

(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2010-59025

(P2010-59025A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.

C O 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 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-228089 (P2008-228089)
 (22) 出願日 平成20年9月5日 (2008.9.5)

(71) 出願人 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (72) 発明者 吉原 秀輔
 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社
 カネカ内
 (72) 発明者 松本 一昭
 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社
 カネカ内

(54) 【発明の名称】 六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】

大粒径かつ高結晶性の h - B N 粉末を高効率にて製造する製造方法を提供する。

【解決手段】

窒化ホウ素 1 0 0 重量部、ホウ酸マグネシウム 0 . 1 ~ 2 0 重量部、ホウ酸カルシウム 0 . 1 ~ 2 0 重量部を含有する混合物を、非酸化性雰囲気ガス下、温度 1 9 0 0 ~ 2 2 0 0 で焼成して窒化ホウ素を結晶化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。窒化ホウ素をホウ酸マグネシウムのみと、またはホウ酸カルシウムのみと混合して焼成するよりも、生成する h - B N が高結晶でかつ、粒径が大きくなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化ホウ素 100 重量部、ホウ酸マグネシウム 0.1 ~ 20 重量部、ホウ酸カルシウム 0.1 ~ 20 重量部を含有する混合物を、非酸化性雰囲気ガス下、温度 1900 ~ 2200 で焼成して窒化ホウ素を結晶化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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、六方晶窒化ホウ素 (h-BN) 粉末の製造方法に関する。さらに詳しくは、窒化ホウ素 100 重量部、ホウ酸マグネシウム 0.1 ~ 20 重量部、ホウ酸カルシウム 0.1 ~ 20 重量部を含有する混合物を、非酸化性雰囲気ガス下、温度 1900 ~ 2200 で焼成して窒化ホウ素を結晶化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に関する。

10

【背景技術】

【0002】

h-BN 粉末は、黒鉛類似の層状構造を有し、熱伝導性、絶縁性、化学的安定性、固体潤滑性、耐熱衝撃性などの特性に優れたものであることから、固体潤滑・離型剤、樹脂、ゴム、グリース等の充填材、耐熱性・絶縁性焼結体製造用原料などに応用されている。六方晶窒化ホウ素粉末の工業的な製造方法としては、ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ砂、等のホウ素含有化合物と、メラミン、尿素、ジシアンジアミド、アンモニア、窒素、等の窒素含有化合物とを加熱雰囲気下に反応させる方法で製造されている。

20

【0003】

これら製造方法の中でも、特許文献 1 にはアルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩と含窒素化合物の粉末とを、650 ~ 1100 の温度に加熱したのち洗浄して窒化ホウ素を製造する方法が記載されている。

【0004】

特許文献 2 にはホウ酸マグネシウム及び / 又はホウ酸カルシウムで構成されている粒子と、非晶質窒化ホウ素粒子及び / 又は六方晶窒化ホウ素粒子を、ホウ酸塩粒子の含有割合が 25 ~ 75 % となるように混合し、非酸化性雰囲気下、温度 1700 ~ 2200 で焼成することを特徴とする窒化ホウ素被覆球状ホウ酸塩粒子の製造方法が記載されている。

30

【特許文献 1】特開平 5 - 170407

【特許文献 2】特開 2001 - 122615

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 の方法で窒化ホウ素を製造する場合はアルカリ金属のまたはアルカリ土類金属のホウ酸塩を使用しているものの、焼成温度が 650 ~ 1100 の範囲であるがために低結晶性で小粒径の窒化ホウ素であった。

【0006】

40

特許文献 2 の方法で窒化ホウ素を製造する場合は、金属ホウ酸塩をコアにして窒化ホウ素被覆球状ホウ酸塩粒子を製造することを特徴としており、窒化ホウ素の高結晶化が目的ではなく粒径に関しても述べられていない。

【0007】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、大粒径でかつ高結晶性の六方晶窒化ホウ素粉末を高効率にて製造する方法を見出すという課題を実現させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは鋭意検討した結果、窒化ホウ素をホウ酸マグネシウムのみと、またはホウ酸カルシウムのみと混合して焼成するよりも、ホウ酸マグネシウムとホウ酸カルシウム併

