

【發明說明書】

【中文發明名稱】

六方晶氮化硼粉末、其之製造方法、樹脂組成物及樹脂片

【英文發明名稱】

Hexagonal boron nitride powder, method for producing same, resin composition and resin sheet

【技術領域】

[0001] 本發明係關於六方晶氮化硼(以下亦單稱為「hBN」)粉末、其之製造方法、包含該hBN粉末之樹脂組成物及樹脂片，特別係關於含有以hBN之一次粒子所構成之凝聚物(以下亦單稱為「凝聚物」)之高純度hBN粉末、其之製造方法、以及包含該hBN粉末之樹脂組成物及樹脂片。

【先前技術】

[0002] hBN粒子由於具有類似石墨之層狀構造，且導熱性、電絕緣性、化學安定性、固體潤滑性、耐熱衝擊性等之特性皆優，故活用該等特性而被使用作為絕緣散熱材、固體潤滑劑、固體離型劑、hBN燒結體製造用原料等。

[0003] 過往hBN粉末一般係混合硼酸或硼砂等之硼化

合物，與三聚氰胺或脲等之氮化合物，在氮環境下或非氧化性氣體環境下，以較低溫進行燒成而製造低結晶性之粗製hBN粉末，其次將此取得之粗製hBN粉末在非氧化性氣體環境下，以高溫進行燒成使其結晶成長來取得(專利文獻1~3)。

[0004] 使此種hBN粉末作為填料而被含有於環氧樹脂或聚矽氧橡膠等之樹脂材料中而成之片材或膠帶、潤滑脂等係使用作為例如具有使由電子零件產生之熱效率良好地進行散熱用之電絕緣性之導熱性片或導熱性潤滑脂等之導熱性構件。為了更加提升此等導熱性構件之導熱性，已實施嘗試提高導熱性構件中之hBN粉末之填充率。

[0005] 近年來以提高導熱性片中之hBN粉末之填充性及抑制定向各向異性為目的，採用將包含hBN之一次粒子凝聚而成之二次粒子(凝聚物)之hBN粉末混合於樹脂之方法(專利文獻4、5)。

然而，凝聚物之強度若不充足，則有在與樹脂之複合化過程中導致凝聚物崩壞，導熱性片產生定向各向異性，又，為了防止凝聚物之崩壞而無法充分地提高導熱性片中之hBN粉末之填充率，而導熱性降低的問題。

[0006] 因此，以提升hBN粉末在導熱性片中之填充率及提升導熱性為目的，已嘗試使碳化硼在氮環境中在1800℃以上之條件下進行氮化處理後，藉由混合三氧化二硼或其前驅物，進行燒成去除碳成分，而取得hBN粉末(專利文獻6、7)。

[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】

[發明所欲解決之課題]

[0008] hBN之一次粒子一般為鱗片狀之粒子形狀，一次粒子之平均長徑與平均厚度之比(平均長徑/平均厚度)為大時，則有利於提升電絕緣性。然而，若提升包含平均長徑對平均厚度之比為大之hBN一次粒子之hBN粉末填充率時，一次粒子容易對齊成一定方向，再如使包含hBN粉末之樹脂組成物成形而成之導熱性片般之成形品中，特性上容易產生定向各向異性。此種定向各向異性若產生時，則導熱性、電絕緣性等之特性降低。

又，碳化硼之氮化硼化由於反應速度非常慢，故在僅使碳化硼與氮反應之方法中，則有需要長時間反應而製造成本增加之問題，且由該等之製造方法所得之hBN粉末之

導熱性及電絕緣性仍並不充分，仍希望更加提升。

本發明之課題在於提供一種 hBN 粉末、其之製造方法，以及包含該 hBN 粉末之樹脂組成物及樹脂片；該 hBN 粉末為含有以平均長徑對平均厚度之比為大之 hBN 一次粒子所構成之凝聚物之高純度 hBN 粉末，且使用於樹脂組成物或樹脂片時，具有比過往之 hBN 粉末更加優異之導熱性及電絕緣性。

[用以解決課題之手段]

[0009] 發明者等經過精心研討之結果，發現藉由一種包含 hBN 一次粒子凝聚物之 hBN 粉末，將一次粒子之平均長徑(L_1)對平均厚度(d_1)之比 $[L_1/d_1]$ 、振實密度及 BET 比表面積作成特定範圍，且 hBN 粉末之粒徑分布曲線在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍為特定形狀之雙峰分布曲線，即可解決前述課題。

本發明係根據上述之知識見解者。

[0010] 即，本發明提供如以下之 [1]~[10] 者。

[1] 一種六方晶氮化硼粉末，其係包含六方晶氮化硼之一次粒子之凝聚物，該六方晶氮化硼粉末之一次粒子之平均長徑(L_1)對平均厚度(d_1)之比 $[L_1/d_1]$ 為 10 以上 25 以下，振實密度為 0.80g/cm^3 以上，及 BET 比表面積未滿 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ ，

展示該六方晶氮化硼粉末之體積基準之頻度分布之粒徑分布曲線為雙峰分布曲線，該雙峰分布曲線為在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍具有第 1 波峰與存在於比該第 1 波峰還小

粒徑側之第2波峰，

該第2波峰高度(H_B)對該第1波峰高度(H_A)之波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$ 為0.90以下。

[2] 如前述[1]之六方晶氮化硼粉末，其中展示已被分級成 $45\mu\text{m}$ 以上 $95\mu\text{m}$ 以下粒徑之前述六方晶氮化硼粉末之體積基準之頻度分布之粒徑分布曲線中，在粒徑 $45\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下之範圍內具有1個最大波峰，且對使前述已被分級之六方晶氮化硼粉末分散於水而成之分散液進行1分鐘超音波處理時之以下述式(1)所算出之前述最大波峰之波峰減少率為35%以上70%以下；

波峰減少率 $=[(\text{處理前之最大波峰高度}(a))-(\text{處理後之最大波峰高度}(b))]\times 100/(\text{處理前之最大波峰高度}(a))$ (1)

[3] 如前述[1]或[2]之六方晶氮化硼粉末，其中微晶徑為 $260\text{\AA}$ 以上 $1000\text{\AA}$ 以下。

[4] 如前述[1]~[3]中任一項之六方晶氮化硼粉末，其中一次粒子之平均長徑(L_1)為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。

[5] 一種樹脂組成物，其係含有10體積%以上90體積%以下之如前述[1]~[4]中任一項之六方晶氮化硼粉末。

[6] 一種樹脂片，其係由如前述[5]之樹脂組成物或其硬化物所構成。

[7] 如前述[1]~[4]中任一項之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係具有：將包含氮化硼微粉末(A)50質量%以上90質量%以下，及組成式 $B_2O_{(3+X)}H_{2X}$ [但， $X=0\sim 3$]所示之硼化合物(B)10質量%以上50質量%以下之混合粉末100質

量份，與以碳換算為1.0質量份以上20質量份以下之碳源(C)，及0.01質量份以上5.0質量份以下之鈣化合物(D)予以混合使其成形後，在包含氮氣之環境下進行燒成之步驟；

該氮化硼微粉末(A)之一次粒子之平均長徑(L_2)對平均厚度(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，及微晶徑為 $150\text{\AA}$ 以上 $400\text{\AA}$ 以下。

[8] 如前述[7]之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中碳源(C)為1種以上選自石墨及碳化硼。

[9] 如前述[7]或[8]之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中碳源(C)為碳化硼，該碳化硼之50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下。

[10] 一種分級六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係將以如前述[7]~[9]中任一項之製造方法所得之六方晶氮化硼粉末更加進行分級而得之分級六方晶氮化硼粉末之製造方法，且展示該分級六方晶氮化硼粉末之體積基準之頻度分布之粒徑分布曲線為在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍具有最大波峰之單峰分布曲線。

[發明之效果]

[0011] 根據本發明，可提供一種hBN粉末、其之製造方法，以及包含該hBN粉末之樹脂組成物及樹脂片；該hBN粉末為含有以平均長徑(L_1)對平均厚度(d_1)之比 $[L_1/d_1]$ 為大之hBN一次粒子所構成之凝聚物之高純度hBN粉末，

且在使用於樹脂組成物或樹脂片時，具有比過往hBN粉末更加優異之導熱性及電絕緣性。

【圖式簡單說明】

[0012]

[圖1] 本發明之hBN之一次粒子凝聚物之模式圖。

[圖2] 實施例1取得之hBN之一次粒子凝聚物之SEM圖。

[圖3] 實施例1取得之hBN一次粒子凝聚物之放大SEM圖。

[圖4] 比較例1取得之hBN之一次粒子凝聚物之放大SEM圖。

[圖5] 實施例1之粒徑分布曲線圖。

[圖6] 算出本發明之波峰減少率所使用之超音波處理前後之粒徑分布曲線之參考圖。

[圖7] 本發明之包含六方晶氮化硼粉末之樹脂片之模式圖。

【實施方式】

[0013]

[六方晶氮化硼粉末]

本發明之六方晶氮化硼(hBN)粉末為包含hBN之一次粒子凝聚物之六方晶氮化硼粉末，且一次粒子之平均長徑(L_1)對平均厚度(d_1)之比 $[L_1/d_1]$ 為10以上25以下，振實密度

為 0.80g/cm^3 以上，及 BET 比表面積未滿 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ ，展示該六方晶氮化硼粉末之體積基準之頻度分布之粒徑分布曲線為雙峰分布曲線，該雙峰分布曲線為在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍具有第 1 波峰與存在於比該第 1 波峰還小粒徑側之第 2 波峰，該第 2 波峰高度 (H_B) 對第 1 波峰高度 (H_A) 之波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$ 為 0.90 以下。

本說明書中，「平均長徑」係指一次粒子之長徑之數平均值，「平均厚度」係指一次粒子之厚度之數平均值。又，「長徑」係指鱗片狀粒子之平面方向之最大徑。

又，「波峰之高度」係指展示粉末之體積基準頻度分布之粒徑分布曲線中之波峰之頻度(%)之值。又，波峰之頻度之值係對應於粒子數，即波峰之頻度越高，意指對應該波峰之粒徑之粒子數越多。

[0014] 根據本發明，可取得一種 hBN 粉末，其係含有以平均長徑 (L_1) 對平均厚度 (d_1) 之比 $[L_1/d_1]$ 為大之 hBN 一次粒子所構成之凝聚物之高純度 hBN 粉末，且在使用於樹脂組成物或樹脂片時，具有比過往之 hBN 粉末更加優異之導熱性及電絕緣性。取得該種效果之理由並不確定，但推測係如以下所述。

