

(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2012-121744

(P2012-121744A)

(43) 公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int.Cl.

C 0 1 B 21/064 (2006.01)

F I

C O 1 B 21/064

M

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-272187 (P2010-272187)	(71) 出願人	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(22) 出願日	平成22年12月7日(2010.12.7)	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー
		(74) 代理人	110000408 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
		(72) 発明者	阿尻 雅文 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
		(72) 発明者	山縣 利貴 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学 工業株式会社渋川工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化ホウ素粉末の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、窒化ホウ素粉末と樹脂との相溶性を向上させるため、窒化ホウ素粉末同士を融着させることなく、窒化ホウ素粉末の表面を酸化させる窒化ホウ素粉末の表面処理方法を提供することである。

【解決手段】本発明によると、超臨界水又は亜臨界水を用いる窒化ホウ素粉末の表面酸化方法が提供される。また、温度375 以上450 以下、圧力25MPa以上40MPa以下の超臨界水又は亜臨界水を用いる窒化ホウ素粉末の表面酸化方法が提供される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

超臨界水又は亜臨界水を用いる窒化ホウ素粉末の表面酸化方法。

【請求項 2】

温度 375 以上 450 以下、圧力 25 MPa 以上 40 MPa 以下の超臨界水又は亜臨界水を用いる請求項 1 に記載の窒化ホウ素粉末の表面酸化方法。

【請求項 3】

有機修飾剤を添加する請求項 1 又は 2 に記載の窒化ホウ素粉末の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は、窒化ホウ素粉末の表面処理方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、パソコンの CPU (中央処理装置) 等の発熱性電子部品の小型化、高出力化に伴い、それらの電子部品から発生する単位面積当たりの熱量は非常に大きくなってきている。この発熱性の電子部品を長期にわたり故障しないようにするためには、発熱する電子部品の冷却が必要とされる。冷却には金属製のヒートシンクや筐体を使用され、さらに発熱性電子部品からヒートシンクや筐体などの冷却部へ効率よく熱を伝えるために熱伝導性材料が使用される。この熱伝導性材料を使用する理由として発熱性電子部品とヒートシンク等をそのまま接触させた場合、その界面には微視的にみると、空気が存在し熱伝導の障害となる。したがって、界面に存在する空気の代わりに熱伝導性材料が発熱性電子部品とヒートシンク等の冷却部品との間に存在することによって効率よく熱を伝えることを可能にさせる。

20

【0003】

熱伝導性材料としては、シリコンゴムに熱伝導性粉末を充填した硬化物からなる熱伝導性シート、シリコンゲルのようなやわらかいシリコンに熱伝導性粉末が充填され、柔軟性を有する硬化物からなる熱伝導性パッドなどがあるが、発熱部品の高出力化によって、これらの熱伝導性材料も高熱伝導化が求められるようになってきている。熱伝導性材料の高熱伝導化を図る手段の一つとして、熱伝導性の高いセラミックス粉末を樹脂へ充填する手法があり、これまで特に充填しやすい窒化アルミ粉末、アルミナ粉末が用いられてきた。

30

【0004】

しかし、さらに高熱伝導化を図るためには、高熱伝導性である窒化ホウ素粉末を樹脂へ充填する手法が考えられるが、窒化ホウ素粉末は鱗片状であるため、樹脂へ高充填しにくいという問題があった。そこで、従来では、窒化ホウ素粉末と樹脂との親和性を向上させるため、窒化ホウ素粉末を大気下または酸素雰囲気下にて加熱する手法が取られたが、加熱中に粉末同士が融着してしまい、樹脂への充填には適さないという問題があった。(特許文献 1 ~ 4)。

【先行技術文献】**【特許文献】**

40

【0005】

【特許文献 1】特開平 9 - 12771 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 94701 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 182369 号公報

