



(21)申請案號：112132250 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 28 日
(51)Int. Cl. : C01B21/064 (2006.01) C08K3/38 (2006.01)
(30)優先權：2022/08/30 日本 2022-137085
(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：山本麻菜 YAMAMOTO, MANA (JP)；宮田建治 MIYATA, KENJI (JP)；佐佐木祐
輔 SASAKI, YUSUKE (JP)；戎崎遼 EBISUZAKI, RYOH (JP)
(74)代理人：周良吉
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 24 頁

(54)名稱

氮化硼粒子、氮化硼粒子之製造方法、及樹脂組成物

(57)摘要

提供一種氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，具有等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例為 30% 以上之剖面。提供一種氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，具有多個空隙的面積比例相對於由氮化硼構成之區域及多個空隙的合計面積為 45% 以下之剖面。

A boron nitride particle having a plurality of voids within the particle, wherein the boron nitride particle has a cross section in which the area ratio of voids having a circular equivalent radius of less than $1\mu\text{m}$ to the total area of the plurality of voids is 30% or more. A boron nitride particle having a plurality of voids within the particle, wherein the boron nitride particle has a cross section in which the area ratio of the plurality of voids is 45% or less with respect to the total area of the region made of boron nitride and the plurality of voids.

指定代表圖：

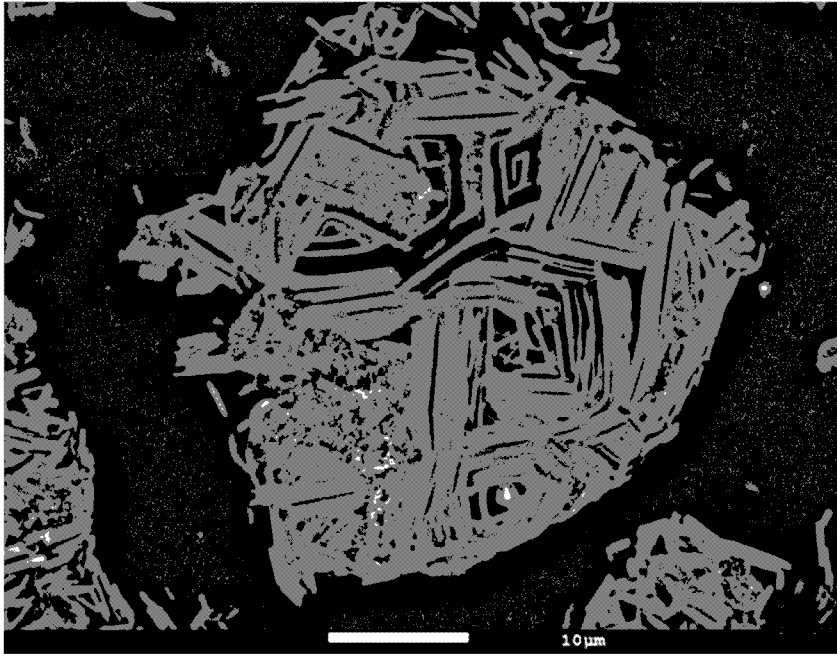


圖 2

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氮化硼粒子、氮化硼粒子之製造方法、及樹脂組成物

【英文發明名稱】 BORON NITRIDE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING
BORON NITRIDE PARTICLES, AND RESIN COMPOSITION

【中文】

提供一種氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，具有等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例為30%以上之剖面。提供一種氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，具有多個空隙的面積比例相對於由氮化硼構成之區域及多個空隙的合計面積為45%以下之剖面。

【英文】

A boron nitride particle having a plurality of voids within the particle, wherein the boron nitride particle has a cross section in which the area ratio of voids having a circular equivalent radius of less than $1\ \mu\text{m}$ to the total area of the plurality of voids is 30% or more. A boron nitride particle having a plurality of voids within the particle, wherein the boron nitride particle has a cross section in which the area ratio of the plurality of voids is 45% or less with respect to the total area of the region made of boron nitride and the plurality of voids.

【指定代表圖】 圖2

【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、氮化硼粒子之製造方法、及樹脂組成物

【英文發明名稱】 BORON NITRIDE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING
BORON NITRIDE PARTICLES, AND RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】

本發明關於氮化硼粒子、氮化硼粒子之製造方法、及樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】

氮化硼具有潤滑性、高導熱性、及絕緣性，而被利用於固體潤滑材料、脫模材料、化妝品的原料、散熱材料、以及具有耐熱性之絕緣性燒結體等各種用途。

【0003】

例如，專利文獻1中揭示一種六方氮化硼粉末，可對填充於樹脂而得到之樹脂組成物賦予高導熱性與高介電強度，含有由六方氮化硼的一次粒子構成之凝聚粒子，BET比表面積為0.7~1.3m²/g，且依據JIS K 5101-13-1測定之吸油量為80g/100g以下。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0004】

專利文獻1：日本特開2016-160134號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

【0005】

本發明主要的目的在於提供新穎的氮化硼粒子。

〔解決課題之方式〕

【0006】

本發明在一些態樣中提供以下[1]~[7]。

[1]一種氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，具有等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於前述多個空隙的總面積之面積比例為30%以上之剖面。

[2]一種氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，具有前述多個空隙的面積比例相對於由前述氮化硼構成之區域及前述多個空隙的合計面積為45%以下之剖面。

[3]如[2]記載之氮化硼粒子，前述剖面中，等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於前述多個空隙的總面積之面積比例為30%以上。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之氮化硼粒子，前述剖面中，等效圓半徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之空隙相對於前述多個空隙的總面積之面積比例為60%以下。

[5]如[1]至[4]中任一項記載之氮化硼粒子，前述剖面中，前述多個空隙的平均等效圓半徑為 $1.5\mu\text{m}$ 以下。

[6]一種氮化硼粒子之製造方法，具備：將碳化硼粒子一邊進行熱均壓加壓一邊進行氮化，以得到碳氮化硼粒子之步驟、與將前述碳氮化硼粒子予以脫碳，以得到氮化硼粒子之步驟。

