



등록특허 10-2079972



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월21일

(11) 등록번호 10-2079972

(24) 등록일자 2020년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 21/064 (2006.01) C04B 35/583 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7033982

(22) 출원일자(국제) 2013년03월19일

심사청구일자 2018년03월16일

(85) 번역문제출일자 2014년12월03일

(65) 공개번호 10-2015-0016957

(43) 공개일자 2015년02월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/055724

(87) 국제공개번호 WO 2013/167306

국제공개일자 2013년11월14일

(30) 우선권주장

102012104049.4 2012년05월09일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP02116616 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

엥글러 마르틴

독일 87439 캠프텐 하우벤스테이그베그 55

위벨 크리스티나

독일 87448 빌텐호펜 제틀러스트라쎄 11

(74) 대리인

장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 3 항

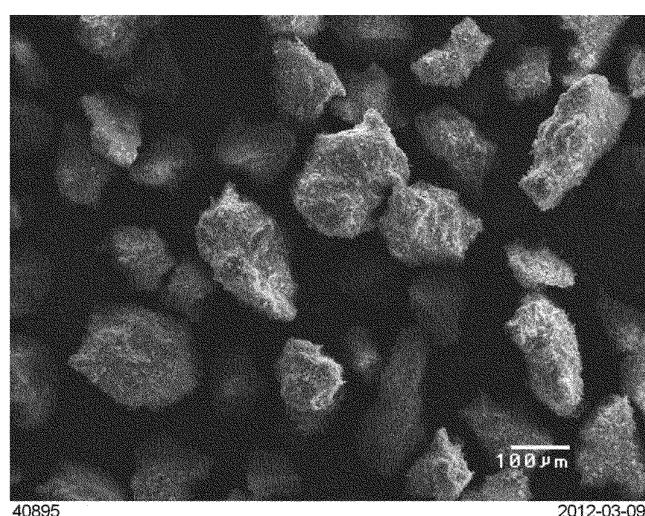
심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 질화붕소 응집체, 그의 생성 방법 및 그의 용도

(57) 요 약

본 발명은 질화붕소 응집체에 관한 것으로, 본 질화붕소 응집체는 적어도 하나의 질화물 및/또는 산질화물을 포함하는 무기 결합 상에 의해 서로 연결되는 육방정 질화붕소 1차 입자를 포함한다. 본 발명은 또한 그러한 질화붕소 응집체의 생성 방법에 관한 것으로, 본 방법에서는 질화붕소 1차 입자 형태의 질화붕소 출발 분말을 결합상 원료와 혼합하고, 과립 또는 성형체로 가공하고, 이어서 이것에 질화 분위기에서의 1000°C 이상의 온도에서의 온도 처리를 거치게 하고, 필요하다면 얻어진 과립 또는 성형체를 분쇄 및/또는 세분한다. 본 발명에 따른 질화붕소 응집체는 중합체-질화붕소 복합 재료를 생성하는 데 사용되는 중합체용 충전제로서 적합하다.

대 표 도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 알루미늄 원소의 질화물 및/또는 산질화물, 또는 티타늄 원소의 질화물을 포함하는 무기 결합 상 (inorganic binding phase)에 의해 서로 연결되는 육방정 질화붕소 1차 입자를 포함하는 질화붕소 응집체.

청구항 2

제1항에 있어서, 무기 결합 상이 적어도 하나의 알루미늄 원소의 질화물 및/또는 산질화물을 포함하는 질화붕소 응집체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 무기 결합 상이 산화붕소, 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티타늄, 산화이트륨, 산화마그네슘, 산화칼슘 및 희토류 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 산화물을 추가로 포함하는 질화붕소 응집체.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 육방정 질화붕소를 포함하는 질화붕소 응집체 또는 질화붕소계 응집체, 그의 생성 방법, 및 중합체-질화붕소 복합 재료의 생성을 위한 중합체용 충전제로서의 그러한 응집체의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

육방정 질화붕소 분말은, 그의 우수한 열전도율로 인해, 사용되는 충전제의 우수한 전기 절연 능력을 동시에 필요로 하는 응용에서 중합체용 충전제로서 사용될 수 있다. 더욱이, 질화붕소 분말은 또한 야금에서의 응용에서 열간 프레싱을 위한 소결용 분말로서 사용된다. 더욱이, 육방정 질화붕소 분말은 화장품 제제에서 윤활제로서, 야금에서의 이형제로서, 그리고 입방정 질화붕소를 생성하기 위한 원료로서 사용된다.

[0003]

육방정 질화붕소 분말은 질소 공급원의 존재 하에서 봉산의 질화에 의해 기술적으로 합성된다. 암모니아가 질소 공급원으로서 사용될 수 있으며, 이 경우에 인산칼슘이 전형적으로 봉산을 위한 캐리어 재료로서 사용된다. 유기 질소 공급원, 예컨대 멜라민 또는 우레아가 또한 질소 하에서 봉산 또는 봉산염과 반응할 수 있다. 질화는 전형적으로 800 내지 1200°C의 온도에서 수행된다. 이렇게 얻어진 질화붕소는 대체로 비정질이며, 터보스트래틱(turbostratic) 질화붕소라고도 지칭된다. 비정질 질화붕소로부터, 바람직하게는 질소 분위기에서 최대 약 2100°C의 더 높은 온도에서 육방정 결정질 질화붕소가 생성된다. 이러한 고온 처리를 위하여, 결정화 첨가제가 또한 비정질 질화붕소에 자주 첨가된다.

[0004]

소판 형태(platelet morphology)를 갖는 1차 입자 형태의 육방정 질화붕소(hBN)가 고온 처리 동안 생성된다. 전형적인 소판 크기는 대략 1 내지 20 μm 의 범위이지만; 최대 50 μm 및 그 이상의 소판 크기가 가능하다. 생성 후에, 어닐링된 덩어리는 가공될 수 있는 분말을 얻기 위하여 통상 밀링 또는 응집해체(de-agglomerate)된다.

[0005]

육방정 질화붕소의 열전도율은 소판의 평면(a-축)에서의 열전도율이 그와 직각인 것(c-축)에서보다 더 크다. c-축의 방향으로, 열전도율은 2.0 W/mK 이며; 대조적으로, a-축의 방향으로, 이는 400 W/mK 이다(문헌[R. F.

Hill, SMTA National Symposium "Emerging Packaging Technologies," Research Triangle Park, N.C., Nov. 18-21, 1996] 참조).

[0006] 소판형 1차 질화붕소 입자 또는 육방정 질화붕소의 합성 동안 축적되는 그러한 1차 입자의 응집체에 더하여, 육방정 질화붕소 분말이 또한 특수 생성된 과립의 형태로, 즉 1차 입자로부터 형성된 2차 입자의 형태로 충전제 목적으로 자주 사용된다. 과립화는 질화붕소 분말의 가공 특성, 예컨대 유동성 및 정량투입(dosing)을 개선하며, 예를 들어 중합체-질화붕소 복합 재료에서의 더 높은 충전 수준 및 더 높은 열전도율을 달성할 수 있다. 그렇게 함에 있어서, 상이한 형태들 및 상이한 특성들을 갖는 과립으로 이어지는 그러한 2차 입자를 생성하기 위한 상이한 방법들이 있다.

[0007] 특수 생성된 과립에 대하여, 용어 "응집체"가 종종 사용되는데; 이 용어는 육방정 질화붕소의 합성 동안 제조 조건으로 인해 축적되는 응집체 또는 집합체(aggregate)에도 마찬가지로 사용된다.

종래 기술

[0009] 과립을 생성하기 위한 공지된 방법은 빌드-업(build-up) 과립화 및 분무 과립화이다. 분무 과립화는 액체 중 고체의 혼탁액으로 출발하는데, 이 혼탁액을 무화(atomize)하여 소적(droplet)을 형성하고, 이어서 이를 건조시킨다. 빌드-업 과립화에서는, 소량의 액체를 고체에 첨가하는데, 이때 액체가 표면 습윤 및 모세관력으로 인해 고체 1차 입자를 응집시키며; 이어서, 이 응집체를 건조시킨다. 두 방법 모두는 저밀도이거나, 각각 고다공성인 2차 입자를 생성한다.

[0010] US 2006/0 127 422 A1호는 구형 질화붕소 응집체의 생성 방법을 기술하는데, 이 방법에서는 유기 결합제를 갖는 수성 혼탁액으로부터 소판형 육방정 질화붕소가 분무-건조된다. 분무-건조는 평균 응집체 크기가 1 내지 500 μm 인 구형 질화붕소 과립을 생성한다. 출발 분말과 달리, 분무 과립은 유동할 수 있다.

[0011] WO 03/013 845 A1호는 구형 질화붕소 과립의 생성 방법을 기술하는데, 이 방법에서는 육방정 질화붕소의 1차 입자가 폴리카르복실산, 실란 또는 유기금속 화합물의 첨가와 함께 분무 건조되고, 이어서, 얻어진 분무-과립은 1800 내지 2400°C의 온도에서 소결된다.

[0012] 충전제 응용을 위한 질화붕소 과립을 생성하기 위한 한 가지 가능성은 US 6,048,511호 및 EP 0 939 066 A1호에 기술되어 있다. 거기에서는, 육방정 질화붕소 분말이, 크기 분포가 100 μm 의 최소 크기 범위를 넘어서 확대되는 입자로 가공되고; 밀링된 hBN 분말이 냉간-프레싱되고; 이어서, 냉간-프레싱된 성형체를 과쇄함으로써 과립이 생성되고; 마지막으로, 이렇게 형성된 과립은 원하는 크기 범위의 응집체를 얻기 위하여 체분리(sieve)된다. 과쇄 단계 및 냉간-프레싱 단계의 수 회의 반복을 통해, 밀도가 최대 1.91 g/cm³인 성형체가 프레싱될 수 있으며, 이로부터 과쇄를 통해 과립이 생성될 수 있다. 이 방법은 매우 비용이 많이 든다는 단점을 갖는데, 그 이유는 출발 분말의 특정 크기 분포가 먼저 설정되어야 하며, 이어서 압축 및 분쇄(comminution)가 여러 단계로 수행되어야 하기 때문이다.

[0013] US 2002/0 006 373 A1호에서는, 육방정 질화붕소가 질소 하에서 1400 내지 2300°C에서 고온 처리되는 동안 생성될 때 형성되는, 응집된 질화붕소 소판의 연탄(briquette)이 밀링되고, 그럼으로써 육방정 질화붕소의 응집체 및 비-응집된 질화붕소 소판을 함유하는 분말이 형성되며, 이어서 비-응집된 소판이 제거되고, 그 결과 응집체 크기 분포가 10 내지 125 μm 인 육방정 질화붕소 소판의 응집체로부터 형성된 분말이 생성된다.

[0014] US 2004/0 208 812 A1호는 질화붕소 분말을 함유하는 질화붕소 응집체의 생성 방법을 기술하는데, 이 방법에서는 평균 소판 크기가 2 μm 이상인 육방정 질화붕소를 프레싱하여 그린 성형체(green body)를 형성하고, 이어서 1400°C를 초과하는 온도에서 1.4 내지 1.7 g/cm³의 밀도로 그린 성형체를 소결하고, 이어서, 얻어진 소결체를 밀링한다.

[0015] WO 2005/021 428 A1호는 저밀도 및 중밀도의 질화붕소 응집체의 생성 방법을 기술하는데, 이 방법에서는 입자 크기가 5 μm 이하인 터보스트래티 또는 육방정 질화붕소 분말이 1400°C 초과의, 바람직하게는 1850 내지 1900 °C의 온도 처리를 거치고, 이어서 밀링된다. 온도 처리 전에, 질화붕소 분말은 등방압으로 프레싱 및 밀링되어 성형체(shaped body)를 형성할 수 있다.

