

明 細 書

発明の名称：

窒化ケイ素粉末、窒化ケイ素焼結体及び回路基板、ならびに窒化ケイ素粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、緻密で高い機械的強度を持つ窒化ケイ素焼結体、特に高い熱伝導率と高い機械的強度を併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることができる窒化ケイ素粉末及びその窒化ケイ素粉末の製造方法に関するものである。

[0002] また本発明は、高い機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体及びそれを用いた回路基板に関するものである。

背景技術

[0003] 窒化ケイ素粉末を成形し加熱焼結することで得られる窒化ケイ素焼結体は、機械的強度、耐蝕性、耐熱衝撃性、熱伝導性、電気絶縁性等に優れているため、切削チップやボールベアリング等の耐摩耗用部材、自動車エンジン部品等の高温構造用部材、回路基板等として使用されている。そして、回路基板等の用途においては、特に、従来以上のレベルで、高い熱伝導率と高い機械的強度を両立する窒化ケイ素焼結体が求められている。

[0004] このような窒化ケイ素焼結体としては、焼結助剤を、機械的強度の高い焼結体を得られやすい酸化アルミニウム及び希土類酸化物に代えて、機械的強度は高くなりにくい熱伝導率が高い焼結体を得られやすい酸化マグネシウム及び希土類酸化物にすることに加えて、不純物含有量を少なくした窒化ケイ素粉末や、酸素含有量を調節した窒化ケイ素粉末を原料に用いることが好ましいと考えられている。

[0005] 例えば特許文献1には、 β 率93%、Al含有量150ppm、及び酸素量0.9mass%の窒化ケイ素粉末を焼結して得られた窒化ケイ素焼結体が開示されている。具体的には、その実施例に、 $95 \sim 118 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の熱伝導率と、 $660 \sim 900 \text{ MPa}$ の三点曲げ強度を有する窒化ケイ素焼結

体が開示されている。

- [0006] また、特許文献2には、酸素量1.1質量%、不純物陽イオン0.10質量%を含有し、 α 相型窒化ケイ素97%を含む平均粒径0.55 μm の窒化ケイ素粉末を焼結して得られた窒化ケイ素焼結体が開示されている。具体的には、その実施例に、50~130W/m $\cdot$ Kの熱伝導率と、600~850MPaの三点曲げ強度を有する窒化ケイ素焼結体が開示されている。
- [0007] また、特許文献3には、比表面積に対する酸素含有割合が小さい非晶質Si-N(-H)系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、1000~1400 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で12~100 $^{\circ}\text{C}$ /分の昇温速度で加熱して1450~1650 $^{\circ}\text{C}$ で焼成することで得られた、比表面積5.6~28.9m²/g、特定の割合の内部酸素と表面酸素、特定の粒度分布の窒化ケイ素粉末を焼結して得られた窒化ケイ素焼結体が開示されている。具体的には、その実施例に、130~142W/m $\cdot$ Kの熱伝導率と、605~660MPaの三点曲げ強度を有する窒化ケイ素焼結体が開示されている。
- [0008] また、特許文献4には、 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{100} がそれぞれ0.5~0.8 μm 、2.5~4.5 μm 、7.5~10.0 μm である粒度分布を有しかつ酸素含有量が0.01~0.5wt%である窒化ケイ素粉末を焼成して熱伝導率が80W/m $\cdot$ K以上、室温における三点曲げ強度が600MPa以上、破壊靱性が5MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ である窒化ケイ素焼結体を製造することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2002-29849号公報
特許文献2：特開2002-201075号公報
特許文献3：国際公開2013/146713号公報
特許文献4：特開2002-265276号公報
特許文献5：特開平9-156912号公報
特許文献6：特許第3900695号公報

特許文献7：特許第3900696号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、特許文献1においては、実施例のうち最も高い $118\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体の三点曲げ強度は 800 MPa と比較的低く、一方、最も高い 900 MPa の三点曲げ強度を有する窒化ケイ素焼結体の熱伝導率は $96\text{ W/m}\cdot\text{K}$ と低い。
- [0011] また、特許文献2においては、実施例のうち最も高い $130\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体の三点曲げ強度は 600 MPa と低く、一方、最も高い 850 MPa の三点曲げ強度を有する窒化ケイ素焼結体の熱伝導率は、 $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ と低い。
- [0012] また、特許文献3においては、 $130\sim 142\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体が開示されているが、それらの三点曲げ強度は最も高いものでも 660 MPa に留まる。
- [0013] また、特許文献4においては、 $105\sim 115\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体が開示されているが、それらの三点曲げ強度は最も高いものでも 750 MPa に留まる。
- [0014] 以上のように、原料である窒化ケイ素粉末の、酸素を含む不純物の含有量を調整するなどすることで、例えば $100\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得られることが開示されてはいるが、一方で、そのような熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体の機械的強度が比較的低いことも示されている。これらの先行技術からも明らかなように、窒化ケイ素焼結体において、高い熱伝導率と高い機械的強度を両立することは従来困難であった。
- [0015] そこで本発明の主たる目的は、高い熱伝導率を有しながらも、高い機械的強度をも併せ持つ窒化ケイ素焼結体、その窒化ケイ素焼結体を用いた回路基板、その窒化ケイ素焼結体の原料となる窒化ケイ素粉末及びその窒化ケイ素粉末の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者らは、緻密で、高い機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることのできる易焼結性の窒化ケイ素粉末について鋭意研究を重ねた結果、特定の比表面積、及び特定の酸素含有量を有する非晶質 Si-N(-H)系化合物を、坩堝に収容して静置した状態で、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下、特定の昇温速度で1400～1700℃の温度で焼成することによって、特定の比表面積、特定の酸素含有量、特定のβ相の割合、及び特定の粒度分布を有する窒化ケイ素粉末を得ることができることを見出し、この粉末を用いると、緻密で、高い機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることができることを見出して、本発明を完成するに至った。
- [0017] すなわち、本発明は、比表面積が4.0～9.0 m²/gであり、β相の割合が40%より小さく、酸素含有量が0.20～0.95質量%であり、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、二つのピークを有し、該ピークのピークトップが、0.4～0.7 μmの範囲と、1.5～3.0の範囲にあり、前記ピークトップの頻度の比（粒子径0.4～0.7 μmの範囲のピークトップの頻度／粒子径1.5～3.0 μmの範囲のピークトップの頻度）が0.5～1.5であり、前記粒度分布測定により得られるメディアン径D₅₀（μm）と、前記比表面積より算出される比表面積相当径D_{BET}（μm）との比D₅₀/D_{BET}（μm/μm）が3.5以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末に関する。
- [0018] また本発明の好適な態様では、粒子径1.5～3.0 μmの範囲のピークトップの粒子径（μm）と粒子径0.4～0.7 μmの範囲のピークトップの粒子径（μm）との差ΔD_p（μm）をメディアン径D₅₀（μm）にて除して算出される比ΔD_p/D₅₀が1.10以上であることを特徴とする請求項1記載の窒化ケイ素粉末に関する。
- [0019] また本発明の好適な態様では、β相の割合が5～35質量%であることを特徴とする前記窒化ケイ素粉末に関する。
- [0020] また本発明の好適な態様では、前記粒度分布測定により得られる粒子径の

最小値が $0.10 \sim 0.30 \mu\text{m}$ の範囲にあり、前記粒度分布測定により得られる粒子径の最大値が $6 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする前記窒化ケイ素粉末に関する。

[0021] また本発明は、前記窒化ケイ素粉末を焼結して得られることを特徴とする窒化ケイ素焼結体に関する。

[0022] また本発明の好適な態様では、前記窒化ケイ素粉末の焼結助剤として酸化マグネシウムおよび酸化イットリウムを含むことを特徴とする窒化ケイ素焼結体に関する。

[0023] また本発明の好適な態様では、室温（ 25°C ）熱伝導率が $100\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上、室温（ 25°C ）三点曲げ強度が 900MPa 以上である窒化ケイ素焼結体に関する。

[0024] また更に本発明は、前記窒化ケイ素焼結体を用いた回路基板に関する。

[0025] また本発明は、比表面積が $300 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ の非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を、坩堝に収容して、非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を流動させることなく、窒素含有不活性ガス雰囲気下又は窒素含有還元性ガス雰囲気下、 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度で焼成する窒化ケイ素粉末の製造方法であって、前記非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の酸素含有量が $0.15 \sim 0.50$ 質量％であり、前記焼成時に、前記非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲では $250 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で加熱することを特徴とする窒化ケイ素粉末の製造方法に関する。

[0026] また本発明の好適な態様では、前記焼成で得られた窒化ケイ素粉末を、粉砕することなく、解砕して得られる窒化ケイ素粉末が、比表面積が $4.0 \sim 9.0 \text{m}^2/\text{g}$ であり、 β 相の割合が 40 質量％より小さく、酸素含有量が $0.20 \sim 0.95$ 質量％であり、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、二つのピークを有し、該ピークのピークトップが、 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲と、 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲にあり、前記ピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度／粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度

）が0.5～1.5であり、前記粒度分布測定により得られるメディアン径 D_{50} （ μm ）と前記比表面積より算出される比表面積相当径 D_{BET} （ μm ）との比 D_{50}/D_{BET} （ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ）が3.5以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末の製造方法に関する。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、緻密で優れた機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることが可能な、易焼結性の新規な窒化ケイ素粉末を提供することができる。

[0028] また本発明によれば、緻密で優れた機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体が提供される。本発明によれば、室温において100W/m・K以上の高い熱伝導率を有しながらも、室温において900MPa以上の高い三点曲げ強度を有する窒化ケイ素焼結体を提供することができる。

[0029] 更に本発明によれば、優れた機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ回路基板が提供される。

[0030] 本発明に係る窒化ケイ素粉末の製造方法によれば、緻密で優れた機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることが可能な、易焼結性の新規な窒化ケイ素粉末を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]回路基板の断面を模式的に示す。

[図2]実施例12及び比較例5に係る窒化ケイ素粉末の、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下に、本発明に係る窒化ケイ素粉末とそれによって得られる窒化ケイ素焼結体及びそれを用いた回路基板、ならびにその窒化ケイ素粉末の製造方法の実施形態について詳しく説明する。

[0033] （窒化ケイ素粉末）

本発明に係る窒化ケイ素粉末は従来技術では得られない高い機械的特性と

高い熱伝導率とを合わせ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることができる新規な窒化ケイ素粉末である。以下、この本発明に係る窒化ケイ素粉末について説明する。

[0034] 本発明に係る窒化ケイ素粉末は、比表面積が $4.0 \sim 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 β 相の割合が 40 質量%より小さく、酸素含有量が 0.20～0.95 質量%であり、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線（以下、粒度分布の頻度分布曲線と記すことがある）が、二つのピークを有し、該ピークのピークトップが $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲と $1.5 \sim 3.0$ の範囲にあり、前記ピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度／粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度）が $0.5 \sim 1.5$ であり、前記粒度分布測定により得られるメディアン径 D_{50} (μm) と前記比表面積より算出される比表面積相当径 D_{BET} (μm) との比 D_{50}/D_{BET} ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$) が 3.5 以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末である。なお、以下においては、前記ピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度／粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度）を、ピークトップの頻度の比と記すことがある。

[0035] 本発明に係る窒化ケイ素粉末の比表面積は $4.0 \sim 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。比表面積が $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を下回ると粒子の表面エネルギーが小さくなる。そのような粉末は焼結し難くなり、得られる焼結体の強度及び熱伝導率が低くなりやすい。比表面積が $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、粒子の表面エネルギーは大きく焼結し易くなり、更に酸素含有量も多いのでより焼結し易くなるが、焼結体中の β 相の柱状粒子が異常粒成長したり微細粒子になることで、得られる焼結体の相対密度が不均一になり易い。この場合、得られる焼結体は均一に緻密化せず高い機械特性が得られない。従って、高い機械的強度と高い熱伝導率を併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得るためには、原料の窒化ケイ素粉末の比表面積は $4.0 \sim 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが必要となる。 $5.0 \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好ましい。

[0036] 本発明に係る窒化ケイ素粉末の β 相の割合は、40質量%より小さい。 β 相の割合が40質量%より小さい場合は、焼結過程での再結晶化の際の β 相の柱状粒子化が促進されることで焼結時の緻密化速度が増す。 β 相の割合が、40質量%以上になると、得られる焼結体が緻密化し難く、高い機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素は得られない。 β 相の割合は5～35質量%であることが好ましい。この範囲であれば、得られる焼結体が特に緻密化しやすい。本発明に係る窒化ケイ素粉末の β 相以外の相としては基本的に α 相から構成され、好ましい態様ではすべてが α 相と β 相からなる。しかし、 α 相と β 相以外の相として非晶質窒化ケイ素などを2.0質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下含むことができる。窒化ケイ素粉末の β 相の割合の測定方法は知られている。たとえば、窒化ケイ素以外の成分は組成分析して求めることができ、窒化ケイ素の α 相と β 相の割合は実施例に記載した方法で測定できる。非晶質窒化ケイ素の割合は、次のようにして、非晶質窒化ケイ素の分解により発生する NH_3 ガスの窒素量により測定できる。精秤した窒化ケイ素粉末を1.0Nの NaOH 水溶液に加えて加熱し煮沸して非晶質窒化ケイ素のみを分解し、それにより発生する NH_3 ガスを1%ホウ酸水溶液に吸収させ、吸収液中の NH_3 量を0.1N硫酸標準溶液で滴定する。そして、吸収液中の NH_3 量から分解して発生した窒素量（分解窒素量）を算出する。非晶質窒化ケイ素の割合は、試料1g当りの分解窒素量と、窒化ケイ素の理論窒素量39.94%から、下記の式（1）により算出できる。

$$\text{非晶質窒化ケイ素の割合（質量\%）} = \text{試料1g当りの分解窒素量（g）} \times 100 / 39.94 \cdots (1)$$