【特許文献 4】特開平 11 277515 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明の目的は、窒化ホウ素粉末と樹脂との親和性を向上させるため、窒化ホウ素粉末同士を融着させることなく窒化ホウ素粉末の表面を酸化する窒化ホウ素粉末の表面処理方法

50

を提供することである。また、本発明の目的は、さらに有機修飾剤を用い、窒化ホウ素粉末表面を有機修飾する窒化ホウ素粉末の表面処理方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、超臨界水又は亜臨界水を用いることにより、窒化ホウ素粉末同士を融着させることなく窒化ホウ素粉末の表面が酸化し、さらに有機修飾することを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) 超臨界水又は亜臨界水を用いる窒化ホウ素粉末の表面酸化方法。

(2) 温度375 以上450 以下、圧力25 MPa 以上40 MPa 以下の超臨界水又は亜臨界水を用いる前記(1)に記載の窒化ホウ素粉末の表面酸化方法。

(3) 有機修飾剤を添加する前記(1)又は(2)に記載の窒化ホウ素粉末の表面処理方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、窒化ホウ素粉末同士を融着させることなく窒化ホウ素粉末の表面を酸化することができる。また、窒化ホウ素粉末同士を融着させることなく窒化ホウ素粉末表面を有機修飾することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施例に係る窒化ホウ素粉体原料の特性を示す図である。

【図2】本発明の一実施例に係る窒化ホウ素粉体の製造条件を示す図である。

【図3】本発明の一実施例に係る窒化ホウ素粉体の有機修飾条件を示す図である。

【図4】比較例の窒化ホウ素粉体の製造条件を示す図である。

【図5】本発明の一実施例に係る窒化ホウ素粉体及び比較例の窒化ホウ素粉体の評価結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について説明する。窒化ホウ素には六方晶、立方晶等様々な結晶構造のものが知られているが、本発明で使用する窒化ホウ素にはこれらの窒化ホウ素の中で工業的に入手しやすく、安価であることから、六方晶窒化ホウ素粉末が好ましい。

【0012】

六方晶窒化ホウ素粉末は、固体潤滑材料、絶縁放熱材料、化粧品等広い分野に用いられている。従来、このような六方晶窒化ホウ素粉末は、ホウ酸やホウ酸塩などのホウ素化合物と、尿素やアミンなどの窒素化合物とを、比較的低温で反応させて、結晶性の低い六方晶窒化ホウ素粉末を得、これを高温で加熱結晶成長させる方法で製造されるのが一般的である。

【0013】

窒化ホウ素粉末は化学的に安定であり、その粉末表面は非常に不活性であるため、表面酸化処理を行うとしても、900 以上の高温で加熱処理を行う必要があった。また、このような高温での加熱処理を行うと、加熱中に窒化ホウ素粉末同士が融着してしまい、良好な窒化ホウ素粉末を得るのは困難であった。

【0014】

そこで、本発明では、窒化ホウ素粉末同士を融着させずに窒化ホウ素粉末の表面を酸化するために、高温・高圧水である超臨界水又は亜臨界水を用いる。亜臨界水及び超臨界水は液体なみの密度を持ちながら、粘度、拡散係数において気体に近い流体であり、さらにその密度、粘度、イオン積、誘電率等の物性を温度、圧力により、連続的に変化させることができる優れた特性を有する。このように優れた特性を有する亜臨界水又は超臨界水と窒化ホウ素粉末とを混合、亜臨界水又は超臨界水に窒化ホウ素粉末を水中に分散させること

10

20

30

40

50

により、窒化ホウ素粉末同士を融着させることなく、窒化ホウ素粉末を酸化処理することができる。

【0015】

本発明において、窒化ホウ素粉末を酸化処理する亜臨界水及び超臨界水は温度条件としては375以上450以下、圧力条件としては25MPa以上40MPa以下である必要があり、好ましくは380以上420以下、30MPa以上35MPa以下である。温度が375又は圧力が25MPaより低い条件であると、窒化ホウ素粉末表面の酸化が起こりにくい。また、温度が450又は圧力が40MPa以上の条件であると、反応容器が劣化し、長時間使用することが困難である。

