



(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 202500504 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

---

(21) 申請案號：113106180 (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 2023-058622  
(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：中田邦彥 NAKATA, KUNIHICO (JP)；島崎泰治 SHIMAZAKI, YASUHARU  
(JP)；大門(上原)滿 DAIMON(UEHARA), MICHIRU (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：6 項 圖式數：0 共 25 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，藉由謝樂法測定的微晶直徑超過 70.2 nm。

Provided are silicon nitride powder comprising silicon nitride particles and having a crystallite diameter of more than 70.2 nm as measured by the Scherrer method.

## 【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，藉由謝樂法測定的微晶直徑超過 70.2 nm。

【英文】

Provided are silicon nitride powder comprising silicon nitride particles and having a crystallite diameter of more than 70.2 nm as measured by the Scherrer method.

【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鉛類球形  $\beta$  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  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ 。

【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  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ ，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  $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  混合，進行研磨，對坯體進行乾式壓製成形，在  $1900^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ MPa}$  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： $\beta$  分率為 30%~100%，氧量小於 0.5 wt%，平均粒子徑為  $0.2\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ ，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]

作為散熱構件使用的樹脂組成物配置於電子零件的附近，因此期望介電損耗低。因此，需要可形成低介電損耗的樹脂組成物的氮化矽粉末。

然而，關於專利文獻 1~專利文獻 3 中記載的氮化矽粉末，未對形成低介電損耗的樹脂組成物進行研究。

【0008】 鑒於此種狀況，本發明的一實施形態的目的在於提供一種作為樹脂組成物用填料而使用的氮化矽粉末，且為可形成低介電損耗的樹脂組成物的氮化矽粉末。進而，本發明的另一實施形態

的目的在於提供一種使用所述氮化矽粉末的樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明的態樣 1 為一種氮化矽粉末，

包含多個氮化矽粒子，藉由謝樂法測定的微晶直徑超過 70.2 nm。

【0010】 本發明的態樣 2 是如態樣 1 所述的氮化矽粉末，其中，

表觀密度超過  $3.17 \text{ g/cm}^3$ 。

【0011】 本發明的態樣 3 是如態樣 1 或 2 所述的氮化矽粉末，其中，

比表面積為  $3.50 \text{ m}^2/\text{g}$  以下。

【0012】 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，

$\beta$  化率為 65% 以上。

【0013】 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，

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% 以下的所述氮化矽粒子的最大粒徑為  $6.8 \mu\text{m}$  以上。

【0014】 本發明的態樣 6 為一種樹脂組成物，

包含：樹脂、以及如態樣 1 至 5 中任一項所述的氮化矽粉末。

[發明的效果]

【0015】 藉由使用本發明的一實施形態的氮化矽粉末作為填料，可獲得低介電損耗的樹脂組成物。

**【實施方式】****【0016】 [氮化矽粉末]**

本發明者等人為了實現低介電損耗的樹脂組成物，就各種觀點而言對作為樹脂組成物的填料而使用的氮化矽粉末進行了研究。其結果，首次發現重要的是將氮化矽粉末的藉由謝樂法測定的微晶直徑控制為規定值以上，從而完成了本發明。以下示出本發明的實施形態規定的各必要條件的詳細情況。

**【0017】 (微晶直徑)**

本發明的實施形態的氮化矽粉末包含多個氮化矽粒子，藉由謝樂法測定的微晶直徑超過 70.2 nm。在氮化矽粉末中，在微晶內無缺陷，因此微晶直徑越大，介電損耗越低。因此，藉由使用微晶直徑大的氮化矽粉末，可獲得低介電損耗的樹脂組成物。所述微晶直徑較佳為 70.5 nm 以上，更佳為 72.0 nm 以上，進而佳為 76.0 nm 以上，進一步佳為 80.0 nm 以上，特佳為 85.0 nm 以上。上限並無特別限制，可小於 300 nm，亦可為 200 nm 以下，亦可為 150 nm 以下。

