

令和五年度 博士（工学）論文

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

(Study on Relationship between Synthesis and Applied
Properties of Hexagonal Boron Nitride Powder Produced by
Reductive Nitridation Reaction)

山陽小野田市立山口東京理科大学大学院
工学研究科工学専攻
石川研究室
F121702
DAIKI, Shota
台木 祥太

目次

第1章 緒論	4
1.1 研究の背景	4
1.2 h-BN 粉末について	7
1.3 h-BN 粉末の各種性質	10
1.4 h-BN 粉末の一般的製造プロセス	12
1.5 h-BN 粉末の工業的用途	15
1.6 本研究の目的と概要	19
参考文献	22
第2章 h-BN 還元窒化反応の詳細理解	24
2.1 緒言	24
2.2 h-BN 還元窒化反応における熱力学的考察	25
2.3 h-BN 還元窒化反応の中間生成物・副生成物に関する詳細理解	30
2.3.1 実験方法	30
2.3.2 結果と考察	32
2.4 まとめ	48
参考文献	49

第 3 章 粒成長助剤による h-BN 粉末の結晶形態制御	51
3.1 緒言	51
3.2 CaO 助剤添加系における h-BN 粒子の粒成長機構解明に関する検討	52
3.2.1 実験方法	52
3.2.2 BN 粒成長機構における CaO 助剤の役割調査結果と考察	55
3.2.3 CaO 助剤添加量が h-BN 粒子の粒成長に及ぼす影響調査結果と考察	63
3.3 まとめ	69
参考文献	70
第 4 章 還元窒化法を用いて合成した h-BN 粉末の放熱絶縁シートへの適用検討	71
4.1 緒言	71
4.2 還元窒化反応を用いた粒子形状の異なる h-BN 粉末の合成と樹脂充填特性評価	73
4.2.1 実験方法	73
4.2.2 結果と考察	77
4.3 まとめ	87
参考文献	88
第 5 章 総括	89
研究業績	93
発表論文 (査読有り)	93
謝辞	94

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

各種半導体デバイスの小型化と高集積化にともない熱対策が急務となっており、放熱材料に対する技術開発が進んでいる(Fig. 1.1.1)。パワーデバイス実装絶縁基板においては、高い放熱性と電気絶縁性が要求されており、窒化アルミ (AlN) 粉末や窒化ケイ素 (Si_3N_4) 粉末を焼結して加工したセラミックス基板が広く用いられている(Fig. 1.1.2)。一方、セラミックス基板よりも軽量かつ高い加工性を備えた樹脂に高い熱伝導性をもつ無機化合物を充填して得られる放熱材料の需要が高まっている。この高い熱伝導性をもつ無機化合物 (放熱フィラー) においても近年 AlN 粉末の需要が高まっている。AlN 粉末は高い熱伝導率と電気絶縁性を有する白色粉末であり、アルミナとカーボン粉末を窒素雰囲気下で加熱し窒化物を調製する「還元窒化法」を用いて一般的に製造されている(Fig.1.1.3)。放熱フィラーは、Fig. 1.1.4 に示す通り、エポキシやシリコンなどの樹脂に充填して使用されるため、高い熱伝導率や電気絶縁性だけでなく、樹脂への充填性や化学的安定性なども必要とされる。

なかでも、h-BN(hexagonal Boron Nitride : 以降 h-BN または BN と表記する) 粉末は、高い熱伝導率、電気絶縁性を有する白色粉末であり、放熱フィラーとして有望である。AlN、 Al_2O_3 と異なり、h-BN は柔らかく、軽いため、加工性、軽量化においても期待される放熱フィラー用材料のひとつである。また、AlN 粉末よりも耐水性に優れており車載や産業機械といった高信頼性用途への展開が可能である。更には、第 5 世代通信 (5G) の登場により、低誘電率の基板材料が必要となり、高放熱特性を併せ持つ低誘電率フィラーである BN フィラーに対する期待が高まっている。

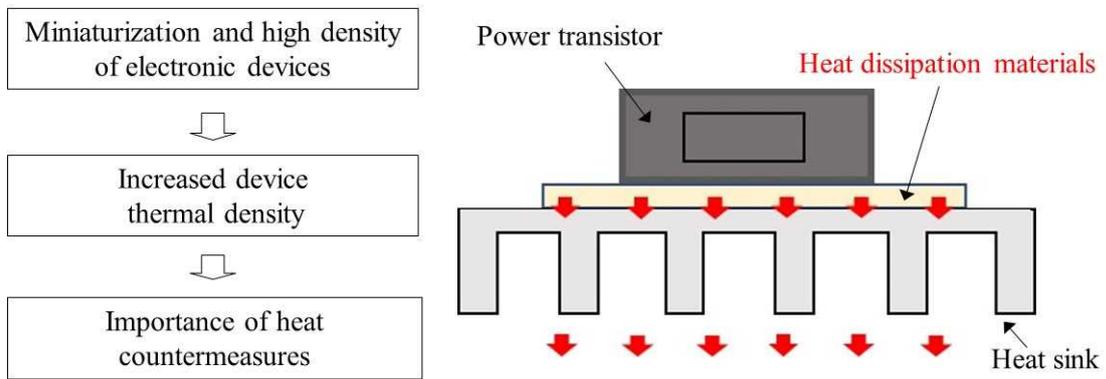


Fig. 1.1.1 Thermal management of semiconductors and the role of heat dissipation materials

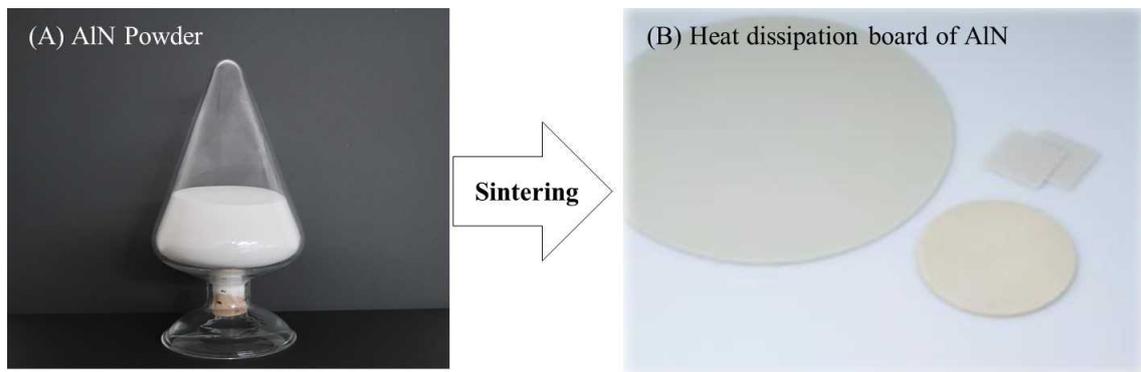


Fig. 1.1.2 (A) Photo image of AlN powder and (B) Heat dissipation board

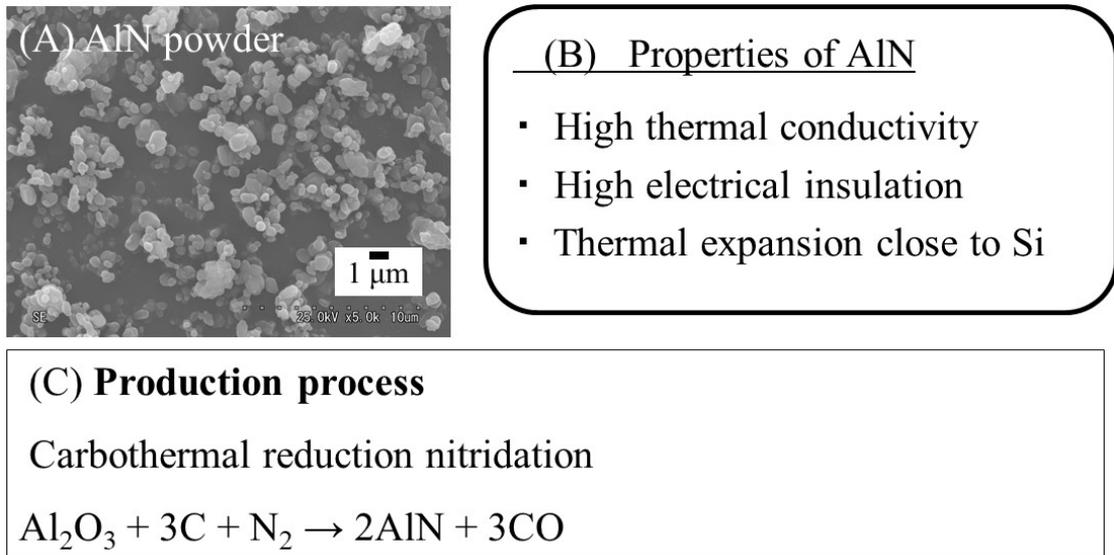


Fig. 1.1.3 (A)SEM image and (B) properties of AlN. (C) Production process of AlN

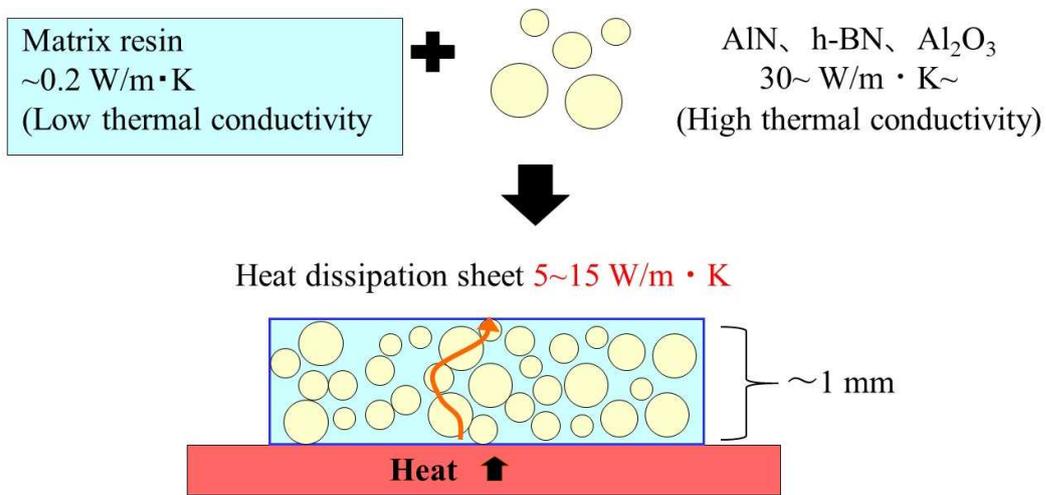


Fig. 1.1.4 Heat-dissipating mechanism of resin composite

1.2 h-BN 粉末について

窒化ホウ素粉末は、ホウ素(B)と窒素(N)からなる化合物であり、自然界には存在しない人工の物質である。窒化ホウ素の結晶構造は、主に、低圧相の六方晶 BN (hexagonal : h-BN)、菱面晶 BN (rhombohedral : r-BN)、高圧相の立方晶 BN (cubic : c-BN)、ウルツ鉱 BN (wurtzite : w-BN) の 4 種類である。これらの相の中で、工業的に最も重要なものは六方晶 BN 相と立方晶 BN 相である。常圧相の h-BN は、1842 年に W. H. Balmain により、高圧相の c-BN は、1957 年に R. H. Wentor によって初めて合成された。窒化ホウ素には、これらの結晶構造のほかに、h-BN の層の重なり方の乱れた乱層構造 (t-BN) と呼ばれる相も存在する(1-3)。

六方晶および立方晶の窒化ホウ素は、それぞれ炭素のグラファイト相およびダイヤモンド相と高い類似性を有する。h-BN は、白色黒鉛(White Graphite)とも呼ばれ、高い熱伝導性、電気絶縁性、潤滑性、耐熱性、溶融金属に対する耐食性を有する。Fig. 1.2.1 に h-BN の結晶構造を示す。B と N が交互に結合し、形成した六角形のシート状の層状構造を有している(4)。平面内 (a 軸方向) の B と N は、共有結合で強固に結合しているが、層間 (c 軸方向) は、結合の弱いファンデルワールス力で結合している。このような結晶構造の異方性に起因して、十分に結晶成長した h-BN の粒子形状は、Fig. 1.2.2 に示すように、鱗片状の粒子である。また、Fig. 1.2.3 に示す通り、h-BN 粉末は白色粉末である。

一方、立方晶窒化ホウ素は、ダイヤモンドのような結晶構造を持つため、ダイヤモンドに次ぐ硬度を有する物質であり、研磨性に優れ硬質材料加工用の砥粒工具として利用されている(5,6)。

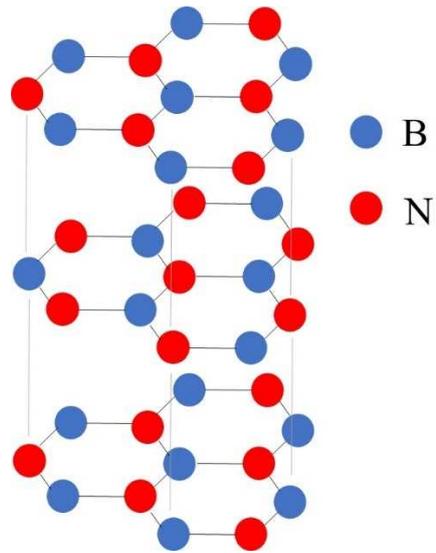


Fig. 1.2.1 Crystalline structure of hexagonal boron nitride

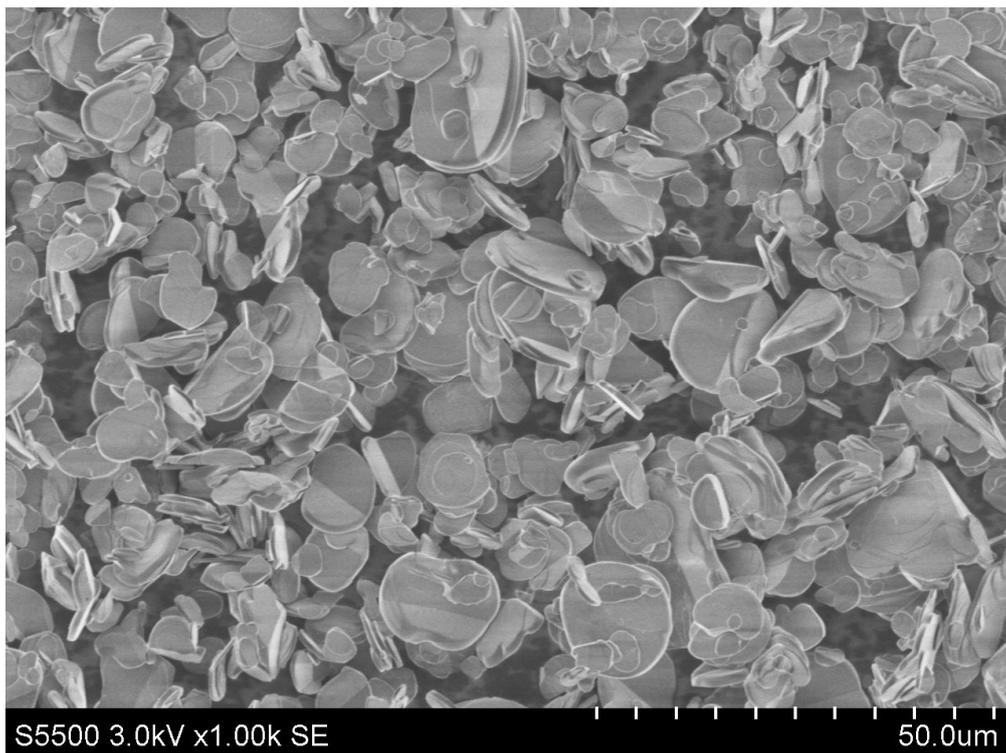


Fig. 1.2.2 SEM image of h-BN



Fig. 1.2.3 Photo image of h-BN powder

1.3 h-BN 粉末の各種性質

前述したように、白い黒鉛と呼ばれる h-BN は、黒鉛と似た性質を有しながら異なる性質を併せ持つ魅力的な物質である。下記に、h-BN の各種性質を示す(7,8)。

1.3.1 熱的性質

高温での安定性に優れており、窒素加圧下で 3000 °C、アルゴンや窒素雰囲気下で約 2000 °C、真空状態において 1200~1600 °C で使用できる。また、耐酸化性に優れており、黒鉛が酸化雰囲気中で 500 °C 以上において酸化されるのに対して、h-BN は酸化雰囲気においても 700~900 °C までの耐酸化性を有することが特徴である。高い熱伝導率を有しながら、熱膨張係数が低いため高い熱衝撃抵抗を示し、1500 °C 以上から急冷しても破壊されない。

1.3.2 固体潤滑性

層状構造を有する h-BN は、黒鉛および二硫化モリブデン(MoS₂)と同様に代表的な固体潤滑剤である。h-BN の固体潤滑剤としての特徴は、黒鉛や二硫化モリブデン(MoS₂)よりも高温における固体潤滑機能が高いことである。二硫化モリブデン(MoS₂)は 400 °C、黒鉛は 450 °C 付近から潤滑性が損なわれるのに対して、耐酸化性に優れる h-BN は、600 °C 以上でも高い潤滑性を維持できる。

1.3.3 機械的特性

h-BN の成形物はそれほど高強度ではなく、金属や黒鉛材料と同様に、旋盤・スライス盤などの切削機械加工が可能であり、従来のセラミックと異なりかなり複雑な形状も調製可能であり高温絶縁部材として実用化されている。成形物は、h-BN の粉末を~2000 °C 近い高温で焼結することによって製造される。

1.3.4 化学的性質

化学的に安定であり、鉄、アルミニウム、銅、銀、亜鉛、ニッケル、マンガンなど、多くの金属とは高温まで濡れたり反応したりしない。一方、黒鉛は上記のような多くの金属と容易に反応して炭化物を生成する。また、酸化物系の溶融ガラスに対しても濡れにくく、不活性雰囲気下で高温まで高い耐食性を示す。

1.3.5 電気的性質

導電性の黒鉛に対して、h-BNは電気絶縁性が大きく、高温においても優れた電気絶縁性の低下が小さい。誘電率および誘電損失も小さく、近年の高周波でのバイアス用途の絶縁材料としても、優れた特性を示す。

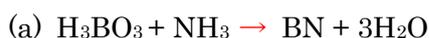
1.3.6 熱伝導性

絶縁性のセラミックスは金属とは異なり、格子の熱振動（フォノンの伝達）が熱輸送を担う。よって、フォノンの伝播速度が大きく、フォノンが散乱されにくい構造を有する物質であるほど熱伝導率が高くなる。具体的には、軽元素で構成され、原子間結合が強く、結晶構造が単純で対称性が高い物質が高熱伝導であるとされている。h-BNは、いずれの条件も満たしている有望な高熱伝導セラミックスである。

1.4 h-BN 粉末の一般的製造プロセス

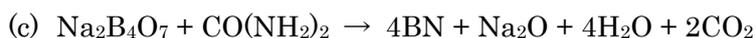
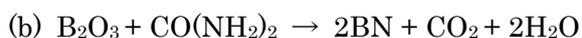
h-BN は通常、自然界には存在しないため、様々な方法で合成する必要がある。h-BN の最初の合成例は 1842 年に報告されたが、h-BN の商業生産は、その後、約 100 年間近く達成できなかった。h-BN を製造するには多くの方法があるが、これらの製造方法には技術的な困難があり、そのほとんどは望ましい特性を得るために改良が必要である。

h-BN の製造方法は主に 3 つあり、1 つ目はホウ酸(H_3BO_3)やホウ砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)などのホウ酸塩とアンモニア(NH_3)の反応(下式 (a) で示す反応)で、これは Haubner らによって提唱された商業的方法である(2)。



この反応のようにアンモニアを窒素源として用いる場合、腐食性ガスであるため、反応器や前後工程への負荷が大きいだけでなく、アンモニア自体のコスト高も問題であり、新たに商業用大量生産を見据えた工業生産プラントを建設する候補プロセスとして好ましくない。

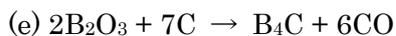
2 番目の製造方法はホウ酸や酸化ホウ素(B_2O_3)、硼砂と、メラミン($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)や尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)などの有機窒素化合物との反応であり(9)、メラミン法として、広く工業化されているプロセスである(下式 (b) 及び (c) で示す反応)。



本製造方法では、窒素源として有機窒素化合物を使用することで、アンモニアガスの使用は必須ではない。しかし、一般的に有機窒素化合物は沸点が低く数百 °C 程度であり、高温反応中での揮散が問題である。また、(a)、(b)反応において、ホウ酸も酸化ホウ素も 1000

°C 以下の温度で熔融し、アンモニアやメラミン等との反応面積が小さくなる。それらを防ぐために、不活性の添加物であるリン酸カルシウムを添加して、反応を促進する。しかし、本方法は添加剤のリンやカルシウムを含む化合物を除去する洗浄工程が必要である(7,8)。

3 番目の製造方法は、本研究の検討反応である、還元窒化反応である(10)。基本反応は、下式 (d) の反応式で示す通りである。これまで本反応のメカニズムを解明するために、種々の研究が行われてきた。Pikalov らは、酸化ホウ素とカーボンブラックからの還元窒化反応を 2 段階の反応であると結論付けた(11)。まず、酸化ホウ素とカーボンブラックの反応で、炭化ホウ素(B₄C)が生成し、続いて炭化ホウ素と酸化ホウ素が窒素(N₂)雰囲気下で反応し、h-BN が生成する (下式 (e) 及び (f) で示す反応)。



還元窒化反応における原料系において、反応が起こる 1000 °C 以上の温度で揮発する原料は存在しておらず、排ガスのラインの閉塞などの問題は起こらない。また、反応ガスも窒素ガスであるため反応器などの損耗も少ないプロセスである。

Aydoğdu らは、炭化ホウ素が反応の中間生成物かどうか確認するために、いくつかの検討を行った。炭化ホウ素とカーボンブラックから調製された原料と酸化ホウ素とカーボンブラックから調製された原料を 1500 °C で 2 時間、窒素雰囲気下で加熱したところ、酸化ホウ素とカーボンブラックから調製された原料の方が h-BN 生成量が多いことを確認し炭化ホウ素とカーボンブラックの反応の方が遅いと結論付けた(12)。

h-BN の高結晶化のためには、1700 °C 以上の高温処理が必要であるが、同時に粒子を成長させることにより大粒径の粒子を得るには、酸化ホウ素やアルカリ金属またはアルカリ

土類金属などの高温で液相を形成する助剤が必要である(8)。還元窒化反応における触媒として、先行研究においては、炭酸リチウムや炭酸カルシウムまたは酸化カルシウムなどの助剤の添加が検討されており、h-BN 収率の改善や粒子径の増大および比表面積の低下などが報告されている(13,14)。しかしながら、これらの先行研究においては 1800 °C 以上の高温領域における助剤存在下での還元窒化反応に関する先行研究はなされておらず、その反応メカニズムや副生成物、得られる h-BN 粒子に及ぼす影響についても未解明な部分が多いのが現状である。

1.5 h-BN 粉末の工業的用途

h-BN 粉末は、下記に示す通り、種々の産業分野の多様な用途に対して使用されている(7,8)。

1.5.1 化粧品用途

h-BN の粉末は白色粉末であり、滑らかな手触りや光を散乱する性質および人体に対する安全性から、口紅やファンデーションに利用されている。一般的に化粧品用途に使用されている粉末は、タルクやマイカなどの粘度鉱物、二酸化チタンや二酸化ケイ素などの酸化物あるいは球状ナイロンなどの有機物が知られている。これらの粉末では、満たすことのできない、カバー力（皮膚表面を隠ぺいする力）やフィット感さらには潤沢性などの化粧品用途として好ましい特性を h-BN は満たすことが可能であるため、同用途で広く使用されている。

1.5.2 固体潤滑離型剤

h-BN は、高温固体潤滑離型用途として、水、有機溶媒またはシリコンオイルに分散させて摺動部に導入される。層状構造に由来する固体潤滑剤として、黒鉛や二硫化モリブデンが知られているが、h-BN は、黒鉛や二硫化モリブデンに対して、高温での固体潤滑機能が高く、高温での使用に適している。さらには、h-BN は 900°C 近くまで酸化され難いことから、高温用途に適している。製品形態としては、水、シリコンオイルまたは有機溶媒に h-BN 粉末を均一に分散させた h-BN スプレーや塗布剤が一般的である。用途としては、金属・プラスチック・セラミックスの成形など幅広い用途で使用されている。

1.5.3 セラミックス用原料

h-BN のセラミックス成形体は、その優れた高温安定性、化学的安定性および耐熱衝撃性から、セラミックス焼成のセッターや敷板など、幅広いセラミックス焼成現場で使用されている(15)。h-BN セラミックス成形体の特徴として、易加工性が挙げられる。h-BN 成形体は、結晶性の低い h-BN 粉末を原料に用いて、1500°C 以上で焼結することによって製造される。h-BN 粉末は、難焼結性であるため、加圧焼成が一般的な製造方法である。

1.5.4 放熱フィラー

h-BN 粉末や AlN などの窒化物が、その高い熱伝導率と電気絶縁性を生かして、放熱フィラー用途として利用されており、高放熱要求に応える放熱フィラーとして注目を浴びている(16-19)。

一方で、現在の市場で一般的に使用されている放熱フィラーとして、Al₂O₃(アルミナ)がある。アルミナは、その化学的な安定性と、球状粒子を安価な価格で提供可能なことから、市場の中で広く用いられている放熱フィラーである。アルミナ、AlN、h-BN の放熱フィラーとしての特性を Table 1.5.1 に示す。h-BN 粉末は、高い熱伝導率と電気絶縁性を有する白色粉末であり、AlN や Al₂O₃ フィラーとは異なり、柔らかくかつ軽いため、加工性と軽量化においても期待されている。また、AlN に比べて耐水性に優れており、高い信頼性を要求される用途への展開が可能である。更には、第 5 世代通信 (5G) の登場により、低誘電率の基板材料が必要となり、他の高放熱フィラーと比較して低誘電率である h-BN フィラーに対する期待が高まっている。

前述したように、h-BN 粒子は、B 原子と N 原子が交互に配列した六方格子が層状構造を形成している。平面の共有結合に対して、厚み方向は結合力の弱いファンデルワールス力で結合しており、黒鉛に似た層状構造を取ることが知られている。この層状構造に由来して、h-BN 粒子の粒子形状は薄片板状粒子 (アスペクト比(長径/厚み)が 10 以上) である。した

