

## 論文の要旨

令和 5 年 10 月 25 日

氏名 台木 祥太



論文題名

還元窒化反応による六方晶窒化ホウ素粉末の合成と応用物性の関係に関する研究

(序) 各種半導体デバイスの小型化、高集積化に伴い、熱対策が急務となっている。六方晶窒化ホウ素粉末(BN)は、セラミックス基板にはない加工性、軽量化を求めて、熱伝導率の低い樹脂絶縁層に、高熱伝導率無機フィラーを充填することで放熱性を向上させる放熱フィラー用途としての需要が高まってきている。本研究では、還元窒化法による BN 粉末の作製時に CaO を助剤として用いる事で、不純物と粒径の制御を行いながら、放熱フィラーとして有用な BN 粉末を作製する手法を見出す事を目的として詳細な検討を行った。

(本論) 本研究では、高純度で高結晶性を有し、放熱フィラー用途として好適な、数  $\mu\text{m}$  ~ 数十  $\mu\text{m}$  の六方晶窒化ホウ素粒子を 1 段階の還元窒化反応で合成する事が目的である。先行研究からも粒成長助剤成分が必要な可能性が高いが、 $1800^{\circ}\text{C}$  以上の化学的安定性やコスト面からも、助剤としては CaO が有望である。放熱フィラー用途の BN 粉末として、多くのユーザーから求められる要求として高純度・高結晶性である事が挙げられる。不純物が残存していると絶縁破壊の起点となる可能性が高く、高熱伝導・高絶縁用途で利用される六方晶窒化ホウ素粉末としては不適である。高結晶性に関しては、高い熱伝導率を発現するために必要な要素であり、結晶性の低い六方晶窒化ホウ素粒子は、粒子の熱伝導性が低く、放熱フィラー用途には好ましくない。また、放熱フィラーとしての使用を見据えると、粒子径や粒子形状をコントロールする事が重要であり、その粒子成長機構を理解しておく必要がある。CaO を助剤とした、高温領域の還元窒化反応において、高純度・高結晶性の六方晶窒化ホウ素を 1 段階合成するためには、その反応メカニズムを正しく理解し、原料組成やその焼成条件を厳密に制御する必要がある。

具体的には、還元窒化反応による六方晶窒化ホウ素粉末の詳細メカニズムの調査を行った。最初に、Fig.1 に示す通り、熱力学計算によって、本研究の原料系で起こり得る各反応の開始温度を特定すると同時に、炭化ホウ素( $B_4C$ )やホウ化カルシウム( $CaB_6$ )といった黒色の化合物が副生する事も明らかとなった。

