202500501

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202500501 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：113106085 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 02 月 21 日

(51)Int. Cl.： *C01B21/068 (2006.01)* *C08K3/34 (2006.01)*

(30)優先權：2023/03/31 日本 2023-058739

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)

日本

日商燃燒合成股份有限公司 (日本) COMBUSTION SYNTHESIS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：有瀨一郎 ARISE, ICHIRO (JP) ；伊藤友宏 ITO, TOMOHIRO (JP) ；原田和人 HARADA, KAZUTO (JP) ；鏡好晴 KAGAMI, YOSHIHARU (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

氮化矽粉末及使用其的樹脂組成物

(57)摘要

一種氮化矽粉末，包含多個氮化矽粒子，相對於乙醇的 Rsp 值小於 105.6。

Provided are silicon nitride powder comprising a plurality of silicon nitride particles and having a Rsp value for ethanol of less than 105.6.

【發明摘要】

【中文發明名稱】氮化矽粉末及使用其的樹脂組成物

【英文發明名稱】SILICON NITRIDE POWDER, AND RESIN COMPOSITION USING SAME

【中文】

一種氮化矽粉末，包含多個氮化矽粒子，相對於乙醇的 Rsp 值小於 105.6。

【英文】

Provided are silicon nitride powder comprising a plurality of silicon nitride particles and having a Rsp value for ethanol of less than 105.6.

【指定代表圖】無。

【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】氮化矽粉末及使用其的樹脂組成物

【英文發明名稱】SILICON NITRIDE POWDER, AND RESIN COMPOSITION USING SAME

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種氮化矽粉末及使用其的樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 藉由對電子零件通電而產生的熱經由散熱器而散熱。出於提高散熱效率的目的，已知於電子零件與散熱器之間利用散熱材料進行填充的技術。

作為散熱材料之一，已知有包含樹脂與無機粒子的樹脂組成物，作為無機粒子，可利用氮化矽粉末（例如專利文獻 1）。

【0003】 專利文獻 1 揭示了作為電子封裝材料的填料使用的低鋁類球形 β 氮化矽粉體。氮化矽粉體的特徵在於，球形度為 0.5～0.99，Al 雜質含量小於 500 ppm，粒度範圍為 0.5 μm～50 μm。

【0004】 專利文獻 2 揭示了適於製造氮化矽質燒結體的氮化矽粉末的製造方法及藉由該方法獲得的氮化矽粉末。氮化矽粉末的平均粒度為 1 μm～50 μm，金屬氧化物的含量為 0 wt%～10 wt%，雜質的含量低於 1 wt%，較佳為所述氮化矽粉末中的金屬氧化物的含量小於 1 wt%，燒結後的燒結體的熱傳導率為 90 W/mK 以上，彎曲強度為 700 MPa 以上，較佳為所述燒結體的燒結條件設為，

將所述氮化矽粉末與 MgO、Y_2O_3 混合，進行研磨，對坯體進行乾式壓製成形，在 1900℃、1 MPa 的氮氣壓力的條件下對所述坯體進行 8h 氣壓燒結。

【0005】 專利文獻 3 揭示了適於製造高熱傳導型氮化矽質燒結體的氮化矽質粉末。氮化矽質粉末的特徵在於包含如下柱狀粒子：β 分率為 30%～100%，氧量小於 0.5 wt%，平均粒子徑為 0.2 μm～10 μm，縱橫比為 10 以下，在粒子的長軸方向上形成有槽部。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特表 2022-522814 號公報

[專利文獻 2]日本專利特表 2022-541208 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-262756 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

電子零件中所包含的半導體零件有因水分而性能劣化之虞。若在用作散熱材料的樹脂組成物中包含大量水分，則有水分自樹脂組成物滲出而到達電子零件之虞。為了盡可能降低樹脂組成物的水分量，理想的是使用水分量少的氮化矽粉末作為填料。

【0008】 在專利文獻 1 中，未研究作為填料使用的氮化矽粒子的水分量。

關於專利文獻 2～專利文獻 3 的氮化矽粉末，揭示了用於氮化矽燒結體的氮化矽粉末，因此未研究與樹脂混合而形成樹脂組

成物，亦未研究適於樹脂組成物的填料的氮化矽粉末。另外，在專利文獻 2～專利文獻 3 中，未研究氮化矽粒子的水分量。

【0009】 鑒於此種狀況，本發明的一實施形態的目的在於提供一種氮化矽粉末，其作為樹脂組成物用填料而使用，且水分量少。進而，本發明的另一實施形態的目的在於提供一種使用一實施形態的氮化矽粉末的樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0010】 本發明的態樣 1 為一種氮化矽粉末，

包含多個氮化矽粒子，相對於乙醇的弛豫選擇脈衝（Relaxation selective pulses，Rsp）值小於 105.6。

【0011】 本發明的態樣 2 是如態樣 1 所述的氮化矽粉末，其中，

表面粗糙度 Ra 小於 0.97 nm。

【0012】 本發明的態樣 3 是如態樣 1 或 2 所述的氮化矽粉末，其中，

氮化矽粒子的比表面積相當直徑超過 0.71 μm。

【0013】 本發明的態樣 4 是如態樣 1 至 3 中任一項所述的氮化矽粉末，其中，

比表面積小於 2.66 m^2/g。

【0014】 本發明的態樣 5 是如態樣 1 至 4 中任一項所述的氮化矽粉末，其中，

表觀密度超過 3.17 g/cm^3。

【0015】 本發明的態樣 6 是如態樣 1 至 5 中任一項所述的氮化矽

粉末，其中，

內部的邊界線的合計長度 L2 相對於外緣的長度 L1 之比（L2/L1）為 1%以下的氮化矽粒子的最大粒徑為 6.8 μm 以上。

【0016】 本發明的態樣 7 為一種樹脂組成物，

包含：樹脂、以及如態樣 1 至 6 中任一項所述的氮化矽粉末。

[發明的效果]