50

用して含有する混合物を、非酸化性雰囲気ガス下、温度 1900 ~ 2200 で焼成して窒化ホウ素を結晶化することにより、生成する h - BN が高結晶でかつ、粒径が大きくなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち本発明の第一は、1) 窒化ホウ素 100 重量部、ホウ酸マグネシウム 0.1 ~ 20 重量部、ホウ酸カルシウム 0.1 ~ 20 重量部を含有する混合物を、非酸化性雰囲気ガス下、温度 1900 ~ 2200 で焼成して窒化ホウ素を結晶化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に関する。

【発明の効果】

【0010】

上記のごとく、窒化ホウ素をホウ酸マグネシウムのみ、またはホウ酸カルシウムのみと混合して焼成するよりも、ホウ酸マグネシウムとホウ酸カルシウムを併用して含有する混合物を、非酸化性雰囲気ガス下、温度 1900 ~ 2200 で焼成して窒化ホウ素を結晶化することにより、高結晶でかつ、大粒径の h - BN 粉末を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明で使用される窒化ホウ素の粒径、結晶性などは特に限定されず、例えば結晶の未発達な粗製窒化ホウ素粉末が使用できる。粗製窒化ホウ素粉末の製造法としてはホウ素含有化合物と、窒素含有化合物とを加熱雰囲気下に反応させる方法が挙げられる。

【0012】

ホウ素含有物質としては、ホウ酸、酸化ホウ素、無機又は有機化合物のホウ酸塩、ハロゲン化ホウ素、ボラジン、ボロシロキサン、等さまざまな化合物が使用可能であるが、経済性や反応性等の観点から、ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ砂を始めとするアルカリ金属またはアルカリ土類金属のホウ酸塩、等のホウ素化合物を好適に用いることが可能である。ホウ酸及び酸化ホウ素としては、オルトホウ酸 (H_3BO_3)、メタホウ酸 ($HB O_2$)、テトラホウ酸 ($H_2B_4O_7$)、無水ホウ酸 (B_2O_3) など、一般式 (B_2O_3) · (H_2O) x [但し、x = 0 ~ 3] で示される化合物の 1 種又は 2 種以上が好適である。

【0013】

本発明で使用される窒素含有物質としては、分子中に窒素原子を含有する物質であればよく、有機窒素化合物、無機窒素化合物、窒素単体およびこれらの混合物などが使用可能である。

【0014】

窒素含有物質のうち有機窒素化合物としてはさまざまな物質が使用可能であるが、窒素含有量、経済性、反応性等の観点から、メラミン、尿素、等の NH_2 基を有する有機化合物、有機アンモニウム塩、アミド化合物、 $N \equiv C$ - 基を有する有機化合物、等が好適である。これらの中でも、メラミン、尿素が特に好ましく用いられる。窒素含有物質のうち、無機の窒素化合物としては、アンモニアガス、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアンモニウム塩、等を例示することができる。また窒素単体としては、窒素ガス、液体窒素、等を例示することができる。

【0015】

これらホウ素含有物質及び窒素含有物質を 1300 以下で反応させて粗製 h - BN 粉末を得る工程においては、予めホウ素含有物質と窒素含有物質とを反応させておいても良いし、未反応のまま炉に仕込んでそのまま焼成してもよい。また窒素含有物質がアンモニアガスや窒素ガスなどの気体である場合には、ホウ素含有物質のみを炉内に仕込んだ後、炉内を所定のガスに置換し、そのまま加熱すれば良い。あるいはホウ素含有物質及び窒素含有物質を炉内に仕込んだ後、雰囲気をアンモニアガスや窒素ガスなどの気体で置換することにより、より効率よく窒素を導入することが可能であるが、雰囲気はこれらに限定されるものではなく、一般的な不活性ガス雰囲気下でも可能である。さらには少量の水分や酸素が混入していてもかまわない。

【0016】

炉の最高温度は1300以下であれば特に制限は無いが、炉の設備コストや加熱に要するユーティリティーのコストを考慮すると、好ましくは1250以下、より好ましくは1200以下である。炉の最高温度が1300を超えると、炉に特殊な耐熱素材や高価な断熱材が必要となり設備コストアップになるほか、加熱に要するユーティリティーのコストも高額となってしまう、得られるh-BN粉末がコストアップする原因となる。また1300を超えて加熱するとh-BN粉末の結晶化が中途半端に進行してしまうため、一旦取り出した後再度加熱した際に再結晶化が進行しづらくなる。昇温速度、降温速度、最高温度での処理時間、等には特に制限は無い。

