

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-212217

(P2015-212217A)

(43) 公開日 平成27年11月26日(2015.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 21/064 (2006.01)	CO1B 21/064	G 4J002
CO8K 7/00 (2006.01)	CO8K 7/00	
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-80562 (P2015-80562)	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
(22) 出願日	平成27年4月10日 (2015.4.10)	(71) 出願人	000241485 豊田通商株式会社 愛知県名古屋市中村区名駅4丁目9番8号
(31) 優先権主張番号	特願2014-86079 (P2014-86079)	(72) 発明者	台木 祥太 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
(32) 優先日	平成26年4月18日 (2014.4.18)	(72) 発明者	和間 良太郎 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	石本 竜二 山口県周南市御影町1-1 株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六方晶窒化ホウ素粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 副生物による着色が抑制され、樹脂に充填した際に、高い熱伝導性と高い絶縁耐力を付与することが可能な六方晶窒化ホウ素粉末及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 六方晶窒化ホウ素凝集粒子と平均アスペクト比が3~25、平均粒径が4~30μm、単粒子割合10~50%の六方晶窒化ホウ素単粒子の混合粉末であり、BET比表面積が0.5~6.0m²/g、吸油量が100g/100g以下であることを特徴とする六方晶窒化ホウ素粉末であり、この六方晶窒化ホウ素粉末は、特定割合のホウ素化合物、カーボン源および含酸素カルシウム化合物を、窒素雰囲気下に加熱し、1550の温度に至るまでに、反応物中のカーボン濃度が5質量%以下となるように反応させた後、1700以上の温度に加熱して六方晶窒化ホウ素を生成させることにより得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

六方晶窒化ホウ素凝集粒子と、平均アスペクト比が 3 ~ 25、平均粒径が 4 ~ 30 μm の六方晶窒化ホウ素単粒子とを含み、上記窒化ホウ素凝集粒子 100 質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部が 10 ~ 50 質量部、BET 比表面積が 0.5 ~ 6.0 m^2/g 、JIS K 5101-13-1 に基づいて測定される吸油量が 100 g / 100 g 以下であり、且つ、 CaB_6 の含有量が 500 ppm 以下であることを特徴とする六方晶窒化ホウ素粉末。

【請求項 2】

請求項 1 記載の六方晶窒化ホウ素単粒子の平均アスペクト比が 3 ~ 5 である請求項 1 記載の六方晶窒化ホウ素粉末。 10

【請求項 3】

ホウ素化合物、カーボン源および含酸素カルシウム化合物を原料とする還元窒化法により得られたものである、請求項 1 又は 2 に記載の六方晶窒化ホウ素粉末。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の六方晶窒化ホウ素粉末を充填してなる樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 4 記載の樹脂組成物よりなる電子部品の放熱材。

【請求項 6】

ホウ素化合物、カーボン源および含酸素カルシウム化合物を、ホウ素化合物とカーボン源との割合が B / C (元素比) 換算で 0.5 ~ 1.0、ホウ素化合物とカーボン源との合計量 (H_3BO_3 、C 換算値) 100 質量部に対して含酸素カルシウム化合物を CaO 換算で 3 ~ 30 質量部となる割合で含有する混合物を、窒素雰囲気下に加熱し、1550 の温度に至るまでに、反応物中のカーボン濃度が 5 質量% 以下となるように反応させた後、1700 以上の温度に加熱することを特徴とする六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁放熱材料等、熱伝導性が要求される用途に好適である、新規な六方晶窒化ホウ素粉末及びその製造方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

窒化ホウ素は、一般に黒鉛と同様の六方晶系の層状構造を有する白色粉末であり、熱伝導性、電気絶縁性、潤滑性、耐食性、離型性、高温安定性、化学的安定性等の多くの優れた特性を有することから、熱伝導性絶縁シート、高柔軟性熱伝導性ゴム、放熱性グリース、放熱性シーラント、半導体封止樹脂、等の充填剤、溶融金属や溶融ガラス成形型の離型剤、固体潤滑剤、化粧品原料等の多くの用途に使用されている。

【0003】

窒化ホウ素の製造方法としては、(i) ホウ素を窒素、アンモニア等を用いて直接窒化する方法、(ii) ハロゲン化ホウ素をアンモニアやアンモニウム塩と反応させる方法、(iii) ホウ酸、酸化ホウ素等のホウ素化合物と、メラミン等の含窒素化合物とを 800 程度の温度で反応させてホウ素化合物を還元窒化する方法、(iv) 窒素雰囲気下、ホウ素化合物とカーボン源を 1600 以上の高温に加熱して、ホウ素化合物を還元窒化する方法がある。そのうち、(iv) の方法は、低コストの原料を使用でき、窒化ホウ素の製造に最も好適な方法である。 40

【0004】

上記 (iv) の方法において、得られる窒化ホウ素の結晶性を向上させて、六方晶窒化ホウ素を得るためには、通常、原料に結晶化触媒を添加する技術が採用され、その際使用される結晶化触媒としては含酸素カルシウム化合物が多く用いられる。 50

【0005】

例えば、ホウ酸、アセチレンブラック、酸化カルシウムの混合物を大気中330で20時間加熱しバルク体を形成したのち、窒素気流中1900で6時間反応を行わせる方法が提案されている（特許文献1参照）。

【0006】

また、ホウ酸、カーボン、炭酸カルシウムの混合物に種結晶として六方晶窒化ホウ素粉末を混合し、窒素ガス雰囲気中15 /分で昇温し、1980で反応を行わせる方法が提案されている（特許文献2参照）。

【0007】

本発明者等の確認によれば、ホウ酸、カーボン、含酸素カルシウム化合物の混合物を原料として用いて、これまでに報告されている一般的な熱処理条件、例えば、窒素雰囲気下、昇温速度15 /分で1900まで昇温し、その温度で6時間熱処理を施して六方晶窒化ホウ素粉末を製造したところ、得られる六方晶窒化ホウ素粉末中に多量の六ホウ化カルシウム(CaB₆)が副生することが明らかとなった。かかるCaB₆は黒色である上、後工程である酸洗浄などの操作での除去が困難であり、白色粉末である六方晶窒化ホウ素粉末の外観を損ねる。そのため、上記CaB₆の含量を抑制した六方晶窒化ホウ素粉末が要求される。