一般而言，hBN 粉末之一次粒子之平均長徑對平均厚度之比若大時，則一次粒子彼此之相互作用降低，凝聚物之強度降低，而無法維持顆粒形狀，一次粒子變得容易定向。因此，雖有利於提升電絕緣性，但導熱性卻降低。

然而，本發明之 hBN 粉末之粒徑分布曲線在粒徑

500 μm 以下之範圍具有存在於大粒徑側之第1波峰與存在於比該第1波峰還小粒徑側之第2波峰的雙峰分布曲線，該第2波峰高度(H_B)對該第1波峰高度(H_A)之波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$ 為0.90以下，大粒徑側之頻度高，即粒徑大之hBN粉末之含量為多。並且，認為由於振實密度高，且BET比表面積低，故凝聚物不會崩壞而能維持緻密之顆粒形狀。因此，認為即使包含以平均長徑對平均厚度之比為大之一次粒子所構成之凝聚物，在取得之樹脂片內hBN之一次粒子仍可維持無規定向，並且由於被導入顆粒內之樹脂量減少，而可同時取得優異之導熱性及電絕緣性。

但，該等僅為推測，本發明並係受限於該等機制。

[0015]

<一次粒子>

本發明之hBN粉末之一次粒子之平均長徑(L_1)在從提升導熱性及電絕緣性之觀點，以0.5 μm 以上20 μm 以下為佳，較佳為0.5 μm 以上18 μm 以下，更佳為1.0 μm 以上16 μm 以下，較更佳為3.0 μm 以上14 μm 以下，較更佳為4.0 μm 以上12 μm 以下，較更佳為5.0 μm 以上10 μm 以下，較更佳為6.0 μm 以上8.0 μm 以下。

尚且，一次粒子之平均長徑(L_1)為一次粒子之長徑之數平均值，根據實施例記載之方法所測量者。

[0016] 本發明之hBN粉末之一次粒子之平均長徑(L_1)對平均厚度(d_1)之比 $[L_1/d_1]$ (以下亦單稱為「比 $[L_1/d_1]$ 」)在從提升導熱性及電絕緣性之觀點為10以上25以下，以11以

上23以下為佳，較佳為12以上20以下，更佳為13以上18以下，較更佳為14以上17以下，較更佳為14.5以上17.5以下。

尚且，hBN粉末所包含之一次粒子之比 $[L_1/d_1]$ 係根據實施例記載之方法所測量者。

[0017]

<hBN粉末>

本發明之hBN粉末之振實密度在從使凝聚物之強度提升，且提升導熱性及電絕緣性之觀點為 0.80g/cm^3 以上，以 0.81g/cm^3 以上為佳，較佳為 0.82g/cm^3 以上，更佳為 0.83g/cm^3 以上，較更佳為 0.84g/cm^3 以上、較更佳為 0.85g/cm^3 以上。又，hBN粉末之振實密度係以 1.9g/cm^3 以下為佳。

尚且，hBN粉末之振實密度係根據實施例記載之方法所測量者。

[0018] 本發明之hBN粉末之BET比表面積在從提升導熱性及電絕緣性之觀點為未滿 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ ，以 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下為佳，較佳為 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較更佳為 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較更佳為 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

BET比表面積未滿 $5\text{m}^2/\text{g}$ 時，hBN粉末所包含之凝聚物之比表面積亦變小，在製造樹脂組成物之際可減少被導入凝聚物內部之樹脂成分之量。因此，認為相對性地存在凝聚物間之樹脂成分之量變多，凝聚物對樹脂成分之分散性

提升，hBN粉末與樹脂成分之相性變得良好，促使導熱性及電絕緣性提升。

尚且，hBN粉末之BET比表面積係根據實施例記載之使用流動法之BET1點法所測量者。

[0019] 展示本發明之hBN粉末之體積基準頻度分布之粒徑分布曲線在從提升導熱性及電絕緣性之觀點係為在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍具有第1波峰與存在於比該第1波峰還小粒徑側之第2波峰之雙峰分布曲線，該第2波峰高度(H_B)對該第1波峰高度(H_A)之波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$ (以下亦單稱為「波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$ 」)為0.90以下，以0.10以上0.90以下為佳，較佳為0.30以上0.87以下，更佳為0.50以上0.85以下，較更佳為0.60以上0.83以下，較更佳為0.70以上0.80以下。

前述粒徑分布曲線係為例如使用雷射繞射散射法之粒度分布計[日機裝(股)製，機種名「Microtrack MT3300EXII」]而得，在頻度係係以體積基準之分率所示之粒度分布曲線中，將存在於大粒徑側之極大波峰設為第1波峰，存在於比該第1波峰還小粒徑側者作為第2波峰，並從個別波峰之最大高度導出第1波峰高度(H_A)及第2波峰高度(H_B)，且從取得之第1波峰及第2波峰之高度算出波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$ 者。

[0020] 又，將前述粒徑分布曲線中第1波峰及第2波峰之最大高度之粒徑分別設為第1波峰頂之粒徑(T_A)及第2波峰頂之粒徑(T_B)，第1波峰頂之粒徑(T_A)係以 $40\mu\text{m}$ 以上

300 μm 以下為佳，較佳為50 μm 以上200 μm 以下，更佳為60 μm 以上100 μm 以下，較更佳為65 μm 以上80 μm 以下。

又，第2波峰頂之粒徑(T_B)係以5 μm 以上30 μm 以下為佳，較佳為7 μm 以上25 μm 以下，更佳為10 μm 以上20 μm 以下，較更佳為10 μm 以上15 μm 以下。

此等2個波峰頂之粒徑之差 $[(T_A)-(T_B)]$ 係以20 μm 以上100 μm 以下為佳，較佳為30 μm 以上90 μm 以下，更佳為40 μm 以上80 μm 以下，較更佳為50 μm 以上70 μm 以下。

並且，在前述粒徑分布曲線中將第1波峰與第2波峰間之極小點之粒徑設微波峰谷之粒徑，該波峰谷之粒徑係以10 μm 以上60 μm 以下為佳，較佳為20 μm 以上50 μm 以下，更佳為30 μm 以上40 μm 以下。

圖5為導出上述各種數值所使用之實施例1之粒徑分布曲線。

[0021] 本發明之hBN粉末在展示已被分級成45 μm 以上95 μm 以下粒徑之該hBN粉末之粒徑分布曲線中，在粒徑45 μm 以上150 μm 以下之範圍內具有1個最大波峰，且對使前述已被分級之hBN粉末分散於水而成之分散液進行1分鐘超音波處理時之以下述式(1)所算出之上述最大波峰之波峰減少率係以35%以上70%以下為佳。

波峰減少率 $=[(\text{處理前之最大波峰高度}(a))-(\text{處理後之最大波峰高度}(b))]\times 100/(\text{處理前之最大波峰高度}(a))$ (1)

前述粒徑分布曲線係使用由雷射繞射散射法所成之粒度分布計來測量，此波峰減少率越低則表示hBN粉末之崩

壞強度越高，且波峰減少率係成為表示hBN粉末之崩壞強度之指標。因此，藉由將波峰減少率作成70%以下，在與樹脂之複合化過程中可防止或抑制凝聚物之崩壞。又，藉由將波峰減少率作成35%以上，在使用當作使樹脂組成物成形而成之樹脂片時，成形性提升，且樹脂片內凝聚物適度地變形。因此，認為由於填料即hBN粉末之接觸性提升，且形成熱傳導通道而展現高導熱性，並且藉由因變形而崩壞之hBN之一次粒子定向於樹脂片之平面方向，而形成在平面方向之長電通道，促使電絕緣性提升。

從該觀點，hBN粉末之波峰減少率較佳為36%以上60%以下，更佳為36.5%以上55%以下，較更佳為37%以上50%以下，較更佳為37.5%以上47%以下，較更佳為38%以上45%以下。

尚且，hBN粉末之波峰減少率係根據實施例記載之方法所測量者。

又，本發明中「被分級成45 μ m以上95 μ m以下之粒徑」係指規定提供至測量波峰減少率之本發明之hBN粉末之前處理條件者，而並非係規定本發明之hBN粉末自身者。

又，上述之被分級成45 μ m以上95 μ m以下粒徑之該hBN粉末之粒徑分布曲線中，在粒徑45 μ m以上150 μ m以下之範圍內具有1個最大波峰，亦可在比分級點還大之粒徑範圍，即在超過95 μ m且150 μ m以下之範圍具有最大波峰。被分級之hBN粉末也有因其粒子之形狀而通過篩之情況，

其係由於在藉由雷射繞射散射法計數粒子之際，也會有被算成比實際之尺寸還大之粒徑，將二個粒子算成一個，或將長徑當成球狀來計算之情況。

[0022] 本發明之hBN粉末之微晶徑在從提升導熱性之觀點，以260Å以上1000Å以下為佳，較佳為280Å以上750Å以下，更佳為300Å以上500Å以下，較更佳為350Å以上450Å以下。微晶徑在260Å以上時，可抑制微晶之不整合性，且展現高導熱性。又，微晶徑在1000Å以下時，可抑制導熱性之各向異性。

尚且，此微晶徑係根據實施例記載之方法所測量者。

[0023] 本發明之hBN粉末由於包含上述凝聚物，故凝聚物不會崩壞而可維持顆粒形狀，且即使提高樹脂組成物中之hBN粉末之填充率，仍可防止或抑制一次粒子定向成一定方向。因此，藉由使用該hBN粉末，可取得具有優異導熱性及電絕緣性之樹脂組成物及樹脂片。

[0024] 本發明之hBN粉末之純度，即本發明之hBN粉末中之hBN之純度在從提升導熱性之觀點，以96質量%以上為佳，較佳為98質量%以上，更佳為99質量%以上，較更佳為99.5質量%以上，較更佳為99.8質量%以上。

尚且，此hBN粉末之純度係可根據實施例記載之方法來測量。

[0025] 本發明之hBN粉末中之氧化硼之含量(以下亦單稱為「B₂O₃含量」)在從提升導熱性及生產有利性之觀點，以0.001質量%以上0.120質量%以下為佳，較佳為

0.005質量%以上0.110質量%以下，更佳為0.008質量%以上0.100質量%以下，較更佳為0.010質量%以上0.080質量%以下，較更佳為0.020質量%以上0.070質量%以下。

尚且，此 B_2O_3 含量係可根據實施例記載之方法來測量。

本發明之 hBN 粉末中之氧化鈣之含量(以下亦單稱為「CaO 含量」)在從提升導熱性之觀點，以 0.50 質量%以下為佳，較佳為 0.20 質量%以下，更佳為 0.10 質量%以下，較更佳為 0.05 質量%以下，較更佳為 0.04 質量%以下，較更佳為 0.03 質量%以下，較更佳為 0.02 質量%以下。

