



(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 I770626 B

(45) 公告日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：109134334

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 05 日

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

C09C1/00 (2006.01)

C08K3/38 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30) 優先權：2019/10/07 日本

2019-184692

(71) 申請人：日商杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：田原大輔 TAHARA, DAISUKE (JP)；增岡弘之 MASUOKA, HIROYUKI (JP)；松

崎晃 MATSUZAKI, AKIRA (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：

JP 2010-510168A

JP 2015-188420A

JP 2018-159062A

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 16 頁

(54) 名稱

氮化硼粉末、氮化硼粉末之製造方法、樹脂材料及樹脂材料之製造方法

(57) 摘要

本發明所提供的氮化硼粉末係與樹脂的密接性優異。本發明的氮化硼粉末中，上述氮化硼粉末係具有六方晶構造；在上述氮化硼粉末的表面上存在羧基；於上述氮化硼粉末的表面，羧基相對於氮原子的莫耳比係 0.001 以上。



I770626

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氮化硼粉末、氮化硼粉末之製造方法、樹脂材料及樹脂材料之製造方法

【中文】

本發明所提供的氮化硼粉末係與樹脂的密接性優異。本發明的氮化硼粉末中，上述氮化硼粉末係具有六方晶構造；在上述氮化硼粉末的表面上存在羧基；於上述氮化硼粉末的表面，羧基相對於氮原子的莫耳比係0.001以上。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氮化硼粉末、氮化硼粉末之製造方法、樹脂材料及樹脂材料之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於氮化硼粉末(boron nitride powder)，特別係關於可製造可以高填充率(filling rate)使用、且熱傳導性優異之樹脂材料的氮化硼粉末。又，本發明係關於上述氮化硼粉末之製造方法、含上述氮化硼粉末的樹脂材料、及樹脂材料之製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年，隨電子機器小型化所導致之能量密度增加，而有每單位體積的發熱量增加之傾向。所以，針對構成電子機器的絕緣材料強烈要求其具備高散熱性。

【0003】 上述絕緣材料從絕緣耐電壓高低與成形成容易度的觀點而言，被廣泛使用環氧樹脂等樹脂。但是，因為樹脂的熱傳導性較低，故若樹脂單獨便無法獲得所需的散熱性。所以，為求高熱傳導化，一般採用在上述樹脂中添加熱導率高且絕緣性的無機填料。上述無機填料係使用例如六方晶氮化硼粉末(hexagonal boron nitride powder)、氮化鋁粉末。

【0004】 其中，因為六方晶氮化硼的熱傳導性優異，因而廣泛被使用為添加於絕緣材料中的熱傳導填料。但是，六方晶氮化硼有與樹脂間之密接性(親和性)差的問題。

【0005】 為了提高熱傳導性，必需提高填料的摻含量(填充率)。但是，因為六方晶氮化硼係與樹脂間之密接性差，因而若提高填充率，則樹脂材料中產生空隙(孔隙)，熱導反而降低。又，若提高填充率，則因為密接性惡化，樹脂材料的製造趨於困難。

【0006】 所以，為解決此項問題被提案有，提升作為基質之樹脂與作為無機填料之氮化硼粉末間的密接性(親和性)的技術。

【0007】 例如專利文獻1提案有：在氧中或大氣中等氧化環境中加熱氮化硼粉末的技術。

【0008】 再者，專利文獻2提案有：使用超臨界水或次臨界水將氮化硼粉末施行氧化，再使有機修飾劑任意吸附/鍵結於由氧化所生成之羥基(hydroxyl group)上之技術。

【0009】 專利文獻3提案有：藉由使用有機矽化合物(organosilicon compound)修飾氮化硼表面，以降低含氮化硼樹脂組成物之黏性的技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

專利文獻1：日本專利特開平09-012771號公報

專利文獻2：日本專利特開2012-121744號公報

專利文獻3：日本專利特開2008-094701號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0011】 近年隨電子機器的更加小型化而每單位體積的發熱量更增加，針對構成電子機器的絕緣材料則被要求有更高的散熱性。但是，諸如上述專利文獻1~3等習知技術，頗難獲得能因應此更進一步之散熱性要求並具有優異熱傳導性的樹脂材料。

【0012】 本發明係鑑於上述實情所成，目的在於提供：可製造可以高填充率使用、且熱傳導性優異之樹脂材料的氮化硼粉末。又，本發明目的在於提供：含有上述氮化硼粉末的樹脂材料。

(解決問題之技術手段)

