



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I832996 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：109110452

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 27 日

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

C08L101/00 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/28 日本

2019-062911

(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：竹田豪 TAKEDA, GO (JP)；田中孝明 TANAKA, TAKAAKI (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

JP 2018-30752A

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：10 共 36 頁

(54)名稱

氮化硼粉末及其製造方法、及複合體以及散熱構件

(57)摘要

本發明提供一種氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子，該一次粒子之面內方向配向於與塊狀粒子之短邊方向為平行的方向。又，提供一種氮化硼粉末之製造方法，具有下列步驟：氮化步驟，將縱橫比為 1.5 ~ 10 之碳化硼粉末在氮氣加壓環境下予以煅燒而獲得煅燒物；及結晶化步驟，將包含該煅燒物與硼源之摻合物加熱而生成係鱗片狀之氮化硼之一次粒子，獲得包含該一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末。

An object of the invention is to provide a boron nitride powder containing aggregate particles formed from clumps of flaky primary particles, wherein the in-plane direction of the primary particles is oriented parallel to the short direction of the aggregate particles. The invention also provides a method for producing a boron nitride powder that includes a nitriding step of sintering a boron carbide powder with an aspect ratio within a range from 1.5 to 10 in a pressurized nitrogen atmosphere to produce a sintered product, and a crystallization step of producing flaky primary particles of boron nitride by heating a mixture containing the sintered product and a boron source, and obtaining a boron nitride powder containing aggregated particles formed by aggregation of the primary particles.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:塊狀粒子

11:一次粒子

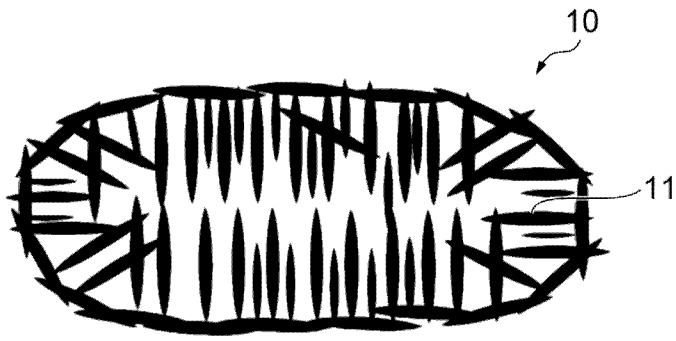


圖 1



I832996

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氮化硼粉末及其製造方法、及複合體以及散熱構件

【英文發明名稱】 BORON NITRIDE POWDER AND METHOD FOR
PRODUCING SAME, COMPOSITE MATERIAL, AND
HEAT DISSIPATION MEMBER

【中文】

本發明提供一種氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子，該一次粒子之面內方向配向於與塊狀粒子之短邊方向為平行的方向。又，提供一種氮化硼粉末之製造方法，具有下列步驟：氮化步驟，將縱橫比為1.5~10之碳化硼粉末在氮氣加壓環境下予以煅燒而獲得煅燒物；及結晶化步驟，將包含該煅燒物與硼源之摻合物加熱而生成係鱗片狀之氮化硼之一次粒子，獲得包含該一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末。

【英文】

An object of the invention is to provide a boron nitride powder containing aggregate particles formed from clumps of flaky primary particles, wherein the in-plane direction of the primary particles is oriented parallel to the short direction of the aggregate particles. The invention also provides a method for producing a boron nitride powder that includes a nitriding step of sintering a boron carbide powder with an aspect ratio within a range from 1.5 to 10 in a pressurized nitrogen atmosphere to produce a sintered product, and a crystallization step of producing flaky primary particles of boron nitride by heating a mixture containing the sintered product and a

boron source, and obtaining a boron nitride powder containing aggregated particles formed by aggregation of the primary particles.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:塊狀粒子

11:一次粒子

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氮化硼粉末及其製造方法、及複合體以及散熱構件

【英文發明名稱】 BORON NITRIDE POWDER AND METHOD FOR
PRODUCING SAME, COMPOSITE MATERIAL, AND
HEAT DISSIPATION MEMBER

【技術領域】

【0001】

本揭示有關氮化硼粉末及其製造方法、及複合體以及散熱構件。

【先前技術】

【0002】

氮化硼具有潤滑性、高熱傳導性、及絕緣性等，廣泛地利用於固體潤滑劑、傳導性填料、絕緣性填料等用途。近年，由於電子設備的高性能化等，而尋求優異的熱傳導性。

【0003】

係鱗片狀之氮化硼的熱特性通常具有各向異性。亦即，厚度方向(c軸方向)的熱傳導率，比與厚度方向呈垂直的面內方向(a-b面內方向)的熱傳導性還低上許多係為已知。例如，相對於a軸方向的熱傳導率 $400\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，c軸方向的熱傳導率為 $2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。因此，例如將氮化硼粉末填充於樹脂中之複合體的熱特性，將大幅度地受複合體中之氮化硼粒子的配向狀態所影響。例如若製作經壓製而形成為片材狀之複合體時，多數的情況下，氮化硼粒子會配向為與壓製方向呈垂直的方向，使壓製方向的熱傳導性變低。為了避免這種現象，專利文獻1嘗試使氮化硼微粒為平均圓形度在0.80以上的球形狀。

【0004】

又，專利文獻2提出使氮化硼粉末之峰值強度比[I(002)/I(100)]變小而減小熱傳導率的各向異性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]國際公開第2015/122379號

[專利文獻2]日本特開2014-40341號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

圖9及圖10係個別表示習知的塊狀粒子的表面及剖面之掃描式電子顯微鏡照片。如圖9及圖10所示，塊狀粒子所含之一次粒子係無配向時，可減低熱傳導性的各向異性。另一方面，伴隨著電子零件內電路的高整合化，尋求具有比以往再更高的散熱特性之散熱構件、及理想地使用於其中之氮化硼粉末及複合體。

【0007】

因此，本揭示提供具有充分高的熱傳導率的氮化硼粉末及其製造方法、及複合體。又，本揭示提供散熱特性充分優異的散熱構件。

[解決課題之手段]

【0008】

本揭示其中一態樣之氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子，一次粒子其面內方向配向於與塊狀粒子之短邊方向為平行的方向。藉此，在塊狀粒子之短邊方向的熱傳導率可充分地高。因此，例如在進行單軸壓

製而形成包含氮化硼粉末與樹脂的複合體時，可使單軸壓製方向上的熱傳導率充分地高。此種複合體，就散熱構件而言非常有幫助。又，本揭示中所謂「面內方向配向於與塊狀粒子之短邊方向為平行的方向」，並非以全部的一次粒子的面內方向與短邊方向呈平行為必要。例如，一部分或全部的一次粒子的面內方向與短邊方向不完全地平行亦可。亦即，即使面內方向從平行方向偏移，只要一部分或全部的一次粒子沿著比無配向的情況時更接近平行的方向排列即可。

【0009】

本揭示另一態樣之氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子，配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 為6.5以下。氮化硼粉末，包含在與厚度方向呈垂直的面內方向上的熱傳導率係充分高的鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子。又，因為配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 為6.5以下，所以可使一次粒子的配向性良好。因此，在使用於複合體或散熱構件等的情況下，可使熱傳導率充分地高。

【0010】

上述配向性指數可為2.0以上且未達6.0。藉此，可使熱傳導率再更高。

【0011】

上述氮化硼粉末之平均粒徑可為 $15\sim 200\mu\text{m}$ 。藉此，可使熱傳導率再更高。

【0012】

上述氮化硼粉末之縱橫比(aspect ratio)可為1.3～9.0。藉此，在使用於複合體或散熱構件等的情況下，可使熱傳導率充分地高。

【0013】

本揭示之其中一態樣之氮化硼粉末之製造方法，係具有下列步驟：氮化步驟，將縱橫比為1.5～10之碳化硼粉末在氮氣加壓環境下予以煅燒而獲得煅燒物；及結

晶化步驟，將包含該煅燒物與硼源之摻合物加熱而生成係鱗片狀之氮化硼之一次粒子，獲得包含該一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末。