10

【0008】

一方、六方晶窒化ホウ素粉末の一次粒子は、結晶形に由来する鱗片状を成しており、その粒子は熱的異方性を有し、面方向よりも厚み方向の熱伝導率の方が格段に優れているという特性を有する。そのため、上記鱗片状粒子を含む六方晶窒化ホウ素粉末を充填剤として用いた熱伝導性絶縁シートの場合、該熱伝導性絶縁シートの面方向に鱗片状粒子が配向するため、鱗片状粒子同士の接触の機会が少なく、該熱伝導率絶縁シートの厚さ方向の熱伝導率は低いという問題を有する。

20

【0009】

このような熱的異方性を改善するために、上記鱗片状粒子が多方向を向いて凝集した六方晶窒化ホウ素凝集粒子が提案されている（特許文献3参照）。

【0010】

しかしながら、上記六方晶窒化ホウ素凝集粒子を充填した樹脂組成物の成形体は、充填されている六方晶窒化ホウ素凝集粒子表面の凹凸が多いために気泡を含み易く、該気泡のため、絶縁耐力の低下が避けられない。近年、熱伝導性絶縁シートに対する絶縁要求は高まっている背景より、上記樹脂に充填した際の気泡の巻き込み量を抑えた、高水準の絶縁耐力を安定して発現する六方晶窒化ホウ素粉末が求められている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平10-203806号公報

【特許文献2】特開2012-111657号公報

【特許文献3】特開平11-26661号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、結晶性が高く、CaB₆による着色が抑制され、且つ、樹脂に充填した際に高い熱伝導性を示すと共に、気泡の巻き込み量が少なく、高水準の絶縁耐性を発揮することが可能な六方晶窒化ホウ素粉末を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

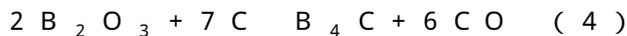
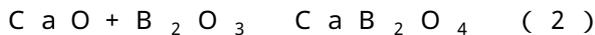
【0013】

本発明者等は、先ず、前記CaB₆の含量が抑制した六方晶窒化ホウ素粉末を製造する方法を検討した。その結果、1400以下の比較的低温領域で、ホウ素化合物の熱分解による酸化ホウ素の生成反応(1)、酸化ホウ素の含酸素カルシウム化合物との反応によ

50

る低融点化合物であるホウ酸カルシウムの生成反応(2)が起こり、1400 を超えるとホウ酸カルシウム、カーボン及び窒素により還元窒化反応(3)が起きると推定されるが、ある温度域を越えたときに、カーボンが過剰に存在すると酸化ホウ素から炭化ホウ素を生成する反応(4)、更には、炭化ホウ素とホウ酸カルシウムとの反応により、黒色を呈するCaB₆が生成する反応(5)が起こり易くなることを見出した。

【0014】



従来、含酸素カルシウム化合物を結晶化触媒として使用して還元窒化法により六方晶窒化ホウ素を製造する方法は、反応温度を、六方晶窒化ホウ素が生成する1900 という高温に設定して還元窒化反応(3)を行っていたため、炭素及びホウ酸カルシウムが、かかる還元窒化反応に十分使用されないまま、前記(4)、(5)に費やされ、CaB₆の生成を助長していたものと推定される。

【0015】

本発明者らは、前記知見に基づき、カーボン源の使用割合を最適化すると共に、特定の温度領域に至るまでに、還元窒化反応を十分に進行させて、原料として仕込んだカーボンを反応により減少せしめ、反応物中のカーボン濃度を特定の濃度以下とすることにより、その後、六方晶窒化ホウ素を得るために昇温しても、前記炭化ホウ素の生成が抑制され、延いては、CaB₆の生成を極めて効果的に抑制し得ることを見出した。

【0016】

また、前記条件で製造される六方晶窒化ホウ素粉末は、CaB₆の生成を抑制するのみでなく、上記のように、還元窒化反応条件を、少なくとも2つの異なる温度領域で行うという特殊な製造条件により、一次粒子が密に凝集した凝集粒子と、アスペクト比が小さい肉厚の単粒子との混合粉末として得られること、更に、かかる六方晶窒化ホウ素粉末は、粉体として新規で、且つ、その粒子構造の組合せは、前記課題の一つである、気泡の巻き込み量が少なく、高水準の絶縁耐性を発揮することができ、併せて、高い熱伝導性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

即ち、本発明によれば、六方晶窒化ホウ素凝集粒子と、平均アスペクト比が3~25、特に、3~5、平均粒径が4~30 μmの六方晶窒化ホウ素単粒子とを含み、上記六方晶窒化ホウ素単粒子の存在割合が10~50質量%、BET比表面積が0.5~6.0 m²/g、JIS K 5101-13-1に基づいて測定される吸油量が100g/100g以下であり、且つ、CaB₆の含有量が500ppm以下であることを特徴とする六方晶窒化ホウ素粉末が提供される。

【0018】

また、上記六方晶窒化ホウ素粉末は、ホウ素化合物、カーボン源および含酸素カルシウム化合物を原料とする還元窒化法により得られたものであることが、高い結晶性を発現するために好ましい。

【0019】

また、本発明によれば、前記六方晶窒化ホウ素粉末を充填してなる、熱伝導性および絶縁耐性に優れた樹脂組成物、更には、該樹脂組成物よりなる電子部品の放熱材が提供される。

【0020】

前記本発明の六方晶窒化ホウ素粉末は、ホウ素化合物、カーボン源および含酸素カルシウム化合物を、ホウ素化合物とカーボン源との割合がB/C(元素比)換算で0.5~1.0、ホウ素化合物とカーボン源との合計量(H₃BO₃、C換算値)100質量部に対して含酸素カルシウム化合物をCaO換算で3~30質量部となる割合で含有する混合物

10

20

30

40

50

を、窒素雰囲気下に加熱し、1550の温度に至るまでに、反応物中のカーボン濃度が5質量%以下となるように反応させた後、1700以上の温度に加熱して還元窒化反応を完結させることにより得ることが出来る。