再者，在本說明書中，所謂「微晶」，是指有助於 X 射線繞射的最小單位的結晶。另一方面，在本說明書中，所謂後述的「單晶粒子」，是指在將電子背散射繞射 (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) 設為晶粒界時，所述晶粒界不存在 (即結晶方位差為 15° 以下的邊界可存在)，且相對大尺寸的結晶。本說明書中的「單

晶粒子」例如可包含多個「微晶」。

【0018】 如上所述，本發明的實施形態的氮化矽粉末的微晶直徑是藉由謝樂法進行測定。具體而言，可藉由粉末 X 射線繞射法（X 射線源：CuK $\alpha$  射線）獲得氮化矽粉末的繞射圖案。根據該繞射圖案，針對  $\beta$  型氮化矽的（110）面、（200）面、（101）面以及（210）面（或（120）面），求出各面的波峰的繞射角  $\theta$  及半值寬度  $\beta$ ，並代入至下述謝樂式（1），求出微晶直徑  $D$ 。將針對各面算出的微晶直徑的值的平均值設為所述氮化矽粉末的微晶直徑。

$$D=K\lambda/\beta\cos\theta\cdots (1)$$

在所述式（1）中，為  $K$ ：謝樂常數（=0.94）、 $\beta$ ：波峰的半值寬度（rad.）、 $\theta$ ：繞射角（rad.）、 $\lambda$ ：0.15418 nm。

【0019】 （表觀密度）

本發明的實施形態的氮化矽粉末的表觀密度較佳為超過 3.17 g/cm<sup>3</sup>，更佳為超過 3.18 g/cm<sup>3</sup>。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，容易獲得介電損耗更低的樹脂組成物。表觀密度的上限例如為 3.44 g/cm<sup>3</sup>。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<sup>3</sup> 以下，更佳為 3.25 g/cm<sup>3</sup> 以下。

【0020】 氮化矽粉末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)。

**【0021】** (比表面積)

本發明的實施形態的氮化矽粉末的比表面積是基於 JIS Z 8830:2013, 藉由氮吸附法測定的布厄特 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 比表面積, 較佳為  $3.50 \text{ m}^2/\text{g}$  以下, 更佳為小於  $2.66 \text{ m}^2/\text{g}$ , 進而佳為  $2.00 \text{ m}^2/\text{g}$  以下, 進一步佳為  $1.50 \text{ m}^2/\text{g}$  以下, 特佳為小於  $1.36 \text{ m}^2/\text{g}$ 。藉此, 與樹脂的界面變少, 結果可期待可進一步降低樹脂組成物的介電損耗。比表面積的下限並無特別限制, 例如可為  $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$  以上, 亦可為  $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$  以上, 亦可為  $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上, 亦可為  $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上。

**【0022】** ( $\beta$  化率)

氮化矽粉末的  $\beta$  化率較佳為 65% 以上。藉由  $\beta$  化率為 65% 以上, 容易獲得介電損耗更低的樹脂組成物。

$\beta$  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。

**【0023】** 在本說明書中所謂「 $\beta$  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  $\beta$  型氮化矽的含有率 (體積%)。

**【0024】** 在  $\beta$  化率的算出中, 藉由粉末 X 射線繞射法 (X 射線源:  $\text{CuK}\alpha$  射線) 獲取氮化矽粉末的繞射圖案, 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的相含量 (Determination of Phase Content of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by X-ray Diffraction Analysis)」,美國陶瓷學會公報 (Am.Ceram.Soc.Bull.), 56[9]777-80 (1977)) 對所述繞射圖案進行分析而算出  $\beta$  化率。

**【0025】** (內部的邊界線的合計長度  $L_2$  相對於外緣的長度  $L_1$  之比 ( $L_2/L_1$ ) 為 1%以下的氮化矽粒子的最大粒徑為  $6.8 \mu\text{m}$  以上)

氮化矽粒子內部的粒界及空洞越少,氮化矽粒子的介電損耗越低。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  $L_2$  相對於外緣的長度  $L_1$  之比 ( $L_2/L_1$ )。 $L_1$  及  $L_2$  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  $15^\circ$  的邊界 (亦稱為大角粒界)。

