



(21) 申請案號：104104538

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 11 日

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

C04B35/583 (2006.01)

B29C33/60 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

(30) 優先權：2014/02/12 日本

2014-024009

(71) 申請人：電氣化學工業股份有限公司 (日本) DENKIKAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

獨立行政法人物質 材料研究機構 (日本) NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE (JP)

日本

(72) 發明人：黑川史裕 KUROKAWA, FUMIHIRO (JP)；小林清太郎 KOBAYASHI, SEITARO (JP)；川崎卓 KAWASAKI, TAKASHI (JP)；竹田豪 TAKEDA, GO (JP)；板東義雄 BANDO, YOSHIO (JP)；高柏格 德米崔 GOLBERG, DMITRI (RU)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：4 共 15 頁

(54) 名稱

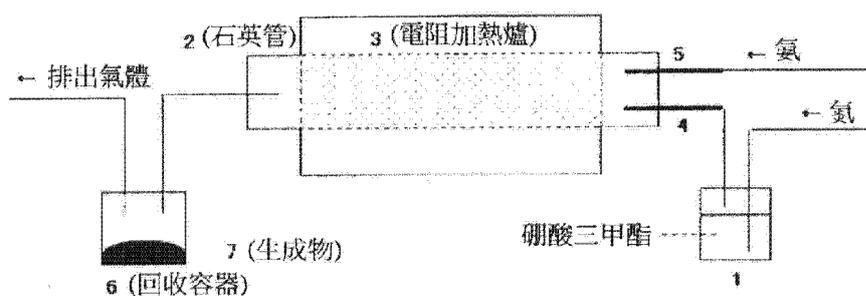
球狀氮化硼微粒子及其製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種適合於高導熱填料等之球形度較高之球狀氮化硼微粒子及其製造方法。

本發明之構成要件為：一種球狀氮化硼微粒子，其平均粒徑為 0.01~1.0 μm 、配向性指數為 1~15、氮化硼純度為 98.0 質量%以上、及平均圓形度為 0.80 以上；一種球狀氮化硼微粒子之製造方法，其係使氮/硼酸烷氧化物之莫耳比為 1~10 之硼酸烷氧化物與氮於惰性氣體氣流中於 750 $^{\circ}\text{C}$ 以上反應 30 秒以內之後，於氮氣、或氮氣與惰性氣體之混合氣體之環境下，於 1,000~1,600 $^{\circ}\text{C}$ 下熱處理 1 小時以上之後，進而於惰性氣體環境下，於 1,800~2,200 $^{\circ}\text{C}$ 下煅燒 0.5 小時以上。

圖 1



1 . . . 硼酸烷氧化物之容器

2 . . . 反應管(石英管)

3 . . . 管狀爐(電阻加熱爐)

4 . . . 硼酸烷氧化物之導入管

5 . . . 氮氣之導入管

6 . . . 樣品之回收容器

7 . . . 生成物

發明摘要

※ 申請案號：104104538

※ 申請日：104/02/11

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

球狀氮化硼微粒子及其製造方法

【中文】

本發明提供一種適合於高導熱填料等之球形度較高之球狀氮化硼微粒子及其製造方法。

本發明之構成要件為：一種球狀氮化硼微粒子，其平均粒徑為 0.01~1.0 μm 、配向性指數為 1~15、氮化硼純度為 98.0 質量%以上、及平均圓形度為 0.80 以上；一種球狀氮化硼微粒子之製造方法，其係使氮/硼酸烷氧化物之莫耳比為 1~10 之硼酸烷氧化物與氮於惰性氣體氣流中於 750°C 以上反應 30 秒以內之後，於氮氣、或氮氣與惰性氣體之混合氣體之環境下，於 1,000~1,600°C 下熱處理 1 小時以上之後，進而於惰性氣體環境下，於 1,800~2,200°C 下煅燒 0.5 小時以上。

【英文】

C01B 21/06 X C2006.01
C04B 35/583
B29C 33/60
C09K 5/14

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 硼酸烷氧化物之容器
- 2 反應管(石英管)
- 3 管狀爐(電阻加熱爐)
- 4 硼酸烷氧化物之導入管
- 5 氨氣之導入管
- 6 樣品之回收容器
- 7 生成物

