

明 細 書

発明の名称：

窒化ケイ素粉末の製造方法及び窒化ケイ素粉末、ならびに窒化ケイ素焼結体及びそれを用いた回路基板

技術分野

[0001] 本発明は、緻密で優れた機械的強度を持つ窒化ケイ素焼結体、特に高い熱伝導性と優れた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の製造方法及びそれによって得られる窒化ケイ素粉末に関するものである。

[0002] また本発明は、高い熱伝導性と優れた機械的強度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、高強度、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。窒化ケイ素焼結体は、通常、窒化ケイ素粉末に焼結助剤を混合し、プレス成形、射出成形、押し出し成形等によって成形体とし、これを焼結することによって製造される。

[0004] 機械的強度が高い窒化ケイ素焼結体を得る方法として、例えば特許文献1の方法がある。特許文献1には、非晶質窒化ケイ素粉末及び／又は含窒素シラン化合物を熱分解する製造方法において、非晶質窒化ケイ素粉末及び／又は含窒素シラン化合物中の酸素量と、焼成（熱分解）雰囲気中の酸素分圧を制御することによって、内部酸素量と表面酸素量を特定の範囲に調整した窒化ケイ素粉末が得られることが開示されている。そして、この窒化ケイ素粉末を用いて製造された窒化ケイ素焼結体の曲げ強度が、室温においても1200℃においても高い値を示すことが記載されている。特許文献1の製造方法で、窒化ケイ素粉末の表面酸素量を焼結に適した範囲にすることができて

はいるが、表面酸素量を焼結に適した範囲にすることと同時に内部酸素量を低減することはできていない。

[0005] 一方、特許文献2には、金属ケイ素粉末を窒素ガス雰囲気または窒素を含む非酸化性ガス雰囲気下で加熱する直接窒化法において、原料の金属ケイ素粉末の酸素含有量及び前記雰囲気の水分量をコントロールすることによって、特許文献1の窒化ケイ素粉末よりも更に内部酸素量が少ない窒化ケイ素粉末が得られることが開示されている。しかし、この窒化ケイ素粉末は、直接窒化法によって製造される粉末であるので、粉碎工程を必要とする上、こ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の機械的強度は高くない。直接窒化法によって製造される窒化ケイ素粉末を焼結体の原料に用いるには、上述のように粉末を粉碎する必要があるので、焼結密度を向上させ得る適切な粒度分布と比表面積とを併せ持つ粉末を得ることが難しく、また粉碎時に混入する不純物の除去に用いる酸の一部が窒化ケイ素粉末中に残留することが避けられないからである。また、直接窒化法では、原料の金属ケイ素（金属シリコン）が窒化ケイ素粉末を構成する窒化ケイ素粒子内部に残留しやすく、それに起因して窒化ケイ素焼結体内部に、ポア、粗大粒子が生成することが多いからである。

[0006] また、窒化ケイ素焼結体は、構造部材だけでなく回路基板としても用いられており、機械的強度が高いことに加えて熱伝導率が特に高い窒化ケイ素焼結体が必要とされている。特許文献1、2には、窒化ケイ素焼結体の熱伝導率や窒化ケイ素焼結体を回路基板に用いることは記載されていないが、機械的強度が高いことに加えて熱伝導率が特に高い窒化ケイ素焼結体を製造するに適した窒化ケイ素粉末が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平6－329404号公報
特許文献2：特開平4－114908号公報
特許文献3：特開平9－156912号公報

特許文献4：特開平4－209706号公報

特許文献5：特開平5－148032号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 以上のように、非晶質窒化ケイ素粉末及び／又は含窒素シラン化合物を焼成する従来の窒化ケイ素粉末の製造方法では、良好な焼結性を得るための適切な量の表面酸素を持ちながら、更に内部酸素を低減することはできず、また、緻密で優れた機械的強度を持つ窒化ケイ素焼結体、特に高い熱伝導性と優れた機械的強度を併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることはできなかった。そこで本発明の目的は、緻密で優れた機械的強度を持つ窒化ケイ素焼結体、特に高い熱伝導性と優れた機械的強度を併せ持つ窒化ケイ素焼結体と、その原料となる窒化ケイ素粉末とその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、緻密で優れた機械的強度をもつ窒化ケイ素焼結体、または高い熱伝導性と優れた機械的強度とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることが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、特定の比表面積の非晶質Si-N（-H）系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、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℃の温度で焼成することによって、内部酸素が少なく、焼結に適した表面酸素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、緻密で優れた機械的強度を持つ窒化ケイ素焼結体、特に高い熱伝導性と優れた機械的強度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、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、比表面積が400～1200m²/gである非晶質Si-N（-H）系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、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）系化合物の比表面積をRS（m²/g）、酸素含有割合をRO（質量

%)とした場合に、 RS/RO が500以上であり、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12～100℃/分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。

[0011] また本発明は、前記窒化ケイ素粉末が、比表面積が $5\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子表面から粒子表面直下3nmまでに存在する酸素の含有割合を FSO (質量%)とし、粒子表面直下3nmから内側に存在する酸素の含有割合を FIO (質量%)とし、比表面積を FS (m^2/g)とした場合に、 FS/FSO が8～25であり、 FS/FIO が22以上であることを特徴とする前記窒化ケイ素粉末の製造方法に関する。

[0012] 更に本発明は、前記窒化ケイ素粉末が更に、レーザー回折式粒度分布計による体積基準の粒度分布測定における、10体積%径 $D10$ と90体積%径 $D90$ との比率 $D10/D90$ が0.1以上であることを特徴とする前記窒化ケイ素粉末の製造方法に関する。

[0013] また更に本発明は、比表面積が $5\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子表面から粒子表面直下3nmまでに存在する酸素の含有割合を FSO (質量%)とし、粒子表面直下3nmから内側に存在する酸素の含有割合を FIO (質量%)とし、比表面積を FS (m^2/g)とした場合に、 FS/FSO が8～25であり、 FS/FIO が22以上であり、レーザー回折式粒度分布計による体積基準の粒度分布測定における、10体積%径 $D10$ と90体積%径 $D90$ との比率 $D10/D90$ が0.1以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末に関する。