がって、球状フィラーに比べて樹脂への充填性が悪く、放熱フィラーとして用いる際に問題となっている。放熱フィラーを樹脂に充填する場合、充填率が高ければ高いほど熱伝導率は向上するため、樹脂への充填性は重要なポイントである。また、h-BN を各種樹脂に充填した際の粘度を低く抑えることが、放熱シートの成形時の重要な因子であり、h-BN の形状を自在にコントロールし、球状粒子に近づけることができれば、工業的にも産業面でも有用である。

また、h-BN 粒子の表面状態は上記化学構造に由来し、安定な(0001)面には官能基量が少なく、端面のB原子にはアミノ基(—NH₂)や水酸基(—OH)が結合していることが知られている。しかし、上記官能基量は、Al₂O₃のような酸化物フィラーや、同じ窒化物フィラーであるAlNに比べても少なく、樹脂との馴染みも悪い上に、表面処理を目的としたカップリング剤が反応し難い(20)。

更には、h-BNはその結晶構造に由来する、熱伝導率の異方性を有しており、板状粒子の厚み方向の熱伝導率が低く(2 W/m・K程度)、平面方向の熱伝導率が高い(110 W/m・K程度)。Fig. 1.5.1に示す通り、樹脂シートにした際、シート内に板状粒子が配向し、熱伝導率のシート内異方性が生じることも問題である。特に、アスペクト比の高い薄片板状粒子は、熱伝導率の低い厚み方向がシート平面に配向してしまい、樹脂シート厚み方向への放熱性が低いことが問題である。このように層状構造に起因する“熱伝導率の異方性”と薄片板粒子構造に由来する“樹脂充填粘度の増粘現象”、そして表面官能基量が少ないことに起因する“樹脂との馴染みの悪さ”が放熱フィラーとして、従来の薄片h-BNフィラーを用いる際の課題である。本研究においては、主として、熱伝導率の異方性と樹脂充填粘度の増粘減少を解決するために、厚み方向に粒成長したh-BN粒子を調製し、上記課題に関する知見を得るために、各種検討を行った。

Table 1.5.1 Characteristics of heat dissipating fillers

		h-BN	AlN	Al ₂ O ₃
Mohs hardness	-	2	8	9
Dielectric constant	(@1 MHz)	4	9	10
Density	[g/cm ³]	2.3	3.3	4.0
Thermal conductivity	[W/m·K]	△ 2~110	○ 180	× 30
Water resistant		○	△	○
Particle shape	-	△ Plate-like/Agglomerate	○ Spherical/irregular shape	○ Spherical/irregular shape

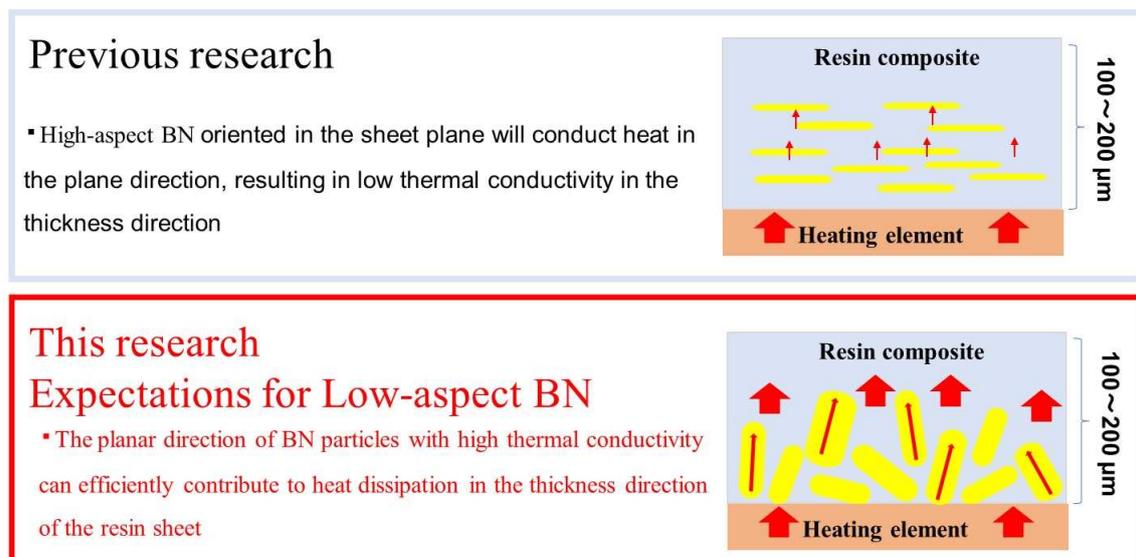


Fig. 1.5.1 Conceptual figures of orientation of h-BN and efficiency of heat dissipation: High-aspect h-BN particles aligned parallel to heat releasing surface show low thermal conductivity (top), while heat dissipation is efficient when low-aspect h-BN particles are perpendicular to the surface (bottom)

1.6 本研究の目的と概要

h-BN 粉末の主な工業的製法として、有機窒素化合物であるメラミンや尿素を窒素源とする手法が一般的であるが、本研究では、窒素ガスを窒素源とする還元窒化法による h-BN 粉末の 1 段階合成を検討した。還元窒化法による h-BN 粉末の 1 段階合成は、ホウ素酸化物とカーボン粉末を窒素雰囲気下で加熱する手法であり、2 段階合成を主とするメラミン法による h-BN 粉末の調製よりもコストメリットがあるが、不純物量の制御や粒径・粒子形状の制御などの課題が存在している。

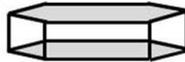
本研究では、Table 1.6.1、Fig. 1.6.1 に示す通り、還元窒化法による h-BN 粉末の調製時に酸化カルシウムを助剤として用いることで、不純物と粒径の制御を行いながら、放熱フィルターとしての有用性を期待される厚み方向に粒成長した h-BN 粒子を 1 段階で合成する手法を見出すことを目的として詳細な検討を行った。

本研究で取り上げる h-BN 粉末は、ホウ酸(H_3BO_3)とカーボンブラック(C)を原料粉末とし、助剤として酸化カルシウム(CaO)を用い、上記原料と助剤を乾式混合したのち、窒素雰囲気中 $1800\text{ }^\circ\text{C}\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理することで還元窒化反応させて合成した。その後、未反応のホウ酸と酸化カルシウムを酸洗浄で除去し、高純度の h-BN 粉末を合成した。第 2 章では、h-BN 還元窒化反応を詳細に理解する目的で各種検討を行った。h-BN 還元窒化反応を、熱力学的計算を用いて詳細な解析を行い、それぞれの温度域で優勢に起こり得る反応について理論的な考察を行った。そして、各種条件下で h-BN 還元窒化反応を行うことにより、その中間生成物や副生成物の特定を行い、高純度の h-BN 粉末を得るための合成条件を検討した。第 3 章では、粒成長助剤（酸化カルシウム）を用いることによる h-BN 粉末の結晶形態制御について検討を行った。まず、酸化カルシウム助剤の有無における h-BN 粒子の成長状態を観察して、h-BN 粒成長における酸化カルシウム助剤添加の影響を調査した。次に、酸化カルシウム助剤の添加量を変更し、h-BN 粒子の粒成長の状態を比表面積ならびに粒度分布を調べることにより考察し、放熱フィルターに適した粒子径と形状のコントロール

について詳細な検討を行った。第 4 章では、還元窒化法を用いて合成した h-BN 粉末の放熱絶縁シートへの適用を検討した。ここでは、本研究で合成した h-BN 粉末を樹脂に充填し、調製した放熱絶縁シートの各種応用物性を測定することで、高放熱性と高絶縁耐圧性を併せ持つ放熱絶縁シート調製に適した h-BN 粉末に関する知見を得た。

第 5 章では、これらの検討結果を総括し、「優れた放熱フィラーとしての h-BN 粉末設計」の指針を打ち出した。

Table 1.6.1 Summary of preparation method of h-BN, purity, and particle shape. The purpose of this research is to obtain h-BN particles with low aspect ratio.

	Previous research	This research
Particle	 High aspect ratio	 Low aspect ratio
Purity	Middle purity and crystallinity	High purity and crystallinity
Method	Melamine (Two steps)	Carbothermal reduction nitridation (One step)
Additives	-	CaO (Low cost)

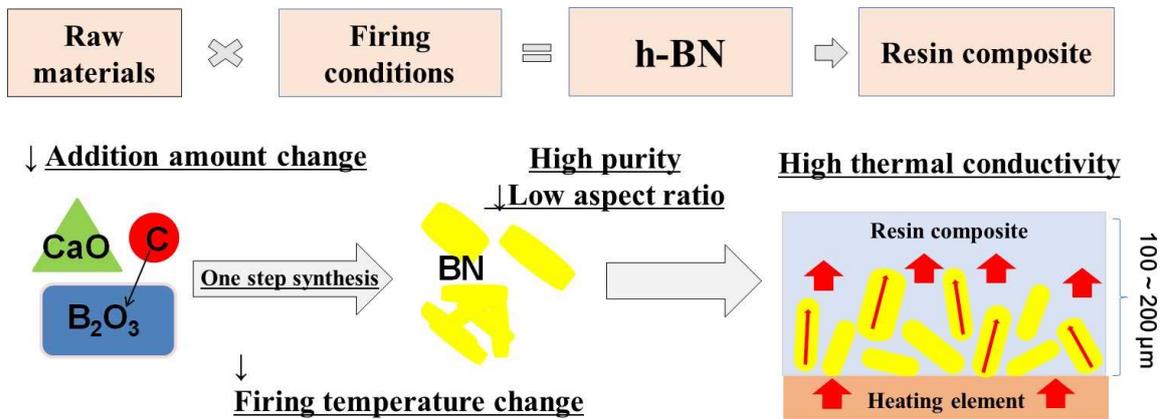


Fig. 1.6.1 Schematic diagram of this research. The h-BN particles with low aspect ratio obtained by the one-step reaction presented herein have high purity, and can be expected to find application as a highly thermally conductive filler in resins.

参考文献

1. Balmain W H. Journal Praktische Chemie. 1842;27(1):422–430.
2. Haubner R, Wilhelm M, Weissenbacher R, Lux B. Boron Nitrides-Properties, Synthesis and Applications. Springer-Verlag. Berlin. 2002.
3. Muetterties E L. "The Chemistry of Boron and Its Compounds", Mc Graw Hill. 1969:141-148,424-427.
4. Niedenzu K, Dawson J W. Boron- Nitrogen Compounds. Springer Verlag. 1965:147-153.
5. Sasaki O, Oota H. 金属, 1986;56(7):13-17.
6. Yoshida Y. 化学経済, 1987;34(11).
7. Supervisor: International Symposium On Boron, Borides and Related Materials Organizing Committee. Fundamentals and application of boron, borides and related materials. シーエムシー出版. 2008.
8. Hunahashi T, Koitabashi T, Uchimura R, Koshida T, Yoshida A, Ogasawara T. Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Powder. KAWASAKI STEEL GIHO. 1992;24:135-141.
9. Çamurlu H E. Effect of Na_2CO_3 on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid. Ceramics International. 2011;37:1993-1999.
10. Paine R T, Narula C K. Synthetic Routes to Boron Nitride. Chem. Rev., 1990;90:73-91.
11. Pikalov S N. Mechanism of Formation of Graphite Like Boron Nitride in the Carbothermal Process. Powder Metall. Met. Ceram. 1988;27:404-406.
12. Aydoğdu A, Seviniç N. Carbothermic formation of boron nitride. Journal of the European Ceramics Society. 2003;23:3153–3161.
13. Çamurlu H E, Seviniç N, Topkaya Y. Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride. Journal of the European Ceramic Society. 2008;28:678-689.

14. Özkenter A A, Çamurlu H E, Seviniç N. The effects and roles of CaCO₃ and CaO in the crbothermic formation of h-BN. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2012;13(5):533–540.
15. Eichler J, Lesniak C. Boron Nitride (BN) and BN Composites for High Temperature Applications. *Journal of European Ceramic Society*. 2008;28:1105- 1109.
16. Sato K, Horibe H, Shirai T, Hotta Y, Nakano H, Nagai H, Mitsuishi K, Watari K. Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20:2749-2752.
17. Sato K, Ijuin A, Hotta Y. Thermal Conductivity enhancement of alumina/polyamide composites via interfacial modification. *Ceramics International*. 2015;41:10314-10318.
18. Xu Y, Chung D D L, Mroz C. Thermal Conductivity aluminum nitride polymer-matrix composites. *Compos Part A*. 2001;32:1749-1757.
19. Watari K. High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2001;109(1):7-16.
20. Baraton M I, Merle T, Quintard P, Lorenzell V. Surface Activity of a Boron Nitride powder: A vibrational Study. *Langmuir*. 1993;9:1486-1491.

第 2 章 h-BN 還元窒化反応の詳細理解

2.1 緒言

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 μm ～数十 μm の h-BN 粒子を 1 段階の還元窒化反応で合成することが目的である。先行研究からアルカリ土類金属を含む酸化物が h-BN の粒成長に有効であるということが明らかにされており、本研究で目指す高純度および高結晶性の h-BN を得るためには粒成長助剤成分を反応系に添加する必要があると考えられる。さまざまな助剤のなかでも酸化カルシウムは 1800 $^{\circ}\text{C}$ 以上の化学的安定性やコスト面からも、本研究で検討する反応条件に適していると考えられる。放熱フィラー用途の h-BN 粉末には高純度・高結晶性であることが求められる。不純物が残存す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 h-BN 粉末としては不適である(1-4)。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 h-BN 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ことが重要であり、その粒子成長機構を理解しておく必要がある。酸化カルシウムを助剤とした、高温領域の還元窒化反応において、高純度・高結晶性の h-BN を 1 段階で合成するためには、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(5-9)。

本章ではまず還元窒化反応における h-BN 粒子が生成する過程の熱力学的考察を行い、その後酸化カルシウムを助剤として用いた場合の副生成物の推定、CO 分圧が異なる場合の還元窒化反応開始温度の違いについて考察した。続いて、ガス拡散性が異なる 2 種類の原料を用意し、各種焼成条件で h-BN 粒子を調製し、残存する不純物や中間生成物の分析を行った。これらの分析により、高純度・高結晶性 h-BN 粒子を得るための最適な焼成条件を調査した。

2.2 h-BN 還元窒化反応における熱力学的考察

還元窒化法による h-BN の合成は以下の基本反応式によって進行する。



Fig2.2.1 に $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}$ 系における還元窒化反応のギブス自由エネルギー変化の計算結果を示す。ギブス自由エネルギー変化の計算は、化学反応/平衡計算ソフトウェアの HSC Chemistry for Windows, ver. 5.0 (Outotec Research Oy 社)を用いて行った。Fig.2.2.1 より、この反応のギブス自由エネルギー変化は、 1040°C 以上で負の値になることがわかる。また、酸化ホウ素は 1680°C 以上で蒸発してしまうため、 1680°C 以上でこの反応を行うと原料酸化ホウ素の蒸発により収率低下が免れない。したがって、本反応は $1040\sim 1680^\circ\text{C}$ で進行させる必要がある。量産化を見据えた反応設計において、焼成時間の短時間化のためには反応速度の速い高温で行うべきだが、原料の酸化ホウ素の蒸発速度との兼ね合いとなる。また、h-BN 粒子の熱伝導性を向上させるためには、 1700°C 以上での高温焼成が必要である(10)。高温焼成することで、h-BN 粒子の結晶性を上げ、粒子径を大きくし、放熱フィラーとして適した h-BN 粒子が調製できる。

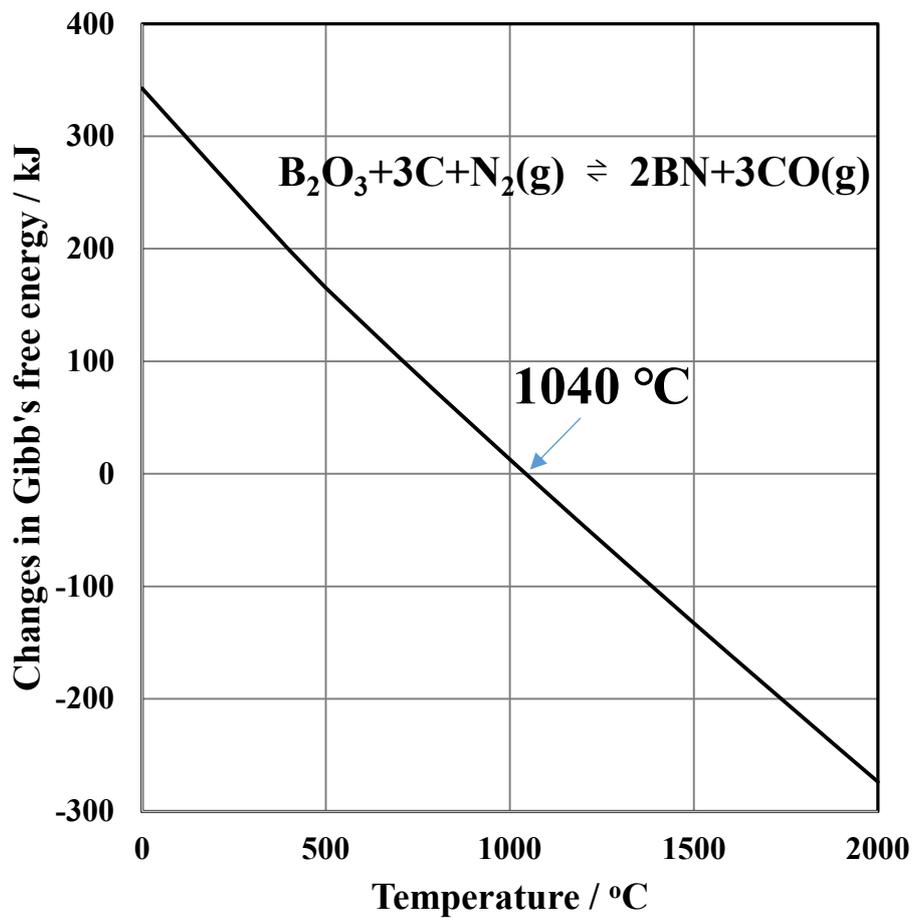


Fig. 2.2.1 Changes in the Gibbs free energy of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C-N}_2$ reaction

また、一般的な製法であるメラミン法による h-BN 粒子の作成においては、原料の有機窒素化合物（尿素やメラミンなど）が、300 °C 程度の低温から蒸発して分解するため、黒鉛炉などの製造装置の激しい消耗をとまなう。したがって、1000 °C 程度で h-BN 粒子を作成し、その後、粒成長助剤として、酸化ホウ素や酸化カルシウムを始めとする酸化物助剤を添加し、再度、1700 °C 以上で焼成することによって粒子の結晶性の向上や更なる粒成長を行う必要がある。一方で還元窒化反応における h-BN 粒子の調製では、カーボンブラックと酸化ホウ素が主原料であり、黒鉛炉での消耗を抑えながら h-BN 粒子を調製することが可能となるが、前述したように、酸化ホウ素は 1680 °C 以上で蒸発するため、1700 °C 以上の高温焼成において、粒成長に必要な B 源としての酸化ホウ素を共存させることが難しい。以上より、沸点の高い酸化カルシウムを添加することによって $x\text{CaO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ を形成し、酸化ホウ素の蒸発を抑制しながら 1 段階の合成で粒成長を促す試みを行うという手法を本研究に適用した。

次に、酸化ホウ素、カーボンブラック、酸化カルシウムを反応させたときに起こり得る副反応を以下に示す。

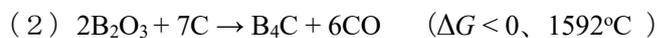


Fig2.2.2 には、上記反応式（1）、（2）、（3）のギブス自由エネルギーの計算結果を示す。副反応（2）と（3）は、それぞれ 1592 °C と 1698 °C でギブス自由エネルギー変化が負の値になり、同温度以上で優勢に進行する。副反応（2）、（3）で生成する B_4C やホウ化カルシウム(CaB_6)は黒色の化合物であり、白色粉末である h-BN 粉末中では黒色の異物であり、その副生を抑えながら還元窒化反応を進行させる必要がある。また、 B_4C や CaB_6 は絶縁性の h-BN とは異なり半導体であり、電気絶縁性を求められる用途においては絶縁破壊の起点となるため、h-BN 粉末中への混入は好ましくない。

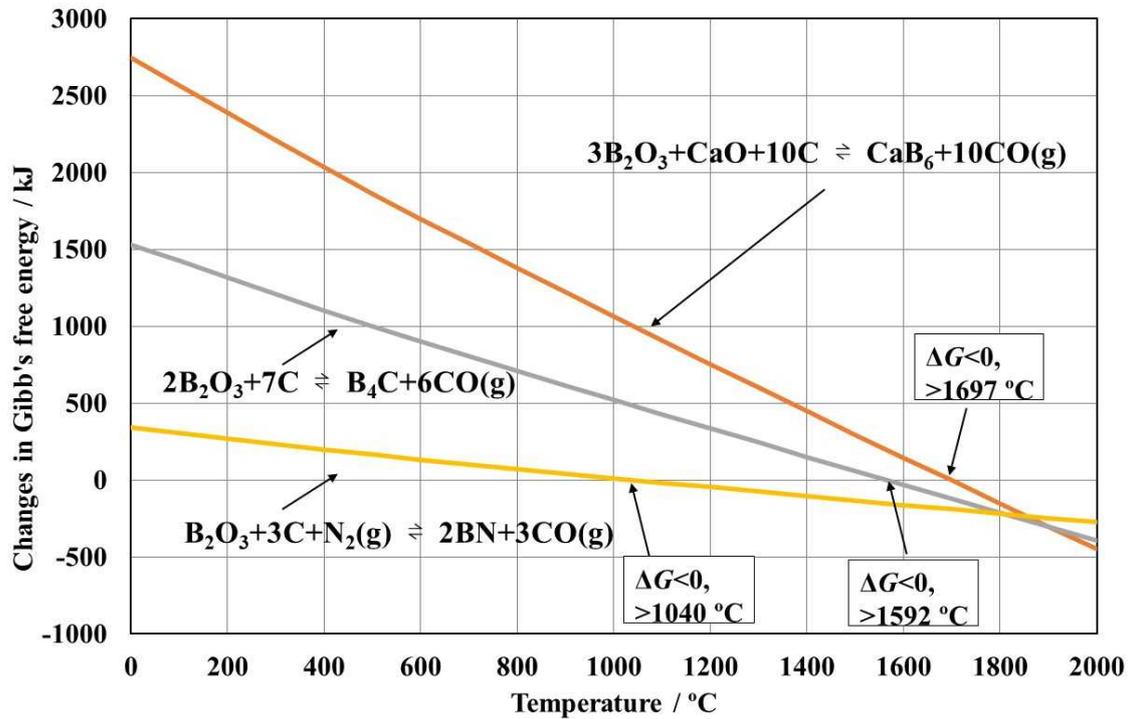


Fig. 2.2.2 Changes in the Gibbs free energy of B_2O_3 -C-CaO- N_2 reaction

h-BN還元窒化反応の基本式である「 $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{BN} + 3\text{CO}$ 」の反応では、原料系と生成系ともにガス成分 (N_2 , CO) を含んでいることから、圧力一定の条件下では、ルシャトリエの原理から化学反応の進行方向は温度とガス組成（特に CO 分圧）に左右されると考えられる。Fig. 2.2.3に各 CO 分圧における、 $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{BN} + 3\text{CO}$ 反応が進行する温度をプロットした。具体的には、 ΔG の温度依存性と任意ガス組成に対する $RT \ln(P_{\text{CO}}^3/P_{\text{N}_2})$ の温度依存性を同一グラフ上にプロットした交点を化学平衡となる温度とし、各 CO 分圧での化学平衡となる温度をプロットしたのがFig. 2.2.3である。ここで、ガス組成に関しては、 N_2 分圧と CO 分圧の和が1気圧であると仮定した。Fig. 2.2.3より、 CO 分圧が高いほど、本反応は高温で進行することが分かる。 CO と N_2 の分圧が等しい平衡状態では1040°C以上の温度で生成系に平衡がシフトすると考えられるが、 CO の分圧が高くなると、さらに系の温度の上昇をとまなわないと反応が進まないことを示唆している。以上より、原料の

状態（多孔質、粉末、高密度体）及びガス拡散性（原料窒素ガスの前述原料への当たり方やCOガスの抜け方）など、熱力学的な挙動以外の様々な物理的な因子も、本還元窒化反応を支配する要因になることを示している。

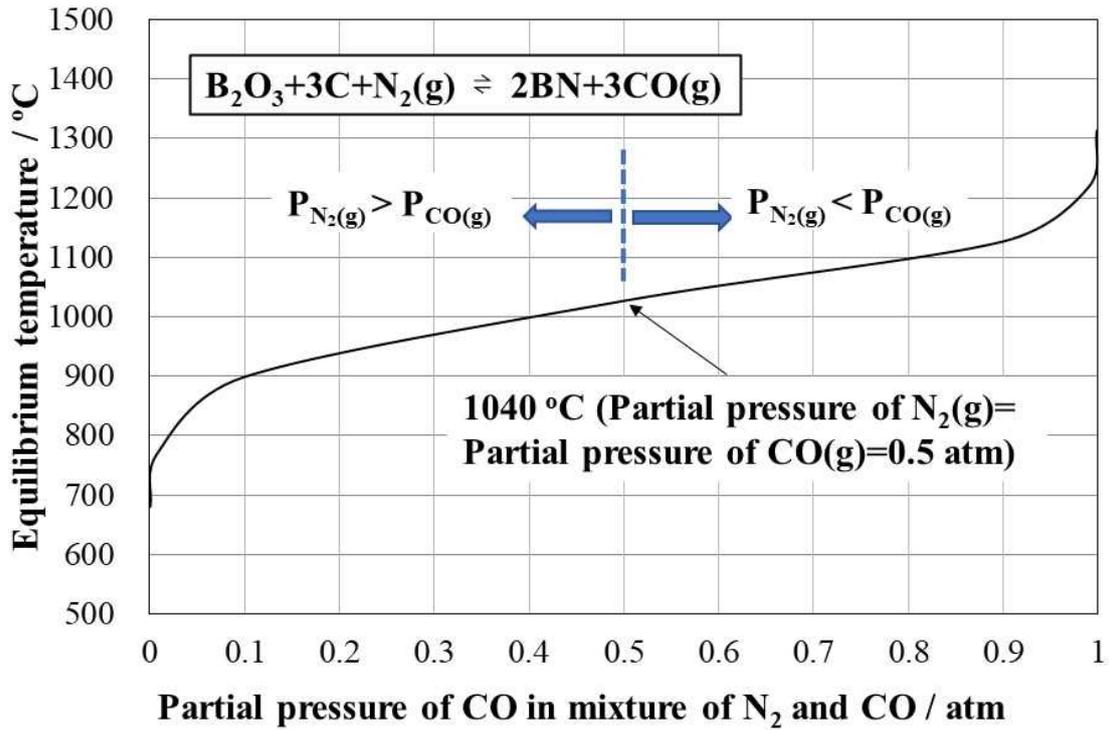


Fig. 2.2.3 Equilibrium conditions at each CO partial pressure and temperature of the main reaction