【0017】 藉由使用本發明的一實施形態的氮化矽粉末作為填料，可獲得水分量少的樹脂組成物。

【實施方式】

【0018】 [氮化矽粉末]

本發明者等人由於樹脂組成物中所包含的水分可能對電子零件產生不良影響，因此研究用於降低樹脂組成物的水分量的方法，結果認為重要的是對作為樹脂組成物的填料而使用的氮化矽粉末的水分量進行控制。

發明者等人進行了努力研究，結果首次發現可由脈衝核磁共振（nuclear magnetic resonance，NMR）測定求出的 Rsp 值、特別是相對於乙醇的 Rsp 值作為氮化矽粉末的水分量的指標是合適的，從而完成了本發明。

【0019】 再者，為了控制氮化矽粉末的水分量，亦認為以相對於水的 Rsp 值為指標是合適的。然而，發明者等人由於相對於水的 Rsp 值的測定存在樣品調整困難、難以得出準確的數值的可能性，因此研究了使用水以外的分散介質。其結果發現，若為相對於乙醇的

Rsp 值，則測定用的樣品調整比較容易，容易獲得準確的數值，進而作為用於控制氮化矽粉末的水分量的指標亦是合適的。

【0020】（相對於乙醇的 Rsp 值小於 105.6）

相對於乙醇的 Rsp 值是與吸附於氮化矽粉末表面的分散介質的分子（乙醇分子）的運動性相關的指標。分散於氮化矽漿料中的氮化矽粉末以在其表面約束有分散介質的分子的狀態分散於氮化矽漿料中。

此處，若約束於氮化矽粉末的表面的分散介質的分子數量增加，則橫向弛豫時間（T2）變短，因此 Rsp 值變大。另外，若約束於氮化矽粉末的表面的分散介質的分子數量增加，則分散於分散介質中的狀態穩定，因此氮化矽粉末的分散性提高。

因此，若 Rsp 值增大，則存在氮化矽粉末的分散性提高的傾向。因此，Rsp 值有時被用作分散性的指標。

【0021】在本實施形態中，Rsp 值作為用於獲知約束於表面的分散介質的分子（乙醇分子）的量的指標而使用。相對於乙醇的 Rsp 值高的氮化矽粉末對乙醇分子的親和性高，可謂容易吸附於表面。推測由於乙醇分子是親水性的極性分子，因此對乙醇分子的親和性高的氮化矽粉末對水分子的親和性亦高，而發明者等人進行了努力研究。其結果確認到，相對於乙醇的氮化矽粉末的 Rsp 值與氮化矽粉末能夠吸附的水分量有關聯性，以及可藉由使該 Rsp 值小於 105.6 而將氮化矽粉末能夠吸附的水分量抑制為適合作為樹脂組成物的填料而使用的水分量。

即，藉由將相對於乙醇而言的氮化矽粉末的 Rsp 值控制為小於 105.6 而可獲得水分量少的氮化矽粉末，藉由使用該氮化矽粉末而可製作水分量少的樹脂組成物。

【0022】 相對於乙醇而言的氮化矽粉末的 Rsp 值小於 105.6，較佳為 90.0 以下，更佳為 80.0 以下，更進而佳為 70.0 以下，特佳為 65.0 以下。該 Rsp 值的下限並無特別限定，例如可為 0.5 以上，亦可為 1.0 以上。

【0023】 為了求出 Rsp 值，首先，藉由脈衝 NMR 分別對將氮化矽粉末分散於分散介質（乙醇）中的氮化矽漿料、以及僅分散介質（空白液）測定 ^{1}H 核的弛豫時間（經脈衝激發的磁化返回到原來的熱平衡為止的時間）。使用所獲得的測定結果，藉由以下的式（1）算出 Rsp 值。

$$Rsp\ 值=（Rav-Rb）/Rb \qquad （1）$$

此處，Rav 是對在分散介質中分散有氮化矽粉末的氮化矽漿料（例如體積 X（ml））進行脈衝 NMR 測定時的橫向弛豫時間的倒數。另外，Rb 是僅對氮化矽漿料的分散介質（例如體積 X（ml））進行脈衝 NMR 測定時的橫向弛豫時間的倒數。再者，有時將僅包含分散介質（乙醇）的液體稱為「空白液」。通常，空白液的體積設為與進行脈衝 NMR 測定時的氮化矽漿料的體積相同。

【0024】 氮化矽漿料的脈衝 NMR 測定例如可藉由布魯克（Bruker）

公司製造的脈衝 NMR 裝置「小核磁（the minispec）mq20」進行測定。測定條件例如設為測定頻率：20 MHz、測定核：^{1}H NMR、測定方法：T2（橫向弛豫時間）、樣品量：0.3 ml、溫度 25℃。

【0025】（表面粗糙度 Ra）

氮化矽粉末的表面粗糙度 Ra（算術平均粗糙度）較佳為小於 0.97 nm。若表面粗糙度 Ra 小於 0.97 nm，則可降低氮化矽粒子的表面積，藉此可降低吸附於氮化矽粒子的表面的水分量。

表面粗糙度 Ra 較佳為小於 0.97 nm，更佳為 0.95 nm 以下，進而佳為小於 0.93 nm，更進而佳為 0.90 nm 以下，更進一步佳為 0.80 nm 以下，特佳為 0.70 nm 以下。