[7]一種樹脂組成物，含有如[1]至[5]中任一項記載之氮化硼粒子、與樹脂。

〔發明之效果〕

【0007】

根據本發明的一態樣，能夠提供新穎的氮化硼粒子。

【圖式簡單說明】

【0008】

[圖1]實施例1~3的氮化硼粒子的X射線繞射測定結果的圖表。

[圖2]實施例1的氮化硼粒子的剖面的SEM影像。

[圖3]比較例1的氮化硼粒子的剖面的SEM影像。

[圖4]將實施例1的氮化硼粒子的剖面二值化而成之影像。

[圖5]將比較例1的氮化硼粒子的剖面二值化而成之影像。

【實施方式】

【0009】

以下，針對本發明的實施形態詳細地進行說明。

【0010】

本實施形態之氮化硼粒子，例如由多個氮化硼片構成。氮化硼粒子，具有在多個氮化硼片間形成之多個空隙。氮化硼片，由氮化硼形成，可具有例如鱗片狀的形狀。

【0011】

多個氮化硼片彼此，可物理性地接觸，亦可化學性地結合。多個氮化硼片彼此化學性地結合，能夠藉由使用掃描型電子顯微鏡(SEM)，在氮化硼片彼此的結合部分未觀察到氮化硼片間的邊界來確認。

【0012】

氮化硼粒子，亦可具有有有多個氮化硼片疊層之區域之剖面。多個氮化硼片疊層，能夠藉由使用SEM觀察氮化硼粒子的剖面，多個氮化硼片在氮化硼片的厚度方向上排列並配置來確認。

【0013】

氮化硼片的平均厚度，可為 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以上、或 $1.5\mu\text{m}$ 以上，亦可為 $5\mu\text{m}$ 以下。氮化硼片的長邊方向的平均長度，例如可為 $1\mu\text{m}$ 以上，亦可為 $10\mu\text{m}$ 以下。氮化硼片的平均厚度及長邊方向的平均長度，定義為：使用SEM，將以倍率1000倍觀察氮化硼粒子的剖面之SEM影像導入影像分析軟體(例如，Mountech股份有限公司製的「Mac-view」)，該SEM影像中測定之40個氮化硼片的厚度及長邊方向的長度的平均值。

【0014】

氮化硼粒子的剖面中，等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於粒子內的多個空隙的總面積(多個空隙的累積面積)之面積比例(等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙的總面積的比例)，可為30%以上。即，本發明的一實施形態(第一實施形態)之氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，具有等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例為30%以上之剖面。

【0015】

氮化硼粒子的剖面中，等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例，亦可為35%以上、或40%以上。等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例越大，與空隙的總數相同的氮化硼粒子比較時，氮化硼粒子內空隙的總體積亦變得越小。又，氮化硼粒子的剖面中，等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例越大，將這樣的氮化硼粒子與樹脂混合來製作散熱材料時，散熱材料成形時的壓力越小，即使氮化硼粒子的變形小，在氮化硼粒子內仍變得容易發生滲濾(percolation)，變得容易得

到具有高導熱率之散熱材料。等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例，亦可為45%以上、50%以上、或55%以上，亦可為70%以下、65%以下、或60%以下。

【0016】

氮化硼粒子的剖面中，多個空隙的面積比例(多個空隙的總面積的比例)，相對於由氮化硼構成之區域及多個空隙的合計面積，可為45%以下。即，本發明其他的實施形態(第二實施形態)之氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，具有多個空隙的面積比例相對於由氮化硼構成之區域及多個空隙的合計面積為45%以下之剖面。

【0017】

氮化硼粒子的剖面中，多個空隙的面積比例，相對於由氮化硼構成之區域及多個空隙的合計面積，亦可為40%以下、35%以下、30%以下、或25%以下。多個空隙的面積比例越小，氮化硼粒子內空隙越少，因此這樣的氮化硼粒子容易成為緻密的粒子。因此，將這樣的氮化硼粒子與樹脂混合來製作散熱材料時，即使不將氮化硼粒子粉碎，氮化硼粒子的填充率仍會變高，變得容易得到具有高導熱率之散熱材料。氮化硼粒子的剖面中，多個空隙的面積比例，相對於由氮化硼構成之區域及多個空隙的合計面積，亦可為24%以下、22%以下、20%以下、或18%以下，亦可為10%以上、15%以上、或20%以上。

【0018】

第一實施形態之氮化硼粒子的上述剖面中，多個空隙的面積比例(多個空隙的總面積的比例)亦可為上述範圍。又，第二實施形態之氮化硼粒子的上述剖面中，等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例亦可為上述範圍。以下說明之事項，只要未特別說明，則為第一實施形態之氮化硼粒子及第二實施形態之氮化硼粒子兩者共通之事項。

【0019】

氮化硼粒子的剖面中，等效圓半徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例(等效圓半徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之空隙的總面積的比例)，可為80%以下、75%以下、70%以下、65%以下、60%以下、55%以下、50%以下、45%以下、40%以下、或35%以下。等效圓半徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例越小，氮化硼粒子內大的空隙變得越少，因此這樣的氮化硼粒子容易成為緻密的粒子。因此，將這樣的氮化硼粒子與樹脂混合來製作散熱材料時，即使不將氮化硼粒子粉碎，氮化硼粒子的填充率仍會變高，變得容易得到具有高導熱率之散熱材料。等效圓半徑為 $2\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例，亦可為30%以下、或25%以下，亦可為5%以上、10%以上、15%以上、20%以上、或25%以上。