2.3 h-BN 還元窒化反応の中間生成物・副生成物に関する詳細理解

2.3.1 実験方法

前述した、h-BN 還元窒化反応の熱力学計算による考察及び、原料窒素ガスや副生 CO ガスなどのガス雰囲気及び影響を調査するために、Fig.2.3.1 に示すような実験系を組み、検証した。ホウ酸(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.5 %以上) 450 g、カーボンブラック(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.0 %以上) 80 g、酸化カルシウム(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.9 %以上) 28 g をボールミルで 2 時間混合後、原料混合粉末を乾燥機(ESPEC 社製)により大気雰囲気下、300°C で 8 時間加熱し、ホウ酸から脱水したバルク体を準備した。バルク体は内部が固く、外部は脆い状態であった。前述した原料混合粉末とバルク体を窒素(周南酸素株式会社製 純度 99.99 %以上) 雰囲気下、雰囲気焼成炉(島津製作所製)を用いて、1200~1500 °C の中間温度、1840~1940 °C の最高温度で処理して各窒化物を得た。この窒化物は原料として用いた酸化カルシウムやホウ酸ならびにこれらの複合酸化物を含むため、35 %塩酸(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.9 %以上)から調製した 5 %塩酸で洗浄を行い、酸化物を酸で溶解させる。h-BN は 5 % 塩酸には不溶であるため、塩酸洗浄後に他の不純物が無ければ、純度の高い h-BN 粉末が得られる。本検討では、酸洗浄前の窒化物の分析及び、酸洗浄後の粉末の分析を通して各反応生成物を特定し、反応状態を観察した。不純物元素を確認するための XRF 測定は、ZSX Primus II (Rigaku 社)を用いて、粉末をペレット状に成型後、測定条件範囲 B~U の条件で測定した。窒化物の組成特定と h-BN 粉末の結晶性確認のための XRD 測定は、全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab (Rigaku 社)を使用して分析した。測定条件はスキャンスピード : 20 deg/min、ステップ幅 : 0.02 deg、スキャン範囲 : 10-90 deg とした。窒化物の組成定量のための XRD リートベルト解析は、解析ソフト RIETAN-2000 を使用して分析した。窒化物の SEM-EDS 観察は、電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-7000F (日本電子社) 及びエネルギー分散型 X 線分

光装置 Genesis 2000 (EDAX 社) を使用して分析した。酸洗浄後 h-BN 粒子の形態確認のための SEM 観察は、電界放射型走査電子顕微鏡 S-5500(日立ハイテク社)を使用して分析した。

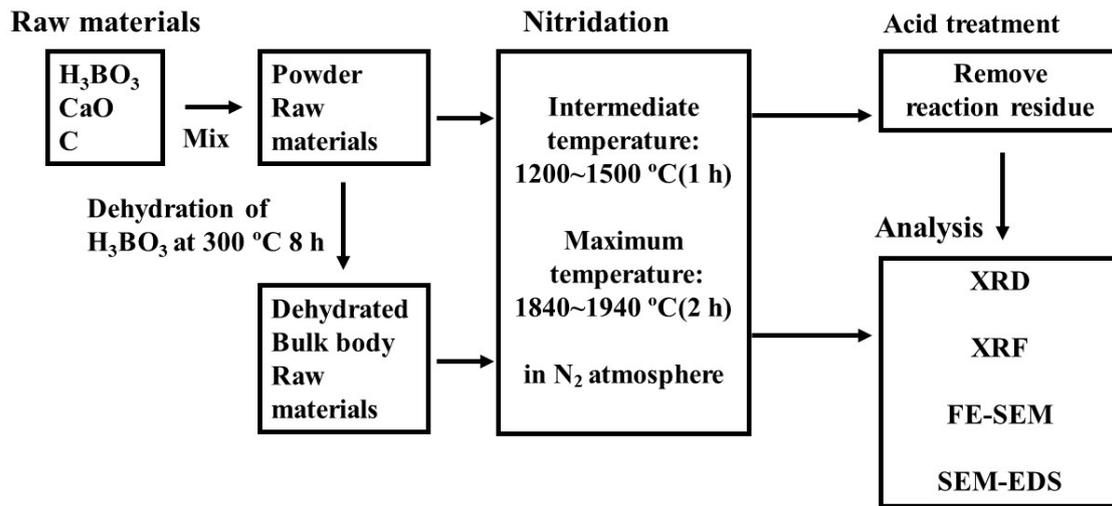


Fig. 2.3.1 Experimental procedure of this study

2.3.2 結果と考察

Fig.2.3.2 に原料バルク体と原料混合粉末(左上)、1200 °C で1時間(1200 °C-1 h)加熱した後1840 °C で2時間(1840 °C-2 h)窒化した原料バルク体と原料混合粉末(右上)を示した。また左下にバルク体窒化物の断面、右下に原料混合粉末の窒化物の断面を示した。バルク体と原料混合粉末窒化物ともに外観は白色化した。内部には黒色粒子が含有していることが明らかとなった。目視では特に、バルク体窒化物の方が内部の黒色粒子が多かった。また、原料バルク体と混合粉末の窒化物を比較すると、バルク体の窒化物の方が固く、粉末窒化物の方が脆い傾向にあった。

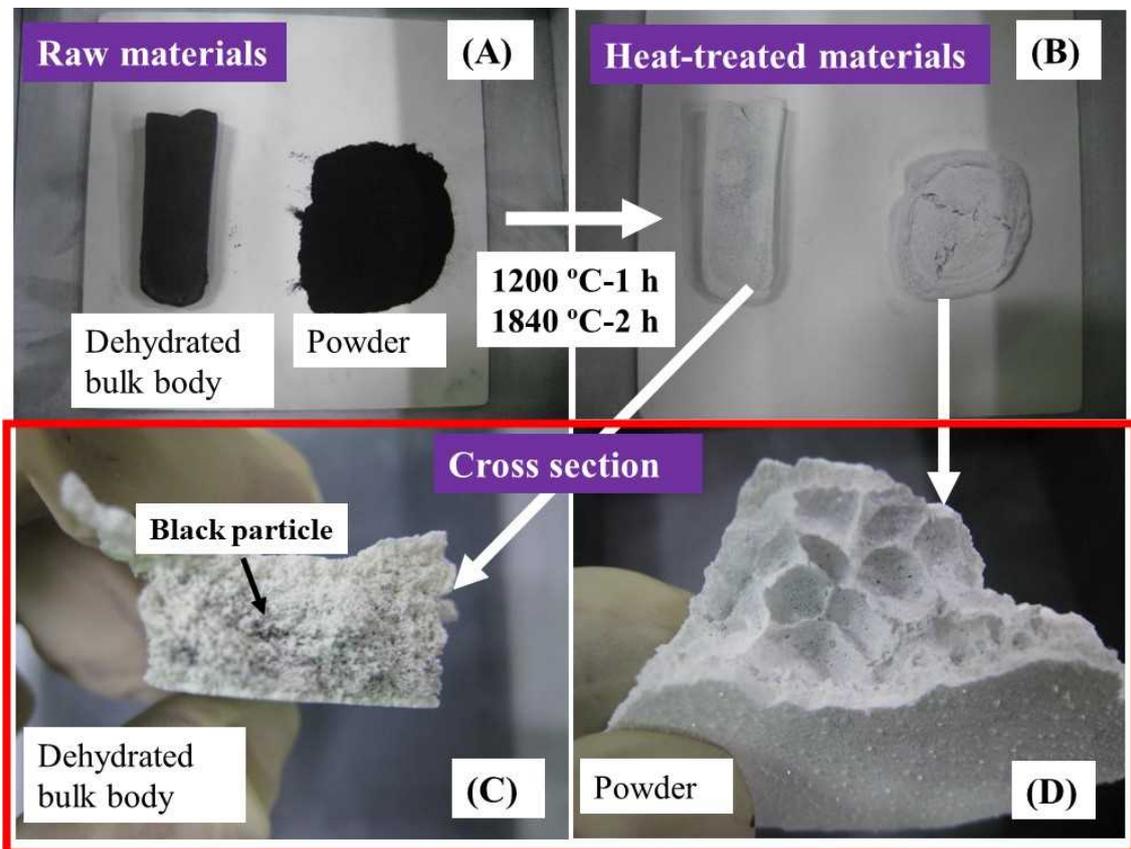


Fig. 2.3.2 Photo images of (A)raw materials and after heat treatment products (B),(C),(D).

Fig.2.3.3 に 1200 °C で 1 時間(1200 °C-1h)、その後 1840 °C で 2 時間(1840 °C-2 h)窒化した原料バルク体内部の黒色粒子の写真、実体顕微鏡写真、SEM 写真、SEM-EDS 分析結果を示す。SEM-EDS 結果から、黒色粒子のメイン元素は B と Ca を含み、C を含まないことが明らかとなった。また、Fig.2.3.4 に示す通り、酸洗浄後の粉末 XRD 測定より、h-BN 以外のメイン副生成物として、ホウ化カルシウム(CaB_6)が含有されていることが明らかとなった。また XRD リートベルト解析により、h-BN(93 wt%)に対して CaB_6 が 6 wt%、 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ が 1 wt% 含有されていることが明らかとなった。 CaB_6 は、酸洗浄では除去できないことから、反応中、副生しないように制御する必要がある。以上より、酸化カルシウムを助剤として用いる h-BN 還元窒化法において、 CaB_6 の副生は、高純度の h-BN 粉末を合成する上での大きな課題となることが明らかとなった。

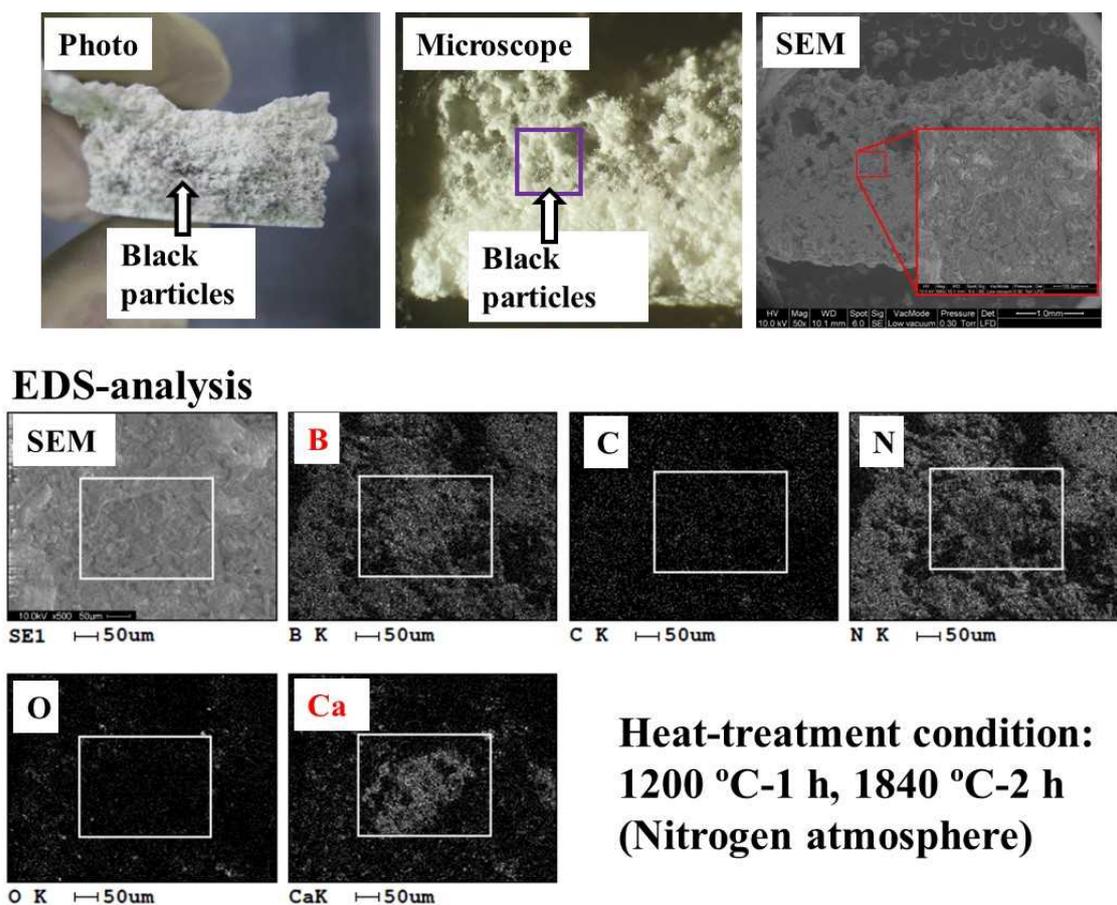


Fig. 2.3.3 Photo, microscope and SEM-EDS images of black particles

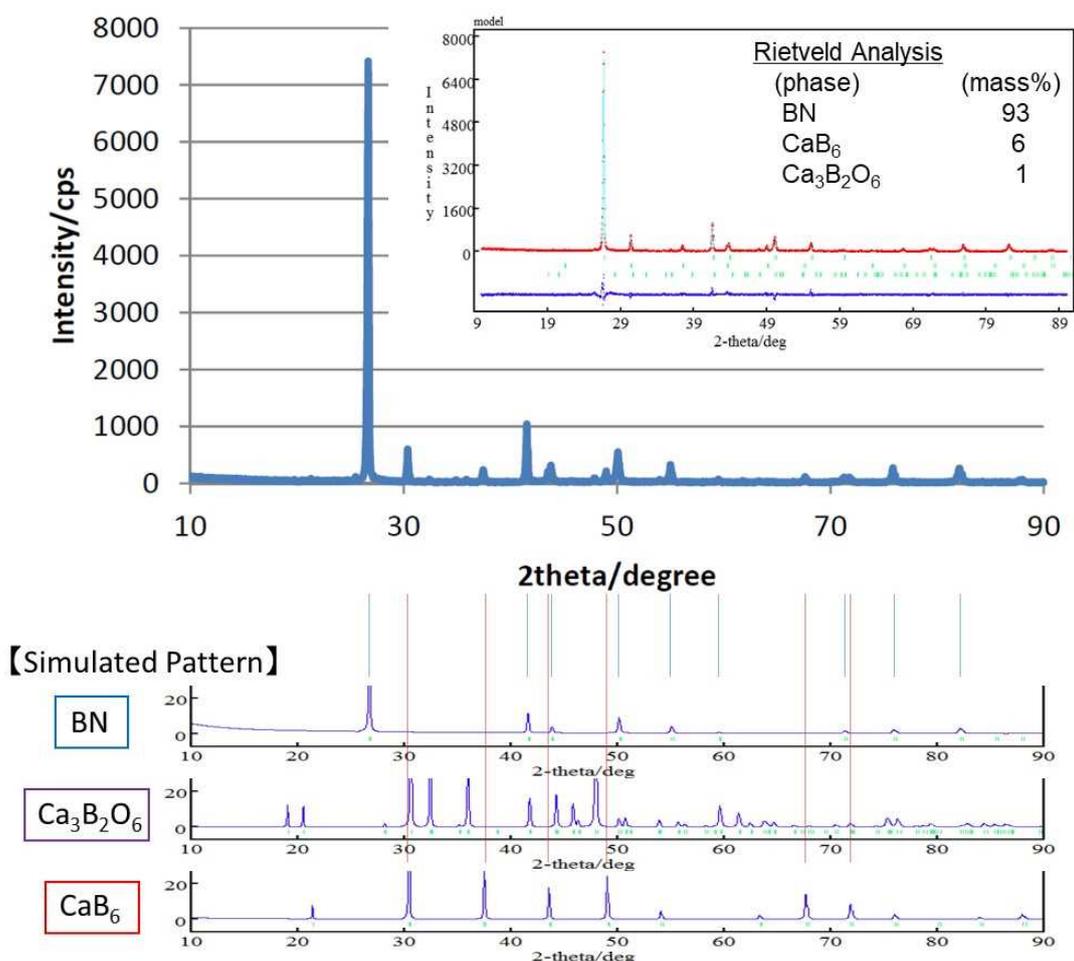


Fig. 2.3.4 XRD patterns of bulk raw materials and heat treatment products (after acid treatment)

次に、酸化カルシウムが本実験系に及ぼす影響を調査するために、酸化カルシウムを添加せず窒化し酸洗浄した試料の XRD スペクトル測定と SEM 観察を行った。Fig.2.3.5 にそれらの結果を示す。また、酸洗浄前の試料の XRD および XRF 測定結果を Table 2.3.1 に示す。Fig.2.3.5 より、酸化カルシウムを添加していない系では、XRD(002)ピークがブロードで、結晶性が低いことが確認された。また、SEM 観察結果より、粒子径の小さい h-BN の生成を確認した。また Table 2.3.1 より、副生成物として、B₄C の生成を確認した。比較対象として、酸化カルシウムを添加した系の XRD(002)ピークはシャープであり、結晶性が高かった。以上により、本検討において、還元窒化反応の 1 段反応で高結晶性の h-BN 粉末を得るためには、酸化カルシウムの添加が不可欠であることが明らかとなった。

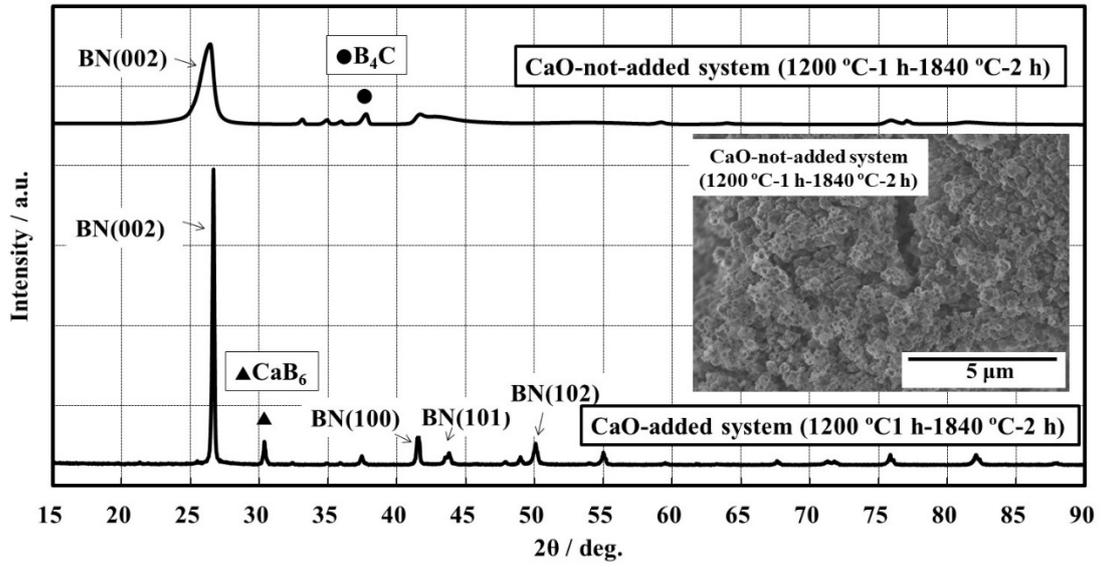


Fig. 2.3.5 XRD patterns and SEM image of CaO-added or CaO-not-added heat treatment product using bulk raw materials (after acid treatment)

Table 2.3.1 Analysis result of CaO-added or CaO-not-added products using powder form of raw materials after heat-treatment before acid treatment under each heat-condition

Maximum temperature (°C)	Composition of powder nitridation Results of XRD	Results of XRF (wt%)				
		B	N	C	O	Ca
1840 °C-2 h (CaO added)	BN, CaB ₆ , Ca ₃ B ₂ O ₆	38.1	55	-	1.5	4.5
1840 °C-2 h (Not CaO added)	BN, B ₄ C	40.1	57.4	1.2	-	-

次に、バルク体・粉末原料の窒化中間温度と最高温度を変化させた場合の、G.I.値(Graphite Index)、酸洗浄後の粉末の XRF 測定における Ca 濃度(wt%)、XRD 測定による CaB₆/BN の最大ピーク面積比、黒色粒子が含まれているかの外観検査結果を Table 2.3.2 に示した。また、酸洗浄後の各条件生成物の XRD パターンと同定結果を Fig.2.3.6 に示した。G.I.値は h-BN 粒子の結晶性を示すパラメータであり(11)、各試料の XRD 測定結果の各結晶面ピーク面積 $= (100) + (101) / (102)$ から求めることができる。G.I.値が 1.60 に近いほど、h-BN 粒子の結晶性が高いことが知られている。Table 2.3.2 (No.2)に示す通り、中間温度を 1200°C に固定し、最高温度を 1840 °C→1940 °C に上げた場合においても、CaB₆ の副生を抑えることはできなかったが、中間温度 1200 °C を 1300°C、1400°C、1500°C と上げていくにつれて CaB₆ の副生は抑制傾向にあり、Ca 濃度も減少していることが明らかとなった。特に中間温度 1400 °C または 1500 °C が効果的であり、1400 °C のとき G.I 値が 1.60 に最も近くなった。h-BN 粒子の結晶性が高かったのは、中間温度 1400 °C 保持であった。また、Fig.2.3.7 にバルク体原料から調製した h-BN 粒子の SEM 観察結果を示した。SEM 観察結果より、中間温度 1200 °C のまま、最高温度を 1940 °C に上げて単粒子径の大きな粒子は得られず、中間温度を上げていくにつれて、板状の 5~10 μm の粒子径を有する肉厚な粒子の存在を確認したが、全体的には微結晶の凝集粒子の集合体が多い傾向にあった。

また、Table2.3.2 に示すように、粉末原料においても同様に 1300°C 以上の中間温度保持において CaB₆ の副生を抑制し、h-BN 単一相の白色粉末が得られることがわかった。中間温度の高温化により CaB₆ 副生が抑制される傾向はバルク体原料窒化と同様であるが、粉末原料窒化の方が CaB₆ を生成し難い環境であることが明らかとなった。また、Fig.2.3.8 に粉末原料から調製した h-BN 粒子の SEM 観察結果を示す。SEM 観察結果においても、同様の傾向であり、中間温度を 1400°C または 1500°C かつ最高温度を 1840°C にした系において、5~10 μm の板状に粒成長した粒子を多く確認した。また、G.I.値においても中間温度 1400°C かつ最高温度 1840°C にした系が最も 1.60 に近く、高い結晶性を有していた。

Table 2.3.2 Analysis result of powder and bulk body form of raw materials after heat-treatment and acid treatment under each heat-condition

No.	Intermediate temperature (°C)	Maximum temperature (°C)	GI (XRD)	Ca (wt%) XRF	CaB ₆ /BN(002) (Area ratio XRD)	Appearance
	Retention time(h)	Retention time(h)				
Bulk body raw materials						
1	1200 °C	1840 °C	2.19	2.1	0.057	Contain black particle
	1 h	2 h				
2	1200 °C	1940 °C	2.17	1.1	0.035	Contain black particle
	1 h	2 h				
3	1300 °C	1840 °C	1.78	1.1	0.048	Contain black particle
	1 h	2 h				
4	1400 °C	1840 °C	1.68	0.7	0.018	Contain black particle
	1 h	2 h				
5	1500 °C	1840 °C	2.15	0.6	0.012	Contain black particle
	1 h	2 h				
6	1400 °C	1940 °C	1.72	0.3	0.003	Contain black particle
	1 h	2 h				
Powder raw materials						
1	1200 °C	1840 °C	2.19	0.8	0.023	Contain black particle
	1 h	2 h				
2	1200 °C	1940 °C	2.79	0.5	0.013	Contain black particle
	1 h	2 h				
3	1300 °C	1840 °C	1.78	0.05	So small (It can be ignored)	Almost white powder
	1 h	2 h				
4	1400 °C	1840 °C	1.51	0.04	So small (It can be ignored)	Almost white powder
	1 h	2 h				
5	1500 °C	1840 °C	1.85	0.01	So small (It can be ignored)	Almost white powder
	1 h	2 h				
6	1400 °C	1940 °C	1.80	0.006	So small (It can be ignored)	Almost white powder
	1 h	2 h				

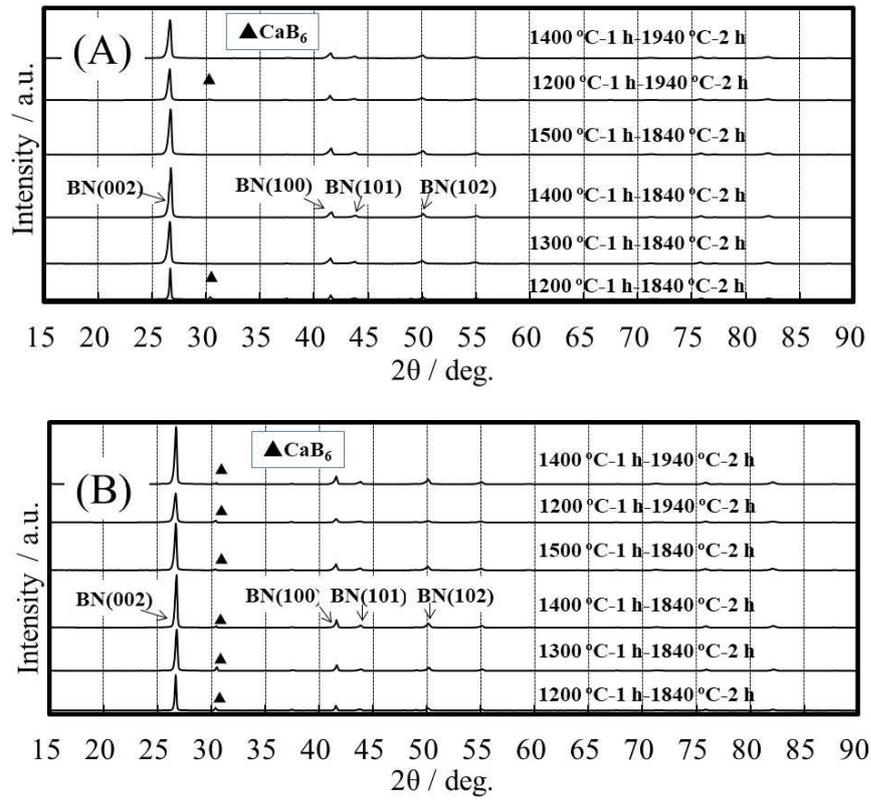


Fig. 2.3.6 XRD patterns of (A) Powder and (B) Bulk forms of raw materials after heat-treatment and acid treatment under each heat-condition