[0014] 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。

[0015] 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。

発明の効果

[0016] 本発明の製造方法によれば、比表面積が $400\sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比表面積を RS (m^2/g)、酸素含有割合を RO (質量%)とした場合に、

R S / R O が 5 0 0 以上である非晶質 S i - N (- H) 系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、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、1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 ° C の温度範囲では 1 2 ~ 1 0 0 ° C / 分の昇温速度で加熱し、1 4 0 0 ~ 1 7 0 0 ° C の温度で焼成することによって、緻密で優れた機械的強度を持つ窒化ケイ素焼結体、特に高い熱伝導性と優れた機械的強度とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることができる易焼結性の安価な窒化ケイ素粉末が提供できる。

[0017] また本発明によれば、緻密で優れた機械的強度を持つ窒化ケイ素焼結体、特に高い熱伝導性と優れた機械的強度とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を提供される。

[0018] 更に本発明によれば、高い熱伝導性と優れた機械的強度とを併せ持つ回路基板が提供される。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明に係わる窒化ケイ素粉末の製造方法とそれによって得られる窒化ケイ素粉末、ならびに窒化ケイ素焼結体及びそれを用いた回路基板の実施形態について詳しく説明する。

[0020] 本発明では、窒化ケイ素粉末の酸素を、粒子表面から粒子表面直下 3 n m までに存在する酸素を表面酸素と、粒子表面直下 3 n m よりも内側に存在する酸素を内部酸素と規定し、その表面酸素の含有割合を F S O (質量%) と、内部酸素の含有割合を F I O (質量%) とする。

[0021] 本発明の製造方法で得られる窒化ケイ素粉末は、比表面積に対する表面酸素の含有割合、すなわち F S / F S O が 8 ~ 2 5 であり、比表面積に対する内部酸素の含有割合、すなわち F S / F I O が 2 2 以上であることを特徴とする、非晶質 S i - N (- H) 系化合物を熱分解することによって得られる易焼結性の窒化ケイ素粉末である。また、本発明で得られる窒化ケイ素粉末の表面酸素の含有割合 F S O は 0 . 5 ~ 1 . 3 質量% の範囲が好ましく、内部酸素の含有割合 F I O は 1 . 0 質量% 以下の範囲であることが好ましい。

[0022] 本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法について説明する。

[0023] 本発明の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $400 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、比表面積を $RS (\text{m}^2/\text{g})$ 、酸素含有割合を $RO (\text{質量}\%)$ とした場合に、 RS/RO が 500 以上、好ましくは 550 以上、特に好ましくは 1000 以上である非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、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 $12 \sim 100^\circ\text{C}/\text{分}$ 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製造することができる。

[0024] 本発明では、非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を焼成して、結晶質窒化ケイ素粉末を製造する。本発明で使用する非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 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 $\text{Si}-\text{N}-\text{H}$ 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 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物は、以下の組成式(1)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 Si_3N_4 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。

$\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x}$ (ただし、式中 $x = 0.5 \sim 4$ であり、組成式には明記しないが、不純物としてハロゲンを含む化合物を含む)

(1)

不純物として含有されるハロゲンの量は、 0.01 質量%以下であるが、好ましくは 0.005 質量%以下である。

[0025] 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(2)で表される。本発明においては、便宜的に、以下の組成式(2)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。

$\text{Si}_6(\text{NH})_y(\text{NH}_2)_{24-2y}$ (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) . . .
 . . . (2)

不純物として含有されるハロゲンの量は、0.01質量%以下であるが、好ましくは0.005質量%以下である。

[0026] これらは、公知方法、例えば、ハロゲン化ケイ素とアンモニアとを反応させる方法、具体的には、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方法、液状の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方法等によって製造される。

[0027] また、本発明における非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物としては、公知方法、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高温で反応させる方法等によって製造されたものが用いられる。

[0028] 本発明での窒化ケイ素粉末の原料である非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積は、 $400 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さいと、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲で急激な結晶化が起こり、針状粒子や凝集粒子が生成してしまう。このような粉末で焼結体を作製しても均質な組織が形成されず、得られる焼結体の強度及び熱伝導率は小さくなる。一方、比表面積が $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、結晶質窒化ケイ素粉末の α 分率が小さくなるので、焼結性が悪化し、焼結体の強度及び熱伝導率が小さくなる。非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積は $450 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。

非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の粒径は、真密度が $1.4 \sim 1.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲にあるので、(3) 式から算出することができる。

$$\text{BET 換算径 (nm)} = 6 / \text{比表面積 (m}^2/\text{g)} / \text{真密度 (g/cm}^3\text{)} \\ \times 1000$$
 . . . (3)

(3) 式による非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の粒径は $2 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲にあり、特許文献 5 記載の顆粒状物の短軸長 1 mm より、はるかに小さい。

[0029] 本発明の非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物は、非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積を $\text{RS} (\text{m}^2/\text{g})$ 、酸素含有割合を $\text{RO} (\text{質量}\%)$ とした場合に、 RS/RO が 500 以上、好ましくは 550 以上、特に好ましくは 1000 以上の非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物である。 RS/RO が 500 未満であると、得られる窒化ケイ素粉末の FS/FIO が小さくなって、高温強度及び熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得られないからである。 RS/RO の上限は限定されないが、少なくとも 10000 、あるいは 6000 までは許容される。

[0030] 非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の酸素含有割合は、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）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を低くするほど、非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の酸素含有割合を低くすることができる。含窒素シラン化合物の酸素含有割合は、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割合を低くすることができる。

[0031] 一方、非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 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 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 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3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。

[0032] 本発明においては、非晶質Si-N（-H）系化合物を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に焼成するに際し、連続焼成炉を用いて、非晶質Si-N（-H）系化合物を1400～1700℃の温度で焼成する。非晶質Si-N（-H）系化合物の加熱に使用される加熱炉としては、ロータリーキルン炉、シャフトキルン炉、流動化焼成炉等の連続焼成炉が用いられる。このような連続焼成炉は非晶質窒化ケイ素の結晶化反応に伴う発熱の効率的な放散に対して、有効な手段である。これら連続焼成炉のうち、特にロータリーキルン炉は、炉心管の回転により粉末を攪拌させながら移送するので効率よく結晶化熱を放熱できるため、均質な粉末を作るのに適しており、特に好ましい焼成炉である。