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

球狀氮化硼微粒子及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種適合於高導熱填料等之球狀氮化硼微粒子及其製造方法。

【先前技術】

【0002】六方晶氮化硼(以下稱為「氮化硼」)具有潤滑性、高導熱性、及絕緣性等，廣泛用於固體潤滑劑、熔融氣體或鋁等脫模劑、及散熱材料用填充材等。

尤其是近年來，因電腦或電子機器之高性能化，應對散熱之重要性增加，氮化硼之高導熱性備受關注。

【0003】近年來，正研究為了對印刷佈線板用樹脂基板、可撓性覆銅積層板等之樹脂層賦予高導熱性或絕緣性而添加氮化硼。

一般之氮化硼之平均粒徑為數 μm ~ 20 μm ，但印刷佈線板用樹脂基板或可撓性覆銅積層板等之樹脂層之厚度為數十 μm 左右，若氮化硼之平均粒徑較大，則向樹脂中之分散性差，而無法獲得表面之平滑性，又，於分散之情形下，有發生結塊，而無法較高地保持樹脂層之強度之情況，而要求次微米級(0.1 μm)之氮化硼微粒子。

【0004】為了使氮化硼顯示出高導熱性，必須使其為高純度且高結晶性。此情況對於次微米級(0.1 μm)之氮化硼微粒子而言亦相同。

【0005】另一方面，氮化硼為特徵性之鱗片形狀，其熱特性於長徑或短徑方向顯著優於厚度方向。因此，例如於聚矽氧等樹脂中

填充有氮化硼之複合材料之熱特性受複合材料中之氮化硼微粒子之方向性之影響較大。

然而，例如於製作片形狀之複合材料之情形下，多數情況，氮化硼微粒子橫向倒臥，於縱向未顯示出所需之充分熱特性。

【0006】即，為了使氮化硼適合於高導熱性填料，必須藉由製成球形狀、或凝集形狀，而減小方向性之影響。

【0007】氮化硼一般係藉由使硼源(硼酸、硼砂等)與氮源(脲、三聚氰胺、及氨等)於高溫下反應而獲得，提出有鱗片狀之一次粒子自硼酸與三聚氰胺凝集而成之「松球」狀之氮化硼(專利文獻 1)。然而，藉由該方法所製作之氮化硼之凝集粒徑為 50 μm 以上，難以製作本發明之目標之次微米級之氮化硼微粒子。

【0008】另一方面，報告有藉由氣相合成法而獲得氮化硼微粒子之方法(專利文獻 2~專利文獻 4)。然而，藉由該等方法所獲得之氮化硼微粒子由於結晶性較低，故而作為氮化硼之特徵之潤滑性或高導熱性不充分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻 1]日本專利特開平 09-202663 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2000-327312 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-182572 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2010-180066 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0010】 本發明之目的在於提供一種球形度較高之次微米之球狀氮化硼微粒子。

(解決問題之技術手段)

【0011】 本發明採用以下手段以解決上述問題。

(1)一種球狀氮化硼微粒子，其特徵在於：平均粒徑為 0.01~1.0 μm ，配向性指數為 1~15，氮化硼純度為 98.0 質量%以上，及平均圓形度為 0.80 以上。

(2)一種球狀氮化硼微粒子之製造方法，其特徵在於：使氮/硼酸烷氧化物之莫耳比為 1~10 之硼酸烷氧化物與氮於惰性氣體氣流中，於 750°C 以上反應 30 秒以內之後，於氮氣、或氮氣與惰性氣體之混合氣體之環境下，於 1,000~1,600°C 下熱處理 1 小時以上之後，進而於惰性氣體環境下，於 1,800~2,200°C 下煅燒 0.5 小時以上。

(對照先前技術之功效)

【0012】 根據本發明，可提供一種球形度較高之次微米之球狀氮化硼微粒子。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 係煅燒條件 1 之氮化硼微粒子之製造裝置之概略圖。