尚且，此 hBN 粉末中之 CaO 之含量係可根據實施例記載之方法來測量。

本發明之 hBN 粉末中之碳之含量在從提升導熱性及電絕緣性之觀點，以 0.50 質量%以下為佳，較佳為 0.20 質量%以下，更佳為 0.10 質量%以下，較更佳為 0.05 質量%以下，較更佳為 0.04 質量%以下，較更佳為 0.03 質量%以下，較更佳為 0.02 質量%以下。

尚且，此 hBN 粉末中之碳之含量係可根據實施例記載之方法來測量。

[0026]

<表面處理>

本發明之 hBN 粉末在分散於樹脂成分中而製造樹脂組成物之際，在提升對樹脂成分之分散性，使加工性提升等之目的上，因應必要亦可使用各種耦合劑等施加表面處

理。

[0027]

(耦合劑)

作為耦合劑，可舉出如矽烷系、鈦酸鹽系、鋁系等，該等之中從效果之觀點，以矽烷系耦合劑為佳。作為矽烷系耦合劑，特別細較佳使用 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]

[六方晶氮化硼粉末之製造方法]

本發明之六方晶氮化硼粉末(hBN粉末)在從提升導熱性及電絕緣性之觀點，以藉由具有將包含氮化硼微粉末(A)(以下亦單稱為「BN微粉末(A)」)50質量%以上90質量%以下，及組成式 $B_2O_{(3+X)}H_{2X}$ [但， $X=0\sim 3$]所示之硼化合物(B)10質量%以上50質量%以下之混合粉末100質量份，與以碳換算為1.0質量份以上20質量份以下之碳源(C)及0.01質量份以上5質量份以下之鈣化合物(D)予以並成形後，在包含氮氣之環境下進行燒成之步驟之製造方法來取得為佳。

尚且，本發明之hBN粉末係以在上述燒成步驟後更加

實施粉碎及分級之至少1者來取得hBN粉末為佳，以實施粉碎及分級之兩者來取得hBN粉末為佳。

以下，說明關於包含BN微粉末(A)及硼化合物(B)之混合粉末、碳源(C)以及鈣化合物(D)，其次，說明關於混合、成形、燒成、粉碎及分級之各步驟。

[0029]

<混合粉末>

本發明之製造方法使用之混合粉末包含BN微粉末(A)50質量%以上90質量%以下，及硼化合物(B)10質量%以上50質量%以下。

BN微粉末(A)，其之一次粒子之平均長徑(L_2)對平均厚度(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，微晶徑為 $150\text{\AA}$ 以上 $400\text{\AA}$ 以下。

在由此種包含BN微粉末(A)之前述混合粉末所得之成形體中由於BN粒子密集，在燒成中成形體中之BN粒子彼此在已交縱之狀態下粒子成長，而可取得包含緻密且強固之凝聚物之hBN粉末。藉此可防止及抑制在後述之樹脂組成物及樹脂片中之凝聚物之崩壞，且可提升樹脂組成物及樹脂片之導熱性及電絕緣性。

前述混合粉末係以混合BN微粉末(A)與硼化合物(B)，以BN微粉末(A)之含量成為50質量%以上90質量%以下，硼化合物(B)之含量成為10質量%以上50質量%以下之方式

取得為佳。

[0030]

[氮化硼微粉末(A)]

氮化硼微粉末(BN微粉末)(A)為具有六方晶之結晶構造者，BN微粉末(A)之一次粒子之比 $[L_2/d_2]$ ，從提升導熱性及電絕緣性之觀點為2.0以上15以下，以5.0以上10以下為佳，較佳為5.0以上8.0以下，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} ，從提升導熱性及電絕緣性之觀點為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，以 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下，較更佳為 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下，較更佳為 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $0.90\mu\text{m}$ 以下，較更佳為 $0.30\mu\text{m}$ 以上 $0.80\mu\text{m}$ 以下。

BN微粉末(A)之BET比表面積，從提升導熱性及電絕緣性之觀點為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下，以 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下為佳，較佳為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較更佳為 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較更佳為 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $12\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較更佳為 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $11\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較更佳為 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

BN微粉末(A)之微晶徑從導熱性及電絕緣性之觀點為 $150\text{\AA}$ 以上 $400\text{\AA}$ 以下，以 $180\text{\AA}$ 以上 $400\text{\AA}$ 以下為佳，較佳為 $200\text{\AA}$ 以上 $400\text{\AA}$ 以下，更佳為 $220\text{\AA}$ 以上 $350\text{\AA}$ 以下，較更佳為 $230\text{\AA}$ 以上 $320\text{\AA}$ 以下，較更佳為 $240\text{\AA}$ 以上 $300\text{\AA}$ 以下。

BN微粉末(A)之純度係以95質量%以上為佳，較佳為

97質量%以上，更佳為99質量%以上。

尚且，BN微粉末(A)之比 $[L_2/d_2]$ 、50%體積累積粒徑 D_{50} 、BET比表面積及微晶徑係根據實施例記載之方法所測量者。

[0031] 前述混合粉末中之BN微粉末(A)之含量為50質量%以上90質量%以下。前述混合粉末中之BN微粉末(A)之含量為50質量%以上時，藉由將該混合粉末使用作為原料，而能以高效率地製造本發明之hBN粉末。BN微粉末(A)之含量為90質量%以下時，可抑制BN微粉末(A)之使用量而有效率地進行製造。從該等觀點，前述混合粉末中之BN微粉末(A)之含量係以55質量%以上為佳，較佳為60質量%以上，更佳為65質量%以上，又以85質量%以下為佳，較佳為80質量%以下、更佳為75質量%以下、較更佳為70質量%以下。

[0032]

[硼化合物(B)]

組成式 $B_2O_{(3+X)}H_{2X}$ [但， $X=0\sim 3$]所示之硼化合物(B)，可舉出如選自正硼酸(H_3BO_3)、偏硼酸(HBO_2)、四硼酸($H_2B_4O_7$)等之硼含氧酸及無水硼酸(B_2O_3)等之硼氧化物之1種或2種以上。其中從取得容易且與BN微粉末(A)之混合性良好之觀點，以無水硼酸(B_2O_3)為佳。

硼化合物(B)之純度係以90質量%以上為佳，較佳為95質量%以上，更佳為99質量%以上，較更佳為100質量%。

[0033] 前述混合粉末中之硼化合物(B)之含量為10質

量%以上50質量%以下。前述混合粉末中之硼化合物(B)之含量為10質量%以上時，可抑制BN微粉末(A)之使用量而有效率地進行製造。硼化合物(B)之含量為50質量%以下時，能以高效率地製造本發明之hBN粉末。從該等觀點，前述混合粉末中之硼化合物(B)之含量係以15質量%以上為佳，較佳為20質量%以上，更佳為25質量%以上，較更佳為30質量%以上，又以45質量%以下為佳，較佳為40質量%以下，更佳為35質量%以下。

[0034] 尚且，前述混合粉末中之BN微粉末(A)及硼化合物(B)之合計含量係以90質量%以上為佳，較佳為95質量%以上，更佳為99質量%以上，較更佳為100質量%。

前述混合粉末在不阻礙本發明之效果範圍內，亦可含有其他成分，前述混合粉末中之其他成分之含量係以10質量%以下為佳，較佳為5質量%以下，更佳為1質量%以下，以不含有其他成分為更佳。

[0035]

<碳源(C)>

本發明之製造方法係對前述混合粉末100質量份，混合以碳換算為1.0質量份以上20質量份以下之碳源(C)。

本發明之製造方法所使用之碳源(C)為碳或含碳化合物。作為本發明使用之碳源(C)，可舉出如石墨之外，尚可舉出如碳黑、碳化硼、糖類、三聚氰胺、苯酚樹脂等，較佳為選自石墨及碳化硼之1種以上。又，碳源(C)在從凝聚物之強度觀點及減低製造成本之觀點，亦可併用石墨及

碳化硼。

碳源(C)中之碳之含量係以90質量%以上為佳，較佳為95質量%以上，更佳為99質量%以上，較更佳為100質量%。

碳源(C)在以碳換算為1.0質量份以上時，由於一次粒子之粒成長受到促進，且硼化合物之氮化進行而提升凝聚物之結晶性，故凝聚物之崩壞強度提升。碳源(C)在以碳換算為20質量份以下時，防止未反應之碳成分殘留作為異物即黑色異物，且提升白色度或電絕緣性。從該等觀點，相對於前述混合粉末100質量份之碳源(C)之配合量，在以碳換算係以1.5質量份以上15質量份以下為佳，較佳為2.0質量份以上10質量份以下，更佳為2.5質量份以上7.0質量份以下，較更佳為3.0質量份以上5.0質量份以下。

尚且，作為後述之鈣化合物(D)，在使用碳酸鈣等之含碳之鈣化合物時，該含碳之鈣化合物之配合量係不被包括在碳源(C)之配合量，而係作為包含在鈣化合物(D)之配合量中者。

[0036] 本發明之製造方法中，碳源(C)在從提升導熱性及電絕緣性之觀點，以碳化硼(以下亦單稱為「 B_4C 」)為佳。

藉此，以碳化硼結晶內之碳為起點，而開始hBN之生成，從1mol之 B_4C 生成4mol之hBN，促進hBN一次粒子朝厚度方向之粒成長，且亦賦予生成緻密且強固之凝聚物，故也有利於提升熱傳導率及電絕緣性。又，與樹脂之複合

化過程中可維持顆粒形狀，且防止或抑制凝聚物之崩壞。

又，在併用石墨及碳化硼作為碳源(C)時，在與僅用碳化硼之情況相比，燒成時間變短且可減低製造成本，且，可減低碳化硼所造成之黑色異物數量。並且，比起在僅使用石墨作為碳源(C)之際，藉由從石墨表面生成之結晶核溶解析出而成長之hBN粉末，更能製造出包含維持碳化硼粒子形態之緻密且強固之凝聚物之hBN粉末。

碳化硼中之碳化硼之純度係以90質量%以上為佳，較佳為95質量%以上，更佳為99質量%以上，較更佳為100質量%。

碳化硼之50%體積累積粒徑 D_{50} 係以 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下為佳。碳化硼粉末之 D_{50} 在 $1.0\mu\text{m}$ 以上時，hBN之一次粒子之粒徑增大而變得有利於生成緻密且強固之凝聚物，且可提升導熱性。又，在 $200\mu\text{m}$ 以下時，燒成時間變短，可減低製造成本，可減低碳化硼所造成之黑色異物數量，而可取得適合同時兼具優異導熱性與電絕緣性之凝聚物。