**【0026】** 在將一個氮化矽粒子的外緣的長度設為  $L_1$ 、將該氮化矽粒子所具有的邊界線的合計長度設為  $L_2$  時,  $L_2/L_1$  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,  $L_2/L_1$  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」)。單晶粒子可謂介電損耗低的氮化矽粒子。

**【0027】** 在本實施形態中,  $L_2/L_1$  為 1%以下 (即,單晶的) 的氮化矽粒子的最大粒徑較佳為  $6.8 \mu\text{m}$  以上,更佳為  $10.0 \mu\text{m}$  以上,進而佳為  $15.0 \mu\text{m}$  以上,特佳為  $20.0 \mu\text{m}$  以上。藉此,容易獲得低

介電損耗的樹脂組成物。

**【0028】**（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 0.70 以上，更進一步佳為 0.72 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，進而佳為 0.80 以下。

若氮化矽粒子的平均縱橫比處於適當的範圍內，則可進一步提高向樹脂組成物的填充率。

**【0029】** 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。

**【0030】**（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，則在作為樹脂組成物用填料而使用時與樹脂的界面變少，結果可期待可降低樹脂組成物的介電損耗。

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。

**【0031】** 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。

**【0032】** [氮化矽粒子的製造方法]

本發明的實施形態的氮化矽粉末可藉由包含如下步驟、即

（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、

（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、及

（4）對氮化矽的微粉碎粉進行熱處理，而獲得氮化矽粉末的步驟

的製造方法進行製造。以下對各步驟進行詳述。

**【0033】** ·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  $\mu\text{m}$ 。

【0034】 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  $\alpha$  型氮化矽粉末、 $\beta$  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  $\mu\text{m}$ ~2.0  $\mu\text{m}$  的範圍。雖為一例，但稀釋劑的平均粒子徑 D50 為 1.0  $\mu\text{m}$ 。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，容易獲得具有規定的微晶直徑的氮化矽粉末。

【0035】 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。

【0036】 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。敷粉的厚度為 100 mm 以下，較佳為 1 mm 以上且 80 mm 以下。藉由

利用敷粉覆蓋，可對混合原料進行保溫，容易獲得具有規定的微晶直徑的氮化矽粉末。

**【0037】** 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  $500^{\circ}C \sim 1700^{\circ}C$  範圍（例如  $1500^{\circ}C$ ）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。

**【0038】** ·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  $400 \mu m \sim 500 \mu m$  的範圍內的篩子）為止。

**【0039】** ·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。

**【0040】** ·步驟（4）：對氮化矽的微粉碎粉進行熱處理的步驟

對氮化矽的微粉碎粉進行熱處理而獲得氮化矽粉末。藉由進行熱處理而在氮化矽粒子的表面形成氧化膜，因此可使氮化矽粒子化學穩定化。熱處理在大氣下在  $500^{\circ}C$  以上且  $1200^{\circ}C$  以下、較佳為超過  $800^{\circ}C$  且  $1100^{\circ}C$  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。

**【0041】** 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。

**【0042】** [樹脂組成物]

藉由使用本發明的實施形態的氮化矽粉末作為樹脂組成物用填料，可獲得低介電損耗的樹脂組成物。樹脂組成物包含樹脂及本發明的實施形態的氮化矽粉末。

**【0043】** 本發明的實施形態的樹脂組成物的樹脂/氮化矽粉末的調配比率可根據目的及/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%）。

**【0044】** 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。

【0045】 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。

【0046】 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。

【0047】 實施形態的氮化矽粉末及包含該氮化矽粉末的樹脂組成物特別適合於低介電損耗的散熱材料用途。因此，在本揭示的一態樣中，可提供一種低介電損耗的散熱性氮化矽粉末、及低介電損耗的散熱性樹脂組成物。