【0020】

氮化硼粒子的剖面中，多個空隙的平均等效圓半徑，可為 $1.8\mu\text{m}$ 以下、 $1.6\mu\text{m}$ 以下、 $1.5\mu\text{m}$ 以下、 $1.4\mu\text{m}$ 以下、或 $1.3\mu\text{m}$ 以下。多個空隙的平均等效圓半徑越小，有氮化硼粒子內空隙的平均尺寸亦變得越小之傾向。因此，將這樣的氮化硼粒子與樹脂混合來製作散熱材料時，散熱材料成形時的壓力小，即使氮化硼粒子的變形小，在氮化硼粒子內仍變得容易發生滲濾，變得容易得到具有高導熱率之散熱材料。氮化硼粒子的剖面中，多個空隙的平均等效圓半徑，亦可為 $0.6\mu\text{m}$ 以上、 $0.8\mu\text{m}$ 以上、或 $0.9\mu\text{m}$ 以上。多個空隙的平均等效圓半徑，意指在空隙的等效圓半徑的分布中，空隙的累積面積成為50%之空隙的等效圓半徑(中位粒徑)。

【0021】

氮化硼粒子的剖面中之由氮化硼構成之區域的面積、以及多個空隙各自的面積及等效圓半徑，能夠藉由以下方法進行測定。

第 6 頁，共 16 頁(發明說明書)

首先，將氮化硼粒子嵌入環氧樹脂中，使樹脂硬化以得到硬化物。研磨硬化物使氮化硼粒子的剖面露出，作成測定用試樣。將測定用試樣，使用SEM以倍率1000倍進行觀察，取得能夠確認1個氮化硼粒子的剖面整體之bmp形式的影像。將影像導入影像處理軟體「imageJ」，著眼於影像中的1個氮化硼粒子，沿著眼之氮化硼粒子的外緣描繪邊界。將影像修整為與描繪邊界之區域外切之矩形，遮蔽描繪邊界之區域的外側的區域(不存在著眼之氮化硼粒子之區域)。藉由中值濾波器(1像素)進行濾波處理，對由氮化硼粒子構成之區域、與其以外的區域(樹脂區域)進行利用大津法之二值化處理。又，藉由最大濾波器(1像素)進行濾波處理，進行填孔處理，擷取氮化硼粒子的輪廓。對於進行了二值化處理之影像，應用經擷取之輪廓，遮蔽輪廓的外側的區域，得到分析用影像。將分析用影像導入影像處理軟體「OpenCV」(程式語言Python)，能夠由分析用影像，測定氮化硼粒子的剖面中之由氮化硼構成之區域、及氮化硼粒子的剖面中之多個樹脂區域(空隙)各自的面積。又，能夠由多個樹脂區域(空隙)各自的面積，算出多個樹脂區域(空隙)各自的等效圓半徑。

【0022】

氮化硼粒子的最大長度，例如可為20 μm 以上、30 μm 以上、或40 μm 以上，亦可為120 μm 以下、100 μm 以下、或80 μm 以下。所謂氮化硼粒子的最大長度，意指以SEM觀察氮化硼粒子時，1個氮化硼粒子上任意2點間的直線距離之中成為最大之長度。最大長度的測定，亦可將SEM影像導入影像分析軟體(例如，Mountech股份有限公司製的「Mac-view」)來進行。

【0023】

氮化硼粒子，亦可實際上僅由氮化硼構成。氮化硼粒子實際上僅由氮化硼構成，能夠藉由在X射線繞射測定中，僅檢測出源自氮化硼之波峰來確認。

【0024】

如以上說明般的新穎的氮化硼粒子，在一實施形態中，與以往的氮化硼粒子相比，小的空隙佔粒子內多個空隙之比例較多。又，上述新穎的氮化硼粒子，在另一實施形態中，與以往的氮化硼粒子相比，粒子內多個空隙整體的比例較少。從而，此等新穎的氮化硼粒子，例如混合於樹脂並作為導熱材料使用時，與以往的氮化硼粒子相比，可展現較高的導熱率。

【0025】

上述氮化硼粒子，能夠以為其聚集體之氮化硼粉末的形式使用於各式各樣的用途。即，本發明的另一實施形態，係為上述氮化硼粒子的聚集體之氮化硼粉末。氮化硼粉末的平均粒徑，例如可為 $20\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以上、或 $40\mu\text{m}$ 以上，亦可為 $120\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下、或 $80\mu\text{m}$ 以下。氮化硼粉末的平均粒徑，意指體積累積粒度分布成為50%之粒徑(D50)，能夠藉由雷射繞射散射法進行測定。

【0026】

針對上述氮化硼粒子之製造方法，以下進行說明。上述氮化硼粒子，例如能夠藉由具備下述步驟之方法來製造：將碳化硼粒子一邊進行熱均壓加壓(亦稱為「熱等靜壓加壓」)一邊進行氮化，以得到碳氮化硼粒子之步驟(氮化步驟)、與將碳氮化硼粒子予以脫碳，以得到氮化硼粒子之步驟(脫碳步驟)。即，本發明的另一實施形態，為這樣的氮化硼粒子之製造方法。

【0027】

碳化硼粒子，例如能夠藉由周知的製造方法來製造。可列舉例如：將硼酸與乙炔黑混合後，在不活潑氣體環境中，在 $1800\sim 2400^{\circ}\text{C}$ ，加熱 $1\sim 10$ 小時，得到塊狀的碳化硼粒子之方法。亦可對於藉由此方法而得到之塊狀的碳化硼粒子，適當進行粉碎、篩分、清洗、去除雜質、及乾燥等。碳化硼粒子的平均粒徑，例如可為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以上、或 $15\mu\text{m}$ 以上，亦可為 $80\mu\text{m}$ 以下、 $60\mu\text{m}$ 以下、

或40 μm 以下。碳化硼粒子的平均粒徑，意指體積累積粒度分布成為50%之粒徑(D50)，能夠藉由雷射繞射散射法進行測定。

【0028】

氮化步驟中，藉由在使氮化反應進行之環境下，在將碳化硼粒子填充於容器之狀態下一邊進行熱均壓加壓一邊進行加熱，將碳化硼粒子予以氮化以得到碳氮化硼粒子。容器，例如可為碳坩堝。熱均壓加壓，例如能夠使用熱均壓加壓裝置(例如，神戶製鋼所製)來進行。