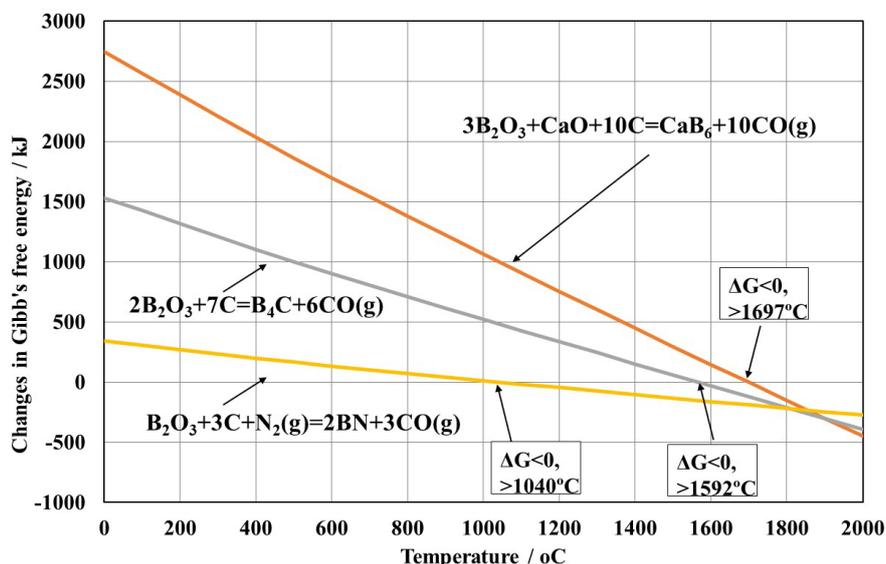


Fig.1 Changes in the Gibbs free energy of  $B_2O_3$ -C-CaO- $N_2$  reaction

また、酸化ホウ素をカーボンブラックで還元する際に、CO ガスが発生し、その分圧が高いと、BN 還元窒化反応が起こる温度が上昇する事も、熱力学計算の結果から明らかとなった。つまり、原料のガス拡散性が反応速度に寄与する事が示唆された。次に、熱力学計算で得られた結果の実証として、各種還元窒化反応条件で BN を作製し、その反応メカニズムの解析を行った。初期検討においては、黒色異物である  $CaB_6$  の副生が確認され、後工程においても除去が不可能であるため、異物生成抑制条件の確立が必要である事が明らかとなった。この時、原料体の形態が違う場合、副生成物の割合や有無が異なることが明らかとなった。具体的には、内部が緻密なバルク体原料と、ガス拡散性の良い粉末原料を比較した際に、内部が緻密なバルク体原料の方が、副生成物存在割合が多かった。次に、中間生成物の調査によって、黒色異物である  $B_4C$  は、 $1540^\circ C$ 以上、 $CaB_6$  は、 $1740^\circ C$ 以上の温度域において副生する事が明らかとなり、副反応が起きる温度域以下の  $1400^\circ C$ 程度で長時間保持し、副生成物の原料であるカーボンブラックを消費させ、還元窒化反応を終了させた後に、高結晶化温度域である  $1840^\circ C$ 以上に昇温する、2段階昇温ステップを編み出した。本手法を用いる事で、BN 還元窒化反応の1段階合成で、高結晶且つ高純度の BN 粉末を合成できる事が可能となった。また、原料のガス拡散性の異なる原料体において、ガ

ス拡散性が良く、CO ガスが抜けやすい原料体の方が、実際の還元窒化反応速度が速く、副生成物も少ないという結果も得られ、熱力学計算と矛盾の無い結果が得られた。

続いて、還元窒化反応の途中生成物の状態を確認し、1740°C以上から、顕著なBN粒子の粒成長を確認した。次に、還元窒化反応の1500°C途中熱処理品を、酸洗浄し、CaO助剤成分を除去したサンプルを再度1740°C以上で加熱し、CaO助剤の効果を確認したところ、CaO助剤を除去したサンプルでは、BN粒子の粒成長は確認されなかった。一方、1500°C途中熱処理品を、酸洗浄無しで、1740°C以上窒素雰囲気中で粒成長させた場合は、BN粒子の粒成長が確認されたことから、BN粒子の粒成長には、CaO助剤成分が必要である事が示唆された。また、Fig.2に示す通り、BN還元窒化反応後のサンプルをSEM-EDS解析したところ、板状且つ肉厚な単粒子BNは、CaOとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成る複合酸化物が周囲を覆うようにして、粒成長していく様子が観察された。以上のことから、CaO助剤の役割として、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と複合酸化物を形成し、粒成長を促進させていく事が示唆された。

次に、CaO助剤の添加量を増減させたときの、BN粒子の成長度合いを、比表面積や粒度分布といった粉体解析手法によって定量的に調査したところ、CaO助剤が少ない場合は、比表面積が大きく、粒子径が小さい傾向があり、CaO助剤が多すぎる場合は、比表面積は