[0033] 非晶質Si-N（-H）系化合物は、顆粒状に成形しても良い。顆粒状に成形すると粉末の流動性が上がると同時に嵩密度を上げることができるので、連続焼成炉での処理能力を高めることができる。また、粉体層の伝熱状態を改善することもできる。

[0034] 窒素含有不活性ガス雰囲気とは、窒素雰囲気、窒素とアルゴンなどの希ガスからなる不活性ガス雰囲気などをいい、酸素をまったく含まないことが望ましいが、酸素を含むとしても酸素濃度は100ppm以下、さらには50ppm以下であることが好ましい。窒素含有還元性ガス雰囲気とは、窒素などの不活性ガスと水素、アンモニアなどの還元性ガスとからなる雰囲気である。

[0035] 連続焼成炉での焼成における炉心管内部の最高温度、即ち焼成温度は1400～1700℃の範囲である。焼成温度が1400℃より低いと、十分に結晶化せず、窒化ケイ素粉末中に多量の非晶質窒化ケイ素が含まれるので好

ましくない。また、焼成温度が1700℃より高いと、粗大結晶が成長するばかりでなく、生成した結晶質窒化ケイ素粉末の分解が始まるので好ましくない。焼成温度は1400～1700℃の範囲であれば限定されないが、1400～1600℃、さらには1450～1550℃の範囲は好ましい。

[0036] 本発明における連続焼成炉での焼成では、非晶質S！-N（-H）系化合物を、1000～1400℃の温度範囲では12～100℃/分、好ましくは15～60℃/分、さらには30～60℃/分の昇温速度で加熱する。この理由を以下に説明する。

[0037] 本発明においては、非晶質S！-N（-H）系化合物を焼成して窒化ケイ素粉末を得る。そして、焼成時の1000～1400℃の温度範囲では、非晶質窒化ケイ素粉末中に結晶核が発生し、結晶化熱の放出を伴いながら非晶質窒化ケイ素の結晶化が始まり、結晶化した窒化ケイ素が粒成長する。

[0038] 焼成時、1000～1400℃の温度範囲において12～100℃/分、好ましくは15～60℃/分、さらには30～60℃/分の昇温速度で加熱することで、結晶化前の非晶質窒化ケイ素の粒成長による表面エネルギーが減少し、結晶核の発生密度が適正化されると共に、結晶化初期における粒成長が抑制され、より焼結に適した粒子形状でよりシャープな粒度分布を持つ結晶質窒化ケイ素粉末を得ることが可能になる。

[0039] なお、本発明における非晶質S！-N（-H）系化合物を加熱する際の昇温速度は、連続焼成炉の炉心管内部の温度分布と粉末の移動速度とを調整することで設定することができる。例えばロータリーキルン炉では、原料粉末である非晶質S！-N（-H）系化合物は、炉心管入口に設置されたフイターにより炉心管内に供給され、炉心管の回転と傾きによって炉心管中央の最高温度部へ移動する。炉心管入り口から最高温度部までの温度分布は加熱ヒーターの温度設定によって調整でき、原料粉末の移動速度は炉心管の回転数と傾きで調整することができる。

[0040] 次に、本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法によって得られる、高い機械的強度と高い熱伝導率とを有する窒化ケイ素焼結体を得ることができる窒化ケ

イ素粉末について説明する。

[0041] 本発明の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子表面から粒子表面直下 3 nm までに存在する酸素の含有割合を F_{SO} （質量％）とし、粒子表面直下 3 nm から内側に存在する酸素の含有割合を F_{IO} （質量％）とし、比表面積を F_S （ m^2/g ）とした場合に、 F_S/F_{SO} が $8 \sim 25$ であり、かつ F_S/F_{IO} が 22 以上であり、レーザー回折式粒度分布計による体積基準の粒度分布測定における、 10 体積％径 D_{10} と、 90 体積％径 D_{90} との比率、 D_{10}/D_{90} が 0.1 以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末である。本発明の窒化ケイ素粉末は、緻密で優れた機械的強度を持つ窒化ケイ素焼結体、特に高い熱伝導性と優れた機械的強度とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得ることが可能な、本発明の製造方法によって初めて得られた、特定の比表面積、特定の F_S/F_{SO} 、特定の F_S/F_{IO} 、及び特定の D_{10}/D_{90} を有する窒化ケイ素粉末である。

[0042] 本発明の窒化ケイ素粉末の比表面積（ F_S ）は $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、好ましくは $7 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、粒子の表面エネルギーは大きくなるが、得られる成形体は相対密度が大きくなりにくく、また相対密度が不均一になりやすい。この場合、得られる焼結体は十分に緻密化せず強度が小さくなり、熱伝導率も低くなる。

[0043] 本発明の窒化ケイ素粉末において、比表面積（ F_S ）と、粒子表面から粒子表面直下 3 nm までに存在する酸素の含有割合（ F_{SO} ）との比（ F_S/F_{SO} ）は、 $8 \sim 25$ の範囲である。前記 F_S/F_{SO} が $8 \sim 25$ の範囲にあると、焼結での窒化ケイ素粉末と焼結助剤との濡れ性や溶解性が高まり、緻密で優れた機械的強度をもつ窒化ケイ素焼結体、または高い熱伝導性と優れた機械的強度とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体を得られる。 F_S/F_{SO} が 8 よりも小さいと、比表面積に対する表面酸素が多すぎて、緻密な焼結体は得られるものの、高温強度及び熱伝導率が小さくなる。一方、 F_S/F_{SO}

が2.5より大きいと、焼結時に粒子表面への焼結助剤の濡れ性が悪くなって、緻密化が十分に進行しなくなり、焼結体の強度及び熱伝導率が小さくなる。F S / F S O は、1.0 ~ 2.2 の範囲であることは好ましい。