【0029】

使氮化步驟中之氮化反應進行之環境，亦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，考量容易將碳化硼粒子予以氮化之觀點及成本的觀點，可為氮氣。氮化氣體，可單獨使用1種或組合2種以上使用，氮化氣體中的氮氣的比例，可為95體積%以上、99體積%以上或99.9體積%以上。

【0030】

氮化步驟中之壓力，可為50MPa以上、70MPa以上、或100MPa以上。氮化步驟中之壓力，亦可為200MPa以下或150MPa以下。

【0031】

氮化步驟中之加熱溫度，考量使碳化硼粒子充分地氮化之觀點，可為1600 $^{\circ}\text{C}$ 以上或1700 $^{\circ}\text{C}$ 以上。氮化步驟中之加熱溫度，亦可為2200 $^{\circ}\text{C}$ 以下或2000 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

【0032】

進行氮化步驟中之加壓及加熱之時間，考量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。進行氮化步驟中之加壓及加熱之時間，亦可為30小時以下、20小時以下或10小時以下。

【0033】

脫碳步驟中，藉由在將含有氮化步驟中得到之碳氮化硼粒子、與硼源之混合物填充於容器之狀態下進行加熱，將碳氮化硼粒子予以脫碳。容器，例如可為氮化硼坩堝。

【0034】

就硼源而言，可列舉：硼酸、氧化硼、或其混合物。混合物，亦可因應需要，進一步含有該技術領域中使用之其他添加物。適當選定碳氮化硼粒子與硼源的混合比例。使用硼酸或氧化硼作為硼源時，硼酸或氧化硼的比例，相對於100質量份的碳氮化硼，例如可為50質量份以上或80質量份以上，亦可為300質量份以下或250質量份以下。

【0035】

脫碳步驟中之環境，可為常壓(大氣壓)的環境或經加壓之環境。脫碳步驟中之壓力，例如可為0.5MPa以下或0.3MPa以下，亦可為0.01MPa以上或0.03MPa以上。

【0036】

脫碳步驟中，例如，首先升溫至規定的溫度(可開始脫碳的溫度)後，在規定的溫度下進一步升溫至保持溫度。規定的溫度(可開始脫碳的溫度)，例如可為1000°C以上，亦可為1500°C以下或1200°C以下。從規定的溫度(可開始脫碳的溫度)升溫至保持溫度之速度，例如可為5°C/分鐘以下、4°C/分鐘以下、3°C/分鐘以下、或2°C/分鐘以下。

【0037】

保持溫度，考量粒子成長容易良好地發生之觀點，可為1800°C以上或2000°C以上。保持溫度，亦可為2200°C以下或2100°C以下。

【0038】

保持溫度中之保持時間，考量粒子成長容易良好地發生之觀點，例如可為0.5小時以上、1小時以上、3小時以上、或5小時以上。保持溫度中之保持時間，例如亦可為40小時以下、30小時以下、或20小時以下。

【0039】

亦可對於如以上般進行而得到之氮化硼粒子，以藉由篩而得到具有期望的粒徑之氮化硼粒子之方式實施進行分級之步驟(分級步驟)。

【0040】

以上說明之氮化硼粒子，例如適合使用於散熱構件。氮化硼粒子，使用於散熱構件時，例如作為與樹脂一起混合之樹脂組成物使用。即，本發明的另一實施形態，為含有樹脂、與上述氮化硼粒子之樹脂組成物。

【0041】

上述氮化硼粒子的含量，以樹脂組成物的總體積作為基準，考量使樹脂組成物的導熱率提升，容易得到優異的散熱性能之觀點，可為50體積%以上、55體積%以上、60體積%以上、65體積%以上、或70體積%以上。氮化硼粉末的含量，以樹脂組成物的總體積作為基準，考量能夠抑制成形時空隙的產生、以及絕緣性及機械強度的降低之觀點，亦可為85體積%以下、80體積%以下、或75體積%以下。

【0042】

就樹脂而言，可列舉例如：環氧樹脂、矽氧樹脂、矽氧橡膠、丙烯酸樹脂、酚醛樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、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、聚苯硫醚、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、及AES(丙烯腈/乙炔/丙烯/二烯橡膠-苯乙烯)樹脂。

【0043】

樹脂的含量，以樹脂組成物的總體積作為基準，可為15體積%以上、20體積%以上、或25體積%以上，亦可為50體積%以下、45體積%以下、40體積%以下、35體積%以下、或30體積%以下。

【0044】

樹脂組成物，亦可進一步含有使樹脂硬化之硬化劑。硬化劑，依樹脂的種類適當選擇。例如，樹脂為環氧樹脂時，就硬化劑而言，可列舉：酚醛清漆化合物、酸酐、胺基化合物、及咪唑化合物。硬化劑的含量，相對於100質量份的樹脂，例如可為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。

【0045】

樹脂組成物，亦可進一步含有其他成分。其他成分，可為硬化促進劑(硬化觸媒)、偶聯劑、濕潤分散劑、表面調整劑等。

【0046】

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。

【0047】

就偶聯劑而言，可列舉：矽烷系偶聯劑、鈦酸酯系偶聯劑、及鋁酸酯系偶聯劑等。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。

【0048】

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。

【0049】

就表面調整劑而言，可列舉：丙烯酸系表面調整劑、矽氧系表面調整劑、乙烯基系調整劑、氟系表面調整劑等。

〔實施例〕

【0050】

以下，藉由實施例具體地說明本發明。但是，本發明並未限定於下述實施例。

【0051】

(實施例1)

將平均粒徑(D50)為 $26\mu\text{m}$ 之碳化硼粒子填充於碳坩堝中，使用熱均壓加壓裝置(神戶製鋼所製，02-SYSTEM15×型)，在氮氣環境下，以 1750°C 、 196MPa 的條件，藉由1.5小時HIP法進行加熱及加壓，將碳化硼粒子予以氮化以得到碳氮化硼粒子(B_4CN_4)。使用亨舍爾混合機將100質量份的得到之碳氮化硼粒子、與150質量份的硼酸混合後，將混合物填充於氮化硼坩堝，使用電阻加熱爐，在常壓、氮氣環境下，以保持溫度 2000°C 、 0.03MPa 的條件，以保持時間5小時進行加熱，藉此得到粗大的粒子。利用研鉢將粗大的粒子粉碎10分鐘後，以網目 $175\mu\text{m}$ 的尼龍篩進行分級。藉此，得到粒子的聚集體(粉末)。