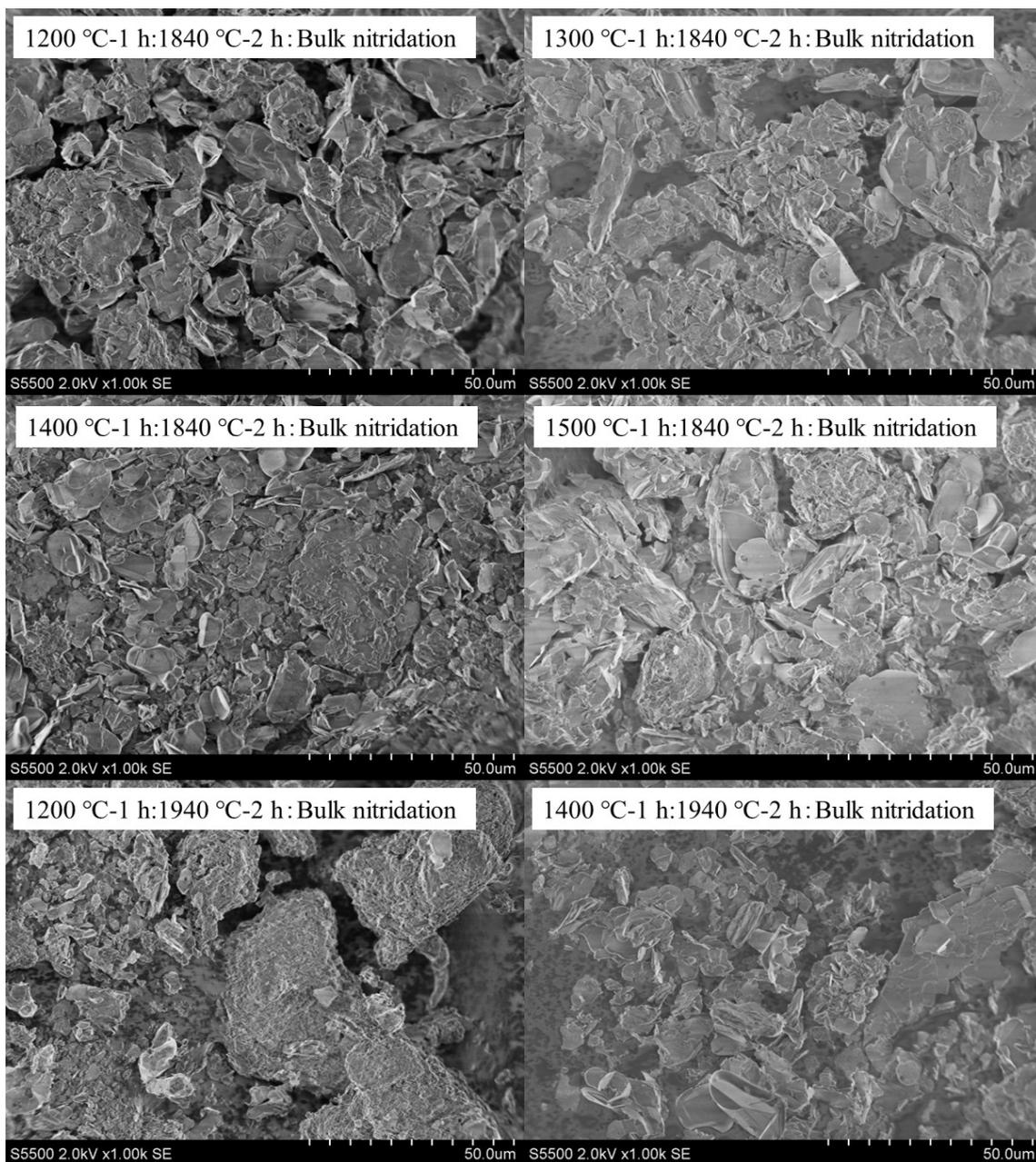


Fig. 2.3.7 SEM images of h-BN particles (bulk body raw materials, after acid treatment)

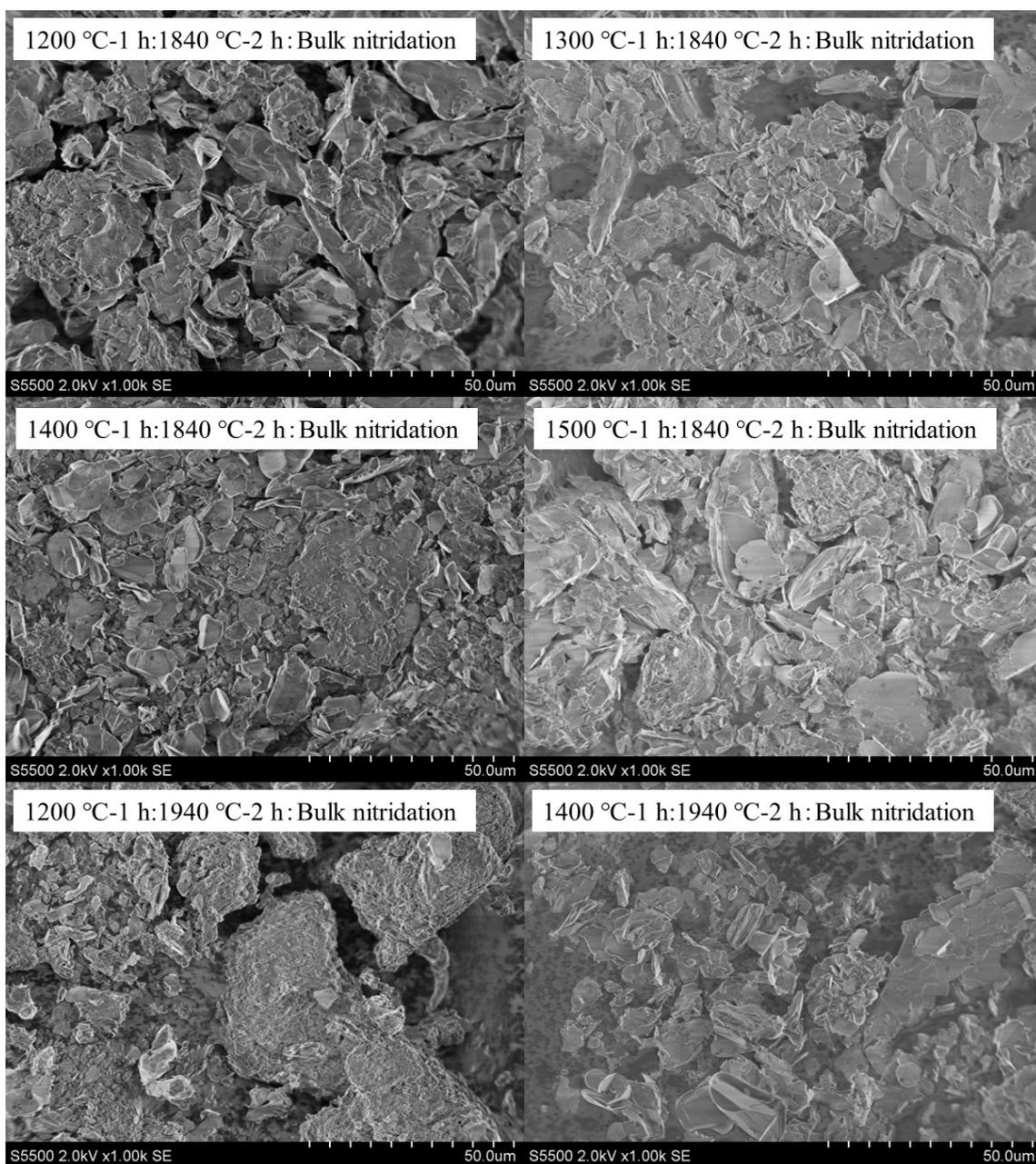
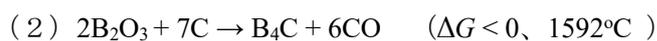


Fig. 2.3.8 SEM images of h-BN particles (Powder raw materials, after acid treatment)

次に、バルク体原料の窒化中間生成物を調べるために、窒素雰囲気下、1300~1940°C でバルク体原料を処理し、その窒化物を XRD、XRF 測定で分析した。Table 2.3.3 に、各温度で保持時間 2 時間または 4 時間で焼成したバルク体窒化物の分析結果を示す。1300 °C-2 h 保持においては、XRF で N 元素が確認されず、1400°C 保持から h-BN の XRD ピーク及び XRF での N 元素が確認された。前節では、下式 (1) で示す反応において CO と N₂ の分圧が等しいときに系の温度が 1040°C で平衡状態になることを熱力学計算により明らかにした。一方で本実験により、1400 °C 以上の反応温度で h-BN の生成が確認されたことから、反応過程で系中の CO 分圧が高まり平衡温度が上昇していることが考えられる。



バルク体窒化においては内部のガス拡散性に乏しいために、還元窒化反応とともにバルク体内部で発生する CO の分圧が上がる可能性が考えられる。また、h-BN 以外の副生成物としては、1400°C-4 h 保持から xCaO-yB₂O₃ の生成が確認され、1540°C から B₄C が生成、1740 °C から CaB₆ が生成していることが確認された。したがって、前節の熱力学計算により示した下式 (2) と (3) の反応の平衡温度に近い温度でそれら副生成物が生成することがわかった。



また、C 元素に関しては、1400 °C において焼成時間を 2 時間から 4 時間に延長すると C 元素は急激に反応に消費され、1840°C 以上では検出されなかった。さらに、最高温度を 1940 °C に設定すると O と Ca の元素割合が顕著に低下していくことが確認され、酸化カルシウムの揮散が確認された。以上の酸化カルシウム添加系における h-BN 還元窒化反応の各温度域の生成物をまとめた簡易模式図を Fig.2.3.9 に示す。Fig.2.3.9 黄色部分は、中間温度の目標温度域を示した。

Table 2.3.3 Analysis result of bulk body form of raw materials after heat-treatment before acid treatment under each heat-condition

Maximum temperature (°C)	Composition of bulk nitridation Results of XRD	Results of XRF (wt%)				
		B	N	C	O	Ca
1300 °C-2 h	amorphous(ap)	25.1	-	35.1	34.4	5.0
1400 °C-2 h	BN, ap	27.9	21.6	19.2	26.8	4.2
1400 °C-4 h	BN, CaB ₂ O ₄ , ap	33.6	36.1	7.4	18.1	4.4
1540 °C-2 h	BN, CaB ₂ O ₄ , B ₄ C, ap	37.1	44.0	2.8	9.7	5.8
1640 °C-2 h	BN, Ca ₂ B ₂ O ₅ , B ₄ C, ap	37.1	45.1	1.4	8.0	7.7
1740 °C-2 h	BN, CaB ₆ , B ₄ C, Ca ₃ B ₂ O ₆ , Ca ₂ B ₂ O ₅ , ap	39.3	43.2	1.4	7.5	7.5
1840 °C-2 h	BN, CaB ₆ , Ca ₃ B ₂ O ₆ , Ca ₂ B ₂ O ₅	38.9	54.5	-	1.2	5.3
1940 °C-2 h	BN, CaB ₆ , Ca ₃ B ₂ O ₆	40.2	56.8	-	<1	2.8
Theoretical value of BN		43.6	56.4	-	-	-
Raw bulk materials (B ₂ O ₃ +C+CaO)		16.9	-	39.2	40.3	3.5

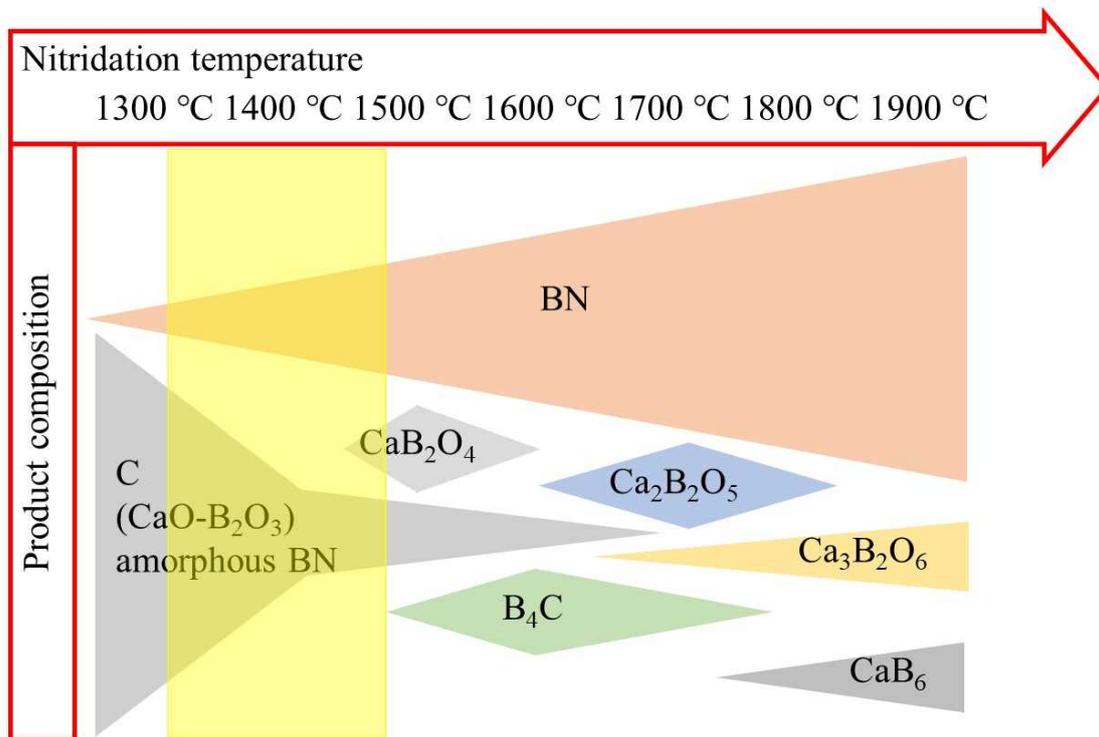


Fig. 2.3.9 Schematic diagram of nitridation temperature dependent composition of products (BN, CaO-B₂O₃, CaB₂O₄, Ca₂B₂O₅, Ca₃B₂O₆, B₄C, and CaB₆). The relative area of each product is proportional to the amount at certain temperature, and yellow band corresponds to the optimal temperature range and product composition to produce highly pure h-BN particle.

前述した結果より、バルク体窒化物においては、中間温度の高温化による CaB_6 の副生を抑制することができず、原料混合粉末の窒化とは異なる挙動が確認された。Fig. 2.3.9 黄色網掛け部分に示す通り、中間温度を $1400^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ にすれば、 h-BN が生成しながら、 CaB_6 の副生は抑制されると考えた。そこで、バルク体窒化において、 h-BN 単一相を得るために、中間温度である 1400°C の保持時間を 4 時間に延長した。Fig. 2.3.10 に示す通り、バルク体窒化物においても CaB_6 の副生を抑制した h-BN 単一相が得られ、G.I.値においても 1.55 とこれまでの結果よりも 1.60 に近く高い結晶性を示し、Ca 残留濃度も 0.006 wt% と低かった。また、Fig.2.3.11 に示す各温度条件で調製した h-BN 粉末の SEM 画像より、 1400°C で 4 時間焼成した試料においては、他の温度条件で作成した粒子よりも、板状かつ肉厚状になる割合が多いことがわかる。

以上より、酸化カルシウムを添加した h-BN 還元窒化反応においては、原料の炭素が残存した状態で 1540°C 以上に昇温すると B_4C や CaB_6 などの副生成物が生成する可能性がある。一方で、中間温度を 1400°C に保つことで、これら副生成物の生成を効果的に抑制できることを明らかにした。 h-BN 還元窒化反応は h-BN の生成に CO ガスの発生をともなう。したがって、試料内部のガス拡散性が低い場合に系中の CO 分圧が上昇すると考えられる。熱力学計算により CO 分圧が高い領域において h-BN 還元窒化反応の平衡温度が 1300°C 付近に上昇することを見出していることから、 1200°C の中間温度保持では反応が進行し難く、原料の炭素が目的の反応に消費されることがなく副生成物を生成したと考えられる。

また、原料の形態を比較した場合、バルク体に比べて粉末の方が、副生成物の抑制効果が高かったのは、原料のガス拡散性の差であると推定している。バルク体内部は硬く、ガス拡散性が乏しく、バルク体内部の CO 分圧が高くなり、還元窒化反応が進行し難く、副生成物が生成し易かったものと推定している。以上のように、酸化カルシウムを添加した h-BN 還元窒化反応において、1 段階合成において高純度・高結晶性の h-BN 粉末を得るためには、

適切な温度条件と、原料の形態制御によるガス拡散性の制御が重要であることが示唆された。

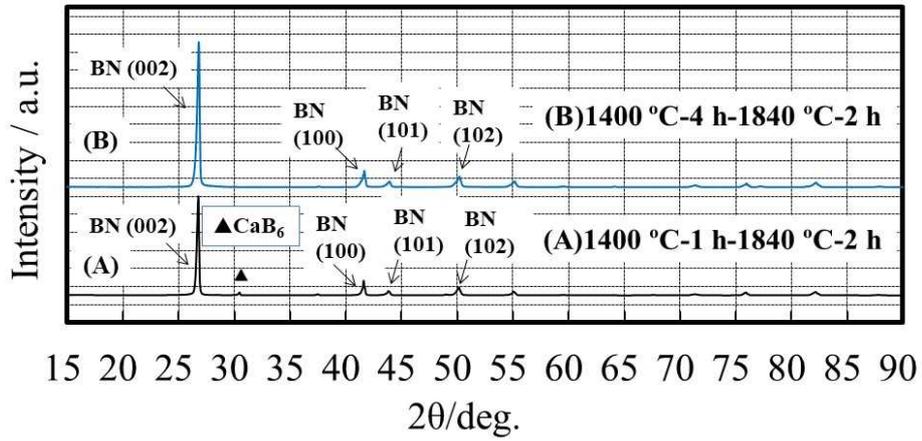


Fig. 2.3.10 X-ray diffraction patterns of the bulk form of raw materials after heat-treatment and acid treatment under each heat-condition (A) 1400 °C-1 h-1840 °C-2 h (B) 1400 °C-4 h-1840 °C-2 h

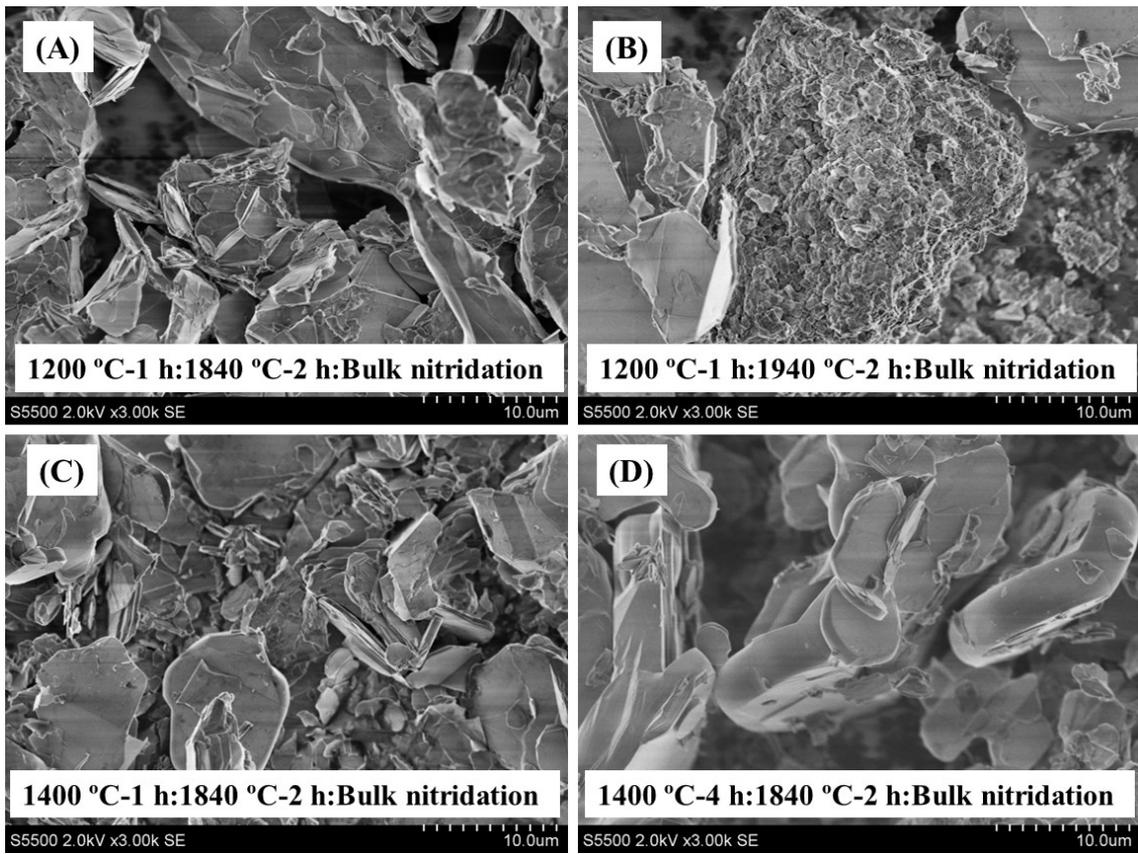


Fig. 2.3.11 SEM images of h-BN powder of bulk body heat treatment products (after acid treatment) at each condition

2.4 まとめ

本章では、1段階還元窒化反応による h-BN 粉末合成条件の確立を目的として、その反応の詳細なメカニズムの調査を行った。最初に、熱力学計算によって、本研究の反応系で起こり得る各反応の開始温度を特定し、炭化ホウ素(B_4C)やホウ化カルシウム(CaB_6)などの、黒色の化合物が副生する条件を検討した。また、酸化ホウ素をカーボンブラックで還元する際に、CO ガスが発生し分圧が上昇すると、h-BN 還元窒化反応が起こる温度が上昇することを熱力学計算から見積もった。つまり、原料のガス拡散性が反応速度に影響することが示唆された。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 h-BN を調製し、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、生成抑制条件の確立が必要であった。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ことを明らかにした。したがって、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て還元窒化反応を終了させた後に高結晶化温度域である $1840^\circ C$ 以上に昇温することにした。この、2段階の昇温焼成条件により、高結晶性かつ高純度の h-BN 粉末を合成することを可能にした。本手法を用いることで、h-BN 還元窒化反応の1段階合成で、高結晶且つ、Ca 濃度の低い高純度の h-BN 粉末を合成することが可能となった。

参考文献

1. Sato K, Horibe H, Shirai T, Hotta Y, Nakano H, Nagai H, Mitsuishi K, Watari K. Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20:2749-2752.
2. Sato K, Ijuin A, Hotta Y. Thermal Conductivity enhancement of alumina/polyamide composites via interfacial modification. *Ceramics International*. 2015;41:10314-10318.
3. Xu Y, Chung D D L, Mroz C. Thermal Conductivity aluminum nitride polymer-matrix composites. *Compos Part A*. 2001;32:1749-1757.
4. Watari K. High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2001;109(1):7-16.
5. Çamurlu H E. Effect of Na_2CO_3 on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid. *Ceramics International*. 2011;37:1993-1999.
6. Aydoğdu A, Sevinç N. Carbothermic formation of boron nitride. *Journal of the European Ceramics Society*. 2003;23:3153-3161.
7. Çamurlu H E, Sevinç N, Topkaya Y. Role of boron carbide in carbothermic formation of hexagonal boron nitride. *Journal of Materials Science*. 2006;41:4920-4927.
8. Çamurlu H E, Sevinç N, Topkaya Y. Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28:678-689.
9. Özkenter A A, Çamurlu H E, Sevinç N. The effects and roles of CaCO_3 and CaO in the carbothermic formation of h-BN. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2012;13(5):533-540.
10. Hunahashi T, Koitabashi T, Uchimura R, Koshida T, Yoshida A, Ogasawara T. Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Powder. *KAWASAKI STEEL GIHO*. 1992;24:135-141.

11. Thomas J, Weston N E, O'Connor T E. Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride. *J Am Chem Soc.* 1963;84(24):4619–4622.