【0014】

圖 2 係煅燒條件 2 之氮化硼微粒子之製造裝置之概略圖。

【0015】

圖 3 係本發明之實施例之球狀氮化硼微粒子之電子顯微鏡照片。

【0016】

圖 4 係本發明之比較例之氮化硼微粒子之電子顯微鏡照片。

【實施方式】

【0017】 本發明中，首先，於惰性氣體氣流中，使用管狀爐 3，藉由利用揮發之硼酸烷氧化物及氨之所謂氣相反應，連續地合成白色粉末(煅燒條件 1)。其次，利用管狀爐 3(電阻加熱爐)對該白色粉末進行煅燒(煅燒條件 2)。繼而最後，將該煅燒物放入氮化硼製坩堝中，利用感應加熱爐進行煅燒而生成氮化硼微粒子(煅燒條件 3)。

再者，本發明中之%只要無特別說明，則以質量基準表示。

【0018】 於本發明中，如上所述，煅燒條件有 3 個階段，其煅燒條件之溫度由低到高為煅燒條件 1:750°C 以上、煅燒條件 2:1,000~1,600°C、及煅燒條件 3:1,800~2,200°C，關於煅燒條件 1、2，管狀爐 3 係使用電阻加熱方式，關於煅燒條件 3，管狀爐 3 可使用感應加熱方式之電爐。當然，於煅燒條件 1、2 下亦可使用感應加熱方式之電爐。

【0019】 以下，使用圖對本發明進行說明。

【0020】 於煅燒條件 1 所使用之氮化硼微粒子之製造裝置係包含管狀爐 3(電阻加熱爐)、反應管(石英管)2、硼酸烷氧化物之容器 1、硼酸烷氧化物之導入管 4、氨氣之導入管 5、及樣品之回收容器 6 等者。

【0021】 本發明之球狀氮化硼微粒子係藉由利用揮發之硼酸烷氧化物與氨之所謂氣相反應而連續地合成。因此，需要可實現連續合成之裝置，於煅燒條件 1 下，例如較佳為使用利用圖 1 所例示之管狀爐 3 之裝置。

【0022】管狀爐 3 並無特別限定，但較佳為使用易於操作之電爐。

【0023】電爐之基本原理係藉由通電使構成爐之發熱體等進行發熱而將爐內加熱，根據加熱方式或發熱體之材質而細分化。

一般而言，加熱至 1,700°C 附近之加熱可藉由使用發熱體之電阻加熱方式而進行，但加熱至 2,000°C 附近之加熱需要使用線圈之感應加熱方式。

再者，發熱體之材質可使用碳化矽或碳等，但並無特別限定。

【0024】本發明所使用之反應管 2 之材質並無特別限定，但較佳為使用化學穩定且耐熱性良好之氧化鋁或石英。

【0025】以下，基於圖 1，對使用石英管作為反應管 2，且使用硼酸三甲酯作為硼酸烷氧化物之煅燒條件 1 之概要進行說明。

【0026】於電阻加熱爐 3 設置石英管 2，進行加熱而升溫至既定溫度。將硼酸三甲酯放入容器 1 中，利用氮經由導入管 4 導入至石英管 2。另一方面，氮亦經由導入管 5 而導入至石英管 2。所導入之硼酸三甲酯與氮於經加熱之石英管 2 內發生反應，而生成白色粉末(煅燒條件 1)。所生成之白色粉末之一部分附著於石英管 2 內，但多數利用氮或未反應之氮而輸送至回收容器 6。作為生成物之白色粉末(生成物 7)自該回收容器 6 被回收。

【0027】管狀爐 3 之溫度較佳為 750°C 以上。若低於 750°C，則有所生成之氮化硼微粒子之平均粒徑變得大於 1.0 μm 之情況。

【0028】硼酸三甲酯與氮之反應於 30 秒以內結束。若超過 30 秒，則有氮化硼微粒子之平均粒徑變得大於 1.0 μm 之情況。

【0029】作為本發明所使用之硼酸烷氧化物，可使用硼酸三甲

酯、硼酸三乙酯、及硼酸三異丙酯等，但就易於與氨反應或易於取得之方面而言，較佳為使用硼酸三甲酯。作為硼酸三甲酯，除各公司之試劑以外，亦有多摩化學工業公司製造之商品名「TMB」等。

【0030】另一方面，本發明所使用之氨並無特別限定，但較佳為不含雜質之所謂「高純度」類型者。

【0031】作為惰性氣體，並無特別限定，可列舉不易引起化學反應之氣體，例如氦、氖、及氬等稀有氣體或氮等。

【0032】硼酸烷氧化物與氨之調配比例係以氨/硼酸烷氧化物之莫耳比計為 1~10。若氨/硼酸烷氧化物之莫耳比未滿 1，則有氮化硼微粒子之純度低於 98.0%之情況，若莫耳比大於 10，則有氮化硼微粒子之平均粒徑變得小於 0.01 μm 之情況。