[0037] 本発明に係る窒化ケイ素粉末の酸素含有量は0.20～0.95質量%である。酸素含有量が0.20質量%より小さいと、窒化ケイ素焼結体が緻密化し難いため、焼結助剤の添加量を多くしない限りは、緻密な窒化ケイ素焼結体を得ることができない。焼結助剤の添加量が多いと、熱伝導率は高くないため、高い機械的強度と熱伝導率を併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得る

ことはできない。一方、酸素含有量が0.95質量%より大きいと、得られる窒化ケイ素焼結体は緻密化し易く、機械的強度は高くなり易いが、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得ることはできない。窒化ケイ素粉末の酸素含有量は0.20～0.95質量%であることが好ましい。

[0038] 本発明に係る窒化ケイ素粉末は、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、二つのピークを有し、該ピークのピークトップの粒子径が、0.4～0.7 μm の範囲と、1.5～3.0 μm の範囲にあり、前記ピークトップの頻度の比（粒子径0.4～0.7 μm の範囲のピークトップの頻度／粒子径1.5～3.0 μm の範囲のピークトップの頻度）が0.5～1.5である。前記ピークトップの頻度の比は0.5～1.2であることが好ましい。

[0039] 前記粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が一つのピークしか有さない場合は、得られる窒化ケイ素焼結体は緻密化し難いので、機械的強度も熱伝導率も高くなり難く、高い機械的強度と高い熱伝導率を併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることができない。

[0040] 前記粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、二つのピークを有する場合で、それらのピークのうち、粒子径が小さい方のピークトップの粒子径が0.4 μm より小さいときは、焼結過程で、粒子径が小さい窒化ケイ素粒子が、比較的大きな窒化ケイ素粒子に取り込まれて、 β 相の粒成長が促進されるので、焼結体を構成する粒子における粗大な柱状粒子の割合が大きくなり、得られる窒化ケイ素焼結体の機械的強度は低くなる。

[0041] また、前記粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が二つのピークを有する場合で、それらのピークのうち、粒子径が大きい方のピークトップの粒子径が、3.0 μm より大きいときは、焼結性が悪く、緻密化しないので、得られる窒化ケイ素焼結体の機械的強度も、熱伝導率も低くなる。

[0042] また、前記粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が二つのピークを有する場合で、それらのピークの二つのピークトップの一方あるいは両方の粒子径が、0.7 μm と1.5 μm の間にあるときは、成形密度が高くなり

くいので、得られる窒化ケイ素焼結体は緻密化し難く、その機械的強度も熱伝導率も低くなる。

[0043] 粒度分布の頻度分布曲線における二つのピークのピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度 / 粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度）が 0.5 より小さい、あるいは 1.5 より大きいと、得られる窒化ケイ素焼結体は緻密化し難く、その機械的強度も熱伝導率も低くなる。

[0044] 本発明に係る窒化ケイ素粉末は、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる粒度分布測定により得られる粒子径の最小値が $0.10 \sim 0.30 \mu\text{m}$ の範囲にあり、前記粒度分布測定により得られる粒子径の最大値が $6 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。粒子径の最小値及び最大値がこの範囲にあれば、成形時の密度を高くできて、得られる窒化ケイ素焼結体が緻密化しやすくなることに加えて、得られる窒化ケイ素焼結体の微細組織の均一性が高くなるので、特に高い機械的強度と熱伝率を併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることが可能となる。

[0045] 本発明に係る窒化ケイ素粉末は、前記レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる粒度分布測定により得られるメディアン径 D_{50} (μm) と、前記比表面積より算出される比表面積相当径 D_{BET} (μm) との比 D_{50} / D_{BET} ($\mu\text{m} / \mu\text{m}$) が 3.5 以上であることが好ましい。ここでメディアン径 D_{50} とは、体積基準の粒径分布において粒径が小さい方から大きい方へ積算した体積が全体の体積の 50% になるときの粒径をいい、 D_{BET} とは前記の BET 法で測定された窒化ケイ素粉末の比表面積から窒化ケイ素粉末を球形と仮定して算出される粒子の直径（粒径）をいう。 D_{50} / D_{BET} ($\mu\text{m} / \mu\text{m}$) が 3.5 未満である場合は、高い機械的強度と熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることが難しい。また、本発明に係る窒化ケイ素粉末の D_{50} / D_{BET} ($\mu\text{m} / \mu\text{m}$) は 10 以下であることが好ましい。 D_{50} / D_{BET} ($\mu\text{m} / \mu\text{m}$) が 10 以下であれば、得られる窒化ケイ素焼結体の反りや変形が少なくなるからである。 D_{50} / D_{BET} ($\mu\text{m} / \mu\text{m}$)

）の下限値は4であることが好ましい。 D_{50}/D_{BET} 値が4以上であれば、特に高い機械的強度と熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得られやすい。

[0046] また、本発明に係る窒化ケイ素粉末は、粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの粒子径(μm)と、粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの粒子径(μm)との差を D_{50} (μm)にて除して算出する、メディアン径 D_{50} に対する各ピークトップの粒子径(μm)の差 ΔD_p の比 $\Delta D_p/D_{50}$ が 1.10 以上であることが好ましい。これが 1.10 以上であれば、特に高い熱伝導率の焼結体を得やすいからである。 $\Delta D_p/D_{50}$ の上限値は3であることが好ましい。 $\Delta D_p/D_{50}$ が3以下であれば、得られる窒化ケイ素焼結体が特に緻密化しやすく、特に高い機械的強度と熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得られやすい。

[0047] 本発明に係る窒化ケイ素粉末は、比表面積が $4.0 \sim 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 β 相の割合が40質量%より小さい窒化ケイ素粉末であって、酸素含有量が $0.20 \sim 0.95$ 質量%であり、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、二つのピークを有し、該ピークのピークトップが、 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲と、 $1.5 \sim 3.0$ の範囲にあり、前記ピークトップの頻度の比(粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度/粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度)が $0.5 \sim 1.5$ であり、粒度分布測定により得られるメディアン径 D_{50} (μm)と、前記比表面積より算出される比表面積相当径 D_{BET} (μm)との比 D_{50}/D_{BET} ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)が 3.5 以上であることを特徴とする、新規な窒化ケイ素粉末あり、高い機械的強度と高い熱伝導率を併せ持つ窒化ケイ素焼結体の原料として好適である。本発明に係る窒化ケイ素粉末を用いることで、室温において $100 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以上の高い熱伝導率を有しながらも、室温において 900 MPa 以上の高い三点曲げ強度を有する窒化ケイ素焼結体を提供することができる。

[0048] (窒化ケイ素焼結体及びそれを用いた回路基板)

次に、本発明に係る窒化ケイ素焼結体及びそれを用いた回路基板について説明する。

[0049] 本発明に係る窒化ケイ素焼結体は以下の製造方法により作製される。本発明に係る窒化ケイ素粉末と焼結助剤とを混合し、得られた混合粉末を成形し、更に得られた成形体を焼結することで、本発明に係る高い機械的強度と高い熱伝導率を併せ持つ窒化ケイ素焼結体を製造することができる。あるいは、成形と焼結とを同時に行いながら本発明に係る高い機械的強度と高い熱伝導率を併せ持つ窒化ケイ素焼結体を製造することができる。本発明に係る窒化ケイ素焼結体は、室温において $100\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、より好ましくは $105\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、さらには $110\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の高い熱伝導率を有しながらも、室温において 900 MPa 以上、より好ましくは 1000 MPa 以上、さらには 1100 MPa 以上の高い三点曲げ強度を有することができる。

[0050] 本発明においては、酸化イットリウム、ランタノイド系希土類酸化物、酸化マグネシウム等の焼結助剤を、単独で、あるいは適宜組み合わせて、目的に応じて用いることができる。また、他にも、 MgSiN_2 、 Mg_2Si などのマグネシウム化合物、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化リチウム、酸化ホウ素、酸化カルシウム等を、単独で、あるいは酸化イットリウム、ランタノイド系希土類酸化物、酸化マグネシウム等の少なくとも一つに適宜組み合わせて用いることができる。本発明に係る窒化ケイ素焼結体としては、本発明に係る窒化ケイ素粉末を、酸化マグネシウム及び酸化イットリウムからなる粉末を焼結助剤として用いて焼結して得られる焼結体が好ましい。高強度と高熱伝導率を特に高いレベルで両立できるからである。

[0051] 焼結助剤の添加量は、焼結助剤の種類にもよるが、一般的には、窒化ケイ素粒子と焼結助剤との合計を基準に $1.0\sim10.0$ 質量%、さらには $1.5\sim7.0$ 質量%が好ましい。焼結助剤の種類としては、酸化マグネシウムと、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb のうちから選ばれる1種または2種以上の元素の酸化物と

の組合せが好ましい。たとえば、酸化マグネシウム及び酸化イットリウムをそれぞれ0.5～2.5質量%、1.0～4.5質量%、合計で1.5～7.0質量%は好ましい。

[0052] 本発明に係る窒化ケイ素粉末と焼結助剤の混合方法としては、これらが均一に混合できる方法であれば、湿式、乾式を問わずいかなる方法でも良く、回転ミル、バレルミル、振動ミルなどの公知の方法を用いることができる。例えば、窒化ケイ素粉末、焼結助剤、成形用バインダー、及び分散剤を、水などを分散媒としてボールミル混合した後、スプレー乾燥して混合粉末を顆粒状にする方法を採用することができる。

[0053] 混合粉末の成形方法としては、プレス成形、鋳込み成形、押し出し成形、射出成形、排泥成形、冷間静水圧成形等の公知の方法を用いることができる。例えば、得られた顆粒状の混合粉末を、ゴム製の型に充填して圧力をかけて成形体を得るCIP（冷間静水圧加圧）成形を採用することができる。

[0054] 成形体の焼結方法としては、得られる焼結体が緻密化する方法であればいかなる方法でも良いが、窒素、または窒素を混合したアルゴン等の不活性ガス雰囲気での常圧焼結、或いは、窒素、または窒素を混合したアルゴン等の不活性ガス雰囲気でのガス圧を0.2～10MPa程度に高めたガス圧焼結が採用される。焼結は、一般に、窒素ガスを用いて、常圧焼結では、1700～1800℃、ガス圧焼結では、1800～2000℃の温度範囲で行われてよい。

[0055] また、成形と焼結とを同時に行う方法であるホットプレスを採用することもできる。ホットプレスによる焼結は、通常、窒素雰囲気、圧力0.2～10MPa、焼結温度1950～2050℃の範囲で行われてよい。

[0056] 得られた窒化ケイ素焼結体を、HIP（熱間等方圧加圧）処理することで強度を更に向上させることができる。HIP処理は、通常、窒素雰囲気、圧力30～200MPa、焼結温度2100～2200℃の範囲で行われてよい。

[0057] 得られる窒化ケイ素焼結体は、相対密度が96%以上であることが好まし

く、さらには97%以上、98%以上であることがより好ましい。窒化ケイ素焼結体の相対密度は、窒化ケイ素焼結体の密度を窒化ケイ素の真密度に対する相対密度としてパーセントで表したものである。相対密度が低いと、機械的強度を大きくすることが難しい。

[0058] また、本発明に係る回路基板は以下の方法により製造できる。回路基板とは、電子回路が表面に形成された板状の部品、または、表面に電子回路を形成するための（電子回路を含まない）部品のことである。図1に回路基板の断面を模式的に示す。図1の例では、窒化ケイ素焼結体からなる板状の基板1の表面に電子回路2または電子回路を形成するための導電性材料層2を有している。

[0059] 本発明に係る回路基板は、本発明に係る窒化ケイ素焼結体を研削等により板状に加工し、得られた板状焼結体に金属シートなどを接合した後、エッチング等により金属シートの一部を除去して板状焼結体の表面に導体回路パターンを形成するなどして製造することができる。

[0060] また、他の方法として以下の方法があげられる。本発明に係る窒化ケイ素粉末に、焼結助剤、有機バインダー等を加えて原料混合体を調整し、次に得られた原料混合体をドクターブレード法のようなシート成形法にて成形体（グリーンシート）を得る。その後、成形体表面に導体形成用ペーストをスクリーン印刷して所定形状の導体回路パターンを形成する。有機バインダーを脱脂処理により除去して、得られたパターンが形成された成形体を不活性雰囲気中で焼成して、本発明に係る回路基板を製造することができる。