從此等觀點，碳化硼粉末之50%體積累積粒徑 D_{50} 係以 $5.0\mu\text{m}$ 以上為佳，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $30\mu\text{m}$ 以上，較更佳為 $50\mu\text{m}$ 以上，又以好 $150\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $80\mu\text{m}$ 以下，較更佳為 $70\mu\text{m}$ 以下。

尚且，碳化硼粉末之 D_{50} 係根據實施例記載之方法所測量者。

[0037]

<鈣化合物(D)>

本發明之製造方法係對前述混合粉末100質量份混合0.01質量份以上5.0質量份以下之鈣化合物(D)(以下亦單稱為「Ca化合物」)。藉此，可提高振實密度，可減低BET比表面積，而賦予緻密且強固之凝聚物之生成。

作為Ca化合物，可舉出如碳酸鈣、氧化鈣、氟化鈣、氯化鈣等。此等之中，以碳酸鈣為佳。

Ca化合物中之碳酸鈣之含量係以90質量%以上為佳，較佳為95質量%以上、更佳為99質量%以上、較更佳為100質量%。

Ca化合物之配合量在從提升導熱性及電絕緣性之觀點，相對於前述混合粉末100質量份，以0.05質量份以上3.0質量份以下為佳，較佳為0.10質量份以上2.0質量份以下，更佳為0.20質量份以上1.0質量份以下，較更佳為0.30質量份以上0.80質量份以下，較更佳為0.30質量份以上0.50質量份以下。

[0038]

(混合)

本發明之製造方法係具有先混合BN微粉末(A)及硼化合物(B)取得混合粉末後，混合該混合粉末與碳源(C)及Ca化合物(D)而取得混合物之混合步驟。該等混合方法並無特別限制，可為濕式混合及乾式混合之任一者，以濕式混合為佳。濕式混合係可使用亨歇爾混合機、球磨機、帶式混合機等之一般混合機來進行。

又，混合之際，亦可添加黏合劑進行混合。作為此黏

合劑，並無特別限制，可舉出如聚乙烯醇(PVA)、纖維素、聚偏二氟乙烯(PVDF)等之樹脂，較佳使用聚乙烯醇。

黏合劑係以使用當作使該等樹脂溶解於水而成之黏合劑水溶液為佳。此黏合劑水溶液中之樹脂含量係以1質量%以上15質量%以下為佳，較佳為1質量%以上10質量%以下，更佳為1質量%以上5質量%以下。相對於前述混合粉末100質量份之黏合劑水溶液之混合，即配合量係以1質量份以上20質量份以下為佳，較佳為5質量份以上15質量份以下，更佳為8質量份以上12質量份以下。

[0039]

(成形)

其次，具有將藉由上述混合而得之混合物成形成適當形狀而取得成形體之步驟。該形狀並無特別限制，從操作容易性之觀點，以錠片等之圓柱狀為佳。

成形在從hBN之一次粒子凝聚而成之凝聚物之強度提升、生產性、操作之良好度、反應性之觀點，以使剛成形後之成形體之密度成為 0.50g/cm^3 以上為佳，較佳為 0.80g/cm^3 以上，更佳為 1.0g/cm^3 以上，又以其成為 2.0g/cm^3 以下為佳，較佳為 1.8g/cm^3 以下，更佳為 1.5g/cm^3 以下之方式來進行。

尚且，「剛成形後之成形體之密度」在上述混合為濕式混合之情況，意指乾燥前之成形體之密度，在上述混合之際使用黏合劑及水之情況，「剛成形後之成形體之密度」則為包含黏合劑及水之成形體之密度。

[0040]

(燒成)

本發明之製造方法具有燒成藉由上述成形取得之成形體之步驟。加壓成形前述混合物作成成形體後，藉由燒成，成形體中所包含之硼化合物(B)，與碳源(C)及在使用碳酸鈣等作為Ca化合物(D)時碳酸鈣所包含之碳進行反應，而生成高崩壞強度之hBN凝聚物。又，藉由硼化合物(B)之硼與Ca化合物(D)之鈣形成助熔劑(flux)而促進結晶成長，而取得本發明之hBN粉末。尚且，在未成形就進行燒成時，難以充分製造高崩壞強度之hBN凝聚物。

燒成時之環境為包含氮氣之環境。包含氮氣之環境中之氮氣濃度係以60體積%以上為佳，較佳為80體積%以上，更佳為90體積%以上，較更佳為99體積%以上。氧氣體以少為宜。

燒成溫度係以1000℃以上2200℃以下為佳。燒成溫度若在1000℃以上，則會進行充分之還原氮化反應。又若在2200℃以下，則會防止引起hBN之分解。從該等觀點，燒成溫度係較佳為1500℃以上2200℃以下，更佳為1600℃以上2200℃以下，較更佳為1700℃以上2200℃以下。

燒成時間係以1小時以上20小時以下為佳。燒成時間在1時間以上則會充分進行還原氮化反應，而防止未反應之碳成分殘留作為黑色物。又在20小時以下則減少燒成成本。從此觀點，較佳為1小時以上19小時以下，更佳為3小時以上18小時以下，較更佳為5小時以上17小時以下，較

更佳為10小時以上16小時以下。

尚且，燒成之前亦可實施乾燥。乾燥溫度係以150℃以上400℃以下為佳，較佳為200℃以上400℃以下，乾燥時間係以20小時以下8小時以上為佳。

[0041]

(粉碎)

其次，將藉由燒成而得之燒成物予以粉碎為佳。

粉碎方法並無特別限制，可採用顎式粉碎(jaw crushing)，粗軋粉碎等。

(分級)

其次，在上述燒成步驟後，以將藉由粉碎而得之粉碎物予以分級為佳。

分級方法並無特別限制，可藉由振動篩裝置、氣流分級、水篩、遠心分離等進行分級。其中，以藉由振動篩裝置進行分級為佳。作為振動篩裝置，可舉出如乾式振動篩裝置[晃榮產業(股)製，商品名「佐藤式振動篩機」]等。

分級所使用之篩之篩孔係可因應使用包含取得之hBN粉末之樹脂組成物之導熱性構件之用途來適宜選擇。

將本發明之hBN粉末使用於樹脂片時，篩之篩孔係可因應樹脂片之膜厚而適宜選擇，以20 μm 以上500 μm 以下為佳，較佳為25 μm 以上400 μm 以下，更佳為30 μm 以上300 μm 以下，較更佳為35 μm 以上200 μm 以下，較更佳為40 μm 以上150 μm 以下。又，篩分時間係可根據所使用之篩之篩孔

及對裝置之投入量來適宜選擇，例如在使用篩孔 $95\mu\text{m}$ 之篩時，以作成在篩分時間 60 分鐘之條件下進行分級而得之篩孔 $95\mu\text{m}$ 篩下之粉末為佳。

[0042]

[分級六方晶氮化硼粉末]

本發明之六方晶氮化硼粉末(hBN粉末)亦可以展示分級 hBN 粉末之體積基準頻度分布之粒徑分布曲線成為單峰分布曲線之方式，更加進行分級該 hBN 粉末而作成分級六方晶氮化硼粉末(以下亦單稱為「分級 hBN 粉末」)。取得分級 hBN 粉末之分級方法並無特別限制，與前述 hBN 粉末之製造方法中之分級相同地可藉由振動篩裝置、氣流分級、水篩、遠心分離等進行分級。其中，以藉由振動篩裝置進行分級為佳。作為振動篩裝置，可舉出如乾式振動篩裝置[晃榮產業(股)製，商品名「佐藤式振動篩機」]等。

藉由振動篩裝置進行分級時，分級所使用之篩之篩孔係可因應將使包含取得之 hBN 粉末之樹脂組成物予以成形而成之樹脂片之膜厚來適宜選擇，以 $20\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $30\mu\text{m}$ 以上未滿 $400\mu\text{m}$ ，更佳為 $45\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、較更佳為 $60\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下、較更佳為 $75\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下。分級 hBN 粉末係取得作為上述篩孔之篩之篩下部分。

展示分級 hBN 粉末之體積基準頻度分布之粒徑分布曲線在從提升導熱性及電絕緣性之觀點，在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍具有最大波峰之單峰粒徑分布曲線。前述最大波峰

之粒徑係以 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $7\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下，較更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。藉此，大粒徑側之頻度變高，大粒徑之hBN粉末之含量變多，而可取得包含緻密之強固凝聚物之分級hBN粉末，且可與前述hBN粉末相同地展現優異導熱性及電絕緣性。

尚且，在前述燒成步驟後更加經過分級步驟之情況，將其粒徑分布曲線展示雙峰分布曲線者作為hBN粉末，將展示單峰分布曲線者作為分級hBN粉末。

[0043]

[樹脂組成物]

本發明之樹脂組成物含有前述六方晶氮化硼粉末(hBN粉末)10體積%以上90體積%以下作為填料。本發明之樹脂組成物中之前述hBN粉末之含量在從與樹脂之複合化步驟中之製造容易性及導熱性及電絕緣性之觀點為10體積%以上90體積%以下，以20體積%以上80體積%以下為佳，較佳為30體積%以上70體積%以下，更佳為35體積%以上65體積%以下，較更佳為40體積%以上60體積%以下。

藉由使用前述hBN粉末，在製造樹脂組成物之際，由於在與樹脂之複合化過程中凝聚物不會崩壞且維持顆粒形狀，故可使該樹脂組成物之填充率提升，其結果係可展現優異導熱性及電絕緣性。

尚且，本發明之樹脂組成物中之前述hBN粉末之含量(體積%)係可在測量該樹脂組成物之密度後，藉由「碳纖

維強化塑料之纖維含有率及空洞率試驗方法(JIS K 7075 : 1991)」記載之燃燒法，測量該樹脂組成物中之hBN粉末之含量(質量%)來算出。具體而言，本發明之樹脂組成物中之前述hBN粉末之含量(體積%)係藉由對經測量之hBN粉末之含量(質量%)乘上相對於氮化硼密度之樹脂組成物密度之比[樹脂組成物中之hBN粉末之含量(質量%) $\times$ (樹脂組成物之密度/氮化硼之密度)]來算出。

[0044] 又，本發明中，配合時之前述hBN粉末之體積基準之含量(體積%)係從該hBN粉末之比重，與使用作為有機基質之各種樹脂之比重、及各成分之配合比例(質量份)來求得。

又，在後述樹脂片之膜厚為110 μ m以下之薄膜樹脂片時，以將前述hBN粉末更加藉由振動篩裝置等進行分級而成前述分級hBN粉末使用於本發明之樹脂組成物為佳。本發明之樹脂組成物中之前述分級hBN粉末之含量(體積%)係與前述hBN粉末之含量相同。

[0045]

<有機基質>

本發明之樹脂組成物含有樹脂作為有機基質。

作為本發明使用之樹脂，以含有選自熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、各種橡膠、熱可塑性彈性體、油等之1種以上之樹脂為佳。