【発明の効果】

【0021】

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末は、前記した特殊な製造方法で得られることにより、着色の原因となる CaB_6 の生成が極めて効果的に抑制されと共に、六方晶窒化ホウ素凝集粒子と、平均アスペクト比が3~25と高い、肉厚の六方晶窒化ホウ素単粒子とが特定の割合で混在した状態を成した、新規な粉末が提供される。そして、本発明のかかる六方晶窒化ホウ素粉末は、凝集粒子により熱伝導性の異方性が改善されつつ、肉厚の六方晶窒化ホウ素単粒子の存在により、低比表面積、低吸油量であり、樹脂に充填する際に気泡を巻き込み難く、熱伝導性絶縁シートとした際に、高絶縁耐力を発現する。

10

【0022】

また、本発明の製造方法において、かかる肉厚の六方晶窒化ホウ素粒子は、反応物中のカーボン濃度が5質量%以下となるように保持された、1200~1550の温度域において、酸化ホウ素と酸化カルシウムが液相を形成し、該液相が関与した反応により粒成長することにより生成し、その後昇温して1700以上の温度領域においては、粒成長に関与していなかった原料が窒化されることにより、比較的小径の一次粒子が生成し、該一次粒子が凝集粒子を形成するものと推定される。

20

【発明を実施するための形態】

【0023】

(六方晶窒化ホウ素粉末)

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末は、六方晶窒化ホウ素凝集粒子と平均アスペクト比(A1)が3~25、平均粒径(d)が4~30 μm 、単粒子割合10~50%の六方晶窒化ホウ素単粒子の混合粉末であり、BET比表面積が1~6 m^2/g 、吸油量が100g/100g以下であり、且つ、 CaB_6 の含有量が500ppm以下であることを特徴とする。

【0024】

即ち、本発明の窒化ホウ素粉末は、後で詳述する、含酸素カルシウム化合物を結晶化触媒として使用した還元窒化法による製造方法において、反応物中のカーボン濃度を制御された温度範囲において制御することにより、アスペクト比が大きい六方晶窒化ホウ素単粒子を特定の割合で含む六方晶窒化ホウ素粉末であり、かかる単粒子の存在によって、六方晶窒化ホウ素の凝集粒子を含みながら、BET比表面積が小さく、且つ、吸油量が小さいという新規な特性を有する。また、通常、含酸素カルシウム化合物を使用することによって生成し易い、 CaB_6 の含有量も、極めて低く抑えられており、黒色を呈する該 CaB_6 による着色をも効果的に防止される。

30

【0025】

前記本発明の六方晶窒化ホウ素粉末中の六方晶窒化ホウ素単粒子の平均アスペクト比(A1)は、3~25であり、小さいほど、球状に近くなり、樹脂への充填性が向上するため、3~20が好ましく、特に、3~10が好ましく、最も好ましくは3~5である。かかる平均アスペクト比が3未満の六方晶窒化ホウ素単粒子は製造が難しく、25を超える場合、六方晶窒化ホウ素凝集粒子との組成において、樹脂充填時の粘度が上がり好ましくない。

40

【0026】

上記六方晶窒化ホウ素粉末中の六方晶窒化ホウ素単粒子の平均粒径(d)が4~30 μm であり、6~25 μm が好ましく、8~20 μm が更に好ましく、10~15 μm が更に好ましい。上記平均粒径が4 μm 未満の場合、六方晶窒化ホウ素粉末のBET比表面積が上昇するため好ましくなく、30 μm を超える単粒子を製造するためには長時間の焼成が必要なため工業的に不利となる。

【0027】

50

また、前記六方晶窒化ホウ素粉末中の窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部は、10～50質量部であり、10～40部が好ましく、10～30部が更に好ましい。かかる六方晶窒化ホウ素単粒子の割合が10部未満の場合、凝集粒子が殆どをしめるようになり、BET比表面積、吸油量が前記範囲を超えて増大する傾向があり、該凝集粒子による気泡の巻き込みが起こり易くなり、樹脂組成物の絶縁耐力が低下する虞がある、一方、50質量部を超える場合、樹脂組成物の熱伝導率が低下する虞があるため好ましくない。

【0028】

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末は、上記特性を有する六方晶窒化ホウ素単粒子を特定の割合で含有することにより、六方晶窒化ホウ素凝集粒子を含むにも拘わらず、BET比表面積が $0.5 \sim 6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、また、吸油量が $100 \text{ g} / 100 \text{ g}$ 以下とそれぞれ小さい値を示すことを特徴とする。

10

【0029】

前記BET比表面積は $0.7 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ が更に好ましい。BET比表面積が $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合、前記理由により樹脂への充填性が悪くなり好ましくない。

【0030】

また、前記六方晶窒化ホウ素粉末中の六方晶窒化ホウ素粉末の吸油量が $100 \text{ g} / 100 \text{ g}$ 以下であることを特徴とする。上記吸油量が $90 \text{ g} / \text{g}$ が好ましく、 $80 \text{ g} / \text{g}$ が更に好ましい。

20

【0031】

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末は、上記の特性を有するものであれば、他の特性は特に制限されないが、より好ましいBET比表面積、吸油量などの特性を実現するためには、六方晶窒化ホウ素粉末中に含まれる六方晶窒化ホウ素凝集粒子の平均粒径(D1)が、 $5 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、六方晶窒化ホウ素凝集粒子を構成する一次粒子のアスペクト比(A2)が、 $3 \sim 20$ 、好ましくは $10 \sim 15$ 、一次粒子径(D2)が $3 \sim 40$ 、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

【0032】

また、本発明の六方晶窒化ホウ素粉末は、含酸素カルシウム化合物の使用により、高い結晶性を以て得られ、結晶性を示す黒鉛化指数(GI値)が1.7以下という良好な値を示す。GI値は、六方晶窒化ホウ素粉末の結晶性の指標であり、結晶性が高いほどこの値が小さくなる。完全に結晶化(黒鉛化)した六方晶窒化ホウ素粉末ではGI値が1.6になるが、高結晶性でかつ粒子が十分に成長した六方晶窒化ホウ素粉末の場合、粉末の配向によりGI値はさらに小さくなる。