【0016】

また、本発明における窒化ホウ素粉末の酸化処理の反応時間としては、5分以上30分以下である必要があり、好ましくは10分以上20分以下である。反応時間が5分より短いと、窒化ホウ素粉末表面の酸化が起こりにくい。また反応時間が30分より長い場合、反応容器の劣化が生じやすい。

【0017】

さらに、本発明における窒化ホウ素粉末を酸化処理する窒化ホウ素水スラリーの濃度としては、1質量%以上10質量%以下である必要があり、好ましくは2.5質量%以上5質量%以下である。得られた窒化ホウ素粉末粒子の酸素原子濃度、炭素原子濃度をX線光電子分光分析(XPS)測定により評価することが好ましく、分析には十分な量の窒化ホウ素粉末が必要である。スラリー濃度が1質量%より少ないと、得られる窒化ホウ素粉末粒子が少ないため、分析が困難となる。また、窒化ホウ素水スラリー濃度が10質量%より多いと、スラリー粘度が高くなりすぎて、窒化ホウ素粉末の酸化処理を行うオートクレーブ内への充填が困難となる。

【0018】

本発明において、亜臨界水及び超臨界水を用いて酸化処理を行う装置としては、例えば、5ccの管型のオートクレーブを使用し、振とう式リアクター加熱攪拌装置(AKICO社製)を用いて加熱、加圧を行う方法や、連続的に処理を行う装置として、超臨界水ナノ粒子合成装置(アイテック社)等が用いられる。

【0019】

また、本発明において、有機修飾剤を用いて窒化ホウ素粉末を表面修飾しても良く、窒化ホウ素粉末の有機修飾剤を用いた表面修飾は、オートクレーブ内に有機修飾剤を添加し、亜臨界水又は超臨界水下で処理することによって行われる。

【0020】

本発明における有機修飾剤としては、窒化ホウ素粉末表面の酸化によって生じる水酸基に吸着または結合するものであれば、特に限定されるものではなく、好ましくはチオール類、アミン類やカルボン酸類が挙げられる。具体例としてはヘキシルアミンやヘキサン酸が使用される。

【0021】

窒化ホウ素粉末の表面酸化状態及び有機修飾状態を確認する手法としては、X線光電子分光分析装置が好適な手法として用いられる。高真空下、試料台に固定した窒化ホウ素粉末に単色X線を照射し、窒化ホウ素粉末から放出される各元素の内殻電子の個数を計測し、元素ごとの感度係数を掛けることで、各元素の窒化ホウ素粉末表面領域における酸素原子濃度、炭素原子濃度が測定される。

【実施例】

【0022】

以下の実施例においては、本発明の実施形態において説明した窒化ホウ素粉末について、具体例を挙げて詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0023】

(実施例1~15及び比較例1~6)

10

20

30

40

50

ガラスピーカーに図1に示す窒化ホウ素粉末が所定の濃度(図2)となるように水と窒化ホウ素粉末とを混合し窒化ホウ素粉末水スラリーを作製し、超音波ホモジナイザーUS-300T(日本精機製作所製)を用いて、5分間の分散処理を実施し、窒化ホウ素水スラリーを用意した。水は純水を使用した。さらに、5ccの管型のオートクレーブを使用し、図2に示す量の窒化ホウ素水スラリーを充填し、振とう式リアクター加熱攪拌装置(AKICO社製)を用い、加熱、加圧処理を行った。処理温度、処理圧力、処理時間も図2に記載した。処理後は5ccの管型のオートクレーブを解放し、中から処理後の窒化ホウ素水スラリーを取り出した。さらに取り出したスラリーを遠心分離処理した。その後、上澄みの水を除去し、40℃で24時間真空乾燥処理を行い、粉末を得た。

【0024】

(実施例16~19)

