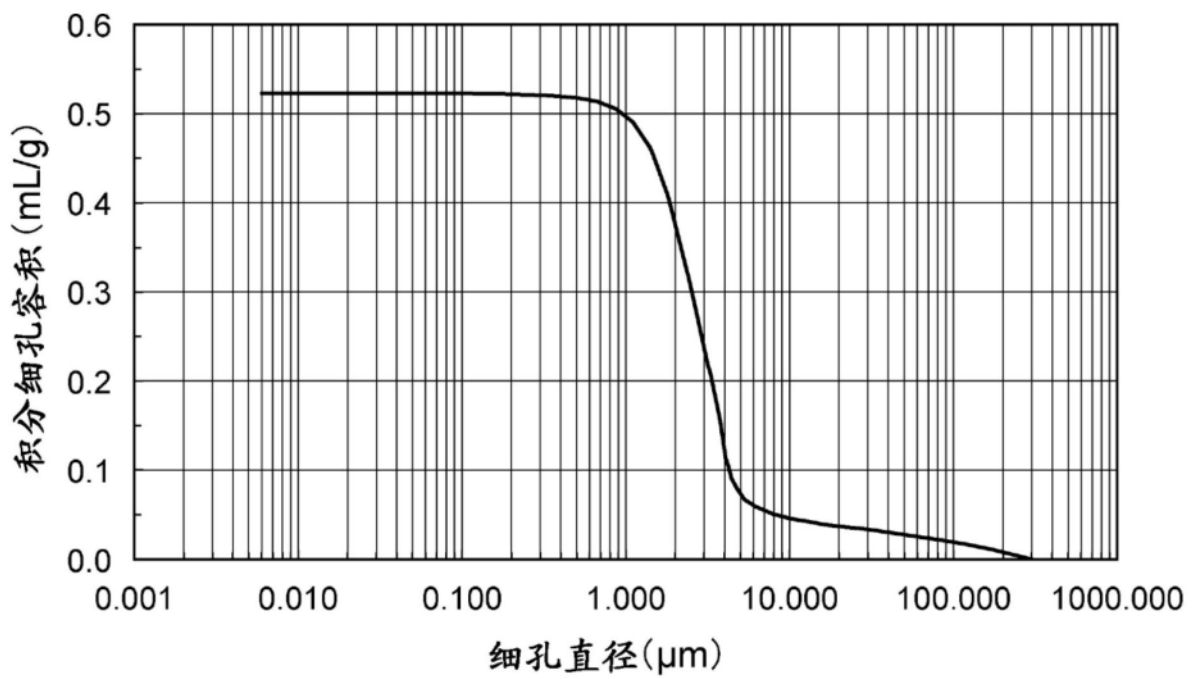


图3

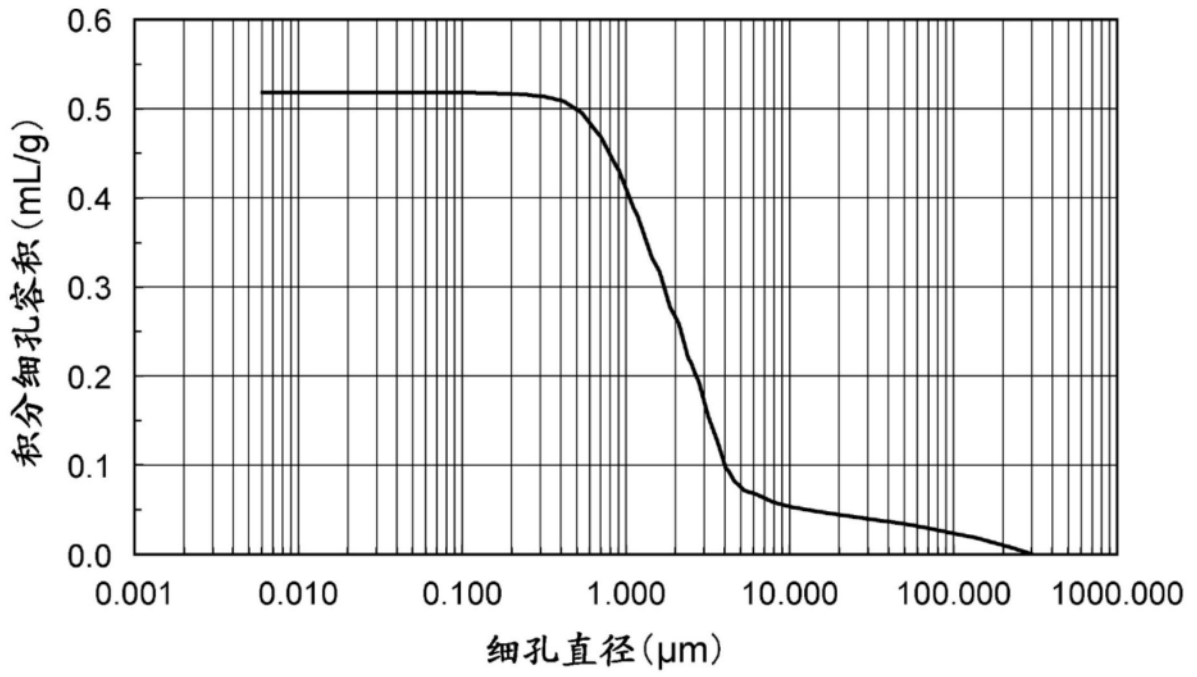


图4