作為熱硬化性樹脂，可舉出例如，環氧樹脂、聚矽氧樹脂、苯酚樹脂、脲樹脂、不飽和聚酯樹脂、三聚氰胺樹

脂、聚醯亞胺樹脂、聚苯並噁唑樹脂、胺基甲酸酯樹脂等。

作為熱可塑性樹脂，可舉出例如，聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等之聚烯烴樹脂；聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、液晶聚酯等之聚酯樹脂；聚氯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚苯醚樹脂、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，可舉出如天然橡膠、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、氯丁二烯橡膠、聚矽氧橡膠、氟橡膠、氯-磺化聚乙烯、聚胺基甲酸酯橡膠等。該等橡膠係以進行交聯後使用為佳。

作為熱可塑性彈性體，可舉出如烯烴系熱可塑性彈性體、苯乙烯系熱可塑性彈性體、氯乙烯系熱可塑性彈性體、胺基甲酸酯系熱可塑性彈性體、酯系熱可塑性彈性體等。

作為油成分，可舉出如聚矽氧油等之潤滑脂類。

該等有機基質係可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

[0046] 使用作為有機基質之樹脂係可因應使用本發明之樹脂組成物而得之導熱性構件之用途、該導熱性構件之機械強度、耐熱性、耐久性、柔軟性、可撓性等之要求特性來適宜選擇。

此等之中，從抑制各向異性之觀點，及提升導熱性之觀點，以選自過往使用作為樹脂片之有機基質之各種之熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、各種橡膠、熱可塑性彈性體等之1種以上之樹脂為佳，以熱硬化性樹脂為較佳，以硬化性環氧樹脂及硬化性聚矽氧樹脂為更佳，以硬化性環氧樹脂為較更佳。

該樹脂組成物中之有機基質之含量在從與樹脂之複合化步驟中之製造容易性及導熱性之觀點，以10體積%以上90體積%以下為佳，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，較更佳為35體積%以上65體積%以下，較更佳為40體積%以上60體積%以下。

本發明中，有機基質之體積基準之含量(體積%)係可從hBN粉末之比重及使用作為有機基質之各種樹脂之比重來求得。

[0047]

[硬化性環氧樹脂]

本發明之樹脂組成物中，作為使用當作有機基質之硬化性環氧樹脂，再從hBN粉末對有機基質之分散性之觀點，以常溫(即，25℃)為液狀之環氧樹脂，或常溫(即，25℃)為固體狀之低軟化點環氧樹脂為佳。

作為此硬化性環氧樹脂，只要係1分子中具有2個以上環氧基之化合物即可，並無特別限制，可從過往使用作為環氧樹脂之公知化合物當中適宜選擇任意者來使用。作為此種環氧樹脂，可舉出例如雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型

環氧樹脂、聚羧酸之環氧丙基醚、由環己烷衍生物之環氧化所得之環氧樹脂等。此等係可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。前述環氧樹脂之中在從耐熱性、及作業性等之觀點，以雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、由環己烷衍生物之環氧化所得之環氧樹脂為適宜。

[0048] 又，作為硬化性環氧樹脂，以更對該環氧樹脂配合可溶性之熱可塑性樹脂為佳。尤其，藉由添加即使在硬化時之高溫下仍保持較高黏度之熱可塑性樹脂，可防止hBN粉末之偏析等，且可使樹脂片之韌性等之力學特性提升。

作為熱可塑性樹脂，以具有氫鍵性之官能基之熱可塑性樹脂為佳，作為氫鍵性官能基，可舉出如醇性羥基、醯胺鍵、磺醯基、羧基等。

作為熱可塑性樹脂，具體地可舉出如聚乙烯甲醛、聚乙烯縮丁醛等之聚乙烯縮醛樹脂、聚乙烯醇、苯氧基樹脂等之具有醇性羥基之熱可塑性樹脂；聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚乙烯吡咯啉酮等之具有醯胺鍵之熱可塑性樹脂；聚砜等之具有磺醯基之熱可塑性樹脂；聚酯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺等之具有羧基之熱可塑性樹脂等。此等之中，從防止hBN粉末之偏析等，及提升樹脂片之韌性等之力學特性之觀點，以具有醇性羥基之熱可塑性樹脂為佳，以苯氧基樹脂為較佳。

具有氫鍵性官能基之熱可塑性樹脂之配合量係相對於硬化性環氧樹脂與因應必要使用之硬化劑及硬化促進劑之

合計100質量份而言，以0.05質量份以上50質量份以下為佳，較佳為1.0質量份以上30質量份以下，更佳為5質量份以上25質量份以下。

[0049]

(環氧樹脂用硬化劑)

為了使硬化性環氧樹脂硬化，亦可使用環氧樹脂用硬化劑。作為該環氧樹脂用硬化劑，並無特別限制，可從過往使用作為環氧樹脂之硬化劑者當中適宜選擇任意者來使用，可舉出例如胺系、酚系、酸酐系、咪唑系等。作為胺系硬化劑，較佳可舉出例如二氰二醯胺，或 *m*-伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、*m*-伸萘基二胺等之芳香族二胺等。作為酚系硬化劑，較佳可舉出例如苯酚酚醛樹脂、甲酚酚醛樹脂、雙酚A型酚醛樹脂、三嗪變性苯酚酚醛樹脂等。又，作為酸酐系硬化劑，可舉出例如甲基六氫無水酞酸等之脂環式酸酐、無水酞酸等之芳香族酸酐、脂肪族二元酸酐等之脂肪族酸酐、氯橋酸酐等之鹵系酸酐等。作為咪唑系硬化劑，可舉出如2-甲基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等。

此等硬化劑係可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。此環氧樹脂用硬化劑之使用量在從硬化性及硬化樹脂物性之平衡等之觀點，在相對於前述硬化性環氧樹脂之當量比下，通常為0.5~1.5當量比程度，較佳選自0.7~1.3當

量比之範圍。

[0050]

(環氧樹脂用硬化促進劑)

本發明之樹脂組成物中，因應必要可與環氧樹脂用硬化劑一同地併用環氧樹脂用硬化促進劑。

作為該環氧樹脂用硬化促進劑，並無特別限制，可從過往使用作為環氧樹脂之硬化促進劑者當中，適宜選擇任意者來使用。可例示如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。此等硬化促進劑係可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。此環氧樹脂用硬化促進劑之使用量在從硬化促進性及硬化樹脂物性之平衡等之觀點，相對於前述硬化性環氧樹脂100質量份，通常為0.1~10質量份程度，較佳選自0.4~5質量份之範圍。

[0051]

[硬化性聚矽氧樹脂]

作為硬化性聚矽氧樹脂，可使用加成反應型聚矽氧樹脂與聚矽氧系交聯劑之混合物。作為加成反應型聚矽氧樹脂，可舉出例如選自分子中具有烯基作為官能基之聚有機矽氧烷之中之1種以上。作為上述之分子中具有烯基作為官能基之聚有機矽氧烷之較佳者，可舉出如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

基矽氧烷及該等之混合物等。

[0052] 作為聚矽氧系交聯劑，例如1分子中具有至少2個矽原子鍵結氫原子之聚有機矽氧烷，具體地可舉出如二甲基氫矽氧基末端封鏈二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、三甲基矽氧基末端封鏈二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、三甲基矽氧烷基末端封鏈聚(甲基氫矽氧烷)、聚(氫半矽氧烷)等。

[0053] 又，作為硬化觸媒，通常係使用鉑系化合物。作為該鉑系化合物之例，可舉出如微粒子狀鉑、吸附於碳粉末載體上之微粒子狀鉑、氯化鉑酸、醇變性氯化鉑酸、氯化鉑酸之烯烴錯合物等。作為其他硬化觸媒，可舉出如鈀觸媒，或銻觸媒等。

[0054] 本發明之樹脂組成物在可取得本發明之效果範圍內容，亦可含有其他成分。作為該種成分，可舉出例如，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、塑化劑、黏著劑、補強劑、著色劑、耐熱向上劑、黏度調整劑、分散安定劑，及溶劑。

又，本發明之樹脂組成物只要不損及其之效果，除了上述作為氮化物粒子或電絕緣性金屬氧化物所例示者之外，亦可添加氫氧化鋁、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之矽烷耦合劑等之表面處理劑、還原劑等。

[0055] 本發明之樹脂組成物係可藉由例如下述之操作進行製造。

首先，混合樹脂，以及必要之硬化劑及溶劑調製出有機基質。

其次，對此有機基質，以前述 hBN 粉末及該有機基質之總量中該 hBN 粉末在 10 體積 % 以上 90 體積 % 以下之比例下包含之方式添加該 hBN 粉末。根據 hBN 粉末之比重與使用作為有機基質之樹脂之比重，以成為所欲之體積 % 之方式來設定 hBN 粉末及樹脂之重量，將各自予以秤量後混合，而調製出樹脂組成物。

本發明之樹脂組成物中，作為有機基質之主成分，在使用硬化性環氧樹脂之情況，則該硬化性環氧樹脂，與因應必要所使用之環氧樹脂用硬化劑，與環氧樹脂用硬化促進劑之混合物成為有機基質。又，作為有機基質之主成分，在使用硬化性聚矽氧樹脂之情況，則加成反應型聚矽氧樹脂，與聚矽氧系交聯劑，與硬化觸媒之混合物成為有機基質。

[0056] 藉此而得之樹脂組成物係可使用於導熱性片、導熱性膠、導熱性潤滑脂、導熱性接著劑、相變片 (phase change sheet) 等之導熱性構件。其結果係能將來自 MPU 或功率電晶體、變壓器等之發熱性電子零件之熱有效率地傳達至散熱翅或散熱扇等之散熱零件。

上述導熱性構件之中，以將樹脂片使用成導熱性片為佳。從抑制各向異性之觀點及提升導熱性之觀點，藉由將

前述樹脂組成物使用作為樹脂片，特別係能發揮其之效果。

[0057]

[樹脂片]

本發明之樹脂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片而成。樹脂組成物為硬化性之情況，成形成片後，使其硬化而成。

本發明之樹脂片係可藉由將前述樹脂組成物以通常之塗覆機等塗覆在附離型層之樹脂膜等之離型性膜等之基材上，前述樹脂組成物在包含溶劑時藉由遠紅外線輻射加熱器、吹溫風等使溶劑乾燥，並且將其片化來製造。