【0026】在表面粗糙度 Ra 的測定中，對於任意的氮化矽粒子的表面，藉由掃描式探針顯微鏡（scanning probe microscope，SPM）觀察 100 nm×100 nm 的測定區域。根據所獲得的形狀像，算出表面粗糙度 Ra。利用四個氮化矽粒子測定表面粗糙度 Ra，將該些的平均值設為氮化矽粉末的表面粗糙度 Ra。

【0027】（氮化矽粒子的比表面積相當直徑）

氮化矽粒子的比表面積相當直徑（動態布厄特（Dynamic Brunauer-Emmett-Teller，DBET））較佳為超過 0.71 μm。若比表面積相當直徑超過 0.71 μm，則可降低每單位質量的氮化矽粉末中所包含的氮化矽粒子的個數，因此可降低吸附於氮化矽粉末的水分量。

DBET 較佳為超過 0.71 μm，更佳為 1.10 μm 以上，進而佳為

1.40 μm 以上，更進而佳為 3.00 μm 以上，特佳為 8.00 μm 以上。DBET 的上限並無特別限定，例如可為 50 μm 以下，亦可為 40 μm 以下，進而亦可為 30 μm 以下。

【0028】 氮化矽粒子的比表面積直徑（DBET）由表示球狀粒子的粒徑與比表面積的關係的通式即以下的式（2）算出。

$$DBET\ (\mu m) = 6/(S \times \rho) \qquad (2)$$

此處，為

S：氮化矽粒子的比表面積（m^2/g）、以及

ρ：氮化矽粒子的表觀密度（g/cm^3）。

【0029】 用於求出 DBET 的 S 以及 ρ 以如下方式求出。

S（氮化矽粒子的比表面積）與氮化矽粉末的比表面積實質上一致，因此使用藉由後述的方法測定出的氮化矽粉末的比表面積的測定結果。

ρ（氮化矽粒子的表觀密度）與氮化矽粉末的表觀密度實質上一致，因此使用藉由後述的方法測定出的氮化矽粉末的表觀密度的測定結果。

【0030】 （比表面積）

實施形態的氮化矽粉末的比表面積是基於日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）Z 8830：2013，藉由氮吸附法測定的 BET 比表面積。氮化矽粉末的比表面積較佳為小於 2.66

m^2/g，可降低吸附於表面的水分量。

氮化矽粉末的比表面積更佳為 2.00 m^2/g 以下，進而佳為 1.50 m^2/g 以下，更進而佳為小於 1.36 m^2/g，進一步佳為 0.50 m^2/g 以下，特佳為 0.24 m^2/g 以下。比表面積的下限並無特別限制，例如可為 0.01 m^2/g 以上，亦可為 0.05 m^2/g 以上。

【0031】（表觀密度）

氮化矽粉末的表觀密度較佳為超過 3.17 g/cm^3，更佳為超過 3.18 g/cm^3。藉此，可獲得包含大量內部空隙量少的氮化矽粒子的氮化矽粉末，即能夠保持於內部的水分量少的氮化矽粉末。表觀密度的上限例如為 3.44 g/cm^3。再者，藉由表觀密度不過高，期待與樹脂混合時不易沈降、容易分散的效果。為了發揮如上所述般的效果，氮化矽粉末的表觀密度較佳為 3.30 g/cm^3 以下，更佳為 3.35 g/cm^3 以下。

【0032】氮化矽粒子的表觀密度是依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）R 1620：1995，藉由比重計法測定。測定次數設為 5 次以上，將該些的平均值設為氮化矽粉末的表觀密度。測定時例如可使用艾丘匹克（Accupyc）1330（麥克默瑞提克（Micromeritics）公司）。

【0033】（氮化矽粒子的平均縱橫比）

氮化矽粉末中所包含的氮化矽粒子的短徑相對於長徑的平均縱橫比較佳為超過 0.50，更佳為超過 0.60，進而佳為 0.65 以上，更進一步佳為 0.67 以上。另一方面，氮化矽粒子的平均縱橫比較

佳為小於 0.87，更佳為 0.85 以下。

【0034】 氮化矽粒子的平均縱橫比以如下方式測定。

藉由圖像處理軟體（例如，圖像 J（Image J）（美國國立衛生研究所（National Institute of Health）製造））對氮化矽粉末中所包含的氮化矽粒子的 SEM 圖像進行解析。確定氮化矽粒子的最大粒徑(將其設為「長徑」)，將與長徑正交的方向上的粒徑設為「短徑」。對於任意的 20 個氮化矽粒子，測定長徑與短徑，對於各粒子，求出短徑相對於長徑之比（短徑/長徑）。將該些比的算術平均值設為氮化矽粒子的平均縱橫比。

【0035】 （β 化率）

氮化矽粉末的 β 化率較佳為 65%以上。β 化率更佳為 70%以上，進而佳為 80%以上，更進一步佳為 85%以上，特佳為 90%以上。

【0036】 在本說明書中所謂「β 化率」，是指相對於氮化矽粉末中所包含的全部氮化矽而言的 β 型氮化矽的含有率（體積%）。

【0037】 在 β 化率的算出中，藉由粉末 X 射線繞射法對氮化矽粉末進行測定，藉由加紮拉與梅西耶（Gazzara&Messier）法（G.P.加紮拉與 D.P.梅西耶（G.P.Gazzara and D.P.Messier），「藉由 X 射線繞射分析測定 Si_3N_4 的相含量（Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-ray Diffraction Analysis）」，美國陶瓷學會公報（Am.Ceram.Soc.Bull.），56[9]777-80（1977））對繞射圖案進行分析而算出 β 化率。