【0033】停止導入硼酸烷氧化物與氨，切斷管狀爐 3 之電源，回收於煅燒條件 1 下所合成之白色粉末，利用例如圖 2 所示之裝置，進行煅燒條件 2 之煅燒。

【0034】煅燒條件 2 所使用之裝置係於電阻加熱爐 3' 中，使用氧化鋁管作為反應管 2'，對反應管之中心填充於煅燒條件 1 下所合成之白色粉末(生成物 7)，安裝至電阻加熱爐 3' 之後，自導入管 4' 導入氨，自導入管 5' 導入氮。升溫至既定溫度之後，煅燒既定時間。於煅燒結束後，將電阻加熱爐 3' 冷卻，回收煅燒物。

於煅燒條件 2 下，亦可使用感應加熱爐。

【0035】電阻加熱爐 3 之溫度為 1,000~1,600°C。若為該範圍外，則有氮化硼微粒子之配向性指數變得大於 15 之情況。

【0036】煅燒條件 2 之反應時間為 1 小時以上。若未滿 1 小時，則有氮化硼微粒子之配向性指數變得大於 15 之情況，且有氮

化硼微粒子為鱗片形狀而圓形度較低之情況。

【0037】煅燒條件 2 之環境較佳為氨氣、或氨氣與惰性氣體之混合氣體之環境。若不存在氨氣，則有氮化硼微粒子之配向性指數變得大於 15 之情況，或者有純度變得低於 98.0%之情況、或為鱗片形狀而平均圓形度較低之情況。

【0038】於煅燒條件 2 之反應結束後，切斷電爐之電源，停止導入氮或氨，並進行冷卻。

【0039】將於煅燒條件 2 下進行煅燒而獲得之煅燒物放入氮化硼製坩堝中，於利用感應加熱爐於氮環境下、以既定溫度煅燒之煅燒條件 3 下進一步進行煅燒。

再者，煅燒溫度為 2,000°C 左右之高溫，故而較佳為使用感應加熱爐作為煅燒爐。

【0040】煅燒條件 3 下之溫度為 1,800~2,200°C。若低於 1,800°C，則有氮化硼微粒子之純度變得低於 98.0%之情況，若高於 2,200°C，則有氮化硼微粒子崩解之情況。

【0041】煅燒條件 3 下之反應時間為 0.5 小時以上。若未滿 0.5 小時，則有氮化硼微粒子之純度變得低於 98.0%之情況。

【0042】本發明所生成之氮化硼微粒子之平均粒徑為 0.05~1.0 μm。若為該範圍外，則向樹脂中之分散性差，無法獲得表面之平滑性，又，於向樹脂分散之情形，有發生結塊，而無法較高地保持樹脂層之強度的情況。

【0043】又，本發明所生成之氮化硼微粒子之配向性指數，係以藉由粉末 X 射線繞射法所測得之(002)面之繞射線之強度 I_{002} 與(100)面之繞射線之強度 I_{100} 之比(I_{002}/I_{100})表示，就獲得高導熱性之

方面而言為 1~15。

【0044】就獲得高導熱性之方面而言，本發明所生成之氮化硼微粒子之氮化硼純度為 98.0%以上。

【0045】就獲得高導熱性之方面而言，本發明所生成之氮化硼微粒子之平均圓形度為 0.80 以上。

[實施例]

【0046】以下，基於實驗例，對本發明進行進一步說明。

【0047】

[實驗例 1]

煅燒條件 1

將石英管 2 設置於電阻加熱爐 3，加熱至既定溫度。將硼酸三甲酯放入容器 1 中，利用氮經由導入管 4 導入至石英管 2。另一方面，氮亦經由導入管 5 而導入至石英管 2。所導入之硼酸三甲酯與氮於經加熱之石英管 2 內發生反應，生成白色粉末。自回收容器 6 回收所生成之白色粉末(生成物)。