【0052】

(實施例2)

將碳化硼粒子予以氮化時的溫度變更為 1800°C ，除此以外，與實施例1相同地進行以得到粒子的聚集體(粉末)。

【0053】

(實施例3)

將硼酸的量變更為100質量份，除此以外，與實施例2相同地進行以得到粒子的聚集體(粉末)。

【0054】

(比較例1)

使用電阻加熱爐，在氮氣環境下，以2000°C、0.85MPa的條件進行加熱及加壓25小時，將碳化硼粒子予以氮化以得到碳氮化硼粒子，除此以外，與實施例1相同地進行以得到氮化硼粒子的聚集體(粉末)。

【0055】

[X射線繞射測定]

回收各實施例中得到之粒子的一部分，使用X射線繞射裝置(理學股份有限公司製，「ULTIMA-IV」)進行X射線繞射測定。將其X射線繞射測定結果、及作為比較對象的比較例1得到之氮化硼粒子的X射線繞射測定結果分別示於圖1。從圖1可明白，僅檢測出源自氮化硼之波峰，確認了各實施例中可得到氮化硼粒子。

【0056】

[氮化硼粒子的剖面中之空隙的面積及等效圓半徑的測定]

將氮化硼粒子嵌入環氧樹脂中，使樹脂硬化以得到硬化物。研磨硬化物使氮化硼粒子的剖面露出，作成測定用試樣。將測定用試樣，使用SEM以倍率1000倍進行觀察，取得能夠確認1個氮化硼粒子的剖面整體之bmp形式的影像。將影像導入影像處理軟體「imageJ」，著眼於影像中的1個氮化硼粒子，沿著眼之氮化硼粒子的外緣描繪邊界。將影像修整為與描繪邊界之區域外切之矩形，遮蔽描繪邊界之區域的外側的區域(不存在著眼之氮化硼粒子之區域)。藉由中值濾波器(1像素)進行濾波處理後，對由氮化硼粒子構成之區域、與其以外的區域(樹脂區域)進行利用大津法之二值化處理。藉由最大濾波器(1像素)進行濾波處理後，

進行填孔處理，擷取氮化硼粒子的輪廓。對於進行了二值化處理之影像，應用經擷取之輪廓，遮蔽輪廓的外側的區域，得到分析用影像。將分析用影像導入影像處理軟體「OpenCV」(程式語言Python)，由分析用影像，測定氮化硼粒子的剖面中之由氮化硼構成之區域、及氮化硼粒子的剖面中之多個樹脂區域(空隙)各自的面積，由多個樹脂區域(空隙)各自的面積，算出多個樹脂區域(空隙)各自的等效圓半徑。又，由多個空隙的面積及等效圓半徑，算出等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例、等效圓半徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之空隙相對於多個空隙的總面積之面積比例、多個空隙相對於由氮化硼構成之區域及多個空隙的合計面積之面積比例、平均等效圓半徑、及最大等效圓半徑。將計算結果示於表1。又，分別將實施例1的氮化硼粒子的剖面的SEM影像示於圖2，將比較例1的氮化硼粒子的剖面的SEM影像示於圖3，將實施例1的氮化硼粒子的剖面二值化而成之影像示於圖4，將比較例1的氮化硼粒子的剖面二值化而成之影像示於圖5。

【0057】

[氮化硼粒子的最大長度的測定]

將氮化硼粒子，使用SEM進行觀察，測定氮化硼粒子的最大長度。將測定結果示於表1。

【0058】

[表1]

	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1
等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙的面積比例[%]	57	41	40	27
等效圓半徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之空隙的面積比例[%]	15	22	32	43
多個空隙的面積比例[%]	23	18	24	46
平均等效圓半徑[μm]	0.9	1.35	1.3	1.9
最大長度[μm]	47.9	45.8	45.9	45.3

【0059】

[導熱率的測定]

將100質量份的萘型環氧樹脂(DIC公司製，HP4032)、與10質量份的作為硬化劑的咪唑化合物(四國化成公司製，2E4MZ-CN)混合，接著，以氮化硼粒子的填充率成為70體積%的方式混合實施例2及3以及比較例1中得到之氮化硼粒子以得到樹脂組成物。將此樹脂組成物，進行500Pa的減壓脫泡10分鐘，以厚度成為1.0mm的方式塗布在PET製片材上。之後，以溫度150°C、壓力160kg/cm²條件進行60分鐘的壓製加熱加壓，製作0.5mm的片狀的散熱材料。從製作之散熱材料切出10mm×10mm的大小的測定用試樣，藉由使用了氬閃光分析儀(NETZSCH公司製，LFA447NanoFlash)之雷射閃光法，測定測定用試樣的熱擴散率A(m²/秒)。又，藉由阿基米德法測定測定用試樣的比重B(kg/m³)。又，使用示差掃描熱量計(理學股份有限公司製，ThermoPlusEvoDSC8230)測定測定用試樣的比熱容量C(J/(kg·K))。使用此等各物性值，由 $H=A \times B \times C$ 的式子求出導熱率H(W/(m·K))。使用實施例2中得到之氮化硼粒子製作之散熱材料的導熱率為22W/(m·K)，使用實施例3中得到之氮化硼粒子製作之散熱材料的導熱率為24W/(m·K)，使用比較例1中得到之氮化硼粒子製作之散熱材料的導熱率為17W/(m·K)。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，

具有等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於該多個空隙的總面積之面積比例為30%以上之剖面。