[0016] 생성된 응집체는 구형 내지 정육면체형이며, 이러한 응집체는 등방적 특성을 갖는다.

[0017] US 5,854,155호 및 US 6,096,671호는 집합된 소판형 질화붕소 입자의 생성 방법을 기술하는데, 이 방법에서는 집합체 내의 질화붕소 소판이 결합체 없이 서로 연결된다. 이러한 질화붕소 집합체는 솔방울 형상이며; 이는

봉산, 멜라민 및 결정화 촉매로부터의 육방정 질화붕소의 합성 동안 이미 형성된다.

[0018] 지금까지 기술된 질화붕소 과립의 생성 방법은 달성가능한 기계적 안정성이 종종 불충분하다는 공통점이 있다. 따라서, (예를 들어, 서모플라스틱(thermoplast), 듀로플라스틱(duroplast) 및 실리콘과 같은) 중합체용 충전제로서 사용될 때, 이러한 응집체의 부분적인 또는 심지어는 완전한 분해(disintegration)가, 가공 동안 발생하는 고전단력의 결과로서 일어날 수 있는데; 즉, 응집체는 질화붕소 1차 입자들로 분해될 수 있으며, 이로부터 이들은, 즉 개별 질화붕소 소판들로 구성된다. 이는 온전한 응집체에 의해 제공되는 열 전도 경로를 방해한다. 미세하게 분산된 질화붕소 충전제 입자와 중합체 사이에서 새로운 다수의 열전달이 발생된다. 증가된 열전달 수는 복합재에서의 열전도율을 낮춘다. 더욱이, 응집체가 분해될 때 충전제의 표면적이 증가되며, 그 결과 복합재 내의 획득가능한 충전제 함량이 낮추어지는 정도로까지 복합재의 유동학적 특성이 악화되며, 이는 달성가능한 열전도율을 추가로 악화시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 따라서, 본 발명은 종래 기술의 단점을 극복하면서, 특히 중합체용 충전제로서 사용하기 위한, 우수한 기계적 안정성을 갖는 질화붕소 응집체를 제공하려는 목적을 다룬다.

[0020] 더욱이, 본 발명은 우수한 기계적 안정성을 갖는 질화붕소 응집체를 생성하기 위한 비용-효과적인 간단한 방법을 제공하려는 목적을 다룬다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적은 특히 청구범위 제1항에 따른 질화붕소 응집체, 특히 청구범위 제10항에 따른 그러한 질화붕소 응집체의 생성 방법, 및 특히 청구범위 제20항에 따른 중합체-질화붕소 복합 재료를 통해 본 발명에 따라 달성된다.

[0022] 따라서, 본 발명의 주제는 질화붕소 응집체에 관한 것으로, 본 질화붕소 응집체는 적어도 하나의 질화물 및/또는 산질화물을 포함하는 무기 결합 상에 의해 서로 연결되는 육방정 질화붕소 1차 입자를 포함한다.

[0023] 마찬가지로, 본 발명의 주제는 그러한 질화붕소 응집체의 생성 방법에 관한 것으로, 본 방법에서는 질화붕소 1차 입자 형태의 질화붕소 출발 분말을 결합 상 원료와 혼합하고, 과립 또는 성형체로 가공하고, 이어서 이러한 과립 또는 성형체에 질화 분위기에서의 1000°C 이상의 온도에서의 온도 처리를 거치게 하고, 필요하다면 얻어진 과립 또는 성형체를 분쇄 및/또는 세분(fractionate)한다.

[0024] 본 발명에 따른 질화붕소 응집체는 또한 질화물-결합된 질화붕소 응집체 또는 질화물성(nitridic) 결합 상을 갖는 질화붕소 응집체로 지칭될 수 있다.

[0025] 더욱이, 본 발명의 주제는 본 발명에 따른 질화붕소 응집체를 포함하는 중합체-질화붕소 복합 재료이다.

[0026] 그의 구조에서, 본 발명에 따른 응집체는 결합 상을 통해 서로 연결된 다수의 개별 질화붕소 소판들로부터 형성된다. 결합 상은 적어도 하나의 질화물 및/또는 산질화물을 포함한다.

[0027] 본 발명에 따른 응집체에서, 질화붕소 소판은 어떠한 특정 방향에 대한 선호 없이 사실상 서로를 향해 배향되며, 그 결과 본 발명에 따른 응집체는 대체로 등방적인 특성을 갖는다.

[0028] 비-응집된 질화붕소 분말과는 대조적으로, 본 발명에 따른 응집체는 주입가능하고 정량투입하기가 용이하다. 동일한 비율의 질화붕소의 경우, 비-응집된 질화붕소 분말을 갖는 것보다 본 발명에 따른 응집체를 갖는 중합체-질화붕소 복합 재료에서 더 높은 열전도율 값이 달성될 수 있다. 본 발명에 따른 응집체의 경우, 비-응집된 분말을 갖는 것보다 중합체-질화붕소 복합 재료에서 더 높은 충전 수준이 달성될 수 있다.

[0029] 의외로, 본 발명에 따른 방법을 사용하여 우수한 기계적 안정성을 갖는 응집체를 생성할 수 있음을 알아내었다. 응집체의 기계적 안정성은 중요한데, 그 이유는 응집체가 (가능하다면 분해되지 않고서) 충전, 이송, 정량투입, 배합 및, 예를 들어 사출 성형, 캐스팅 또는 압축에 의한 성형, 이에 따른 질화붕소 응집체의 중합체-질화붕소 혼합물 및 중합체-질화붕소 복합 재료로의 추가 가공을 견뎌야 하기 때문이다. 응집체가 배합 동안 분해된다면, 중합체-질화붕소 혼합물의 유동학적 특성이 악화되고, 중합체-질화붕소 복합 재료에서의 열전도율이 감소될 위험이 존재한다.

[0030] 더욱이, 결합제-무함유 질화붕소 응집체보다, 충전된 중합체에서 질화물성 결합 상을 갖는 본 발명에 따른 질화

붕소 응집체에 대해 더 높은 열전도율 값이 달성될 수 있다는 것은 의외의 일이다.

[0031] 등방성 응집체의 경우, 충전된 종합체에서의 열전도율은 소관형 충전제(이에 따라, 예를 들어 소관형 질화붕소 1차 입자)의 사용에서만큼 방향 의존적이지 않다. 그러나, 방향 의존성의 최소화는, 등방성 응집체가 특히 배합 단계를 견딜 정도로 충분히 기계적으로 안정적인 경우에만 성공적으로 달성될 수 있다. 순수한 질화붕소 응집체의 경우, 이는 해당되지 않는다. 우수한 기계적 안정성을 갖는 질화물-결합된 질화붕소 응집체의 경우, 종합체-질화붕소 복합 재료(충전된 종합체)에서의 열전도율의 방향 의존성은 현저히 감소될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<도 1>

도 1은 100배로 확대된, 실시예 9에 따른 본 발명에 따른 응집체의 SEM 이미지를 도시한다.

<도 2>

도 2는 100배로 확대된, 실시예 16에 따른 본 발명에 따른 응집체의 SEM 이미지를 도시한다.

<도 3>

도 3은 100배로 확대된, 실시예 23에 따른 본 발명에 따른 응집체의 SEM 이미지를 도시한다.

<도 4a 내지 도 4c, 도 5a 내지 도 5c 및 도 6a 내지 도 6c>

도 4a 내지 도 4c, 도 5a 내지 도 5c 및 도 6a 내지 도 6c는 본 발명에 따른 응집체의 폴리싱된 단면에 대한 실상을 도시한다(도 4a 내지 도 4c: 실시예 9, 도 5a 내지 도 5c: 실시예 16, 도 6a 내지 도 6c: 실시예 23). 도 4a, 도 5a 및 도 6a는 에폭사이드 내에 매립된 본 발명에 따른 응집체의 폴리싱된 단면의 SEM 이미지를 도시한다. 이들 이미지에서, 에폭사이드는 암회색이다. 질화붕소는 밝은 회색이고, 결합 상(질화알루미늄)은 더욱 더 밝다. 더 우수한 배향을 위하여, 도 4b, 도 5b 및 도 6b는 검사된 응집체의 윤곽을 도시한다. 도 4c, 도 5c 및 도 6c는 알루미늄 원소에 대한 관련 EDX 표면적 스캔을 도시한다. 표면적 스캔 상의 꼭셀들의 밝기는 Al-K α 라인에 대해 계수된 수를 나타낸다. 이들이 더 밝을수록, 계수된 수는 더욱 더 많고, 알루미늄은 더욱 더 많다. 흑색 영역에서는 계수된 수가 없으며, 이에 따라 또한 알루미늄도 없다. 이들 이미지에 기초하여, 도 4a, 도 5a 및 도 6a의 응집체에서의 밝은 영역은 도 4c, 도 5c 및 도 6c의 알루미늄-풍부 영역에 상응한다는 것을 용이하게 알 수 있다.

<도 4c>

도 4c에서, 알루미늄은 응집체 내에 불균질하게 분포되어 있다. 2차 상의 개별 결정자는 보이지 않는다. 응집체 내에 알루미늄-풍부 및 알루미늄-부족 영역이 있다.

<도 5a>

도 5a에서, 결합 상은 응집체 내의 침상 또는 소관형 내포물(inclusion)로서 인식될 수 있다.

<도 5c>

도 5c에서, 알루미늄은 응집체 내에 불균질하게 분포되어 있다. 2차 상의 알루미늄-풍부 영역에 더하여, 알루미늄-풍부 및 알루미늄-부족 영역이 인식될 수 있다.

<도 6c>

도 6c에서, 알루미늄은 넓은 영역에 걸쳐 균질하게 분포되어 있다. 우측 응집체의 코어는 알루미늄-무함유 영역을 함유한다. 응집체 코어에서보다 응집체의 표면-근접 영역에서 더 많은 알루미늄이 검출되는 경향이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이미 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 질화붕소 응집체는 소관형 육방정 질화붕소 1차 입자의 응집체이며, 여기서 육방정 질화붕소 1차 입자는 무기 결합 상에 의해 서로 연결된다. 무기 결합 상은 적어도 하나의 질화물 및/또는 산질화물을 포함한다. 질화물 또는 산질화물은 바람직하게는 알루미늄, 규소, 티타늄 및 붕소 원소의 화합물이다.

[0034] 결합 상 내에 함유된 화합물의 예는 질화알루미늄, 산질화알루미늄, 질화규소, 산질화규소(예를 들어, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$),

질화티타늄이거나, 또한 혼합 질화물 또는 산질화물, 예컨대 사이아론(sialon)(예를 들어, $\text{Si}_3\text{Al}_5\text{O}_3\text{N}_5$)이다. 결합 상은 또한 질화붕소 또는 산질화붕소를 포함할 수 있다. 상기 화합물들의 혼합물이 또한 가능하다.

[0035] 결합 상 내에 함유된 질화물 및 산질화물은 바람직하게는 질화알루미늄(AlN) 및/또는 산질화알루미늄 및/또는 질화붕소이다.

[0036] 결합 상은 특히 바람직하게는 질화알루미늄 및/또는 산질화알루미늄을 함유한다.

[0037] 산질화알루미늄은 상이한 조성을 가질 수 있으며; 예를 들어, 결합 상은 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 및 $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ 조성을 갖는 산질화알루미늄을 함유할 수 있지만, 다른 화학량론이 또한 가능하다.

[0038] 결합 상의 질화물 및 산질화물은 비정질, 부분 결정질 또는 완전 결정질일 수 있다. 결합 상은 바람직하게는 완전 결정질인데, 이는 중합체-질화붕소 복합 재료에서 더 높은 열전도율 값을 달성할 수 있게 하기 때문이다.

[0039] 질화물성 결합 상은 추가로, 예를 들어 산화붕소(B_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 이산화규소(SiO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 희토류 금속 산화물과 같은 산화물성 상(oxidic phase)을 또한 함유할 수 있다.