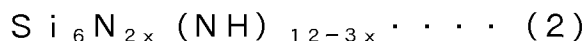
[0061] （窒化ケイ素粉末の製造方法）

本発明に係る窒化ケイ素粉末は、比表面積が $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量が0.15～0.50質量%の非晶質Si-N（-H）系化合物を、坩堝に収容して、窒素含有不活性ガス雰囲気下又は窒素含有還元性ガス雰囲気下、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲では $250 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で加熱し、 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより好ましく製造することができる。

[0062] (非晶質 Si-N(-H) 系化合物の製造方法)

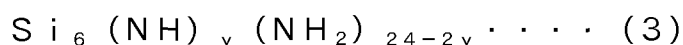
本発明に係る窒化ケイ素粉末を製造するために原料として用いることができる非晶質 Si-N(-H) 系化合物の製造方法について説明する。

[0063] 本発明では、非晶質 Si-N(-H) 系化合物を焼成して、結晶質窒化ケイ素粉末を製造することができる。本発明で使用する非晶質 Si-N(-H) 系化合物とは、シリコンジイミド、シリコンテトラアミド、シリコンクロルイミド等の含窒素シラン化合物の一部又は全てを加熱分解して得られる Si、N 及び H の各元素を含む非晶質の Si-N(-H) 系化合物、又は、Si 及び N を含む非晶質窒化ケイ素のことであり、以下の組成式 (1) で表される。なお、本発明においては、非晶質 Si-N(-H) 系化合物は、以下の組成式 (2) において、 $x = 0.5$ で表される $\text{Si}_6\text{N}_1(\text{NH})_{10.5}$ から $x = 4$ で表される非晶質窒化ケイ素までの一連の化合物を総て包含しており、 $x = 3$ で表される $\text{Si}_6\text{N}_6(\text{NH})_3$ はシリコンニトロゲンイミドと呼ばれている。後述するが、非晶質 Si-N(-H) 系化合物は、原料の含窒素シラン化合物が含有する酸素、および／または含窒素シラン化合物を加熱分解する際の雰囲気中の酸素に由来する酸素を含有していることができる。



(ただし、式中 $x = 0.5 \sim 4$ であり、組成式には明記しないが、不純物として酸素やハロゲンを含む化合物を含む。)

[0064] 本発明における含窒素シラン化合物としては、シリコンジイミド、シリコンテトラアミド、シリコンクロルイミド等が用いられる。これらの化合物は以下の組成式 (3) で表される。本発明においては、便宜的に、以下の組成式 (3) において $y = 8 \sim 12$ で表される含窒素シラン化合物をシリコンジイミドと表記する。後述するが、含窒素シラン化合物は、含窒素シラン化合物を気相合成する際の雰囲気中の酸素に由来する酸素、または含窒素シラン化合物を液相合成する際の反応溶媒中の水分に由来する酸素を含有していることができる。



(ただし、式中 $y = 0 \sim 12$ であり、組成式には明記しないが、不純物としてハロゲンを含む化合物を含む。)

- [0065] 本発明における非晶質 $\text{Si-N}(-\text{H})$ 系化合物は、公知の方法で製造することができる、例えば、前記含窒素シラン化合物を窒素又はアンモニアガス雰囲気下に 1200°C 以下の温度で加熱分解する方法、四塩化珪素、四臭化珪素、四沃化珪素等のハロゲン化珪素とアンモニアとを高温で反応させる方法等によって製造される。
- [0066] 本発明に係る窒化ケイ素粒子を製造するために用いる非晶質 $\text{Si-N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積は、 $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ がよい。非晶質 $\text{Si-N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積が、この範囲であれば、焼成時の、窒化ケイ素の結晶化反応を、適切な速度に制御しやすいので、得られた窒化ケイ素粉末の比表面積を $4.0 \sim 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲に調整することが容易である。
- [0067] 非晶質 $\text{Si-N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さいと、焼成時の $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、特に $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度範囲で非常に急激な結晶化反応が起こり、粒子径が小さい粒子の割合が増加し、特に粒子径が小さい粒子も生成するので、得られる窒化ケイ素粉末の比表面積は大きくなり易く、粒子径の最小値は小さくなり易い。また、得られる窒化ケイ素粉末は、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線は、粒子径が比較的小さい範囲にピークトップがある、一つのピークのみ有するものになりやすい。このような窒化ケイ素粉末を焼結しても、得られる窒化ケイ素焼結体は緻密化し難く、機械的強度も熱伝導率も高くなり難い。また、バッチ炉及びプッシャーで用いる焼成容器への結晶化発熱ダメージが大きく製造コストを悪化させる原因となる恐れがある。
- [0068] また、非晶質 $\text{Si-N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、結晶化反応が緩やかに進行するために、得られる窒化ケイ素粉末は、粒子径が大きい粒子の割合が大きくなりやすく、比表面積が $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなりやすい。また、粒度分布の頻度分布曲線が、粒子径が大きい

範囲に一つのピークしか有さないか、二つのピークを有する場合でも、粒子径が大きい方のピークトップの粒子径が $3.0\mu\text{m}$ より大きくなりやすい。このような窒化ケイ素粉末を焼結しても、得られる窒化ケイ素焼結体は緻密化し難く、機械的強度も熱伝導率も高くなりにくい。また、非晶質 Si-N （ -H ）系化合物の比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ より大きいと、僅かな酸素或いは水分を含む雰囲気中에서도酸化が進みやすいので、焼成に供する非晶質 Si-N （ -H ）系化合物の酸素含有量を調節することが困難である。

[0069] 非晶質 Si-N （ -H ）系化合物の比表面積は、その原料となる含窒素シラン化合物の比表面積と、含窒素シラン化合物を加熱分解する際の最高温度で調節できる。含窒素シラン化合物の比表面積を大きくするほど、また前記加熱分解時の最高温度を低くするほど、非晶質 Si-N （ -H ）系化合物の比表面積を大きくすることができる。含窒素シラン化合物の比表面積は、含窒素シラン化合物がシリコンジイミドである場合には、例えば特許文献5に示す公知の方法、すなわちハロゲン化ケイ素と液体アンモニアとを反応させる際のハロゲン化ケイ素と液体アンモニアとの比率（ハロゲン化ケイ素／液体アンモニア（体積比））を変化させる方法により調節することができる。前記ハロゲン化ケイ素／液体アンモニアを大きくすることで含窒素シラン化合物の比表面積を大きくすることができる。

[0070] 本発明の窒化ケイ素粒子の製造に用いる非晶質 Si-N （ -H ）系化合物の酸素含有量は、 $0.15\sim 0.50$ 質量%がよい。

[0071] 酸素含有量が多い非晶質 Si-N （ -H ）系化合物を原料に用いると、結晶化が高温から始まり、急速に進行するため、結晶核の生成割合が大きくなる。その結果、得られる窒化ケイ素粉末は、一次粒子が小さくなりやすく、比表面積が大きくなりやすい。

[0072] 非晶質 Si-N （ -H ）系化合物の酸素含有量が 0.50 質量%より多いと、得られる窒化ケイ素粉末は、酸素含有量が多くなることに加えて、一次粒子が小さくなりやすく、比表面積が $9.0\text{m}^2/\text{g}$ より大きくなりやすい。また、 β 相の割合が小さくなりやすい。また、粒度分布の頻度分布曲線は、

粒子径が $0.4\ \mu\text{m}$ より小さい範囲にピークトップがある、一つのピークのみ有するものになりやすい。非晶質Si-N(H)系化合物の酸素含有量が多いことに加えて、非晶質Si-N(H)系化合物を、流動させながら、 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲の昇温速度を大きくして焼成すると、得られる窒化ケイ素粉末は、一次粒子が小さい粒子の割合がより大きくなりやすく、それらの一部が融着して比較的大きな粒子を形成することもあり、その場合、粒度分布の頻度分布曲線は、二つのピークを有することがあるが、粒子径が大きい方のピークトップの粒子径が $3.0\ \mu\text{m}$ より大きくなりやすい。また、得られる窒化ケイ素粉末は、酸素含有量が 0.95 質量%より大きくなりやすい。このような窒化ケイ素粉末を焼結しても、得られる窒化ケイ素焼結体は緻密化し難く、緻密化できても焼結体の機械的強度は低くなりやすい。また、酸素含有量が多いため、熱伝導率も高くなりにくい。

[0073] 酸素含有量の少ない非晶質Si-N(H)系化合物を原料に用いると、結晶化が低温から始まり、ゆっくり進行するため、結晶化過程において、結晶核の生成よりも結晶の成長が優先的に進行する。その結果、得られる窒化ケイ素粉末は、粒子径が大きい粒子の割合が大きくなり、比表面積は小さくなり易い。

[0074] 特に、本発明に係る非晶質Si-N(H)系化合物の酸素含有量が 0.15 質量%より小さいと、得られる窒化ケイ素粉末は、酸素含有量が少なくなることに加えて、一次粒子が大きくなりやすく、比表面積が $4.0\ \text{m}^2/\text{g}$ より小さくなりやすい。また、 β 相の割合が大きくなりやすい。また、粒度分布の頻度分布曲線は、粒子径が $0.7\ \mu\text{m}$ より大きい範囲にピークトップがある、一つのピークのみ有するものになりやすい。比表面積が比較的大きい非晶質Si-N(H)系化合物を原料に用いると、得られる窒化ケイ素粉末は、一部の粒子が粗大化することがあり、その場合、粒度分布の頻度分布曲線は、二つのピークを有することがあるが、粒子径が大きい方のピークトップが $3.0\ \mu\text{m}$ より大きくなる。また、得られる窒化ケイ素粉末は、酸素含有量が小さくなりやすい。このような窒化ケイ素粉末を焼結しても、得

られる窒化ケイ素焼結体は緻密化し難く、機械的強度も熱伝導率も高くない。

[0075] 非晶質 Si-N (H) 系化合物の酸素含有量は、含窒素シラン化合物の酸素量と含窒素シラン化合物を加熱分解する際の雰囲気中の酸素分圧（酸素濃度）及び又は流量を制御することにより調節できる。含窒素シラン化合物の酸素量を少なくするほど、また前記加熱分解時の雰囲気中の酸素分圧及び又は流量を低くするほど、非晶質 Si-N (H) 系化合物の酸素含有量を低くすることができる。また含窒素シラン化合物の酸素量を多くするほど、また前記加熱分解時の雰囲気中の酸素分圧及び又は流量を多くするほど、非晶質 Si-N (H) 系化合物の酸素含有量を多くすることができる。含窒素シラン化合物の酸素含有量は、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四沃化ケイ素等のハロゲン化ケイ素とアンモニアとを気相で反応させるときには、その反応時の雰囲気ガス中の酸素の濃度で調節でき、前記ハロゲン化ケイ素と液体アンモニアとを反応させるときには、トルエンなどの有機反応溶媒中の水分量を制御することで調節できる。有機反応溶媒中の水分量を少なくするほど含窒素シラン化合物の酸素含有量を低くすることができ、有機反応溶媒中の水分量を多くするほど含窒素シラン化合物の酸素含有量を多くすることができる。

[0076] （非晶質 Si-N (H) 系化合物から窒化ケイ素粉末の製造方法）

本発明に係る窒化ケイ素粉末の製造方法について説明する。

[0077] 本発明に係る窒化ケイ素粉末は、比表面積が $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ で、酸素含有量が $0.15 \sim 0.50$ 質量%の非晶質 Si-N (H) 系化合物を坩堝に収容して、非晶質 Si-N (H) 系化合物を流動させることなく、窒素含有不活性ガス雰囲気下又は窒素含有還元性ガス雰囲気下、前記非晶質 Si-N (H) 系化合物を $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲では $250 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で加熱し、 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ の保持温度で焼成することによって製造できる。

[0078] 本発明の窒化ケイ素粉末の製造では、前述の方法（含窒素シラン化合物の

一部または全部を加熱分解)により得られた非晶質Si-N(-H)系化合物を粉砕ではなく、解砕し、解砕された非晶質Si-N(-H)系化合物を好ましく用いることができる。前述の方法によれば、得られる非晶質Si-N(-H)系化合物は、粉砕・分級することなく、解砕だけで、本発明に係る窒化ケイ素粉末の製造方法に用いられる非晶質Si-N(-H)系化合物に求められる比表面積及び酸素含有量等の特性を有することができる。また、粒子を粉砕せず解砕だけとすることで、入手コストが低減されるとともに、粒子への金属や樹脂などの異物の混入が防止される。最終的な窒化ケイ素粉末への異物の混入は焼結体の破壊起点となりやすく焼結体の機械的強度を低下させる恐れがある。解砕された非晶質Si-N(-H)系化合物をその少なくとも一部を顆粒状に成形した後、坩堝に収容して焼成することが好ましい。非晶質Si-N(-H)系化合物を解砕し、その少なくとも一部を顆粒状に成形して焼成することで、針状結晶粒子及び微粒子の生成が抑制されやすくなる。その結果、粒子径の最小値が相対的に大きくなり、また、粒状粒子の割合が相対的に大きくなって、焼結体の密度をより高くできる窒化ケイ素粉末が得られやすくなる。また、非晶質Si-N(-H)系化合物の坩堝への充填密度が調節しやすくなる。