【0013】 本發明主旨構成係如下述。

【0014】 1.一種氮化硼粉末，其中，

上述氮化硼粉末係具有六方晶構造；

在上述氮化硼粉末的表面上存在羧基(carboxyl group)；

於上述氮化硼粉末的表面，羧基相對於氮原子的莫耳比係0.001以上。

【0015】 2.如上述1所記載的氮化硼粉末，其中，於上述氮化硼粉末的表面，羧基相對於氮原子的莫耳比係0.005以上。

【0016】 3.一種氮化硼粉末之製造方法，係上述1或2所記載的氮化硼粉末之製造方法；對具六方晶構造(hexagonal structure)的氮化硼粉末，在含有CO₂及CO其中一者或兩者合計5體積%以上、壓力1Pa以上且100Pa以下的環境氣中，施行電漿處理。

【0017】 4.一種樹脂材料，係包含有：

上述1或2所記載的氮化硼粉末；以及

從環氧樹脂、聚矽氧樹脂、胺甲酸乙酯樹脂及異氰酸酯樹脂所構成群組中選擇1個以上的樹脂。

【0018】 5.一種樹脂材料之製造方法，係依照上述3所記載的氮化硼粉末之製造方法來製造氮化硼粉末者；

其將上述氮化硼粉末與從環氧樹脂、聚矽氧樹脂、胺甲酸乙酯樹脂及異氰酸酯樹脂所構成群組中選擇之1個以上樹脂進行混合，成形為樹脂材料。

(對照先前技術之功效)

【0019】 本發明的氮化硼粉末因為與樹脂的密接性(親和性)優異，因而可提升填充率，且即便以高填充率與樹脂相混合，仍不致有因空隙增加而熱導率降低之情形。所以，本發明的氮化硼粉末極適合用為添加於樹脂材料中的熱傳導填料。又，根據本發明的製造方法，可有效率地製造具備上述特性的氮化硼粉末。含有本發明氮化硼粉末的樹脂材料，極適合用為要求散熱性的電子機器用絕緣材料，例如：熱傳導性絕緣片(thermally conductive insulation sheet)等。

【實施方式】

【0020】 其次，針對實施本發明的方法進行具體說明。另外，以下說明係例示本發明較佳實施態樣，惟，本發明並不僅侷限於以下說明。

【0021】

[氮化硼粉末]

本案發明一實施形態的氮化硼粉末係具有六方晶構造的氮化硼(六方晶氮化硼、h-BN)粉末。六方晶氮化硼係具有類似石墨之層狀構造(layered structure)的材料，熱傳導性優異。

【0022】

(莫耳比)

本發明重點在於：上述氮化硼粉末的表面，羧基相對於氮原子的莫耳比達0.001以上。

【0023】 羧基(-COOH)係極性基(polar group)之一種，藉由形成氫鍵，可提升氮化硼粉末與樹脂的密接性(親和性)。所以，若上述莫耳比達0.001以上，氮化硼粉末對樹脂的親和性充分高，可達成高熱傳導性。所以，將上述莫耳比設為0.001以上、較佳係0.005以上。另一方面，上述莫耳比越高，則氮化硼粉末與樹脂的密接性越提升，因而上述莫耳比的上限並無特別的限定。但是通常上述莫耳比係可設定在0.100以下、亦可設在0.050以下。更可設在0.025以下。

【0024】 上述莫耳比可利用使用了化學修飾法的X光光電子能譜分析(XPS)進行分析。具體而言，依照實施例所記載方法測定。

【0025】 構成上述氮化硼粉末的氮化硼粒子形狀並無特別的限定，較佳係鱗片狀(scaly shape)。

【0026】 本發明的氮化硼粉末較佳係具有由初級粒子之氮化硼粒子凝聚、形成次級粒子的聚結構造(agglomerated structure)。相較於未具聚結構造的氮化硼粉末，具有聚結構造的氮化硼粉末其比表面積較小。所以，藉由使用具有聚結構造的氮化硼粉末，當與樹脂進行混合時可減