【0038】（內部的邊界線的合計長度 L2 相對於外緣的長度 L1 之比（L2/L1）為 1%以下的氮化矽粒子的最大粒徑為 6.8 μm 以上）

氮化矽粒子內部的粒界及空洞越少，越可減少能夠保持於內部的水分量。因此，作為氮化矽粒子內部的粒界的含量的指標，導入邊界線的合計長度 L2 相對於外緣的長度 L1 之比（L2/L1）。L1 及 L2 是根據氮化矽粒子的剖面觀察求出。再者，此處所謂「粒界」及「邊界線」，是指電子背散射繞射（Electron Back Scatter Diffraction，EBSD）解析的結果為結晶方位差（斜角）超過 15°的邊界（亦稱為大角粒界）。

【0039】在將一個氮化矽粒子的外緣的長度設為 L1、將該氮化矽粒子所具有的邊界線的合計長度設為 L2 時，L2/L1 的值小的氮化矽粒子可謂是邊界線的含量少的氮化矽粒子。在本實施形態中，L2/L1 為 1%以下的氮化矽粒子視為包含單晶的氮化矽粒子（將其稱為「單晶粒子」）。

【0040】在本實施形態中，L2/L1 為 1%以下（即，單晶的）的氮化矽粒子的最大粒徑較佳為 6.8 μm 以上，更佳為 10.0 μm 以上，進而佳為 20.0 μm 以上，進一步佳為 40 μm 以上，特佳為 60 μm 以上。

【0041】（自體積基準的累積粒度分佈的微粒側起累積 50%的粒徑 D50）

氮化矽粉末自體積基準的累積粒度分佈的微粒側起累積 50%的粒徑 D50（以下有時簡稱為「D50」）較佳為 1.5 μm 以上，更佳

為 2.0 μm 以上，進而佳為 5.0 μm 以上，更進而佳為 10.0 μm 以上，特佳為 30 μm 以上。上限並無特別限定，例如較佳為 500.0 μm 以下，更佳為 300.0 μm 以下，進而佳為 200.0 μm 以下。

【0042】 氮化矽粉末的 D50 是藉由雷射繞射法進行測定。具體而言，對分散於水中的粉末照射雷射光線，測定其繞射，求出各粒度。測定裝置可使用西萊斯（CILAS）製造的 1090L 型等。

【0043】 [氮化矽粉末的製造方法]

對本發明的實施形態的氮化矽粉末的製造方法進行說明。

氮化矽粉末包含如下步驟：

（1）使用包含 Si 的原料，在氮氣環境下藉由燃燒合成法合成氮化矽合成體結晶的步驟、

（2）將氮化矽合成體結晶碎解，而獲得氮化矽的粗粉碎粉的步驟、及

（3）將氮化矽的粗粉碎粉微粉碎，而獲得氮化矽的微粉碎粉的步驟。

進而，亦可任意地包含

（4）對氮化矽的微粉碎粉進行熱處理的步驟。

【0044】 ·步驟（1）：合成氮化矽合成體結晶的步驟

作為包含 Si 的原料，例如使用 Si 粉末。

原料的平均粒子徑 D50 例如為 2 μm～10 μm 的範圍內。藉此，可抑制氧雜質量並且可使燃燒速度上升而提高合成溫度，可獲得良好的結晶生長。雖為一例，但 Si 的平均粒子徑 D50 為 5 μm。

【0045】 稀釋劑用於對原料中所佔的Si量進行調整。作為稀釋劑，使用另外準備的氮化矽粉末。該稀釋劑可為α型氮化矽粉末、β型氮化矽粉末中的任一者，該些亦可混合存在。稀釋劑的平均粒子徑D50較佳為0.5 μm～2.0 μm的範圍。雖為一例，但稀釋劑的平均粒子徑D50為1.0 μm。相對於原料整體（包含稀釋劑），稀釋劑的添加量設為小於10質量%。作為一例，稀釋劑相對於原料整體而添加5質量%～8質量%。藉由稀釋劑的添加量處於所述範圍內，可生成規定量的相對於乙醇的Rsp值小於105.6的氮化矽粒子。

【0046】 在本實施形態中，在原料中混合稀釋劑，並填充至絕熱性耐熱容器中。該絕熱性耐熱容器的熱傳導率為1 W/mK以下，材質亦能夠為氧化鋁或氧化鋯，但考慮到雜質的混入，較佳為碳。另外，在原料填充後，藉由與絕熱性耐熱容器同樣的材質的物體蓋上蓋子。進而，為了提高燃燒時的合成體內部的溫度，混合原料的厚度設為超過100 mm、較佳為超過100 mm且為150 mm以下。在0.5 MPa～1 MPa（例如0.9 MPa）的範圍的氮氣環境下進行燃燒合成。藉由將壓力範圍調整至所述範圍內，可在有效率的合成的同時抑制設備成本的上升。

【0047】 在將混合原料填充至坩堝中時，將層厚1 mm以上且80 mm以下的敷粉（氮化矽）鋪在坩堝底面與側面後，填充混合原料，進而，利用層厚1 mm以上且80 mm以下的敷粉覆蓋上表面。藉由利用敷粉覆蓋整個面，可對混合原料進行保溫，可生成規定量的相對於乙醇的Rsp值小於105.6的氮化矽粒子。

【0048】 為了更有效果地促進結晶生長，亦可使用觸媒，例如添加0.01 質量%～0.1 質量%左右的 Y_2O_3、Fe_2O_3、CaO、Ni、Co、C 等。另外，進行 500℃～1700℃範圍（例如 1500℃）的外部輔助加熱，即便藉由基於自引燃的燃燒合成法燃燒溫度亦變高。