[0040] 더욱이, 결합 상은 추가로 봉산염, 예를 들어 봉산알루미늄 또는 봉산칼슘을 또한 함유할 수 있다.

[0041] 환원-질화 공정 동안의 제조 조건으로 인해, 결합 상은 또한 잔류 탄소 또는 소량의 탄화물을 함유할 수 있다. 게다가, 제조 조건으로 인한 잔류 탄소가 아니라 오히려 또한, 예를 들어 흑연 형태로 존재할 수 있는 탄소가 또한 함유될 수 있다. 게다가, 결합 상은 또한, 예를 들어 질화 동안 완전히 반응하지 않은 (알루미늄, 규소 또는 티타늄과 같은) 잔류량의 금속 결합 상 원료 형태의, 금속 불순물을 함유할 수 있다. 금속 상 및 탄소의 비율은 전체 응집체를 기준으로 바람직하게는 10 중량% 미만, 더 바람직하게는 5 중량% 미만이다. 결합 상은 또한 원소 붕소, 붕소화물, 탄화붕소 또는, 예를 들어 탄화규소와 같은, 다른 탄화물을 함유할 수 있다. 붕소, 붕소화물, 탄화붕소 또는 다른 탄화물의 비율은 전체 응집체를 기준으로 바람직하게는 10 중량% 미만, 더 바람직하게는 5 중량% 미만이다.

[0042] 결합 상 내의 질화물 및 산질화물의 비율은 결합 상의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 50 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상이다.

[0043] 결합 상은 응집체 내의 질화붕소 1차 입자들 사이에 위치하지만, 이는 또한 응집체의 표면 상에 적어도 부분적으로 위치하거나 표면적의 대부분을 덮을 수 있다.

[0044] 결합 상은 응집체 내의 질화붕소 1차 입자를 결합시켜, 결합제-무함유 응집체와 비교하여 기계적으로 더 안정한 응집체를 얻을 수 있게 한다.

[0045] 응집체의 안정성은, 예를 들어, 레이저 입도분석(granulometry)을 통해 응집체 크기를 동시에 결정하면서, 초음파 실험에서 시험될 수 있는데, 이러한 실험에서는 응집체가 초음파 효과로 인해 시간 경과에 따라 해체된다. 응집체 크기의 시간적 해체가 기록되며, 여기서 응집체의 안정성에 따라 상이한 곡선들이 생성된다. 이때, 연한 응집체는 기계적으로 더 안정한 응집체보다 더 빨리 해체된다.

[0046] 프레싱된 질화 분말체의 기하학적 밀도 결정에 의해 측정될 수 있는, 본 발명에 따른 응집체의 응집체 밀도는 바람직하게는 이론 밀도의 0.3% 이상이다.

[0047] 생성 방법에 따라, 본 발명에 따른 응집체는 구형으로 둥그스름하거나 블록형 및 각진 형일 수 있다. 분무-건조함으로써 생성된 응집체는 질화 후에도 그의 구형 형상으로 둥그스름한 상태를 유지한다. 압축 및 분쇄를 통해 생성된 응집체는 오히려 블록형이거나 또는 두툼한 덩어리형(chunky), 각진 형 또는 사각형 형상이다.

[0048] 질화붕소 1차 입자는 본 발명에 따른 응집체 내에 랜덤하게 분포되며, 여기서 단거리 질서(short-range order)가 국소 영역에서 존재할 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 응집체에서, 질화붕소 소판은 어떠한 특정 방향에 대한 선호 없이 사실상 서로를 향해 배향되며, 그 결과 본 발명에 따른 응집체는 사실상 등방적인 특성을 갖는다.

[0050] 질화붕소 응집체의 등방성, 즉 본 발명에 따른 응집체 내의 소판형 질화붕소 1차 입자의 랜덤 배향의 정도는 텍스처 지수(texture index)에 의해 특징지어질 수 있다. 소판형 질화붕소 1차 입자의 등방성 배향을 갖는 (이에 따라, 어떠한 특정 방향에 대한 선호를 갖지 않는) 육방정 질화붕소의 텍스처 지수는 1이다. 텍스처 지수는 등

방성이 감소됨에 따라 상승하는데, 즉 소판형 질화붕소 1차 입자의 서로에 대한 배향의 정도가 증가된 질화붕소 응집체의 경우 상승한다. 본 발명에 따른 응집체는 바람직하게는 텍스쳐 지수가 5 미만, 더 바람직하게는 3.5 미만이다.

[0051] 텍스쳐 지수는 X선 라디오그래피로 결정된다. 이를 위하여, (002)와 (100) 리플렉스(reflex)의 강도의 비가 X선 회절도를 측정함으로써 결정되고, 이것이 이상적인 비-텍스쳐화된 hBN 샘플에 대한 상승하는 비로 나누어진다. 이러한 이상적인 비는 JCPDS 데이터로부터 결정될 수 있으며, 이는 7.29이다.

[0052] 따라서, 텍스쳐 지수(TI)는 하기 식에 따라 계산될 수 있다:

$$TI = \frac{I_{(002), \text{샘플}} / I_{(100), \text{샘플}}}{I_{(002), \text{이론}} / I_{(100), \text{이론}}} = \frac{I_{(002), \text{샘플}} / I_{(100), \text{샘플}}}{7.29}$$

[0053] [0054] 본 발명에 따른 응집체는 바람직하게는 평균 응집체 크기(d_{50})가 1 μm 이하, 더 바람직하게는 500 μm 이하, 더욱 더 바람직하게는 300 μm 이하, 그리고 특히 바람직하게는 200 μm 이하이다(습식 측정, 마스터사이저(Mastersizer) 2000, 독일 소재의 말번(Malvern)).

[0055] 본 발명에 따른 응집체의 비표면적(BET)은 바람직하게는 20 m^2/g 이하, 더 바람직하게는 10 m^2/g 이하이다. 그러나, 비표면적은 또한 20 m^2/g 초과의 값을 나타낼 수 있다.

[0056] 본 발명에 따른 질화붕소 응집체 내의 질화물성 결합 상의 비율은 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 더 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 5 중량% 이상, 그리고 특히 바람직하게는 10 중량% 이상이다. 본 발명에 따른 질화붕소 응집체 내의 질화물성 결합 상의 비율은 바람직하게는 60 중량% 이하, 더 바람직하게는 50 중량% 이하이며, 각각의 경우에 응집체의 총 중량을 기준으로 한다.

[0057] 본 발명에 따른 질화붕소 응집체 내의 소판형 질화붕소 1차 입자의 평균 입자 크기는 바람직하게는 1 내지 25 μm , 더 바람직하게는 1 내지 10 μm 이다.

[0058] 본 발명에 따른 질화붕소 응집체의 생성을 위하여, 질화붕소 출발 분말이 결합 상 원료와 혼합된다. 이 혼합물로부터, 성형 단계에서, 과립 또는 성형체가 생성되며, 이어서 이는 질화 분위기에서의 온도 처리를 거친다. 필요하다면, 이어서, 얻어진 과립 또는 성형체는 또한 추가로 분체 및/또는 세분될 수 있다.

[0059] 육방정 질화붕소, 비정질 질화붕소, 부분 결정질 질화붕소 및 그의 혼합물이 본 발명에 따른 질화붕소 응집체를 생성하기 위한 질화붕소 출발 분말로서 사용될 수 있다.

[0060] 사용되는 질화붕소 분말의 평균 입자 크기 d_{50} 은 0.5 내지 50 μm , 바람직하게는 0.5 내지 15 μm , 더 바람직하게는 0.5 내지 5 μm 일 수 있다. 예를 들어, 평균 입자 크기가 1 μm , 3 μm , 6 μm , 9 μm 및 15 μm 인 육방정 질화붕소 분말이 사용될 수 있지만, 최대 50 μm 의 더 큰 평균 입자 크기가 또한 가능하다. 상이한 입자 크기들을 갖는 상이한 육방정 질화붕소 분말들의 혼합물이 마찬가지로 사용될 수 있다. 사용되는 질화붕소 분말의 평균 입자 크기(d_{50})의 측정은 전형적으로 레이저 회절(습식 측정, 마스터사이저 2000, 말번)에 의해 수행된다.

[0061] B_2O_3 -무함유 질화붕소 분말 및 최대 0.5 중량%의 더 낮은 B_2O_3 함량을 갖는 질화붕소 분말이 사용될 수 있지만, 또한 최대 10 중량% 및 그 이상의 더 높은 B_2O_3 함량을 갖는 질화붕소 분말도 사용될 수 있다.

[0062] 또한, 분말형 또는 과립형 질화붕소의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0063] 결합 상 원료는 고체 또는 액체 또는 페이스트상(paste-like) 형태로 존재할 수 있다.

[0064] 질화붕소 출발 분말과 결합 상 원료의 혼합은, 예를 들어 믹싱 드럼, V-믹서, 드럼 후프 믹서, 록커 밀(rocker mill) 또는 에이리히(Eirich) 믹서 내에서 수행될 수 있다. 하기의 밀링 단계(예를 들어, 크로스 해머 밀, 텁블링 밀, 교반기 볼 밀)에서 균질성이 추가로 증가될 수 있다. 분말 혼합물은 건조 상태이거나 촉촉해질 수 있다. 마찬가지로, 프레싱 보조제, 및 필요하다면, 윤활 보조제를 첨가할 수 있다. 예를 들어 이어지는 과립의 생성이 분무-건조 또는 빌드-업 과립화를 통해 수행된다면, 혼합은 또한 습윤 상태로 수행될 수 있다.

[0065] 건조되거나 촉촉해진 분말 혼합물을 일축 압축, 등방성 압축 또는 롤러 압축에 의해 플레이트 또는 정제로 압축

함으로써 성형이 일어날 수 있다. 마찬가지로 가능한 성형 방법은, 분무 과립화 또는 빌드-업 과립화와 같은 과립화 방법이다. 생성된 성형체 또는 과립의 잔류 수분은 대략 100°C에서의 온도 처리를 통해 질화 전에 축출될 수 있다.

[0066] 건조된 성형체 또는 과립은 질화 분위기에서 1000°C 이상, 바람직하게는 1400°C 이상, 더 바람직하게는 1600°C 이상의 온도에서의 온도 처리를 거친다. 질화 분위기는 바람직하게는 질소 및/또는 암모니아를 포함한다. 질화 분위기에서의 온도 처리로 인해, 질화붕소 1차 입자를 서로 연결하는 질화물성 결합 상이 생성된다. 질화 단계로 인해, 1차 입자의 결정화도가 증가될 수 있으며, 이는 1차 입자 성장과 관련된다.

[0067] 제1 실시 형태(직접 질화)에서는, 금속 분말이 질화물성 결합 상을 생성하기 위한 결합 상 원료로서 사용되며, 결합 상 원료는 바람직하게는 알루미늄, 규소, 티타늄 및 그의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 질화 단계에서, 금속은 상응하는 금속 질화물로 전환된다. 또한, 산질화물 또는 금속 질화물과 산질화물의 혼합물이 질화 동안 생성될 수 있다.