[0079] 前記解砕は、成形前の非晶質Si-N(-H)系化合物に、50 μ mを超える凝集粒子が残らないように行うことが好ましく、30 μ mを超える凝集粒子が残らないように行うことが特に好ましい。ここで、非晶質Si-N(-H)系化合物の解砕とは、一次粒子の破壊を目的とした粉砕とは異なり、比較的大きな凝集粒子の凝集または凝集を解く目的で行う処理のことである。解砕処理を行う場合は、非晶質Si-N(-H)系化合物を、ポットにボールとともに収容して振動ボールミル処理を行うことが好ましい。振動ボールミル処理には、内壁面が樹脂でライニングされたポットと、樹脂でライニングされたボール、或いは窒化ケイ素焼結体製ボールを用いることが好ましい。また、非晶質Si-N(-H)系化合物の解砕は、非晶質Si-N(-H)系化合物の酸化を抑制するために、窒素雰囲気などの不活性ガス雰囲気

下で行うことが好ましい。振動ボールミル処理としては、解砕前の粉末をポットに収容して処理を行うバッチ式の振動ボールミル処理、解砕前の粉末をフィーダーからポット内に連続的に供給しながら処理を行う連続式の振動ボールミル処理のいずれを採用しても良い。処理量に合わせて、バッチ式、または連続式の振動ボールミル処理のいずれかを選択すれば良い。

[0080] また、非晶質 Si-N (H) 系化合物の少なくとも一部を顆粒状に成形する場合は、窒素雰囲気下、新東工業株式会社製ブリケットマシン BG S-I V 型を用いて、窒素雰囲気下で、見掛け密度が $0.40 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ になるように、厚み $6 \text{ mm} \times$ 短軸径 $8 \text{ mm} \times$ 長軸径 $12 \text{ mm} \sim$ 厚み $8 \text{ mm} \times$ 短軸径 $12 \text{ mm} \times$ 長軸径 18 mm のアーモンド状に成形することが好ましい。ここで、非晶質 Si-N (H) 系化合物の顆粒状成形物の見掛け密度は、浸液にノルマルヘキサンを用いたアルキメデス法により測定する。非晶質 Si-N (H) 系化合物の少なくとも一部を、このような顆粒状の成形物にすることによって、焼成に供する非晶質 Si-N (H) 系化合物の、坩堝への充填密度が特に調節しやすくなる。

[0081] 本発明に係る非晶質 Si-N (H) 系化合物を坩堝に収容して非晶質 Si-N (H) 系化合物を流動させることなく焼成するとは、非晶質 Si-N (H) 系化合物を坩堝に収容し、非晶質 Si-N (H) 系化合物を坩堝内で静置させた状態で、バッチ炉、プッシャー式連続炉等を用いて焼成することであり、ロータリーキルン炉等を用いて、非晶質 Si-N (H) 系化合物を流動させながら焼成することとは区別される。すなわち、非晶質 Si-N (H) 系化合物を収容した坩堝は加熱炉内で静置あるいは移動してもよいが、非晶質 Si-N (H) 系化合物は坩堝内で静置されており、流動しないことをいう。

[0082] 本発明に係る非晶質 Si-N (H) 系化合物を、ロータリーキルン炉等を用いて流動させながら焼成すると、得られる窒化ケイ素粉末は、粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、粒子径が比較的小さい範囲に一つのピークしか有さなくなるか、二つのピークを有する場合でも、粒子径が大きい

方のピークトップの頻度が小さくなり、ピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度／粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度）は、 1.5 より大きくなりやすい。このような窒化ケイ素粉末を焼結しても、本発明に係る、機械的強度と熱伝導率の双方が高い窒化ケイ素焼結体は得られ難い。

[0083] 本発明において、非晶質 Si-N（-H）系化合物の焼成に用いる坩堝としては、特に限定はされないが、坩堝の底面の辺または直径が 15 mm 以上で、高さが 150 mm 以上の内寸を有する坩堝を用いることが好ましい。例えば、底面の辺が 15 mm 以上で、高さが 150 mm 以上の内寸を有する箱型（底付角筒状の）坩堝や、底面の内径が 15 mm 以上で、高さが 150 mm 以上の内寸を有する円筒状の坩堝等を用いることが好ましい。生産性の観点からは、内部が 15 mm 以上の間隔を有するように格子板によって仕切られた、底面の辺が 150 mm 以上の箱型坩堝や、内部が 15 mm 以上の間隔を有するように、同心円状に配置された円筒によって仕切られた、底面の内径が 150 mm 以上の底付円筒状の坩堝等を用いることが好ましい。坩堝及びそれを収容する焼成炉のコストの観点からは、坩堝は大きすぎないことが好ましく、一辺の寸法または内径が 400 mm 以下で、高さが 600 mm 以下の内寸を有する坩堝を用いることが好ましい。例えば、特許文献 6 及び特許文献 7 の実施例に記載されている坩堝などを用いことが好ましい。

[0084] 本発明において、非晶質 Si-N（-H）系化合物は、特に限定はされないが、 $0.10 \sim 0.55 \text{ g/mL}$ の充填密度で坩堝に収容し、焼成することが好ましい。充填密度は、非晶質 Si-N（-H）系化合物の顆粒状成形物の割合で容易に調節することができ、顆粒状成形物の割合を $50 \text{ 質量}\%$ 以上にして、充填密度を $0.25 \sim 0.50 \text{ g/mL}$ とすることが好ましい。

[0085] 本発明において、焼成時の最高温度は $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ の範囲である。焼成温度が 1400°C より低いと、得られる窒化ケイ素粉末の、 β 相の割合が小さくなりやすい。また、結晶化度が低くなることもある。また、焼成温度が 1700°C より高いと、得られる窒化ケイ素粉末は、融着粒子の割合

が大きくなり、粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、 $3.0\mu\text{m}$ より大きい範囲にピークトップがあるピークを有するものになることがある。更に焼成温度が 1750°C を越えると窒化ケイ素粉末の分解が始まる。 1400°C より低い最高温度で焼成して得られた窒化ケイ素粉末、あるいは 1700°C より高い最高温度で焼成して得られた窒化ケイ素粉末を焼結しても、機械的強度が高い焼結体も、熱伝導率が高い焼結体も得られにくい。焼成温度は $1400\sim 1700^{\circ}\text{C}$ の範囲であれば限定されないが、 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、さらには $1450\sim 1550^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。また、焼成時の最高温度（あるいは焼成温度）では、 0.25 時間以上、より好ましくは $0.25\sim 2.0$ 時間保持することが好ましい。

[0086] 本発明においては、上記の非晶質Si-N（-H）系化合物を、坩堝に収容して、 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では $250\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で加熱して焼成する。この $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における昇温速度は $300\sim 900^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ が好ましい。焼成時の $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での昇温速度が $250^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 未満の場合は、得られる窒化ケイ素粉末は、比表面積が比較的小さくなりやすく、粒度分布測定により得られる頻度分布曲線がシャープになり、粒子径が比較的大きい範囲に一つのピークしか有さなくなりやすい。また得られる窒化ケイ素粉末は、 β 相の割合が小さくなりやすい。このような窒化ケイ素粉末を焼結しても、本発明に係る、機械的強度と熱伝導率の双方が高い窒化ケイ素焼結体は得られにくい。

[0087] 焼成時の $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での昇温速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ を超える場合は、得られる窒化ケイ素粉末は、比表面積が比較的大きくなりやすく、粒度分布測定により得られる頻度分布曲線がブロードになり、粒子径が比較的小さい範囲にピークトップがある、一つのピークのみ有するものになりやすい。また、得られる窒化ケイ素粉末は、 β 相の割合が大きくなりやすい。このような窒化ケイ素粉末を焼結しても、本発明に係る、機械的強度と熱伝導率の双方が高い窒化ケイ素焼結体は得られにくい。

[0088] 本発明において、比表面積が比較的大きく、酸素含有量が従来になく少ない非晶質Si-N(-H)系化合物を、坩堝に収容して、1000~1400℃の温度範囲では、坩堝に非晶質Si-N(-H)系化合物を収容して焼成する場合の昇温速度としては従来になく大きい250~1000℃/時間の昇温速度で加熱して焼成することで、緻密で高い機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を製造し得る、従来にない、本発明に係る窒化ケイ素粉末を得ることが可能となる。

[0089] 本発明においては、焼成後の窒化ケイ素粉末は、粉砕処理をすることなく、解砕することが好ましい。粒子を粉砕せず解砕だけとすることで、コストが低減されるとともに、金属や樹脂などの異物の混入や、酸素含有量の過剰な増加が防止される。最終的な窒化ケイ素粉末への異物の混入は焼結体の破壊起点となりやすく焼結体の機械的強度を低下させ、酸素含有量の過剰な増加は熱伝導率を低下させる恐れがある。解砕処理を行う場合、解砕処理として好ましいのは、非晶質Si-N(-H)系化合物の解砕と同様の処理であり、窒化ケイ素粉末の一次粒子を破壊するような粉砕処理ではなく、比較的大きい凝集粒子の凝集を解く処理である。解砕処理を行う場合は、窒化ケイ素粉末を、ポットにボールとともに収容して振動ボールミル処理を行うか、ジェットミル処理を行うことが好ましい。振動ボールミル処理を行う場合は、内壁面が樹脂でライニングされたポットと、樹脂でライニングされたボール、或いは窒化ケイ素焼結体製ボールを用いることが好ましい。ジェットミル処理を行う場合は、窒化ケイ素焼結体でライニングされたジェットミルで解砕処理を行うことが好ましい。また、解砕処理を行う際の雰囲気は特に限定されず、窒素などの不活性ガス雰囲気下、大気などの酸素含有雰囲気下のいずれでも良い。振動ボールミル処理で解砕を行う場合は、解砕前の粉末をポットに収容して処理を行うバッチ式の振動ボールミル処理、解砕前の粉末をフィーダーからポット内に連続的に供給しながら処理を行う連続式の振動ボールミル処理のいずれを採用しても良い。処理量に合わせて、バッチ式、または連続式の振動ボールミル処理のいずれかを選択すれば良い。以上のよ

うな解砕処理を行うことで、得られる窒化ケイ素粉末の、粒度分布測定により得られる粒子径の最大値を $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることができるので、粒度分布測定により得られる粒子径の最小値が $0.10\sim0.30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、粒度分布測定により得られる粒子径の最大値が $6\sim30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある窒化ケイ素粉末を得ることができる。このような窒化ケイ素粉末を原料に用いれば、窒化ケイ素粉末の成形体の密度を高くしやすくなり、例えば、窒化ケイ素粉末を一軸成形する場合、 2 ton/cm^2 程度の圧力で成形することで、成形体密度を 48% より大きくすることができる。

[0090] 本発明に係る窒化ケイ素粉末の製造方法によって、比表面積が $4.0\sim9.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、 β 相の割合が 40% より小さく、酸素含有量が $0.20\sim0.95$ 質量%であり、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、二つのピークを有し、該ピークのピークトップが、 $0.4\sim0.7\text{ }\mu\text{m}$ の範囲と、 $1.5\sim3.0$ の範囲にある、ピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4\sim0.7\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度／粒子径 $1.5\sim3.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度）が $0.5\sim1.5$ であり、前記粒度分布測定により得られるメディアン径 D_{50} （ μm ）と、前記比表面積より算出される比表面積相当径 D_{BET} （ μm ）との比 D_{50}/D_{BET} （ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ）が 3.5 以上である窒化ケイ素粉末を、初めて得ることができる。本発明に係る窒化ケイ素粉末の製造方法によれば、焼成後に粉砕や分級を行わなくても、以上の特徴的な粒度分布を有する窒化ケイ素粉末を得ることができる。

[0091] 本発明に係る窒化ケイ素粉末の製造方法は、酸素含有量が従来に比べかなり少ない非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を、坩堝に収容して、 $1000\sim1400^\circ\text{C}$ の温度範囲では $250\sim1000^\circ\text{C}/\text{時間}$ の、従来にない大きい昇温速度で加熱して焼成する、窒化ケイ素粉末の製造方法である。従来は、粒状で粒度分布がシャープな窒化ケイ素粉末が、緻密で高強度な焼結体を得るために適した窒化ケイ素粉末と考えられており、このような窒化ケイ素粉末を調製するために、特許文献5の段落[0050]～[0053]に記載

されているように、非晶質Si-N(-H)系化合物を坩堝に収容して焼成して窒化ケイ素粉末を製造する場合は、酸素含有量が多い非晶質Si-N(-H)系化合物を用いて、昇温速度を低くして焼成することが必要と考えられていた。

[0092] 非晶質Si-N(-H)系化合物を焼成することで得られる窒化ケイ素粉末は、非晶質Si-N(-H)系化合物の酸素含有量、その焼成時の温度や環境、及び大きな発熱を伴う結晶化の際の昇温速度等によって、粒子径及び粒子形態が変化する。これらの因子が、窒化ケイ素の結晶化メカニズムに大きな影響を与えるからである。例えば、非晶質Si-N(-H)系化合物を坩堝に収容して焼成する場合、窒化ケイ素の結晶化に伴って発生する結晶化熱を、効率的に除熱できないと、窒化ケイ素の急激な結晶化が起こりやすい。窒化ケイ素の急激な結晶化が起こると、得られる窒化ケイ素粉末は、微粒子の凝集粒子や、柱状結晶化または針状結晶化した粗大な粒子を多く含む、成形体密度が高くなりやすく焼結性が悪い窒化ケイ素粉末になりやすい。

