

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4430448号
(P4430448)

(45) 発行日 平成22年3月10日 (2010. 3. 10)

(24) 登録日 平成21年12月25日 (2009. 12. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/52 (2006. 01)

C O 4 B 35/54 A

C O 1 B 31/04 (2006. 01)

C O 1 B 31/04 1 O 1 A

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-112625 (P2004-112625)
 (22) 出願日 平成16年4月7日 (2004. 4. 7)
 (65) 公開番号 特開2005-298231 (P2005-298231A)
 (43) 公開日 平成17年10月27日 (2005. 10. 27)
 審査請求日 平成18年12月14日 (2006. 12. 14)

(73) 特許権者 000219576
 東海カーボン株式会社
 東京都港区北青山1丁目2番3号
 (74) 代理人 100071663
 弁理士 福田 保夫
 (74) 代理人 100098682
 弁理士 赤塚 賢次
 (72) 発明者 山川 昭
 東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内
 (72) 発明者 吉川 祥一
 東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

審査官 正 知晃

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 等方性黒鉛材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素質粉末の骨材成分にピッチ系バインダーを配合して混練し、混練物を粉砕して得た成形粉を等方成形し、次いで、成形体を焼成炭化および黒鉛化する等方性黒鉛材の製造方法において、骨材成分として空気中あるいは非酸化性雰囲気中100～500℃の温度で熱処理して揮発分5～15重量%、平均粒子径1～20μm、酸素含有率0.5～4.0重量%に調整した生コークスを用い、生コークス100重量部に対しピッチ系バインダーを40～150重量部の割合で配合して混練し、混練物を粉砕、粒度調整して、揮発分が20～30重量%、平均粒子径が5～60μm、酸素含有率が0.5～4.0重量%の成形粉を等方成形、焼成炭化および黒鉛化することを特徴とする等方性黒鉛材の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、等方性黒鉛材、特に熱膨張係数が高く、高温下に使用する黒鉛製治具として好適な等方性黒鉛材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

等方性黒鉛材は、摺動部材、放電加工用電極、原子炉用、あるいは半導体製造装置における各種熱処理部材など多くの分野で有用されている。

【0003】

20

しかしながら、等方性黒鉛材は、例えば、半導体のセラミックパッケージの位置決め、リードピン、リードフレームのろう付けなどに使用される等方性黒鉛材の治具においてはセラミック基板と黒鉛治具との熱膨張差に起因する寸法不良、特にリードピン、リードフレームのピッチ間隔の不良などが発生する難点がある。

【0004】

この難点は、基材となる等方性黒鉛材の熱膨張率と、セラミックス基板との熱膨張率を近似させれば防止することが可能であり、そのためには熱膨張率の高い等方性黒鉛材の開発が望まれている。

【0005】

熱膨張率の高い等方性黒鉛材の製造方法として、例えば、特許文献1には微晶質のピッチコークス、フェナンスレンの如きモザイク構造単位が十数ミクロン以下の等方質、微晶質構造をもつコークスを、市販の低膨張性のコークスと適宜混合して骨材とすることにより、各種の被膜材料の熱膨張性と合致した等方性の黒鉛材を得る方法が提案されており、この製造法によれば熱膨張係数として、 $1.0 \sim 8.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度のものが得られるとしている。

【0006】

また、特許文献2には等方性の炭素材として、炭素質原料を加熱処理し、得られる生コークスから軸比が $1.0 \sim 1.3$ 、平均粒径が $1 \sim 20$ ミクロンであり、(a)トルエン不溶分が $90 \sim 98\%$ 、(b)キノリン不溶分が $80 \sim 95\%$ 、(c)揮発分が $5 \sim 20\%$ の3条件の内少なくとも2条件を満足させるコークス分画を溶剤分別法により得、該コークス分画につき等方性加圧成形を為し、焼成あるいは黒鉛化処理を行うことにより得られる、曲げ強度 450 kg/cm^2 以上の等方性炭素材が開示されている。そして、等方性の尺度としてX、Y、Z軸方向の熱膨張係数などを測定しており、それによれば、熱膨張係数として $5.88 \sim 6.32 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度のものが示されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1、2では原料として特殊な性状のコークスを選択使用するため、原料の調製が煩雑となって、コスト上昇を招く問題がある。