[0068] 제2 실시 형태(환원-질화)에서는, 금속 화합물이 질화물성 결합 상을 생성하기 위한 결합 상 원료로서, 환원제와 조합하여 사용된다. 유리하게는, 알루미늄, 규소 및 티타늄 원소의 화합물 — 바람직하게는, 예를 들어 산화알루미늄(Al_2O_3), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 뷔석($AlOOH$), 이산화규소(SiO_2) 및 이산화티타늄(TiO_2)과 같은 산화물 및/또는 수산화물 — 이 금속 화합물로서 사용된다. 봉산염, 예를 들어 봉산알루미늄이 또한 금속 화합물로서 사용될 수 있다. 탄소 및 수소뿐만 아니라, 예를 들어 폴리비닐 부티랄(PVB), 멜라민 및 메탄과 같은 유기 화합물이 환원제로서 사용될 수 있다. 예를 들어 수소 또는 메탄과 같은 가스상 물질이 환원제로서 사용된다면, 이러한 물질이 질화 분위기에 첨가된다. 또한, 환원에 필요한 환원제는 이미 금속 화합물에 존재할 수 있으며, 이에 따라, 예를 들어 알루미늄 아이소프로포사이드, 테트라에틸오르토실리케이트 또는 티타늄 아이소프로포사이드를 사용하는 경우 추가 환원제의 사용이 불필요해진다. 질화 단계에서, 금속 화합물은 상응하는 금속 질화물로 전환된다. 또한, 질화 동안, 산질화물 또는, 각각, 금속 질화물과 산질화물의 혼합물이 생성될 수 있으며, 마찬가지로 결합 상은 미반응 산화물의 잔류물을 여전히 함유할 수 있다.

[0069] 제3 실시 형태에서는, 질화붕소를 생성하기 위한 반응물이 질화물성 결합 상을 생성하기 위한 결합 상 원료로서 사용될 수 있다. 질화붕소를 생성하기 위한 반응물은, 예를 들어 봉산(H_3BO_3) 및 산화붕소(B_2O_3)와 같은 산화물 성 봉소 공급원을, 예를 들어 탄소 또는 수소 또는 유기 화합물, 예컨대 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐 부티랄(PVB), 멜라민 및 메탄과 같은 환원제와 조합하여 함유할 수 있다. 예를 들어 수소 또는 메탄과 같은 가스상 물질이 환원제로서 사용된다면, 이러한 물질이 질화 분위기에 첨가된다. 질화붕소를 생성하기 위한 반응물로서, 예를 들어 원소 봉소, 탄화붕소 및 트라이메틸 보레이트와 같은 사실상 산소-무함유인 봉소 공급원이 또한 사용될 수 있다. 질화 단계에서는, 이러한 원료가 육방정 질화붕소로 전환된다.

[0070] 제4 실시 형태에서는, 질화 분위기에서의 열처리 동안 고화되는 질화물성 재료가 결합 상 원료로서 사용될 수 있다. 이러한 질화물성 재료는 알루미늄 또는 규소의 질화물 및/또는 산질화물 화합물일 수 있지만, 질화티타늄 및 희토류 질화물이 또한 사용될 수 있으며, 마찬가지로 사이알론의 군으로부터의 화합물도 사용될 수 있다. 예를 들어 산화아이트륨, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화규소 및 희토류 산화물과 같은 액체 상이 소결 보조제로서 사용될 수 있다.

[0071] 또한, 상이한 실시 형태들을 서로 조합할 수 있으며, 예를 들어 제1 실시 형태는 제4 실시 형태와 조합될 수 있다.

[0072] 반응-결합된 1개 내지 3개의 실시 형태가 바람직한 실시 형태이며, 1개 및 2개의 실시 형태가 더 바람직하며, 제1 실시 형태가 특히 바람직하다.

[0073] 질화 분위기에서의 온도 처리 후에, 필요하다면 성형체 또는 과립은 후속 분쇄 및/또는 세분 단계에서 원하는 응집체 크기로 파쇄 또는 세분되며, 이에 따라 본 발명에 따른 질화물-결합된 응집체를 생성한다. 원료를 과립화했을 때 최종 응집체 크기에 이미 접근했다면, 질화 후의 분쇄 단계는 생략되는데, 이는, 예를 들어 분무-건조 또는 빌드-업 과립화에 의해 과립화가 수행되는 경우에 그러하다.

[0074] 응집체 크기에 대한 목표 크기는 각각의 경우에서의 용도에 주로 좌우된다. 그것이 중합체용 충전제로서 사용된다면, 그것은, 예를 들어 의도된 가공 기술 및 원하는 충전 수준에 좌우되며, 여기서 각각의 합성 재료의 특성 및, 예를 들어 점도와 같은 가공 파라미터가 고려되어야 하며, 예를 들어 서모플라스틱용 충전제로서 사용되거나; 듀로플라스틱용 충전제로서 사용되거나; 사출 성형; 압출; 캐스팅; 스템핑 또는 프레싱을 통한 가공 및

필름 생성에 사용되는 경우와 같은 각각의 사용 조건에 맞게 조정될 수 있다.

[0075] 본 발명에 따른 BN계 충전제 및 추가 충전제와의 충전제 배합물이 상이한 매트릭스 재료들 내로 포함될 수 있다. 이 경우에, 듀로플라스틱, 서모플라스틱 및 실리콘과 같은 중합체가 특히 바람직하다. 유용한 듀로플라스틱의 예는 에폭사이드, 가교결합된 폴리아크릴레이트 및 폴리우레탄이며; 서모플라스틱의 예는 폴리아미드(PA), 폴리페닐 살파이드(PPS), 폴리카르보네이트(PC), 폴리프로필렌(PP), 열가소성 탄성중합체(TPE), 열가소성 폴리우레탄 탄성중합체(TPU) 및 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK)이다.

[0076] 본 발명에 따른 중합체-질화붕소 복합 재료는, 예를 들어 과립형 형태로 존재하고, 종래의 방법에 따라, 예를 들어 압출 방법에 의해 다른 재료 및 성형품으로 추가로 가공되는 예비혼합된 생성물이다. 본 명세서에서는, 이렇게 생성된 성형품 또한 중합체-질화붕소 복합 재료로 지칭된다.

[0077] 목표 응집체 크기를 달성하기 위하여, 시프팅(sifting), 분쇄 체분리(comminution sieving) 및 스크리닝과 같은 전형적인 단계가 취해질 수 있다. 미세한 분획(fraction)이 함유된다면, 이는 먼저 제거될 수 있다. 체분리의 대안으로서, 응집체의 규정된 분쇄가 또한 시브 그레이터(sieve grater), 분급기 밀(classifier mill), 구조화된 르러 크러셔(structured roller crusher) 또는 커팅 휠(cutting wheel)을 사용하여 달성될 수 있다. 예를 들어 볼 밀에서의 건식-밀링이 또한 가능하다.

[0078] 그의 생성 후에, 본 발명에 따른 질화붕소 응집체는 또한 다른 처리를 거칠 수 있다.

[0079] 이때, 예를 들어 하기의 가능한 처리들 중 하나 이상이 수행될 수 있다:

[0080] - 본 발명에 따른 응집체의 표면 산화를 가져오는, 산소 하에서의 온도 처리. 예를 들어, 표면적인 (superficial) TiO_2 를 갖는 응집체는 $500^{\circ}C$ 에서 TiN -함유 결합 상을 사용하여 응집체를 산화시킴으로써 생성될 수 있으며; 표면적인 SiO_2 는 Si_3N_4 -함유 결합 상을 사용하여 생성될 수 있으며; 표면적인 Al_2O_3 는 AlN -함유 결합 상을 사용하여 생성될 수 있다.

[0081] - 수증기 처리

[0082] - 실온에서든 또는 온도의 영향 하에서든 어느 쪽이든 캐리어 또는 반응 가스와 함께, 실란, 티타네이트 또는 다른 유기금속 화합물에 의한 표면 개질

[0083] - 중합체, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 공중합체, 아크릴레이트, 오일 또는 카르복실산에 의한 표면 개질

[0084] - 콜-겔 시스템, 예를 들어 뷔석 콜 또는 SiO_2 콜에 의한, 또는 수용성 유리 또는 나노입자 또는 표면-개질된 나노입자 또는 그의 혼합물에 의한 침윤.

[0085] 열거된 표면 처리는 또한 본 발명에 따른 응집체와 다른 질화붕소 충전제의 혼합물에 대해서도 수행될 수 있다.

[0086] 또한, 열거된 처리들 중 몇몇을 임의의 순서대로 조합할 수 있다. 예를 들어, 이러한 처리들은 유동층 (fluidized bed) 방법으로 수행될 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 질화물-결합된 응집체가 중합체용 충전제로서 사용된다면, 기술된 처리들은 중합체 매트릭스와 본 발명에 따른 질화물-결합된 응집체의 개선된 결합을 달성한다.

[0088] 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 응집체는 중합체용 충전제로서 사용될 수 있으며, 중합체-질화붕소 복합 재료로 가공될 수 있다. 충전된 중합체를 생성하기 위하여, 본 발명에 따른 응집체들의 혼합물이 또한, 예를 들어 탄소, 흑연, 팽창 흑연, 산화알루미늄, 질화알루미늄 및 이산화규소 - 예를 들어, 이들은 섬유, 구체 또는 소판 형태임 - 와 같은 다른 알려진 중합체용 충전제와 함께 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 응집체의 상이한 분획들의 혼합물뿐만 아니라, 그러한 분획들과 질화붕소의 1차 입자 분획, 이에 따른 소판형 질화붕소 입자 또는 질화붕소 입자의 소판형 응집체의 혼합물도 마찬가지로 충전된 중합체를 생성하는 데 사용될 수 있다. 이러한 질화붕소 혼합물은 마찬가지로 다른 알려진 중합체용 충전제와의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 응집체는 또한 다른 용도에, 예를 들어 소결체를 생성하는 데 사용될 수 있다.

[0090] 실시예 및 비교예

[0091] 실시예 1

[0092] 1차 입자 크기 d_{50} 이 3 μm 인 990 g의 육방정 질화붕소 분말(보로니트(BORONID)® S1, 독일 소재의 에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게(ESK Ceramics GmbH & Co. KG)로부터의 것; 레이저 회절(마스터사이저 2000, 말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 100 μm 미만의 10 g의 알루미늄 분말(알루미늄 그리트, 독일 펠덴 소재의 에카르트 게엠베하 운트 코. 카게(Eckart GmbH & Co. KG)로부터의 것)과 혼합하고, 롤러 블록(roller block) 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 롤러 압축기(RC 100, 독일 램샤이트 소재의 포브텍 게엠베하(Powtec GmbH)로부터의 것) 내에서 압축한다. 압축 공정 동안 롤러들을 함께 가압하는 힘은 49 kN이다. 사용되는 롤러들의 표면은 흠이 과여 있는데, 이에 의해, 생성되는 플레이크의 두께는 0.4 내지 1.6 mm로 달성된다. 플레이크를 1 mm 메쉬 크기를 갖는 일체화된 시브 그레이터에서 분쇄한다. 생성된 과립을 동일한 조건 하에서 1회 더 가공하는데, 여기서는 시브 그레이터를 우회 함으로써 기본 표면적이 대략 3 cm^2 이고 두께가 0.4 내지 1.6 mm인 플레이크를 얻는다.

[0093] 유동하는 질소 분위기 하에서 2050°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 2050°C의 최종 온도에 도달 할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0094] 주상(main phase)으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0095] 이렇게 생성된 200 μm 미만의 질화물-결합된 질화붕소 응집체를 유성 막서(고속 막서 DAC 150.1, 독일 함 소재의 하우爱尔트(Hauschild)로부터의 것) 내에서 3000 RPM으로 30초 동안 40 부피%의 비율로 에폭시 수지 및 경화제(에포픽스(Epofix), 독일 빌리히 소재의 슈트루에르스 게엠베하(Struers GmbH)) 중에 균질화한다. 이 혼합물을 실온에서 12시간 동안 그리고 80°C에서 추가 12시간 동안 경화시킨다. 경화된 복합재로부터 기계적 가공(소잉(sawing) 및 밀링/그라인딩)을 통해 치수가 10*10*2 mm³인 샘플을 생성한다. 열전도율(TC)은 온도 전도율 a, 비열 용량 c_p 및 밀도 D에 대한 값을 측정함으로써 결정되고, 하기 식에 따라 이를 값으로부터 계산된다:

$$\text{TC} = a * c_p * D$$

[0096] 나노플래쉬(Nanoflash) LFA 447(독일 젤프 소재의 네츠쉬(Netzsch))을 사용하여, 실온 부근에서 10*10*2 mm³ 크기의 샘플에 대해 a 및 c_p 에 대한 값을 측정한다. 정밀하게 성형된 샘플을 칭량하고 그의 기하학적 치수를 결정 함으로써 밀도를 계산한다. 표 2는 열전도율에 대해 얻어진 측정값을 열거한다.