30

【0033】

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末の用途は、特に限定されず、六方晶窒化ホウ素粉末の用途として知られている種々の用途に使用可能である。そのうち、特に好適な用途を例示すれば、樹脂に充填して電気絶縁性向上や熱伝導性付与等を目的とする樹脂用充填材としての用途が挙げられる。かかる樹脂としては熱可塑性樹脂(ポリオレフィン、塩化ビニル樹脂、メタクリル酸メチル樹脂、ナイロン、フッ素樹脂)、熱硬化性樹脂(エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ケイ素樹脂)、合成ゴム、液状ゲルなどが使用可能である。

40

【0034】

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末を充填して得られる樹脂組成物は、前記六方晶窒化ホウ素粉末の特徴により、熱伝導性において異方性が低く抑えられ、高い熱伝導率を有すると共に、気泡の巻き込みも少なく、高い絶縁耐性を示す。更には、樹脂に高充填しても混練時の粘度の上昇が抑えられ、優れた成形性を発現する。

【0035】

また、その他の用途として、立法晶六方晶窒化ホウ素や六方晶窒化ホウ素成型品等の六

50

方晶窒化ホウ素加工品製品の原料、エンジニアリングプラスチックへの核剤、フェーズチェンジマテリアル、固体状または液体状のサーマルインターフェイスマテリアル、熔融金属や熔融ガラス成形型の離型剤、化粧品、複合セラミックス原料等が挙げられる。

【0036】

(六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法)

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末は、ホウ素化合物、カーボン源および含酸素カルシウム化合物を、ホウ素化合物とカーボン源との割合がB/C(元素比)換算で0.5~1.0、ホウ素化合物とカーボン源との合計量(H₃BO₃、C換算値)100質量部に対して含酸素カルシウム化合物をCaO換算で3~30質量部となる割合で含有する混合物を、窒素雰囲気下に加熱し、1550の温度に至るまでに、反応物中のカーボン濃度が5質量%以下となるように反応させた後、1700以上の温度に加熱することにより製造することができる。

10

【0037】

(原料の調製)

本発明の製造方法において、前記ホウ素化合物としては、ホウ素原子を含有する化合物であれば制限なく使用される。例えば、ホウ酸、無水ホウ酸、メタホウ酸、過ホウ酸、次ホウ酸、四ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムなどが使用できるが、一般的には入手が容易なホウ酸が好適に用いられる。使用するホウ素化合物の平均粒子径は特に限定されないが、操作性及び還元反応制御の観点から、1~1000μmが好ましく、10~900μmがより好ましく、20~800μmが更に好ましい。即ち、ホウ素化合物の平均粒子径が1μmより大きくなると取扱いが容易となり、1000μmより小さくなるとホウ素化合物の還元反応の制御が容易となる。

20

【0038】

また、本発明の製造方法において、カーボン源としては公知の炭素材料が特に制限無く使用される。例えば、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー等の非晶質炭素の他、ダイヤモンド、グラファイト、ナノカーボン等の結晶性炭素、モノマーやポリマーを熱分解して得られる熱分解炭素等が特に制限無く使用される。そのうち、反応性の高い非晶質炭素が好ましく、更に、工業的に品質制御されている点で、カーボンブラックが特に好適に使用される。また、上記カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等を使用することができる。また、上記カーボン源の平均粒子径は、0.01~5μmが好ましく、0.02~4μmがより好ましく、0.05~3μmが特に好ましい。即ち、該カーボン源の平均粒子径を5μm以下とすることにより、カーボン源の反応性が高くなり、また、0.01μm以上とすることにより、取り扱いが容易となる。

30

【0039】

本発明の製造方法において、ホウ素化合物とカーボン源との割合は、B/C(元素比)換算で0.5~1.0とすることが必要である。即ち、該モル比が1.0を超えると、還元されずに揮散するホウ素化合物の割合が増加し、収率が低下するばかりでなく、上記揮散成分により、製造ラインに悪影響を及ぼす。また、該モル比が0.5未満では、未反応のカーボン源の存在割合が増加し、窒化処理中、1550までに反応物中のカーボン濃度を5%以下とする本発明の実施が困難となり、黒色異物副生の原因になるだけでなく、多くの窒化ホウ素生成温度が1550以上となるため、窒化ホウ素種結晶の生成が加速度的に起こるため、粒子径の小さい窒化ホウ素粒子が生成し、BET比表面積が6.0m²/g以上、JIS K 5101-13-1に基づいて測定される吸油量が100g/100g以上となるため、好ましくない。

40

【0040】

本発明の製造方法において、結晶化触媒として使用される含酸素カルシウム化合物としては、酸素とカルシウムが含まれる化合物を特に制限なく使用できる。例えば炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、シュウ酸カルシウム等を使用することが出来るし、これ

50

ら2種類以上を混合して使用することも可能である。その中でも、後述する多孔質バルク体を形成するためには、酸化カルシウム、炭酸カルシウムを使用するのが好ましく、発泡性を有することから炭酸カルシウムが特に好ましい。また、上記炭酸カルシウムの平均粒子径は、二酸化炭素生成反応の制御容易性から、平均粒子径 $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 400 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ が特に好ましい。上記含酸素カルシウム化合物の添加量としては、ホウ素化合物とカーボン源との合計量(H_3BO_3 、C換算値)100質量部に対して、CaO換算で3~30質量部とすることが好ましく、5~25質量部とすることがより好ましく、10~20質量部とすることが更に好ましい。前記含酸素カルシウム化合物の使用量が3質量部未満では結晶性の高い六方晶窒化ホウ素粉末が得られない。また、窒化ホウ素粒子を成長させる液相量が少なく、得られた六方晶窒化ホウ素粉末は、薄片が凝集した鱗片状凝集粒子の堆積割合50%より多く、BET比表面積が $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、JIS K 5101-13-1に基づいて測定される吸油量が $100 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上となるため、樹脂への充填率が低下し、好ましくない。30質量部を超える場合、得られる六方晶窒化ホウ素粉末の不純物濃度が高くなり、好ましくないだけでなく、酸化ホウ素と酸化カルシウムから形成される複合酸化物中の酸化カルシウムの割合が多く、液相形成温度が2000以上になり、得られる六方晶窒化ホウ素単粒子が十分に粒成長出来ず、平均アスペクト比が3~25、平均粒径が $4 \sim 30 \mu\text{m}$ の窒化ホウ素単粒子が得られず、好ましくない。