[0093] 非晶質Si-N(-H)系化合物を坩堝に収容して焼成する場合でも、焼成時の昇温速度を遅くして、結晶化熱を十分除熱しながら加熱できれば、結晶化速度を遅くできるので、窒化ケイ素の急激な結晶化を抑制することができ、柱状結晶化または針状結晶を抑制できる。ところが、昇温速度が遅いと、粒成長しやすく、得られる窒化ケイ素粉末の粒子径が粗大になりやすい。昇温速度を遅くしても、焼結に適した、適度に小さい粒子径の窒化ケイ素粉末を得るためには、焼成時に、同時に多くの窒化ケイ素の結晶核が生成することが必要で、結晶核生成を促進するSiOガスを多く発生する、酸素含有量が多い非晶質Si-N(-H)系化合物を原料に用いる必要がある。以上の理由から、非晶質Si-N(-H)系化合物を坩堝に収容して焼成して窒化ケイ素粉末を製造する場合は、酸素含有量が多い非晶質Si-N(-H)系化合物を用いて、昇温速度を最大でも200℃/時間にして焼成することが必要と考えられていた。非晶質Si-N(-H)系化合物を坩堝に収容して焼成する場合は、酸素含有量の少ない非晶質Si-N(-H)系化合物を

用いることも、非晶質 Si-N (H) 系化合物を、昇温速度を速くして焼成することも、焼結性に優れた窒化ケイ素を得る手段としては適切とは考えられていなかった。

[0094] 本発明は、非晶質 Si-N (H) 系化合物を坩堝に収容して焼成する窒化ケイ素粉末の製造方法としては不適切と考えられていた、酸素含有量が従来になく極端に少ない非晶質 Si-N (H) 系化合物を使用することと、極端に大きい昇温速度を採用することを敢えて行って、意外にも、高い機械的強度と高い熱伝導率とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体の原料として好適な、焼結性に優れる窒化ケイ素粉末を製造し得ることを見出したものである。

[0095] また、本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法によれば、粉碎・分級することなく、解砕だけで、本発明の窒化ケイ素粉末に求められる比表面積、酸素含有量、粒度分布、 D_{50}/D_{BET} 等の特性を有する窒化ケイ素粉末を製造することが可能になる。また、粒子を粉碎せず解砕だけとすることで、製造・入手コストが低減されるとともに、粉末への金属や樹脂などの異物の混入や、酸素含有量の過剰な増加が防止される。窒化ケイ素粉末への異物の混入は焼結体の破壊起点となりやすく焼結体の機械的強度を低下させ、酸素含有量の過剰な増加は焼結体の熱伝導率を低下させる恐れがある。

実施例

[0096] 以下では、具体的例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。

[0097] 本発明に係る窒化ケイ素粉末及びその窒化ケイ素粉末を用いて製造した窒化ケイ素焼結体の各パラメータは、以下の方法により測定した。

[0098] (非晶質 Si-N (H) 系化合物の組成分析方法)

非晶質 Si-N (H) 系化合物のケイ素 (Si) 含有量は、「JIS R 1603 ファインセラミックス用窒化ケイ素微粉末の化学分析方法」の「7 全けい素の定量方法」に準拠したICP発光分析により測定し、窒素 (N) 含有量は、「JIS R 1603 ファインセラミックス用窒化ケイ素微粉末の化学分析方法」の「8 全窒素の定量方法」に準拠した水蒸気蒸留分離中和滴定法により測定した。また酸素 (O) 含有量は、「JIS R 1

603 ファインセラミックス用窒化ケイ素微粉末の化学分析方法」の「10 酸素の定量方法」に準拠した不活性ガス融解—二酸化炭素赤外線吸収法（LECO社製、TC-136型）により測定した。ただし、非晶質Si-N（-H）系化合物の酸化を抑制するために、ICP発光分析または水蒸気蒸留分離中和滴定法によるケイ素・窒素含有量測定の場合は、測定のための試料前処理直前までの試料保管時の雰囲気窒素雰囲気とし、また赤外線吸収法による酸素含有量測定の場合は、測定直前までの試料保管時及び測定時の雰囲気窒素雰囲気とした。非晶質Si-N（-H）系化合物の水素（H）含有量は、非晶質Si-N（-H）系化合物の全量よりケイ素（Si）、窒素（N）及び酸素（O）含有量を除いた残分として、化学両論組成に基き算出して、求めた。以上より、Si、N及びHの比を求めて、非晶質Si-N（-H）系化合物の組成式を決定した。

[0099] （窒化ケイ素粉末及び非晶質Si-N（-H）系化合物の比表面積及びBET径 D_{BET} の算出方法）

本発明に係る窒化ケイ素粉末及び非晶質Si-N（-H）系化合物の比表面積は、Moun tech社製Mac sorbを用いて、窒素ガス吸着によるBET1点法にて測定した。

また、BET径 D_{BET} は、粉末を構成する全ての粒子が同一径の球と仮定して、下記の式（4）より求めた。

$$D_{BET} = 6 / (\rho_s \times S) \cdots (4)$$

ここで、 ρ_s は窒化ケイ素の真密度（ α -Si₃N₄の真密度3.186 g/cm³、 β -Si₃N₄の真密度3.192 g/cm³と、 α 相と β 相との比により平均真密度を算出し、真密度とした。）、Sは比表面積（m²/g）である。

[0100] （窒化ケイ素粉末の酸素含有量の測定方法）

本発明に係る窒化ケイ素粉末の酸素含有量は、「JIS R1603 ファインセラミックス用窒化ケイ素微粉末の化学分析方法」の「10 酸素の定量方法」に準拠した不活性ガス融解—二酸化炭素赤外線吸収法（LECO

社製、TC-136型）により測定した。

[0101] （窒化ケイ素粉末の粒度分布の測定方法）

本発明に係る窒化ケイ素粉末の粒度分布は、ヘキサメタリン酸ソーダ0.2質量%水溶液へ試料を入れ、直径26mmのステンレス製センターコーンを取り付けた超音波ホモジナイザーを用いて300Wの出力で6分間分散処理して調製した希薄溶液を、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（日機装株式会社製マイクロトラックMT3000）で測定した。得られた頻度分布曲線とそのデータから、ピークのピークトップの粒子径と頻度（vol%）、粒子径の最小値及び最大値、メディアン径（D50）を求めた。

[0102] （窒化ケイ素粉末の粒子形態観察方法）

窒化ケイ素粉末の粒子形態観察は、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）観察により行った。

[0103] （窒化ケイ素粉末の β 相の割合の測定方法）

本発明に係る窒化ケイ素粉末の β 相の割合は、X線回折測定により得られた窒化ケイ素粉末のX線回折データから、実質的に α 型窒化ケイ素と β 型窒化ケイ素のみから構成されていること（ α 型窒化ケイ素と β 型窒化ケイ素以外の回折ピークが観察されないこと）を確認し、リートベルト解析することによって、窒化ケイ素の α 分率と β 分率を算出し、 β 分率を、 α 分率と β 分率の和で除すことによって求めた。この場合のX線回折測定は、ターゲットに銅の管球を使用し、またグラフィートモノクロームメーターを使用し、回折角（ 2θ ） $15\sim 80^\circ$ の範囲を 0.02° 刻みでX線検出器をステップスキャンする定時ステップ走査法を採用して行った。

[0104] （回路基板用焼結体の作製及び評価方法）

窒化ケイ素粉末94.5質量部に、焼結助剤として酸化イットリウム3.5質量部及び酸化マグネシウム2質量部を添加した配合粉を、媒体としてエタノールを用いて12時間ボールミルで湿式混合した後、減圧乾燥した。得られた混合物を50MPaの成形圧で62mm×62mm×厚さ7.3mmの形状及び、12.3mm ϕ ×厚さ3.2mmの形状に金型成形した後、1

50 MPaの成形圧でCIP成形した。得られた成形体を窒化ホウ素製坩堝に入れ、窒素ガスによる0.8 MPaの加圧雰囲気下、1900℃で22時間焼結した。得られた焼結体を切削研磨加工し、JIS R1601に準拠した3 mm×4 mm×40 mmの曲げ試験片、及びJIS R1611に準拠した熱伝導率測定用の10 mmφ×2 mmの試験片を作製した。焼結体の相対密度をアルキメデス法で測定した。室温曲げ強度（25℃）を、インストロン社製万能材料試験機を用いてJIS R1601に準拠した方法により、また、室温（25℃）における熱伝導率を、JIS R1611に準拠したフラッシュ法により測定した。

[0105] （実施例1）

実施例1の窒化ケイ素粉末を次のように調製した。まず、四塩化ケイ素濃度が30 vol %のトルエンの溶液を液体アンモニアと反応させ、液体アンモニアを用いて洗浄し乾燥することでシリコンジイミド粉末を作製した。次いで、得られたシリコンジイミド粉末を、ロータリーキルン炉を用いて加熱分解して非晶質Si-N（-H）系化合物を得た。シリコンジイミド粉末の熱分解温度を1200℃、熱分解時に導入するガスを酸素濃度0.5 vol %の空気-窒素混合ガス、その流量をシリコンジイミド粉末1 kg当たり72 リットル/時間とし、シリコンジイミド粉末を、25～35 kg/時間の速度を維持しながらロータリーキルン炉に供給して加熱分解した。得られた実施例1に係る非晶質Si-N（-H）系化合物は、表1に示すように、比表面積が302 m²/g、酸素含有量が0.16 質量%であった。また、実施例1に係る非晶質Si-N（-H）系化合物は、組成式Si₆N_{8.04}H_{0.12}で表される非晶質Si-N（-H）系化合物、すなわちSi₆N_{2x}(NH)_{12-3x}において式中のxが3.96の化合物であった。

[0106] 得られた非晶質Si-N（-H）系化合物を、連続式振動ミルを用いて次のように解砕した。得られた非晶質Si-N（-H）系化合物を、窒素雰囲気下で、窒化ケイ素焼結体のボールが充填された内壁面を樹脂ライニングしたポットに、25～35 kg/時間の速度を維持しながら供給し、50 μm

以上の粒子径の粗大な凝集粒子を含まない状態まで解砕した。ここで、粒子径とはレーザー回折散乱法により測定した場合の体積法粒度分布の粒子径である。解砕された非晶質Si-N(-H)系化合物を、新東工業株式会社製ブリケットマシンBGS-IV型を用いて、窒素雰囲気下で、厚み6mm×短軸径8mm×長軸径12mm～厚み8mm×短軸径12mm×長軸径18mmのアーモンド状に成形した。

[0107] 得られた非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を、内部に、各辺が270mmで厚みが6mmの角板が40mmの間隔で格子状に設けられた、底面の各辺が270mmで高さが270mmの内寸を持つ、表面を炭化珪素で被覆した箱形の黒鉛製容器（以下A型容器と表記する）に、充填密度0.30g/mLで約1.0kg充填し、バッチ式の焼成炉（富士電波工業製高温雰囲気炉、表1にはバッチ炉と略記）を用いて、窒素雰囲気下で焼成した。1000℃までを1000℃/時間、1000℃から1400℃までを250℃/時間の昇温速度で加熱し、1400℃で1時間保持して焼成した後、降温した。坩堝から取り出した、焼成後の窒化ケイ素粉末を、大気雰囲気下で、窒化ケイ素焼結体製のボールが充填された、内壁面を樹脂ライニングしたポットに収容して、バッチ式の振動ミルを用いて、30μm以上の粒子径の凝集粒子を含まない状態まで解砕することで、実施例1の窒化ケイ素粉末を得た。

[0108] 前述の方法にて測定した実施例1の窒化ケイ素粉末の物性値を、その製造条件と併せて表1に示す。実施例1の窒化ケイ素粉末は、比表面積が5.0m²/g、酸素含有量が0.23質量%、β相の割合が31%であり、粒度分布の頻度分布曲線が二つのピークを有していた。また、それらのピークトップが0.63μmと3.00μmであり、ピークトップの頻度の比（粒子径0.4～0.7μmの範囲のピークトップの頻度/粒子径1.5～3.0μmの範囲のピークトップの頻度）が1.2であった。また、前記粒度分布測定により得られた粒子径の最小値が0.24μm、最大値が24μmであった。

[0109] また、D50/D_{BET}（μm/μm）は3.66であり、粒子径1.5～3

、 $0\ \mu\text{m}$ の範囲のピークトップと、粒子径 $0.4\sim 0.7\ \mu\text{m}$ の範囲のピークトップとの粒子径の差 ΔD_p を D_{50} にて除して算出して求めた、メディアン径 D_{50} に対する各ピークトップの粒子径の差 ΔD_p の比 $\Delta D_p/D_{50}$ は 1.72 であった。