少氮化硼粉末與樹脂的接觸面積，能降低樹脂組成物的黏度。所以，當氮化硼粉末具有聚結構造的情況，可使樹脂材料的製造更為容易。

【0027】 具有聚結構造的氮化硼粉末不論初級粒子的形狀，在所有方向均可發揮高熱傳導性。其理由如下述。即，氮化硼的初級粒子為鱗片狀的情況，該初級粒子的熱導率顯示非等向性。具體而言，雖於鱗片狀粒子的面方向上具有高熱傳導性，但與該面方向垂直方向的熱導率卻較面方向的熱導率大幅降低。又，當將初級粒子呈鱗片狀的氮化硼粉末使用為絕緣材料填料時，在絕緣材料的成形步驟中，鱗片狀粒子配向於面方向上。所以，即使提高氮化硼粉末的填充率，仍無法提升與面垂直之方向的熱傳導性。例如製造片狀絕緣材料時，雖片的面方向熱傳導性優異，但厚度方向的熱傳導性劣化。相對於此，具有聚結構造的氮化硼粉末因為由朝各種方向的初級粒子構成，因而不致受初級粒子的非等向性影響，所有方向均可發揮高熱傳導性。

【0028】

(初級粒子之長徑)

構成氮化硼粉末的粒子(初級粒子)之長徑較佳設為 $1\mu\text{m}$ 以上。若上述長徑達 $1\mu\text{m}$ 以上，則較容易形成上述聚結構造。另一方面，初級粒子的長徑較佳設為 $10\mu\text{m}$ 以下。若上述長徑在 $10\mu\text{m}$ 以下，在製造時不需要長時間的高溫加熱，可使製造容易。

【0029】 另外，初級粒子的長徑可使用掃描式電子顯微鏡(SEM)測定。具體而言，依加速電壓 1kV 拍攝次級電子影像，將1個凝聚體中面積

最大之鱗片狀氮化硼粒子的大小設為長徑。其中，上述長徑係設為SEM影像中的長度。

【0030】

(次級粒子的中數粒徑)

當氮化硼粉末係具有聚結構造時，次級粒子的中數粒徑較佳係設為20 μm 以上。若次級粒子的中數粒徑達20 μm 以上，因為比表面積較小，在與樹脂混合時可抑制黏度上升，故可使樹脂材料容易成形。另一方面，次級粒子的中數粒徑較佳係設為150 μm 以下。若次級粒子的中數粒徑在150 μm 以下，在製造時不需要長時間的高溫加熱，可使製造容易。

【0031】 另外，本發明中所謂「次級粒子的中數粒徑」係指利用雷射繞射式粒徑分佈測定裝置所測定之體積基準的粒徑分佈(累積分佈)之中數粒徑D50。更具體而言，上述次級粒子的中數粒徑可使用雷射繞射式粒徑分佈測定裝置(Malvern Panalytical公司：MASTERSIZER 3000)，由依0.01MPa吐出壓所測定的體積基準之粒徑分佈求取。

【0032】

[製造方法]

其次，針對本發明另一實施形態的氮化硼粉末之製造方法進行說明。雖非作為限定條件，本發明的氮化硼粉末係針對具有六方晶構造的氮化硼粉末，依以下所述特定條件施行電漿處理便可製造。

【0033】

(電漿處理環境氣)

上述電漿處理必需在含有CO₂(二氧化碳)及CO(一氧化碳)之一者或二者合計5體積%以上的環境氣中實施。藉由在含有CO₂及CO至少其中一者的環境氣中施行電漿處理，可提升氮化硼粉末對樹脂的親和性。其理由可認為，藉由在上述條件下施行電漿處理，可在氮化硼粉末表面上形成與樹脂間之親和性高的羧基(-COOH)所致。

【0034】 但，若上述環境氣中的CO₂及CO合計濃度未滿5體積%，便無法充分提高氮化硼粉末表面的羧基相對於氮原子之莫耳比，而無法充分提升與樹脂的親和性。所以，將上述合計濃度設為5體積%以上。另一方面，上述合計濃度的上限並無特別的限定，若該合計濃度設在100體積%以下便可。又，從處置容易度的觀點而言，上述合計濃度較佳係設為100體積%。

【0035】 再者，從處置容易度與安全性的觀點而言，較佳係使用含有CO₂、但未含CO的環境氣，更佳係使用由CO₂構成的環境氣，即CO₂：100體積%的環境氣。

【0036】 上述環境氣亦可含有CO₂及CO以外的氣體。作為上述CO₂及CO以外的氣體並無特別的限定，可使用例如從Ar、He、Ne等稀有氣體、及N₂所構成群組中選擇至少1種。

【0037】 若施行上述電漿處理時的環境氣壓力未滿1Pa，無法充分提高氮化硼粉末表面上羧基相對於氮原子的莫耳比。所以，上述環境氣的壓力設為1Pa以上、較佳係5Pa以上。另一方面，若上述壓力超過100Pa，則容易引發氣體分子間的碰撞，結果仍無法充分提高羧基相對於氮原子