【請求項2】

一種氮化硼粒子，在粒子內具有多個空隙，

具有該多個空隙的面積比例相對於由該氮化硼構成之區域及該多個空隙的合計面積為45%以下之剖面。

【請求項3】

如請求項2之氮化硼粒子，該剖面中，等效圓半徑未達 $1\mu\text{m}$ 之空隙相對於該多個空隙的總面積之面積比例為30%以上。

【請求項4】

如請求項1或2之氮化硼粒子，該剖面中，等效圓半徑為 $2\mu\text{m}$ 以上之空隙相對於該多個空隙的總面積之面積比例為60%以下。

【請求項5】

如請求項1或2之氮化硼粒子，該剖面中，該多個空隙的平均等效圓半徑為 $1.5\mu\text{m}$ 以下。

【請求項6】

一種氮化硼粒子之製造方法，具備：

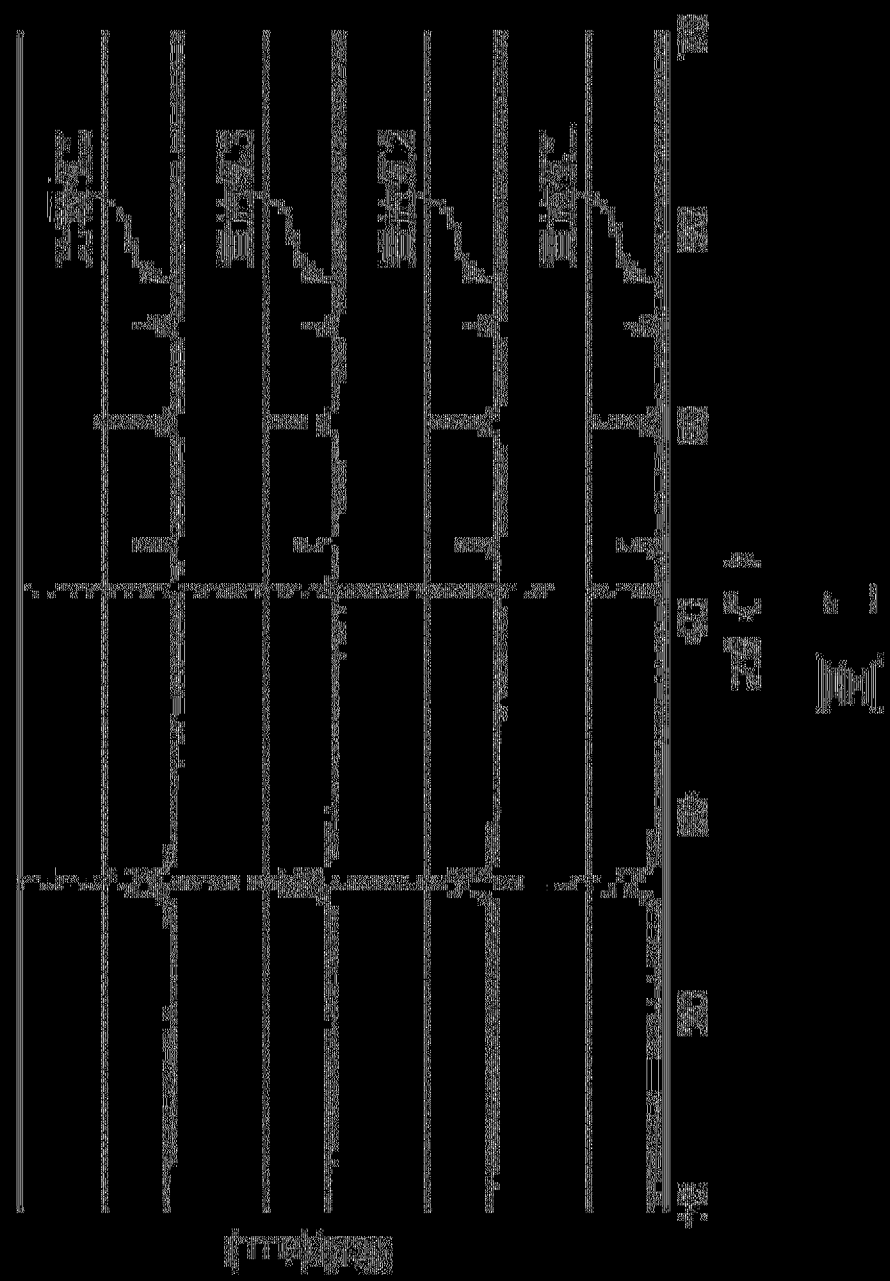
將碳化硼粒子一邊進行熱均壓加壓一邊進行氮化，以得到碳氮化硼粒子之步驟、與

將該碳氮化硼粒子予以脫碳，以得到氮化硼粒子之步驟。

【請求項7】

一種樹脂組成物，含有如請求項1至3中任一項之氮化硼粒子、與樹脂。

(發明圖式)