[0110] 得られた実施例1の窒化ケイ素粉末94.5質量部に、焼結助剤として酸化イットリウム3.5質量部及び酸化マグネシウム2質量部を添加した配合粉を、媒体としてエタノールを用いて12時間ボールミルで湿式混合した後、減圧乾燥した。得られた混合物を 50MPa の成形圧で $62\text{mm}\times 62\text{mm}\times$ 厚さ 7.3mm の角板形状と、直径 $12.3\text{mm}\times$ 厚さ 3.2mm の円板形状に、一軸プレス機を用いて金型成形した後、 150MPa の成形圧でCIP成形した。得られたこれらの成形体を窒化ホウ素製坩堝に入れ、窒素ガスによる 0.8MPa の加圧雰囲気下、 1900°C まで加熱し、 1900°C で22時間保持して焼結した。得られた窒化ケイ素焼結体を切削加工し、研磨加工して、JIS R1601に準拠した $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 40\text{mm}$ の曲げ試験片、及びJIS R1611に準拠した熱伝導率測定用の $10\text{mm}\phi\times 2\text{mm}$ の試験片を作製した。

[0111] 得られた試験片を用いて、前述の方法により、アルキメデス法による相対密度の測定、室温(25°C)における曲げ強度の測定、及び室温(25°C)における熱伝導率の測定を行った。その結果を表1に示す。焼結体の相対密度は 97.3% 、室温における曲げ強度は 1015MPa 、また、室温における熱伝導率は 103W/mK であり、実施例1の窒化ケイ素粉末を用いて得られた窒化ケイ素焼結体は、緻密で、高い機械的強度と、高い熱伝導率を併せ持つことがわかった。

[0112] (実施例2～12)

実施例2～12の窒化ケイ素粉末を次のように製造した。実施例1と同じシリコンジイミド粉末を実施例1と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。シリコンジイミド粉末の熱分解温度を $600\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度を $0.5\sim 4\text{vol}\%$ の

範囲、ガスの流量をシリコンジイミド粉末 1 kg 当たり 35～150 リットル／時間の範囲で調節したこと以外は実施例 1 と同様の方法でシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表 1 に示す、比表面積が 302～789 m²/g で酸素含有量が 0.15～0.50 質量%の実施例 2～12 に係る非晶質 Si-N (H) 系化合物を製造した。なお、実施例 2～12 に係る非晶質 Si-N (H) 系化合物の組成式 Si₆N_{2x}(NH)_{12-3x}における x は、実施例 2 より順に 3.96、3.94、3.94、2.40、2.40、2.38、2.38、3.51、3.51、3.03、3.03 であった。

[0113] 得られた非晶質 Si-N (H) 系化合物を、実施例 1 と同様の方法で破碎し、実施例 1 と同様の方法で実施例 1 と同様のアーモンド状に成形した。得られた非晶質 Si-N (H) 系化合物のアーモンド状成形物を、実施例 2～12 においては、次の二種類の黒鉛製容器に充填して焼成した。一つは、内部に、各辺が 380 mm で厚みが 8 mm の黒鉛製角板が 40.5 mm の間隔で格子状に設けられた、底面の各辺が 380 mm で高さが 380 mm の内寸を持つ、箱形の黒鉛製容器（以下 B 型容器と表記する）で、もう一つは、内部に、内径が 78 mm で高さが 360 mm で厚みが 8 mm、内径が 172 mm で高さが 360 mm で厚みが 8 mm、及び内径が 266 mm で高さが 360 mm で厚みが 8 mm の、3 種の黒鉛製円筒が同心円状に設けられた、底面の直径が 360 mm で高さが 360 mm の内寸を持つ、底付円筒状の黒鉛製容器（以下 C 型容器と表記する）である。

[0114] 非晶質 Si-N (H) 系化合物を、表 1 に示す黒鉛製容器に、充填密度 0.25～0.50 g/mL の範囲で充填し、東海高熱株式会社製プッシャー炉を用いて、窒素雰囲気下で焼成した。プッシャー炉の各ゾーンの温度と坩堝の搬送速度を調整して、1000℃から 1400℃までを 250～1000℃/時の範囲の速度で昇温し、保持温度（焼成温度）が 1400℃の場合を除いて、以降所定の保持温度（表 1 に焼成温度として記載）まで昇温した。さらに 1400～1700℃の範囲の焼成温度で 0.25～2.0 時間の範囲で保持して焼成した後、降温した。坩堝から取り出した焼成後の窒化

ケイ粉末を、連続式振動ミルを用いて次のように解砕した。焼成後の窒化ケイ素粉末を、大気雰囲気下で、窒化ケイ素焼結体のボールが充填された内壁面を樹脂ライニングしたポットに、 $25 \sim 35 \text{ kg} / \text{時間}$ の範囲の速度を維持しながら供給し、 $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子径の凝集粒子を含まない状態まで解砕して実施例2～12の窒化ケイ素粉末を得た。前述の方法にて測定した実施例2～12の窒化ケイ素粉末の物性値を、その製造条件と併せて表1に、実施例12の窒化ケイ素粉末の、粒度分布の頻度分布曲線を、後述する比較例5の窒化ケイ素粉末のそれと併せて図2に示す。

[0115] 図2より、比較例5の窒化ケイ素粉末の前記頻度分布曲線が一つのピークしか有さないのに対して、本発明に係る、実施例12の窒化ケイ素粉末が二つのピークを有し、そのピークトップの粒子径が、 $0.49 \mu\text{m}$ ($0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲)と、 $1.94 \mu\text{m}$ ($1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲)にあり、前記ピークトップの頻度の比(粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度/粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度)が 0.5 ($0.5 \sim 1.5$ の範囲)であることが確認された。

[0116] また、実施例2～12の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $4.0 \sim 8.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、酸素の含有量が $0.20 \sim 0.94$ 質量%、 β 相の割合が $5 \sim 35\%$ 、粒度分布の頻度分布曲線のピークトップが $0.45 \sim 0.69 \mu\text{m}$ と $1.50 \sim 3.00 \mu\text{m}$ にあり、ピークトップの頻度の比(粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度/粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度)が $0.5 \sim 1.5$ であった。また、また、 D_{50} / D_{BET} ($\mu\text{m} / \mu\text{m}$)は $3.74 \sim 5.25$ であり、粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの粒子径と、粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの粒子径との差 ΔD_p を D_{50} にて除して算出して求めた、メディアン径 D_{50} に対する各ピークトップの粒子径の差 ΔD_p の比 $\Delta D_p / D_{50}$ は $1.20 \sim 2.01$ であった。

[0117] 実施例1と同様に、得られた実施例2～12の窒化ケイ素粉末各94.5質量部に、焼結助剤として酸化イットリウム3.5重量部及び酸化マグネシ

ウム 2.0 重量部を添加した配合粉を、媒体としてエタノールを用いて 12 時間ボールミルで湿式混合した後、減圧乾燥した。得られた混合物を用いて、実施例 1 と同様の方法で、一軸圧プレス機を用いて金型成形し、さらに CIP 成形した。得られた成形体を実施例 1 と同様に焼結した。得られた焼結体を切削加工し、研磨加工して、JIS R1601 に準拠した 3 mm × 4 mm × 40 mm の曲げ試験片、及び JIS R1611 に準拠した熱伝導率測定用の 10 mm φ × 2 mm の試験片を作製した。

[0118] 得られた試験片を用いて、実施例 1 と同様にアルキメデス法による相対密度の測定、室温曲げ強度の測定、及び室温における熱伝導率の測定を行った。その結果を表 1 に示す。焼結体の相対密度は 96.5 ~ 98.8 % であった。室温 (25 °C) における曲げ強度は 946 ~ 1220 MPa、また、室温 (25 °C) における熱伝導率は 100 ~ 122 W/mK であり、実施例 2 ~ 12 の窒化ケイ素粉末を用いて得られた窒化ケイ素焼結体は、実施例 1 と同様に緻密で、高い機械的強度と、高い熱伝導率を併せ持つことがわかった。

[0119] (比較例 1)

比較例 1 の窒化ケイ素粉末を次のように調製した。実施例 1 と同じシリコンジイミド粉末を実施例 1 と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。熱分解時に導入する酸素濃度 0.5 vol % の空気-窒素混合ガスの流量をシリコンジイミド粉末 1 kg 当たり 38 リットル/時間としたこと以外は実施例 1 と同様の方法でシリコンジイミド粉末を加熱分解して、表 1 に示す、比表面積が 302 m²/g、酸素含有量が 0.13 質量% である非晶質 Si-N(-H) 系化合物を得た。なお、比較例 1 に係る非晶質 Si-N(-H) 系化合物の組成式 Si₆N_{2x}(NH)_{12-3x} における x は 3.96 であった。

[0120] 得られた非晶質 Si-N(-H) 系化合物を、実施例 1 と同様の方法で解砕し、実施例 1 と同様の方法で実施例 1 と同様のアーモンド状に成形した。得られた非晶質 Si-N(-H) 系化合物のアーモンド状成形物を、実施例

1と同様のA型容器に、同様に充填密度 0.30 g/mL で約 1.0 kg 充填し、富士電波工業製高温雰囲気炉を用いて、窒素雰囲気下で焼成した。 1000°C まで $1000^{\circ}\text{C}/\text{時}$ 、 1400°C まで $200^{\circ}\text{C}/\text{時}$ の昇温速度で加熱し、 1400°C で1時間保持した後、降温した。坩堝から取り出した、焼成後の窒化ケイ素粉末を実施例1と同様の方法で解砕して、比較例1の窒化ケイ素粉末を得た。

[0121] 前述の方法にて測定した比較例1の窒化ケイ素粉末の物性値を、その製造条件と併せて表1に示す。比較例1の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $3.8\text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素の含有量が $0.17\text{ 質量}\%$ 、 β 相の割合が 36% であり、粒度分布の頻度分布曲線は一つのピークを有していた。また、 $D50/D_{\text{BET}}$ ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$) は 3.73 であった。

[0122] 得られた比較例1の窒化ケイ素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で窒化ケイ素焼結体を製造した。得られた窒化ケイ素焼結体を切削加工し、研磨加工して、JIS R1601に準拠した $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ の曲げ試験片、及びJIS R1611に準拠した熱伝導率測定用の $10\text{ mm}\phi\times 2\text{ mm}$ の試験片を作製した。

[0123] 得られた試験片を用いて、実施例1と同様にアルキメデス法による相対密度の測定、室温(25°C)における曲げ強度の測定、及び室温(25°C)における熱伝導率の測定を行った。その結果を表1に示す。焼結体の相対密度は 85.6% 、室温曲げ強度は 574 MPa で、また、室温における熱伝導率は 83 W/mK であった。

[0124] (比較例2～4)

比較例2～4の窒化ケイ素粉末を次のように調製した。実施例1と同じシリコンジイミド粉末を実施例1と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。熱分解温度を $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の範囲、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度を $1\sim 4\text{ vol}\%$ の範囲、ガスの流量をシリコンジイミド粉末 1 kg 当たり $50\sim 250\text{ リットル}/\text{時間}$ の範囲で調節したこと以外は実施例1と同様の方法でシリコンジイミド粉末を加熱分解して、表1

に示す、比表面積が $306 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ で酸素含有量が $0.14 \sim 0.80$ 質量%の、比較例2～4で用いる非晶質Si-N(-H)系化合物を製造した。なお、比較例2～4に係る非晶質Si-N(-H)系化合物の組成式 $\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x}$ における x は、比較例2より順に 3.88 、 3.31 、 3.96 であった。

[0125] 得られた、表1に示す非晶質Si-N(-H)系化合物を、実施例1と同様の方法で解砕し、実施例1と同様の方法で実施例1と同様のアーモンド状に成形した。得られた非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を、SiC製炉芯管を装着した株式会社モトヤマ製のロータリーキルン炉に供給して焼成した。ロータリーキルン炉のSiC製炉芯管には、6等分された、全長 1050 mm の加熱ゾーンが設置されており、焼成時には、加熱ゾーンの原料入り口側の端部から焼成物排出側に向かって設置された第1ゾーン～第6ゾーンの中心部の炉芯管外壁近傍温度が $1100^\circ\text{C} - 1210^\circ\text{C} - 1320^\circ\text{C} - (1420 \sim 1500^\circ\text{C}) - (1420 \sim 1500^\circ\text{C}) - (1420 \sim 1500)$ になるように温度制御した。 0.5 から 2° 傾斜した炉芯管を $0.5 \sim 2 \text{ rpm}$ の範囲の回転数で回転させ、窒素ガスを流量 $8 \text{ リットル}/\text{min}$ で入り口側から流通させながら、非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を $0.5 \sim 3 \text{ kg}/\text{時間}$ の範囲で供給することで、 1100°C から 1420°C までの温度範囲の昇温速度を $200 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{時間}$ の範囲内、焼成温度を $1420 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲として焼成し、窒化ケイ素粉末を得た。取り出した焼成後の窒化ケイ素粉末を、実施例1と同様の方法で解砕して、比較例2～4の窒化ケイ素粉末を得た。

[0126] 前述の方法にて測定した比較例2～4の窒化ケイ素粉末の物性値を、その製造条件と併せて表1に示す。比較例2～4の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $7.2 \sim 20.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量が $0.20 \sim 1.32$ 質量%、 β 相の割合が $6 \sim 45\%$ であり、粒度分布の頻度分布曲線は、比較例2及び3では二つのピークを、比較例4では一つのピークを有していた。比較例2及び3の頻度分布曲線は二つのピークを有するものの、比較例2のピークトップ