【0048】

煅燒條件 2

利用圖 2 所示之裝置對在煅燒條件 1 下所回收之白色粉末進行煅燒。

於氧化鋁管 2'之中心填充於煅燒條件 1 下所回收之白色粉末(生成物)，安裝至電阻加熱爐 3'之後，自導入管 4'、5'分別導入氮、氮。升溫至表 1 所示之既定溫度之後，煅燒既定時間，於煅燒結束後進行冷卻，回收煅燒物。

【0049】

煅燒條件 3

將於煅燒條件 2 下所獲得之煅燒物放入氮化硼製坩堝中，利用感應加熱爐於氮環境下以表 1 所示之既定溫度進行煅燒。測定所獲得之氮化硼微粒子之平均粒徑、配向性指數、氮化硼純度、及平均圓形度。將結果示於表 1。

再者，將煅燒條件 1、2、及 3 之溫度、時間、及煅燒環境一併記錄於煅燒條件 1、2、及 3。

又，將本發明之實施例之電子顯微鏡照片示於圖 3，將比較例之電子顯微鏡照片示於圖 4。

【0050】

<使用材料>

硼酸三甲酯：和光純藥工業公司製造之試劑、三甲氧基硼烷

氨：高純度型市售品

【0051】

<測定方法>

平均粒徑：平均粒徑之測定係使用 Coulter 公司製造之雷射繞射散射法粒度分佈測定裝置、商品名「LS-230」。

配向性指數：利用 X 射線繞射裝置(理學電機公司製造之「Geiger Flex 2013 型」)於 $2\theta = 30^\circ \sim 25^\circ$ 之範圍內進行測定，求出 $2\theta = 27 \sim 28^\circ$ 附近((002)面)之繞射線之強度 I_{002} 、 $2\theta = 41^\circ$ 附近((100)面)之繞射線之強度 I_{100} 。配向性指數係由氮化硼之 X 射線繞射之峰值強度比，根據配向性指數 = I_{002}/I_{100} 而算出。

氮化硼純度：氮化硼純度係藉由如下方法而求出。利用氫氧化鈉將試料進行鹼分解後，藉由水蒸氣蒸餾法將氨蒸餾，將其捕獲至

硼酸液中。利用硫酸當量溶液滴定該捕獲液，求出氮量(N)之後，根據下式算出氮化硼純度(BN)。

$$BN(\%) = N(\%) \times 1.772$$

平均圓形度：利用掃描型電子顯微鏡(SEM, scanning electron microscope)或穿透型電子顯微鏡(TEM, Transmission electron microscope)拍攝粒子影像之後，使用影像解析(例如，Mountech 公司製造、商品名「MacView」)測定粒子之投影面積(S)與周長(L)。圓形度係根據下式而求出。

$$\text{圓形度} = 4\pi S/L^2$$

對任意選擇之 100 個粒子測定圓形度，將其等之平均值設為該試料之平均圓形度。

【0052】 [表 1]

實驗 No.	氮/硼酸三甲酯 (莫耳比)	煅燒條件 1		煅燒條件 2			煅燒條件 3		平均粒徑 (μm)	配向性指數	氮化硼純度 (%)	平均圓形度	備註
		溫度 (°C)	時間 (秒)	溫度 (°C)	時間 (小時)	煅燒環境	溫度 (°C)	時間 (小時)					
1-1	0.8	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.20	5.6	97.8	0.90	比較例
1-2	1.2	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.50	6.0	98.3	0.88	實施例
1-3	3.5	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.20	6.0	99.0	0.90	實施例
1-4	9.7	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.05	5.5	99.2	0.90	實施例
1-5	10.3	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.008	4.0	99.2	0.90	比較例
1-6	3.5	720	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	1.10	6.0	98.2	0.85	比較例
1-7	3.5	760	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.50	6.0	98.7	0.87	實施例
1-8	3.5	1,300	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.20	8.0	99.1	0.89	實施例
1-9	3.5	1,000	25	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.70	7.0	99.0	0.85	實施例
1-10	3.5	1,000	40	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	1.20	10.0	98.8	0.87	比較例
1-11	3.5	1,000	10	950	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.90	18.0	98.3	0.80	比較例
1-12	3.5	1,000	10	1,020	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.40	10.0	98.8	0.84	實施例
1-13	3.5	1,000	10	1,600	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.30	13.0	99.2	0.82	實施例
1-14	3.5	1,000	10	1,630	5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.60	16.0	99.1	0.81	比較例
1-15	3.5	1,000	10	1,350	0.5	N ₂ /NH ₃	2,000	4	1.00	25.0	98.7	鱗片形狀	比較例
1-16	3.5	1,000	10	1,350	1	N ₂ /NH ₃	2,000	4	0.20	7.0	98.6	0.85	實施例
1-17	3.5	1,000	10	1,350	5	N ₂	2,000	4	1.00	22.0	97.0	鱗片形狀	比較例
1-18	3.5	1,000	10	1,350	5	NH ₃	2,000	4	0.20	7.0	99.0	0.86	實施例
1-19	3.5	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	1,750	4	0.20	8.0	97.8	0.88	比較例
1-20	3.5	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	1,800	4	0.20	6.0	98.4	0.86	實施例
1-21	3.5	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,150	4	0.70	11.0	99.4	0.83	實施例
1-22	3.5	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,230	4	粒子崩解				比較例
1-23	3.5	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	0.4	0.70	4.5	97.7	0.91	比較例
1-24	3.5	1,000	10	1,350	5	N ₂ /NH ₃	2,000	0.8	0.20	6.5	98.1	0.89	實施例