【0014】

此製造方法中，因為使用縱橫比為1.5~10之氮化硼粉末，所以可獲得具有來自於該形狀的形狀之塊狀粒子。針對係鱗片狀之氮化硼之一次粒子，其理由雖不詳，但係來自於一個氮化硼粒子形成一個氮化硼之塊狀粒子(凝聚體)之特殊的氮化硼粒子之成長環境且以與氮化硼粒子之配向方向相異的方式成長。亦即，氮化硼之一次粒子，沿著與氮化硼粒子之長邊方向呈垂直的方向成長，結果生成係極為特殊的結構凝聚體之塊狀粒子。藉此，可使一次粒子之配向性在熱傳導性的觀點下為良好。這種包含一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末，可在用於複合體或散熱構件等的情況下使熱傳導率充分地高。

【0015】

上述結晶化步驟中，一次粒子之面內方向配向於與塊狀粒子之短邊方向為平行的方向亦可。藉此，可獲得具有更高的熱傳導率之氮化硼粉末。上述結晶化步驟中，獲得配向性指數 $I(002)/I(100)$ 為6.5以下之氮化硼粉末亦可。藉此，可獲得具有更高的熱傳導率之氮化硼粉末。

【0016】

本揭示之其中一態樣之複合體，含有包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末、及樹脂，且配向性指數 $I(002)/I(100)$ 為6.0以下。這種複合體可使一次粒子之配向性良好。因此，具有充分高的熱傳導率。

【0017】

複合體，可含有上述任意者之氮化硼粉末及樹脂。這種複合體，因為含有上述氮化硼粉末而具有充分高的熱傳導率。

【0018】

本揭示之其中一態樣之散熱構件，具有上述複合體。因此，可使散熱性充分地高。

[發明之效果]

【0019】

根據本揭示，可提供具有充分高的熱傳導率之氮化硼粉末及其製造方法，及複合體。又，可提供散熱特性充分優異的散熱構件。

【圖式簡單說明】

【0020】

[圖1]圖1為示意性地顯示一實施形態之氮化硼粉末中所含之塊狀粒子的剖面之剖面圖。

[圖2]圖2為顯示塊狀粒子之剖面之一例的掃描式電子顯微鏡照片(倍率：500倍)。

[圖3]圖3為顯示氮化硼粉末及包含於其中之塊狀粒子之一例的掃描式電子顯微鏡照片(倍率：1000倍)。

[圖4]圖4為示意性地顯示包含於塊狀粒子中所含之鱗片狀的一次粒子之一例的立體圖。

[圖5]圖5為擴大顯示有別於圖2之另一塊狀粒子的剖面的掃描式電子顯微鏡照片(倍率：2000倍)。

[圖6]圖6為示意性地顯示一實施形態中之複合體的示意圖。

[圖7]圖7為實施例1之碳化硼粉末的掃描式電子顯微鏡照片(倍率：10000倍)。

[圖8]圖8為實施例1之煅燒物的掃描式電子顯微鏡照片(倍率：1000倍)。

[圖9]圖9為顯示習知的塊狀粒子之表面的掃描式電子顯微鏡照片。

[圖10]圖10為顯示習知的塊狀粒子之剖面的掃描式電子顯微鏡照片。

【實施方式】**【0021】**

以下，視情況而參照圖式並對本揭示之實施形態進行說明。但以下的實施形態為用於說明本揭示的例示，並不代表本揭示限定於以下的內容。在說明中，針對同一要素或具有同一功能之要素使用同一符號，並視情況省略重複的說明。又，上下左右等位置關係，除非另有指明，係根據圖式中顯示之位置關係。此外，各要素的尺寸比例並不受限於圖示的比例。

【0022】

一實施形態中之氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成並具有各向異性的塊狀粒子。圖1為本實施形態之氮化硼粉末中所含的塊狀粒子的示意圖。如圖1所示，塊狀粒子10並非等向性且具有各向異性，由鱗片狀之一次粒子11(氮化硼粒子)凝聚而構成。

【0023】

圖2為顯示氮化硼粉末中所含之塊狀粒子10之剖面之一例的掃描式電子顯微鏡照片。如圖2所示，塊狀粒子10中可描繪互相垂直的長邊L1與短邊L2。長邊L1與短邊L2係依以下程序描繪。在塊狀粒子10的圖像中，以使間隔最大的方式選擇塊狀粒子10之外緣上的2點。將連接此2點的線段定義為長邊L1。又，在與此長邊L1為垂直的方向上，以使間隔最大的方式選擇外緣上的其他2點。將連接此2點的線段定義為短邊L2。

【0024】

圖3為顯示氮化硼粉末中所含之塊狀粒子10之表面的掃描式電子顯微鏡圖像。塊狀粒子10之長邊L1的長度La與短邊L2的長度Lb係在如圖3所示之塊狀粒子10的表面圖像中測定。La與Lb有著 $La > Lb$ 的關係。又，La及Lb之測定，亦可將

如圖3所示之觀察圖像匯入圖像分析軟體(例如Mountech(股)公司製之「Mac-view」等)來進行。

【0025】

氮化硼粉末之縱橫比，可在如圖3所示之掃描式電子顯微鏡圖像中，任意地選擇100個塊狀粒子10並分別將塊狀粒子10之 L_a/L_b 的數值算出後，定義為它們的算術平均值而求得。考量使氮化硼粉末的熱傳導率再更高的觀點，氮化硼粉末的縱橫比可為1.3~9.0。又，本揭示中，將與長邊 L_1 平行的方向稱作長邊方向，與短邊 L_2 平行的方向稱作短邊方向。

【0026】

圖4為示意性地顯示塊狀粒子10中所含之鱗片狀的一次粒子11之一例的立體圖。本揭示中，將 c 軸方向定義為一次粒子11的厚度方向，將沿著 c 軸方向的長度定義為一次粒子11的厚度。又，將與垂直於 c 軸方向之 a - b 平面呈平行的方向定義為一次粒子11的面內方向。

【0027】

如圖1及圖2所示，一次粒子11，其面內方向以沿著塊狀粒子10之短邊方向的方式配向。換言之，一次粒子11，其厚度方向以沿著塊狀粒子10之長邊方向的方式配向。藉由以此方式配向，可使在塊狀粒子10之短邊方向上的熱傳導率充分地高。

【0028】

圖5為顯示有別於圖2之另一塊狀粒子的剖面的掃描式電子顯微鏡照片(倍率：2000倍)。在此照片中，亦可理解一次粒子11其面內方向配向於與塊狀粒子10之短邊方向呈平行的方向。

【0029】

一次粒子11無配向時，亦即完全無規而無配向的情況，如專利文獻2記載，配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 約為 6.7(「JCPDS[粉末X光繞射資料庫]」No.34-0421[BN]之結晶密度值[Dx])。一般結晶性高的六方晶氮化硼的該配向性指數會比20更大。

【0030】

反觀本實施形態之氮化硼粉末的配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 較佳為6.5以下。該配向性指數亦可未達6.0，亦可未達5.8。像這樣若配向性指數越小，一次粒子11之面內方向配向於與塊狀粒子10之短邊方向呈平行之方向的一次粒子11的比例會變高。亦即，藉由一次粒子11之面內方向配向於與塊狀粒子10之短邊方向呈平行的方向，配向性指數會變得比無配向時更小。

【0031】

若將含有包含此種塊狀粒子10之氮化硼粉末的成形原料進行單軸壓製的話，將會輕易地使單軸壓製方向與鱗片狀之一次粒子11之面內方向成為平行，可使預定方向(單軸壓製方向)上的熱傳導率充分地高。考量製造容易性的觀點，氮化硼粉末的配向性指數亦可為2.0以上，亦可為3.0以上，亦可為4.0以上。配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 可定義為X光繞射之(002)面與(100)面的峰值強度比而求得。