【0049】 ·步驟（2）：獲得氮化矽的粗粉碎粉的步驟

氮化矽合成體結晶是多個氮化矽粒子凝聚而成的形態。在步驟（2）中，藉由將氮化矽合成體結晶碎解，獲得氮化矽的粗粉碎粉。例如，藉由鎚磨機、盤磨機等一般的粗粉碎裝置將合成體碎解至通過規定的孔徑的篩子（例如，孔徑處於 400 μm～500 μm 的範圍內的篩子）為止。

【0050】 ·步驟（3）：獲得氮化矽的微粉碎粉的步驟

將氮化矽的粗粉碎粉進而微粉碎而獲得氮化矽的微粉碎粉。微粉碎例如藉由噴射磨機、球磨機等微粉碎裝置進行。亦可視需要對所獲得的微粉碎粉進行分級。分級可藉由篩選、濕式分級等進行。

可將所獲得的微粉碎粉直接作為氮化矽粉末使用，另外，亦可將對微粉碎粉進行了熱處理步驟（後述的步驟（4））後的物質作為氮化矽粉末使用。

【0051】 ·步驟（4）：對氮化矽的微粉碎粉進行熱處理的步驟

亦可任意地對氮化矽的微粉碎粉進行熱處理。藉由進行熱處理而在氮化矽粒子的表面形成氧化膜，因此具有使氮化矽粒子化學穩定化的效果。熱處理例如在大氣下在 500℃以上且 1200℃以

下進行。熱處理時間可根據熱處理溫度適宜調節。熱處理時間例如為 5 小時。

【0052】 在氮化矽粉末的製造方法中，利用燃燒合成法的生成熱合成氮化矽合成體結晶，並對其進行碎解、分級及微粉碎，藉此可製造本實施形態的氮化矽粉末。

【0053】 [樹脂組成物]

本發明的實施形態的氮化矽粉末適合於樹脂組成物用填料。樹脂組成物包含樹脂及本發明的實施形態的氮化矽粉末。

【0054】 本發明的實施形態的氮化矽粉末與樹脂的調配比率可根據目的或用途適宜決定。作為一例，相對於樹脂組成物（複合物），可為樹脂 5 體積%～75 體積%、氮化矽粉末 95 體積%～25 體積%的比例。

再者，所謂氮化矽粉末向樹脂組成物的填充率，是指將樹脂組成物（包含氮化矽粉末）的體積設為 100 體積%時的氮化矽粉末的含量（體積%）。

【0055】 對樹脂組成物的製造方法進行說明。

使用一般使用的公知的方法，將氮化矽粉末與樹脂混合，藉此可獲得樹脂組成物。例如，在樹脂為液狀的情況下（例如液狀環氧樹脂等），在將液狀樹脂、氮化矽粉末以及硬化劑混合後，利用熱或紫外線等使其硬化，藉此可獲得樹脂組成物。硬化劑、混合方法、及硬化方法可使用公知的硬化劑及方法。另一方面，在樹脂為固體狀的情況下，在將氮化矽粉末與樹脂混合後，利用熔融混練等

公知的方法進行混練，藉此可獲得目標樹脂組成物。

【0056】 作為樹脂組成物中使用的樹脂，可使用如環氧樹脂等般的公知的樹脂。作為樹脂的種類，亦可自熱塑性樹脂、熱塑性彈性體、熱硬化性樹脂中選擇。再者，樹脂可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0057】 進而，視需要亦可於不損及發明的效果的範圍內，於該些樹脂組成物中將塑化劑、硬化促進劑、偶合劑、填充劑、顏料、阻燃劑、抗氧化劑、界面活性劑、相容劑、耐候劑、抗黏連劑、抗靜電劑、調平劑、脫模劑等公知的添加劑單獨或適宜調配兩種以上。

[實施例]

【0058】 以下，藉由為了明確本發明的實施形態的效果而實施的實施例，對本發明的實施形態進行詳細說明。再者，本發明的實施形態並不受以下實施例的任何限定。

【0059】 ＜氮化矽粉末的製成＞

（試樣 No.1～試樣 No.3、試樣 No.9）

藉由轉動球磨機將 Si 粉末（粒子徑=5 μm）與作為稀釋劑的另外準備的氮化矽粉末（粒子徑=1 μm）混合。相對於原料整體（包含稀釋劑），稀釋劑的添加量設為 5 質量%～8 質量%。在底面及側面鋪有層厚 1 mm 以上且 80 mm 以下的敷粉的碳質的絕熱性耐熱容器中，以原料層厚超過 100 mm 且為 150 mm 以下的方式填充混合粉末，進而在原料層上利用層厚 1 mm 以上且 80 mm 以下的敷粉覆蓋。其後，蓋上包含碳質的絕熱性耐熱材料的蓋子，在 0.9 MPa

的氮氣環境下進行合成。合成後，在研缽中進行粗粉碎（碎解）直至通過規定的孔徑的篩子。將各試樣中的篩子的孔徑示於表 1 中。

【0060】 將所獲得的粗粉碎粉進而利用奈米噴射器（Nanojetmizer）（安心奈米技術（Aishin nanotech）股份有限公司製造）進行微粉碎。微粉碎使用表 1 中記載的型號的奈米噴射器。所獲得的微粉碎粉藉由表 1 中記載的方法進行分級。再者，在試樣 No.2 中不進行分級。