[0097] 열전도율을 결정하기 위한 충전된 에폭사이드 샘플 내로 본 발명에 따른 질화붕소 응집체를 포함시키는 것은 40 부피%의 비율로 전술된 바와 같이 수행된다. 상이한 질화붕소 응집체들에 대해 얻어진 열전도율 값의 보다 나은 비교를 가능하게 하기 위하여, 이것을 또한 다른 실시예에 대해서도 가능한 한 유지하였는데, 그 이유는 질화물-결합된 질화붕소 응집체들이 결합 상의 상이한 비율들로 인해 이론 밀도에 대해 상이한 값들을 갖기 때문이다. 이론 밀도를 계산함에 있어서, 계산을 간소화하기 위하여, 사용된 결합 상 원료가 상응하는 질화물(AlN 또는 TiN 또는 Si₃N₄)로 완전히 전환되는 것으로 가정하였다. 표 2에서 "결합 상의 양" 컬럼의 데이터는 이러한 가정으로 얻어진 계산값이다.

[0098] 생성된 200 μm 미만의 질화물-결합된 질화붕소 응집체로부터, 체분리에 의해 100 μm 미만의 미분(fine)을 분리한다. 레이저 입도분석기(분산 유닛 하이드로(Hydro) 2000S를 갖는 마스터사이저 2000, 독일 헤렌베르크 소재의 말번)에 의해, 이렇게 얻어진 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다. 이를 위하여, 물 중 습윤제로 이루어진 용액(2 mL의 행굼제(G 530 스펠픽스 (Spülfix), 독일 메밍겐 소재의 부질-베르크 바그너 게엠베하 운트 코. 카게(BUZIL-Werk Wagner GmbH & Co. KG)) 및 0.375 mL의 임벤틴(Imbentin)(폴리에틸렌 글리콜 알킬 에테르)의 10 L 중류수 중 혼합물)을 분산 매체로서 사용한다. 10 내지 20 mg의 응집체를 스냅-온 캡(snap-on cap)을 갖는 바이알(8 mL) 내에서 6 mL의 분산 매체를 사용하여 진탕함으로써 분산시킨다. 피펫을 사용하여 샘플로부터 혼탁액을 취하고, 레이저 차폐율(laser obscuration)이 5%(특정 범위: 5 내지 30%)에 도달할 때까지 레이저 입도분석기의 습식 셀(wet cell) 내로 적하시킨다. 측정은 초음파 없이 출발하고, 매 15초마다 초음파를 사용하여 추가 측정이 실시되는데, 여기서 분산 유닛의 초음파 파워(이는 장치 소프트웨어를 통해 0 내지 100%의 값으로 설정될 수 있음)는 각각의 경우에 최대 파워의 5%로 설정된다. 총 10회의 측정을 실시한다. 측정 동안 분산 유닛의 교반기는 1750 RPM으로 작동한다. 10회의 측정 후의 d_{90} 값과 최초 측정의 d_{90} 값의 비율을 (100을 곱하여 퍼센트로 나타내어) 응집체 안정성의 척도로서 사용한

다.

[0100] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

실시예 2

[0102] 1차 입자 크기 d_{50} 이 3 μm 인 950 g의 육방정 질화붕소 분말(보로니트® S1, 독일 소재의 에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것; 레이저 회절(마스터사이저 2000, 말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 50 g의 알루미늄 분말(알루미늄 그리트, 등급 AS2WA1, 독일 펠덴 소재의 에카르트 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것)과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 롤러 압축기(RC 100, 독일 램샤이트 소재의 포브텍 게엠베하로부터의 것) 내에서 압축한다. 압축 공정 동안 롤러들을 함께 가압하는 힘은 49 kN이다. 사용되는 롤러들의 표면은 흠이 파여 있는데, 이에 의해, 생성되는 플레이크의 두께는 0.4 내지 1.6 mm 로 달성된다. 플레이크를 1 mm 메쉬 크기를 갖는 일체화된 시브 그레이터 내에서 분쇄한다. 생성된 과립을 동일한 조건 하에서 1회 더 가공하는데, 여기서는 시브 그레이터를 우회함으로써 기본 표면적이 대략 3 cm^2 이고 두께가 0.4 내지 1.6 mm 인 플레이크를 얻는다.

[0103] 유동하는 질소 분위기에서 1600°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 1600°C의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0104] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0105] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0106] 생성된 200 μm 미만의 질화물-결합된 질화붕소 응집체로부터, 체분리에 의해 100 μm 미만의 미분을 분리한다. 실시예 1에 기술된 바와 같이, 레이저 입도분석에 의해, 이렇게 얻어진 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0107] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

실시예 3

[0109] 실시예 2를 반복하지만, 유동하는 질소에서 1950°C에서 2시간 동안 질화를 수행한다.

[0110] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0111] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

실시예 4

[0113] 실시예 2를 반복하지만, 유동하는 질소에서 2050°C에서 2시간 동안 질화를 수행한다.

[0114] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0115] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

실시예 5

[0117] 1차 입자 크기 d_{50} 이 3 μm 인 900 g의 육방정 질화붕소 분말(보로니트® S1, 독일 소재의 에에스카 세라믹스 게 앰베하 운트 코. 카게로부터의 것; 레이저 회절(마스터사이저 2000, 말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 100 g의 알루미늄 분말(알루미늄 그리트, 등급 AS2WA1, 독일 펠덴 소재의 에카르트 게앰베하 운트 코. 카게로부터의 것)과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화 한다. 분말 혼합물을 롤러 압축기(RC 100, 독일 템사이트 소재의 포브텍 게앰베하로부터의 것) 내에서 압축한다. 압축 공정 동안 롤러들을 함께 가압하는 힘은 49 kN이다. 사용되는 롤러들의 표면은 흠이 과여 있는데, 이에 의해, 생성되는 플레이크의 두께는 0.4 내지 1.6 mm로 달성된다. 플레이크를 1 mm 메쉬 크기를 갖는 일체화된 시브 그레이터 내에서 분쇄한다. 생성된 과립을 동일한 조건 하에서 1회 더 가공하는데, 여기서는 시브 그레이터를 우회함으로써 기본 표면적이 대략 3 cm^2 이고 두께가 0.4 내지 1.6 mm인 플레이크를 얻는다. 유동하는 질소 분위기에서 1600°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 1600°C의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0118] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0119] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0120] 생성된 200 μm 미만의 질화물-결합된 질화붕소 응집체로부터, 체분리에 의해 100 μm 미만의 미분을 분리한다. 실시예 1에 기술된 바와 같이, 레이저 입도분석에 의해, 이렇게 얻어진 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0121] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0122] 실시예 6

[0123] 실시예 5를 반복하지만, 유동하는 질소에서 1950°C에서 2시간 동안 질화를 수행한다.

[0124] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0125] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0126] 실시예 7

[0127] 실시예 5를 반복하지만, 유동하는 질소에서 2050°C에서 2시간 동안 질화를 수행한다.

[0128] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0129] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0130] 실시예 8

[0131] 1차 입자 크기 d_{50} 이 3 μm 인 700 g의 육방정 질화붕소 분말(보로니트® S1, 독일 소재의 에에스카 세라믹스 게 앰베하 운트 코. 카게로부터의 것; 레이저 회절(마스터사이저 2000, 말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 300 g의 알루미늄 분말(알루미늄 그리트, 등급 AS2WA1, 독일 펠덴 소재의 에카르트 게앰베하 운트 코. 카게로부터의 것)과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화 한다. 분말 혼합물을 롤러 압축기(RC 100, 독일 템사이트 소재의 포브텍 게앰베하로부터의 것) 내에서 압축한다. 압축 공정 동안 롤러들을 함께 가압하는 힘은 49 kN이다. 사용되는 롤러들의 표면은 흠이 과여 있는데,

이에 의해, 생성되는 플레이크의 두께는 0.4 내지 1.6 mm로 탈성된다. 플레이크를 1 mm 메쉬 크기를 갖는 일체화된 시브 그레이터 내에서 분쇄한다. 생성된 과립을 동일한 조건 하에서 1회 더 가공하는데, 여기서는 시브 그레이터를 우회함으로써 기본 표면적이 대략 3 cm²이고 두께가 0.4 내지 1.6 mm인 플레이크를 얻는다. 유동하는 질소 분위기에서 1600°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 1600°C의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0132] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0133] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0134] 생성된 200 μm 미만의 질화물-결합된 질화붕소 응집체로부터, 체분리에 의해 100 μm 미만의 미분을 분리한다. 실시예 1에 기술된 바와 같이, 레이저 입도분석에 의해, 이렇게 얻어진 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0135] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

실시예 9

[0137] 실시예 8을 반복하지만, 유동하는 질소에서 1950°C에서 2시간 동안 질화를 수행한다.

[0138] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0139] 얻어진 질화붕소 응집체에 대하여 Al 결정을 수행하였다. 얻어진 측정값은 26.0 중량%이며, 이는 응집체 내의 39.5 중량% 질화알루미늄의 비율에 상응한다. Al 분석으로부터, 사용된 알루미늄 분말이 질화알루미늄으로 완전히 전환되고, 질화 동안 어떠한 알루미늄도 증발되지 않은 것으로 추정될 수 있다(출발 혼합물 중 30 중량% 알루미늄은 그 알루미늄이 완전히 질화될 때 질화된 응집체 중 26 중량% 알루미늄에 상응한다).

[0140] 알루미늄 함량은 알칼리 용융 융합(alkali melt fusion) 및 ICP OES 측정에 의해 결정된다. 그렇게 함에 있어서, 주 성분으로서의 알루미늄 함량은 다음과 같이 퍼센트 범위로 측정된다: 조대하거나 덩어리가 많은 샘플 재료를 적합한 밀을 사용하여 150 μm 미만(100 메쉬 미만)의 입자 크기로 분쇄해야 한다. 이 절차에 사용된 장치 및 방법은 도입된 오염물이 측정의 정확도 및 정밀도에 영향을 주지 않도록 선택되어야 한다.

[0141] 샘플 융합은 알칼리 용융 융합에 의해 수행된다. 이를 위하여, 약 200 mg의 서브-샘플을 0.01 mg 단위까지 정밀하게 칭량하고, 백금 도가니 내에 넣고, 약 3 g의 탄산나트륨/탄산칼륨과 혼합하고, 추가 2 g의 탄산나트륨/탄산칼륨 층으로 덮고, 백금 뚜껑을 상부에 놓는다. 투명한 용융물이 생성될 때까지, 도가니를 분센(Bunsen) 버너 상에서 가열한다. 냉각된 용융물을 20 mL 염산으로 용해시키고(농도 약 10 mol/L), 이 용액을 250 mL 눈금이 매겨진 플라스크 내로 옮기고, 이 플라스크를 표시선까지 물로 채운다.

[0142] 샘플 용액의 알루미늄 농도를 ICP OES에 의해 측정한다. 알려진 알루미늄 농도를 갖는 매트릭스-매칭된 수성 교정 용액에 대해 이를 교정한다. 동일한 절차를 사용하지만 샘플 없이 함으로써 이 방법의 블랭크 값(blank value)을 측정해야 한다. 샘플 용액의 부피, 샘플 중량 및 이 방법의 블랭크 값을 고려하여 샘플의 알루미늄 함량을 계산한다.