の粒子径は $0.34\ \mu\text{m}$ と $13.1\ \mu\text{m}$ 、比較例3のピークトップの粒子径は $0.75\ \mu\text{m}$ と $10.1\ \mu\text{m}$ であり、いずれのピークトップの粒子径も本発明のピークトップの粒子径の範囲とは異なっていた。比較例4のピークトップの粒子径は $0.82\ \mu\text{m}$ であった。また、 $D50/D_{\text{BET}}\ (\mu\text{m}/\mu\text{m})$ は $4.85\sim 10.39$ であった。

[0127] 得られた比較例2～4の窒化ケイ素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で窒化ケイ素焼結体を製造した。得られた窒化ケイ素焼結体を切削加工し、研磨加工して、JIS R1601に準拠した $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 40\text{mm}$ の曲げ試験片、及びJIS R1611に準拠した熱伝導率測定用の $10\text{mm}\phi\times 2\text{mm}$ の試験片を作製した。

[0128] 得られた試験片を用いて実施例1と同様に前述の方法により、アルキメデス法による相対密度の測定、室温における曲げ強度の測定、及び室温における熱伝導率の測定を行った。その結果を表1に示す。焼結体の相対密度は $97.2\sim 98.3\%$ 、室温における曲げ強度は $575\sim 658\text{MPa}$ 、また、室温における熱伝導率は $123\sim 133\text{W/mK}$ であった。

[0129] (比較例5～21)

比較例5～15の窒化ケイ素粉末を次のように調製した。実施例1と同じシリコンジイミド粉末を実施例1と同じロータリーキルン炉を用いて加熱分解した。熱分解温度を $450\sim 1225^\circ\text{C}$ 、熱分解時に導入する空気-窒素混合ガスの酸素濃度 $0\sim 4\text{vol}\%$ 、ガスの流量をシリコンジイミド粉末 1kg 当たり $35\sim 265\text{リットル/時間}$ の範囲で調節したこと以外は実施例1と同様にしてシリコンジイミド粉末を加熱分解し、表1に示す、比表面積が $243\sim 822\text{m}^2/\text{g}$ で酸素含有量が $0.10\sim 0.85\text{質量}\%$ の、比較例5～21で用いる非晶質Si-N(-H)系化合物を製造した。なお、比較例5～21に係る非晶質Si-N(-H)系化合物の組成式 $\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x}$ における x は、比較例5より順に、 3.53 、 3.37 、 2.58 、 3.53 、 3.37 、 3.96 、 3.37 、 2.30 、 3.98 、 3.37 、 3.38 、 2.39 、 2.40 、 3.37 、 2.40 、 3.03 、 $3.$

0.3であった。

- [0130] 得られた表1に示す非晶質Si-N(-H)系化合物を、実施例1と同様の方法で解砕し、実施例1と同様の方法で実施例1と同様のアーモンド状に成形した。得られたアーモンド状の非晶質Si-N(-H)系化合物成形物を、B型及びC型の黒鉛製容器に充填密度0.23~0.47 g/mLで充填し、東海高熱株式会社製プッシャー炉を用いて、窒素雰囲気下で焼成した。プッシャー炉の各ゾーンの温度と坩堝の搬送速度を調整し、1000~1400℃を、保持温度（焼成温度）が1350℃の場合は1000~1350℃を、25~1200℃/時の速度で昇温し、保持温度が1350℃または1400℃の場合を除いて、以降所定の保持温度まで昇温し、1350~1750℃の温度で0.21~2.5時間保持して焼成した後、降温した。
- [0131] 取り出した焼成後の窒化ケイ素粉末を、実施例2~12と同様の方法で解砕して比較例5~21の窒化ケイ素粉末を得た。前述の方法にて測定した比較例5~21の窒化ケイ素粉末の物性を、その製造条件と併せて表1に、比較例5の窒化ケイ素粉末の、粒度分布の頻度分布曲線を、実施例12の窒化ケイ素粉末のそれと併せて図2に示す。
- [0132] 図2より、比較例5の窒化ケイ素粉末の前記頻度分布曲線が、実施例12の窒化ケイ素粉末とは異なり、一つのピークしか有さないことが確認された。また、比較例5~21の窒化ケイ素粉末は、比表面積が2.8~13.4 m²/g、酸素の含有量が0.16~1.30質量%、β相の割合が2~55%であり、粒度分布の頻度分布曲線は、比較例5~10及び13、15では一つのピークを、比較例11、12、14及び16~21では二つのピークを有していた。比較例11、12及び16~21の頻度分布曲線は二つのピークを有するものの、比較例12及び16~19のピークトップの粒子径は、比較例12から順に、0.69 μmと3.27 μm、0.27 μmと2.75 μm、0.89 μmと3.00 μm、0.45 μmと1.38 μm、0.63 μmと3.27 μmであり、一方のピークトップの粒子径が本発明の範囲とは異なっており、比較例14のピークトップの粒子径は1.16 μm

と6.54 μm で、いずれのピークトップの粒子径も本発明の範囲と異なっていた。また、比較例11、20及び21のピークトップの粒子径は0.58 μm と1.16 μm 、0.53 μm と2.52 μm 、及び0.49 μm と2.52 μm であるものの、そのピークトップの頻度の比（粒子径0.4～0.7 μm の範囲のピークトップの頻度／粒子径1.5～3.0 μm の範囲のピークトップの頻度）は3.3、0.3及び1.7であり、本発明の範囲とは異なっていた。また、 D_{50}/D_{BET} ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)は3.24～8.01であり、粒子径1.5～3.0 μm の範囲のピークトップの粒子径と、粒子径0.4～0.7 μm の範囲のピークトップの粒子径との差 ΔD_p を D_{50} にて除して算出して求めた、メディアン径に対する各ピークトップの差の比 $\Delta D_p/D_{50}$ は、その範囲にピークトップを有する比較例20及び21が1.43及び1.72であった。

[0133] 得られた比較例5～21の窒化ケイ素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で窒化ケイ素焼結体を製造した。得られた窒化ケイ素焼結体を切削加工し、研磨加工して、JIS R1601に準拠した3mm×4mm×40mmの曲げ試験片、及びJIS R1611に準拠した熱伝導率測定用の10mm ϕ ×2mmの試験片を作製した。

[0134] 得られた試験片を用いて、実施例1と同様に前述の方法によりアルキメデス法による相対密度の測定、室温における曲げ強度の測定、及び室温における熱伝導率の測定を行った。その結果を表1に示す。焼結体の相対密度は83.0～95.3%、室温における曲げ強度は486～952MPa、また、室温における熱伝導率は52～103W/mKであったが、室温における曲げ強度が900MPa以上で、室温における熱伝導率が100W/mK以上の焼結体はなかった。

[0135] (比較例22、23)

比較例22の窒化ケイ素粉末として、市販のSKW社製のグレードHQ10を、比較例23の窒化ケイ素粉末として、市販のAizchem社製グレードSQを用いた。

比較例 2 2 及び 2 3 の窒化ケイ素粉末の物性値を表 1 に示す。比較例 2 2 の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量が 0.62 質量%、 β 相の割合が 12 質量%であり、粒度分布の頻度分布曲線のピークトップの粒子径が $0.67 \mu\text{m}$ と $1.98 \mu\text{m}$ であり、前記ピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度/粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度）が 1.5 であったが、 D_{50}/D_{BET} が 3.30 であり、本発明の範囲とは異なっていた。比較例 2 3 の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量が 0.51 質量%であり、粒度分布の頻度分布曲線のピークトップの粒子径が $0.69 \mu\text{m}$ と $2.75 \mu\text{m}$ であり、前記ピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度/粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度）が 2.8 であり、 D_{50}/D_{BET} が 3.88 であったが、比表面積が $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 β 相の割合が 46 質量%であり、本発明の範囲とは異なっていた。また、粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの粒子径と、粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの粒子径との差 ΔD_p を D_{50} にて除して、 $\Delta D_p/D_{50}$ を算出して求めた、メディアン径に対する各ピークトップの粒子径の差の比 $\Delta D_p/D_{50}$ は、それらの粒子径の範囲にピークトップを有する比較例 2 2 が 1.14 で、比較例 2 3 が 1.04 であった。

[0136] 得られた比較例 2 2、2 3 の窒化ケイ素粉末を用いて、実施例 1 と同様の方法で窒化ケイ素焼結体を製造した。得られた窒化ケイ素焼結体を切削加工し、研磨加工して、JIS R1601 に準拠した $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ の曲げ試験片、及び JIS R1611 に準拠した熱伝導率測定用の $10 \text{ mm} \phi \times 2 \text{ mm}$ の試験片を作製した。

[0137] 得られた試験片を用いて、実施例 1 と同様に前述の方法によりアルキメデス法による相対密度の測定、室温における曲げ強度の測定、及び室温における熱伝導率の測定を行った。その結果を表 1 に示す。焼結体の相対密度は 88.3 及び 87.2 %、室温における曲げ強度は 603 及び 554 MPa、

また、室温における熱伝導率は8.8及び7.1 W/mKであった。

[0138] (比較例24)

比表面積及びD50などが異なる、比表面積が大きい方から順にA粉末、B粉末、C粉末の、3種類の窒化ケイ素粉末を配合して、比較例24の窒化ケイ素粉末を調製した。A粉末には、宇部興産株式会社製UBE-SN-E05（比表面積が5.0 m²/g、酸素含有量が0.90質量%、β相の割合が1.7質量%、D10が0.471 μm、D50が0.736 μm、D90が1.725 μm）を用いた。

[0139] B粉末を次のようにして調製した。実施例5の非晶質Si-N(-H)系化合物100質量部に対して、比表面積16.5 m²/g、酸素含有量2.1質量%、β相の割合95質量%の窒化ケイ素粉末を0.001重量部添加し混合して、実施例1の非晶質Si-N(-H)系化合物と同様の方法で解砕し、実施例1と同様の方法で実施例1と同様のアーモンド状に成形した。得られた非晶質Si-N(-H)系化合物のアーモンド状成形物を、C型容器に充填密度0.30 g/mLで約3.0 kg充填し、バッチ式の焼成炉（富士電波工業製高温雰囲気炉）を用いて、窒素雰囲気下で焼成した。焼成は、室温から1000℃までを1000℃/時間、1000℃から1150℃までを1000℃/時間の昇温速度で昇温して、1150℃で0.5時間保持し、次いで1150℃から1200℃までを25℃/時間、1200℃から1280℃までを10℃/時間、1280～1320℃を20℃/時間、1320℃から1370℃までを100℃/時間、1370℃から1550℃までを270℃/時間の昇温速度で昇温して、1550℃で1時間保持した後、降温して行った。坩堝から取り出した焼成後の窒化ケイ素粉末を実施例1と同様の方法で解砕することで、B粉末（比表面積が0.82 m²/g、酸素含有量が0.20質量%、β相の割合が36%、D10が2.664 μm、D50が3.947 μm、D90が6.281 μm）を得た。

[0140] C粉末を次のようにして調製した。実施例5の非晶質Si-N(-H)系化合物100質量部に対して、比表面積16.5 m²/g、酸素含有量2.1

質量%、 β 相の割合95質量%の窒化ケイ素粉末を0.0001重量部添加し混合したこと以外はB粉末と同様の方法で焼成し、解砕することで、C粉末（比表面積 $0.24\text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量0.10質量%、 β 相の割合45%、 D_{10} が $7.906\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{50} が $11.06\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $16.63\text{ }\mu\text{m}$ ）を得た。

[0141] A粉末、B粉末及びC粉末を、A粉末：B粉末：C粉末＝30：65：5の質量比で配合し混合することで比較例24の窒化ケイ素粉末を調製した。比較例24の窒化ケイ素粉末の物性値を、その製造条件と併せて表1に示す。比較例24の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素の含有量が0.41質量%、 β 相の割合が26%であり、頻度分布曲線は二つのピークを有するものの、そのピークトップは $0.69\text{ }\mu\text{m}$ と $3.89\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、 D_{50}/D_{BET} （ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ）は3.37であった。

[0142] 得られた比較例24の窒化ケイ素粉末を用いて、実施例1と同様の方法で窒化ケイ素焼結体を製造した。得られた窒化ケイ素焼結体を切削加工し、研磨加工して、JIS R1601に準拠した $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ の曲げ試験片、及びJIS R1611に準拠した熱伝導率測定用の $10\text{ mm}\phi\times 2\text{ mm}$ の試験片を作製した。

[0143] 得られた試験片を用いて、実施例1と同様に前述の方法によりアルキメデス法による相対密度の測定、室温における曲げ強度の測定、及び室温における熱伝導率の測定を行った。その結果を表1に示す。焼結体の相対密度は82.1%、室温における曲げ強度は 496 MPa 、また、室温における熱伝導率は $55\text{ W}/\text{mK}$ であった。

[0144] 以上のように、本発明に係る窒化ケイ素粉末の製造方法により得られた窒化ケイ素粉末を原料に用いて焼結した場合には、室温において $100\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導率を有しながらも、室温において 900 MPa 以上の曲げ強度を有する窒化ケイ素焼結体を得られることがわかった。