的莫耳比。所以，上述壓力係100Pa以下、較佳係50Pa以下、更佳係30Pa以下。

【0038】 上述電漿處理的能量並無特別的限定，藉由設為50W以上，可更有效果地導入羧基。其理由可認為，藉由依50W以上的能量施行電漿處理，切斷氮化硼的共價鍵，而提升環境氣中與CO₂、CO的反應性所致。所以，電漿處理的能量較佳係設為50W以上。另一方面，若電漿處理的能量高於10000W，則有氮化硼粉末的聚結構造遭破壞之情況。所以，電漿處理的能量較佳係設為10000W以下。

【0039】

[樹脂材料]

本發明一實施形態的樹脂材料係含有：上述氮化硼粉末、與從環氧樹脂、聚矽氧樹脂、及異氰酸酯樹脂所構成群組中選擇1個以上的樹脂。上述樹脂材料可頗適合用於電子機器用絕緣材料等的製造。

【0040】 上述樹脂材料中之氮化硼粉末含有率並無特別的限制，可設為任意含有率。但是，若相對於樹脂材料總固形份的比例超過80體積%，則較難進行樹脂材料的成形，若在50體積%以下則熱導率降低。所以，上述樹脂材料的氮化硼粉末含有率，係相對於樹脂材料總固形份的比例較佳設為50體積%以上且80體積%以下。

【0041】 上述樹脂材料係可更進一步任意含有硬化劑。上述硬化劑並無特別的限定，可使用任意物。

【0042】 本發明一實施形態的樹脂材料之製造方法，係利用上述製造方法來製造氮化硼粉末，而將上述氮化硼粉末、與從環氧樹脂、聚矽

氧樹脂、胺甲酸乙酯樹脂及異氰酸酯樹脂所構成群組中選擇之一個以上的樹脂進行混合，經施行成形而作為樹脂材料的樹脂材料之製造方法。利用上述方法所製造的樹脂材料為絕緣性材料、且具備有優異熱傳導性，頗適合用為電子機器用的絕緣材料等。

【0043】 上述製造方法中，除上述氮化硼粉末與上述樹脂之外，尚亦可更進一步任意混合硬化劑。上述硬化劑並無特別的限定，可使用任意物。

[實施例]

【0044】 依照以下所述條件，對起始物質的氮化硼粉末(以下稱「原料氮化硼粉末」)施行電漿處理，而製造氮化硼粉末。

【0045】

(原料氮化硼粉末)

上述原料氮化硼粉末係使用HP40MF100(水島合金鐵股份有限公司)。上述HP40MF100係具有由六方晶氮化硼所構成之鱗片狀初級粒子進行凝聚形成次級粒子的聚結構造之氮化硼粉末，初級粒子的長徑係 $10\mu\text{m}$ ，次級粒子的中數粒徑係 $40\mu\text{m}$ 。

【0046】

(電漿處理)

對上述原料氮化硼粉末依表1所示條件施行電漿處理。上述電漿處理係將原料氮化硼粉末20g投入電漿照射裝置(ESTEC股份有限公司製)中而實施。另外，為了比較，其中一部分例子(比較例B1)係未實施電漿處理。

【0047】

(莫耳比)

針對所獲得氮化硼粉末表面的羧基相對於氮原子的莫耳比，藉由使用了化學修飾法的X光光電子能譜分析(XPS)進行評價。「化學修飾法」係利用與分析對象之官能基進行選擇性反應的試劑，藉由測定該試劑中所含元素，可檢測官能基的手法。此處係使用與羧基進行選擇性反應之試劑的三氟乙醇。具體的測定順序說明如下。

【0048】 使用手壓機將施行評價的氮化硼粉末固定於鋁製杯內，使三氟乙醇($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$)在氣相中(減壓下)與羧基(R-COOH)進行反應($\text{R-COOH} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{R-COOCH}_2\text{CF}_3$)。然後，將上述氮化硼粉末導入於X光光電子能譜分析(XPS)測定裝置，實施測定。利用上述反應所加成的氟原子、及氮化硼中的氮原子，係利用以單色 $\text{AlK}\alpha$ 線作為X線源、且將光電子起飛角設為45度的X光光電子能譜分析，檢測鍵能689eV與398eV附近的尖峰。此處，從所檢測到尖峰面積與感度係數計算出氟原子與氮原子的元素比率。因為三氟乙醇($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$)中含有3個氟原子，因而羧基存在量可由氟原子元素比率的3分之1求得，從該值可求得羧基相對於氮原子的莫耳比。測定結果如表1所示。