【0008】

そこで、本出願人は、特殊性状のコークスを使用することなく、高い熱膨張係数を有するとともに高密度、高強度を備えた等方性黒鉛材を経済的に有利に製造する方法として、炭素質粉末の骨材成分にピッチ系バインダーを配合、混練する混捏工程、混捏物を粉砕して得た粉末を等方成形する工程、成形体を焼成炭化および黒鉛化処理する炭化黒鉛化工程からなる等方性黒鉛材の製造方法において、混捏工程が、揮発分 $5 \sim 15$ 重量%、平均粒子径 $4 \sim 20 \mu\text{m}$ の生コークスと、固定炭素量 $70 \sim 90$ 重量%、揮発分 $10 \sim 30$ 重量%、平均粒子径 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ で、軟化点が 200°C 以上の硬質ピッチを、 $100:40 \sim 250$ の重量比率で配合し、前記生コークス 100 重量部に対して $5 \sim 60$ 重量部のタールを加えて混捏する工程からなり、得られた混捏物を粉砕するに先立って、混捏物を、不活性雰囲気中、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度で熱処理し、前記タール中の揮発分の 30 重量%以上を除去することを特徴とする高熱膨張係数を有する等方性黒鉛材の製造方法(特許文献3)を開発、提案した。この製造方法によれば、 $7.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上の高熱膨張係数を有する等方性の黒鉛材を安価に製造することができる。

【特許文献1】特開昭53-058496号公報

【特許文献2】特開昭59-182213号公報

【特許文献3】特開2002-154874号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者らは、上記の特許文献3の技術をベースとして更に研究を重ねた結果、原料生コークスとして通常の市販品を用い、その性状として揮発分および平均粒子径に加えて酸素含有率を調整することにより、熱膨張係数が高い等方性黒鉛材が得られることを見い出

10

20

30

40

50

した。

【0010】

本発明は、上記の知見に基づいて完成したもので、本出願人が先に開発した上記特許文献3の改良に関するものであって、その目的は高い熱膨張係数を有するとともに高密度、高強度を備えた等方性黒鉛材を経済的に有利に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的を達成するための本発明による等方性黒鉛材の製造方法は、炭素質粉末の骨材成分にピッチ系バインダーを配合して混練し、混練物を粉砕して得た成形粉を等方成形し、次いで、成形体を焼成炭化および黒鉛化する等方性黒鉛材の製造方法において、骨材成分として空気中あるいは非酸化性雰囲気中100～500℃の温度で熱処理して揮発分5～15重量%、平均粒子径1～20μm、酸素含有率0.5～4.0重量%に調整した生コークスを用い、生コークス100重量部に対しピッチ系バインダーを40～150重量部の割合で配合して混練し、混練物を粉砕、粒度調整して、揮発分が20～30重量%、平均粒子径が5～60μm、酸素含有率が0.5～4.0重量%の成形粉を等方成形、焼成炭化および黒鉛化することを構成上の特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明の等方性黒鉛材の製造方法によれば、 $7.0 \times 10^{-6} / K$ (30～900℃)以上の高い熱膨張係数を有するとともに高密度、高強度を備えた等方性黒鉛材を経済的に有利に製造することが可能となる。そして、本発明の製造方法により製造された等方性黒鉛材は、例えば、高温下に使用する黒鉛製治具、あるいは半導体製造装置における各種熱処理部材などとして用いられる黒鉛材として好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

炭素質粉末の骨材成分には市販品である石油系や石炭系の生コークスが用いられ、モザイク状コークス、針状コークスいずれも使用することができる。生コークスは、原油精製または石炭乾留で得られる重質物（ボトムオイルまたはコールタール）を300～550℃程度の温度で加熱して熱分解重合反応を行うことにより得られるもので、各種のコーキング法により製造されている。

【0014】

本発明において使用する生コークスは、上記の市販生コークスを空気中あるいは窒素ガスなどの非酸化性雰囲気中100～500℃の温度で熱処理して、揮発分および酸素含有率を調整した後、粉砕や磨砕して粒度調整を行い、揮発分を5～15重量%、平均粒子径を1～20μm、酸素含有率を0.5～4.0重量%に調整したものが使用される。

【0015】

使用する生コークスの性状をこのように規制する理由は、揮発分が5重量%を下回ると生コークスとバインダーピッチとの密着性が低下して、等方性黒鉛材の熱膨張係数が低くなる。また、15重量%を上回ると生コークスとバインダーピッチとの密着性は向上し、等方性黒鉛材は高密度化し、高熱膨張となるが、生コークスならびにバインダーピッチの熱分解ガス成分の散逸が困難となり、焼成時に割れ易くなるためである。