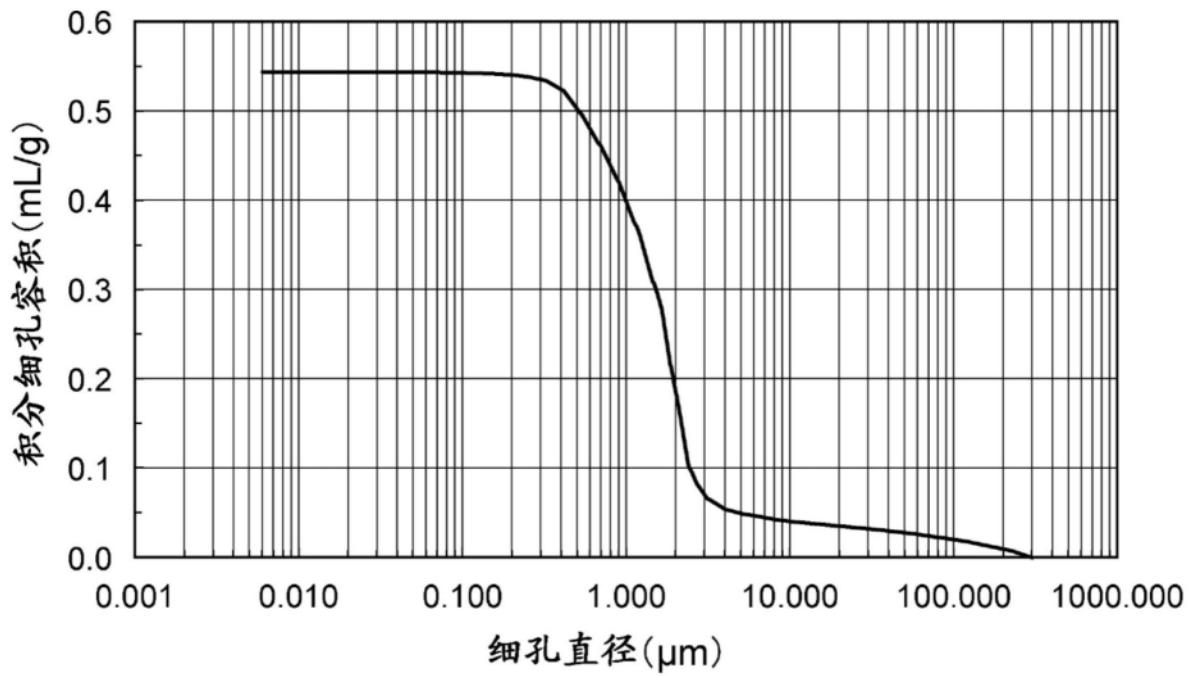


图5

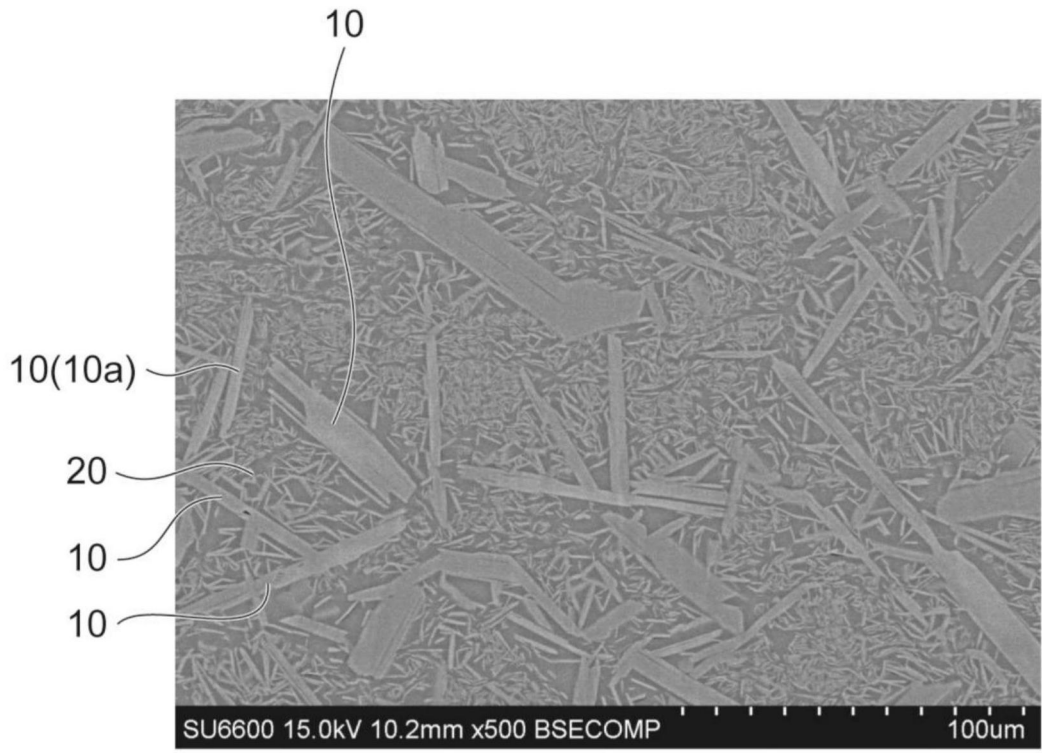


图6