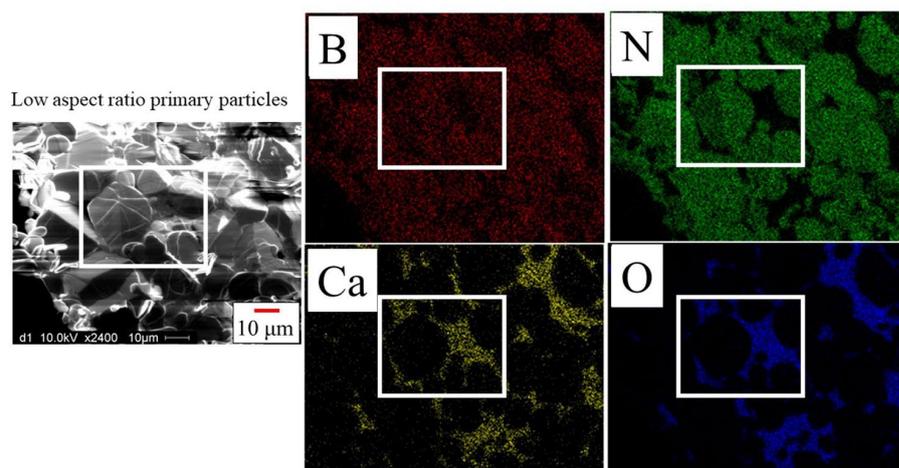


Fig.2 SEM-EDX image of bulk form of raw materials after heat-treatment

小さいが、BN粒子の大きさにバラつきがあり、一部BN粒子同士の融着も確認された。つまり、肉厚且つ単粒子のBN粒子を安定的に得るための適切なCaO助剤添加量が存在する事が明らかとなった。これは、本研究のBN還元窒化反応最高温度である1840°Cにおいて、CaOとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成する複合酸化物の融点以上であれば、BN粒子の周囲を、液相状態の複合酸化物が効率的に覆う事が可能であり、BN粒子の粒成長への寄与が大きい事が明らかとなった。その場合、適切な、CaOとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量比が存在し、最高温度である1840°C付近において、CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の適正組成比の複合酸化物との共存が、単粒子且つ、厚み方向に粒成長したBN粒子を高選択的に合成可能である事を示している。

最後に、本研究で合成した六方晶窒化ホウ素粉末の産業的有用性を確認するために、応用物性評価を実施した。具体的には、本研究で合成可能となった、単粒子且つ、厚み方向に粒成長した特徴的な BN 粒子の樹脂充填特性、樹脂組成物の熱伝導率、絶縁耐力を調査する事で、産業上の有用性を確認した。従来の鱗片状の薄片単粒子 BN に対して、本研究で合成した肉厚単粒子 BN は、優れた樹脂充填性、高い熱伝導率、絶縁耐力を有する BN 粒子である事が明らかとなった。まず、樹脂充填性に関しては、丸みを帯びた形状を有する、肉厚単粒子 BN の方が、エポキシ樹脂充填粘度が低く、より球状に近づける事で、更なる高充填可能な BN 粉末の設計指針を示す事が出来た。また、肉厚単粒子 BN 充填エポキシ樹脂シートの断面 SEM 像を確認する事で、熱を逃がしたいシート厚み方向に対して、熱伝導率の高い BN 粒子平面が効果的に配向している事が確認された。更には BN 充填エポキシ樹脂シートの XRD 測定においても、BN 平面 (002) 面のシート厚み方向への配向が確認され、シート断面 SEM 像の結果と矛盾無い事が確認された。

(結論) 本論文では、CaO 助剤を用いた還元窒化反応による、六方晶窒化ホウ素合成の際に副生する不純物抑制に関する因子を抽出し、更に、高純度且つ、高結晶性の六方晶窒化ホウ素合成条件を提案すべく基礎的研究を実施した。更には、CaO の BN 粒成長機能に着目し、CaO 助剤量や、合成条件を調整することで、特徴的な肉厚単粒子 BN を合成する事を可能とした。本研究の結果、CaO 助剤を用いることで、特徴的な肉厚単粒子且つ、高純度・高結晶性の六方晶窒化ホウ素を 1 段合成で、得る手法を確立した。本研究において合成された、特徴的な肉厚単粒子 BN は、高放熱フィルター用途を見据えた樹脂組成物評価においても良好な結果を示しており、日々高まり続ける放熱要求に対しての解決策として、一助になるものと考えている。

(別紙 2)