【0016】

平均粒子径が1μmを下回ると、比表面積が増加するので等方性黒鉛材の密度および強度を維持するためにバインダーピッチ量を増やす必要があるが、バインダーピッチ量が多くなると、焼成時に割れが生じ易くなるうえに等方性黒鉛材の熱膨張係数が低位となる。しかし、平均粒子径が20μmを越える場合にはバインダーピッチ量を少なくできるが、等方性黒鉛材の密度や強度が低下する。

【0017】

生コークスの酸素含有率は、生コークスとバインダーピッチの接触界面の密着性を示す指標となる。生コークスの酸素含有率が少ないと生コークスとバインダーピッチの密着性

10

20

30

40

50

は悪くなり、生コークスの酸素含有率が多くなると密着性は向上する。

【0018】

そして、生コークスの酸素含有率が0.5重量%を下回ると、生コークスとバインダーピッチとの密着性が悪化して熱膨張係数が低位となる。一方、生コークスの酸素含有率が4.0重量%を越える場合は、生コークスとバインダーピッチの密着性は向上し、高密度化および高熱膨張となるが、生コークスおよびバインダーピッチの分解ガスの散逸が困難となり、焼成時に割れ易くなる。また、生コークスの酸素含有率が高くなり過ぎると、生コークスの酸素がバインダーピッチの重縮合を阻害するようになり、十分な密度が得られず、熱膨張係数は低位となる。

【0019】

この生コークスを骨材成分として、ピッチ系バインダーを配合して混練する。ピッチ系バインダーの配合割合は、等方性黒鉛材の密度および強度の向上を図るためにはできるだけ高いことが望ましいが、高い熱膨張係数のものを得るためには少ないことが望ましい。そこで、生コークス100重量部に対して、ピッチ系バインダーを40～150重量部の割合で配合して混練する。

【0020】

ピッチ系バインダーの配合割合が40重量部未満ではバインダー量が少ないため均一組織の混練物が得難く、製造される等方性黒鉛材の比重や強度の低下を招くことになる。一方、配合割合が150重量部を越えると、得られる等方性黒鉛材が発泡するなど組織の均質性が低下して、十分な強度が得られなくなる。好ましい配合割合は生コークス100重量部に対して、50～130重量部である。

【0021】

混練は通常用いられるニーダー、ミキサーなど適宜な手段により行われ、空气中または窒素ガスなどの非酸化性雰囲気中で110～200℃の温度で行うことが望ましい。混練物を粉碎したのち、粒度調整を行って揮発分が20～30重量%、平均粒子径が5～60μm、酸素含有率が0.5～4.0重量%の成形粉を調製する。

【0022】

成形粉の揮発分が20重量%を下回ると得られる等方性黒鉛材の密度や強度などが低下し、30重量%を越えると発泡や割れなどが発生し易くなる。また、成形粉の平均粒子径が5μmを下回ると焼成中の分解ガスが揮散し難く、焼成割れが生じ易くなり、60μmを上回ると十分な強度が得られなくなる。

【0023】

成形粉の酸素含有率が0.5重量%未満では焼成時に発泡割れが起こり易く、バインダーピッチと生コークス間の密着性が低下して熱膨張係数が低位となる。しかし、4.0重量%を上回るとバインダーピッチの重縮合が阻害されて、等方性黒鉛材の密度や強度が十分でなく、熱膨張係数も低位となる。

【0024】

成形粉は、常法に従ってCIP（冷間静水圧）成形により等方成形した後、成形体を非酸化性雰囲気中で800～1500℃の温度で焼成炭化し、更に2200～3000℃の温度で黒鉛化処理して、高い熱膨張係数を有するとともに高密度、高強度を備えた等方性黒鉛材が製造される。

【0025】

以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。

【実施例1】

【0026】

塊状のモザイク状生コークス（三菱化学（株）製）を、乾燥炉により窒素中で500℃の温度で96時間熱処理したのち、粉碎機で粉碎して、揮発分11.4重量%、平均粒子径13.1μm、酸素含有率2.1重量%の生コークスを調製した。この生コークス3kgにバインダーピッチA（JFEスチール（株）製、固定炭素量55%以上、軟化点89～94℃）1.8kgを配合し、捏合機により120℃の温度で混練した。

10

20

30

40

50

【0027】

混練物を粉碎機で粉碎し、粒度調整して揮発分26.7重量%、平均粒子径30.0 μm 、酸素含有率1.9重量%の成形粉を調製し、成形粉をゴム型に装填して脱気した後、水を圧力媒体とするCIP成形機により、98.1MPa (1000 kg/cm²) の圧力で等方成形して、直径60mm、長さ300mmの円柱状成形体を作製した。