10

20

30

40

50

【0041】

本発明の製造方法において、上記の各原料を含む混合物の形態は特に制限されず、粉末状のままでもよいが、多孔質バルク体を形成してもよい。尚、かかる多孔質バルク体は、例えば、前記ホウ素化合物、カーボン源、炭酸カルシウムを含む混合粉末を加熱し、ホウ酸からメタホウ酸の生成、メタホウ酸の溶融によりバルク体を形成すると共に、メタホウ酸が溶融している状態で、炭酸カルシウムの分解により二酸化炭素ガスを生成せしめて発泡させる方法が挙げられる。

【0042】

また、上記多孔質バルク体の形状は、混合粉末の加熱に使用する容器等の形状に応じて適宜決定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、四角柱状、円柱状、球状、多角形状、不定形状、針状及び板状等の形状が挙げられるが、ハンドリング性の観点から、四角柱状、円柱状、球状等の形状であることが好ましい。また、その大きさは、径(球状以外は相当径) $5 \sim 300 \text{ mm}$ 程度が一般的である。

【0043】

本発明の製造方法において、前記ホウ素化合物、カーボン源、含酸素カルシウム化合物の混合方法は特に制限されず、振動ミル、ビーズミル、ボールミル、ヘンシェルミキサー、ドラムミキサー、振動攪拌機、V字混合機等の一般的な混合機が使用可能である。

【0044】

(製造条件)

本発明において、還元窒化は、前記ホウ素化合物、カーボン源および含酸素カルシウム化合物を含む混合物(以下、原料混合物ともいう)を、窒素ガスを含む雰囲気下で加熱することで実施可能であるが、加熱温度、反応生成物中のカーボン量を制御することが重要である。即ち、該原料混合物を、窒素雰囲気下で、1550の温度に至るまでに反応物中のカーボン濃度が5質量%以下となるように反応させた後、1700以上の温度で六方晶窒化ホウ素を生成せしめることが必要である。

【0045】

上記1550の温度に至るまでに反応物中のカーボン濃度が5質量%を超える場合、その後の昇温により炭化ホウ素が生成し易くなり、その結果、 CaB_6 の生成量が増加し、本発明の目的を達成することが出来ない。上記反応物中のカーボン濃度は、好ましくは、3質量%以下となるまで前記温度で維持することが望ましい。また、上記反応物中のカーボン濃度は、少ないほど好ましいが、工業的に、下限は、1質量%である。

【0046】

本発明の製造方法において、上述した反応物中のカーボン濃度は、実施例に示す蛍光X線分析装置を使用して測定した値である。

【0047】

本発明の製造方法において、1550 に至るまでに前記還元窒化反応を進行させるための反応温度は特に制限されないが、一般に、カーボン源によるホウ素化合物の還元反応は、1200 以上で開始し、非晶質六方晶窒化ホウ素が生成し始めるため、1200 以上、好ましくは、1300 以上の温度に調整することが好ましい。また、1550 に至るまでの温度プロファイルは、特定の温度に一定に保持するパターンを含んでもよいし、特定の勾配を持って昇温するパターンを含んでもよい。

【0048】

本発明の製造方法において、1550 の温度に至るまでに反応物中のカーボン濃度が前記範囲を満足しているかどうかの確認する方法は、特に制限されない。例えば、1550 の温度における反応物中のカーボン濃度を測定するのが直接的であるが、1550 以下の任意の温度において、反応物中のカーボン濃度が前記範囲を満足していることを確認してもよい。また、製造の度毎に、カーボン濃度を測定して本発明を実施してもよいが、予め実験を行い、前記温度プロファイルを含む運転条件において反応物中のカーボン濃度が5質量%以下となる時間を特定し、上記運転条件での処理時間により管理することが工業的であり、好ましい。上記処理時間は、運転時要件により異なり一概には決定できないが、一般に、1200 以上の温度において、2～10時間、特に、3～8時間の範囲であることが多い。

【0049】

本発明において、上記工程後、結晶性の高い六方晶窒化ホウ素粉末を得るために通常1700 以上、好ましくは、1700～2200、更に好ましくは1800～2000 で熱処理を行い、六方晶窒化ホウ素を得る。即ち、かかる熱処理温度が1700 未満では、結晶性の高い六方晶窒化ホウ素が得られないだけでなく、粒成長も起こり難いので、本発明における低アスペクト比の単粒子が得られ難く好ましくない。また2200 以上では、効果が頭打ちとなり、経済的に不利である。

【0050】

本発明の製造方法において、窒素雰囲気は、公知の手段によって形成することが出来る。使用するガスとしては、上記窒化処理条件でホウ素に窒素を与えることが可能なガスであれば特に制限されず、窒素ガス、アンモニアガスを使用することも可能であり、窒素ガス、アンモニアガスに、水素、アルゴン、ヘリウム等の非酸化性ガスを混合したガスも使用可能である。

【0051】

本発明の製造方法は、反応雰囲気制御の可能な公知の装置を使用して行うことができる。例えば、高周波誘導加熱やヒーター加熱により加熱処理を行う雰囲気制御型高温炉が挙げられ、バッチ炉の他、プッシャー式トンネル炉、縦型反応炉等の連続炉も使用可能である。

【0052】

本発明において、上述の窒化処理を施した直後は六方晶窒化ホウ素を主成分とするが、ホウ酸カルシウム等の化合物も含まれているため、必要に応じて酸を用いて洗浄することで、高純度かつ高結晶性の六方晶窒化ホウ素を得ることが可能である。

【実施例】

【0053】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0054】

実施例、比較例における各種物性の測定は、以下の方法によって行った。

【0055】

1) GI値

10

20

30

40

50

X線回折測定は、R i g a k u社製全自動水平型多目的X線回折装置 S m a r t L a bを用いて測定した。測定条件はスキャンスピード20度/分、ステップ幅0.02度、スキャン範囲10~90度とした。G I値は、六方晶窒化ホウ素粉末のX線回折スペクトルの(100)、(101)及び(102)回折線の積分強度比(面積比)から、式、 $G I = [\{ (100) + (101) \} / [(102)]$ によって算出した。