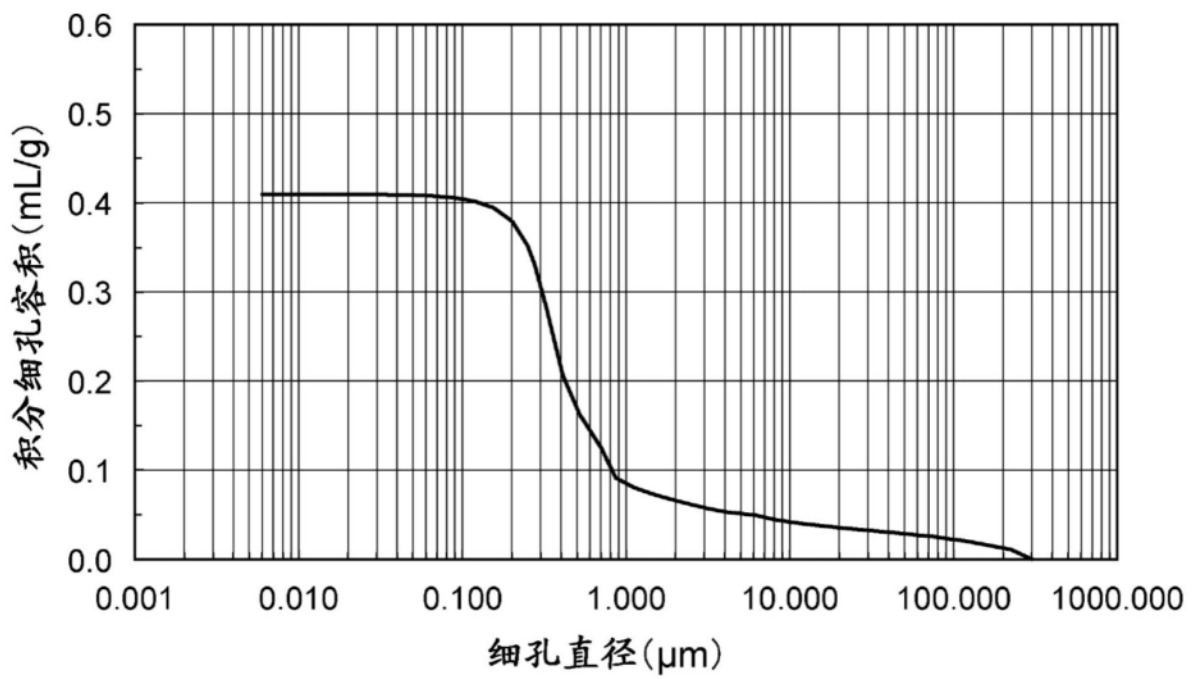


图7

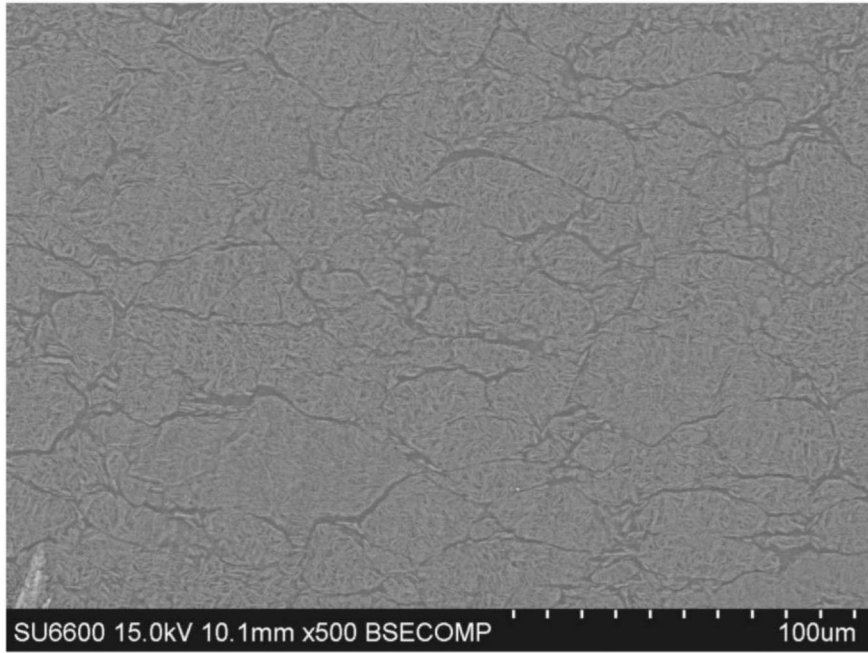


图8