其後，將所獲得的分級粉（試樣 No.1、試樣 No.3、試樣 No.9）、微粉碎粉（試樣 No.2）放入至氧化鋁製的坩堝中，使用粉小型程式電爐（亞速旺（Asone）製造的 MMF 系列），在表 1 中記載的條件（熱處理溫度、熱處理時間）下，在大氣環境下進行熱處理，獲得氮化矽粉末（試樣 No.1～試樣 No.3、試樣 No.9）。

【0061】 （試樣 No.5～試樣 No.7）

與所述「試樣 No.1～試樣 No.3、試樣 No.9」同樣地，製成粗粉碎粉。再者，粗粉碎（碎解）時使用的篩子的孔徑設為 500 μm。

對於所獲得的粗粉碎粉，藉由球磨機進行微粉碎。對於所獲得的微粉碎粉，使用振動篩按照以下程序進行篩分級後，進而進行濕式分級，獲得具有所期望的 D50 的氮化矽粉末（試樣 No.5～試樣 No.7）。

·試樣 No.5：在使用孔徑 150 μm 的篩子進行篩分時殘留於篩上的氮化矽粒子（D50 為 192.0 μm）

·試樣 No.6：針對在使用孔徑 106 μm 的篩子進行篩分時殘留

於篩下的粉末，進而使用 75 μm 的篩子進行篩分，殘留於篩上的氮化矽粒子（D50 為 83.0 μm）

·試樣 No.7：在使用孔徑 63 μm 的篩子進行篩分時殘留於篩下的氮化矽粒子（D50 為 22.0 μm）

【0062】（試樣 No.8）

使用所述氮化矽粒子（試樣 No.6），放入至氧化鋁製的坩堝中，使用粉小型程式電爐（亞速旺（Asone）製造的 MMF 系列），在大氣環境下以熱處理溫度 900℃、熱處理時間 5 小時進行熱處理，獲得氮化矽粉末（試樣 No.8）。

【0063】 [表 1]

試樣 No.	粗粉碎時的篩子的孔徑	奈米噴射器的型號	微粉碎粉的分級	熱處理	
1	500 μm	NJ-80A 型	篩分級（振動篩） + 濕式分級	900℃、5 hr	實施例
2	425 μm	NJ-50B 型	無	600℃、1 hr	實施例
3	425 μm	NJ-80A 型	篩分級 （精密分級機）	900℃、5 hr	實施例
9	500 μm	NJ-80A 型	篩分級（振動篩） + 濕式分級	1100℃、5 hr	實施例

【0064】對所獲得的試樣 No.1～試樣 No.3 及試樣 No.5～試樣 No.9（實施例）與作為比較例的市售的氮化矽粉末（奧德里奇（Aldrich）公司製造，氮化矽（主要為 β-相（predominantly β-phase），≦10 微米一次粒徑（10micron primary particle size），製品代碼 248622）：以下表述為「試樣 No.4」）進行各種測定。

【0065】（1）氮化矽粉末的β化率的測定

藉由粉末X射線繞射裝置（理學電機製造）獲取試樣（氮化矽粉末）的繞射圖案。測定條件設為如以下般。

·X射線源：CuKα射線

·X射線輸出：45 kV、200 mA

·石墨單色器

·繞射角（2θ）：以0.02°為單位對2°～90°的範圍進行步進掃描

·掃描速度：21.7 deg/分鐘

【0066】在試樣包含氮化矽以外的成分的情況下，藉由將該些成分的波峰與該些成分的標準試樣的對應的波峰進行對比，求出該些成分的比例。在試樣No.1～試樣No.9中，根據所獲得的粉末X射線繞射圖案，確認到試樣僅包含α型氮化矽與β型氮化矽。在此基礎上，藉由加紮拉與梅西耶（Gazzara&Messier）的方法算出試樣中的β型氮化矽的比例（β化率）。

【0067】（2）L2/L1為1%以下的氮化矽粒子的最大粒徑（單晶粒子的最大粒徑）

使用試樣（氮化矽粒子）製作剖面觀察用試樣。於剖面觀察用試樣的製作中，於對氮化矽粒子進行樹脂包埋後，利用金剛石切割機將樹脂與氮化矽粒子切斷。其後，在剖面上蒸鍍Pt作為保護膜，利用Ar離子研磨進行剖面製備，利用Cu雙面膠帶固定於SEM試樣台，在無蒸鍍的情況下進行SEM-EBSD測定。決定觀察位置，

以使兩個以上的氮化矽粒子完全進入觀察區域內(即，以使兩個以上的氮化矽粒子不與觀察區域的框接觸)。測定是利用β型氮化矽粒子進行。

【0068】 在樣品的預處理及 EBSD 測定中，使用以下機器。

·使用機器

離子研磨裝置：E-3500（日立高新技術股份有限公司製造）

離子濺鍍裝置：E-1030（日立製作所股份有限公司製造）

肖特基（Schottky）掃描電子顯微鏡：SU5000（日立高新技術股份有限公司製造）

背散射電子繞射裝置：維樂希蒂（Velocity）（美泰科（METEK）股份有限公司製造）

【0069】 EBSD 測定的條件設為如以下般。

·測定區域：500.0 μm×400.0 μm

·加速電壓：15.0 kV

·倍率：×500

·真空度：30 Pa

【0070】 在所獲得的 EBSD 像中，選擇兩個以上的不與觀察區域的框接觸的氮化矽粒子，對於各氮化矽粒子的外緣的長度 L1，算出圖像處理軟體圖像 J（Image J）（美國國立衛生研究所（National Institute of Health）製造）的平均值。另外，亦算出邊界線的合計長度 L2。「邊界線的合計長度 L2」是氮化矽粒子的內部所包含的邊界線的總和，設為不包含氮化矽粒子的外緣。邊界線的合計長度