【0017】

このようにして得られる粗製窒化ほう素粉末と、ほう酸マグネシウムおよびほう酸カルシウムを含有する混合物を、非酸化性雰囲気ガス下、温度1900～2200で焼成して窒化ほう素を結晶化することにより、容易に高結晶でかつ、大粒径のh-BN粉末を製造することが可能となる。本発明の効果を損なわない範囲で、ほう酸マグネシウムおよびほう酸カルシウム以外の金属ほう酸塩を少量添加してもよい。

【0018】

h-BN粉末の結晶性の評価については、通常、粉末X線回折法による黒鉛化指数(GI=Graphitization Index)が用いられる。GIは、X線回折図の(100)、(101)及び(102)線の積分強度比すなわち面積比を、 $GI = \{ \text{面積} \{ (100) + (101) \} \} / \{ \text{面積} (102) \}$ 、によって求めることができ(J.Thomas, et.al, J.Am.Chem.Soc.84,4619(1962))、この値が小さいほど結晶性が高い。

【0019】

上記のようにGIは六方晶窒化ほう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り完全に結晶化(黒鉛化)したものではGI=1.60になるとされている。しかし、高結晶性でかつ粒子が十分に成長した六方晶窒化ほう素粉末の場合、粉末が配向しやすいためGIはさらに小さくなる。

【0020】

またh-BNの粒径の評価については、レーザー散乱式粒度測定装置「マイクロトラック」にて測定される体積分布50%の粒径をh-BNの平均粒径とした。

【0021】

窒化ほう素の結晶化度を高め、粒径を大きくするためには、窒化ほう素100重量部あたり、ほう酸マグネシウムおよびほう酸カルシウムの含有量がそれぞれ0.1重量部以上であることが必須であり、5重量部以上であることが好ましく、さらには8重量部以上であることが好ましい。窒化ほう素の収率を高めるためにはほう酸マグネシウムおよびほう酸カルシウムの含有量がそれぞれ20重量部以下であることが好ましく、さらには15重量部以下であることが好ましい。ほう酸マグネシウムとほう酸カルシウムの重量比は生成するh-BNの結晶化度を高くし、かつ粒径を大きくするためには3:1～1:3であることが好ましく、2:1～1:2であることがより好ましく、1.1:1～1:1.1であることが特に好ましい。ほう酸マグネシウムの重量比が3:1よりも大きくなる場合、h-BNの高結晶化が進行しない場合があり、ほう酸カルシウムの重量比が1:3よりも大きくなる場合、h-BNの大粒径化が進行しない場合がある。

【0022】

窒化ほう素とほう酸マグネシウム、ほう酸カルシウム等の金属ほう酸塩との混合物の作成方法としては、予め製造した金属ほう酸塩を窒化ほう素に所定量添加してもよいし、ほう素化合物および金属化合物を窒化ほう素に添加した後、加熱し系中で反応させて所定量の金属ほう酸塩を生じさせてもよい。本発明で使用されるほう素化合物は、オルトほう酸(H_3BO_3)、メタほう酸($HB O_2$)、テトラほう酸($H_2B_4O_7$)、無水ほう酸(B_2O_3)など、一般式(B_2O_3)・(H_2O)_x〔但し、 $x = 0 \sim 3$ 〕で示される化合物の一種又は二種以上であるが、なかでも金属のほう酸塩を形成するのに容易な無水ほう酸が本発明には好適である。マグネシウム化合物は、固体のほう酸マグネシウムでもよいが、無水ほう酸と反応してほう酸マグネシウムを生成し得る化合物、特に安価で入手が容易な炭

酸マグネシウム (MgCO_3) または水酸化マグネシウム (Mg(OH)_2) が好ましい。カルシウム化合物は、固体のホウ酸カルシウムでもよいが、ホウ酸と反応してホウ酸カルシウムを生成し得る化合物、特に安価で入手が容易な炭酸カルシウム (CaCO_3) が好ましい。

【0023】

出発原料の混合は、ボールミル、リボンプレンダー、ヘンシェルミキサーのような適当な装置で乾燥状態で互いに混合又はブレンドすることができる。

【0024】

混合 / ブレンド工程後の乾燥は $150 \sim 250$ の温度で任意に実施される。乾燥操作は、空气中で実施してもよいし、或いは窒素又はアンモニア雰囲気中で実施してもよい。乾燥時間は、乾燥温度に依存するとともに、乾燥工程を静的雰囲気中で実施するか或いは循環空気又はガス気流中で実施するかに依存する。