[0143] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0144] 생성된 200 μm 미만의 질화물-결합된 질화붕소 응집체로부터, 체분리에 의해 100 μm 미만의 미분을 분리한다. 실시예 1에 기술된 바와 같이, 레이저 입도분석에 의해, 이렇게 얻어진 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0145] 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm의 체 분획에 대해 텍스처 지수(TI)를 결정하였으며, 이는 1.9였다. 이 값은 이 응집체가 강하게 텍스처화되지 않고 대체로 등방성임을 나타낸다.

[0146] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0147] 실시예 10

[0148] 실시예 8을 반복하지만, 유동하는 질소에서 2050°C에서 2시간 동안 질화를 수행한다.

[0149] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0150] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0151] 실시예 11

[0152] 1차 입자 크기 d_{50} 이 3 μm 인 950 g의 육방정 질화붕소 분말(보로니트® S1, 독일 소재의 에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것; 레이저 회절(마스터사이저 2000, 말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 50 g의 알루미늄 분말(등급 표준 파이로(Pyro) MT, 독일 펠덴 소재의 에카르트 게엠베하 운트 코. 카게)과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 사용하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 롤러 압축기 내에서 과립을 생성한다.

[0153] 유동하는 질소 분위기에서 1600°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 1600°C의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0154] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄 및 산질화알루미늄 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 을 검출할 수 있다.

[0155] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0156] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0157] 실시예 12 내지 실시예 17

[0158] 실시예 11을 반복하지만, 응집체를 생성하기 위한 분말 혼합물 내의 알루미늄 분말(등급 표준 파이로 MT)의 비율 및 질화 온도를 표 1의 데이터에 따라 변화시킨다.

[0159] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄 및 산질화알루미늄 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 을 검출할 수 있다.

[0160] 실시예 16에서 얻어진 질화붕소 응집체에 대하여 실시예 9에 따른 Al 결정을 수행하였다. 얻어진 측정값은 23.1 중량%이다.

[0161] 실시예 16으로부터의 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 텍스쳐 지수(TI)를 결정하였으며, 이는 1.8이었다. 이 값은 이 응집체가 강하게 텍스처화되지 않고 대체로 등방성임을 나타낸다.

[0162] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0163] 실시예 18

[0164] 1차 입자 크기 d_{50} 이 3 μm 인 950 g의 육방정 질화붕소 분말(보로니트® S1, 독일 소재의 에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것; 레이저 회절(마스터사이저 2000, 말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가

측정됨)을 Al 페이스트(등급 스타파 알루퍼(STAPA Alupor) SK I-NE/75, 독일 펠덴 소재의 에카르트 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것)로부터의 50 g의 알루미늄 분말과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 사용하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 롤러 압축기 내에서 과립을 생성한다.

[0165] 유동하는 질소 분위기에서 1950°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 1950°C의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0166] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0167] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0168] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

실시예 19 내지 실시예 24

[0170] 실시예 18을 반복하지만, 응집체를 생성하기 위한 분말 혼합물 내의 알루미늄 분말(등급 스타파 알루퍼 SK I-NE/75)의 비율 및 질화 온도를 표 1의 데이터에 따라 변화시킨다.

[0171] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오그래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0172] 실시예 23에서 얻어진 질화붕소 응집체에 대하여 실시예 9에 따른 Al 결정을 수행하였다. 얻어진 측정값은 26.4 중량%이다.

[0173] 실시예 23으로부터의 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 텍스처 지수(TI)를 결정하였으며, 이는 2.7이었다. 이 값은 이 응집체가 강하게 텍스처화되지 않고 대체로 등방성임을 나타낸다.

[0174] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

실시예 25

[0176] 1차 입자 크기 d_{50} 이 3 μm 인 900 g의 육방정 질화붕소 분말(보로니트® S1, 에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것; 마스터사이저 2000(말번, 습식 측정)에 의해 입자 크기가 측정됨)을 100 g의 TiO_2 나노 분말(홈비테크(Hombitech), 독일 뒤스부르크 소재의 작트레벤(Sachtleben))과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 사용하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 롤러 압축기 내에서 과립을 생성한다.

[0177] 유동하는 질소 분위기에서 1950°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 1950°C의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0178] 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 회절 시험에서, 결합 상 TiN 및 TiB_2 를 검출할 수 있었다.

[0179] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0180] 실시예 1에 기술된 바와 같이, 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0181] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체

체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0182] 실시예 26

실시예 25를 반복하지만, TiB_2 를 Ti-함유 결합 상 원료로서 사용한다. 사용된 TiB_2 분말(에에스카 게엠베하 운트 코. 카게)의 평균 입자 크기 d_{50} 은 $16.5 \mu m$ 이며, 분말 혼합물 내의 TiB_2 의 비율은 10 중량%이다.

질화 후에, 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 회절 시험에서, 결합 상 TiN 및 TiB_2 를 검출할 수 있었다.

표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0186] 실시예 27

실시예 25를 반복하지만, Ti 분말을 결합 상 원료(미세 분말(Fine Powder) 98+, No. 1.12379.0250, 독일 다름슈타트 소재의 메르크(Merck))로서 사용한다.

질화 후에, 주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 회절 시험에서, 결합 상 TiN 및 TiB_2 를 검출할 수 있었다.

표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0190] 실시예 28

총 산소 함량이 8 중량%인 900 g의 비정질 질화붕소 분말(에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것)을 100 g의 TiO_2 나노분말(홈비테크, 독일 뒤스부르크 소재의 작트레벤)과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 사용하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 롤러 압축기 내에서 과립을 생성한다.

유동하는 질소 분위기에서 $1950^\circ C$ 에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. $1950^\circ C$ 의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 $17.5^\circ C/min$ 으로 가열한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 $200 \mu m$ 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

주 상으로서의 육방정 질화붕소에 더하여, X선 회절 시험에서, 결합 상 TiN 및 TiB_2 를 검출할 수 있었다.

주사 전자 현미경(SEM) 시험은 질화 어닐링이 질화붕소의 강한 결정 성장을 야기시킨다는 것을 입증할 수 있었다. SEM에서 검출가능한 응집체 내의 육방정 질화붕소의 평균 1차 입자 크기는 대략 12 내지 $15 \mu m$ 이다.

대조적으로, 이미 결정질 육방정 질화붕소를 사용한 실시예들(실시예 28 내지 실시예 30을 제외한 모든 실시예들)에서는 결정 성장을 관찰할 수 없었다.

실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 $200 \mu m$ 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

실시예 1에 기술된 바와 같이, 질화물-결합된 응집체의 100 내지 $200 \mu m$ 의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0199] 실시예 29

실시예 28을 반복하지만, TiB_2 를 Ti-함유 결합 상 원료로서 사용한다. 사용된 TiB_2 분말(에에스카 게엠베하 운트 코. 카게)의 평균 입자 크기 d_{50} 은 $16.5 \mu m$ 이며, 분말 혼합물 내의 TiB_2 의 비율은 10 중량%이다.

[0201] 질화 후에, 주 상으로서의 육방정 질화봉소에 더하여, X선 회절 시험에서, 결합 상 TiN 및 TiB₂를 검출할 수 있었다.

[0202] 실시예 28에서와 같이, 주사 전자 현미경(SEM) 시험은 질화 어닐링이 질화봉소의 강한 결정 성장을 야기시킨다는 것을 입증할 수 있었다. SEM에서 검출가능한 응집체 내의 육방정 질화봉소의 평균 1차 입자 크기는 대략 12 내지 15 μm 이다.

[0203] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d₅₀ 및 d₉₀ 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0204] 실시예 30

[0205] 실시예 28을 반복하지만, Ti 분말을 결합 상 원료(미세 분말 98+, No. 1.12379.0250, 독일 다름슈타트 소재의 메르크)로서 사용한다.

[0206] 질화 후에, 주 상으로서의 육방정 질화봉소에 더하여, X선 회절 시험에서, 결합 상 TiN 및 TiB₂를 검출할 수 있었다.

[0207] 실시예 28에서와 같이, 주사 전자 현미경(SEM) 시험은 질화 어닐링이 질화봉소의 강한 결정 성장을 야기시킨다는 것을 입증할 수 있었다. SEM에서 검출가능한 응집체 내의 육방정 질화봉소의 평균 1차 입자 크기는 대략 12 내지 15 μm 이다.

[0208] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d₅₀ 및 d₉₀ 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0209] 실시예 31

[0210] 1차 입자 크기 d₅₀이 3 μm 인 860 g의 육방정 질화봉소 분말(보로니트® S1, 에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것; 마스터사이저 2000(말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 140 g의 질화알루미늄 분말(등급 B, d₅₀ = 3.4 μm , 하.체. 스타르크(H.C. Starck))과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 사용하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 롤러 압축기 내에서 과립을 생성한다.

[0211] 유동하는 질소 분위기에서 1950°C에서 2시간 동안 과립의 온도 처리를 수행한다. 1950°C의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 어닐링된 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0212] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화봉소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0213] 실시예 1에 기술된 바와 같이, 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0214] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d₅₀ 및 d₉₀ 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0215] 실시예 32

[0216] 1차 입자 크기 d₅₀이 3 μm 인 550 g의 육방정 질화봉소 분말(보로니트® S1, 독일 소재의 에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것; 레이저 회절(마스터사이저 2000, 말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 A1 페이스트(등급 스타파 알루미늄 SK I-NE/75, 독일 펠덴 소재의 에카르트 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것)로부터의 450 g의 알루미늄 분말과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 사용하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 롤러 압축기 내에서 과립을 생성한다.

[0217] 유동하는 질소 분위기에서 1950°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0218] 육방정 질화붕소에 더하여, X선 라디오크래피를 사용하여, 얻어진 질화붕소 응집체에서 질화알루미늄을 검출할 수 있다.

[0219] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0220] 실시예 1에 기술된 바와 같이, 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0221] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0222] 실시예 33 및 실시예 34

[0223] 결합 상 원료의 양을 표 1에 지정된 바와 같이 변화시켜서, 실시예 32에 따라 실시예 33 및 실시예 34를 생성하였다. 결합 상 원료를 실시예 32에 따라 1950°C에서 질화물성 결합 상으로 전환시킨다.

[0224] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0225] 실시예 35

[0226] 1차 입자 크기 d_{50} 이 12 μm 인 700 g의 육방정 질화붕소 분말(에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게; 레이저 회절(마스터사이저 2000, 말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 AI 페이스트(등급 스타파 알루미 SK I-NE/75, 독일 펠텐 소재의 에카르트 게엠베하 운트 코. 카게로부터의 것)로부터의 300 g의 알루미늄 분말과 혼합하고, 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 사용하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 롤러 압축기 내에서 과립을 생성한다.

[0227] 유동하는 질소 분위기에서 1950°C에서 2시간 동안 결합 상의 질화를 수행한다. 얻어진 질화물-결합된 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0228] X선 라디오크래피를 사용하여, 얻어진 응집체에서 질화알루미늄 및 육방정 질화붕소를 검출할 수 있다.

[0229] 실시예 1에 기술된 바와 같이, (생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 에폭사이드 중에 40 부피%로 하여) 열전도율을 결정하기 위한 샘플을 생성한다.

[0230] 실시예 1에 기술된 바와 같이, 질화물-결합된 응집체의 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0231] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d_{50} 및 d_{90} 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm 의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 본 발명에 따른 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

[0232] 비교예 1

[0233] 1차 입자 크기 d_{50} 이 3 μm 인 1000 g의 육방정 질화붕소 분말(보로니트® S1, 에에스카 세라믹스 게엠베하 운트 코. 카게; 마스터사이저 2000(말번, 습식 측정)에 의해 1차 입자 크기가 측정됨)을 롤러 블록 상의 PE 병 내에서 그라인딩 볼을 사용하여 12시간 동안 균질화한다. 분말 혼합물을 사용하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 롤러 압축기 내에서 과립을 생성한다.