【0028】

成形体を、コークス粉を充填した焼成炉に入れ、900℃の温度に加熱して焼成炭化した後、黒鉛化炉で2800℃の温度に加熱して等方性黒鉛材を製造した。この等方性黒鉛材から直径10mm、長さ100mmの試験材を切り出し、下記の方法により(1)嵩比重、(2)熱膨張係数、(3)曲げ強度を測定した。得られた結果を等方性黒鉛材の製造条件を表1に、その特性を表2に示した。

10

【0029】

(1) 嵩比重；ノギスで寸法を測定して体積を算出し、天秤で重量を測定して、嵩比重を算出する。

(2) 熱膨張係数(CTE)；温度範囲30～900℃、標準試料に石英を用いて測定する。

(3) 曲げ強度；JUS R7222に従って測定する。

【実施例2】

【0030】

実施例1と同じ塊状のモザイク状生コークスを用い、乾燥炉により空気中110℃の温度で熱処理したほかは、実施例1と同様の方法で、揮発分12.3重量%、平均粒子径13.5 μm 、酸素含有率3.3重量%の生コークスを調製し、この生コークス3kgにバインダーピッチA1.5kgを配合し、捏合機により120℃の温度で混練した。混練物を粉碎して、粒度調整し、揮発分22.9重量%、平均粒子径39.4 μm 、酸素含有率3.3重量%の成形粉を調製した。この成形粉を用いて実施例1と同じ方法により等方性黒鉛材を製造して、その特性を測定し、結果を表1、表2に併載した。

20

【実施例3】

【0031】

塊状のモザイク状生コークスに変えて塊状の針状生コークス(三菱化学(株)製)を用い、乾燥炉により空気中110℃の温度で熱処理したほかは、実施例1と同様の方法で、揮発分6.3重量%、平均粒子径4.8 μm 、酸素含有率1.1重量%の生コークスを調製し、この生コークス3kgにバインダーピッチA3.3kgを配合し、捏合機により120℃の温度で混練した。混練物を粉碎して、粒度調整し、揮発分27.9重量%、平均粒子径20.8 μm 、酸素含有率2.3重量%の成形粉を調製した。この成形粉を用いて実施例1と同じ方法により等方性黒鉛材を製造して、その特性を測定し、結果を表1、表2に併載した。

30

【実施例4】

【0032】

実施例2において、バインダーピッチAをバインダーピッチB(三菱化学(株)製、固定炭素量50重量%以上、軟化点79.5～85.5℃)に変え、実施例2と同じ生コークス3kgにバインダーピッチB1.5kgを配合し、捏合機により120℃の温度で混練した。混練物を粉碎して、粒度調整し、揮発分25.4重量%、平均粒子径40.1 μm 、酸素含有率3.1重量%の成形粉を調製し、この成形粉を用いて実施例1と同じ方法により等方性黒鉛材を製造した。その特性を測定して、得られた結果を表1、表2に併載した。

40

【実施例5】

【0033】

実施例1と同じ塊状のモザイク状生コークスを用いて、乾燥炉による熱処理温度を130℃に変えたほかは、実施例1と同様の方法で、揮発分13.8重量%、平均粒子径2.4 μm 、酸素含有率3.7重量%の生コークスを調製し、この生コークス3kgにバイン

50

ダーピッチ A 2. 1 k g を配合し、捏合機により 1 2 0 °C の温度で混練した。混練物を粉碎して、粒度調整し、揮発分 2 8. 3 重量%、平均粒子径 5 1. 1 μ m、酸素含有率 2. 8 重量%の成形粉を調製した。この成形粉を用いて実施例 1 と同じ方法により等方性黒鉛材を製造して、その特性を測定し、結果を表 1、表 2 に併載した。

【0034】

比較例 1

実施例 1 と同じ塊状のモザイク状生コークスを 1 2 0 0 °C の温度で熱処理した後、粉碎してか焼コークス（揮発分 0. 0 %、酸素含有率 0. 0 %、平均粒子径 1 3. 0 μ m）を得た。このか焼コークス 3 k g にバインダーピッチ A 1. 8 k g を配合して、実施例 1 と同様の方法により成形粉（揮発分 1 5. 2 重量%、平均粒子径 3 5. 2 μ m、酸素含有率 0. 7 重量%）を調製して等方性黒鉛材を製造した。実施例 1 と同じ方法によりその特性を測定して、得られた結果を表 1、表 2 に併載した。