10

【0025】

高結晶化は、非酸化性ガス雰囲気下、温度 $1900 \sim 2200$ で行われる。 1900 未満では h-BN の結晶化と大粒径化が十分に進行しない。また、 2200 を超えると六方晶窒化ホウ素が分解する。さらに純度の高い窒化ホウ素を得るためには窒化ホウ素を高結晶化する工程にて、結晶化触媒として用いた金属ホウ酸塩の沸点以上かつ窒化ホウ素の分解温度以下の温度で加熱して結晶化触媒を揮発させてもよい。結晶化触媒を揮発させる場合、とくに、ホウ酸マグネシウムの沸点以上の温度で加熱してホウ酸マグネシウムを揮発させることが好ましい。ホウ酸マグネシウムを揮発させるときの温度は 1950 以上が好ましい。結晶化触媒としてホウ酸マグネシウム以外の金属ホウ酸塩を併用する場合は、沸点が 2200 未満のものを選ぶことが好ましい。ただしホウ酸カルシウムは、沸点が窒化ホウ素の分解温度より高く、揮発させることが困難である。

20

【0026】

非酸化性ガス雰囲気を形成するガスとしては、窒素ガス、アンモニアガス、水素ガス、メタン、プロパンなどの炭化水素ガス、ヘリウム、アルゴンなどの希ガスが使用される。これらのうち、入手しやすく安価でありしかも $2000 \sim 2200$ の高温域においては六方晶窒化ホウ素の分解を抑制する効果の大きい窒素ガスが最適である。

【0027】

焼成炉としては、マッフル炉、管状炉、雰囲気炉などのバッチ式炉や、ロータリーキルン、スクリーコンベヤ炉、トンネル炉、ベルト炉、プッシャー炉、竪型連続炉などの連続式炉が用いられる。これらは目的に応じて使い分けられ、例えば多くの品種の六方晶窒化ホウ素を少量ずつ製造するときはバッチ式炉が、一定の品種を多量製造するときは連続式炉が採用される。

30

【0028】

以上のようにして製造された六方晶窒化ホウ素粉末組成物は、必要に応じて粉碎、分級、洗浄、乾燥などの後処理工程を経た後、実用に供される。具体的な用途としては、焼結体原料、離型剤、固体潤滑剤、フィラーなどが挙げられる。本発明の六方晶窒化ホウ素粉末組成物は、タッブ密度が高く樹脂への配合が容易なので、樹脂用のフィラーとして特に好適である。

40

【0029】

本発明の六方晶窒化ホウ素粉末組成物は熱伝導性フィラーとして樹脂に配合することができる。樹脂としては熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、いずれにも効果的に使用可能である。射出成形などにより成形が容易であるという点からは、熱可塑性樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、硬化性シリコン系樹脂、硬化性アクリル系樹脂、などが好ましく使用可能である。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレンなどの芳香族ビニル系樹脂、ポリアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニルなどの塩素系樹脂、ポリメチルメタクリレート等のポリメタアクリル酸エステル系樹脂やポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンや環状ポリオレフィン樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニルなどのポリビニルエステル系樹脂

50

、ポリビニルアルコール系樹脂及びこれらの誘導体樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂やポリ
アクリル酸系樹脂及びこれらの金属塩系樹脂、ポリ共役ジエン系樹脂、マレイン酸やフマ
ル酸及びこれらの誘導体を重合して得られるポリマー、マレイミド系化合物を重合して得
られるポリマー、非晶性半芳香族ポリエステルや非晶性全芳香族ポリエステルなどの非晶
性ポリエステル系樹脂、結晶性半芳香族ポリエステルや結晶性全芳香族ポリエステルなど
の結晶性ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリアミドや脂肪族 - 芳香族ポリアミドや全芳香族
ポリアミドなどのポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポ
リスルホン系樹脂、ポリアルキレンオキシド系樹脂、セルロース系樹脂、ポリフェニレン
エーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリケトン樹脂、ポリイミド系樹脂
、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、フェノキシ系樹脂、
フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、液晶ポリマー、およびこれら例示されたポリマーのラン
ダム・ブロック・グラフト共重合体、等が挙げられる。これらの樹脂は、それぞれ単独
で、あるいは２種以上の複数を組み合わせる用いることができる。２種以上の樹脂を組み
合わせて用いる場合には、必要に応じて相溶化剤等を添加して用いることもできる。これ
ら樹脂は、目的に応じて適宜使い分ければよい。本発明の六方晶窒化ホウ素粉末組成物は
微量にホウ酸マグネシウムを含有するが、水和物をつくりにくいために、熱硬化性樹脂、
熱可塑性樹脂に関わらず特に加水分解性の樹脂であるポリエステル系、ポリカーボネート
系、アクリル系樹脂、液晶ポリマーの劣化を起こしにくい。