離型層係使用三聚氰胺樹脂等。又，樹脂膜係使用聚對酞酸乙二酯等之聚酯樹脂等。

樹脂組成物中之有機基質在不是硬化性環氧樹脂或如硬化性聚矽氧樹脂般之硬化性有機基質時，前述經片化之樹脂片則係直接成為本發明之樹脂片。

[0058] 並且，有機基質為硬化性基質時，藉由將前述取得之已形成在基材上之樹脂組成物層，因應必要從該基材之未塗覆樹脂組成物之面側隔著該基材進行加壓，更進行加熱處理使其硬化，而可取得本發明之樹脂片。加壓條件係以15MPa以上20MPa以下為佳，較佳為17MPa以上19MPa以下。又，加熱條件係以80℃以上200℃以下為佳，較佳為100℃以上150℃以下。尚且，離型性膜等之基材通常會最終地剝離或除去。

[0059] 藉此而得之本發明之樹脂片之膜厚，從成形性之觀點，以 $50\mu\text{m}$ 以上 10mm 以下為佳，較佳為 $50\mu\text{m}$ 以上 1.0mm 以下，更佳為 $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下，較更佳為 $60\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下，較更佳為 $70\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下。又，從使用該樹脂片之電子零件等之輕薄化之觀點，以 $50\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $60\mu\text{m}$ 以上 $130\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $70\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下之範圍。

樹脂片之膜厚為 $110\mu\text{m}$ 以下之薄膜樹脂片時，以使含有將前述hBN粉末更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來成形為佳。

[0060] 本發明之樹脂片在厚度方向之熱傳導率係以 $12\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上為佳，較佳為 $13\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，更佳為 $14\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，較更佳為 $15\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上。

本發明之樹脂片在從電絕緣性之觀點，比重率係以 90% 以上 100% 以下為佳，較佳為 95% 以上 100% 以下，更佳為 97% 以上 100% 以下。

尚且，前述熱傳導率及比重率係可藉由實施例記載之方法進行測量。

本發明之樹脂片在提升作業性或補強目的上，亦可在其單面或兩面，及片內層合片狀、纖維狀、網目狀之構件，或使其埋沒後使用。

[0061] 藉此而得之樹脂片係可在從離型性膜剝離後，或將離型性膜當作保護膜之狀態下，作成提供至使用作為樹脂片用之製品之形狀。

又，本發明之樹脂片亦可作成在樹脂片之上面或下面更加設有黏著性層之構成，藉此提高製品使用時之便利性。

[0062] 本發明之樹脂片係使用作為例如將來自 MPU 或功率電晶體、變壓器等之發熱性電子零件之熱傳導至散熱翅或散熱扇等之散熱零件用之導熱性片，且係夾在發熱性電子零件與散熱零件之間來使用。藉此，發熱性電子零件與散熱零件間之導熱變得良好，可顯著減低發熱性電子零件之錯誤運轉。

[實施例]

[0063] 以下，例舉實施例及比較例更加具體說明本發明，但本發明並非係因該等例而受到任何限定者。

[0064]

實施例 1

(1)混合粉末之製作

使用混合機，將作為 BN 微粉末 (A) 之具有下述特性之 BN 微粉末 (A-1) 67.5 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 ，無水硼酸) 32.5 質量份予以混合，而得到 BN 微粉末 (A) 之含量為 67.5 質量%，硼化合物 (B) 之含量為 32.5 質量%之混合粉末 (X1)。

BN 微粉末 (A-1)：比 $[L_2/d_2]$ 6.3， D_{50} 0.62 μm ，BET 比表面積 9.5 m^2/g 、微晶徑 257 $\text{\AA}$

[0065]

(2)hBN粉末之製作

藉由對上述混合粉末(X1)100質量份，添加作為碳源(C)之理研剛玉(股)製之碳化硼(B_4C ，碳化硼之 D_{50} ： $23\mu m$)以碳換算為3.3質量份、作為Ca化合物(D)之、和光純藥(股)製之碳酸鈣($CaCO_3$)0.4質量份及PVA水溶液(濃度2.5質量%)10質量份，而取得相對於混合粉末100質量份之碳源(C)之以碳換算含量為3.3質量份，Ca化合物(D)之含量為0.4質量份之混合物。以混合機將此混合物攪拌混合後，放入模具內進行加壓，而取得密度 $1.4g/cm^3$ 之錠片狀之燒成前成形體。在乾燥機中以 $300^\circ C$ 使該燒成前之成形體乾燥6小時而取得乾燥物。藉由在高頻爐中，氮氣環境下，以 $1600\sim 2200^\circ C$ 燒成此乾燥物合計16小時而取得hBN燒成物。

使用顎式粉碎機及針磨機將取得之hBN燒成物粉碎後，使用乾式振動篩裝置[晃榮產業(股)製，商品名「佐藤式振動篩機」]，在篩分時間60分之條件下使用篩孔 $95\mu m$ 之篩進行分級，取得篩下部分作為本發明之hBN粉末。

以SEM觀察取得之hBN粉末時，如圖2及圖3所示，確認到包含一次粒子朝向無規方向之hBN凝聚物。尚且，圖1為存在於圖2及圖3中之hBN凝聚物之模式圖。

[0066]

(3)樹脂組成物之製作

將液狀硬化性環氧樹脂[將雙酚A型環氧樹脂(商品名「YD-128」，新日鐵住金化學(股)製，環氧當量： $184\sim$

94 g/eq)與苯氧基樹脂(商品名「YP-50S」，新日鐵住金化學(股)製，純度：99.0質量%以上)，以該雙酚A型環氧樹脂與該苯氧基樹脂之質量比成為90：10之方式配合之樹脂混合物]100質量份使用作為有機基質，將上述取得之hBN粉末，以該hBN粉末及該有機基質之總量中之hBN粉末含量成為60體積%之方式進行添加，為了調整黏度，對前述液狀硬化性環氧樹脂100質量份添加甲氧基丙醇(商品名「Highsolve MP」，東邦化學工業(股)製)170質量份，使用倉敷紡績(股)製，Mazerustar(註冊商標)進行攪拌混合而製成樹脂組成物。

尚且，前述hBN粉末之體積基準之含量(體積%)係從hBN粉末之比重(2.27)及使用作為有機基質之液狀硬化性環氧樹脂之比重(1.17)求得。

[0067]

(4)樹脂片之製作

使用上述取得之樹脂組成物，使用塗佈機在離型性膜上，以膜厚成為350 μ m之方式進行塗佈而形成樹脂組成物層，在50℃下乾燥10分，在真空下以50℃乾燥10分。將前述片以樹脂組成物層彼此接觸之方式重疊2枚並使其通過輥，以樹脂片之膜厚成為200 μ m之方式來調整片壓。其後，以120℃熱壓30分鐘，使樹脂組成物層硬化而製作成樹脂片。

[0068]

實施例2~6及比較例1~3

除了將實施例 1 中各成分之配合量及碳化硼 (B_4C) 之 D_{50} 之至少一者變更成如表 1 所示以外，其他係與實施例 1 同樣地操作而製作出 hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂片。

[0069]

[評價]

對於 BN 微粉末、hBN 粉末、樹脂組成物及樹脂片進行以下之評價。將評價結果展示於表 2 及 3。

[0070]

(碳化硼之 D_{50})

調製出包含實施例及比較例所使用之碳化硼 0.1g、水 50g、及作為分散劑之市售洗滌劑(商品名「媽媽檸檬」，獅王(股)製)0.005g 之分散液。其次，使用粒度分布計(日機裝(股)製，機種名「Microtrack MT3300EXII」)，使用磁攪拌器在旋轉數 400rpm 之條件下攪拌該分散液，並同時藉由取得之粒度分布測量碳化硼粉末之 50% 體積累積粒徑 D_{50} 。

[0071]

(hBN 粉末之一次粒子之平均長徑 (L_1))

攝影實施例及比較例取得之 hBN 粉末之 SEM 照片，對於選自 SEM 照片內之任意 100 個 hBN 一次粒子，測量其長徑之長度，並將長徑之數平均值設為 hBN 粉末之一次粒子之平均長徑 (L_1)。

[0072]

(BN 微粉末之比 [L_2/d_2] 及 hBN 粉末之比 [L_1/d_1])

首先，攝影實施例及比較例所使用之BN微粉末之SEM照片，對於選自SEM照片內之任意100個一次粒子，測量其長徑及短徑之長度。將長徑之數平均值設為一次粒子之平均長徑(L_2)，將厚度之數平均值設為一次粒子之平均厚度(d_2)，而算出一次粒子之平均長徑對平均厚度之比 $[L_2/d_2]$ 。

其次，攝影實施例及比較例取得之hBN粉末之SEM照片，對於選自SEM照片內之任意100個一次粒子，測量其長徑及短徑之長度，將長徑之數平均值設為一次粒子之平均長徑(L_1)，將厚度之數平均值設為一次粒子之平均厚度(d_1)，而算出一次粒子之平均長徑對平均厚度之比 $[L_1/d_1]$ 。

[0073]

(hBN粉末之振實密度)

首先，對300ml量筒投入100g之實施例及比較例取得之hBN粉末。其次，從高度1cm對該量筒連續輕拍50次，確認此時之hBN粉末之體積值，將此當作1個程序來重複，讀取連續3個程序後值變得不會變動時之體積值，並從此體積值算出振實密度。

[0074]

(BN微粉末及hBN粉末之BET比表面積)

使用全自動BET比表面積測量裝置[Yuasa Ionics(股)製，機種名「Multisorb 16」]，藉由使用流動法之BET1點法，對於實施例及比較例所使用之BN微粉末，以及實施

例及比較例取得之hBN粉末，測量其比表面積。

[0075]

(波峰高度(H_A)及(H_B)、波峰頂之粒徑(T_A)及(T_B)、波峰谷之粒徑)

對於實施例及比較例取得之hBN粉末，使用雷射繞射散射法之粒度分布計[日機裝(股)製，機種名「Microtrack MT3300EXII」]，取得粒徑分布曲線。具體而言，調製使實施例及比較例之hBN粉末0.06g分散於水50g而成之分散液。使用磁攪拌器在旋轉數400rpm之條件攪拌該分散液，並同時使用上述粒度分布計進行粒徑分布之測量。

該粒徑分布曲線中，將位於大粒徑側之最大波峰作為第1波峰，將存在於比該第1波峰還小粒徑側者設為第2波峰，從個別之波峰之最大高度(頻度(%))導出第1波峰高度(H_A)及第2波峰高度(H_B)。並且，從取得之第1波峰及第2波峰之高度來算出比 $[(H_B)/(H_A)]$ 。

又，該粒徑分布曲線中，將個別之波峰之最大高度之粒徑設為第1波峰頂之粒徑(T_A)及第2波峰頂之粒徑(T_B)，而算出差 $[(T_A)-(T_B)]$ 。

並且，該粒徑分布曲線中，將第1波峰與第2波峰間之最小點之粒徑作為波峰谷之粒徑。

圖5為實施例1中算出上述各種數值所使用之粒徑分布曲線。

[0076]