第 3 章 粒成長助剤による h-BN 粉末の結晶形態制御

3.1 緒言

前章では、還元窒化反応による h-BN 粉末の合成において、副生ガスである CO ガス分圧が、h-BN 生成温度に影響を及ぼすことを、熱力学計算を用いて予測した。また、粒成長助剤として酸化カルシウムを添加し、1740°C 以上の高温で一段焼成を行うと、CaB₆ が副生することを確認した。CaB₆ の副生を抑制するためには、CaB₆ の生成温度より低温である、1400°C~1500°C での長時間保持(>4 h 以上)を行う二段階焼成が有効であり、上記温度域で、CaB₆ の副生要因であるカーボンブラックを酸化ホウ素と十分に反応させた後に再度昇温することで、CaB₆ の副生を抑制する手法を見出した。また、原料の形状によって h-BN 粉末合成における還元窒化反応に影響しうることを見出した。反応で副生する CO ガスが系中から拡散し、N₂ ガスとの置換が効率的に起こりうるガス拡散性の高い形態を有する原料を用いることで、CaB₆ 副生成が効果的に抑制されることが示唆された(1)。

本章の前半では上記検討結果を基に、酸化カルシウム助剤添加系における、h-BN 粒子の粒成長機構について検討する。放熱フィラーに用いられる h-BN 粒子では、粒径を大きくすることにより樹脂シート内での良好な熱伝導パスを形成し易くなり、高い熱伝導性を樹脂シートに付与することが可能となる(2-4)。また、h-BN 板状粒子が厚み方向に成長することで球状に近づき、従来の薄片状の h-BN 粒子の欠点であった不十分な樹脂充填性の改良が期待される。また、後半では、酸化カルシウム助剤の添加量を変化させ、得られた結果を詳細に解析することで、酸化カルシウム助剤が h-BN 粉末合成における還元窒化反応に及ぼす影響を正しく理解し、放熱フィラー用 h-BN 粒子の設計指針とするための基礎データを構築する(5-9)。

3.2 CaO 助剤添加系における h-BN 粒子の粒成長機構解明に関する検討

3.2.1 実験方法

前述した、h-BN 粉末合成における還元窒化反応において、酸化カルシウム助剤が h-BN 粉末粒子の粒成長に及ぼす影響を調べるために、Fig.3.2.1 に示す実験系を組み立てて検討を行った。まず、酸化カルシウム助剤添加系の h-BN 粉末合成における還元窒化反応の各温度域での窒化物の分析を行った。その後、窒化物中の粒成長因子として考えている酸化カルシウムと酸化ホウ素から成る複合酸化物を酸洗浄で除去した酸洗浄物を用意し、複合酸化物を除去していない窒化物と共に、2 回目の熱処理を行った。以上の実験を行うことで、酸化カルシウムと酸化ホウ素から成る複合酸化物が h-BN 粒子粒成長に及ぼす影響について調べた。ホウ酸(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.5%以上) 450 g、カーボンブラック(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.0%以上) 80 g、酸化カルシウム(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.9%以上) 28 g をボールミルで 2 時間混合後、原料混合粉末を乾燥機(ESPEC 社製)により大気雰囲気下、300°C で 8 時間加熱し、ホウ酸から脱水したバルク体を準備した。前述した原料バルク体を窒素(周南酸素株式会社製 純度 99.99%以上) 雰囲気下、雰囲気焼成炉(島津製作所製)を用いて、1400°C-4 h-1500°C-10 min(1500°C 窒化物)、1400°C-4 h-1750°C-10 min(1750°C 窒化物)の温度条件で処理して各窒化物を調製し、XRF 分析、XRD 分析および SEM 観察を行った。不純物元素を確認するための XRF 測定は、ZSX Primus II (Rigaku 社)を用いて、粉末をペレット状に成型後、測定条件範囲 B~U の条件で測定した。窒化物の組成特定、h-BN 粉末の結晶性確認のための XRD 測定は、Rigaku 社の全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を使用して分析した。測定条件はスキャンスピード：20 deg/min、ステップ幅：0.02 deg、スキャン範囲：10-90 deg とした。SEM 観察は、電界放射型走査電子顕微鏡 S-5500(日立ハイテク社)を使用して分析した。また、原料バ

ルク体を窒素雰囲気下、1400°C-4 h-1840°C-2 h(1840°C 窒化物)処理を行い、電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-7000F (日本電子社) 及びエネルギー分散型 X 線分光装置 Genesis 2000 (EDAX 社) を使用して分析した。上記焼成物は、原料として用いた酸化カルシウムと酸化ホウ素または、その複合酸化物を含むため、35 %塩酸(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.9 %以上)から調製した 5 %塩酸で洗浄を行い、酸化物を酸で除去した。h-BN は、5 %塩酸には不溶であるため、塩酸洗浄後に他の不純物が無ければ、純度の高い白色粉末が得られる。本検討では、前章で得た知見を活かし、CaB₆抑制のため、1400°C 保持時間を 4 時間としている。

次に、1500°C で窒化物(1500°C 窒化物)、1500°C で窒化後に酸洗浄(1500°C 窒化→酸洗浄物)、1750°C で窒化(1750°C 窒化物)、1750°C で窒化後に酸洗浄(1750°C 窒化→酸洗浄物)を 1400°C-4 h-1840°C-2 h、窒素雰囲気下で再度処理した(1840°C 再窒化物)。各再窒化物を得て、上述した装置を用いて XRD 分析、XRF 分析、SEM 観察を行った。また、酸化カルシウムの添加量が h-BN 粒成長に及ぼす影響を調べるために、Fig.3.2.1 下段に示す酸化カルシウム添加量を変更した実験系を検証した。ホウ酸(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.5 %以上)450 g、カーボンブラック(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.0 %以上)80 g、酸化カルシウム(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.9 %以上)を、酸化カルシウムの添加量 14 g(Ca-0.5 表記)、21 g(Ca-0.75 表記)、28 g(Ca-1.0 表記)、35 g(Ca-1.25 表記)、42 g(Ca-1.5 表記)、56 g(Ca-2.0 表記)、70 g(Ca-2.5 表記)、84 g(Ca-3.0 表記)g で変化させた原料粉末をボールミルで 2 時間混合したのち、乾燥機(ESPEC 社製)を用いて大気雰囲気下、300°C で 8 時間加熱し、ホウ酸から脱水したバルク体を準備した。前述した原料バルク体を窒素 (周南酸素株式会社製 純度 99.99 %以上) 雰囲気下、雰囲気焼成炉 (島津製作所製)を用いて、1400°C-4 h-1840°C-2 h の温度条件で処理して各窒化物を調製し、同様に XRD 分析と XRF 分析を行った。上記焼成物は、原料として用いた酸化カルシウムと酸化ホウ素または、その複合酸化物を含むため、35 %塩酸(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.9 %

以上)から調製した 5 %塩酸で洗浄を行い、上記の未反応酸化物を酸で除去した。酸洗浄によって得られた h-BN 粉末の、粒度分布を確認するために、堀場製作所社の粒度分布計 LA-960V2 を用いて分析した。粒度分布測定条件は、エタノール 50 ml に h-BN 粉末 0.5 g 投入し、装置内蔵超音波処理を 6 分間処理後に測定した。また、h-BN 粉末の比表面積は、島津製作所社の比表面積測定装置フローソープⅢを用いて BET1 点法を用いて分析した。

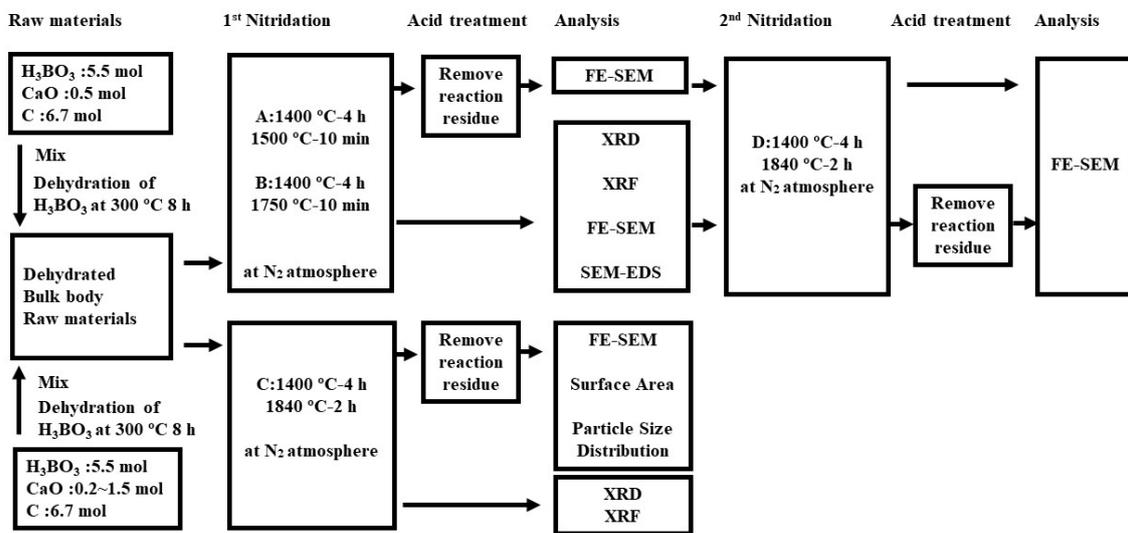


Fig. 3.2.1 Experimental procedure of this study

3.2.2 h-BN 粒成長機構における CaO 助剤の役割調査結果と考察

Table 3.2.1 に 1500, 1750 °C 窒化物及び、各窒化物の酸洗浄物の XRD、XRF 測定結果を示す。この表に示すように、1500 °C 窒化物では原料 C が残存しているが、1750 °C 窒化物においては、原料 C は完全に消費されていることがわかる。各窒化物に残存している複合酸化物は、1500 °C 窒化物の場合は CaB_2O_4 で、1750 °C 窒化物では $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ であった。どちらの焼成温度においても CaB_6 の副生成は確認されなかった。また、Fig.3.2.2 より、1500 °C で 10 min 窒化、1750 °C で 10 min 窒化、1840 °C で 2 h 窒化と焼成温度を高くしていくことにより、h-BN 結晶の粒成長が確認できた。1840 °C 2 h 保持においては、10 μm 程度の板状の粒子が確認された。次に、各温度での窒化物を酸洗浄し、複合酸化物を除去した酸洗浄物を調製した。酸洗浄物は、複合酸化物等の不純物を含有していない h-BN 粉末であった。各温度における窒化物と酸洗浄物を 1400 °C で 4 h 窒化しその後 1840 °C で 2 h 窒化することで、h-BN 粒子が粒成長するために複合酸化物の存在が必要であるか否かを確認した。

Table 3.2.1 Analysis results of bulk body form of raw materials before heat-treatment and after heat-treatment under each heat-condition.

Sample	Results of XRD	Results of XRF(wt%)				
		B	N	C	Ca	O
Raw bulk material	Amorphous	17	0	39	3.5	40
1500 °C bulk nitridation Before acid treatment	BN:63 % CaB ₂ O ₄ :37 %	37	43	4.4	4.9	10
1500 °C bulk nitridation After acid treatment	BN	34	52	14	0	0
1750 °C bulk nitridation Before acid treatment	BN:87 % Ca ₃ B ₂ O ₆ :13 %	39	53	0	3.7	4.2
1750 °C bulk nitridation After acid treatment	BN	42	58	0	0	0

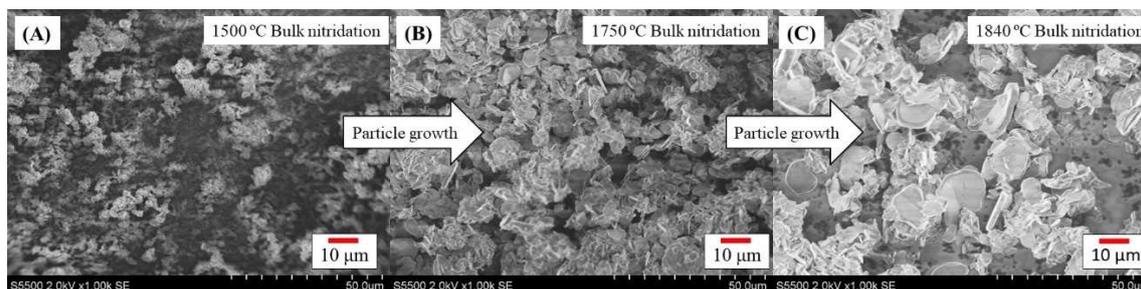


Fig. 3.2.2 SEM images of bulk form of raw materials after heat-treatment and acid treatment under each heat-condition. (A) 1400 °C-4 h-1500 °C-10 min (B) 1400 °C-4 h-1750 °C-10 min (C) 1400 °C-4 h-1840 °C-2 h

Fig.3.2.3 と 3.2.4 に、1500 °C 窒化物(A)をそのまま 1840 °C で再焼成したもの(B)、酸洗浄後に 1840 °C で再焼成したもの(C)、1750 °C 窒化物(D)をそのまま 1840 °C で再焼成したもの(E)、酸洗浄後に 1840 °C で再焼成したもの(F)の SEM 写真を示した。Fig.3.2.3(B)より、複合酸化物が含まれた状態で 1840 °C 熱処理を行うと、10 μm 程度の板状 h-BN 粒子まで粒成長することが確認できた。また、Fig.3.2.3(C)および 3.2.4(F)より、複合酸化物が酸洗浄で除去

された状態で 1840°C 熱処理を行った場合、h-BN 粒子の粒成長は確認されず、1840°C 熱処理前と同様の比較的小さい粒子形状であった。本傾向は、1750°C 窒化物においても同様の傾向であった。また、1750°C 窒化物 Fig.3.2.4 (D)をそのまま 1840°C で再焼成した Fig.3.2.4(E)と、1500°C 窒化物 Fig.3.2.3 (A)をそのまま 1840°C で再焼成した Fig.3.2.3(B)の粒径、粒子形状が同等であり、h-BN 粒子の粒子径は、その総熱履歴よりも、最高温度に強く依存する可能性が示唆された。本検討により、10 μm 以上の h-BN 粒子を得るために必要な粒成長因子として、酸化カルシウムと酸化ホウ素から成る複合酸化物が共存することと、更に 1840°C 付近の最高温度保持が重要であることが明らかとなった。また、複合酸化物を含まない h-BN 純度が 100 %に近い粒子を 1840°C で熱処理しても、その粒径・粒子形状には、ほとんど変化がないことも確認された。

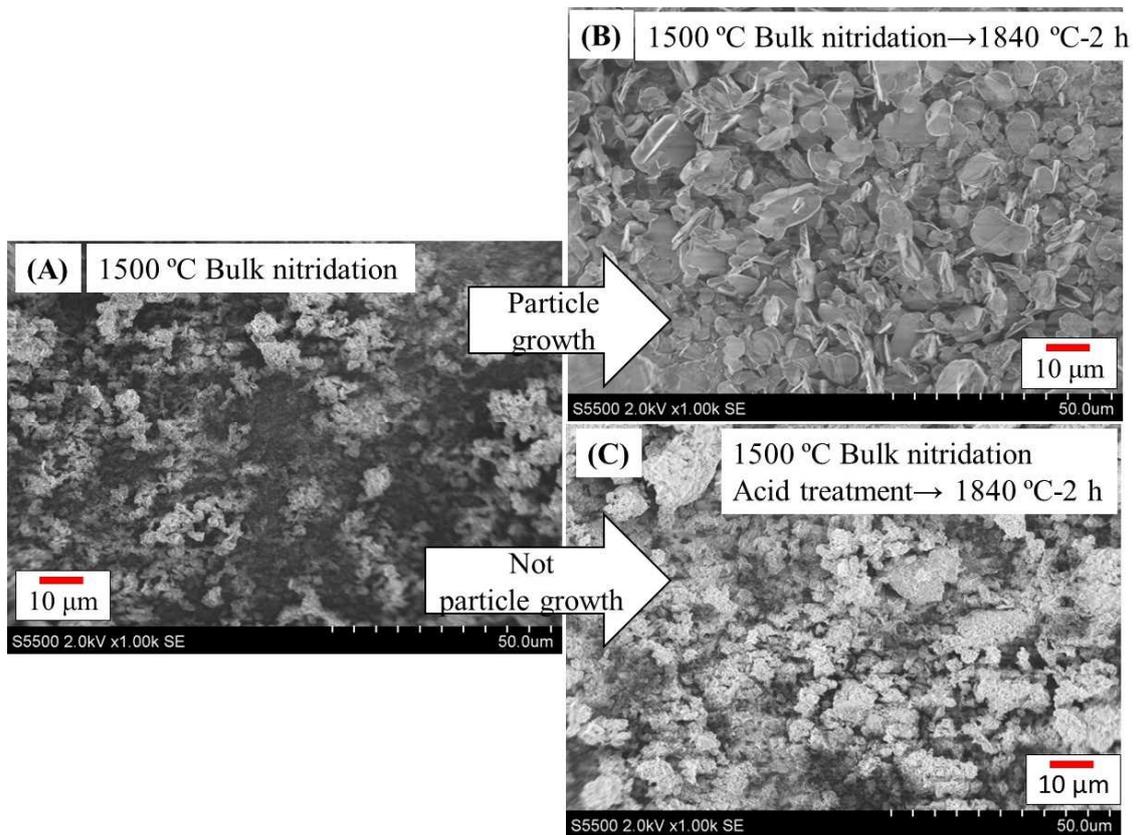


Fig. 3.2.3 SEM images of bulk form of raw materials after heat-treatment and acid treatment under each heat-condition

(A) 1400 °C-4 h-1500 °C-10 min (B) 1400 °C-4 h-1500 °C-10 min → 1400 °C-4 h-1840 °C-2 h

(C) 1400 °C-4 h-1500 °C-10 min → Acid treatment → 1400 °C-4 h-1840 °C-2 h

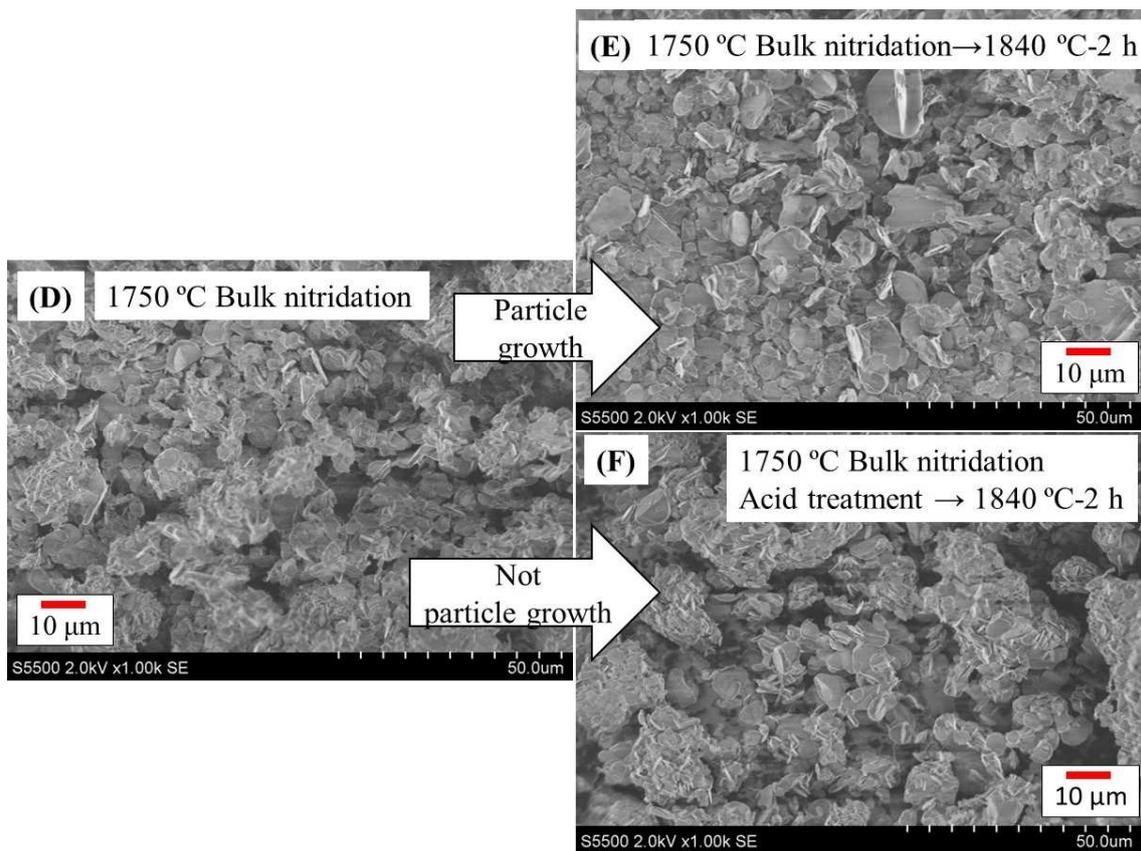


Fig. 3.2.4 SEM images of bulk form of raw materials after heat-treatment and acid treatment under each heat-condition

(D) 1400 °C-4 h-1750 °C-10 min (E) 1400 °C-4 h-1750 °C-10 min→1400 °C-4 h-1840 °C-2 h

(F) 1400 °C-4 h-1750 °C-10 min→Acid treatment→1400 °C-4 h-1840 °C-2 h

上記のように示した検討結果の更なる理解を深めるために、1400 °C-4 h-1840 °C-2 h 窒化物の SEM-EDX 測定を行った。まず、1400 °C-4 h-1840 °C-2 h 窒化物（酸洗前）の SEM 観察像を Fig.3.2.5 に示す。Fig.3.2.5 より、1400 °C-4 h-1840 °C-2 h 窒化物（酸洗前）には、粒径が 10 μm 以下の h-BN 粒子凝集体(Fig.3.2.5(A)(B))と、粒径が 10 μm 以上に粒成長した集合体(Fig.3.2.5(C)(D))が確認された。また、粒成長した h-BN 粒子集合体表面においては、小さな粒子の集まりも確認された。以上の SEM 観察結果より、h-BN 粒子は、局所的に粒成長する可能性が示唆されたため、SEM-EDX で各領域の解析を行った。

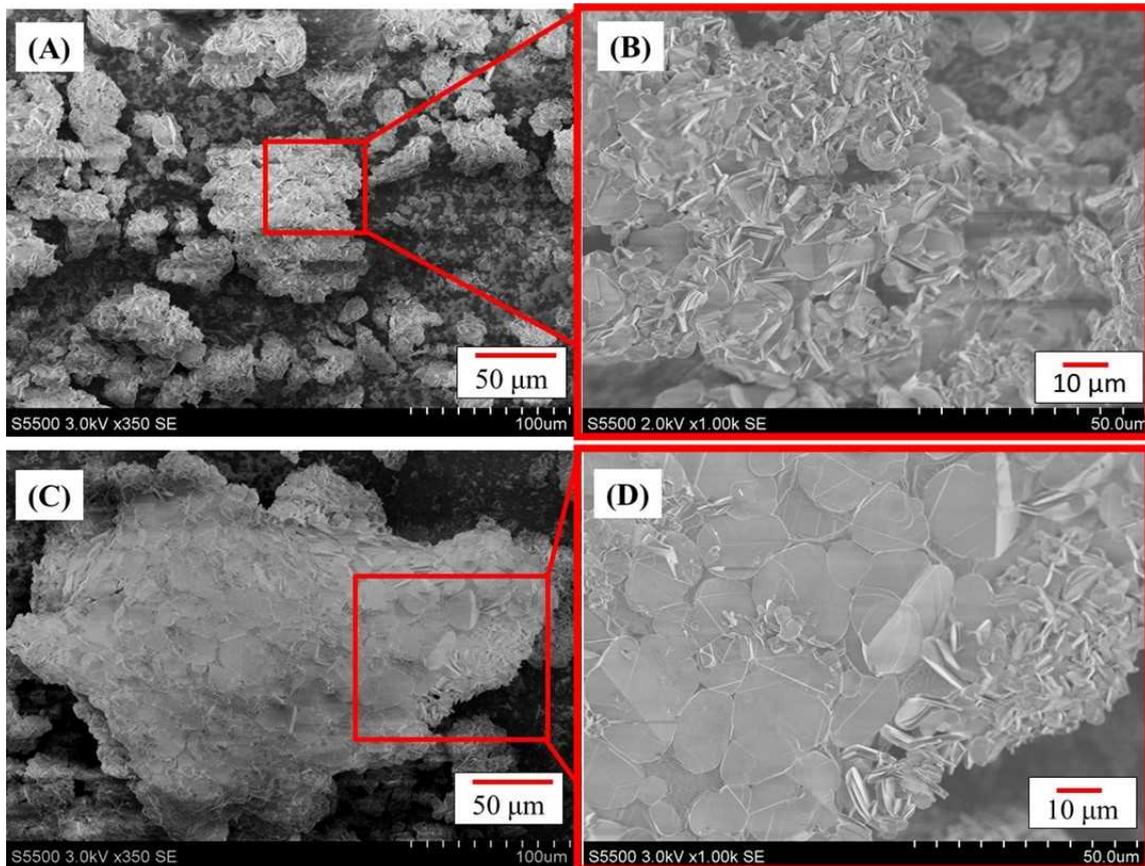


Fig. 3.2.5 SEM images of bulk form of raw materials after heat-treatment at 1400 °C-4 h-1840 °C-2 h
(A),(B):Aggregated particles, (C),(D):Low aspect ratio primary particles

Fig.3.2.6、3.2.7 に窒化物の SEM-EDX 分析結果を示す。Fig.3.2.6 より、B 元素は窒化物全体に存在している。N 元素は h-BN 粒子のみに存在しており、SEM 画像から観察される h-BN 粒子の輪郭とも一致している。ここで、N 元素の存在しない領域に着目すると Ca 元素と O 元素が高濃度に存在していることが分かる。以上の結果より、粒成長が顕著な h-BN 粒子の周辺には、B 元素、Ca 元素、O 元素が存在しており、h-BN 粒子の周辺を取り囲むように存在している。XRD 測定結果より、上記 B およびカルシウムは、酸化カルシウムと酸化ホウ素から成る複合酸化物に由来することがわかっている。したがって、h-BN 粒子の粒成長は、液相を形成し得る複合酸化物が周辺に存在する環境下で起こることが示唆された。

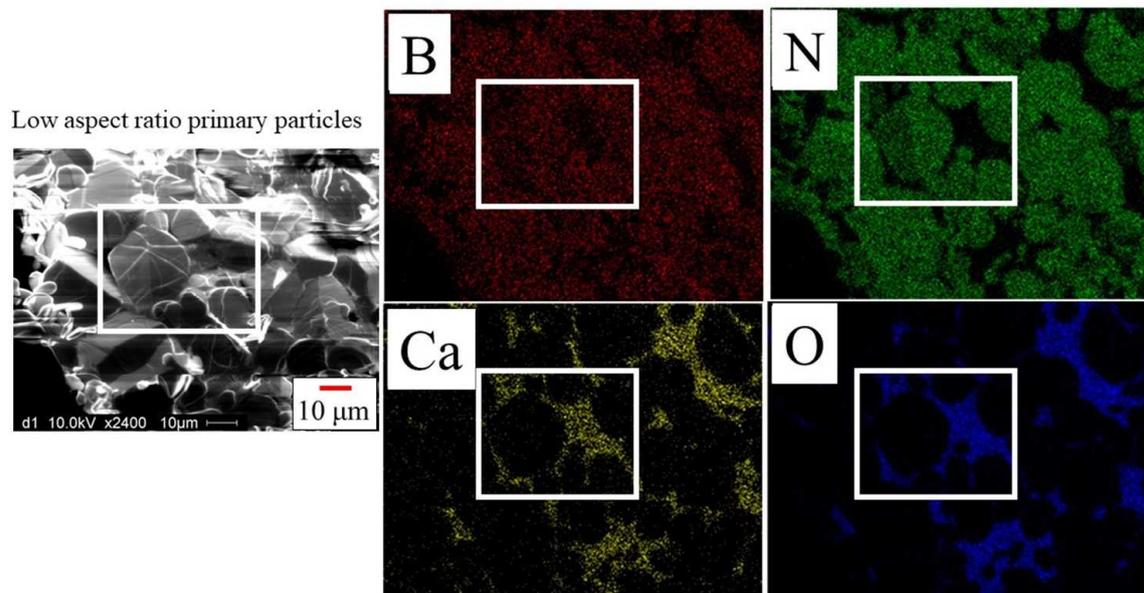


Fig. 3.2.6 SEM-EDX image of bulk form of raw materials after heat-treatment at 1400 °C-4 h-1840 °C-2 h (Low aspect ratio primary particles)