【0032】

本實施形態之氮化硼粉末的平均粒徑，考量使熱傳導率充分高的觀點可在15 μm 以上，可在20 μm 以上，亦可在25 μm 以上，亦可在30 μm 以上。該平均粒徑，為了理想地使用於片材狀的複合體等，可在200 μm 以下，亦可在150 μm 以下，亦可在100 μm 以下，亦可在90 μm 以下，亦可在80 μm 以下。

【0033】

本揭示中之氮化硼粉末的平均粒徑，可使用市售之雷射繞射散射法粒度分布測定裝置(例如貝克曼庫爾特公司製之LS-13 320)進行測定。

【0034】

氮化硼粉末之縱橫比可為1.3~9.0。將包含此種氮化硼粉末與樹脂的複合體進行單軸壓製而獲得成形體時，氮化硼粉末中所含之塊狀粒子會有其短邊方向以與壓製方向呈平行的方式配向的傾向。其結果，會使一次粒子其面內方以與短邊方向呈平行的方式配向，可使單軸壓製方向上之複合體(複合片材)或散熱構件的熱傳導率充分地高。

【0035】

圖6為示意性地顯示一實施形態之複合體的示意圖。圖6為從側面觀看複合體20時透視地顯示複合體20中所含之塊狀粒子10的示意圖。複合體20，包含樹脂22與分散於樹脂22中之氮化硼粉末50，以圖6所示之箭頭方向進行單軸壓製而成形。樹脂22亦可為硬化後之物，亦可為硬化前之物。複合體20可為片狀。

【0036】

包含於氮化硼粉末50中之塊狀粒子10因為具有各向異性，所以其短邊方向大概與圖6中箭頭所示之單軸壓製方向呈平行。因此，構成塊狀粒子10之一次粒子11的面內方向會有與壓製方向呈平行的傾向。因此，複合體20在單軸壓製方向之熱傳導性特別優異。本揭示中所謂具有各向異性之塊狀粒子10，係指像這樣具有如同根據壓製方向而其方向跟著改變的形狀。具體而言，可為扁平形狀者。

【0037】

複合體20，係包含樹脂22與氮化硼粉末50者，亦可為熱傳導性樹脂組成物，亦可為散熱片材等片狀者。就樹脂22而言，可列舉如環氧樹脂、聚矽氧樹脂、聚矽氧橡膠、丙烯酸樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、不飽和聚酯、

氟樹脂、聚醯胺(例如聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺等)、聚酯(例如聚對苯二甲酸丁酯、聚對苯二甲酸乙二酯等)、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、馬來醯亞胺改性樹脂、ABS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)樹脂等。樹脂22可為這些樹脂原料與硬化劑的混合物。

【0038】

上述樹脂之中，因為尤以環氧樹脂(例如萘型環氧樹脂)之耐熱性與對銅箔電路之黏接強度優異，所以作為印刷電路板的絕緣層係理想。又，因為聚矽氧樹脂係耐熱性、柔軟性及對散熱片等之密接性優異，所以作為熱介面材係理想。

【0039】

複合體20，可將氮化硼粉末50、形成上述樹脂之原料(單體)、與硬化劑以預定的比例摻合，並藉由熱或光使樹脂原料硬化來獲得。就使用環氧樹脂時的硬化劑而言，具體可列舉如苯酚酚醛清漆樹脂、酸酐樹脂、胺基樹脂、咪唑類。這些當中尤以咪唑類較為理想。該硬化劑之摻含量，相對於原料(單體)可為0.5質量份以上15質量份以下，亦可為1.0質量份以上10質量份以下。

【0040】

複合體20中氮化硼粉末之含量，可為30～85體積%，可為40～80體積%以下。藉由使上述含量落在30體積%以上，熱傳導率會充分地高，可使複合體20具有充分的散熱性能。藉由使上述含量落在85體積%以下，會減低成形時產生的空隙，可使絕緣性及機械強度再更高。又，複合體20亦可含有氮化硼粉末及樹脂以外的成分。複合體20中氮化硼粉末與樹脂的合計含量可為80質量%以上，可為90質量%以上，可為95質量%以上。

【0041】

複合體20，因為熱傳導性優異，所以可作為例如散熱片材及金屬基底基板等散熱構件而理想地使用。複合體20，包含鱗片狀之一次粒子11凝聚而構成之塊狀粒子10。塊狀粒子10中之一一次粒子11，其面內方向配向於與塊狀粒子10之短邊方向呈平行的方向。因此，複合體20之配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 為6.0以下，成為熱傳導性優異的複合體20。複合體20之配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ ，考量使熱傳導性又再更好的觀點，可未達5.5，亦可為5.0以下。配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ ，與氮化硼粉末一樣，可藉由作為X光繞射之(002)面與(100)面的峰值強度比而求得。

【0042】

一實施形態之氮化硼粉末之製造方法，具有下列步驟：氮化步驟，將碳化硼粉末在氮氣加壓環境下予以煅燒而獲得煅燒物；及結晶化步驟，將包含該煅燒物與硼源之摻合物加熱而生成係鱗片狀之氮化硼之一次粒子，獲得包含該一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末。藉由此製造方法，可獲得具有上述特性之氮化硼粉末。

【0043】

碳化硼粉末，使用縱橫比為1.5～10者。此縱橫比，考量使複合材料之厚度方向的熱傳導率高的觀點可為1.7以上，亦可為1.8以上。另一方面，上述縱橫比，考量使熱傳導率之各向異性低的觀點可為9以下，亦可為8以下。此縱橫比，可藉由與求得上述氮化硼粉末之縱橫比一樣的方法來求得。

【0044】

碳化硼粉末，例如可以下列程序製備。將硼酸與乙炔黑混合後，在鈍性氣體環境中，於1800～2400℃下加熱1～10小時而獲得碳化硼塊。可將此碳化硼塊粉碎後，適當地進行過篩、洗淨、雜質除去、乾燥等來製備碳化硼粉末。在此，具有上述縱橫比之碳化硼粉末，例如可在以比較溫和的條件進行粉碎後，藉由

組合進行利用振動篩所為之分級與氣流分級而獲得。具體而言，可藉由利用振動篩將預定尺寸以上的粒子排除，並以氣流分級將預定尺寸以下的粒子排除來獲得。可藉由將此時產生之粗粉側的粒子進行再度粉碎、分級來再利用，而獲得具有上述縱橫比之碳化硼粉末。

【0045】

氮化步驟中，將碳化硼粉末在氮氣加壓環境下予以煅燒而獲得包含碳氮化硼(B_4CN_4)之煅燒物。氮化步驟中之煅燒溫度可為 $1800^{\circ}C$ 以上，亦可為 $1900^{\circ}C$ 以上。又，該煅燒溫度可為 $2400^{\circ}C$ 以下，亦可為 $2200^{\circ}C$ 以下。該煅燒溫度例如可為 $1800\sim 2400^{\circ}C$ 。

【0046】

氮化步驟中之壓力可為 $0.6MPa$ 以上，亦可為 $0.7MPa$ 以上。又該壓力可為 $1.0MPa$ 以下，亦可為 $0.9MPa$ 以下。該壓力例如可為 $0.6\sim 1.0MPa$ 。若該壓力過低，則碳化硼的氮化會有難以進行的傾向。另一方面，若該壓力過高，會有製造成本上昇的傾向。

【0047】

氮化步驟中之氮氣加壓環境的氮氣濃度可為95體積%以上，亦可為99.9體積%以上。氮化步驟中之煅燒時間，只要落在氮化能充分進行的範圍內並不特別限定，例如可為 $6\sim 30$ 小時，亦可為 $8\sim 20$ 小時。

【0048】

結晶化步驟中，將含有包含在氮化步驟獲得之碳氮化硼之煅燒物與硼源的摻合物進行加熱，生成係鱗片狀之氮化硼之一次粒子，獲得包含一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末。亦即，結晶化步驟中，在使碳氮化硼脫碳化的同時，一邊使預定大小的鱗片狀之一次粒子生成，並使它們凝聚而獲得包含塊狀粒子的氮化硼粉末。