(波峰減少率)

波峰減少率之測量係使用雷射繞射散射法之粒度分布計[日機裝(股)製、機種名「Microtrack MT3300EXII」]來進行。

首先，在前述乾式振動篩裝置(篩分時間60分)中，將篩孔 $95\mu\text{m}$ 及篩孔 $45\mu\text{m}$ 之篩重疊2層來使用而分級實施例及比較例之hBN粉末。其次，調製使取得作為 $45\mu\text{m}$ 以上 $95\mu\text{m}$ 以下之篩部之hBN粉末0.06g分散於水50g而成之分散液。使用磁攪拌器在旋轉數400rpm之條件下攪拌該分散液並同時使用上述粒度分布計進行粒徑分布之測量。其後，將上述分散液放入50ml之容器，在輸出150W、振動頻率數19.5kHz之條件下進行1分鐘超音波處理後，在與上述超音波處理前之分散液相同之條件下進行粒徑分布之測量。

在超音波處理前後所得之個別之粒徑分布曲線中，比較在 $45\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下之間存在之最大波峰。

圖6為粒徑分布曲線圖之參考圖。此圖中，算出波峰減少率 $[=((\text{處理前之最大波峰高度(a)})-(\text{處理後之最大波峰高度(b)}))\times 100/(\text{處理前之最大波峰高度(a)})]$ 。圖中之虛線表示超音波處理前之hBN粉末之粒徑分布曲線圖，實線表示超音波處理後之hBN粉末之粒徑分布曲線圖。此波峰減少率越低則能說係崩壞強度越高。尚且，本發明中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。

尚且，前述參考圖係為了說明波峰減少率之算出方法所展示之圖。

[0077]

(BN微粉末及hBN粉末之微晶徑)

藉由X線繞射測量算出實施例及比較例所使用之BN微粉末，以及實施例及比較例取得之hBN粉末之微晶徑。X線繞射測量裝置係使用PANalytical公司製、機種名「X'Pert PRO」，使用銅靶且使用Cu-K α 1線。

[0078]

(BN微粉末之50%體積累積粒徑(D₅₀))

使用粒度分布計[日機裝(股)製、機種名「Microtrack MT3300EXII」]測量50%體積累積粒徑(D₅₀)。

粒度分布測量係使用藉由將實施例及比較例所使用之BN微粉末0.06g在水50g中進行3分鐘超音波處理而調製成之分散液來進行。使用磁攪拌器在旋轉數400rpm之條件下攪拌該分散液並同時根據取得之粒度分布求出BN微粉末之50%體積累積粒徑D₅₀。

[0079]

(剛成形後之成形體之密度)

測量剛成形後之成形體之質量及體積，並從該等之值算出成形體之密度。

[0080]

(hBN粉末之氧化硼(B₂O₃)含量、氧化鈣(CaO)含量)

對實施例及比較例取得之hBN粉末以0.1N稀硫酸溶液進行酸處理。藉由此酸處理，hBN粉末中之氧化硼(以下亦單稱為「B₂O₃」)及氧化鈣(以下亦單稱為「CaO」)溶解於

酸溶液中。

其次，藉由ICP分析裝置[SII Nano Technology公司製，機種名「SPS3500」]測量酸處理後之存在於酸溶液中之B元素量。從此酸處理後之存在於酸溶液中之B元素量，算出因酸處理而溶解之 B_2O_3 含量。

並且，藉由上述ICP分析裝置測量上述酸處理後之存在於酸溶液中之Ca元素量。從此酸處理後之存在於酸溶液中之Ca元素量，算出因酸處理而溶解之CaO含量。

[0081]

(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」]，測量實施例及比較例取得之hBN粉末中之碳之含量(碳含量)。

[0082]

(hBN粉末之純度)

將如上述經測量之hBN粉末中之 B_2O_3 含量、CaO含量及碳含量之總量當作雜質量，求出hBN粉末之純度。

[0083]

(樹脂片之熱傳導率)

對於實施例及比較例取得之樹脂片，藉由NETZSCH公司製、機種名「LFA447 NanoFlash」測量其熱擴散率。將藉由使該值乘上個別之樹脂片之比熱與密度之理論值所算出之值作為樹脂片之厚度方向之熱傳導率。

尚且，各實施例或比較例之樹脂片之比熱係將氮化硼

之理論比熱設為0.8，將樹脂成分之理論比熱設為1.8來計算。又，各實施例或比較例之樹脂片之密度之理論值係將氮化硼之理論密度設為 2.27g/cm^3 ，將樹脂成分之理論密度設為 1.17g/cm^3 來計算。

[0084]

(樹脂片之比重率)

實施例及比較例取得之樹脂片之比重率係藉由將使用 Sartorius Mechatronics Japan(股)製之電子天秤(機種名「CP224S」)及比重/密度測量套組(機種名「YDK01/YDK01-OD/YDK01LP」)藉由阿基米德法測量所得之各實施例或比較例之樹脂片之比重除以各實施例或比較例之樹脂片之理論比重，並乘上100倍[(以各實施例或比較例之樹脂片測量之比重/各實施例或比較例之樹脂片之理論比重) $\times 100$]來算出。

尚且，各實施例或比較例之樹脂片之理論比重之計算中係將氮化硼之理論密度設為 2.27g/cm^3 ，樹脂成分之理論密度設為 1.17g/cm^3 來計算。

[0085]

(絕緣耐壓)

對於實施例及比較例取得之樹脂片，使用菊水電子工業(股)製之耐電壓/絕緣電阻測量裝置(機種名「TOS9201/5101」)，在0.1 kV/sec之昇壓速度下測量絕緣耐壓，將最優異者評價為A++，依優異順序以A++、A+、A、B之4段階進行評價。在B以上就可取得能提供實用之電絕緣性。

[0086] 將以上之實施例及比較例之hBN粉末之製作條件展示於表1，評價結果展示於表2及3。

[0087]

[表1]

		混合粉末			碳源 (C)		Ca化合物 (D)
		BN微粉末 (A)		硼化合物(B)			
		種	質量% (* 1)	B ₂ O ₃	B ₄ C		CaCO ₃
				質量% (* 1)	質量份 (* 2)	D ₅₀ [μ m]	質量份 (* 3)
實施例	1	A-1	67.5	32.5	3.3	23	0.4
	2	A-1	67.5	32.5	3.3	67	0.4
	3	A-1	67.5	32.5	2.8	67	0.4
	4	A-1	67.5	32.5	2.8	23	0.4
	5	A-1	70.0	30.0	2.8	67	0.4
	6	A-1	67.5	32.5	2.4	67	0.4
比較例	1	A-1	67.5	32.5	2.8	23	0.8
	2	A-1	65.0	35.0	2.8	67	0.4
	3	A-1	65.0	35.0	2.8	23	0

* 1:表示混合粉末中之含量(質量%)
* 2:表示相對於混合粉末100質量份之碳換算量(質量份)
* 3:表示相對於混合粉末100質量份之質量份

[0088]

[表2]

		實施例					
		1	2	3	4	5	6
比 $[L_1/d_1]$	-	14	14	15	13	17	22
振實密度	$[g/cm^3]$	0.81	0.82	0.84	0.85	0.81	0.82
BET比表面積	$[m^2/g]$	3.8	3.9	4.3	4.1	4.0	3.9
第1波峰高度 (H_A)	$[%]$	4.2	3.8	3.8	4.7	3.9	7.4
第2波峰高度 (H_B)	$[%]$	2.9	3.3	2.9	2.7	3.0	1.4
波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$	-	0.67	0.87	0.76	0.57	0.76	0.19
第1波峰頂 (T_A)	$[\mu m]$	81	81	68	88	81	96
第2波峰頂 (T_B)	$[\mu m]$	13	13	14	13	14	13
峰頂差 (T_A-T_B)	$[\mu m]$	68	68	54	75	67	83
峰谷之粒徑	$[\mu m]$	31	34	31	31	34	31
波峰減少率	$[%]$	48	51	38	48	47	37
微晶徑	$[Å]$	383	344	402	406	391	404
一次粒子 平均長徑(L_1)	$[\mu m]$	6	7	7	5	6	7
B ₂ O ₃ 含量	[質量%]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.03
CaO 含量	[質量%]	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01
碳含量	[質量%]	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
純度	[質量%]	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
熱傳導率	$[W/mK]$	12	13	14	12	12	15
比重率	$[%]$	93	93	96	94	97	95
絕緣耐壓 評價	-	B	B	A	B	A++	B

[0089]

[表3]

		比較例		
		1	2	3
比 $[L_1/d_1]$	-	20	13	14
振實密度	$[g/cm^3]$	0.69	0.79	0.79
BET比表面積	$[m^2/g]$	3.3	3.4	4.4
第1波峰高度(H_A)	$[%]$	2.4	3.7	3.9
第2波峰高度(H_B)	$[%]$	4.7	3.5	2.9
波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$	-	2.00	0.96	0.75
第1波峰頂(T_A)	$[\mu m]$	68	88	74
第2波峰頂(T_B)	$[\mu m]$	14	12	13
峰頂差($T_A - T_B$)	$[\mu m]$	54	76	61
峰谷之粒徑	$[\mu m]$	37	34	31
波峰減少率	$[%]$	66	54	39
微晶徑	$[Å]$	375	385	389
一次粒子 平均長徑(L_1)	$[\mu m]$	8	6	4
B ₂ O ₃ 含量	$[質量\%]$	0.04	0.09	0.04
CaO 含量	$[質量\%]$	<0.01	0.01	<0.01
碳含量	$[質量\%]$	0.02	<0.01	0.01
純度	$[質量\%]$	99.9	99.8	99.9
熱傳導率	$[W/mK]$	10	11	11
比重率	$[%]$	96	96	91

[0090] 從表2及3，與比較例1~3相比，實施例1~6之hBN粉末皆為高純度，hBN之一次粒子之平均長徑(L_1)對平均厚度(d_1)之比 $[L_1/d_1]$ 即便較大，樹脂片之熱傳導率仍高。又，得知實施例1~6之hBN粉末由於絕緣耐壓特性亦優，而展現優異之導熱性及高電絕緣性。

此認為係由於實施例1~6之波峰高度比為0.90以下，振實密度為 $0.80g/cm^3$ 以上，且BET比表面積為未滿 $5.0m^2/g$ ，與比較例1~3相比，構成緻密且強固之凝聚物，