[0044] 本発明の窒化ケイ素粉末において、比表面積 (F S) と、粒子表面直下 3 nm より内側に存在する酸素の含有割合 (F I O) との比 (F S / F I O) は、2.2 以上である。F S / F I O が 2.2 より小さいと、比表面積に対する内部酸素量が多すぎて、窒化ケイ素の焼結過程において窒化ケイ素粒子が焼結助剤等から成る粒界相に溶解する際に粒界相の組成を変化させ、 β -柱状晶の析出と成長を阻害し、焼結体機械的特性、特に高温強度の十分な発現が望めなくなる。また、高い熱伝導率の発現も望めなくなる。F S / F I O は 2.5 以上であることがより好ましい。上限は限定されないが、1.00、さらには 2.00 程度までは実現可能であり、好ましい。

[0045] 本発明の窒化ケイ素粉末の粒度分布は、以下に規定される範囲にある。レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置で測定したときの 1.0 体積% 径 (D 10) と、9.0 体積% 径 (D 90) との比率 (D 10 / D 90) が 0.1 以上である。D 10 / D 90 が 0.1 より小さい場合、粒度分布がブロードになりすぎて焼結組織が不均一になり、残留ボアやマイクロクラック等が発生して焼結体の強度が小さくなる。比率 (D 10 / D 90) が 0.15 以上であることが好ましい。上限は限定されないが、0.25、さらには 0.3 程度までは実現可能であり、好ましい。

[0046] また本発明の窒化ケイ素粉末は、非晶質 S i - N (- H) 系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、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で焼成して得られるので、金属ケイ素を含有しない。金属ケイ素を含有する窒化ケイ素粉末を焼結すると、焼結の昇温過程で金属ケイ素が溶融するか、窒化されることになる。溶融した金属ケイ素は窒化ケイ素粉末を凝集させて、窒化ケイ素粉末と焼結助剤とが広い範囲で接触しない領域ができる。その領域では窒化ケイ素の焼結助剤への溶解速度が小さく、なって焼結の進行が遅くなり、窒化ケイ素焼結体にボアやマイクロクラック

が生成する。焼結の昇温過程で金属ケイ素が窒化された場合も、その領域では、金属ケイ素が溶融して窒化ケイ素粉末が凝集した場合と同様に窒化ケイ素の焼結助剤への溶解速度が小さくなって焼結の進行が遅くなり、窒化ケイ素焼結体にポアやマイクロクラックが生成する。本発明の窒化ケイ素粉末は、金属ケイ素に起因する窒化ケイ素焼結体中のポアおよびマイクロクラックが生成しないので、高強度な窒化ケイ素焼結体を得られやすい。本発明の窒化ケイ素粉末は金属ケイ素を含まない。J I S R 1 6 1 6 - 9 遊離けい素の定量方法に準拠した水素ガス発生ーガス容量法により測定して金属ケイ素が検出されないことが好ましい。すなわち、0.01質量%未満であることが望ましい。

[0047] 本発明の窒化ケイ素粉末は、比表面積が $400 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、比表面積を $RS (\text{m}^2/\text{g})$ 、酸素含有割合を $RO (\text{質量}\%)$ とした場合に、 RS/RO が500以上である非晶質Si-N(-H)系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、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 $12 \sim 100^\circ\text{C}/\text{分}$ 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で初めて得られる窒化ケイ素粉末である。

[0048] 本発明では、原料を流動させることに加えて、特定温度範囲の昇温速度を特定の範囲に調節して焼成することで、従来は焼結に適した粒子形態及び比表面積の窒化ケイ素粉末を得ることができなかった RS/RO が小さい原料を用いても、焼結に適した窒化ケイ素粉末を得ることができることを見出し、更に、その窒化ケイ素粉末の比表面積に対する内部酸素含有割合を低くできることを見出すことができた。

[0049] 原料の非晶質Si-N(-H)系化合物を坩堝等に収容して、バッチ炉、またはプッシャー炉等で前記原料を流動させずに焼成する従来の方法、あるいは、連続焼成炉で前記原料を流動させながら焼成する方法であっても、 RS/RO が500未満の原料を用いる従来の方法では、本発明の窒化ケイ素粉末を得ることはできない。以下、これについて説明する。

[0050] 原料を流動させずに焼成する従来の方法の場合は、原料を流動させながら焼成する方法の場合と比較して、以下に説明するように、比表面積を上げるには相対的に酸素量が多い非晶質 $\text{Si}-\text{N}(\text{H})$ 系化合物を用いる必要がある。特に、得られる窒化ケイ素粉末の比表面積に対する内部酸素の割合小さくすることが困難である。原料の非晶質 $\text{Si}-\text{N}(\text{H})$ 系化合物を坩堝等に収容して、バッチ炉、またはプッシャー炉等で前記原料を流動させずに焼成する方法では、前述の通り結晶化熱を効率的に放熱することが困難なため、結晶化熱により結晶化過程にある窒化ケイ素粉末の温度が局所的に急激に上昇して、生成する窒化ケイ素粉末が部分的にあるいは全体的に、柱状結晶化または針状結晶化しやすくなる。この場合、非晶質 $\text{Si}-\text{N}(\text{H})$ 系化合物を顆粒状にして伝熱を良くした上で、昇温速度を低くして焼成することで、窒化ケイ素粉末の柱状結晶化または針状結晶化を抑制することは可能である（特許文献4）が、昇温速度が低くなることによって、得られる窒化ケイ素粉末の比表面積は小さくなる。焼成時の昇温速度が低いと、昇温速度が高い場合と比較して、窒化ケイ素の核生成温度は変わらないものの、核成長が進むため、窒化ケイ素粒子が大きくなるからである。低い昇温速度で比表面積が大きい窒化ケイ素粉末を得るためには、過飽和度を上げるために、原料に比表面積が小さく、酸素の含有割合が高い非晶質 $\text{Si}-\text{N}(\text{H})$ 系化合物を用いる必要がある。その理由は以下のように考えられる。