【0049】

就硼源而言，可列舉如硼酸、氧化硼、或它們的混合物。在結晶化步驟中進行加熱之摻合物亦可含有公知的添加物。

【0050】

摻合物中，碳氮化硼與硼源間的摻合比例，可因應莫耳比而適當地設定。將硼酸或氧化硼作為硼源而使用時，例如相對於碳氮化硼100質量份亦可摻合硼酸或氧化硼100～300質量份，亦可摻合硼酸或氧化硼150～250質量份。

【0051】

結晶化步驟中將摻合物加熱的加熱溫度，例如可為1800℃以上，亦可為2000℃以上。該加熱溫度，例如可為2200℃以下，亦可為2100℃以下。若加熱溫度過低，會有晶粒成長無法充分進行的傾向。結晶化步驟，亦可在常壓(大氣壓)的環境下加熱，在加壓而超過大氣壓的壓力下加熱亦可。在加壓的情況下，例如可為0.5MPa以下，亦可為0.3MPa以下。

【0052】

結晶化步驟中之加熱時間，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小時以上亦可。該加熱時間，可為40小時以下，30小時以下，或20小時以下亦可。該加熱時間，例如可為0.5～40小時，亦可為1～30小時。若加熱時間過短的話會有晶粒成長無法充分進行的傾向。另一方面，若加熱時間過長的話會有就工業上而言不利的傾向。

【0053】

藉由以上步驟可獲得氮化硼粉末。在結晶化步驟之後亦可進行粉碎步驟。粉碎步驟中，可使用一般的粉碎機或解碎機。例如可使用球磨機、振動研磨機、噴射研磨機等。又，在本揭示中，「粉碎」亦包含「解碎」。亦可藉由粉碎及分級，製備平均粒徑為15～200 μm 之氮化硼粉末。

【0054】

上述製造方法中，使用具有預定的縱橫比之碳化硼粉末。於獲得之氮化硼粉末中含有之塊狀粒子的形狀，係來自於碳化硼粉末之形狀。因此，於上述製造方法中獲得之氮化硼粉末中含有之塊狀粒子具有各向異性。此塊狀粒子，由鱗片狀之一次粒子凝聚而構成。因為該一次粒子具有高配向性，所以含有塊狀粒子之氮化硼粉末係熱傳導性優異。氮化硼之一次粒子，其面內方向可配向於與塊狀粒子之短邊方向呈平行的方向。氮化硼粉末，可為滿足上述配向性指數者。

【0055】

以上，雖針對幾個實施形態進行了說明，但本揭示完全不限定於上述實施形態。

[實施例]

【0056】

參照實施例及比較例對本揭示內容更詳細地說明，但本發明不應限定下列實施例。

【0057】

<碳化硼粉末之製備>

(實施例1)

使用漢塞混合機將新日本電工(股)公司製之正硼酸100質量份與電化(股)公司製之乙炔黑(商品名：HS100)35質量份混合。將所得之混合物填充至石墨製之坩堝中，於電弧爐中在氬氣環境下以2200℃加熱5小時，獲得塊狀的碳化硼(B₄C)。將所得之塊狀物以顎式軋碎機進行粗粉碎獲得粗粉。藉由具有碳化矽製之球(φ10mm)的球磨機將此粗粉進一步粉碎獲得粉碎粉。藉由球磨機以轉速20rpm進行60分鐘的粉碎。之後，使用孔目45μm之振動篩將粉碎粉分級。將篩

上的微粉以CLASSIEL分級機進行氣流分級，獲得具有 $10\mu\text{m}$ 以上之粒徑的碳化硼粉末。以此方式，獲得縱橫比2.5、平均粒徑 $30\mu\text{m}$ 的碳化硼粉末(個別的測定方法如下述。)。所得之碳化硼粉末的碳量為19.9質量%。碳量係以碳/硫同時分析計進行測定。

【0058】

圖7為顯示所得之碳化硼粉末的掃描式電子顯微鏡照片(倍率：1000倍)。

【0059】

將製得的碳化硼粉末填充至氮化硼製的坩堝中。之後，使用阻抗加熱爐，在氮氣環境下以 2000°C 、 0.85MPa 的條件進行10小時的加熱。以此方式獲得包含碳氮化硼(B_4CN_4)的煅燒物。

【0060】

圖8為煅燒物之掃描式電子顯微鏡照片(倍率：1000倍)。如圖8所示，確認煅燒物具有來自碳化硼粉末的形狀之形狀。

【0061】

以相對於碳氮化硼100質量份使硼酸為100質量份的比例將煅燒物與硼酸摻合，並使用漢塞混合機進行混合。將所得之混合物填充至氮化硼製的坩堝中，使用阻抗加熱爐以 0.2MPa 的壓力條件在氮氣環境下以昇溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 從室溫昇溫至 1000°C 。接著以昇溫速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 從 1000°C 昇溫至 2000°C 。藉由以 2000°C 保持6小時之加熱，獲得包含一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼。

【0062】

圖3為在實施例1所得之氮化硼粉末的掃描式電子顯微鏡照片(倍率：1000倍)。如圖3所示，確認氮化硼粉末具有來自碳化硼粉末的形狀之形狀。

【0063】

使用漢塞混合機將所得之塊狀氮化硼解碎。之後以篩目 $90\mu\text{m}$ 的尼龍篩進行分級，獲得氮化硼粉末。

【0064】

<粉末之評價>

使用X光繞射裝置(理學公司製、商品名：ULTIMA-IV)，以下列程序求得氮化硼粉末之配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 。將氮化硼粉末填充至附屬於X光繞射裝置中具有深度 0.2mm 之凹部之玻璃槽的凹部中。使用粉末試樣之成型機(AmenaTech(股)公司製、商品名：PX700)，藉由以設定壓力 M 將填充至凹部的試樣壓實以製備測定試樣。

【0065】

於成型機壓實之填充物的表面不平滑時便以手動使其平滑而作為測定試樣。於測定試樣照射X光，算出進行基線補正後之氮化硼的(002)面與(100)面的峰值強度比，將其定義為配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 。結果如表1所示。

【0066】

氮化硼粉末之平均粒徑，係使用貝克曼庫爾特公司製之雷射繞射散射法粒度分布測定裝置(裝置名：LS-13 320)依循ISO 13320：2009進行測定。以不對氮化硼粉末施用均質機的方式進行測定。此平均粒徑，係累積粒度分布之累積值50%的粒徑(中間尺寸、 d_{50})。在粒度分布測定時，使用水作為使該凝聚體分散的溶劑，使用六偏磷酸作為分散劑。此時用1.33的數值作為水的折射率，又用1.80的數值作為氮化硼粉末的折射率。以與測定碳化硼粉末的粒徑同樣的方法進行測定。測定結果係如表1所示。

【0067】

氮化硼粉末及碳化硼粉末的縱橫比，係以下列程序求得。首先，進行氮化硼粉末的掃描式電子顯微鏡觀測(倍率：200～2000倍)。如圖3所示，於塊狀粒子

的表面上以使間隔最大的方式選擇外緣上的2點。將連接此2點的線段定義為長邊L1。又，在與此長邊L1為垂直的方向上，以使間隔最大的方式選擇外緣上的其他2點。將連接此2點的線段定義為短邊L2。以此方式求得所描繪之長邊L1及短邊L2的長度(La及Lb)。

【0068】

在如圖3所示之掃描式電子顯微鏡圖像中，任意地選擇100個塊狀粒子並分別將塊狀粒子之La/Lb的數值算出，再求得它們的算術平均值。求得的算術平均值係如表1之「縱橫比」的欄位中所示。

【0069】

碳化硼粉末之縱橫比亦以與氮化硼粉末相同的方法求得。結果如表1所示。

【0070】

(實施例2)