ガラスピーカーに図1に示す窒化ホウ素粉末が所定の濃度(図3)となるように水と窒化ホウ素粉末とを混合し水スラリーを作製し、超音波ホモジナイザーUS-300T(日本精機製作所製)を用いて、5分間分散処理を実施し、窒化ホウ素水スラリーを用意した。水は純水を使用した。さらに、5ccの管型のオートクレーブを使用し、図3に示す量の窒化ホウ素水スラリー及び、図3に示す有機修飾剤を充填し、振とう式リアクター加熱攪拌装置(AKICO社製)を用い、加熱、加圧処理を行った。有機修飾剤は和光純薬工業株式会社製ヘキシルアミン、ヘキサノール、オレイン酸を使用した。処理温度、処理圧力、処理時間も図3に記載した。処理後は5ccの管型のオートクレーブを解放し、中から処理後の窒化ホウ素水スラリーを取り出した。さらに取り出したスラリーを遠心分離処理した。その後、上澄みの水を除去し、40℃で24時間真空乾燥処理を行い、粉末を得た。

【0025】

(比較例7~9)

図1に示す窒化ホウ素粉末をアルミナ製のボートに取り、マッフル炉を用いて、大気中で加熱処理を行った。処理温度、処理時間を図4に示した。

【0026】

(比較例10~12)

図1に示す窒化ホウ素粉末に加熱処理を行わなかった。

【0027】

得られた窒化ホウ素粉末の酸素原子濃度、炭素原子濃度をX線光電子分光分析装置ESCA-3400(島津製作所製)を用い、評価した結果を図5に示した。分析条件として、照射X線はMg-K線を用い、出力10kV、10mAで測定を行った。炭素、酸素に対し、Narrow Scanを400msで、積算を2回実施した。窒化ホウ素粉末が融着しているかどうかは光学顕微鏡を用いて倍率100倍で目視の判断をした。窒化ホウ素粉末が融着している場合には、窒化ホウ素粉末の塊(大きさ0.1~1.0mm)が存在するので、その有無で判断を行った。

【0028】

高温・高圧水である超臨界水又は亜臨界水を用いることにより、窒化ホウ素粉末同士を融着させることなく窒化ホウ素粉末の表面酸化及び、有機修飾処理を行うことができた。

10

20

30

40

【 図 1 】

製品グレード名	GP	HGP	SP-2
平均粒子径(μm)	8	5	4
比表面積(m ² /g)	8	11	34

【 図 2 】

窒化ホウ素粉末(グレード名)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
オートクレーブへのスラリー充填量(g)	4	4	4	4	4	1	2.5	5	10	4	4
温度(°C)	253	267	218	153	136	218	218	218	218	218	218
圧力(MPa)	375	380	400	420	450	400	400	400	400	400	400
処理時間(分)	25	30	32.5	35	40	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
窒化ホウ素粉末(グレード名)	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
オートクレーブへのスラリー充填量(g)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
温度(°C)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
圧力(MPa)	32.5	32.5	32.5	32.5	0.1	30	30	30	30	30	30
処理時間(分)	20	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15

【 図 3 】

窒化ホウ素粉末(グレード名)	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
スラリー濃度(wt%)	4	4	4	4
オートクレーブへのスラリー充填量(g)	218	218	218	218
温度(°C)	400	400	400	400
圧力(MPa)	32.5	32.5	32.5	32.5
処理時間(分)	15	15	15	15
表面修飾剤種類	ヘキサシアミン	ヘキサノール	ヘキサノール	オレイン酸
添加量(g)	0.1	0.1	0.1	0.1

【 図 4 】

窒化ホウ素粉末(グレード名)	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
オート充填量(g)	10	10	10	10	10	10
温度(°C)	900	950	1000	処理なし	処理なし	処理なし
処理時間(分)	60	60	60	0	0	0

フロントページの続き

(72)発明者 宮田 建治

群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社渋川工場内