【0049】

(散熱片製作與評價)

將雙酚F型環氧樹脂(三菱化學(股)製、「jER807」)、與上述氮化硼粉末、溶劑之甲基賽珞蘇、以及改質脂環族胺系硬化劑(三菱化學(股)製、「jER Cure 113」)，依表2所示比率添加混合。各實施例的樹脂材料之

氮化硼粉末填充率係70體積%。另外，此處的「氮化硼填充率」係氮化硼粉末相對於樹脂材料總固形份的比例，從經混合的環氧樹脂及硬化劑與氮化硼之質量計算出體積，再由下式計算出總體積中的氮化硼比例。

$$\text{填充率(體積\%)} = (\text{BN體積}) / (\text{BN體積} + \text{環氧樹脂體積} + \text{硬化劑體積})$$

上述計算中，使用以下的密度值。

氮化硼粉末：2.26g/cm³

環氧樹脂：1.20g/cm³

硬化劑：0.945g/cm³

【0050】 其次，使用自轉・公轉攪拌機(THINKY公司：ARV-310)，在室溫下進行2分鐘混練後，使用手動塗佈機在聚醯亞胺膜上依成形後膜厚成為200μm狀態之方式進行塗佈。經乾燥後施行熱壓成形(170℃、80kgf・cm²)，獲得樹脂材料。

【0051】

(熱導率)

所獲得樹脂材料的熱導率被使用雷射閃光法熱常數測定裝置(真空理工股份有限公司：TC-3000)求取熱擴散率，且利用阿基米德法求取密度，並依照微分掃描熱量測定(DSC)法求取比熱，藉由將該等相乘而求得厚度方向的熱導率。評價結果如表1所示。

【0052】 如表1所示，含有滿足本發明條件之氮化硼粉末的樹脂材料，可獲得優異的熱導率。另一方面，使用未滿足本發明條件之氮化硼粉末的比較例，則熱導率差。

【0053】 [表1]

表1

No.	電漿處理條件			羧基相對於氮原子的莫耳比	熱導率 (W/m · K)	備註
	氣體組成 (體積%)	壓力 (Pa)	處理時間 (分)			
A1	100%CO ₂	10	5	0.008	17.2	本發明例
A2	100%CO ₂	10	20	0.022	17.3	本發明例
A3	100%CO ₂	10	40	0.045	19.7	本發明例
A4	100%CO ₂	15	5	0.010	17.0	本發明例
A5	100%CO ₂	25	5	0.007	16.7	本發明例
A6	20%CO ₂ +80%Ar	10	5	0.005	16.5	本發明例
A7	100%CO	10	5	0.006	16.7	本發明例
B1	—			0	15.0	比較例

【0054】 [表2]

表2

成分	比例
甲基賽珞蘇	100.0質量份
雙酚F型環氧樹脂	20.6質量份
氮化硼粉末	123.5質量份
改質脂環族胺系硬化劑	5.9質量份

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氮化硼粉末，係具有由初級粒子之氮化硼粒子凝聚而形成次級粒子的聚結構造，且

上述氮化硼粉末係具有六方晶構造；

在上述氮化硼粉末的表面上存在羧基；

於上述氮化硼粉末的表面，羧基相對於氮原子的莫耳比係0.001以上且0.100以下。

【請求項2】 如請求項1之氮化硼粉末，其中，於上述氮化硼粉末的表面，羧基相對於氮原子的莫耳比係0.005以上。

【請求項3】 一種氮化硼粉末之製造方法，係請求項1或2之氮化硼粉末的製造方法；

該製造方法係對具六方晶構造的氮化硼粉末，在含有CO₂及CO之一者或兩者合計5體積%以上、壓力1Pa以上且100Pa以下的環境氣中，施行電漿處理。

【請求項4】 一種樹脂材料，係包含有：

請求項1或2之氮化硼粉末；以及

從環氧樹脂、聚矽氧樹脂、胺甲酸乙酯樹脂及異氰酸酯樹脂所構成群組中選擇之一個以上的樹脂。

【請求項5】 一種樹脂材料之製造方法，

係依照請求項3之氮化硼粉末之製造方法來製造氮化硼粉末者；

其將上述氮化硼粉末與從環氧樹脂、聚矽氧樹脂、胺甲酸乙酯樹脂及異氰酸酯樹脂所構成群組中選擇之一個以上樹脂進行混合，成形為樹脂

材料。