また、Fig.3.2.7 より、h-BN 単粒子の粒成長部分に関しては、h-BN 粒子周辺に、Ca、B、O 元素が確認されたが、小粒径の凝集体部分に関しては、特に Ca 濃度が低いことが明らかとなった。以上の結果より、h-BN 単粒子の粒成長に必要な因子として、酸化カルシウムと酸化ホウ素から成る複合酸化物が h-BN 粒子周辺に存在することならびに、10 μm 程度まで粒成長させるためには 1840 $^{\circ}\text{C}$ 程度の高温処理が必要であることが、上記検討より明らかとなった。

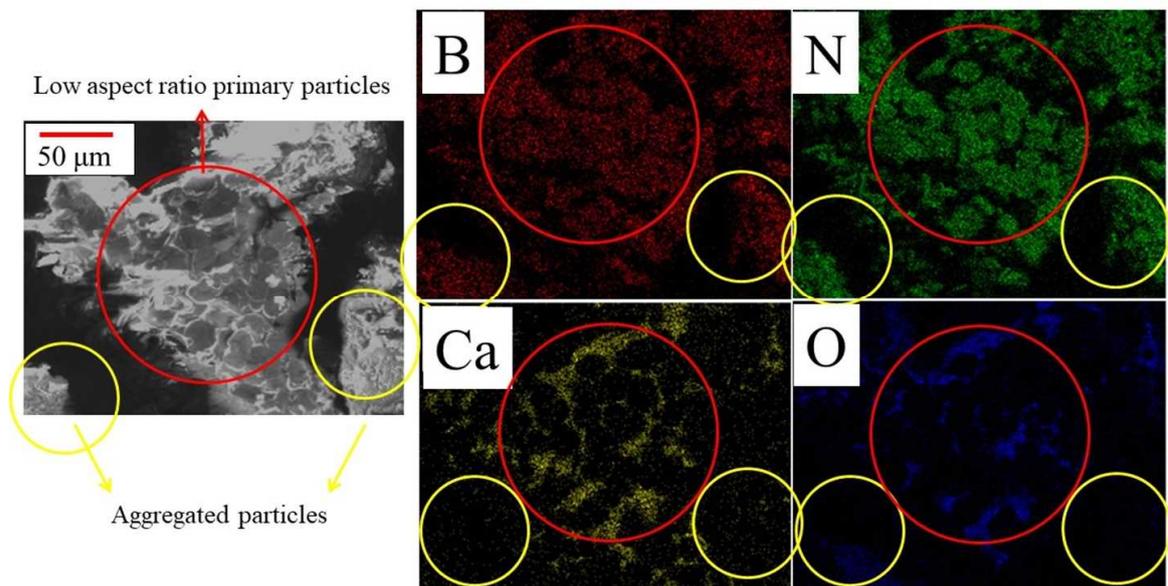


Fig. 3.2.7 SEM-EDX image of bulk form of raw materials after heat-treatment at 1400 $^{\circ}\text{C}$ -4 h-1840 $^{\circ}\text{C}$ -2 h (Low aspect ratio primary particles and aggregated particles)

3.2.3 CaO 助剤添加量が h-BN 粒子の粒成長に及ぼす影響調査結果と考察

Table 3.2.2 および Fig.3.2.8 に、酸化カルシウム助剤の添加量を変化させて調製した h-BN 粉末の比表面積と粒度分布測定結果を示す。これらの図表より、酸化カルシウム助剤の添加量を増やしていくと、比表面積が小さくなっていることがわかる。比表面積が小さくなるということは、単粒子の大きさが大きくなり微粒子の割合が減っていることを示している。また、酸化カルシウム助剤の添加量が少ない Sample(0.5~0.75)は、他の水準に比べて比表面積が大きくなっている。また、粒度分布測定結果より、酸化カルシウム助剤の添加量を増やしていくと、粒度分布も大粒径側にシフトしていくことが明らかとなった。粒度分布の測定結果と同様に、酸化カルシウム助剤の添加量が少ない Sample(0.5~0.75)は、粒度分布も低粒径側にシフトしていた。また、酸化カルシウム助剤の添加量が多い Sample(2.5~3.0)は、粒度分布 D90 が他水準より大きく、大きな粒子が含まれていることが明らかとなった。また、Fig.3.2.9 に、酸化カルシウム助剤の添加量を変化させて調製した h-BN 粉末の SEM 観察像を示す。Fig.3.2.9 より、酸化カルシウム助剤の添加量が少ない Sample(0.5~0.75)においては、粒子径が小さくかつ薄片状の h-BN 粒子が多く、酸化カルシウム助剤の添加量を増やしていくにつれて、肉厚で粒子径の大きい h-BN 粒子の割合が増えていく様子が確認された。また、Fig.3.2.10 より、酸化カルシウム助剤の添加量の最も多い Sample(3.0)においては、h-BN 粒子自体が凝集・融着したような、30 μm 程度の粒子が観測され、酸化カルシウム助剤の添加量を増やしていくと、粒度分布 D90 が大きくなっていく傾向が確認されたが、これは、h-BN 単粒子の成長ではなく、単粒子同士の凝集または融着であることが示唆された。

Table 3.2.2 Results of surface area and particle size distribution analysis

Sample	SA(m ² /g)	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
Ca3.0	0.94	6.96	11.60	24.49
Ca2.5	0.93	6.85	11.30	21.54
Ca2.0	0.91	6.96	11.22	17.75
Ca1.5	0.96	7.04	11.16	16.96
Ca1.25	1.05	6.91	11.03	16.82
Ca1.0	1.07	6.62	10.71	17.34
Ca0.75	1.54	5.97	9.44	14.51
Ca0.5	1.64	5.68	8.90	13.57

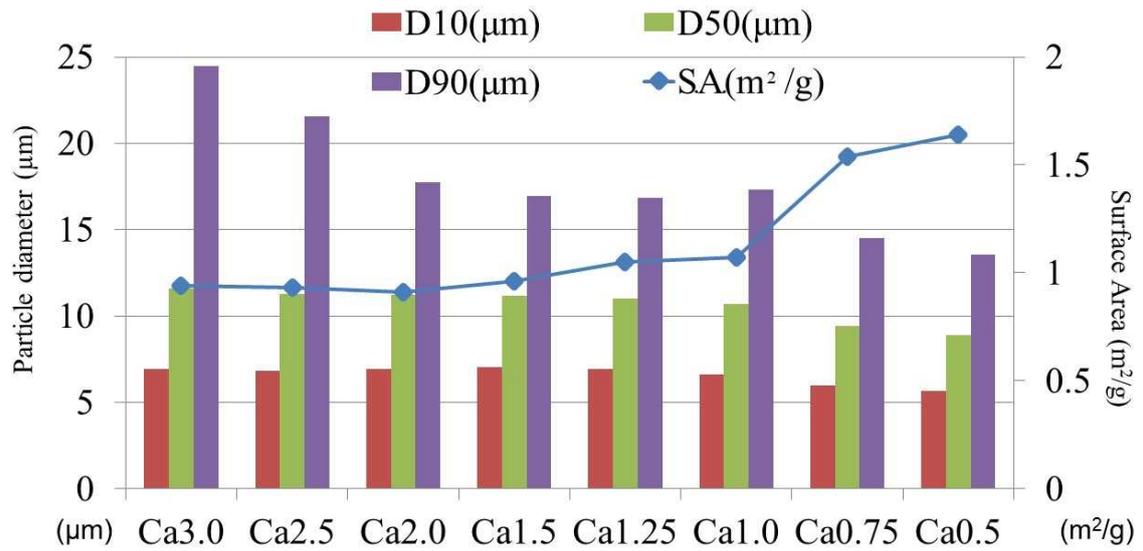


Fig. 3.2.8 Results of surface area and particle size distribution analysis

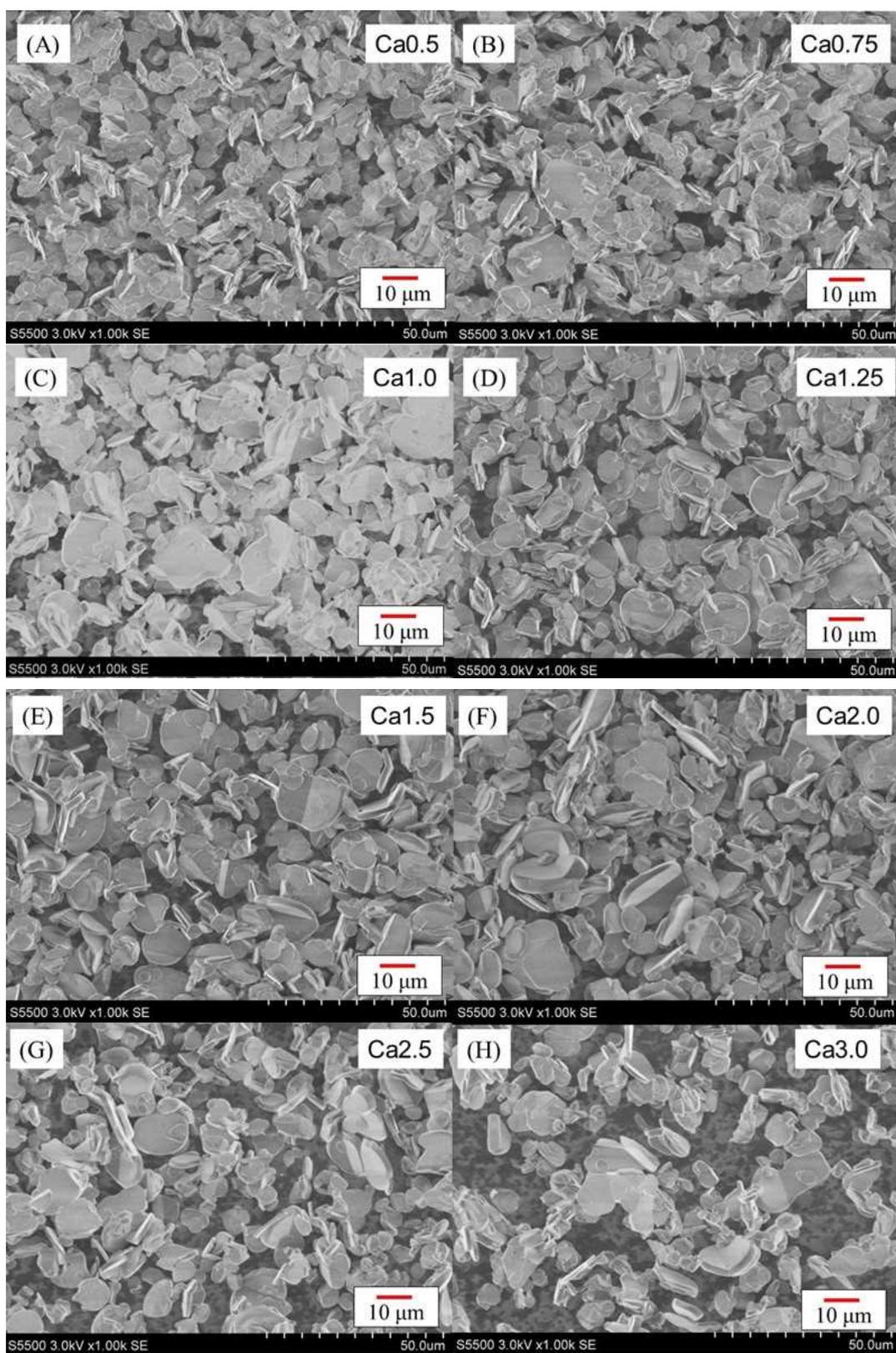


Fig. 3.2.9 SEM images of boron nitride powder (A:CaO_0.5)~(H:CaO_3.0)

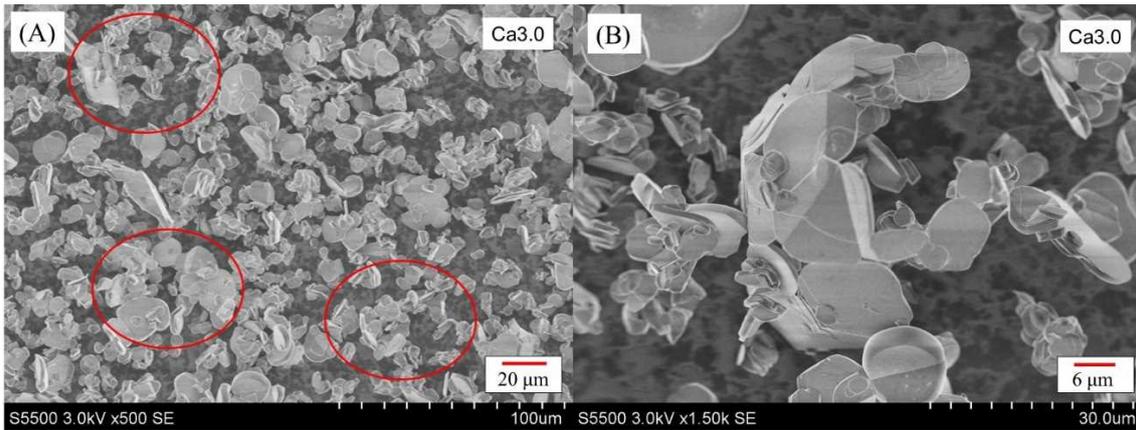


Fig. 3.2.10 SEM images of boron nitride powder (CaO_3.0)

以上の実験で得られた結果より、酸化カルシウム助剤の添加量が h-BN 粒子形状や粒径に影響を与えることが確認できたので、その詳細について考察する。酸化カルシウムと酸化ホウ素が形成する相図から、酸化カルシウムと酸化ホウ素は 1000~1600 °C の各温度域で複合酸化物を形成すること、その複合酸化物は 980 °C 以上の温度域に融点を有し、酸化カルシウムの含有割合が高くなるほど、その融点は高くなることが確認できた(10)。次に、Table 3.2.3 に、本実験の原料組成比から推定される還元窒化反応後の h-BN と残存 CaO-B₂O₃ の重量割合と組成比、ならびに相図から求めた CaO-B₂O₃ の融点、更に本実験結果で得た窒化物中に含まれていた h-BN の割合を纏めて示した。なお、この計算では原料として用いたカーボンブラックは 100% h-BN 生成反応に寄与したものと仮定し、酸化カルシウムは反応前後で重量減少は無く、酸化ホウ素においてもカーボンブラックで還元され BN 化した以外は重量変化はないものと仮定した。Fig.3.2.11 に上記融点と残存 CaO-B₂O₃ の重量割合および得られる h-BN 粒子形状について示した。本検討において肉厚で高結晶性の h-BN 粒子が得られる条件では、残存 CaO-B₂O₃ の融点が 1200~1400 °C で残存 CaO-B₂O₃ の重量割合が 35~45 wt%であった。また、窒化物の生成物を解析するために、Table 3.2.4 に、窒化物の XRF と XRD リートベルト解析結果を示した。Table 3.2.4 より、酸化カルシウム助剤の添加量が多いほど、各窒化物の XRF-Ca 濃度が上がっていくことが確認された。また、各窒化物の

XRD リートベルト解析結果より、酸化カルシウム助剤の添加量が多いほど、残存している $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 中の酸化カルシウム割合が増加して行くことが明らかとなった。しかし、酸化カルシウム助剤の添加量が少ない Sample(0.5~0.75)は、XRD リートベルト解析結果の 90 wt%以上が h-BN であったが、実験結果より、42 wt%の $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 複合酸化物の残存が確認され、XRF 結果より、Ca や O 元素の存在も確認されたため、 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 複合酸化物が非晶質で残存していることが示唆された。また、理論計算によって、得られる窒化物中の h-BN 重量割合と、実際に実験で得られた h-BN 重量割合を比較した場合、総じて理論値の方が高く、 B_2O_3 が h-BN 化されず揮散したことが示唆された。また、酸化カルシウム助剤の添加量が少ない Sample(0.5)が理論計算で算出される値に対して、h-BN の生成割合が低かった。これは、酸化カルシウムが酸化ホウ素の揮散防止剤としても機能していることを示唆している。また、酸化カルシウムの添加量の少ない Sample (0.5~0.75)においては、h-BN 粒子の粒成長度も低く、 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 複合酸化物が h-BN 粒子の粒成長に寄与していることを再度確認した。

Table 3.2.3 Calculated and measured values of content of h-BN and B₂O₃-CaO by weight and calculated melting point of B₂O₃-CaO using phase diagram shown in Figure3.2.11.

Sample	Weight content of BN/ (BN+B ₂ O ₃ -CaO) after nitriding (wt%)		Weight content of B ₂ O ₃ -CaO/ (BN+B ₂ O ₃ -CaO) after nitriding (wt%)		Meting point of B ₂ O ₃ -CaO after nitriding (°C)
	Theoretical calculated value	Measured value	Theoretical calculated value	Theoretical calculated value	Theoretical calculated value
Ca0.5	70	58	30		1050
Ca0.75	67	55	33		1150
Ca1.0	64	62	36		1250
Ca1.25	61	52	39		1300
Ca1.5	59	49	41		1350
Ca2.0	54	46	46		1400
Ca2.5	50	41	50		1550
Ca3.0	47	39	53		1750

Table 3.2.4 Results of XRF and XRD analysis of raw materials after heat-treatment at 1400 °C-4 h-1840 °C-2 h

Sample	Result of XRF analysis (wt%)				Result of XRD rietvelt analysis(wt%)			
	B	N	Ca	O	BN	3CaO•B ₂ O ₃	2CaO•B ₂ O ₃	CaO•B ₂ O ₃
Ca3.0	37.0	53.3	6.5	3.1	63	2	19	16
Ca2.5	36.9	53.3	6.3	3.4	61	-	11	28
Ca2.0	37.2	52.8	6.1	3.8	63	-	12	25
Ca1.5	38.7	53.6	5.1	2.5	66	-	1	33
Ca1.25	37.8	53.7	4.8	3.7	72	-	-	28
Ca1.0	38.1	55.5	3.9	2.3	75	-	2	23
Ca0.75	39.4	54.0	3.3	3.2	91	-	1	8
Ca0.5	39.2	54.7	2.6	3.5	98	-	1	1

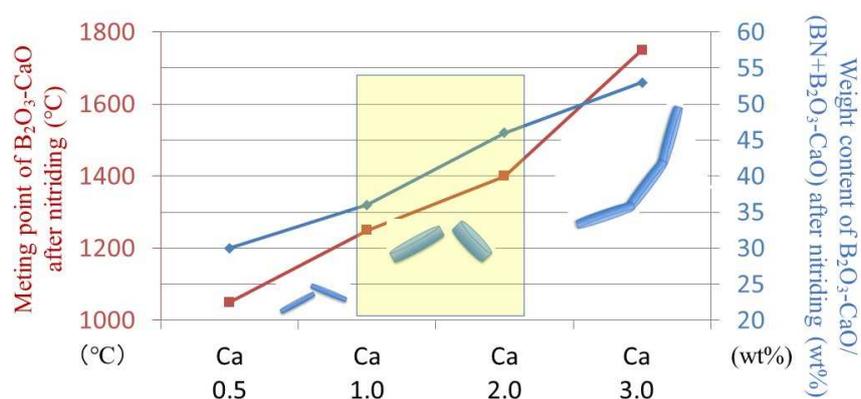


Fig. 3.2.11 Relationship between particle shape (Ca1.0~2.0 = low aspect ratio) and calculated values of content of h-BN and B₂O₃-CaO by weight and calculated melting point of B₂O₃-CaO using phase diagram shown in Figure3.2.11.

3.3 まとめ

本章では、還元窒化反応による h-BN 粉末合成に関する酸化カルシウム助剤の役割について調査した。まず、還元窒化反応の生成物の状態を確認し、1740 °C 以上から顕著な h-BN 粒子の粒成長を確認し、本研究で目的とする粒子径の大きい h-BN 粒子を得るためには 1800 °C 程度の高温処理が必要であることを明らかにした。次に、還元窒化反応の 1500 °C 熱処理物を酸洗浄し、酸化カルシウム助剤成分を除去した酸洗浄物を再度 1740 °C 以上で加熱し、酸化カルシウム助剤の効果を確認したところ、h-BN 粒子の粒成長は確認されず、h-BN 粒子の粒成長には酸化カルシウム助剤成分が必要であることが示唆された。また、h-BN 還元窒化反応後の窒化物を SEM-EDS 解析したところ、板状かつ肉厚な単粒子 h-BN は、酸化カルシウムと酸化ホウ素から成る複合酸化物が周辺に存在しながら粒成長していく様子が観察された。以上のことから、酸化カルシウム助剤の役割として、酸化ホウ素と複合酸化物を形成し、粒成長を促進させていくことが示唆された。

次に、酸化カルシウム助剤の添加量を増減させたときの h-BN 粒子の成長度合いについて、比表面積の分析と粒度分布の粉体解析手法によって定量的に調査したところ、酸化カルシウム助剤が少ない場合は、粒子径が小さく比表面積が大きい傾向で、酸化カルシウム助剤が過剰な場合は h-BN 粒子の大きさにバラつきがあり比表面積が小さくなることがわかった。また、一部 h-BN 粒子同士の融着も確認された。つまり、肉厚かつ単粒子な h-BN 粒子を安定的に得るための適切な酸化カルシウム助剤添加量が存在することが明らかとなった。以上より、本研究の h-BN 還元窒化反応最高温度である 1840 °C において、酸化カルシウムと酸化ホウ素が形成する複合酸化物の融点(1200~1400 °C)の温度範囲で、残存 CaO-B₂O₃ の重量割合が 35~45 wt%であれば、h-BN 粒子の周辺に液相状態の複合酸化物が効率的に存在することが可能であり、h-BN 粒子の粒成長への寄与が大きいことが明らかとなった。

参考文献

1. Daiki S, Ishikawa T. Synthesis of highly purified and crystallized h-BN using calcium-assisted carbothermal reduction nitridation. *International Journal of Applied Ceramics Technology*. 2022;19(4):1860–1869.
2. Sato K, Ijuin A, Hotta Y. Thermal Conductivity enhancement of alumina/polyamide composites via interfacial modification. *Ceramics International*. 2015;41:10314-10318.
3. Xu Y, Chung D D L, Mroz C. Thermal Conductivity aluminum nitride polymer-matrix composites. *Compos Part A*. 2001;32:1749-1757.
4. Watari K. High Thermal Conductivity Non-Oxide Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2001;109(1):7-16.
5. Çamurlu H E. Effect of Na_2CO_3 on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid. *Ceramics International*. 2011;37:1993-1999.
6. Aydoğdu A, Seviniç N. Carbothermic formation of boron nitride. *Journal of the European Ceramics Society*. 2003;23:3153–3161.
7. Çamurlu H E, Seviniç N, Topkaya Y. Role of boron carbide in carbothermic formation of hexagonal boron nitride. *Journal of Materials Science*. 2006;41:4920-4927.
8. Çamurlu H E, Seviniç N, Topkaya Y. Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28:678-689.
9. Özkenter A A, Çamurlu H E, Seviniç N. The effects and roles of CaCO_3 and CaO in the carbothermic formation of h-BN. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2012;13(5):533–540.
10. Levin E M, Robbins C R, McMurdie H M. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society. Ohio (1964).