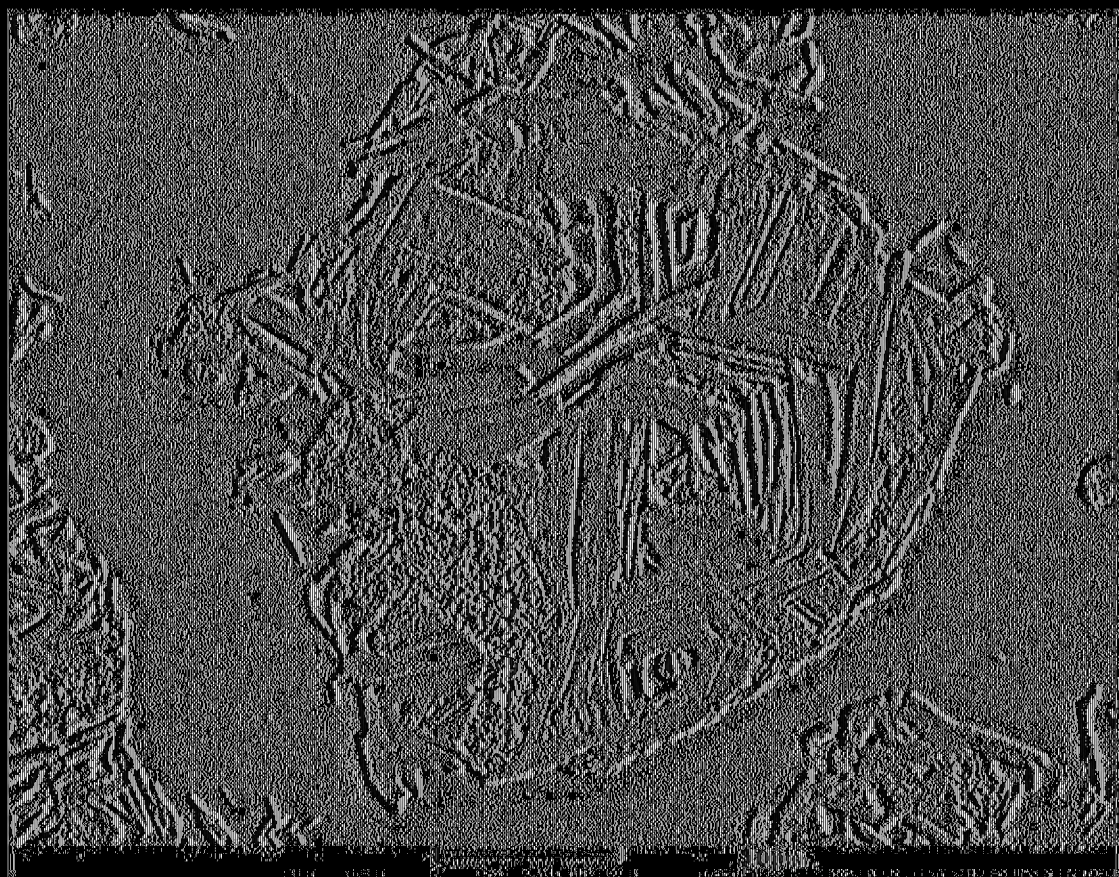
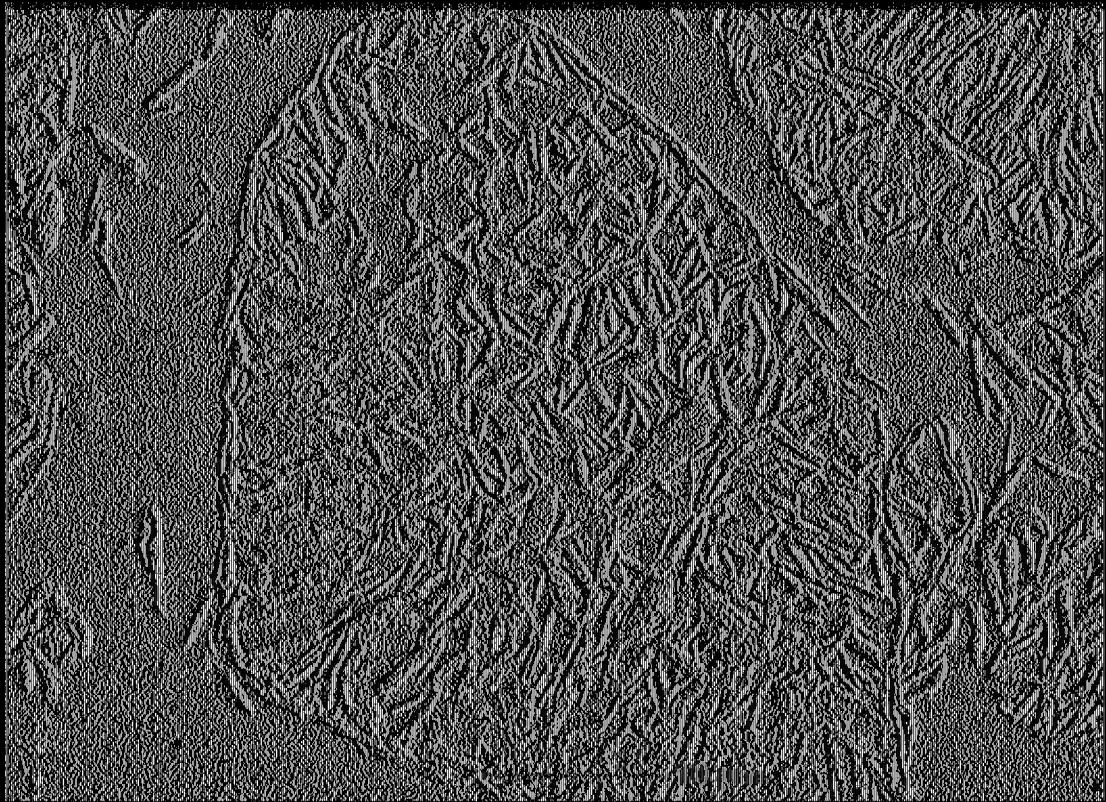