[0051] 非晶質 $\text{Si}-\text{N}(\text{H})$ 系化合物を焼成する工程では、原料表面から発生する Si 源ガス種（特に SiO ）が窒化ケイ素の核生成と成長を促進する。原料の比表面積が小さいと、 SiO の蒸気圧が焼成工程の低温では低く、高温で SiO 濃度が高くなるので、高温で粒子近傍の過飽和度が高くなり窒化ケイ素の核生成が起きる。高温で核生成が起きる場合には、昇温速度が低くても、核発生数が多くなり、また成長が短時間に進むので、窒化ケイ素粒子が小さくなる。また、原料の酸素含有割合が高い場合は、核生成温度が高くなり、核生成時の粒子近傍の過飽和度が高くて、原料の比表面積が小さい場合と同様に窒化ケイ素粒子が小さくなるものと考えられる。したがって、低

い昇温速度で焼成することが必要な、原料を流動させずに焼成する従来の方法で、焼結に適した比表面積の窒化ケイ素粉末を得るためには、比表面積が小さく、かつ酸素量が多い原料を用いる必要がある。

[0052] しかし、酸素含有割合が高い非晶質 Si-N (—H) 系化合物を原料に用いると、得られる窒化ケイ素粒子内部の酸素含有割合が高くなる。したがって、原料を流動させずに焼成する従来の方法で得られる、焼結に適した比表面積の窒化ケイ素粉末は、原料を流動させながら焼成して得られる同じ比表面積の窒化ケイ素粉末と比較して、粒子内部の酸素含有割合は高くなる。

[0053] 以上のように、原料を流動させずに焼成する従来の方法では、原料を流動させながら焼成する方法の場合と比較して、得られる窒化ケイ素粉末の比表面積に対する内部酸素の含有割合が高くなるので、 FS/FIO が大きい窒化ケイ素粉末を得ることが困難であり、本発明の窒化ケイ素粉末を得ることができなかった。

[0054] また、原料を流動させながら焼成する方法であっても、従来は、特定の温度範囲の昇温速度を特定の範囲にすることで、比表面積に対する内部酸素の含有割合が一定より低い原料を用いても焼結性が良好な窒化ケイ素粉末が得られることが知られていなかったもので、例えば特許文献5に示されるように、比表面積に対する内部酸素の含有割合が高い原料、すなわち RS/RO が 500 未満の原料を用いていた。したがって、原料を流動させながら焼成する方法であっても、従来の製造方法では、本発明の窒化ケイ素粉末を得ることはできなかった。

[0055] 本発明の窒化ケイ素粉末は、原料を流動させることに加えて、特定の温度範囲の昇温速度を特定の範囲に調節して焼成することで、比表面積に対する内部酸素の含有割合が高い原料を用いても、焼結に適した窒化ケイ素粉末を得ることができることを見出し、更に窒化ケイ素粉末の比表面積に対する内部酸素含有割合を低くできることを見出して開発された本発明の製造方法によって初めて得られた、焼結に好適な比表面積、 FS/FSO を有することに加えて、 FS/FIO が大きい窒化ケイ素粉末である。

[0056] 本発明の窒化ケイ素粉末は、優れた焼結性を有し、本発明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は、室温及び高温での優れた機械的特性及び高い熱伝導性を有することを特徴とする。本発明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は、限定するわけではないが、99.0%以上の相対密度、後述の「高温構造部材用焼結体の作製及び評価方法」で作製及び評価して、1000MPa以上の室温曲げ強度、及び600MPa以上の1200℃での曲げ強度、さらには、1100MPa以上の室温曲げ強度、及び700MPa以上の1200℃での曲げ強度を有することができる。また、本発明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は、後述の「回路基板用焼結体の作製及び評価方法」で作製及び評価して、600MPa以上の室温曲げ強度、及び100W/mK以上の25℃での熱伝導率、さらには、650MPa以上の室温曲げ強度、及び130W/mK以上の25℃での熱伝導率を有することができる。

[0057] なお、前述したプッシャー炉とは、被焼成物であるセラミックス原料などが収容された坩堝等が積載された複数の台板を順次プッシャー機構によって炉内に押し込んで搬送することによって被焼成物の焼成を行う、温度及び雰囲気条件を制御しうる炉室を備えた焼成炉である。

[0058] 本発明に係る窒化ケイ素粉末の表面酸素の含有割合と内部酸素の含有割合は、以下の方法により測定することができる。まず、窒化ケイ素粉末を秤量し、窒化ケイ素粉末の表面酸素と内部酸素の合計である全酸素の含有割合であるFTO（質量%）をJIS R1603-10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）で測定する。次に、秤量した窒化ケイ素粉末を、窒化ケイ素粉末1質量部に対しフッ化水素が5質量部となるように、窒化ケイ素粉末とフッ酸水溶液とを混合し、室温で3時間攪拌する。これを吸引濾過し、得られた固形物を120℃で1時間真空乾燥し、このフッ酸処理粉末の重量を測定する。得られた粉末の酸素含有量を赤外吸収スペクトル法で測定し、この値を補正前FIO（フッ酸処理粉末に対する質量%）とする。内部酸素の含有割合FI

O（窒化ケイ素粉末に対する質量％）は下記の式（3）から算出する。表面酸素の含有割合F S O（窒化ケイ素粉末に対する質量％）は下記の式（4）から算出する。このようにして求めた表面酸素が、粒子表面から粒子表面直下3 n mの範囲に存在する酸素に起因することは、前記のフッ酸処理前後における粉末のX線光電子スペクトルのデプス・プロファイル及び処理前後の粉末重量変化より確認した。

$$F I O（質量％）＝（（フッ酸処理粉末の重量）（g））／（窒化ケイ素粉末重量（g））×補正前F I O（質量％）・・・（3）$$
$$F S O（質量％）＝F T O（質量％）－F I O（質量％）・・・（4）$$

[0059] また、本発明に係る非晶質S i－N（－H）系化合物の酸素含有割合も、窒化ケイ素粉末と同様にJ I S R 1 6 0 3－1 0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（L E C O社製、T C－1 3 6型）で測定したが、非晶質S i－N（－H）系化合物の酸化を抑制するために、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。