第 4 章 還元窒化法を用いて合成した h-BN 粉末の放熱絶縁シートへの適用検討

4.1 緒言

3 章では、還元窒化反応による h-BN 粉末の合成に関して、酸化カルシウム助剤が、h-BN 粒子の成長に及ぼす影響について明らかにした。また、2 章、3 章の検討結果から得た知見を用いることで、高純度かつ、粒子径が大きく、厚み方向へ粒成長した h-BN 粒子を高選択的に含む h-BN 粉末の合成が、1 段階の合成で可能となった(1,2)。

本章では、還元窒化反応で合成した、特徴的な肉厚単粒子 h-BN 粉末の産業的な有用性を確認するために、h-BN 粉末の樹脂充填特性及び、放熱絶縁シートへの展開を検討した。鱗片状・薄片状の h-BN 粒子を含む h-BN 粉末を樹脂に充填し、樹脂組成物として使用する場合、樹脂充填粘度が高いことが問題となる。樹脂に高い放熱性を付与するためには、無機フィラーを高充填する必要が生じるが、鱗片状・薄片状の h-BN 粒子は、球状の酸化物フィラー（アルミナ、シリカ等）に比べて樹脂への充填性が劣り、樹脂組成物調製時の増粘が課題である(3-9)。

また、半導体素子の発熱に対して、一般的な加圧成型方法で得られた絶縁放熱シートの場合、鱗片・薄片状の h-BN 単粒子は、シート平面に対して平行に面配向し易いことが一般的である。h-BN 粒子は、その結晶構造に起因する熱伝導率の異方性を有する。即ち、粒子 a 面方向（平面方向）は高い熱伝導率を有するが、c 面方向（厚み方向）の熱伝導は低い。即ち、h-BN を充填した樹脂シートにおいて、厚み方向に高い熱伝導率を得ることが難しく、厚み方向に高い熱伝導率を有する h-BN 充填樹脂シートを調製することができれば、より多くの放熱絶縁用途に h-BN 粉末を使用することができる。以上のような、樹脂への低充填性、

樹脂シートの熱伝導異方性という課題に対して、還元窒化反応により 1 段焼成で調製した、高純度であり、厚み方向に成長した板状 h-BN 粒子は、従来の薄片・鱗片状粒子よりも優れた樹脂組成物特性を有することが期待できる。本章では、2 章、3 章の知見で得られた特徴的な h-BN 粒子の樹脂組成物特性を調査することで、放熱フィラー用途に適した h-BN 粉末に関する設計指針を得ることを目的とした。

4.2 還元窒化反応を用いた粒子形状の異なる h-BN 粉末の合成と樹脂充填特性評価

4.2.1 実験方法

還元窒化反応で調製した、厚み方向への特徴的な粒成長した h-BN 板状粒子を樹脂組成物とした際の諸特性を調べるために、Fig. 4.2.1 に示す実験系を組み立てて検討を行った。ホウ酸(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.5 %以上) 450 g、カーボンブラック(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.0 %以上) 80 g、酸化カルシウム(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.9 %以上)①21 g、②14 g を、ボールミルで 2 時間混合したのち、乾燥機(ESPEC 社製)を用いて大気雰囲気下、300 °C で 8 時間加熱し、ホウ酸から脱水したバルク体を準備した。①の原料組成は、酸化カルシウム助剤の比率を上げて、肉厚な h-BN 単粒子を得ることを狙った組成であり、②の原料組成は、酸化カルシウム助剤の比率を下げて、薄片 h-BN 単粒子を得るための原料組成である。前述した原料バルク体を窒素(周南酸素株式会社製 純度 99.99 %以上) 雰囲気下、雰囲気焼成炉(島津製作所製)を用いて、1400 °C-4 h-1840 °C-2 h の温度条件で処理し、焼成物を調製した。上記焼成物は、原料として用いた酸化カルシウムと酸化ホウ素または、その複合酸化物を含むため 35 %塩酸(富士フィルム 和光純薬株式会社製、純度 99.9 %以上)から調製した 5 %塩酸で洗浄を行い、酸化物を酸で除去した。h-BN は、5 %塩酸には不溶であるため、塩酸洗浄後に、CaB₆のような他の不純物が無ければ、純度の高い白色の h-BN 粉末が得られる。本検討では、前章で得た知見を活かし、CaB₆抑制のため、1400 °C 保持時間を 4 時間としている。得られた h-BN 粉末の不純物元素を確認するための XRF 測定は、ZSX Primus II (Rigaku 社)を用いて、粉末をペレット状に成型後、測定条件範囲 B~U の条件で測定した。酸洗後 h-BN 粒子の形態確認のための SEM 観察は、電界放射型走査電子顕微鏡 S-5500(日立ハイテク社)を使用して分析した。また、酸洗浄によって得られた h-BN 粉末の、粒度分布を確認するために、堀場製作所社の粒

度分布計 LA-960V2 を用いて分析した。粒度分布測定条件は、エタノール 50 ml に h-BN 粉末 0.5 g 投入し、装置内蔵超音波処理を 6 分間処理後に測定した。さらに、h-BN 粉末の比表面積は、島津製作所社の比表面積測定装置フローソープⅢを用いて BET1 点法を用いて分析した。

次に、得られた h-BN 粉末の樹脂充填性を確認するために、シリコーン樹脂に h-BN 粉末を 20 vol% 充填した樹脂組成物の粘度測定を行った。シリコーン樹脂(信越化学株式会社製: KE-106)を使用し、メノウ乳鉢で所定量の h-BN 粉末とシリコーン樹脂を 2 分間手混練し、シリコーン樹脂組成物とした。上記シリコーン樹脂組成物の粘度を、TA instruments 社の粘性測定装置 AR2000ex を用いて測定した。

次に、得られた h-BN 粉末の樹脂組成物の熱伝導率及び絶縁耐力を測定するために、エポキシ樹脂に h-BN 粉末を充填した、厚さ 100~150 μm の樹脂シートを調製し、熱伝導率及び絶縁耐力を測定した。h-BN 充填樹脂シートの調製方法としては、所定量の h-BN 粉末とエポキシ樹脂(三菱ケミカル株式会社: JER828)、硬化剤(三菱ケミカル株式会社: JERcureW)、溶媒(和光純薬社製: 1 級シクロヘキサノン) を h-BN 60 vol% 組成(h-BN:20.00 g、エポキシ樹脂:5.49 g、硬化剤:1.37 g、溶媒:13.00 g)、h-BN 65 vol% 組成 (h-BN:20.00 g、エポキシ樹脂:4.48 g、硬化剤:1.12 g、溶媒:13.49 g)、h-BN 70 vol% 組成 (h-BN:20.00 g、エポキシ樹脂:3.54 g、硬化剤:0.88 g、溶媒:14.23 g)として調合し、倉敷紡績株式会社製: 遊星式攪拌脱泡マゼルスター KK-50S で 120 秒混合し、放熱絶縁シートの塗工液となる、h-BN 含有エポキシ樹脂ワニス調製した。h-BN 充填率を 60~70 vol%としたのは、60 vol%以下では充填量が足りないため、高い熱伝導率を発現するのが難しく、70 vol%以上では、樹脂充填粘度が上昇し、シート状への成形が困難になるためである。上記のようにして得た h-BN 含有エポキシ樹脂ワニスを、自動塗工装置(テスター工業社製: アプリケーター PI-1210)を用いて、ポリイミドフィルム(宇部興産株式会社製: ユーピレックス 厚さ 50 μm)に、厚さ 250 μm 、速度 5 mm/sec で塗工した。塗工フィルムをドラフト内で 10 分間乾燥後、真空乾燥機に投入し、減圧下、

100 °C で 20 分間、真空乾燥を行った。上記乾燥シートを 2 枚、ポリイミドフィルムを外側にして重ね合わせ、SUS 製のプレス板に挟んだ。上記 SUS 製のプレス板に挟んだシートを真空加熱プレス（井元製作所プレス機）で減圧下、20 MPa で 200 °C、120 分保持することで、評価用絶縁放熱シートを調製した。

上記で得た絶縁放熱シートの熱伝導率及び絶縁耐力を測定した。熱伝導率 ($W/m \cdot K$) は、熱拡散率 (m^2/s) \times 密度 (kg/m^3) \times 比熱 ($J/kg \cdot K$) の積で求められる。熱拡散率は、アイフェイズ社の温度波熱分析装置で測定した。シート密度は、新光電子株式会社の自動水中密度測定装置 VIBRA DMA-220H を用いて測定した。比熱は、h-BN=0.81 $J/kg \cdot K$ 、エポキシ樹脂=1.43 $J/kg \cdot K$ として、各充填率のシート重量分率を基に求めた。熱拡散率測定は、25 °C、測定 12 回の平均値を採用した。絶縁耐力は、京南電機社の耐電圧試験機 YPAD-0225 を使用し、熱硬化性プラスチック一般試験方法 (JIS K6911) に準じて測定した。絶縁オイル中で電極間に試料を挟み、電圧を 1 kV/秒の速度で上げながら絶縁破壊電圧を測定し、試料厚みで除して絶縁耐力を求めた。絶縁耐力は測定 6 回の平均値とした。絶縁放熱シートの構造解析は、Rigaku 社の全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を使用して分析した。測定条件はスキャンスピード : 20 deg/min、ステップ幅 : 0.02 deg、スキャン範囲 : 10-90 deg とした。絶縁放熱シートの断面 SEM 観察は、電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-7000F（日本電子社）を使用して分析した。酸洗後 h-BN 粒子の形態確認のための SEM 観察は、電界放射型走査電子顕微鏡 S-5500(日立ハイテク社)を使用して分析した。

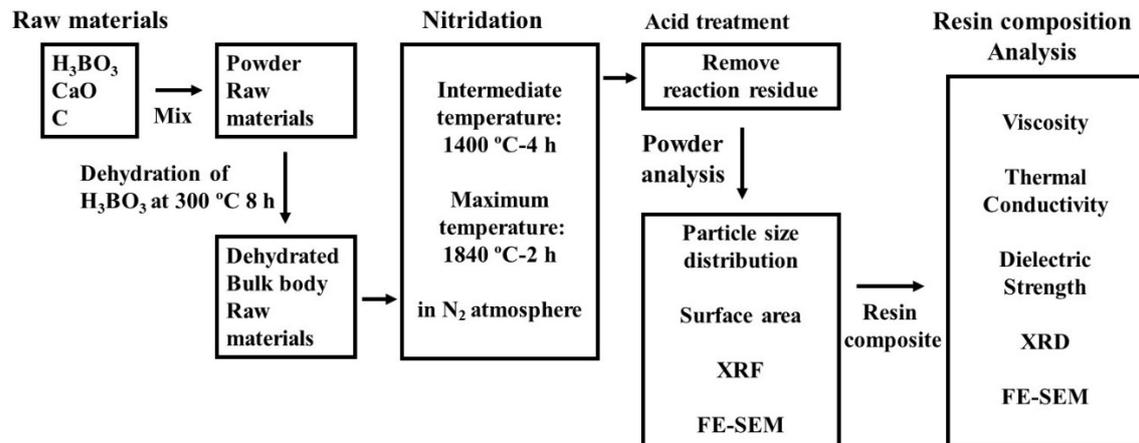


Fig. 4.2.1 Experimental procedure of this study

4.2.2 結果と考察

Fig. 4.2.2 に、還元窒化反応で調製した 2 種類の h-BN 粉末及び 60 vol% 充填エポキシ樹脂シート断面 SEM 観察の結果を示す。Fig.4.2.2 (A) は 4.2.1 項に記載の②原料組成（酸化カルシウム助剤の比率を下げた組成）で合成したもので、一般的なメラミン法で調製された h-BN 粒子と同様に、薄片・鱗片上の単粒子であり、粒成長助剤である酸化カルシウムの添加量が不足しているため、十分な厚み方向への粒成長が行われなかった。SEM 観察結果より、h-BN 粒子 100 個の長径/厚みで計測する平均アスペクト比は 14.0(標準偏差 7.0)であった。一方で、4.2.1 項に記載の①原料組成まで酸化カルシウムの添加量を増加させることにより、厚み方向への粒成長が促進され、肉厚な単粒子 (Fig.4.2.2 (B)) を還元窒化反応の 1 段焼成で得ることが可能である。SEM 観察結果より、h-BN 粒子 100 個の長径/厚みで計測する平均アスペクト比は 5.9(標準偏差 2.1)であり、肉厚な単粒子を高頻度で確認することができた (Fig.4.2.3)。これは、本研究により見出された特徴的な粒子である。Fig.4.2.4 に、還元窒化反応で調製した上記 2 種の h-BN 粉末の粒度分布測定結果を示す。Fig.4.2.4 より、2 種の h-BN 粉末の平均粒径は 10 μm 程度であり、同等の粒子径を有する h-BN 粉末であることが明らかとなった。また、比表面積を比較した場合、薄片・単粒子 h-BN 粉末 (Fig.4.2.2 (A)) の比表面積が 1.6 m^2/g であり、厚み方向への粒成長が特徴的な h-BN 粉末 (Fig.4.2.2 (B)) の比表面積は、1.3 m^2/g であった。同等の粒度分布を有する h-BN 粉末であるが、厚み方向への粒成長が顕著な h-BN 粉末 (Fig.4.2.2 (B))の方が、低い比表面積であった。また、XRF 測定より、本実験で得られた h-BN 粉末には不純物が検出されておらず、高純度の h-BN 粉末であることが確認された。

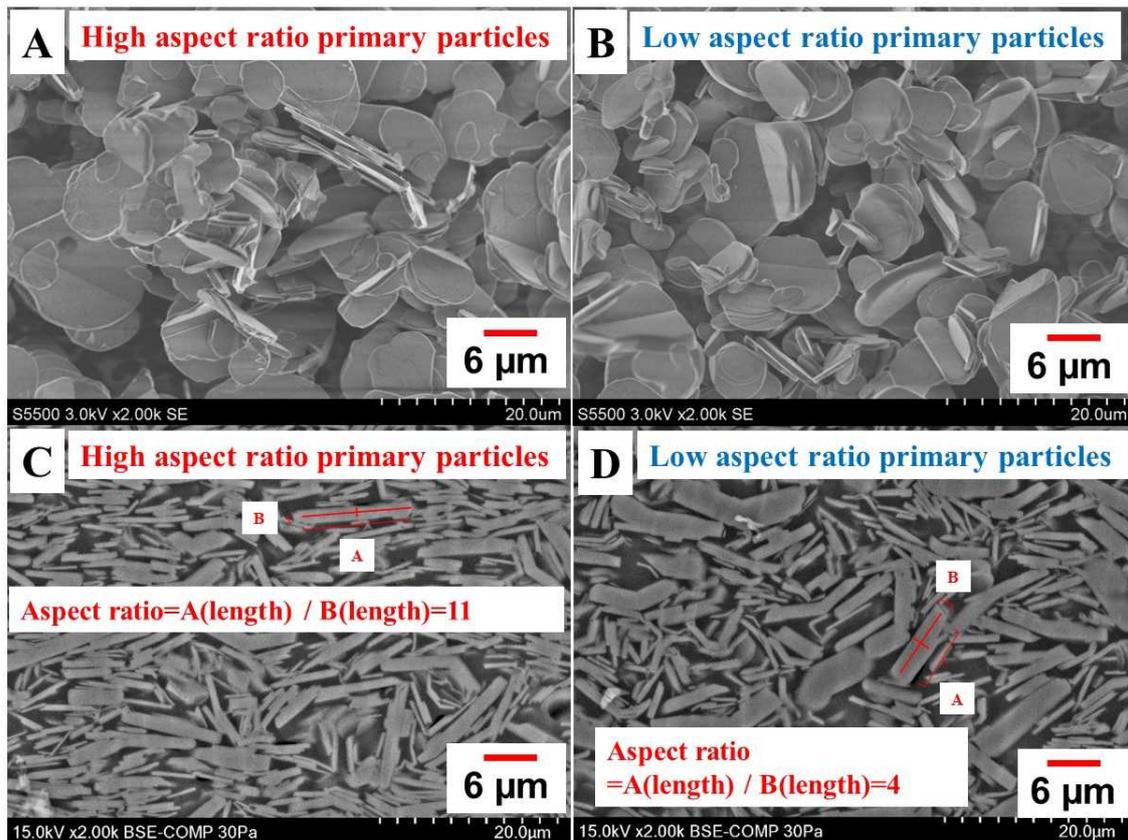


Fig. 4.2.2 SEM images of boron nitride powder (A) High aspect ratio h-BN primary particles (B) Low aspect ratio h-BN primary particles and cross section of an epoxy resin sheet filled at 60 vol% with (C)high and (D)low h-BN aspect ratio primary particles

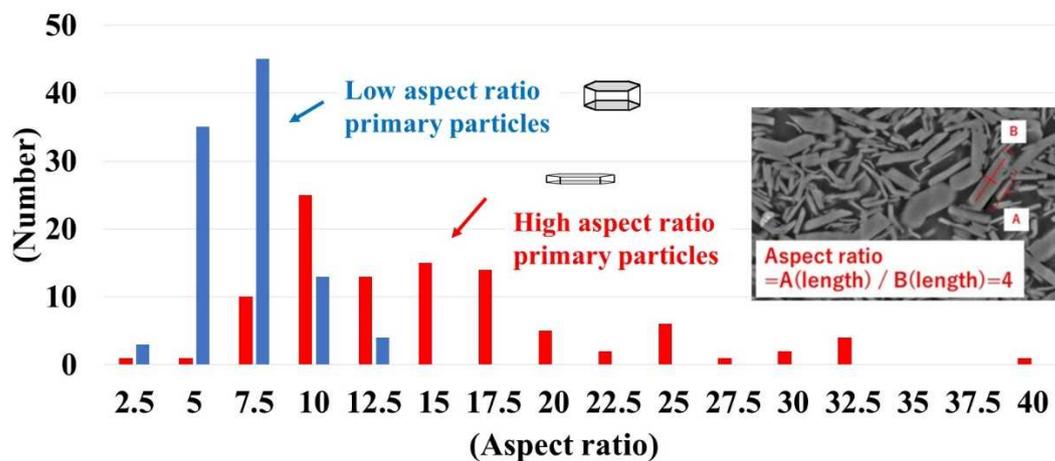


Fig. 4.2.3 Results of aspect ratio distribution of high and low h-BN aspect ratio primary particles

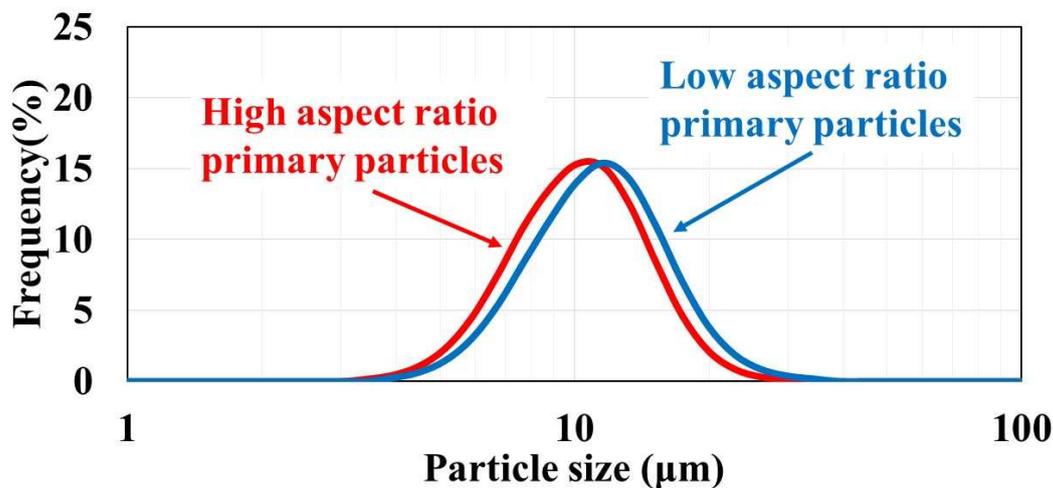


Fig. 4.2.4 Results of particle size distribution of high and low h-BN aspect ratio primary particles

次に、板状粒子の厚みが異なる 2 種類の h-BN 粉末をシリコーン樹脂に混合して得た各試料の粘度の測定結果を Fig.4.2.5 に示す。Fig.4.2.5 より、厚み方向に粒成長した h-BN 粒子を含む h-BN 粉末のシリコーン樹脂充填粘度の方が、薄片・鱗片状の h-BN 粒子を含む粉末のシリコーン樹脂充填粘度より低く、樹脂充填性に優れていることが明らかとなった。これは、厚み方向に粒成長した h-BN 粒子の方が、薄片・鱗片状 h-BN 粒子より丸みを帯びた形状であること、および比表面積が小さいことに起因して樹脂との接触面積が小さく、増粘の原因である、h-BN 粒子/樹脂界面の混練時における摩擦抵抗の低下が原因と推定している。以上の結果より、厚み方向に粒成長した h-BN 粒子を含有するシリコーン樹脂充填特性は、既存の薄片・鱗片状 h-BN 粒子よりも優れていることが明らかとなり、樹脂充填用の無機フィラーとして、工業的ならびに産業面で有用であることが示唆された。

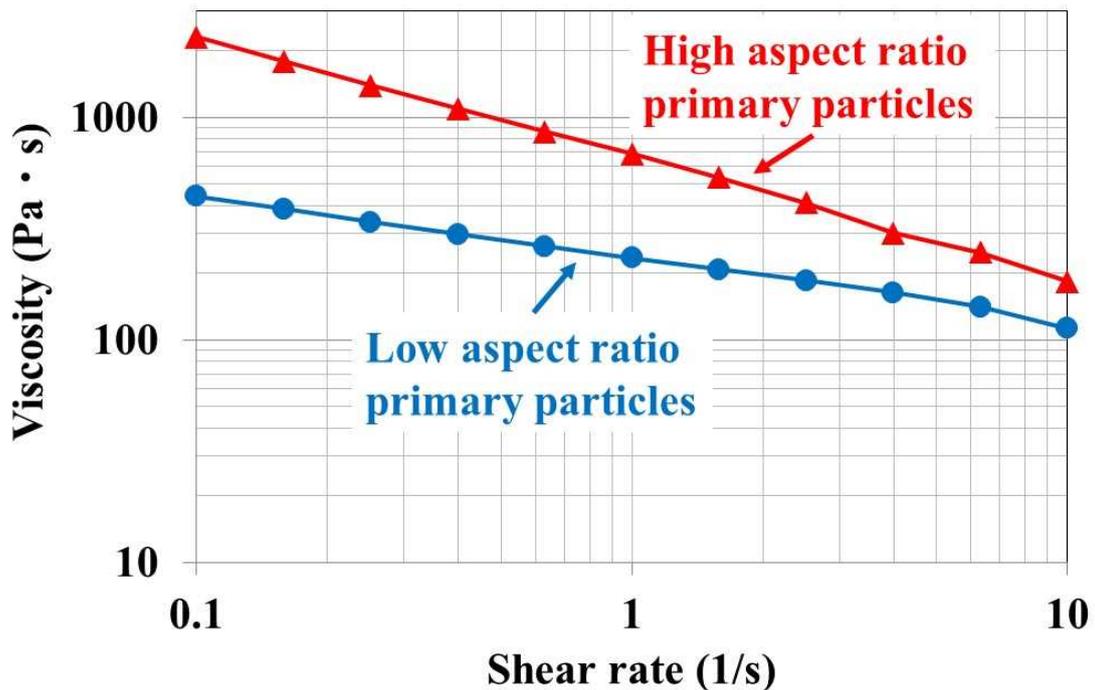


Fig. 4.2.5 Results of viscosity of silicone resin filled with high and low h-BN aspect ratio primary particles

Fig.4.2.6 に、板状粒子厚みの異なる 2 種の h-BN 粉末をそれぞれ 60, 65, 70 vol%の割合で充填したエポキシ樹脂シートの熱伝導率測定結果を示す。Fig.5.2.5 より厚み方向に粒成長した粒子を含む h-BN 粉末を充填したエポキシ樹脂シートは、各充填率で薄片・鱗片状の粒子を含む h-BN 粉末を充填したエポキシ樹脂シートよりも高い熱伝導率を示した。また、薄片・鱗片状の粒子を含む h-BN 粉末を充填したエポキシ樹脂シートは充填率を増加させても、熱伝導率の増加は僅かであったが、厚み方向に粒成長した粒子を含む h-BN 粉末を充填したエポキシ樹脂シートの熱伝導率は、充填率の増加と共に増加していく傾向が確認され、70 vol% 充填で $8.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (標準偏差 0.8) と厚み方向に高い熱伝導率を示した。同充填率である、薄片・鱗片状粒子の 70 vol% 充填エポキシ樹脂シートの $4.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (標準偏差 0.3) に対して、2 倍近い熱伝導率が確認された。70 vol% 充填で $8.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ という値は、同粒径範囲かつ同

充填率のアルミナ(1~3 W/m・K)や窒化アルミニウム(3~5 W/m・K)よりも高く、少ない充填量で高い熱伝導率を発現する放熱フィラーとなることを明らかとした (3,5,7)。

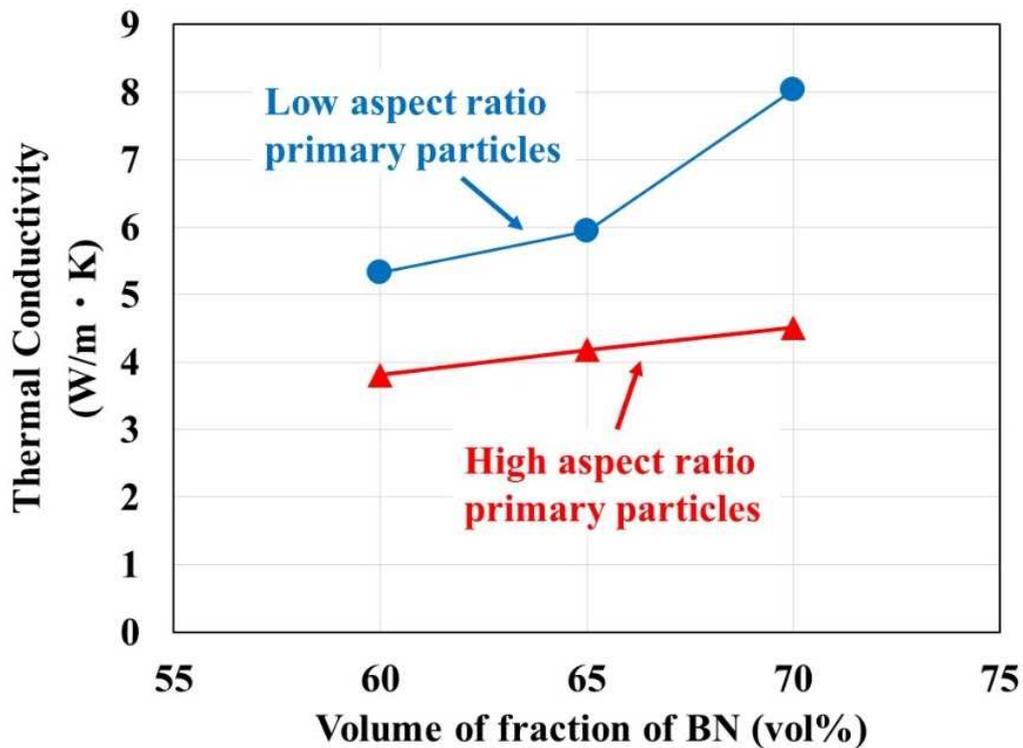


Fig. 4.2.6 Results of thermal conductivity of epoxy resin sheet filled with high and low h-BN aspect ratio primary particles

次に、Fig.4.2.7 に、板状粒子厚みの異なる 2 種類の h-BN 粉末を 60, 65, 70 vol%の割合で充填したエポキシ樹脂シートの絶縁耐力測定結果を示す。Fig.4.2.7 より、h-BN 粒子の厚みや、充填率を変化させても、絶縁耐力に大きな変化はなく、一般的なセラミック基板（アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ケイ素）が有する絶縁耐力である 15 kV/mm よりも高い水準で安定していることが明らかとなった。h-BN 粉末の充填率を 70 vol%に増加させると、絶縁耐力が 90 kV/mm 程度(標準偏差 15)に低下したが、これは h-BN 粒子と樹脂の界面割合の増加による、絶縁破壊起点の増加が原因であると考えられ、70 vol%以上の充填では、シート成形だけでなく、絶縁耐力の悪化も示唆された。