L2 是將氮化矽粒子內部的粒界的合計長度與（在氮化矽粒子的內部具有空洞的情況下）該空洞的內壁的合計長度相加而求出。

【0071】 利用任意 20 個氮化矽粒子各進行一次此種測定，將 L2/L1 為 1%以下的氮化矽粒子視為單晶粒子，測定其長徑的長度，設為「單晶粒子的最大粒徑」。在所測定的 20 個氮化矽粒子中包含多個單晶粒子的情況下，求出該些的最大粒徑的算術平均值。

【0072】 （3）氮化矽粒子的比表面積直徑（DBET）

氮化矽粒子的比表面積直徑由以下的式（2）算出。

$$DBET（\mu m）=6/（S\times\rho）\qquad（2）$$

氮化矽粒子的比表面積（m^2/g）由於與氮化矽粉末的比表面積實質上一致，因此將後述的「（5）比表面積」中測定的比表面積代入至式（2）的 S 中。

氮化矽粒子的表觀密度（g/cm^3）由於與氮化矽粉末的表觀密度實質上一致，因此將後述的「（8）氮化矽粉末的表觀密度」中測定的表觀密度代入至式（2）的 ρ 中。

【0073】 （4）氮化矽粒子的平均縱橫比

拍攝試樣（氮化矽粉末）的 SEM 圖像。拍攝時使用以下裝置。

·使用機器

掃描電子顯微鏡：JSM-IT200（日本電子股份有限公司製造）

拍攝條件設為如以下般。

加速電壓：5.0 kV

訊號：SED

照射電流：Std.-PC55

拍攝倍率：1000 倍

【0074】 對於 SEM 圖像，藉由圖像處理軟體圖像 J（Image J）（美國國立衛生研究所（National Institute of Health）製造），以 SEM 圖像中的任意 20 個氮化矽粒子為評價對象，求出縱橫比。將氮化矽粒子的最大直徑設為長徑，將與長徑正交的方向上的粒徑設為短徑。對於任意的 20 個氮化矽粒子，測定長徑與短徑，對於各粒子，求出短徑相對於長徑之比（短徑/長徑）。將該些比的算術平均值設為氮化矽粒子的平均縱橫比（在表中表述為「縱橫比」）。

【0075】 （5）比表面積

測定試樣（氮化矽粉末）的比表面積。

利用氣體吸附的粉體（固體）的比表面積測定法依據 JIS Z 8830：2013，使用氮作為吸附氣體。在測定時，將 1 g 的氮化矽粉末放入至樣品管中，獲取吸附/解吸等溫線，藉由多點繪圖法算出比表面積（m^2/g）。

【0076】 （6）表面粗糙度 Ra 的測定

在表面粗糙度 Ra 的測定中，使用精工儀器（Seiko Instruments）公司製造的掃描式探針顯微鏡 SPA300HV。測定條件設為如下述般。

探針台/單元 SPI4000/SPA300HV

懸臂：SI-DF20

掃描儀：20 μm

資料類型：形狀像

觀察模式：DFM（動態力模式（動態力模式顯微鏡（Dynamic Force Mode Microscope）））

掃描區：100 nm×100 nm

掃描頻率：0.25 Hz

解析軟體：（附帶於測定裝置）

【0077】 在圖像上，選擇 5 個任意的氮化矽粒子，對於各粒子的表面，藉由掃描式探針顯微鏡（SPM）觀察 100 nm×100 nm 的測定區域。根據所獲得的形狀像算出各粒子的表面粗糙度 Ra，將其平均值設為氮化矽粉末的表面粗糙度 Ra。

【0078】 （7）相對於乙醇而言的氮化矽粉末的 Rsp 值的測定

將試樣（氮化矽粉末）0.2 g 與分散介質（乙醇）0.3 mL 混合，準備試驗液。藉由布魯克（Bruker）公司製造的脈衝 NMR 裝置「小核磁（the minispec）mq20」測定該試驗液的橫向弛豫時間（T2）。測定條件為共振頻率：20 MHz、測定核：^{1}H NMR、測定方法：T2、樣品量：0.3 ml、溫度 25℃。另外，使用純水，亦在同樣的測定條件下測定空白液的橫向弛豫時間（T2）。將氮化矽漿料的橫向弛豫時間（T2）的倒數設為 Rav，將空白液的橫向弛豫時間（T2）的倒數設為 Rb，由以下的式（1）求出 Rsp。

Rsp 值=（Rav-Rb）/Rb　　（1）

【0079】（8）氮化矽粉末的表觀密度

依據 JIS R 1620：1995 測定試樣（氮化矽粉末）的表觀密度。測定方法、測定條件設為如以下般。

·測定方法：氣體置換法

·試樣的乾燥：200℃、8 小時以上

·使用裝置：艾丘匹克（Accupyc）1330（麥克默瑞提克（Micromeritics）公司）

·測定條件

清除次數：10 次

清除填充壓力：15.0 psig

測定次數：5 次

測定填充壓力：15.0 psig

平衡壓：0.005 psig/分鐘

設定精度後的測定：是（Yes）

偏差容許誤差：0.05%

試樣單元尺寸：10 cm^3

【0080】（9）氮化矽粉末的 D50 的測定

測定試樣（氮化矽粉末）的粒度分佈，求出累積 50%的粒徑 D50。

氮化矽粉末的粒度分佈是藉由雷射繞射法進行測定。對分散

於水中的試樣照射雷射光線，測定其繞射，求出粒度。測定裝置使用西萊斯（CILAS）製造的 1090L 型。粒子徑設為圓相當粒子徑。所謂圓相當粒子徑是與投影粒子圖像相同的面積的正圓的粒子徑。另外，將粒子徑的基準設為體積。