除了將製備碳化硼粉末時利用球磨機所進行的粉碎時間設為40分鐘，使用孔目38 μm 的振動篩將粉碎粉分級，及以CLASSIEL分級機的氣流分級獲得具有18 μm 以上之粒徑的碳化硼粉末以外，係以與實施例1同樣的方式獲得碳化硼粉末。此外，以與實施例1同樣的方式進行粉末的評價。結果係如表1所示。

【0071】

(實施例3)

除了將製備碳化硼粉末時利用球磨機所進行的粉碎時間設為50分鐘，使用孔目45 μm 的振動篩將粉碎粉分級，及以CLASSIEL分級機的氣流分級獲得具有15 μm 以上之粒徑的碳化硼粉末以外，係以與實施例1同樣的方式獲得碳化硼粉末。此外，以與實施例1同樣的方式進行粉末的評價。結果係如表1所示。

【0072】

(實施例4)

除了將製備碳化硼粉末時利用球磨機所進行的粉碎時間設為70分鐘，使用孔目53 μm 的振動篩將粉碎粉分級，及以CLASSIEL分級機的氣流分級獲得具有8 μm 以上之粒徑的碳化硼粉末以外，係以與實施例1同樣的方式獲得碳化硼粉末。此外，以與實施例1同樣的方式進行粉末的評價。結果係如表1所示。

【0073】**(實施例5)**

除了將製備碳化硼粉末時利用球磨機所進行的粉碎時間設為120分鐘，使用孔目25 μm 的振動篩將粉碎粉分級，及以CLASSIEL分級機的氣流分級獲得具有5 μm 以上之粒徑的碳化硼粉末以外，係以與實施例1同樣的方式獲得碳化硼粉末。此外，以與實施例1同樣的方式進行粉末的評價。結果係如表1所示。

【0074】**(實施例6)**

除了將製備碳化硼粉末時利用球磨機所進行的粉碎時間設為30分鐘，使用孔目63 μm 的振動篩將粉碎粉分級，及以CLASSIEL分級機的氣流分級獲得具有25 μm 以上之粒徑的碳化硼粉末以外，係以與實施例1同樣的方式獲得碳化硼粉末。此外，以與實施例1同樣的方式進行粉末的評價。結果係如表1所示。

【0075】**(實施例7)**

除了將製備碳化硼粉末時利用球磨機所進行的粉碎時間設為25分鐘，使用孔目75 μm 的振動篩將粉碎粉分級，及以CLASSIEL分級機的氣流分級獲得具有35 μm 以上之粒徑的碳化硼粉末以外，係以與實施例1同樣的方式獲得碳化硼粉末。此外，以與實施例1同樣的方式進行粉末的評價。結果係如表1所示。

【0076】**(比較例1)**

除了將製備碳化硼粉末時利用的球磨機中的轉速設為80rpm並將粉碎時間設為90分鐘，使用孔目75μm的振動篩將粉碎粉分級，及不以CLASSIEL分級機進行分級以外，係以與實施例1同樣的方式獲得碳化硼粉末的製備。此外，以與實施例1同樣的方式進行粉末的評價。結果係如表1所示。

【0077】

(比較例2)

藉由根據市售之噴霧-乾燥法的造粒步驟，製備如圖9及圖10所示之球狀粒子凝聚而成的氮化硼粉末。將此氮化硼粉末以與實施例1同樣的方式進行評價。結果係如表1所示。

【0078】

比較例中皆非為一次粒子之面內方向配向於與塊狀粒子之短邊方向為平行的方向之氮化硼粉末。另一方面，構成實施例1～7之氮化硼粉末中所含之塊狀粒子之一次粒子的面內方向，如圖1所示，配向於與塊狀粒子之短邊方向為平行的方向。

【0079】

[表1]

	碳化硼粉末		氮化硼粉末		
	平均粒徑 [μm]	縱橫比	配向性指數	平均粒徑 [μm]	縱橫比
實施例1	30	2.5	5.5	50	2.0
實施例2	30	8.0	3.8	50	6.0
實施例3	30	4.4	4.5	50	3.8
實施例4	30	1.8	6.3	50	1.4
實施例5	10	3.9	4.5	18	3.4
實施例6	50	4.0	4.5	70	3.5
實施例7	60	4.0	4.5	90	3.5
比較例1	30	1.3	7.0	50	1.1
比較例2	-	-	8.0	50	1.0

【0080】

<散熱片材(複合體)之製作>

對所得之氮化硼粉末就作為樹脂的填充材而言的特性進行評價。準備萘型環氧樹脂(DIC(股)公司製、商品名HP4032)100質量份與作為硬化劑之咪唑類(四國化成工業(股)公司製、商品名2E4MZ-CN)10質量份的混合物。以相對於此混合物100體積份，氮化硼粉末為50體積份的比例進行混合。將混合物以使PET製之片材上之厚度為0.3mm的方式進行塗佈之後，進行10分鐘500Pa的減壓脫泡。之後，一邊以150℃加熱，一邊以壓力160kg/cm²的條件進行單軸壓製60分鐘，獲得厚度0.5mm的散熱片材(複合體)。

【0081】

<散熱片材之評價>

使用熱傳導率(H：單位W/(m·K))、熱擴散率(A：單位m²/sec)、密度(B：單位kg/m³)、及比熱容量(C：單位J/(kg·K))，以 $H = A \times B \times C$ 的算式將散熱片材之單軸壓製方向上的熱傳導率算出。熱擴散率係使用將片材加工成縱長×橫長×厚度＝10mm×10mm×0.3mm的尺寸的試樣，藉由雷射閃光法進行測定。測定裝置係使用氬閃光分析儀(NETZSCH公司製、商品名：LFA447NanoFlash)。密度係藉由阿基米德法進行測定。比熱容量係使用示差掃描熱量計(理學公司製、裝置名：ThermoPlusEvo DSC8230)進行測定。測定結果如表2所示。又，熱傳導率(W/(m·K))係以相對值作記載，並將比較例1定義為1.0。

【0082】

使用X光繞射裝置(理學公司製、商品名：ULTIMA-IV)，以與氮化硼粉末同樣的程序求得散熱片材的配向性指數[I(002)/I(100)]。將散熱片材作為測定試樣設置於X光繞射裝置的試樣支座進行分析。於測定試樣照射X射線，算出進行基

線校正後之氮化硼的(002)面與(100)面的峰值強度比，並將其定義為配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 。結果如表2所示。

【0083】

[表2]

	散熱片材(複合體)	
	熱傳導率相對值	配向性指數
實施例1	1.4	5.0
實施例2	1.5	3.3
實施例3	1.5	4.0
實施例4	1.3	5.4
實施例5	1.3	4.0
實施例6	1.5	4.5
實施例7	1.6	4.2
比較例1	1.0	6.9
比較例2	0.7	20

【符號說明】

【0084】

10:塊狀粒子

11:一次粒子

20:複合體

22:樹脂

50:氮化硼粉末

L1:長邊

L2:短邊

La:長邊長度

Lb:短邊長度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子，

在該塊狀粒子之掃描式電子顯微鏡的圖像中，在把將以使間隔最大的方式所選擇之該塊狀粒子之外緣上的2點連接之長邊的長度定義為 L_a ，並把在與此長邊為垂直的方向上，將以使間隔最大的方式所選擇之該外緣上的2點連接之短邊的長度定義為 L_b 時，係 $L_a > L_b$ ，

在把與該短邊平行的方向定義為短邊方向時，該一次粒子之面內方向配向於與該塊狀粒子之短邊方向為平行的方向，

配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 為6.5以下。

【請求項2】

一種氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子，配向性指數 $[I(002)/I(100)]$ 為6.5以下。