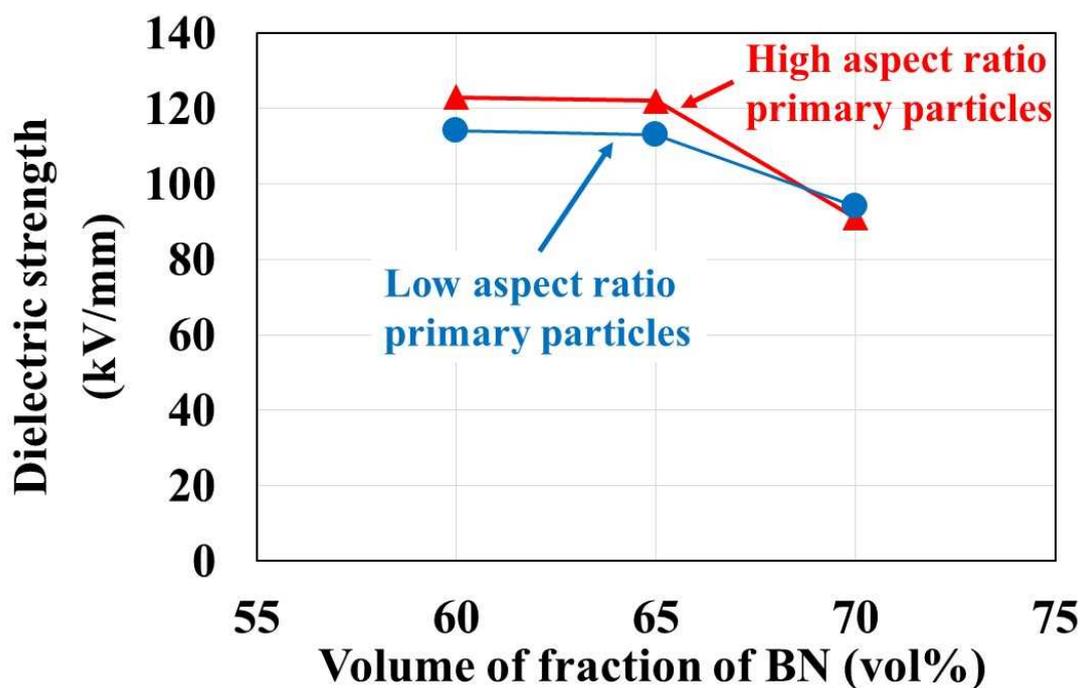


Fig. 4.2.7 Results of dielectric strength of epoxy resin sheet filled with high and low h-BN aspect ratio primary particles

次に、Fig.4.2.8 には板状粒子厚みの異なる 2 種類の h-BN 粉末を 60 vol% 充填したエポキシ樹脂シート平面の XRD 測定結果を示す。Fig.4.2.8 より、両樹脂シート共に、h-BN 粒子の (002)面の強度が高く、シート平面に対して h-BN 板状粒子平面が配向していることがわかる。上記 2 種類の h-BN 粉末の樹脂シート配向性の違いを調査するために、各 h-BN 充填率における、(002)面と(100)面の強度比 $=\frac{(002)}{(100)}$ を示したのが Fig.4.2.9 である。(002)は、h-BN 板状粒子平面方向由来の回折ピークで、(100)面は、h-BN 板状粒子厚み方向由来の回折ピークに相当し、(100)面の回折ピーク強度が高ければ、h-BN 樹脂充填シート平面方向に、h-BN 板状粒子平面が垂直に配向していることを示す。Fig.4.2.9 より、薄片・鱗片状の h-BN 粒子を含む h-BN 粉末の方が、 $=\frac{(002)}{(100)}$ の強度比が高く、厚み方向に粒成長した粒子を含む h-BN 粉末よりも、h-BN 板状粒子がシート平面に対して平行に配向していることが明らか

かとなった。即ち、厚み方向に粒成長した粒子を含む h-BN 粉末は、h-BN 板状粒子がシート平面に対して垂直に配向し易く、h-BN 粒子の熱伝導率が高い(100)面が、シート厚み方向へ向いた状態でシート化され易いということが明らかとなった。

次に、Fig.4.2.10 に、厚み方向に粒成長した h-BN 粒子を含む h-BN 粉末を 60 vol% 充填したエポキシ樹脂シートの断面 SEM 図を示す。この図より、h-BN 含有エポキシ樹脂シート断面の様子と h-BN 板状粒子のシート内分散状態を確認できる。また Fig.4.2.11 に、厚みの異なる 2 種類の h-BN 粉末を、60, 65, 70 vol% 充填したエポキシ樹脂シートの断面 SEM 図を示す。Fig.4.2.11 より、薄片・鱗片状の h-BN 粒子は、樹脂シート内で平面方向に配向し易く、厚み方向に粒成長した h-BN 粒子は、樹脂シート厚み方向に対して垂直に配向し易い傾向が確認された。これは、h-BN 含有樹脂シートの XRD 測定結果から考察された傾向を検証する結果となった。

Fig.4.2.12 (緑線)に Bruggeman's の式による、エポキシ樹脂($0.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$)に各体積分率の h-BN 粒子($60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$: 厚み方向と平面方向の熱伝導率から、熱伝導率が等方的と仮定)を充填した際の、熱伝導率の理論計算値を示した(10)。Fig.4.2.12(赤点)は、薄片単粒子の本検討実験結果であり、理論計算値に近い値を示している。一方で、Fig.4.2.12(青点)は、還元窒化反応で調製した特徴的な肉厚な単粒子の本検討実験結果であり、理論計算値よりも高い熱伝導率を示す。Bruggeman's の式には、粒子径分布や粒子分散状態が考慮されていないため、理論値との単純な比較は難しいが、肉厚単粒子 h-BN はエポキシ樹脂シート厚み方向に対して垂直に配向し易いため、熱伝導率の高い平面方向を有効的に熱パス経路として利用し易く、h-BN 粒子の厚み方向と平面方向の熱伝導率の平均値程度である $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と仮定した理論計算値よりも、高い熱伝導率を発現する可能性を持った h-BN 粉末であることが示唆された。

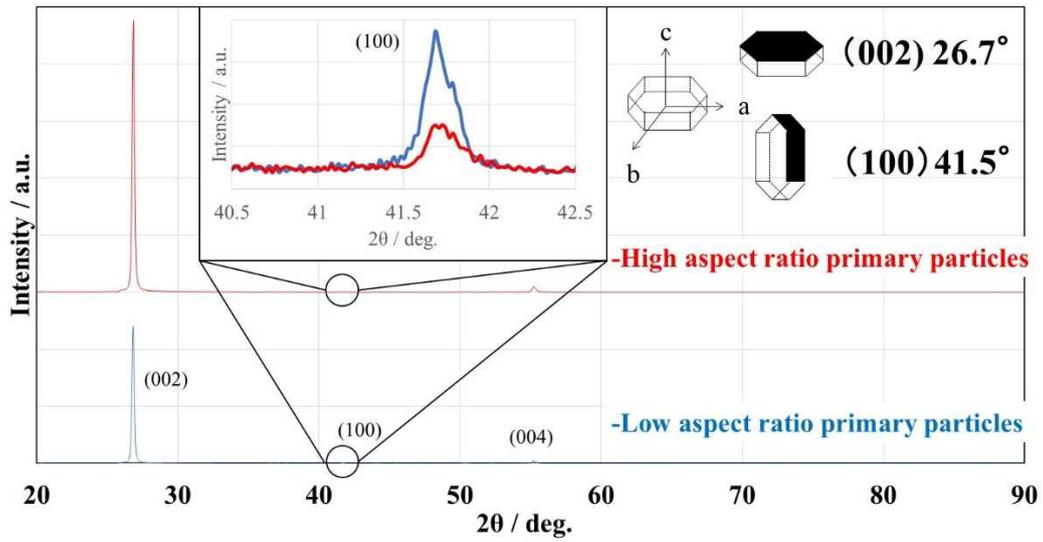


Fig. 4.2.8 XRD results of epoxy resin sheet 60 vol% filled with high and low h-BN aspect ratio primary particles

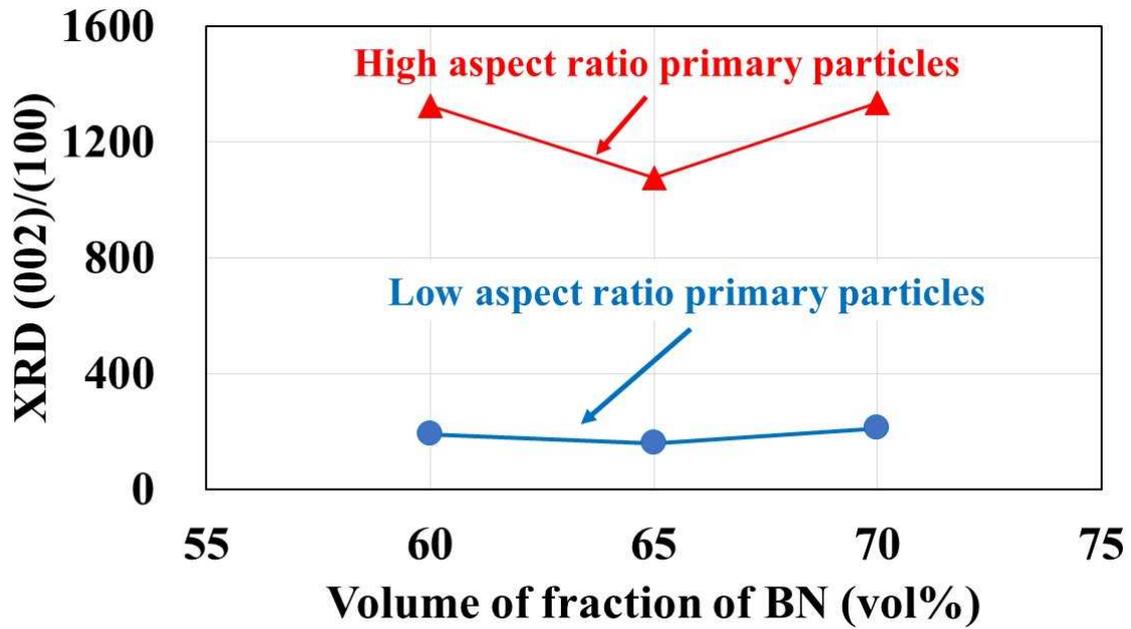


Fig. 4.2.9 Results of XRD peak intensity ratio (002) / (100) of epoxy resin sheet filled with high and low h-BN aspect ratio primary particles

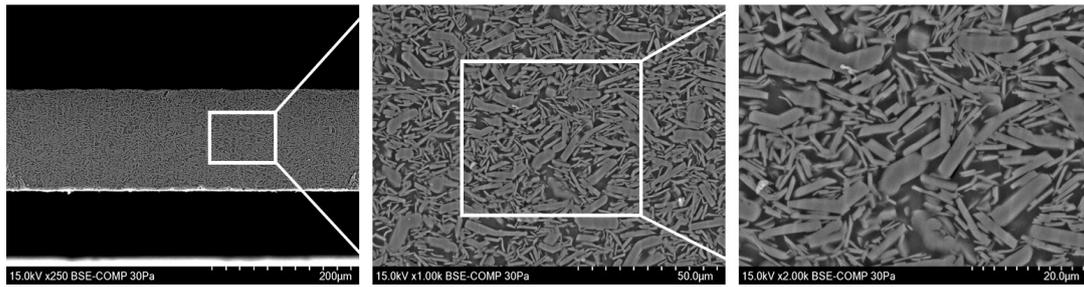


Fig. 4.2.10 SEM images of cross section of epoxy resin sheet 60 vol% filled with low h-BN aspect ratio primary particles

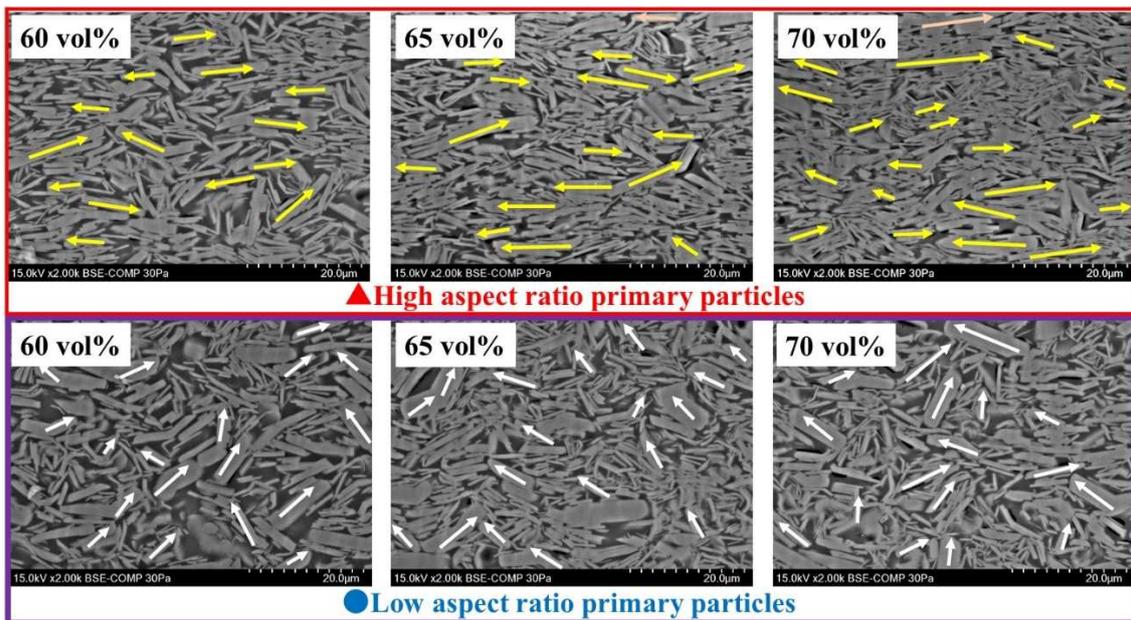


Fig. 4.2.11 SEM images of cross section of epoxy resin sheet filled with high and low h-BN aspect ratio primary particles

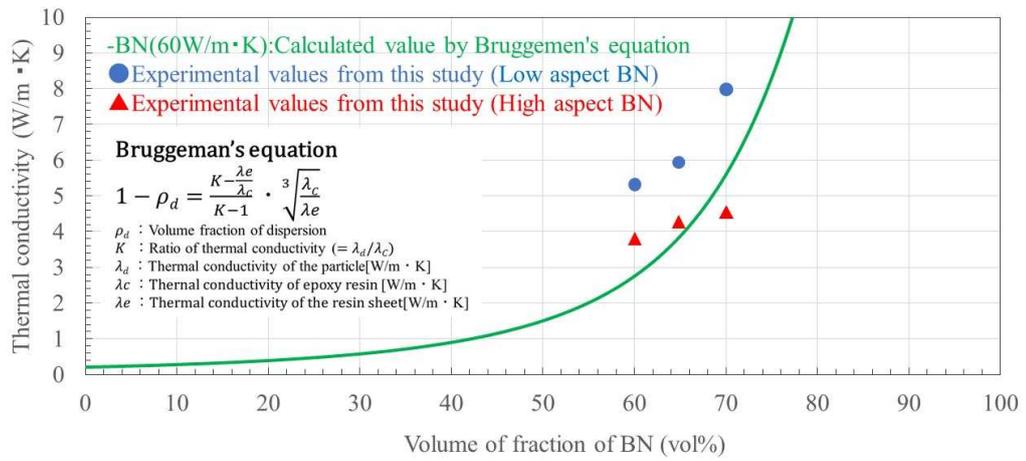


Fig. 4.2.12 The relationship between thermal conductivity and volume fraction of two types of h-BN particles.

4.3 まとめ

本章では、本研究で合成したh-BN粉末の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、単粒子かつ、厚み方向に粒成長した特徴的なh-BN粒子と、従来の鱗片状の薄片単粒子h-BN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ことで、産業上の有用性を確認した。従来の鱗片状の薄片単粒子h-BNに対して、本研究で合成した肉厚単粒子h-BNは、優れた樹脂充填性、高い熱伝導率、同等の絶縁耐力を有するh-BN粒子であることが明らかとなった。丸みを帯びた形状を有する肉厚h-BN単粒子の方が、エポキシ樹脂充填粘度が低いことから、粒子をさらに球状に近づけることで樹脂に対するさらなる高充填性が期待される。また、肉厚単粒子h-BN充填エポキシ樹脂シート断面のSEM観察より、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h-BN粒子平面が効果的に配向していることを確認した。

以上の検討によって、h-BN粒子の形状が、その樹脂組成物物性に大きな影響を及ぼすことが確認され、今後の放熱フィラー用h-BN粉末設計に対する知見を得た。

参考文献

1. Daiki S, Ishikawa T. Synthesis of highly purified and crystallized h-BN using calcium-assisted carbothermal reduction nitridation. *International Journal of Applied Ceramics Technology*. 2022;19(4):1860–1869.
2. Daiki S, Ishikawa T. Investigation of the role of calcium borate in the growth of hexagonal boron nitride particles. *European Journal of Engineering and Technology Research*. 2022;3(7):114–118.
3. Honga J Y, Yoona S Y, Hwanga T, Oha J S, Honga S C, Lee Y, Nama J D. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers. *Thermochimica Acta*. 2012;537:70-75.
4. Chiang T H, Hsieh T E. A Study of Encapsulation Resin Containing Hexagonal Boron Nitride (hBN) as Inorganic Filler. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2006;16(2):175-183.
5. Sato K, Ijuin A, Hotta Y. Thermal Conductivity enhancement of alumina/polyamide composites via interfacial modification. *Ceramics International*. 2015;41:10314-10318.
6. Isarn I, Ramis X, Ferrando F, Serra A. Thermoconductive Thermosetting Composites Based on Boron Nitride Fillers and Thiol-Epoxy Matrices. *Polymers*. 2018;10(33):277.
7. Sato K, Horibe H, Shirai T, Hotta Y, Nakano H, Nagai H, Mitsuishi K, Watari K. Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20:2749-2752.
8. E. K. Sichel, R. E. Miller, M. S. Abrahams, C. J. Buiochi. Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride. *Physical review B* 1976;13:4607.
9. G. W. Lee, M. Park, J. K. Kim, J. I. Lee, H. G. Yoon. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler. *Composites: Part A*, 2006;37(5):727-734
10. D. A. G. Bruggeman, *Annalen der Physik*. 1935;416(7):636–664.

第5章 総括

近年の半導体デバイスの高密度集積化に伴う発熱が大きな問題となっており、放熱に対する要求が年々高まっている。熱伝導率の低い樹脂に無機フィラーを充填し、高熱伝導樹脂組成物を調製し、半導体周辺部材の放熱性を上げるという試みが絶えず行われている状況において、窒化物高放熱フィラーの重要性・需要も高まってきている。窒化物フィラーの中でも、h-BN 粉末は、耐水性に優れ、低比重、低誘電率であることから、次世代の高放熱窒化物フィラーとして有望であり、高放熱樹脂組成物を開発する数多くのメーカーが積極的に評価している。しかしながら、h-BN には、板状粒子であるがために樹脂への充填性が低いことや、粒子板状方向と厚み方向で熱伝導率の異方性があることなど、高放熱フィラーとして用いる際には課題があった。また、高純度且つ、粒子径の大きい高放熱用途の h-BN 粉末を 1 段階合成プロセスで製造する工業的な製法には多くの課題があった。

本研究の検討で用いた h-BN 粉末は、ホウ酸とカーボンブラックを原料粉末として、助剤として酸化カルシウムを用いた混合粉を窒素雰囲気下、1800~2000 °C で熱処理する、還元窒化反応によって合成された。酸化カルシウムは、h-BN 粒子の粒成長や反応促進に対して有用であるが、黒色異物であるホウ化カルシウム(CaB_6)を副生することが問題であった。また、この熱処理の過程で、酸化ホウ素をカーボンブラックで還元する反応は、CO ガスの放出を伴い、原料内の CO ガス濃度が還元窒化反応速度に影響を及ぼすことも課題であった。還元窒化反応による h-BN 粉末の合成は、1 段階で高結晶性且つ高純度の h-BN を得られる利点はあったが、上記課題もあり、反応における、各温度域での反応生成物をはじめとする、詳細な検討が必要であった。

本研究では、還元窒化反応による h-BN 生成メカニズムの詳細を明らかにして、高純度且つ、高放熱用途向けの h-BN 粉末合成条件を 1 段階の合成条件で提案すべく基礎的研究を実施した。これらの検討を行うことで、「放熱フィラー向け h-BN 粉末設計」への指針を打ち出すことを目的とした。ここでは得られた主たる知見を総括して述べる。

第1章は、本研究の緒論として、本研究の背景と、h-BNの概論として、h-BN粉末開発の歴史的背景やh-BN粉末の一般的製造プロセスおよびh-BN粉末の物理的性質について述べた。

第2章では、還元窒化反応によるh-BN粉末生成の詳細メカニズムの調査を行った。最初に、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し、炭化ホウ素(B_4C)やホウ化カルシウム(CaB_6)などの黒色の化合物が副生する問題を検討した。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h-BN還元窒化反応が起こる温度が上昇することも熱力学計算の結果から予測された。つまり、原料のガス拡散性が反応速度に寄与することが示唆された。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h-BNを調製し、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 の副生が確認されたが後工程においても除去が不可能であるため、生成抑制条件の確立が必要であることが明らかとなった。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の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 $1740^\circ C$ 以上の温度域に副生することが明らかとなったことから、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。本手法を用いることで、h-BN還元窒化反応の1段階合成で、高結晶且つ高純度のh-BN粉末を合成することが可能となった。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。

第 3 章では、還元窒化反応による h-BN 粉末合成における酸化カルシウム助剤の役割について調査した。2 章において、酸化カルシウムの有無で、生成する h-BN 粒子の粒子径と結晶性の違いについて確認し、高結晶且つ、粒子径の大きい h-BN 粒子を還元窒化反応で調製するためには、酸化カルシウム助剤成分の存在が必要であることを明らかとした。3 章においては、まず、還元窒化反応の生成物の状態を確認し、1740°C 以上から顕著な h-BN 粒子の粒成長を確認した。次に、還元窒化反応の 1500°C 熱処理物を酸洗浄し、酸化カルシウム助剤成分を除去した酸洗浄物を再度 1740°C 以上で加熱して酸化カルシウム助剤の効果を確認したところ、h-BN 粒子の粒成長は確認されなかった。一方、1500°C 熱処理物を酸洗浄無しで 1740°C 以上の窒素雰囲気中で粒成長させた場合は、h-BN 粒子の粒成長が確認されたことから、h-BN 粒子の粒成長には酸化カルシウム助剤成分が必要であることを示した。また、h-BN 還元窒化反応後の窒化物を SEM-EDS 解析したところ、板状且つ肉厚な単粒子 h-BN は、酸化カルシウムと酸化ホウ素から成る複合酸化物が周辺に存在しながら粒成長していく様子が観察された。以上のことから、酸化カルシウム助剤の役割として、酸化ホウ素と複合酸化物を形成し、粒成長を促進させていくことが示唆された。

次に、酸化カルシウム助剤の添加量を増減させたときの h-BN 粒子の成長度合いを比表面積や粒度分布などの粉体解析手法によって定量的に調査したところ、酸化カルシウム助剤が少ない場合は比表面積が高くかつ粒子径が小さい傾向で、酸化カルシウム助剤が多すぎる場合は比表面積は低い h-BN 粒子の大きさにバラつきがあり、一部 h-BN 粒子同士の融着も確認された。つまり、肉厚且つ単粒子な h-BN 粒子を安定的に得るための適切な酸化カルシウム助剤添加量が存在することが明らかとなった。これは、本研究の h-BN 還元窒化反応の最高温度である 1840°C において、酸化カルシウムと酸化ホウ素が形成する複合酸化物が融点以上であれば、h-BN 粒子の周辺に液相状態の複合酸化物が効率的に存在することが可能であり、h-BN 粒子の粒成長への寄与が大きいことが明らかとなった。その場合、適切な酸化カルシウムと酸化ホウ素の量比が存在し、最高温度である 1840°C 付近において、

CaO-B₂O₃、2CaO-B₂O₃の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h-BN粒子を高選択的に合成可能であることを示している。

第4章では、本研究で合成したh-BN粉末の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h-BN粒子の樹脂充填特性、樹脂組成物の熱伝導率、絶縁耐力を調査し、既存の薄片単粒子h-BN粒子と比較することで、産業上の有用性を確認した。従来の鱗片状の薄片単粒子h-BNに対して、本研究で合成した肉厚単粒子h-BNは、優れた樹脂充填性、高い熱伝導率、同等の絶縁耐力を有するh-BN粒子であることが明らかとなった。丸みを帯びた形状を有する肉厚h-BN単粒子の方が、エポキシ樹脂充填粘度が低いことから、粒子をさらに球状に近づけることで樹脂に対するさらなる高充填性が期待される。また、肉厚単粒子h-BN充填エポキシ樹脂シート断面のSEM観察より、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h-BN粒子平面が効果的に配向していることを確認した。更にはh-BN充填エポキシ樹脂シートのXRD測定においても、h-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図の結果と矛盾無いことが確認された。

以上より、本研究において合成された、特徴的な肉厚単粒子h-BNは、高放熱フィラーとして有望であり、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られる。また、本研究で得た、1段階還元窒化反応によるh-BN粉末製造方法に関する数多くの知見は、今後の新たなh-BN粒子設計に対する指針になると考える。

研究業績

発表論文（査読有り）

1. **Shota Daiki**, Toshihiro Ishikawa. “Synthesis of highly purified and crystallized h-BN using calcium-assisted carbothermal reduction nitridation”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 19 [4] (2022) 1860-1869. (2 章).
2. **Shota Daiki**, Toshihiro Ishikawa. “Investigation of the Role of Calcium Borate in the Growth of Hexagonal Boron Nitride Particles”, *European Journal of Engineering and Technology Research*, 7 [3] (2022) 114-118. (3 章).
3. **Shota Daiki**, Toshihiro Ishikawa. “Application of h-BN particles using Ca-assisted carbothermal reduction nitridation to high-thermal-conductive resin/h-BN composites”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 20 (2023) 2603-2609. (4 章).

謝辞

本論文を執筆するにあたり、終始あたたかい励ましと御指導、御鞭撻を賜りました山陽小野田市立山口東京理科大学、石川敏弘教授に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり励ましを頂き、御指導、御鞭撻を賜りました、株式会社トクヤマ 上田雅英氏、縄田輝彦徳山研究所長に深く感謝いたします。

著者が本研究に携わった当時、研究を御指導下さいました株式会社トクヤマ 藤波恭一氏、和間良太郎氏、石本竜二氏、今澄誠一氏に心から感謝いたします。

本研究を行う中で、石川研究室の学生諸君には、研究に専念できる環境を提供させて頂き、同研究室の皆様に深く感謝いたします。

2024年3月 台木 祥太