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 佐伯 慶二

本論文は、「乾式法を用いた金属酸化物粉末の合成に関する研究」と題し、全 6 章よりなっている。乾式法で金属酸化物を合成する方法は、原料化合物をガス状で火炎中に供給し反応させる燃焼法、粉末状金属酸化物を火炎中で熔融して球状化させる熔融法、原料金属粉末を火炎中に供給し爆燃現象を利用して微粒子を合成する爆燃法に大別される。これらの中において特に燃焼法は、原料の選択肢が多いという点で自由度が高く、燃焼反応における燃焼温度や冷却温度、バーナ等の機械条件の組み合わせ次第で粒子形状および粒子径を調整可能となることから、工業化に適した製法と言える。

本研究では上記燃焼法に着目し、火炎の燃焼条件と得られる金属酸化物粒子、特にシリカの粒子形状および粒子径の関係について詳細な検討を実施し、社会的にニーズが高い数十 nm～数百 nm のサブミクロン領域の粒子径を任意に調整しながら工業的に製造するための指針を打ち出すことを目的とした。

第 1 章では、金属酸化物粒子の中でも工業的に広く利用される材料である非晶質シリカを取り上げ、高純度で安価な非晶質シリカを効率的に合成することが可能な乾式法に着目し、本研究を始めた背景ならびに目的、概要について述べた。

第 2 章では、シリカ粒子の合成方法の概略として、湿式法および乾式法による球状シリカ粒子の合成と粒子径制御方法について、実例を基に述べた。

第 3 章では、乾式法でのシリカ合成の原料種として 6 種類の有機ケイ素化合物を使用して粒子形状と粒子径に対する原料種の影響を研究した。原料種として有機ケイ素化合物を用いると、従来のヒュームドシリカとは異なる粒子形状や粒子径に調整することが可能となる。また原料種を選択によっては、塩素を使用せずにシリカ粒子を得ることが可能となる。その他前記と合わせてバーナ燃焼条件についても研究を行い、原料種およびバーナ燃焼条件がシリカ粒子径に与える影響について述べた。

第 4 章では、火炎周囲の燃焼環境、具体的には火炎周囲のガス温度に影響を与える要因として 4 次ガス流量と燃焼場である反応器の直径に着目して研究を行った。なお、高温環境下ではガス温度を正確に測定することが困難であったため、火炎周囲の温度環境を反映する因子として反応器冷媒に使用する温水の吸熱量にも着目した。このように温水の吸熱量とシリカ粒子径の関係を調査することで、バーナ周囲の温度環境がシリカの粒子形状および粒子径に与える影響について述べた。

第 5 章では第 4 章までの研究結果を活用し、乾式法にて有機ケイ素化合物と有機チタン化合物を同時に供給して燃焼させることでシリカ・チタニア複合酸化物を合成した結果を示す。条件調整と得られたシリカ・チタニア複合酸化物の粒子径との関係性だけでなく、結晶構造をはじめとした諸特性について研究した結果についても述べた。

第 6 章では、これらの検討結果を総括し、乾式法を用いた金属酸化物粒子合成における条件設定と粒子の形状および粒子径の調整に関する指針を打ち出した。

このように、論文提出者は、乾式法を用いて主にシリカを合成する方法に関して、火炎の燃焼条件と得られるシリカの粒子形状および粒子径に着目して詳細な研究を実施した。粒子形状に関しては有機ケイ素化合物を燃焼させることで全て球状のシリカを得られることが確認された。粒子径に関しては、原料種やバーナに供給するガス条件だけでなく、火炎周辺の温度環境が大きく影響することを明らかとし、これらの結果を活用することで、バーナに流通させるガス条件だけでなく火炎周囲を含めた温度管理を適切に設定することで、精度の高い粒子調整を可能とした。本研究で得られた知見は、将来の工業化レベルでの製造を想定した際の、シリカを始めとする金属酸化物合成における粒子の形状および粒子径の調整方法の重要な指針となるものである。

以上のように、論文提出者は、金属酸化物粒子の製造において燃焼法に着目し、火炎の燃焼条件と得られる金属酸化物粒子、特にシリカの粒子形状および粒子径の関係について詳細な検討を実施し、社会的にニーズが高い数十 nm～数百 nm のサブミクロン領域の粒子径を任意に調整しながら工業的に製造するための指針を打ち出すことに初めて成功した。

これらの研究成果は、論文提出者が第一著者である査読付き国際学術論文として 4 報が公表されている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認められる。