【請求項3】

如請求項1或2之氮化硼粉末，其中，該配向性指數為2.0以上且未達6.0。

【請求項4】

一種氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子，

在該塊狀粒子之掃描式電子顯微鏡的圖像中，在把將以使間隔最大的方式所選擇之該塊狀粒子之外緣上的2點連接之長邊的長度定義為 L_a ，並把在與此長邊為垂直的方向上，將以使間隔最大的方式所選擇之該外緣上的2點連接之短邊的長度定義為 L_b 時，係 $L_a > L_b$ ，

在把與該短邊平行的方向定義為短邊方向時，該一次粒子之面內方向配向於與該塊狀粒子之短邊方向為平行的方向，

該氮化硼粉末之平均粒徑為 $15 \sim 200 \mu\text{m}$ 。

【請求項5】

一種氮化硼粉末，包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子，

在該塊狀粒子之掃描式電子顯微鏡的圖像中，在把將以使間隔最大的方式所選擇之該塊狀粒子之外緣上的2點連接之長邊的長度定義為 L_a ，並把在與此長邊為垂直的方向上，將以使間隔最大的方式所選擇之該外緣上的2點連接之短邊的長度定義為 L_b 時，係 $L_a > L_b$ ，

在把與該短邊平行的方向定義為短邊方向時，該一次粒子之面內方向配向於與該塊狀粒子之短邊方向為平行的方向，

該氮化硼粉末之縱橫比(aspect ratio)為1.3~9.0。

【請求項6】

如請求項1或2之氮化硼粉末，其平均粒徑為15~200 μm 。

【請求項7】

如請求項1或2之氮化硼粉末，其縱橫比(aspect ratio)為1.3~9.0。

【請求項8】

一種氮化硼粉末之製造方法，具有下列步驟：

氮化步驟，將縱橫比為1.5~10之碳化硼粉末在氮氣加壓環境下予以煅燒而獲得煅燒物；及

結晶化步驟，將包含該煅燒物與硼源之摻合物加熱而生成係鱗片狀之氮化硼之一次粒子，獲得包含該一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末。