【0056】

2) 反応物のカーボン濃度

反応物のカーボン濃度は、蛍光X線分析装置を用いて測定した。取り出された反応物を、室温まで冷却させた後、アルミナ乳鉢で1~1000 μ m程度の粒径に粗粉碎して、測定サンプルとした。蛍光X線分析装置としては、R i g a k u社製Z S X P r i m u s 2を使用した。

10

【0057】

3) 窒化ホウ素粉末中のC a B₆濃度

得られた窒化ホウ素粉末のX線回折スペクトルから、C a B₆由来ピークの有無を確認した。また得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果C a濃度より、C a B₆の含有量を測定した。

【0058】

4) 窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)、アスペクト比(A1)

窒化ホウ素粉末を、倍率2000倍で観察した60 μ m \times 40 μ m四方の複数のSEM観察像を画像解析装置(A像くん:旭化成エンジニアリング株式会社製)により解析し、異なる単粒子を無作為に選び、長軸の長さを測定し、合計1000個の一次粒子について、上記測定値の平均値を算出して平均粒子径(d)とした。また同時に厚み方向の長さを測定し、長軸の長さ/厚み方向の長さをアスペクト比(A1)とした。

20

【0059】

5) 窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径(D1)、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径(D2)、アスペクト比(A2)

窒化ホウ素粉末を、倍率2000倍で観察した60 μ m \times 40 μ m四方の複数のSEM観察像を画像解析装置(A像くん:旭化成エンジニアリング株式会社製)により解析し、異なる凝集粒子100個を無作為に選び、それぞれの凝集粒子の長軸の長さを測定し、凝集粒子の平均粒子径(D1)とした。各凝集粒子から無作為に一次粒子10個を選択し、それぞれの一次粒子について長軸の長さを測定し、合計1000個の一次粒子について、上記測定値の平均値を算出して平均一次粒子径(D2)とした。また同時に厚み方向の長さを測定し、長軸の長さ/厚み方向の長さをアスペクト比(A2)とした。

30

【0060】

6) 窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部

窒化ホウ素粉末を、倍率500倍で観察した250 μ m \times 170 μ m四方のSEM観察像を画像解析装置(A像くん:旭化成エンジニアリング株式会社製)により解析し、異なる粒子5000個となるまで無作為に選び、凝集粒子と単粒子に選別した。尚、2つ以上の単粒子を含むものを凝集粒子とした。選別した粒子について画像解析により、窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部を算出した。

40

【0061】

7) 六方晶窒化ホウ素粉末のBET比表面積及び吸油量

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のBET比表面積は窒素ガス吸着BET一点法により測定し、吸油量はJ I S K 5 1 0 1 - 1 3 - 1に基づいて測定した。

【0062】

実施例1

ホウ酸100g、アセチレンブラック24g、及び結晶化触媒として酸化カルシウム12gをボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下で15 /分で1300まで昇温し、1300で4時間保持した。1300保持後、15 /分で1800まで昇温し、1800、2時間窒化処理した。次いで酸洗

50

浄を行い、白色の六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物は確認されなかった。

【0063】

尚、上記方法と同条件で1550 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表1に示す。

【0064】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のGI値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果Ca濃度より、CaB₆の含有量を測定し、結果を表1に示した。得られた六方晶窒化ホウ素粉末のCaB₆含有量は260ppmと低濃度であった。また、CaB₆のX線回折スペクトルは確認されなかった。さらに、上記六方晶窒化ホウ素粉末を、SEM観察において粒子形状を確認したところ、一次粒子の長軸/厚み比が3~10の六方晶窒化ホウ素粒子の存在を確認した。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)、アスペクト比(A1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径(D1)、窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径(D2)、アスペクト比(A2)、BET比表面積、吸油量を測定し、表2に示した。

10

【0065】

実施例2

ホウ酸100g、カーボンブラック24g、及び結晶化触媒として炭酸カルシウム44gをボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下で15 /分で1200 まで昇温し、1200 で6時間保持した。1200 保持後、15 /分で2000 まで昇温し、2000 、3時間窒化処理した。次いで解砕、酸洗浄を行い、白色の六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物は確認されなかった。

20

【0066】

尚、上記方法と同条件で1550 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表1に示す。

【0067】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のGI値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果Ca濃度より、CaB₆の含有量を測定し、結果を表1に示した。さらに、上記六方晶窒化ホウ素粉末を、SEM観察において粒子形状を確認したところ、一次粒子の長軸/厚み比が3~10の六方晶窒化ホウ素粒子の存在を確認した。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)、アスペクト比(A1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径(D1)、窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径(D2)、アスペクト比(A2)、BET比表面積、吸油量を測定し、表2に示した。

30

【0068】

実施例3

ホウ酸100g、アセチレンブラック22g、及び結晶化触媒として炭酸カルシウム11gをボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下で15 /分で1500 まで昇温し、1500 で3時間保持した。1500 保持後、15 /分で1750 まで昇温し、1750 、3時間窒化処理した。次いで解砕、酸洗浄を行い、白色の六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物は確認されなかった。

40

【0069】

尚、上記方法と同条件で1550 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表1に示す。

【0070】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のGI値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果Ca濃度より、CaB₆の含有量を測定し、結果を表1に示

50

した。さらに、上記六方晶窒化ホウ素粉末を、SEM観察において粒子形状を確認したところ、一次粒子の長軸/厚み比が3~10の六方晶窒化ホウ素粒子の存在を確認した。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)、アスペクト比(A1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径(D1)、窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径(D2)、アスペクト比(A2)、BET比表面積、吸油量を測定し、表2に示した。

【0071】

実施例4

ホウ酸100g、カーボンブラック32g、及び結晶化触媒として炭酸カルシウム59gをボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下で15 /分で1350 まで昇温し、1350 で5時間保持した。1500 保持後、15 /分で1800 まで昇温し、1800 、4時間窒化処理した。次いで解砕、酸洗浄を行い、白色の六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物は確認されなかった。

10

【0072】

尚、上記方法と同条件で1550 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表1に示す。

【0073】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のGI値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果Ca濃度より、CaB₆の含有量を測定し、結果を表1に示した。さらに、上記六方晶窒化ホウ素粉末を、SEM観察において粒子形状を確認したところ、一次粒子の長軸/厚み比が3~10の六方晶窒化ホウ素粒子の存在を確認した。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)、アスペクト比(A1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径(D1)、窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径(D2)、アスペクト比(A2)、BET比表面積、吸油量を測定し、表2に示した。