[0060] 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。

[0061] 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。本発明の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、本発明に係る高温構造部材用の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温構造部材用の窒化ケイ素焼結体を製造することができる。

[0062] 窒化ケイ素は難焼結材料であるため、通常、焼結助剤により焼結を促進させながら焼結体は製造される。窒化ケイ素焼結体は、焼結過程において高温安定型のβ型の柱状結晶が析出するため、焼結体中の窒化ケイ素結晶粒子の多くはβ型の柱状結晶になる。このβ型の柱状結晶のアスペクト比や粒径などの微構造は、原料窒化ケイ素粉末のみならず、焼結助剤の種類や添加量、および焼結条件により大きく影響されるので、これらの因子は、窒化ケイ素

粉末の物性及び窒化ケイ素焼結体に求められる特性に応じて適宜選択される。

[0063] 窒化ケイ素焼結体の機械的強度を高くするためには、窒化ケイ素焼結体の組織を、 β 型の柱状結晶のアスペクト比が高く、微細な構造にすることが望ましく、この場合の焼結助剤としては、一般的には、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化イットリウムが適宜組み合わせられて用いられる。ガスタービン部材のように、特に高温強度が求められる高温構造部材用の窒化ケイ素焼結体の製造には、粒界相の耐熱性を高めることに有効な酸化イッテルビウム等の希土類酸化物が、これら焼結助剤に更に組み合わせられて用いられることがある。

[0064] 一方、窒化ケイ素焼結体の熱伝導率を高くするためには、 β 型結晶の割合を高めることと、 β 型結晶の純度を高め、その寸法を大きくすることが有効である。窒化ケイ素の α 型結晶が複雑な積層構造であるのに対し、 β 型結晶は比較的単純な積層構造であるので、 β 型結晶の方がフォノン散乱を起こしにくく、更にその β 型結晶の原子配列に乱れが少なく連続性が高いことで、熱伝導が良くなるからである。しかし、窒化ケイ素焼結体のこのような結晶形態（結晶粒子寸法が大きいこと）と機械的強度とはトレードオフの関係になりやすいので、適度な粒径の β 型結晶が複雑に絡み合った組織を形成できて、最小限の量の粒界相で緻密化できる助剤が前記助剤の中から適宜、また適量選択される。

[0065] 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助剤を、単独で、あるいは適宜組み合わせ、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用いることができる。

[0066] 本発明の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。

[0067] 混合粉末の成形方法としては、プレス成形、鑄込み成形、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。

[0068] 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、不活性ガス雰囲気での常圧焼結、或いは雰囲気的气体圧を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る。

[0069] 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℃の範囲で行われる。

[0070] 得られた窒化ケイ素焼結体を、HIP（熱間静水圧加圧）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℃の範囲で行われる。

[0071] また、本発明に係る回路基板は以下の方法により製造される。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。

[0072] 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。

[0073] 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。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0075] （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 1603-7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 1603-8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、また酸素（O）含有量を、前述の通りJIS R 1603-10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。

[0076] （比表面積、粒度分布の測定方法）

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窒素ガ

又吸着による BET 1 点法（島津製作所社製、フローソーブ 2300）で測定し、粒度分布はレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所社製、LA-950）で測定した。

[0077]（結晶化度の測定方法）

精秤した窒化ケイ素粉末を 0.5N の NaOH 水溶液に加えて 100℃ に加熱した。窒化ケイ素の分解により発生した 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した。吸収液中の NH_3 量から分解窒素量を算出した。結晶化度は、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（5）により算出した。

$$\text{結晶化度 (\%)} = 100 - (\text{分解窒素量} \times 100 / 39.94) \dots\dots$$

(5)

[0078]（金属ケイ素含有率の測定方法）

窒化ケイ素粉末の金属ケイ素（金属シリコン）含有率は、遊離けい素含有率 0.01 質量% 以上、1 質量% 以下に適用される JIS R 1616-9 遊離けい素の定量方法に準拠した水素ガス発生ーガス容量法により測定した。

[0079]（高温構造部材用焼結体の作製及び評価方法）

窒化ケイ素粉末 93 質量部に、焼結助剤として酸化イットリウム 5 質量部及び酸化アルミニウム 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 48 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 $6 \times 45 \times 75 \text{ mm}$ 形状に金型成形した後、150MPa の成形圧で CIP 成形した。得られた成形体を窒化ケイ素製坩堝に入れ、窒素ガス雰囲気下 1780℃ で 2 時間焼結した。得られた焼結体を切削研磨加工し、JIS R 1601 に準拠した $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 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。室温及び 1200℃ での高温曲げ強度を、インストロン社製万能材料試験機を用いて JIS R 1601 に準拠した方法により測定した。

[0080]（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 50 MPa の成形圧で 12.3 mm ϕ $\times$ 3.2 mm 形状に金型成形した後、150 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 °C 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 $\times$ 4 mm $\times$ 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 $\times$ 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。

[0081] (実施例 1)

20 °C に保たれた直径 40 cm、高さ 60 cm の縦型耐圧反応槽内の空気を窒素ガスで置換した後、反応槽内に 40 リットルの液体アンモニア及び 5 リットルのトルエンを仕込んだ。反応槽内で、液体アンモニア及びトルエンをゆっくり攪拌しながら、液体アンモニアを上層に、トルエンを下層に分離した。予め調製した 2 リットルの四塩化ケイ素と 0.1 質量%の水分を含む 6 リットルのトルエンとからなる溶液（反応液）を、導管を通じて、ゆっくり攪拌されている反応槽内の下層に供給した。このとき、反応槽内に供給された四塩化ケイ素と反応槽内の液体アンモニアの体積比は 5 / 100 である。前記溶液の供給と共に、上下層の界面近傍に白色の反応生成物が析出した。反応終了後、反応槽内の反応生成物及び残留液を濾過槽へ移送し、反応生成物を濾別して、液体アンモニアで 4 回バッチ洗浄し、約 1 kg の比表面積が 1400 m² / g のシリコンジイミドを得た。