【請求項9】

如請求項8之氮化硼粉末之製造方法，其中，在該結晶化步驟中，獲得該一次粒子之面內方向配向於與該塊狀粒子之短邊方向為平行的方向的該氮化硼粉末。

【請求項10】

如請求項8或9之氮化硼粉末之製造方法，其中，在該結晶化步驟中，獲得配向性指數 $I(002)/I(100)$ 為6.5以下的該氮化硼粉末。

【請求項11】

一種複合材，含有包含鱗片狀之一次粒子凝聚而構成之塊狀粒子的氮化硼粉末及樹脂，且配向性指數 $I(002)/I(100)$ 為6.0以下。

【請求項12】

一種複合材，含有如請求項1至7中任一項之氮化硼粉末及樹脂。

【請求項13】

一種散熱構件，具有如請求項11或12之複合材。

【發明圖式】

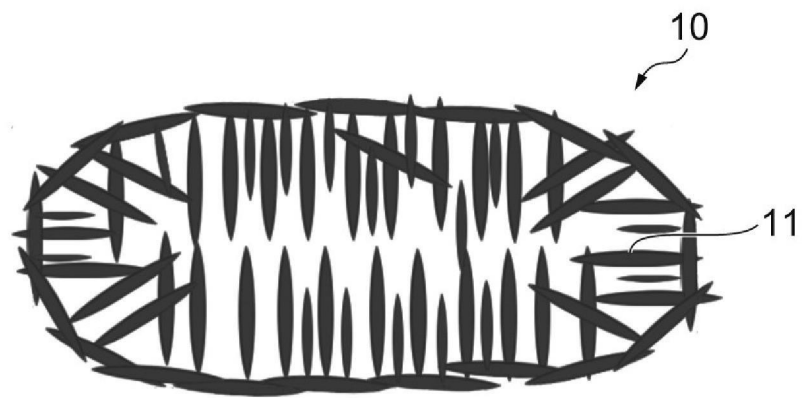


圖 1

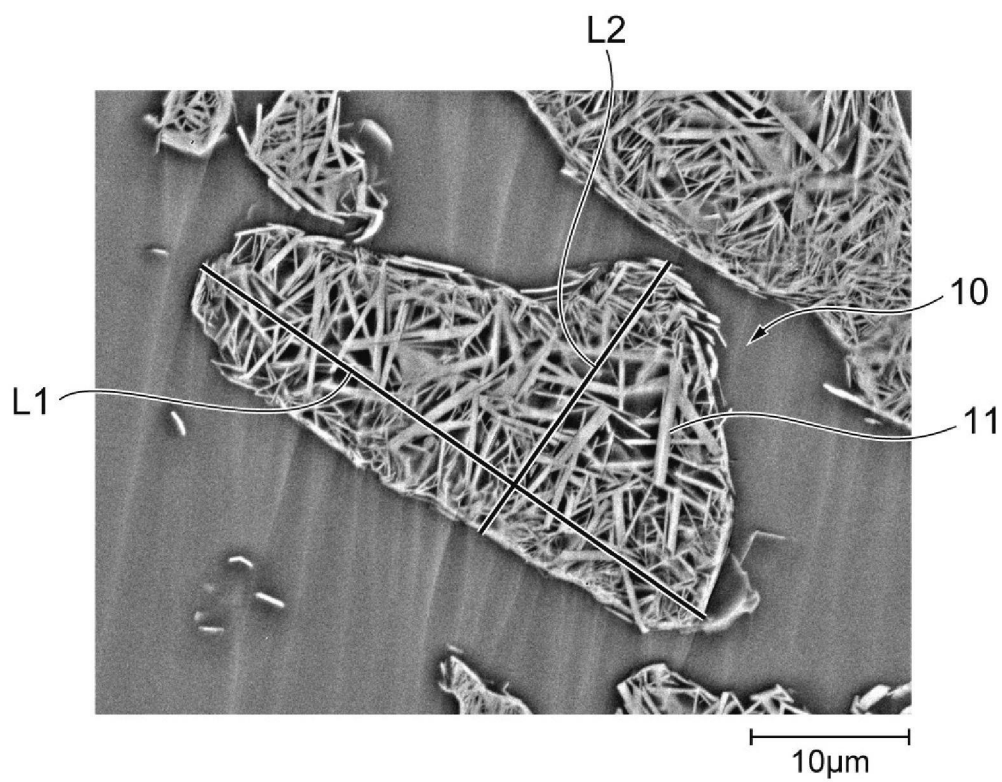