20

【0074】

実施例5

ホウ酸100g、カーボンブラック28g、及び結晶化触媒として酸化カルシウム38gをボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下で15 /分で1400 まで昇温し、1400 で4時間保持した。1400 保持後、15 /分で1750 まで昇温し、1750 、3時間窒化処理した。次いで解砕、酸洗浄を行い、白色の六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物は確認されなかった。

30

【0075】

尚、上記方法と同条件で1550 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表1に示す。

【0076】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のGI値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果Ca濃度より、CaB₆の含有量を測定し、結果を表1に示した。さらに、上記六方晶窒化ホウ素粉末を、SEM観察において粒子形状を確認したところ、一次粒子の長軸/厚み比が3~10の六方晶窒化ホウ素粒子の存在を確認した。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)、アスペクト比(A1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径(D1)、窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径(D2)、アスペクト比(A2)、BET比表面積、吸油量を測定し、表2に示した。

40

【0077】

比較例1

ホウ酸100g、カーボンブラック24g、及び結晶化触媒として酸化カルシウム12gをボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下

50

で15 /分で1800 まで昇温し、1800 で4時間保持した。このとき1200 ~ 1550 における温度域の保持時間は23分となる。次いで解砕、酸洗浄を行い、六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物が確認された。尚、上記方法と同条件で1550 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表1に示す。

【0078】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のGI値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果Ca濃度より、CaB₆の含有量を測定し、結果を表1に示した。1550 途中品のカーボン濃度が7.5質量%と高かった。また得られた六方晶窒化ホウ素粉末はCaB₆含有量が26000ppmと高く、X線回折測定結果より、CaB₆を含んでいた。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)、アスペクト比(A1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径(D1)、窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径(D2)、アスペクト比(A2)、BET比表面積、吸油量を測定し、表2に示した。

10

【0079】

比較例2

ホウ酸100g、アセチレンブラック28g、及び結晶化触媒として酸化カルシウム38gをボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下で15 /分で1250 まで昇温し、1250 で5時間保持した。1250 保持後、15 /分で1650 まで昇温し、1650 、4時間窒化処理した。次いで解砕、酸洗浄を行い、白色の六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物は確認されなかった。尚、上記方法と同条件で1550 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表1に示す。

20

【0080】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のGI値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果Ca濃度より、CaB₆の含有量を測定し、結果を表1に示した。得られた六方晶窒化ホウ素粉末は最高焼成温度が1650 と低いため、結晶化度が2.5と低結晶性である。さらにSEM観察において粒子形状を確認したところ、一次粒子の長軸/厚み比が3~10の六方晶窒化ホウ素粒子は確認されず、鱗片状粒子及び凝集粒子のみが確認された。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)、アスペクト比(A1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径(D1)、窒化ホウ素凝集粒子100質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径(D2)、アスペクト比(A2)、BET比表面積、吸油量を測定し、表2に示した。

30

【0081】

比較例3

ホウ酸100g、カーボンブラック48g、及び結晶化触媒として酸化カルシウム30gをボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下で15 /分で1500 まで昇温し、1500 で4時間保持した。1500 保持後、15 /分で1800 まで昇温し、1800 、3時間窒化処理した。次いで解砕、酸洗浄を行い、六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物が確認された。尚、上記方法と同条件で1550 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表1に示す。

40

【0082】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末のGI値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光X線分析測定結果Ca濃度より、CaB₆の含有量を測定し、結果を表1に示した。1550 途中品のカーボン濃度が9.5質量%と高かった。また得られた六方晶窒化ホウ素粉末はCaB₆含有量が55000ppmと高く、X線回折測定結果より、CaB₆を含んでいた。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径(d)

50

、アスペクト比 (A 1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径 (D 1)、窒化ホウ素凝集粒子 1 0 0 質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径 (D 2)、アスペクト比 (A 2)、B E T 比表面積、吸油量を測定し、表 2 に示した。

【 0 0 8 3 】

比較例 4

ホウ酸 1 0 0 g、カーボンブラック 2 8 g、及び結晶化触媒として炭酸カルシウム 9 2 g をボールミルにて混合した。該混合物を、黒鉛製タンマン炉を用い、窒素ガス雰囲気下で 1 5 / 分で 1 5 0 0 まで昇温し、1 5 0 0 で 4 時間保持した。1 5 0 0 保持後、1 5 / 分で 1 8 0 0 まで昇温し、1 8 0 0 、2 時間窒化处理した。次いで解砕、酸洗浄を行い、六方晶窒化ホウ素粉末を得た。得られた六方晶窒化ホウ素粉末には、目視において、黒色異物が確認された。尚、上記方法と同条件で 1 5 5 0 に至ったときの反応物中のカーボン濃度を測定した結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 8 4 】

得られた六方晶窒化ホウ素粉末の G I 値を測定した。また、得られた六方晶窒化ホウ素粉末の蛍光 X 線分析測定結果 C a 濃度より、C a B₆ の含有量を測定し、結果を表 1 に示した。また得られた六方晶窒化ホウ素粉末は C a B₆ 含有量が 2 1 0 0 p p m と高く、X 線回折測定結果より、C a B₆ を含んでいた。上記六方晶窒化ホウ素粉末の窒化ホウ素単粒子の平均粒子径 (d)、アスペクト比 (A 1)、窒化ホウ素凝集粒子の平均粒子径 (D 1)、窒化ホウ素凝集粒子 1 0 0 質量部に対する窒化ホウ素単粒子の質量部、凝集粒子を構成する一次粒子の平均粒子径 (D 2)、アスペクト比 (A 2)、B E T 比表面積、吸油量を測定し、表 2 に示した。

20

【 0 0 8 5 】

表 1、2 に、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 の結果についてまとめた。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