且凝聚物不易崩壞所致者。

因此，實施例 1~6 之 hBN 粉末即使包含以平均長徑 (L_1) 對平均厚度 (d_1) 之比 $[L_1/d_1]$ 為大之一次粒子所構成之凝聚物，使包含該 hBN 粉末之樹脂組成物成形為樹脂片之際，在與樹脂之複合化過程中凝聚物仍不會崩壞且能維持緻密之顆粒形狀。因此，認為在取得之樹脂片內，如圖 7 所示般 hBN 之一次粒子仍為維持無規定向，並且可減少被導入於顆粒內之樹脂量，故可展現優異導熱性及電絕緣性。

此一事項也可從比起圖 4 所示之比較例 1 之 hBN 粉末，圖 3 所示之實施例 1 之 hBN 粉末之凝聚物係以平均長徑 (L_1) 對平均厚度 (d_1) 之比 $[L_1/d_1]$ 為大之一次粒子所構成，且一次粒子彼此係無規定向而成之具有緻密之顆粒形狀一事得知。



I652222

【發明摘要】

【中文發明名稱】

六方晶氮化硼粉末、其之製造方法、樹脂組成物及樹脂片

【英文發明名稱】

Hexagonal boron nitride powder, method for producing same, resin composition and resin sheet

【中文】

本發明關於一種 hBN 粉末、其之製造方法、包含該 hBN 粉末之樹脂組成物及樹脂片；該 hBN 粉末為包含 hBN 一次粒子之凝聚物之 hBN 粉末，一次粒子之平均長徑 (L_1) 對平均厚度 (d_1) 之比 [L_1/d_1] 為 10~25，振實密度 (tap density) 為 0.80g/cm^3 以上，及 BET 比表面積係未滿 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ ，展示 hBN 粉末之體積基準之頻度分布之粒徑分布曲線係為在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍具有第 1 波峰與第 2 波峰之雙峰分布曲線，第 2 波峰高度 (H_B) 對第 1 波峰高度 (H_A) 之波峰高度比 [$(H_B)/(H_A)$] 為 0.90 以下。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

圖 5

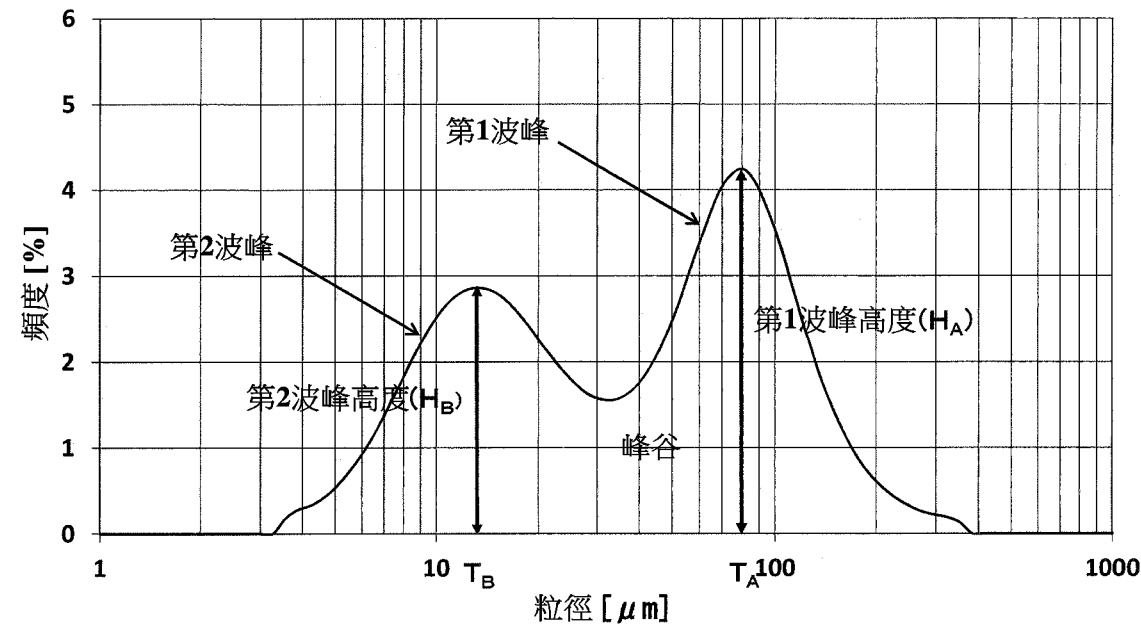
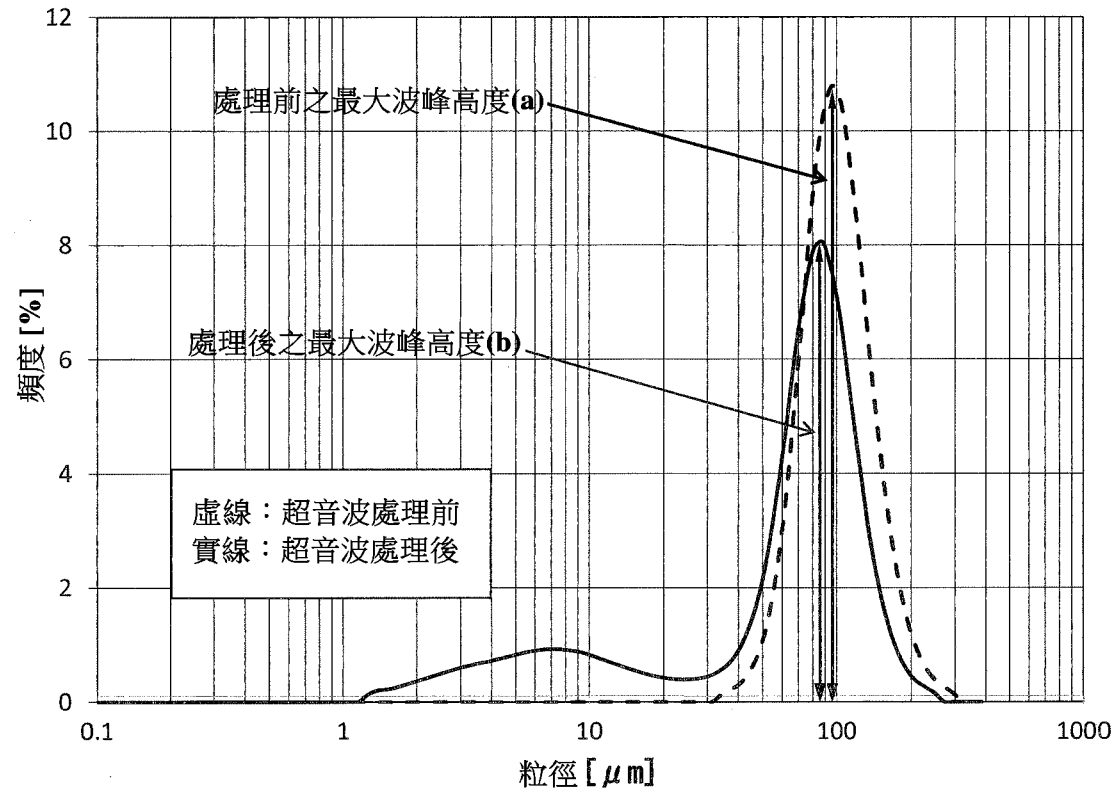


圖 6



【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種六方晶氮化硼粉末，其係使用氮化硼微粉末(A)而製造者，其中

該氮化硼微粉末(A)之一次粒子之平均長徑(L_2)對平均厚度(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，及微晶徑為 $150\text{\AA}$ 以上 $400\text{\AA}$ 以下，

該六方晶氮化硼粉末包含六方晶氮化硼之一次粒子之凝聚物，該六方晶氮化硼粉末之一次粒子之平均長徑(L_1)對平均厚度(d_1)之比 $[L_1/d_1]$ 為10以上25以下，振實密度為 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，及BET比表面積未滿 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ ，

展示該六方晶氮化硼粉末之體積基準之頻度分布之粒徑分布曲線為雙峰分布曲線，該雙峰分布曲線係為在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍具有第1波峰與存在於比該第1波峰還小粒徑側之第2波峰，

該第2波峰高度(H_B)對該第1波峰高度(H_A)之波峰高度比 $[(H_B)/(H_A)]$ 為0.90以下。

【第2項】

如請求項1之六方晶氮化硼粉末，其中展示已被分級成 $45\mu\text{m}$ 以上 $95\mu\text{m}$ 以下粒徑之前述六方晶氮化硼粉末之體積基準之頻度分布之粒徑分布曲線中，在粒徑 $45\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下之範圍內具有1個最大波峰，

且對使前述已被分級之六方晶氮化硼粉末分散於水而

成之分散液進行1分鐘超音波處理時之以下述式(1)所算出之前述最大波峰之波峰減少率為35%以上70%以下；

波峰減少率=[(處理前之最大波峰高度(a))-(處理後之最大波峰高度(b))] $\times$ 100/(處理前之最大波峰高度(a)) (1)。

【第3項】

如請求項1或2之六方晶氮化硼粉末，其中微晶徑為260Å以上1000Å以下。

【第4項】

如請求項1或2之六方晶氮化硼粉末，其中一次粒子之平均長徑(L_1)為0.5μm以上20μm以下。

【第5項】

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1~4中任一項之六方晶氮化硼粉末。

【第6項】

一種樹脂片，其係由如請求項5之樹脂組成物或其之硬化物所構成。

【第7項】

一種如請求項1~4中任一項之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係具有：將包含氮化硼微粉末(A)50質量%以上90質量%以下，及組成式 $B_2O_{(3+X)}H_{2X}$ [但， $X=0\sim3$]所示之硼化合物(B)10質量%以上50質量%以下之混合粉末100質量份，與以碳換算為1.0質量份以上20質量份以下之碳源(C)，及0.01質量份以上5.0質量份以下之鈣化合物(D)予以混合使其成形後，在包含氮氣之環境下進行燒成之步驟；

該氮化硼微粉末(A)之一次粒子之平均長徑(L_2)對平均厚度(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，及微晶徑為 $150\text{\AA}$ 以上 $400\text{\AA}$ 以下。

【第 8 項】

如請求項 7 之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中碳源(C)為 1 種以上選自石墨及碳化硼。

【第 9 項】

如請求項 7 或 8 之六方晶氮化硼粉末之製造方法，其中碳源(C)為碳化硼，該碳化硼之 50%體積累積粒徑 D_{50} 為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下。

【第 10 項】

一種分級六方晶氮化硼粉末之製造方法，其係將以如請求項 7~9 中任一項之製造方法所得之六方晶氮化硼粉末更加進行分級而得之分級六方晶氮化硼粉末之製造方法，

展示該分級六方晶氮化硼粉末之體積基準之頻度分布之粒徑分布曲線為在粒徑 $500\mu\text{m}$ 以下之範圍具有最大波峰之單峰分布曲線。