【0081】 （10）氮化矽粉末的水分量的測定

測定試樣(氮化矽粉末)的水分量。水分量是依據 JIS K 0068：2001「化學製品的水分測定方法」的記載，並基於卡爾費舍爾法進行測定。

【0082】 （11）樹脂組成物（複合物）的水分量的測定

將環氧樹脂（主劑：常溫硬化型埋入樹脂 53 型（三啟公司製造）010-8140、硬化劑：常溫硬化型埋入樹脂 53 型（三啟公司製造）010-8143）與試樣（氮化矽粉末）以 50：50 的調配比（體積比）混合，使用去泡攪拌太郎(新基(Thinky)股份有限公司製造）進行攪拌混合，而獲得環氧樹脂-填料（氮化矽粉末）的複合物。氮化矽粉末向樹脂組成物的填充率為 50 體積%。

【0083】 作為模框，製作在厚度 1 mm 的鋁板上開有 1 cm×10 cm 的矩形孔的模框。以覆蓋模框的矩形孔的方式，將塗有脫模劑的聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）膜（背面側膜）以脫模劑的塗佈面與模框相接的朝向貼附於模框的背面。將攪拌後的複合物流入至模框的矩形孔之後，自其上以脫模劑的塗佈面與模框及樹脂組成物相接的朝向貼附塗有脫模劑的 PET 膜（表面側膜）。進而，自表面側膜上，藉由金屬製的輥輕輕加壓，使複

合物混合於模框的矩形孔。在表面側膜上載置另一鋁板，在 100℃下加熱 1 小時，使複合物硬化。硬化完成後放置冷卻，鋁板的溫度下降至室溫左右後，取下鋁板，進而自硬化後的複合物的兩面分別剝離表面側及背面側 PET 膜，獲得水分量測定用的片狀試樣。

【0084】 對所獲得的片狀試樣測定水分量。

水分量是依據 JIS K 0068：2001「化學製品的水分測定方法」的記載，並基於卡爾費舍爾法進行測定。

將樹脂組成物的水分量小於 380 ppm 評價為合格（○），將 380 ppm 以上評價為不合格（×）。

【0085】 將測定結果彙總於表 2 及表 3 中。

【0086】 [表 2]

試樣 No.	β 化率（%）	單晶粒子的最大粒徑（μm）	DBET（μm）	縱橫比（短徑/長徑）	比表面積（m^2/g）	表面粗糙度 Ra（nm）	Rsp 值	
1	100	23.4	2.61	0.76	0.72	0.20	21.1	實施例
2	65	53.8	1.08	0.75	1.74	0.38	68.2	實施例
3	100	45.3	2.61	0.77	0.72	0.28	45.0	實施例
4	100	6.7	0.71	0.87	2.66	0.97	105.6	比較例
5	100	103.3	28.4	0.84	0.066	0.42	1.5	實施例
6	100	78.5	18.8	0.68	0.1	0.66	1.4	實施例
7	100	30.6	7.5	0.86	0.25	0.49	3.7	實施例
8	100	78.5	18.8	0.68	0.1	0.66	1.2	實施例
9	100	22.5	2.8	0.76	0.66	0.38	51.4	實施例

【0087】 [表 3]

試樣 No.	表觀密度（g/cm^3）	D50（μm）	氮化矽粉末的水分量（ppm）	樹脂組成物的水分量的評價	
1	3.19	12.2	84.4	○	實施例
2	3.18	2.0	332.1	○	實施例
3	3.19	8.3	49.1	○	實施例
4	3.17	4.0	681.6	×	比較例
5	3.20	192.0	29.4	○	實施例
6	3.20	83.0	40.4	○	實施例
7	3.20	22.0	114.2	○	實施例
8	3.20	83.0	24.7	○	實施例
9	3.19	12.1	105.7	○	實施例

【0088】 以下對測定結果進行研究。

滿足本實施形態的必要條件的試樣 No.1～試樣 No.3 及試樣 No.5～試樣 No.9 的氮化矽粉末的水分量少。因此，可減少使用該些氮化矽粉末製作的樹脂組成物的水分量。

另一方面，不滿足本實施形態的必要條件的試樣 No.4 的氮化

矽粉末的水分量多。因此，使用該氮化矽粉末製作的樹脂組成物的水分量多。

【0089】 本申請案伴隨以申請日為 2023 年 3 月 31 日的日本專利申請案、日本專利特願第 2023-058739 號為基礎申請案的優先權主張。日本專利特願第 2023-058739 號藉由參照而併入至本說明書中。

【符號說明】

【0090】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氮化矽粉末，包含多個氮化矽粒子，對於乙醇的弛豫選擇脈衝值小於 105.6。

【請求項2】 如請求項 1 所述的氮化矽粉末，其中，表面粗糙度 Ra 小於 0.97 nm。

【請求項3】 如請求項 1 所述的氮化矽粉末，其中，所述氮化矽粒子的比表面積相當直徑超過 0.71 μm。

【請求項4】 如請求項 1 所述的氮化矽粉末，其中，比表面積小於 2.66 m^2/g。

【請求項5】 如請求項 1 所述的氮化矽粉末，其中，表觀密度超過 3.17 g/cm^3。

【請求項6】 如請求項 1 所述的氮化矽粉末，其中，內部的邊界線的合計長度 L2 相對於外緣的長度 L1 之比（L2/L1）為 1%以下的氮化矽粒子的最大粒徑為 6.8 μm 以上。

【請求項7】 一種樹脂組成物，包含：樹脂、以及如請求項 1 至 6 中任一項所述的氮化矽粉末。