[0234] 유동하는 질소 분위기에서 1600°C에서 2시간 동안 플레이크의 온도 처리를 수행한다. 1600°C의 최종 온도에 도달할 때까지 이를 17.5°C/min으로 가열한다. 얻어진 BN 플레이크를 200 μm 미만의 크기로 체분리에 의해 분쇄한다.

[0235] 이렇게 생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체를 유성 믹서(고속 믹서 DAC 150.1, 독일 함 소재의 하우렐트로

부터의 것) 내에서 3000 RPM으로 30초 동안 40 부피%의 비율로 에폭시 수지 및 경화제(에포픽스, 독일 빌리히 소재의 슈트루에르스 게엠베하) 중에 균질화한다. 이 혼합물을 실온에서 12시간 동안 그리고 80°C에서 추가 12시간 동안 경화시킨다.

[0236] 경화된 복합재로부터 기계적 가공(소잉 및 밀링/그라인딩)에 의해 치수가 10*10*2 mm³인 샘플을 생성하며, 실시 예 1에 기술된 바와 같이 이 샘플에 대해 열전도율을 결정한다.

[0237] 생성된 200 μm 미만의 질화붕소 응집체로부터, 체분리에 의해 100 μm 미만의 미분을 분리한다. 실시 예 1에 기술된 바와 같이, 이렇게 얻어진 질화붕소 응집체의 100 내지 200 μm의 체 분획에 대해 응집체 안정성을 결정한다.

[0238] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d₅₀ 및 d₉₀ 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

비교예 2 및 비교예 3

[0240] 비교예 1에 따라 비교예 2 및 비교예 3을 생성하였지만, 온도 처리를 1600°C에서 수행하지 않고, 1950°C(비교예 2) 및 2050°C(비교예 3)에서 수행하였으며, 각각의 경우에 2시간 동안 수행하였다.

[0241] 표 1은 출발 혼합물의 조성 및 질화 온도를 나타낸다. 표 2는 응집체의 조성, 응집체 크기 분포의 d₅₀ 및 d₉₀ 값(마스터사이저, 100 내지 200 μm의 체 분획에 대해 초음파 없이 습식 측정), 응집체의 응집체 안정성 및 40 부피% 충전된 에폭시 복합재의 열전도율을 나타낸다.

표 1

예 번호	결합 상 원료의 유형 [종량%]	결합 상 원료의 양 [종량%]	질화봉소 1 차 입자(출발 분말) *) [종량%]	질화 온도 [°C]
실시 예 1	Al 그리트	1	99	2050
실시 예 2	Al 그리트	5	95	1600
실시 예 3	Al 그리트	5	95	1950
실시 예 4	Al 그리트	5	95	2050
실시 예 5	Al 그리트	10	90	1600
실시 예 6	Al 그리트	10	90	1950
실시 예 7	Al 그리트	10	90	2050
실시 예 8	Al 그리트	30	70	1600
실시 예 9	Al 그리트	30	70	1950
실시 예 10	Al 그리트	30	70	2050
실시 예 11	Al 파이로	5	95	1600
실시 예 12	Al 파이로	10	90	1600
실시 예 13	Al 파이로	10	90	1950
실시 예 14	Al 파이로	10	90	2050
실시 예 15	Al 파이로	30	70	1600
실시 예 16	Al 파이로	30	70	1950
실시 예 17	Al 파이로	30	70	2050
실시 예 18	알루페 SK	5	95	1950
실시 예 19	알루페 SK	10	90	1600
실시 예 20	알루페 SK	10	90	1950
실시 예 21	알루페 SK	10	90	2050
실시 예 22	알루페 SK	30	70	1600
실시 예 23	알루페 SK	30	70	1950
실시 예 24	알루페 SK	30	70	2050
실시 예 25	TiO ₂ 분말	10	90	1950
실시 예 26	TiB ₂ 분말	10	90	1950
실시 예 27	Ti 분말	10	90	1950
실시 예 28	TiO ₂ 분말	10	90(비정질 질화봉소)	1950
실시 예 29	TiB ₂ 분말	10	90(비정질 질화봉소)	1950
실시 예 30	Ti 분말	10	90(비정질 질화봉소)	1950
실시 예 31	AlN 분말	14	86	1950
실시 예 32	알루페 SK	45	55	1950
실시 예 33	알루페 SK	60	40	1950
실시 예 34	알루페 SK	75	25	1950
실시 예 35	알루페 SK	30	70(d ₅₀ = 12 μm 인 질화봉소)	1950
비교 예 1	-	0	100	1600
비교 예 2	-	0	100	1950
비교 예 3	-	0	100	2050

*) 달리 나타내지 않는다면 보로니트@-S1 임

(실시 예에 대한 설명 참조)

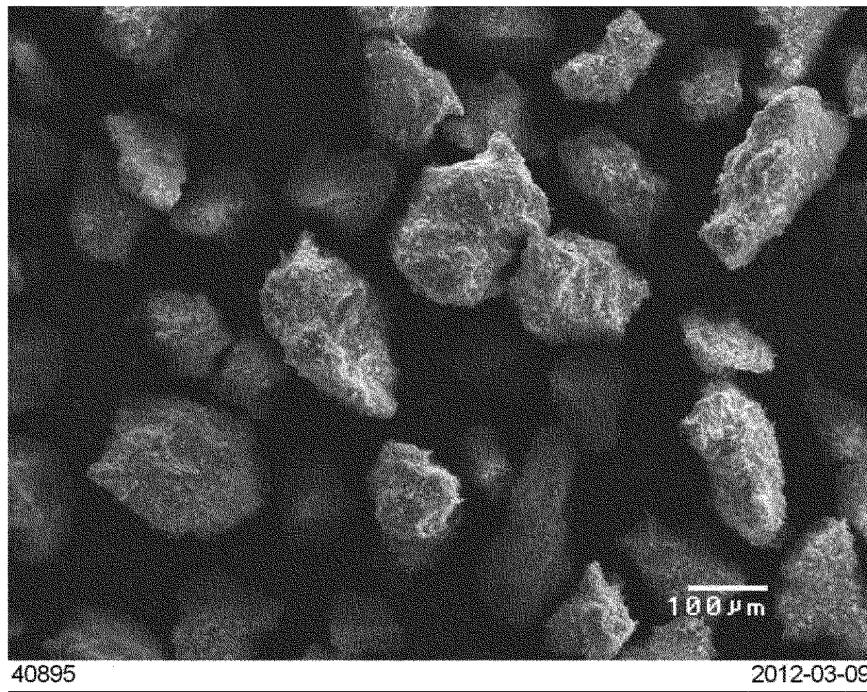
표 2

	응집체					BN 에폭사이드 복합재
예 번호	결합 상		응집체 크기 d_{50} [μm]	응집체 크기 d_{90} [μm]	응집체 안정성 [%]	TC [W/m*K]
	상 (X 선 라디오그래피에 의함)	양 [중량%, 계산값]				
실시 예 1	AlN	1.5	136	223	35	2.71
실시 예 2	AlN	7.4	150	227	70	2.58
실시 예 3	AlN	7.4	142	226	50	2.53
실시 예 4	AlN	7.4	147	240	60	2.61
실시 예 5	AlN	14.5	155	239	80	2.52
실시 예 6	AlN	14.5	141	241	70	2.52
실시 예 7	AlN	14.5	142	224	80	2.46
실시 예 8	AlN	39.5	167	259	100	2.04
실시 예 9	AlN	39.5	163	261	90	2.32
실시 예 10	AlN	39.5	148	238	95	2.65
실시 예 11	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	7.4	135	214	35	2.33
실시 예 12	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14.5	141	226	70	2.46
실시 예 13	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14.5	128	225	45	2.28
실시 예 14	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14.5	135	236	50	2.63
실시 예 15	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39.5	163	256	80	2.09
실시 예 16	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39.5	134	267	90	2.26
실시 예 17	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39.5	145	237	90	2.43
실시 예 18	AlN	7.4	121	211	40	2.72
실시 예 19	AlN	14.5	137	217	45	2.49
실시 예 20	AlN	14.5	134	229	45	2.65
실시 예 21	AlN	14.5	131	209	50	3.02
실시 예 22	AlN	39.5	150	254	80	2.50
실시 예 23	AlN	39.5	158	259	90	2.8
실시 예 24	AlN	39.5	147	245	80	3.20
실시 예 25	TiN/TiB ₂	8	183	293	80	3.74
실시 예 26	TiN/TiB ₂	9	175	280	95	2.97
실시 예 27	TiN/TiB ₂	13	174	279	75	3.56
실시 예 28	TiN/TiB ₂	8	166	260	65	2.25
실시 예 29	TiN/TiB ₂	9	170	268	70	2.78
실시 예 30	TiN/TiB ₂	13	170	269	70	2.7
실시 예 31	AlN	14	136	215	35	2.29
실시 예 32	AlN	55.4	180	292	95	1.90
실시 예 33	AlN	69.5	181	298	95	1.98
실시 예 34	AlN	82.0	171	271	100	1.72
실시 예 35	AlN	39.5	172	285	80	1.99
비교 예 1	-	0	141	223	20	2.02
비교 예 2	-	0	139	226	30	2.42
비교 예 3	-	0	144	233	25	2.58

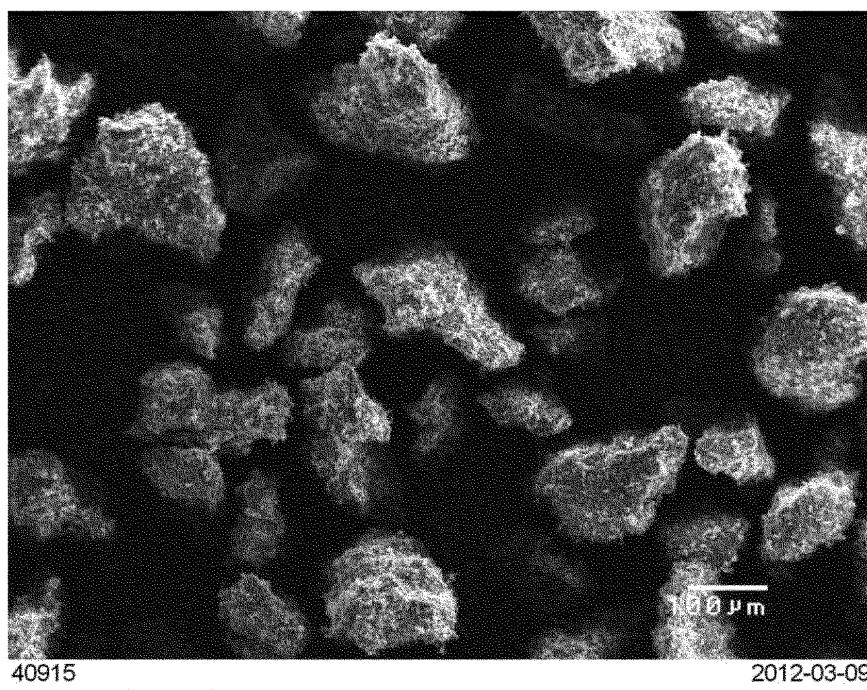
[0243]