10

【００３０】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法としては特に限定されるものではない。例えば
、上述した成分や添加剤等を乾燥させた後、単軸、２軸等の押出機のような溶融混練機に
て溶融混練することにより製造することができる。

20

【００３１】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形加工法としては特に限定されず、例えば、熱可塑性
樹脂について一般に用いられている成形法、例えば、射出成形、ブロー成形、押出成形、
真空成形、プレス成形、カレンダー成形等が利用できる。これらの中でも成形サイクルが
短く生産効率に優れること、本組成物が射出成形時の流動性が良好であるという特性を有
していること、などから、射出成形法により射出成形することが好ましい。

【実施例】

【００３２】

次に、本発明の六方晶窒化ホウ素粉末の製造方法について、実施例に基づいてさらに詳
細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに制限されるものではない。

30

【００３３】

実施例１：

非晶質窒化ホウ素粉末１００重量部、無水ホウ酸１０重量部、炭酸マグネシウム７．５
重量部、重質炭酸カルシウム７．５重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、窒化ホウ
素製ルツボに仕込み、窒素雰囲気下３００℃まで１０℃／分、２０５０℃まで５℃／分の
昇温速度で加熱し、２０５０℃で２時間焼成・結晶化させた。得られた焼成物を粉碎して
鱗片形状六方晶窒化ホウ素粉末を得た。結晶化触媒を硝酸水溶液で除去し、次いで１５０℃
で乾燥した。得られたｈ - BN粉末の結晶化度、平均粒径を以下に従って測定した。

40

【００３４】

１）黒鉛化指数（GI）

粉末X線回折装置（PANalytical X'Pert PRO[スペクトリス（株）]）を用い、表１に示
す条件で測定した。

【００３５】

【表 1】

検出器	X' Celerator (半導体アレイ検出器)		
使用 X 線	Cu・K α 線	走査速度	1.11° / sec
フィルター	Ni フィルター	サンプリング間隔	0.017°
X 線強度	45kV・40mA	ダイバージェンススリット	自動
角度域	2 θ = 3~90°	アンチスキャッタスリット	1°

【0036】

2) 平均粒径

10

100ml ビーカーにヘキサメタリン酸ナトリウム(試薬1級)20重量%水溶液15mlを入れ、この水溶液にh-BN粉末60mgを投入し、超音波分散器で40分間分散し、それをレーザー散乱式粒度測定装置器(MICROTRAC HRA[日機装(株)]9320-X100)のチェンバー内に入れ、測定レンジ0.1~1000 μ m、測定時間120秒にて体積分布を測定し、測定される体積分布50%の粒径をh-BNの平均粒径とした。

【0037】

実施例2、3および比較例1、2

非晶質窒化ホウ素粉末100重量部とし表2に示す条件にしたこと以外は、実施例1に準じてh-BN粉末を製造した。

20

【0038】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
酸化ホウ素(部)	10	10	10
炭酸マグネシウム(部)	7.5	10	5
炭酸カルシウム(部)	7.5	5	10
焼成温度(℃)	2050	2050	2050

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
酸化ホウ素(部)	10	10	10
炭酸マグネシウム(部)	0	15	12.5
炭酸カルシウム(部)	15	0	2.5
焼成温度(℃)	2050	2050	1850

30

【0039】

表3に製造時に窒化ホウ素100重量部と共存したホウ酸マグネシウムおよびホウ酸カルシウムの量(重量部)と、製造したh-BNのG・Iおよび平均粒径を示す。

【0040】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ホウ酸マグネシウム (部)	8.6	11	6.5
ホウ酸カルシウム (部)	9.2	6.9	12
黒鉛化度 (G. I.)	1.4	1.4	1.3
平均粒径 / μm	18	17	17

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ホウ酸マグネシウム (部)	0	17	15
ホウ酸カルシウム (部)	18	0	3.0
黒鉛化度 (G. I.)	1.3	2.0	1.7
平均粒径 / μm	12	4.5	13