#### [實施例]

【0048】 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。

#### 【0049】 <氮化矽粉末的製成>

藉由轉動球磨機將 Si 粉末（粒子徑=5  $\mu\text{m}$ ）與作為稀釋劑的另外準備的氮化矽粉末（粒子徑=1  $\mu\text{m}$ ）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，在研鉢中進行粗粉碎（碎解）直至通過規定的孔徑的篩子。將所使用的篩子的孔徑示於表 1 中。

**【0050】**（試樣 No.1、試樣 No.3 及試樣 No.4）

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。對於微粉碎，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。所獲得的試樣 No.3 的分級粉的 D50 為 12.0  $\mu\text{m}$ ，試樣 No.4 的分級粉的 D50 為 14.0  $\mu\text{m}$ 。其後，將所獲得的分級粉放入至氧化鋁製的坩堝中，使用粉小型程式電爐(亞速旺(Astone)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 及試樣 No.4)。

**【0051】**（試樣 No.5）

與所述「試樣 No.1、試樣 No.3 及試樣 No.4」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  $\mu\text{m}$ 。

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後，進而進行濕式分級，獲得具有所期望的 D50 的氮化矽粉末。

·在針對在使用孔徑 63  $\mu\text{m}$  的篩子進行篩分時殘留於篩下的

粉末進而使用孔徑 10  $\mu\text{m}$  的篩子進行篩分時，殘留於篩下的粉末

其後，將所獲得的氮化矽粉末放入至氧化鋁製的坩堝中，使用粉小型程式電爐（亞速旺（Astone）製造的 MMF 系列），在熱處理溫度 1100°C、熱處理時間 5 小時，且大氣環境下進行熱處理，獲得氮化矽粉末（試樣 No.5）。試樣 No.5 的 D50 為 3.5  $\mu\text{m}$ 。

【0052】 [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 $\mu\text{m}$	NJ-80A 型	篩分級（振動篩） + 濕式分級	900°C、5 hr	實施例
3	500 $\mu\text{m}$	NJ-80A 型	篩分級（振動篩） + 濕式分級	無	實施例
4	500 $\mu\text{m}$	NJ-80A 型	篩分級（振動篩） + 濕式分級	1100°C、5 hr	實施例

【0053】 對所獲得的試樣 No.1 及試樣 No.3~試樣 No.5(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  $\beta$ -相（predominantly  $\beta$ -phase）， $\leq 10$  微米一次粒徑（10micron primary particle size），製品代碼 248622）：以下表述為「試樣 No.2」）進行各種測定。

【0054】 （1）微晶直徑

藉由謝樂法測定試樣（氮化矽粉末）的微晶直徑。具體而言，藉由粉末 X 射線繞射法（X 射線源：CuK $\alpha$  射線）獲得試樣的繞射圖案。根據該繞射圖案，針對  $\beta$  型氮化矽的（110）面、（200）面、

(101) 面以及 (210) 面 (或 (120) 面), 求出各面的波峰的繞射角  $\theta$  及半值寬度  $\beta$ , 並代入至下述謝樂式 (1), 求出微晶直徑  $D$ 。將針對各面算出的微晶直徑的值的平均值設為所述氮化矽粉末的微晶直徑。

$$D=K\lambda/\beta\cos\theta\cdots (1)$$

在所述式 (1) 中, 為  $K$ : 謝樂常數 (=0.94)、 $\beta$ : 波峰的半值寬度 (rad.)、 $\theta$ : 繞射角 (rad.)、 $\lambda$ : 0.15418 nm。

#### 【0055】 (2) 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°C、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<sup>3</sup>

**【0056】** （3）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<sup>2</sup>/g）。

**【0057】** （4）β 化率

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：CuK $\alpha$  射線

·X 射線輸出：45 kV、200 mA

·石墨單色器

·繞射角（ $2\theta$ ）：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

**【0058】** 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.2 中，根據所獲得的粉末 X 射線繞射圖案，確認到試樣僅包含  $\alpha$  型氮化矽與  $\beta$  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 $\beta$ 型氮化矽的比例（ $\beta$ 化率）。