도면

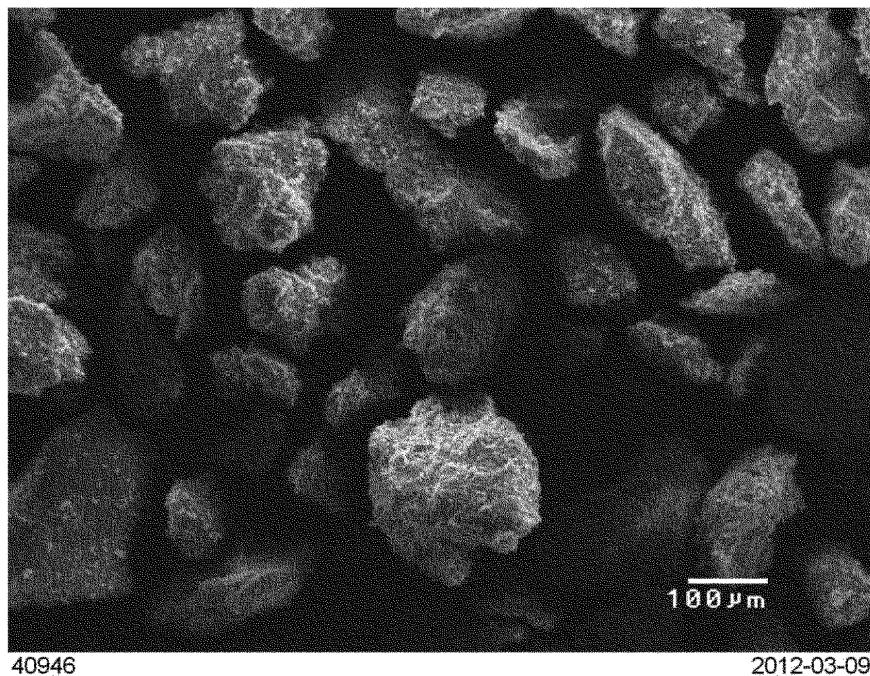
도면1



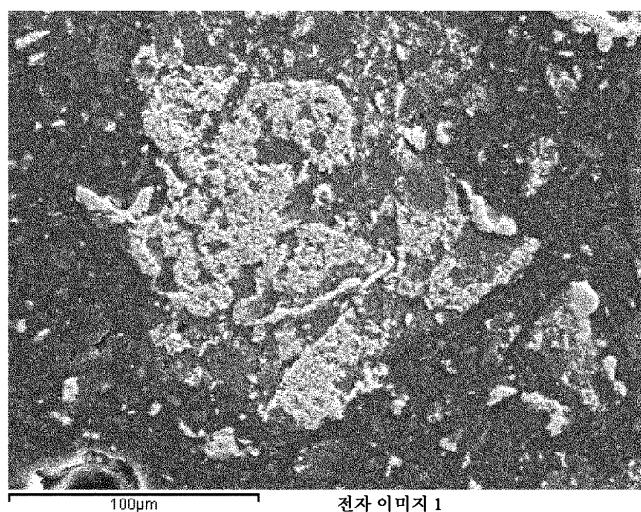
도면2



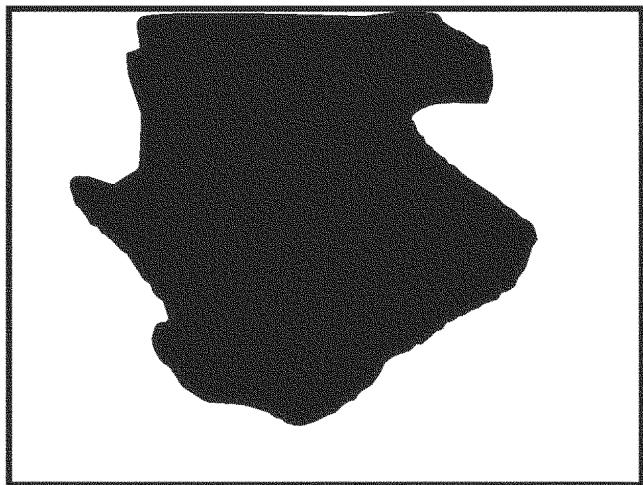
도면3



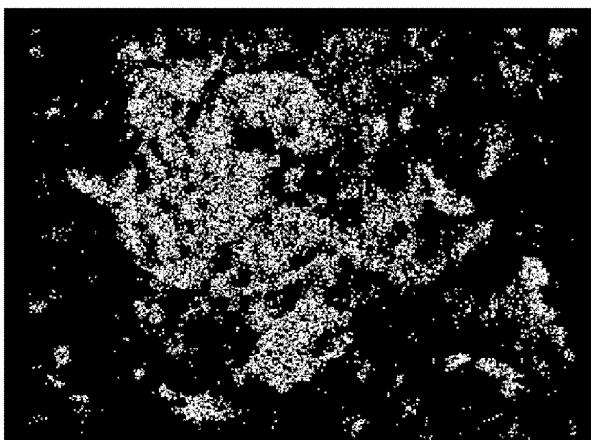
도면4a



도면4b

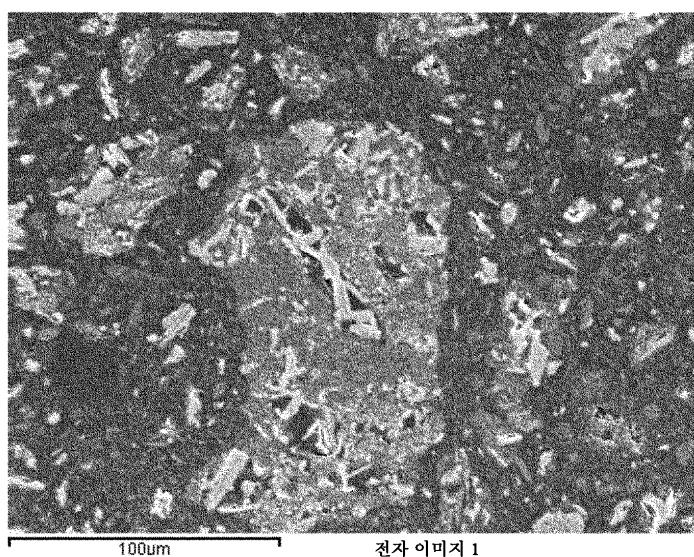


도면4c

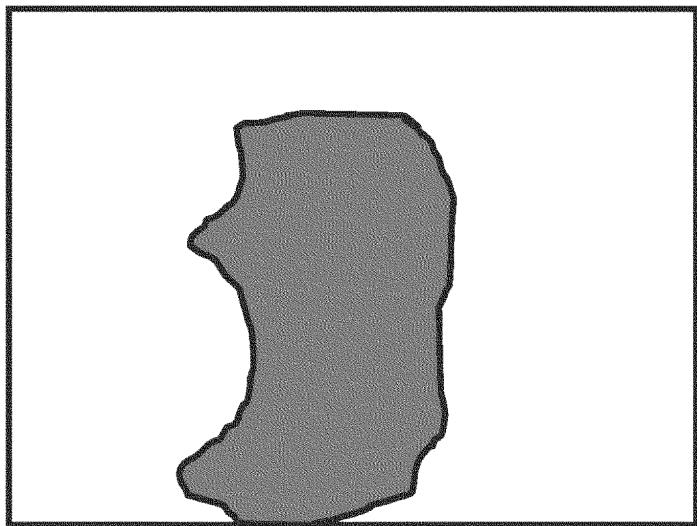


Al Ka1

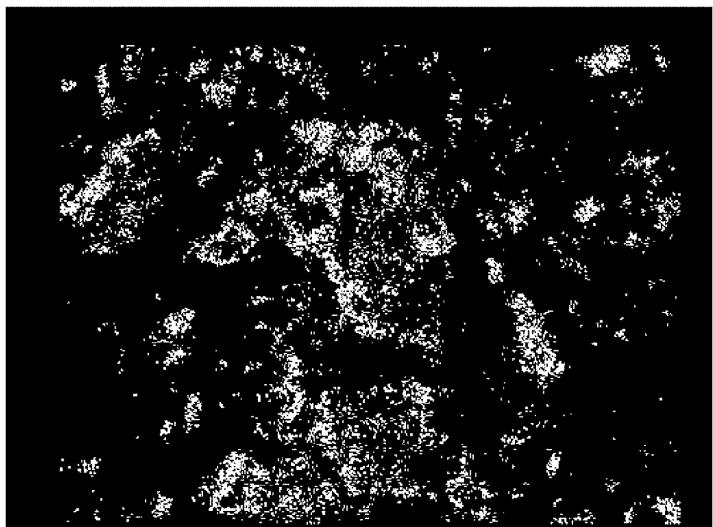
도면5a



도면5b

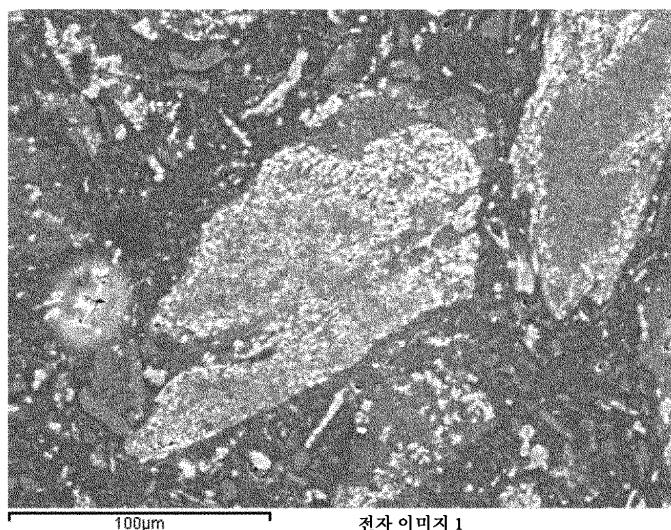


도면5c



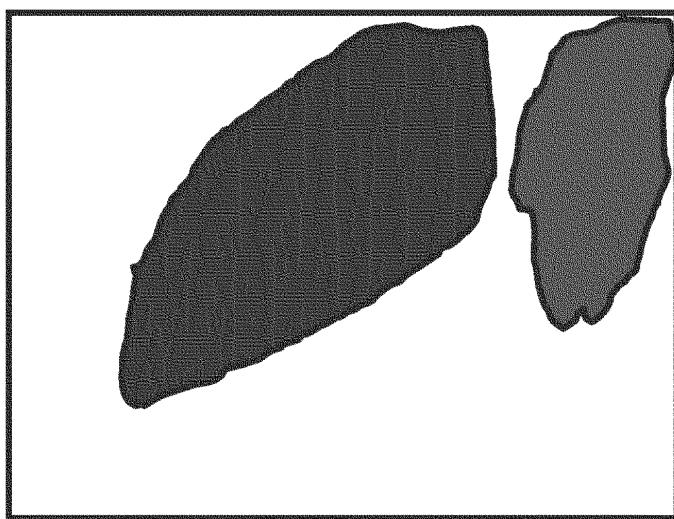
Al Ka1

도면6a

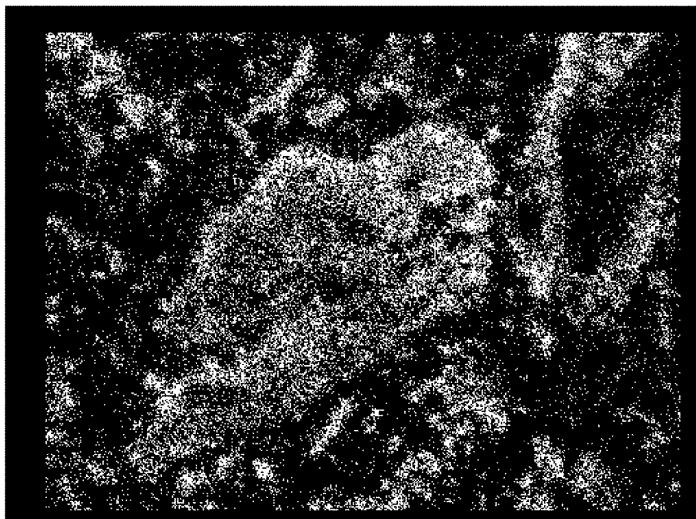


예시 1: 응집체의 좌측 SEM 이미지

도면6b



도면6c



Al Ka1