表 1

実施例 比較例	B/C 比	※ CaO 換算 重量部	中間温度 (°C) 保持時間	1550°C における反 応物中のカ ーボン濃度 (質量%)	最高 焼成温度 (°C)	Ca濃度 (%)	六方晶 窒化ホ ウ素の GI値	CaB ₆ の 含有量 (ppm)
実施例 1	0.8	10	1300°C 4時間	3.3	1800	0.01	1.4	260
実施例 2	0.8	20	1200°C 6時間	4.2	2000	0.009	1.3	230
実施例 3	0.9	5	1500°C 3時間	2.3	1750	0.007	1.5	180
実施例 4	0.6	25	1350°C 5時間	4.7	1800	0.016	1.5	420
実施例 5	0.7	30	1400°C 4時間	0.2	1750	0.018	1.6	470
比較例 1	0.8	10	1200~1550°C 23分	7.5	1800	1.0	1.6	26000
比較例 2	0.7	30	1250°C 5時間	3.2	1650	0.006	2.5	160
比較例 3	0.4	20	1500°C 4時間	9.5	1800	2.1	1.6	55000
比較例 4	0.7	40	1500°C 4時間	3.2	1800	0.08	1.3	2100

10

20

※ ホウ素化合物とカーボン源との合計量100重量部に対するCaO換算重量部

【0087】

【表 2】

表 2

実施例 比較例	単粒子平均 粒子径 d (μm)	単粒子平均 アスペクト比 (A1)	凝集粒子 100 質量部に 対する 単粒子の割合 (質量部)	比表面積 (m ² /g)	吸油量 (g/100g)	凝集粒子 平均粒子径 D1 (μm)	凝集一次 粒子平均 粒子径 D2 (μm)	凝集一次粒子 平均 アスペクト比 (A2)
実施例1	12.5	4.7	15	1.9	79	25.0	8.4	11
実施例2	13.4	5.8	35	2.4	78	39.6	8.7	12
実施例3	14.6	4.3	25	1.7	77	48.0	7.7	14
実施例4	4.8	21.3	10	5.3	95	70.6	2.0	28
実施例5	7.7	18.0	13	3.4	90	62.3	2.2	25
比較例1	3.9	25.7	6	9.3	120	75.0	1.9	32
比較例2	1.1	37.0	13	12.3	150	47.0	0.9	35
比較例3	7.7	18.0	15	8.4	125	72.3	2.2	31
比較例4	2.9	16.0	8	6.1	105	67.0	1.8	29

30

40

【0088】

実施例 6 ~ 10

本例は、六方晶窒化ホウ素粉末の樹脂成型品への添加剤としての性能比較試験を行ったものである。すなわち、六方晶窒化ホウ素粉末とシリコン樹脂（KE106：信越化学工業株式会社製）を体積比で40：60の割合で乳鉢混合後、測定温度25においてB型粘度計TBA-10（東機工業製）で粘度を測定した。その結果を表3に示した。実施

50

例 1 ~ 5 で製造された六方晶窒化ホウ素粉末を含んだ樹脂組成物粘度は $150 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、更なる高充填が可能であった。

【0089】

比較例 5 ~ 8

比較例 1 ~ 4 で製造された六方晶窒化ホウ素粉末においても、同様の樹脂成型品への添加剤としての性能比較試験を行った。その結果を表 3 に示した。比較例 2 で製造された六方晶窒化ホウ素粉末を含んだ樹脂組成物粘度は $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上と実施例 1 で製造された六方晶窒化ホウ素粉末を含んだ樹脂組成物粘度に対して高粘度であり、更なる高充填が不可能であった。

【0090】

実施例 6 ~ 10

比較例 5 ~ 8

窒化ホウ素粉末を樹脂に充填した熱伝導率及び絶縁耐力の評価

得られた窒化ホウ素粉末を樹脂に充填した際の熱伝導率及び絶縁耐力の評価は、以下のように行った。

【0091】

基剤樹脂として、エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製 JER806）100重量部と硬化剤（脂環式ポリアミン系硬化剤、三菱化学株式会社製 JERキュア113）28重量部との混合物（表 3 において「エポキシ」と記載する。）、及び、シリコン樹脂（信越化学工業社製 KE-106）100重量部と硬化剤（信越化学工業社製 CAT-RG）10重量部との混合物（表 3 において「シリコン」と記載する。）を準備した。

【0092】

次に、各基材樹脂 35 体積%と、前記特定窒化ホウ素粉末 65 体積%とをメチルエチルケトンを溶媒として混合した後、溶媒を乾固させて樹脂組成物を得た。

【0093】

これを金型体に注型し、熱プレスを使用し、温度： 150 、圧力： 5 MPa 、保持時間： 1 時間の条件で硬化させ、直径 10 mm 、厚さ 0.2 mm のシートを作製し、温度波熱分析法にて熱伝導率を測定した。また、耐電圧試験機（多摩電測株式会社製）にて絶縁耐力を測定した。測定結果を表 3 に示した。実施例 1 ~ 5 で得られた六方晶窒化ホウ素粉末を用いた樹脂組成物は $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、 25 kV/mm であり、高熱伝導率且つ高絶縁耐力であった。

【0094】

10

20

30

【表 3】

表3

	窒化硼素 粉末	基材樹脂	熱伝導率 (W/m・K)	絶縁耐力 (KV/mm)	粘度 (Pa・s)
実施例6	実施例1	エポキシ樹脂	12.6	28.3	—
		シリコン樹脂	11.0	29.3	80
実施例7	実施例2	エポキシ樹脂	10.8	29.4	—
		シリコン樹脂	11.4	32.1	75
実施例8	実施例3	エポキシ樹脂	12.2	33.3	—
		シリコン樹脂	12.7	31.3	78
実施例9	実施例4	エポキシ樹脂	14.3	26.4	—
		シリコン樹脂	14.2	25.2	140
実施例10	実施例5	エポキシ樹脂	13.2	25.2	—
		シリコン樹脂	14.3	25.3	105
比較例5	比較例1	エポキシ樹脂	8.4	14.7	—
		シリコン樹脂	9.9	13.9	210
比較例6	比較例2	エポキシ樹脂	8.7	12.7	—
		シリコン樹脂	7.9	16.9	230
比較例7	比較例3	エポキシ樹脂	8.2	12.9	—
		シリコン樹脂	8.7	11.3	220
比較例8	比較例4	エポキシ樹脂	8.8	14.3	—
		シリコン樹脂	9.5	12.3	205

10

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA001 AA011 AA021 AC001 BB001 BD031 BD121 BG061 CC031 CC161
CC181 CD001 CF211 CL001 CP001 DK006 FA006 GJ02 GQ01 GQ05