[0082] 得られたシリコンジイミドを、直径 150 mm、長さ 2800 mm（加熱長 1000 mm）のロータリーキルン炉の原料ホッパに充填し、ロータリー

キルン炉内を 13 Pa 以下に真空脱気した後、酸素を 2% 含有する窒素ガスを全ガス流量 250 NL/時間 で導入し、加熱を開始した。ロータリーキルン炉内が最高温度 (1000°C) に達したところで原料供給スクリーンゲーターを回転させ、シリコンジイミドを 3 kg/時間 の粉末処理速度で原料ホップから炉内に供給した。キルンの傾斜角度を 2 度、回転数を 1 rpm とし、最高温度での保持時間を 10 分として、シリコンジイミドを加熱して表 1 に示す実施例 1 に係る、組成式 $Si_6N_{8.4}H_{1.2}$ で表される、すなわち $Si_6N_{2 \times (NH)^{1.2-3 \times}}$ において式中の x が 3.6 である非晶質 $Si-N$ (—H) 系化合物を得た。

[0083] 次に、得られた非晶質 $Si-N$ (—H) 系化合物を、内径 114 mm、長さ 1780 mm の炭化ケイ素製の炉心管を有するロータリーキルン炉の原料ホップに充填した。ロータリーキルン炉内を窒素ガスで十分に置換した後、窒素ガス流通雰囲気 (酸素濃度 100 ppm 未満) 下で、炉内の最高温度箇所を表 1 に示す焼成温度になるまで昇温し、炉内の温度分布が安定した後、原料供給スクリーンゲーターを回転させ、非晶質 $Si-N$ (—H) 系化合物を 2 kg/時間の粉末処理速度で原料ホップから炉内に供給した。炉心管の回転数を 2 rpm とし、1000~1400°C の温度範囲の粉末の昇温速度が 40°C/min になるように炉心管内の粉末の移動速度を炉心管傾斜角度で調整して非晶質 $Si-N$ (—H) 系化合物を加熱し、1500°C で焼成して、実施例 1 の窒化ケイ素粉末を製造した。

得られた窒化ケイ素粉末からは金属ケイ素は検出されなかった。すなわち、得られた窒化ケイ素粉末の金属ケイ素含有率は 0.01 質量% 未満であった。

[0084] (実施例 2~12、比較例 1~14)

得られる非晶質 $Si-N$ (—H) 系化合物の酸素含有割合を制御するため、シリコンジイミドを合成する際に反応槽下層に供給する反応液中のトルエンの水分量を 0.01~0.5 質量% の範囲で、またシリコンジイミドを分解する際に炉内に導入する窒素ガスの酸素含有割合を 0.1~5% の範囲

で適宜調節したことと、得られる非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積を制御するために、炉の最高温度を $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で調節したこと以外は実施例 1 と同様の方法で、表 1 に示す実施例 2 ～ 12 及び比較例 1 ～ 14 に係る非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を得た。なお、実施例 2 ～ 12 に係る非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の組成式 $\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x}$ における x は、実施例 2 から順に 2.7、2.8、1.1、0.6、2.6、2.6、2.8、3.5、2.7、2.8、0.8 であり、比較例 1 ～ 14 に係る非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 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 1 から順に 3.8、0.6、0.6、3.5、3.4、2.7、2.6、0.8、2.7、2.6、2.9、2.8、3.8、3.8 であった。因みに、比較例 15 ～ 17 に係る非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 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 15 から順に、3.5、2.4、2.9 であった。次いで、これらの非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を原料にして、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲の昇温速度、及び焼成温度を表 1 に示すように調節した以外は実施例 1 と同様の方法でロータリーキルン炉にて非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を焼成して、実施例 2 ～ 12、及び比較例 1 ～ 14 の窒化ケイ素粉末を製造した。

得られた窒化ケイ素粉末からは金属ケイ素は検出されなかった。すなわち、得られた窒化ケイ素粉末の金属ケイ素含有率は 0.01 質量%未満であった。

[0085] (比較例 15)

表 1 に示す比較例 15 の窒化ケイ素粉末は以下の方法にて製造した。比較例 4 に係る非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物と同様の非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を、内径 280 mm、高さ 150 mm の黒鉛製坩堝に充填し、プッシャー炉にセットした。プッシャー炉内を窒素ガスで十分に置換した後、窒素ガス流通雰囲気下で 1500°C まで昇温した。 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲で、粉末が $4^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱されるように坩堝の搬送速度を調整して、比較例 15 の窒化ケイ素粉末を製造した。

得られた窒化ケイ素粉末からは金属ケイ素は検出されなかった。すなわち、得られた窒化ケイ素粉末の金属ケイ素含有率は0.01質量%未満であった。

[0086] (比較例16～17)

原料として、実施例10、11に係る非晶質Si-N(-H)系化合物と同様の非晶質Si-N(-H)系化合物を用いたこと以外は、比較例15と同様のプッシャー炉を用いて比較例15と同様の条件で非晶質Si-N(-H)系化合物を焼成して、それぞれ比較例16、17の窒化ケイ素粉末を製造した。

[0087] 得られた実施例1～12、及び比較例1～15の窒化ケイ素粉末の比表面積、FS/FSO値、FS/FIO値、粒度分布、結晶化度、粒子形状は表2に示す通りであった。

得られた窒化ケイ素粉末からは金属ケイ素は検出されなかった。すなわち、得られた窒化ケイ素粉末の金属ケイ素含有率は0.01質量%未満であった。

[0088] (実施例1-1～12-1、比較例1-1～17-1)

実施例1～9、及び比較例1～6で得られた各窒化ケイ素粉末を、表3に示すように、実施例1-1～12-1及び比較例1-1～17-1の原料として用い、前記の(高温構造部材用焼結体の作製及び評価方法)に記載した方法に従って高温構造部材用焼結体を作製し評価した。表3には、更に、それら高温構造部材用焼結体の相対密度、室温曲げ強度、高温曲げ強度を示す。

[0089] (実施例1-2～12-2、比較例1-2～17-2)

実施例1～12、及び比較例1～15で得られた窒化ケイ素粉末を、表4に示すように、実施例1-2～12-2及び比較例1-2～17-2の原料として、前記の(回路基板用焼結体の作製及び評価方法)に記載した方法に従って熱伝導率測定用焼結体を作製し評価した。表4には、更に、それら熱伝導率測定用焼結体の相対密度、室温曲げ強度、熱伝導率を示す。