10

【0035】

比較例 2

実施例 3 と同じ塊状の針状生コークスを 1 2 0 0 °C の温度で熱処理した後、粉碎してか焼コークス（揮発分 0. 0 %、酸素含有率 0. 0 %、平均粒子径 1 3. 0 μ m）を得た。このか焼コークス 3 k g にバインダーピッチ A 3. 3 k g を配合して、実施例 1 と同様の方法により成形粉（揮発分 1 7. 4 重量%、平均粒子径 4 3. 8 μ m、酸素含有率 0. 5 重量%）を調製して等方性黒鉛材を製造して、実施例 1 と同じ方法によりその特性を測定した。得られた結果を表 1、表 2 に併載した。

20

【0036】

比較例 3

実施例 1 と同じ塊状のモザイク状生コークスを、空气中で 1 5 0 °C の温度で熱処理した後粉碎して揮発分 1 6. 8 重量%、平均粒子径 1 3. 0 μ m、酸素含有率 4. 4 重量%の生コークスを調製し、この生コークス 3 k g にバインダーピッチ A 1. 8 k g を配合し、捏合機により 1 2 0 °C の温度で混練した。混練物を粉碎して、粒度調整し、揮発分 2 9. 1 重量%、平均粒子径 3 3. 7 μ m、酸素含有率 3. 3 重量%の成形粉を調製した。この成形粉を用いて実施例 1 と同じ方法により等方性黒鉛材を製造して、その特性を測定し、結果を表 1、表 2 に併載した。

【0037】

30

比較例 4

実施例 5 と同じ方法で調製した、揮発分 1 3. 8 重量%、平均粒子径 2. 4 μ m、酸素含有率 3. 7 重量%の生コークスを用いて、この生コークス 3 k g にバインダーピッチ A 2. 7 k g を配合して混練した。混練物を粉碎して、粒度調整し、揮発分 3 0. 7 重量%、平均粒子径 4 3. 4 μ m、酸素含有率 2. 4 重量%の成形粉を調製した。この成形粉を用いて実施例 1 と同じ方法により等方性黒鉛材を製造しようとしたが、温度 9 0 0 °C で焼成炭化時に焼成体が発泡して亀裂が発生し、破損した。

【0038】

【表 1】

		生コークスの特性			配合割合	成形粉の特性		
		揮発分 (wt%)	平均粒子 径 (μm)	酸素含有 率 (wt%)	重量部 *1	揮発分 (wt%)	平均粒子 径 (μm)	酸素含有 率 (wt%)
実 施 例	1	11.4	13.1	2.1	60	26.7	30.0	1.9
	2	12.3	13.5	3.3	50	22.9	39.4	3.3
	3	6.3	4.8	1.1	110	27.9	20.8	2.3
	4	12.3	13.5	3.3	50	25.4	40.1	3.1
	5	13.8	2.4	3.7	70	28.3	51.1	2.8
比 較 例	1	0.0	13.0	0.0	60	15.2	35.2	0.7
	2	0.0	13.0	0.0	110	17.4	43.8	0.5
	3	16.8	13.0	4.4	60	29.1	33.7	3.3
	4	13.8	2.4	3.7	90	30.7	43.4	2.4

*1 生コークス100重量部に対するバインダーピッチの配合重量部

【0039】

【表 2】

		等方性黒鉛材の特性		
		嵩比重	熱膨張係数 30～900 ℃ $\times 10^{-6}/K$	曲げ強度 (MPa)
実 施 例	1	1. 6 8	7. 8	4 3
	2	1. 6 9	7. 2	3 6
	3	1. 7 9	7. 3	6 4
	4	1. 7 2	7. 1	5 1
	5	1. 8 9	7. 5	7 1
比 較 例	1	1. 6 7	4. 2	3 1
	2	1. 7 4	3. 9	4 5
	3	1. 7 0	6. 0	3 8
	4	—	—	—

【0040】

表1、2の結果から、本発明の製造方法により製造した実施例の等方性黒鉛材は、嵩比重および曲げ強度が高位のレベルを保持しながら、 $7.0 \times 10^{-6}/K$ (30～900℃)以上の高い熱膨張係数を有していることが判る。

【0041】

これに対して、揮発分および酸素含有率が0%のか焼コークスを使用した比較例1、2の等方性黒鉛材は熱膨張係数が著しく低く、酸素含有率が4.0重量%を越える生コークスを用いた比較例3では高い熱膨張係数を有する等方性黒鉛材を得ることができないことが判る。また、成形粉の揮発分が高い比較例4では焼成炭化時に亀裂が発生して、破損した。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-069756 (JP, A)
特開平02-034508 (JP, A)
特開2002-154874 (JP, A)
特開平08-026709 (JP, A)
特開昭62-187168 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/52
C01B 31/04