[0145]

[表1-1]

表 1 (1/3)

	非晶質 Si-N(-H)系 化合物		焼成条件					
	比表面積 (m ² /g)	酸素 含有量 (質量%)	焼成炉	黒鉛製 容器	充填 密度 (g/mL)	昇温 速度 <1000- 1400℃> (℃/hr)	焼成 温度 (℃)	保持 時間 (hr)
実施例1	302	0.16	バッチ炉	A型容器	0.30	250	1400	1.0
実施例2	302	0.16	プッシュヤ 炉	B型容器	0.45	1000	1400	0.5
実施例3	302	0.48		C型容器	0.45	350	1550	1.43
実施例4	302	0.48			0.50	850	1550	0.59
実施例5	789	0.15			0.25	250	1400	2.0
実施例6	789	0.15			0.25	1000	1400	0.25
実施例7	789	0.50			0.28	300	1600	1.67
実施例8	789	0.50			0.28	950	1700	0.26
実施例9	446	0.46			0.42	450	1600	1.1
実施例10	446	0.46			0.42	350	1550	1.07
実施例11	662	0.48			0.38	350	1550	1.07
実施例12	662	0.48			0.38	600	1550	0.83
比較例1	302	0.13		バッチ炉	A型容器	0.30	200	1400
比較例2	311	0.80	ロータリー キルン炉	—	—	1000	1500	0.18
比較例3	480	0.45				950	1420	0.19
比較例4	306	0.14				250	1500	0.72
比較例5	423	0.85	プッシュヤ 炉	B型容器	0.40	100	1550	1.25
比較例6	478	0.48			0.38	25	1550	2.5
比較例7	737	0.12			0.28	200	1440	1.25
比較例8	423	0.85		C型容器	0.40	200	1550	1.25
比較例9	478	0.55		B型容器	0.38	1200	1700	0.21
比較例10	302	0.10			0.45	1200	1600	0.42
比較例11	478	0.35			0.38	250	1350	1.25
比較例12	822	0.15			0.23	250	1550	1.25
比較例13	243	0.50			0.47	800	1600	0.31
比較例14	478	0.35			0.38	350	1750	2.0
比較例15	478	0.15			0.37	1200	1500	0.42
比較例16	790	0.20			0.41	230	1550	1.00
比較例17	789	0.15			0.25	25	1600	1.00
比較例18	478	0.55			0.38	800	1500	1.25
比較例19	789	0.15			0.25	1200	1600	1.50
比較例20	662	0.48	0.38		25	1550	1.00	
比較例21	662	0.48	0.38	1200	1450	1.00		
比較例22	市販の窒化ケイ素粉末（SKW社製グレードHQ10）							
比較例23	市販の窒化ケイ素粉末（Alzchem社製グレードSQ）							
比較例24	配合して調製した窒化ケイ素粉末							

[表1-2]

表 1(2/3)

	窒化ケイ素粉末					窒化ケイ素焼結体								
	比表面積 (m^2/g)	D_{BET} (μm)	酸素含有量 (質量%)	β 相の割合 (質量%)	粒度分布測定結果					三点曲げ強度 (MPa)	相対密度 (%)	$D50/D_{\text{BET}}$ (μm)	熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	
					ピークが2つの場合の、粒子径の小さい方のピークの粒子径、またはピークが1つの場合のピーク径の粒子径 (μm)	ピークが2つの場合の、粒子径の大きい方のピークのピーク径の粒子径 (μm)	ピーク径の範囲0.4~0.7 μm のピーク径の範囲1.5~3.0 μm の範囲のピーク径の頻度	D50 (μm)	[(粒子径1.5~3.0 μm の範囲のピーク径) - (粒子径0.4~0.7 μm の範囲のピーク径)]/D50					粒子径の最小値~最大値 (μm)
実施例1	5.0	0.38	0.23	31	0.63	3.00	1.2	1.38	1.72	0.24~24	1015	97.3	3.66	103
実施例2	6.3	0.30	0.26	35	0.53	3.00	0.9	1.35	1.83	0.10~20	1106	97.7	4.52	113
実施例3	6.8	0.28	0.56	11	0.53	2.52	0.8	1.32	1.51	0.12~17	1192	97.9	4.77	117
実施例4	8.9	0.21	0.94	6	0.45	1.50	0.5	0.87	1.21	0.10~6.5	1220	98.5	4.14	122
実施例5	4.0	0.47	0.20	26	0.69	3.00	1.5	1.76	1.31	0.29~29	946	96.5	3.74	100
実施例6	5.3	0.36	0.24	33	0.58	2.52	1.1	1.49	1.30	0.22~22	1077	97.2	4.20	105
実施例7	6.5	0.29	0.55	5	0.53	2.31	0.8	1.33	1.34	0.15~15	1144	97.8	4.59	115
実施例8	7.9	0.24	0.90	12	0.49	3.00	1.0	1.25	2.01	0.16~26	1178	97.5	5.25	111
実施例9	6.9	0.27	0.52	9	0.53	2.52	0.7	1.30	1.53	0.13~17	1170	98.8	4.76	118
実施例10	6.7	0.28	0.52	8	0.53	2.31	0.8	1.28	1.39	0.12~15	1152	97.9	4.56	116
実施例11	6.6	0.29	0.54	6	0.53	3.00	0.8	1.33	1.86	0.15~20	1161	97.8	4.67	116
実施例12	7.4	0.25	0.58	10	0.49	1.94	0.5	1.27	1.20	0.16~8.4	1173	98.2	5.00	120

[表1-3]

表 1(3/3)	窒化ケイ素粉末					窒化ケイ素焼結体								
	比表面積 (m ² /g)	D _{BET} (μm)	酸素含有量 (質量%)	β相の割合 (質量%)	粒度分布測定結果					D50/D _{BET} (μm/μm)	相対密度 (%)	三点曲げ強度 (MPa)	熱伝導率 (W/m・K)	
					ピークが2つの場合、粒子径が小さい方のピークの粒子径、またはピークが1つの場合のピークの粒子径(μm)	ピークが2つの場合、粒子径が大きい方のピークの粒子径(μm)	ピークが2つの場合、粒子径0.7μmの範囲のピーク/粒子径1.5~3.0μmの範囲のピークの頻度	D50(μm)	[(粒子径1.5~3.0μmの範囲のピーク/粒子径0.4~0.7μmの範囲のピーク)のピーク/粒子径] / D50					粒子径最小値~最大値(μm)
比較例1	3.8	0.50	0.17	36	0.75	—	—	1.85	—	0.32~31	3.73	85.6	574	83
比較例2	20.6	0.09	1.32	6	0.34	13.1	—	0.95	—	0.061~37	10.39	98.1	658	123
比較例3	10.3	0.18	1.00	9	0.75	10.1	—	1.25	—	0.16~31	6.83	98.3	640	129
比較例4	7.2	0.26	0.20	45	0.82	—	—	1.27	—	0.13~24	4.85	97.2	575	133
比較例5	12.1	0.16	1.20	2	0.69	—	—	1.15	—	0.072~10	7.37	88.6	776	99
比較例6	4.6	0.41	0.58	5	0.78	—	—	1.66	—	0.15~17	4.06	85.7	522	81
比較例7	2.8	0.67	0.16	40	0.75	—	—	2.18	—	0.32~34	3.24	84.8	500	56
比較例8	13.4	0.14	1.30	3	0.53	—	—	1.13	—	0.066~13	8.01	89.6	779	94
比較例9	9.3	0.20	0.96	15	0.49	—	—	1.18	—	0.061~34	5.84	87.1	725	90
比較例10	6.6	0.29	0.19	55	0.82	—	—	1.33	—	0.072~31	4.67	88.2	804	95
比較例11	6.1	0.31	0.78	2	0.58	1.16	3.3	1.38	—	0.11~9.3	4.47	86.3	576	87
比較例12	3.8	0.50	0.20	35	0.69	3.27	—	1.80	—	0.32~31	3.63	89.0	586	84
比較例13	9.5	0.20	0.97	6	0.58	—	—	1.22	—	0.086~12	6.16	88.2	830	103
比較例14	3.8	0.50	0.45	12	1.16	6.54	—	1.80	—	0.32~48	3.63	83.0	486	52
比較例15	6.8	0.28	0.28	39	0.58	—	—	1.32	—	0.24~34	4.77	88.6	792	92
比較例16	4.0	0.47	0.35	18	0.27	2.8	1.0	1.73	—	0.27~29	3.68	93.1	836	100
比較例17	5.2	0.36	0.23	13	0.89	3.0	1.4	1.64	—	0.24~24	4.56	94.2	848	102
比較例18	7.9	0.21	0.93	11	0.45	1.4	1.5	1.35	—	0.056~31	6.43	94.8	833	99
比較例19	5.1	0.37	0.22	35	0.63	3.3	1.1	1.60	—	0.24~26	4.32	94.6	849	101
比較例20	5.8	0.32	0.48	4	0.53	2.5	0.3	1.39	1.43	0.19~11	4.34	95.1	930	86
比較例21	8.0	0.24	0.65	12	0.49	2.5	1.7	1.18	1.72	0.13~10	4.92	95.3	952	81
比較例22	5.4	0.35	0.62	12	0.67	2.0	1.5	1.15	1.14	0.17~12	3.30	88.3	603	88
比較例23	3.7	0.51	0.50	46	0.69	2.8	2.8	1.98	1.04	0.29~13	3.88	87.2	554	71
比較例24	2.0	0.92	0.41	26	0.69	3.9	3.9	3.10	—	0.29~37	3.37	82.1	496	55

産業上の利用可能性

[0146] 本発明に係る窒化ケイ素粉末を用いることで、高い機械的強度及び高い熱

伝導率を併せ持つ窒化ケイ素焼結体及びそれを用いた回路基板を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 比表面積が $4.0 \sim 9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 β 相の割合が40質量%より小さく、酸素含有量が $0.20 \sim 0.95$ 質量%であり、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、二つのピークを有し、該ピークのピークトップが、 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲と、 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲にあり、前記ピークトップの頻度の比（粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度／粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの頻度）が $0.5 \sim 1.5$ であり、前記粒度分布測定により得られるメディアン径 $D_{50} (\mu\text{m})$ と前記比表面積より算出される比表面積相当径 $D_{\text{BET}} (\mu\text{m})$ との比 $D_{50}/D_{\text{BET}} (\mu\text{m}/\mu\text{m})$ が3.5以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末。
- [請求項2] 粒子径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの粒子径 (μm) と粒子径 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲のピークトップの粒子径 (μm) との差 $\Delta D_p (\mu\text{m})$ をメジアン径 $D_{50} (\mu\text{m})$ にて除して算出される比 $\Delta D_p/D_{50}$ が1.10以上であることを特徴とする請求項1記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項3] β 相の割合が5～35質量%であることを特徴とする請求項1または2記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項4] 前記粒度分布測定により得られる粒子径の最小値が $0.10 \sim 0.30 \mu\text{m}$ の範囲にあり、前記粒度分布測定により得られる粒子径の最大値が $6 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の窒化ケイ素粉末を焼結して得られる窒化ケイ素焼結体。
- [請求項6] 前記窒化ケイ素粉末の焼結助剤として酸化マグネシウムおよび酸化イットリウムを含むことを特徴とする請求項5に記載の窒化ケイ素焼結体。

- [請求項7] 室温（25℃）熱伝導率が100W/m・K以上、室温（25℃）三点曲げ強度が900MPa以上であることを特徴とする請求項5または6記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項8] 請求項5～7のいずれか一項に記載の窒化ケイ素焼結体を用いた回路基板。
- [請求項9] 比表面積が300～800m²/gの非晶質Si-N（-H）系化合物を、坩堝に収容して、非晶質Si-N（-H）系化合物を流動させることなく、窒素含有不活性ガス雰囲気下又は窒素含有還元性ガス雰囲気下、1400～1700℃の温度で焼成する窒化ケイ素粉末の製造方法であって、前記非晶質Si-N（-H）系化合物の酸素含有量が0.15～0.50質量%であり、前記焼成時に、前記非晶質Si-N（-H）系化合物を1000～1400℃の温度範囲では250～1000℃/時間の昇温速度で加熱することを特徴とする窒化ケイ素粉末の製造方法。
- [請求項10] 前記焼成で得られた窒化ケイ素粉末を、粉砕することなく、解砕して得られる窒化ケイ素粉末が、比表面積が4.0～9.0m²/gであり、β相の割合が40質量%より小さく、酸素含有量が0.20～0.95質量%であり、レーザー回折散乱法による体積基準の粒度分布測定により得られる頻度分布曲線が、二つのピークを有し、該ピークのピークトップが、0.4～0.7μmの範囲と、1.5～3.0μmの範囲にあり、前記ピークトップの頻度の比（粒子径0.4～0.7μmの範囲のピークトップの頻度/粒子径1.5～3.0μmの範囲のピークトップの頻度）が0.5～1.5であり、前記粒度分布測定により得られるメディアン径D₅₀（μm）と前記比表面積より算出される比表面積相当径D_{BET}（μm）との比D₅₀/D_{BET}（μm/μm）が3.5以上であることを特徴とする請求項9に記載の窒化ケイ素粉末の製造方法。