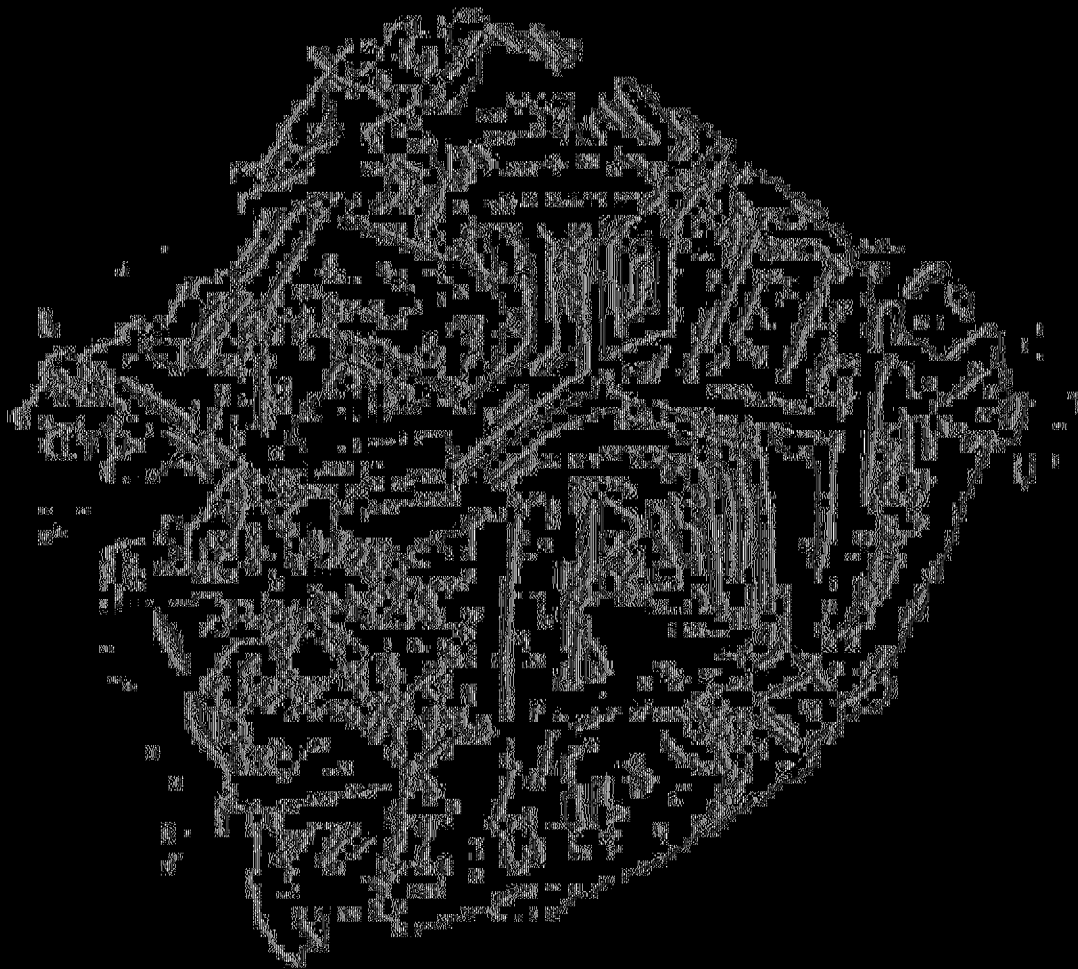
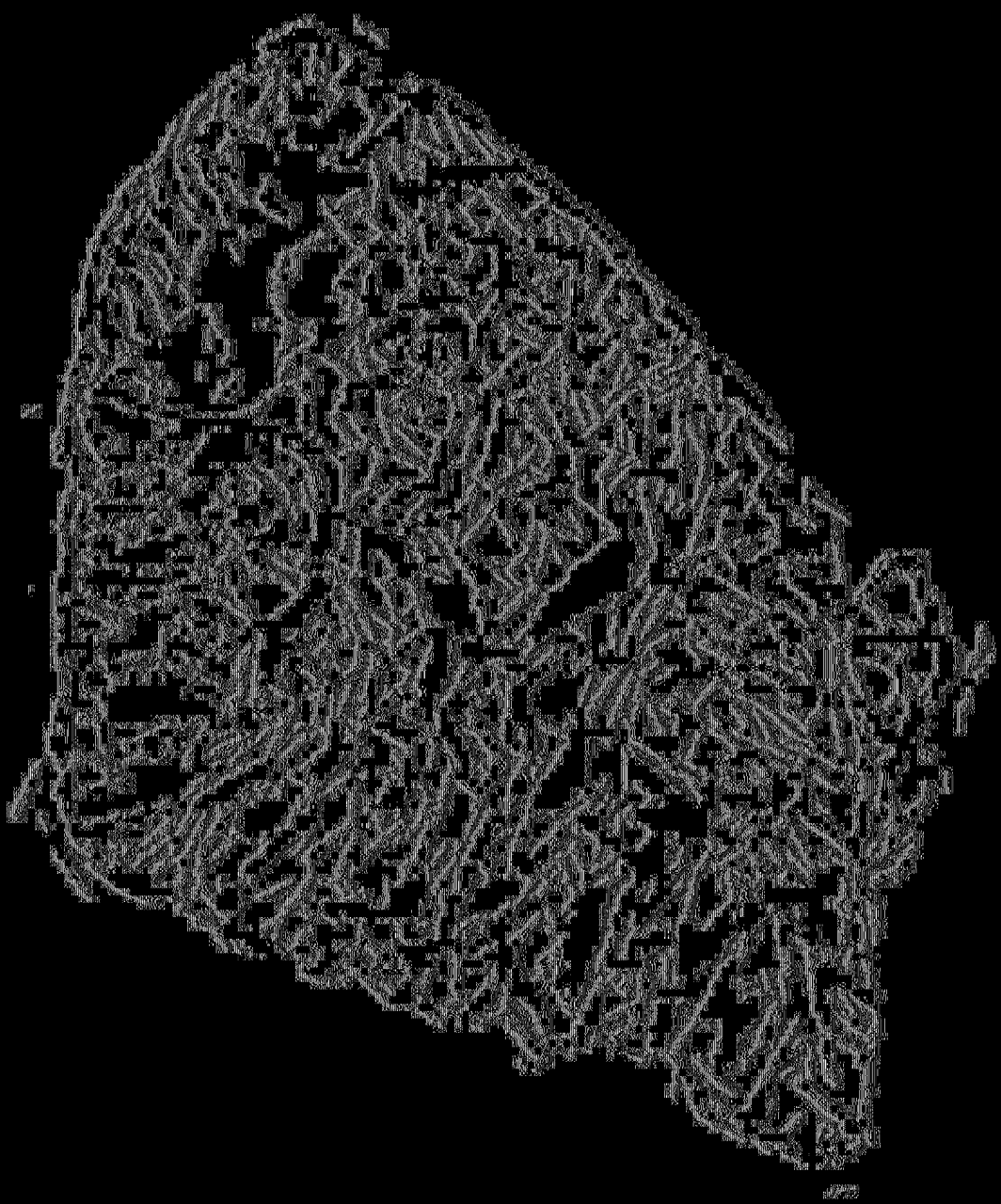


圖 2



43





MS