**【0059】**（5）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 $\beta$ 型氮化矽粒子進行。

**【0060】** 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）

**【0061】** EBSD 測定的條件設為如以下般。

·測定區域：500.0  $\mu\text{m}$  × 400.0  $\mu\text{m}$

- 加速電壓：15.0 kV
- 倍率：×500
- 真空度：30 Pa

【0062】 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。再者，此處所謂「粒界」及「邊界線」，是指 EBSD 解析的結果為結晶方位差 (斜角) 超過  $15^\circ$  的邊界 (亦稱為大角粒界)。

【0063】 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。

【0064】 (6) 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

**【0065】** 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 2 中表述為「縱橫比」)。

**【0066】 (7) 表面粗糙度 Ra**

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。測定條件如下述般。

探針台/單元 SPI4000/SPA300HV

懸臂：SI-DF20

掃描儀：20  $\mu\text{m}$

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 $\times$ 100 nm

掃描頻率：0.25 Hz

解析軟體：(附帶於測定裝置)

【0067】 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。

【0068】 (8) 樹脂組成物 (複合物) 的介電損耗

將聚丙烯樹脂 (普瑞曼聚合物 (Prime Polymer) 公司製造的 J105G) 以及試樣 (氮化矽粉末) 以體積%計為 60:40 的調配比進行混合。使用壓製成形機，在下述條件下進行真空壓製成形，製作厚度 600 μm 的氮化矽粉末-樹脂的複合物。

【0069】 在以下的測定條件下，測定複合物的介電損耗 ( $\tan\delta$ )。

·測定裝置：網路分析儀 8720ES (安捷倫科技 (Agilent Technologies) 製造)

·試驗片尺寸：50 mm×50 mm

·測定頻率：12 GHz

·試驗環境：22°C /59%RH

【0070】 將測定結果彙總於表 2 及表 3 中。

【0071】 [表 2]

試樣No.	微晶直徑 (nm)	表觀密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	β化率 (%)	單晶粒子的 最大粒徑 (μm)	縱橫比 (短徑/長徑)	表面 粗糙度Ra (nm)	
1	91.2	3.19	0.72	100	23.4	0.76	0.20	實施例
2	70.2	3.17	2.66	100	6.7	0.87	0.97	比較例
3	85.7	3.20	0.82	100	20.8	0.74	0.63	實施例
4	91.3	3.19	0.65	100	26.6	0.80	0.77	實施例
5	84.3	3.20	3.14	100	7.2	0.56	0.65	實施例

【0072】 [表 3]

試樣No.	介電損耗 (填充率：40體積%)	
1	7.3e-4	實施例
2	1.1e-3	比較例
3	7.5e-4	實施例
4	5.5e-4	實施例
5	8.1e-4	實施例

【0073】 以下對測定結果進行研究。

使用滿足本實施形態的必要條件的試樣 No.1 及試樣 No.3～試樣 No.5 的氮化矽粉末的複合物顯示出低介電損耗。另一方面，使用不滿足本實施形態的必要條件的試樣 No.2 的氮化矽粉末的複合物的介電損耗高。

【0074】 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 2023-058622 號為基礎申請案的優先權主張。日本專利特願第 2023-058622 號藉由參照而併入至本說明書中。

【符號說明】

【0075】

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，且藉由謝樂法測定的微晶直徑超過 70.2 nm。

【請求項2】 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<sup>3</sup>。

【請求項3】 如請求項 1 所述的氮化矽粉末，其中，比表面積為 3.50 m<sup>2</sup>/g 以下。

【請求項4】 如請求項 1 所述的氮化矽粉末，其中，β 化率為 65% 以上。

【請求項5】 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% 以下的所述氮化矽粒子的最大粒徑為 6.8 μm 以上。

【請求項6】 一種樹脂組成物，包含：樹脂、以及如請求項 1 至 5 中任一項所述的氮化矽粉末。