圖 2

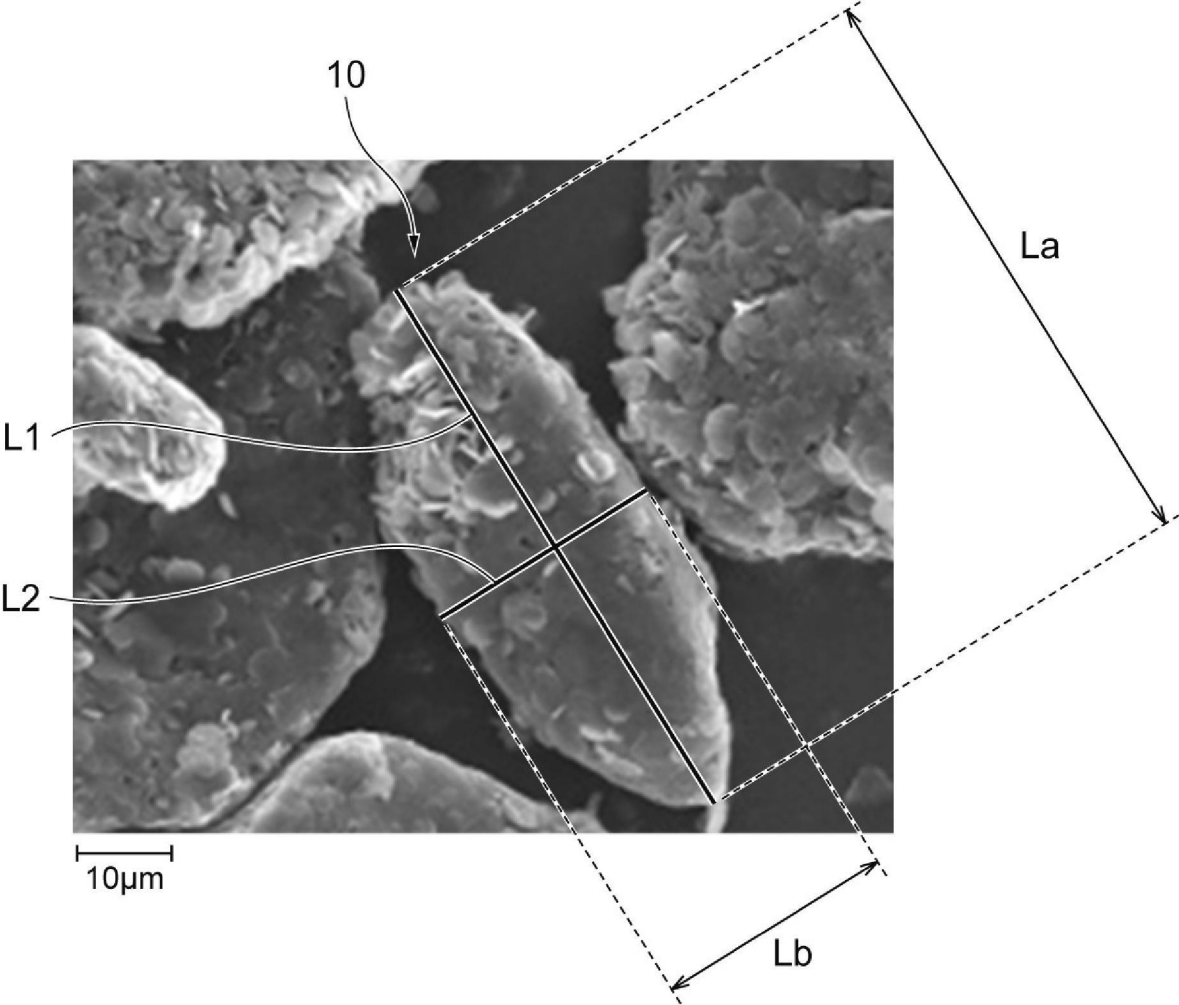


圖 3

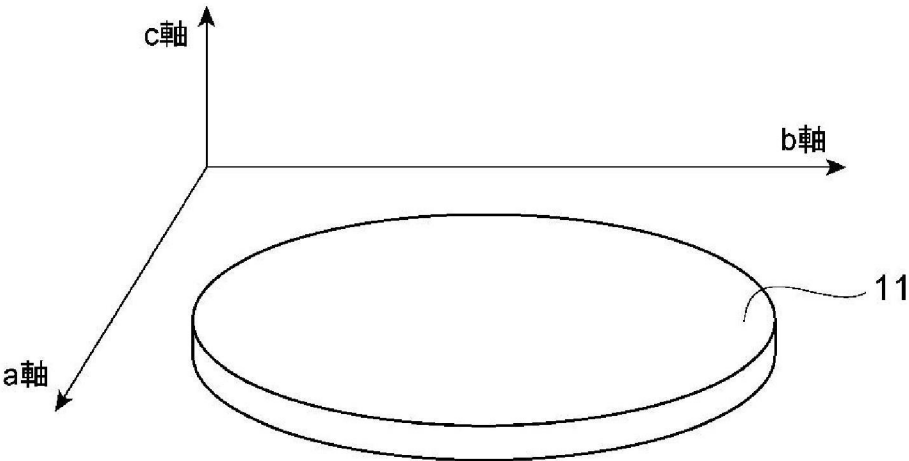


圖 4

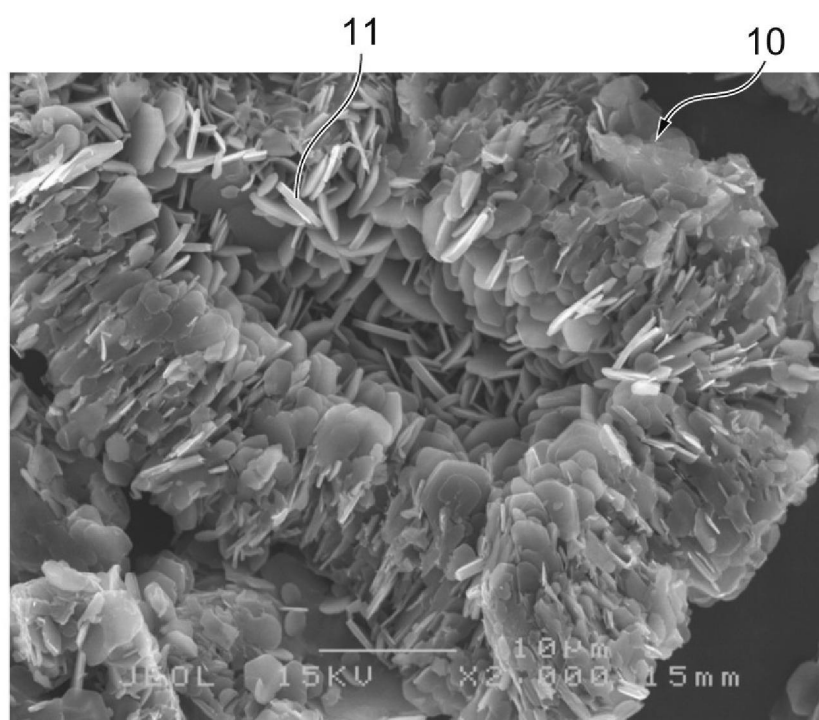


圖5

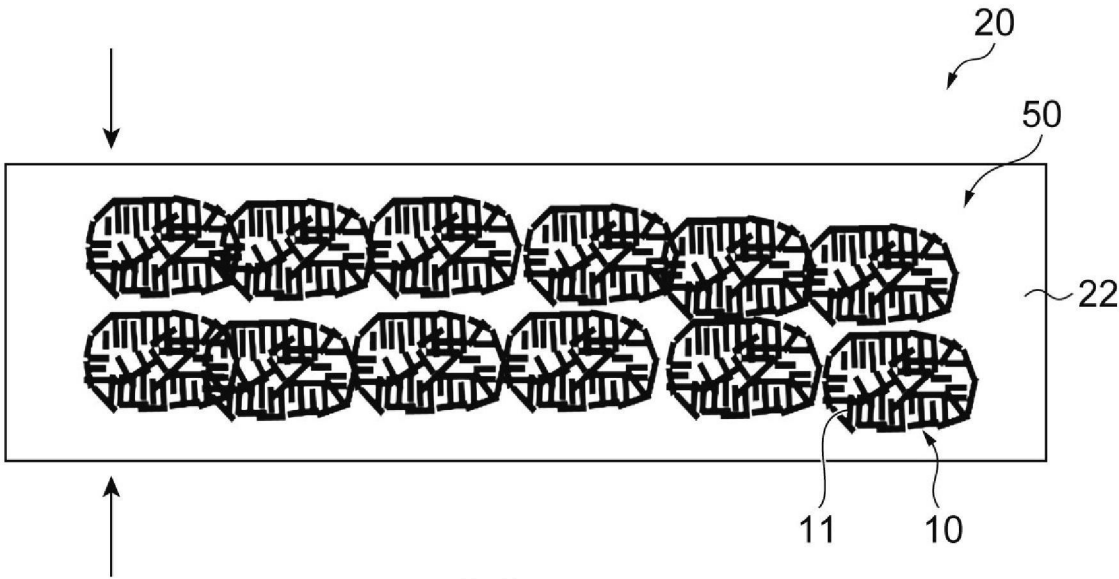


圖 6

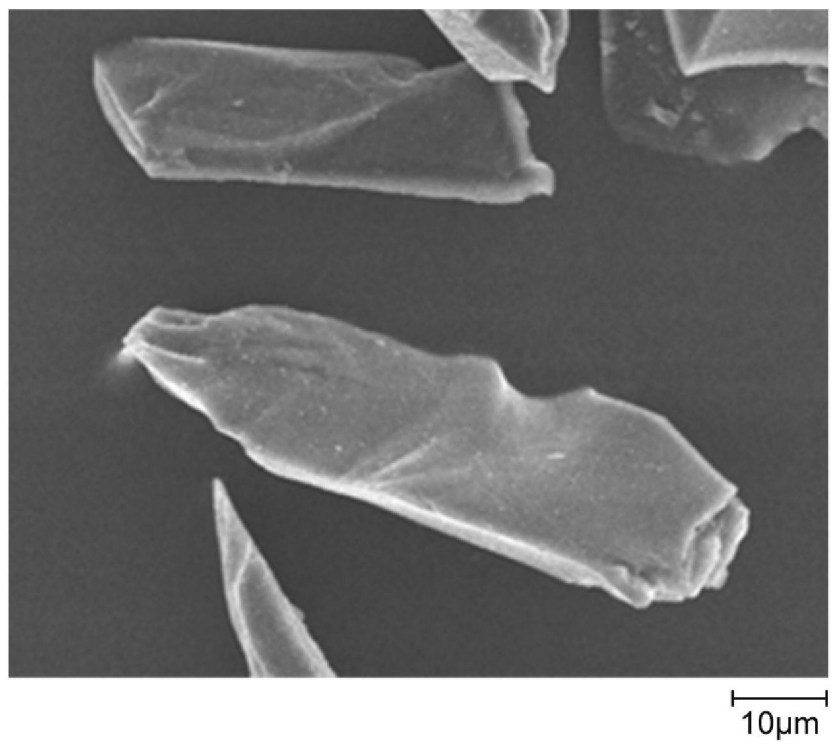


圖 7

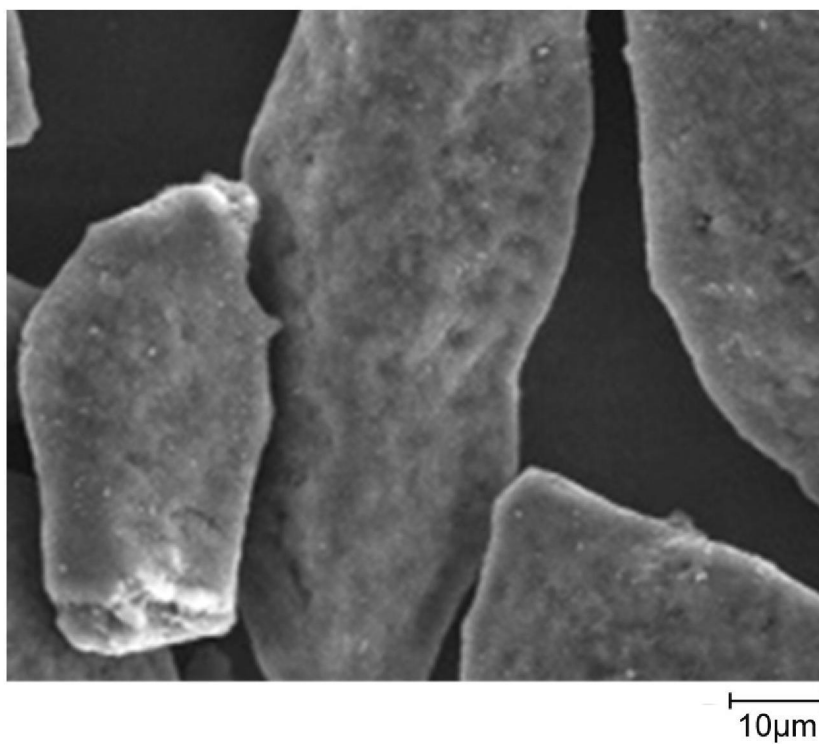


圖 8

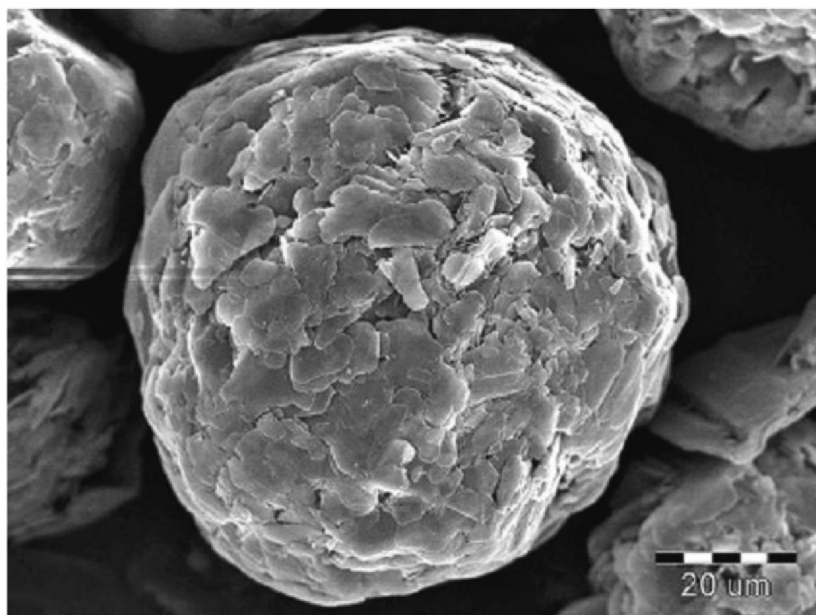


圖 9

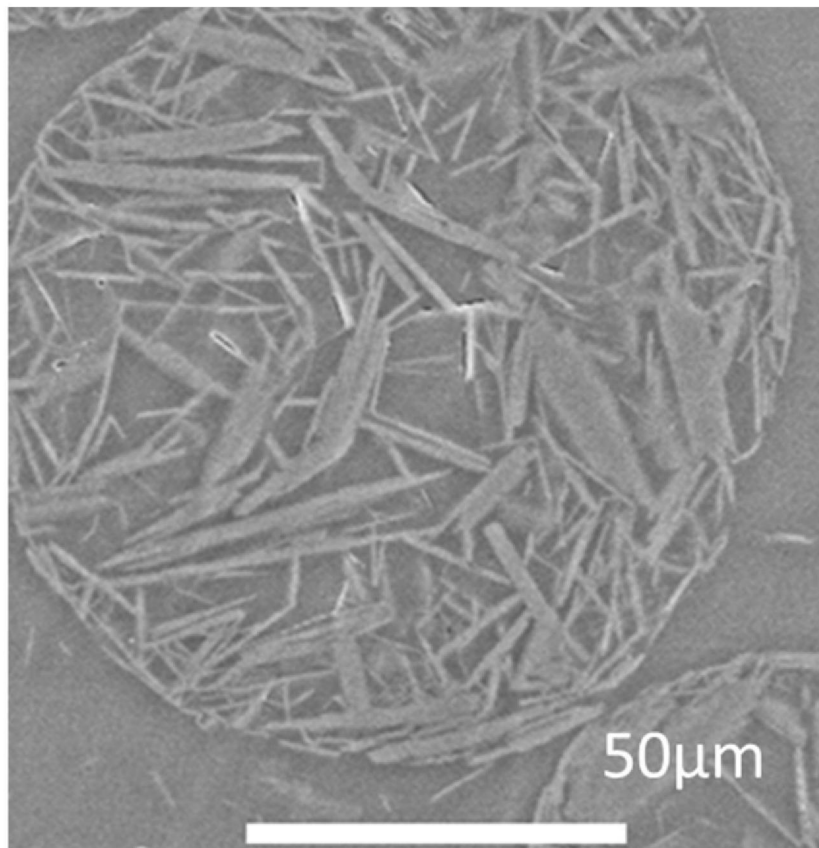


圖 10