【符號說明】

【0053】

- 1 硼酸烷氧化物之容器
- 2 反應管(石英管)
- 2' 反應管(氧化鋁管)
- 3、3' 管狀爐(電阻加熱爐)
- 4 硼酸烷氧化物之導入管
- 4' 氮之導入管
- 5、5' 氮氣之導入管
- 6 樣品之回收容器
- 7 生成物

申請專利範圍

1. 一種球狀氮化硼微粒子，其特徵在於：平均粒徑為 0.01~1.0 μm ，配向性指數為 1~15，氮化硼純度為 98.0 質量%以上，及平均圓形度為 0.80 以上。

2. 一種球狀氮化硼微粒子之製造方法，其特徵在於：使氮/硼酸烷氧化物之莫耳比為 1~10 之硼酸烷氧化物與氮，於惰性氣體氣流中於 750°C 以上反應 30 秒以內之後，於氮氣、或氮氣與惰性氣體之混合氣體之環境下，於 1,000~1,600°C 下熱處理 1 小時以上之後，進而於惰性氣體環境下，於 1,800~2,200°C 下煅燒 0.5 小時以上。

圖式

圖 1

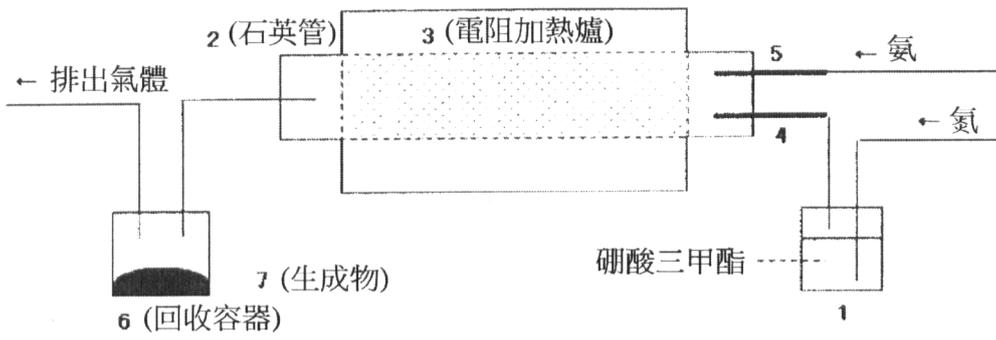


圖 2



圖 3

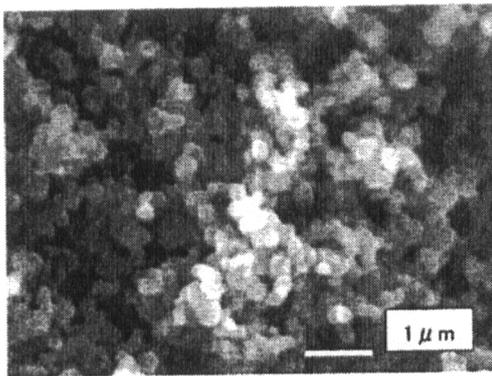


圖 4