[0090] 本発明の窒化ケイ素粉末は、適度な表面酸素の含有割合を有していることから易焼結性であるので、本発明の窒化ケイ素粉末を焼結して得られた焼結体は、相対密度が大きく、室温強度が高い。さらに、本発明の窒化ケイ素粉末は、内部酸素の含有割合が低いので、本発明の窒化ケイ素粉末を焼結して得られた焼結体は、高温強度及び熱伝導率が高い。

[0091] 本発明の窒化ケイ素粉末により、室温及び高温において優れた機械的特性を持つ窒化ケイ素焼結体、及び高い熱伝導率と優れた機械的特性とを併せ持つ窒化ケイ素焼結体が提供される。

[0092] さらに本発明によれば、放熱性及び機械的強度に優れる回路基板が提供される。

[0093]

[表1]

表 1

	原料 (非晶質Si-N(-H) 系化合物)			焼成条件		
	比表面積 (RS)	酸素含有 割合 (RO)	RS/RO	焼成炉	焼成温度	昇温速度
	m ² /g	質量%			°C	°C/min
実施例1	450	0.73	616	ロータリー キルン炉	1500	40
実施例2	700	0.41	1707		1500	40
実施例3	700	0.70	1000		1500	40
実施例4	1150	0.45	2556		1500	40
実施例5	1150	1.90	605		1500	40
実施例6	700	1.00	700		1500	17
実施例7	700	1.00	700		1450	40
実施例8	700	0.34	2059		1650	40
実施例9	450	0.12	3750		1500	12
実施例10	700	0.14	5000		1500	17
実施例11	700	0.62	1129		1500	55
実施例12	1150	1.80	639		1500	70
比較例1	330	0.54	611	ロータリー キルン炉	1500	40
比較例2	1300	0.90	1444		1500	40
比較例3	1300	0.86	1512		1500	17
比較例4	450	1.03	437		1500	40
比較例5	480	1.51	318		1500	40
比較例6	700	2.30	304		1500	40
比較例7	700	1.76	398		1500	40
比較例8	1150	2.49	462		1500	40
比較例9	700	1.13	619		1350	40
比較例10	700	1.13	619		1750	40
比較例11	700	1.00	700		1500	10
比較例12	700	1.00	700		1500	110
比較例13	330	1.04	317		1500	40
比較例14	330	1.04	317		1500	17
比較例15	450	1.03	437	プッシャー炉	1500	1
比較例16	700	0.14	5000		1500	1
比較例17	700	0.62	1129		1500	1

[0094]

[表3]

表 3

	焼結体特性		
	相対密度	曲げ強度 (室温)	曲げ強度 (1200℃)
	%	MPa	MPa
実施例1-1	99.3	1080	750
実施例2-1	99.4	1120	740
実施例3-1	99.5	1180	740
実施例4-1	99.6	1220	720
実施例5-1	99.4	1090	760
実施例6-1	99.5	1170	730
実施例7-1	99.4	1100	740
実施例8-1	99.6	1130	730
実施例9-1	99.4	1020	710
実施例10-1	99.7	1050	700
実施例11-1	99.6	1110	740
実施例12-1	99.3	1020	710
比較例1-1	95.5	730	480
比較例2-1	95.8	650	510
比較例3-1	96.2	790	490
比較例4-1	96.0	750	460
比較例5-1	95.6	770	450
比較例6-1	95.1	760	460
比較例7-1	94.9	780	500
比較例8-1	95.0	710	480
比較例9-1	92.6	590	470
比較例10-1	94.0	760	450
比較例11-1	94.2	790	520
比較例12-1	93.7	670	470
比較例13-1	95.3	780	480
比較例14-1	96.3	790	490
比較例15-1	99.1	1080	510
比較例16-1	97.2	810	480
比較例17-1	97.1	790	510

[0096]

[表4]

表 4

	焼結体特性		
	相対密度	曲げ強度 (室温)	熱伝導率 (25℃)
	%	MPa	W/mK
実施例1-2	99.0	660	132
実施例2-2	99.1	650	138
実施例3-2	99.3	650	135
実施例4-2	99.3	640	139
実施例5-2	99.1	660	133
実施例6-2	99.2	625	132
実施例7-2	99.1	645	130
実施例8-2	99.3	645	141
実施例9-2	99.1	605	140
実施例10-2	99.4	610	142
実施例11-2	99.3	655	136
実施例12-2	99.0	650	131
比較例1-2	94.5	400	91
比較例2-2	95.5	520	98
比較例3-2	95.9	540	95
比較例4-2	93.6	380	87
比較例5-2	93.0	330	80
比較例6-2	93.3	320	78
比較例7-2	94.0	390	83
比較例8-2	93.6	360	85
比較例9-2	92.3	320	90
比較例10-2	93.7	360	85
比較例11-2	96.3	520	78
比較例12-2	93.2	290	75
比較例13-2	95.0	530	94
比較例14-2	96.0	540	99
比較例15-2	99.1	630	82
比較例16-2	95.0	510	84
比較例17-2	95.2	520	86

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法により、易焼結性でありながら、比表面積に対する内部酸素の含有割合が少ない窒化ケイ素粉末が得られ、該窒化ケイ素粉末を焼結することで、緻密で、室温及び高温において優れた機械的強度をもつ窒化ケイ素焼結体、高い熱伝導率と優れた機械的特性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を提供することができる。

また、本発明の窒化ケイ素粉末の製造方法によれば、これら高特性の窒化ケイ素粉末を、工業的に安価で大量に製造できる。

請求の範囲

- [請求項1] 比表面積が $400 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ である非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、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 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物の比表面積を $\text{RS} (\text{m}^2/\text{g})$ 、酸素含有割合を $\text{RO} (\text{質量}\%)$ とした場合に、 RS/RO が500以上であり、
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 $12 \sim 100^\circ\text{C}/\text{分}$ 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2] 前記窒化ケイ素粉末が、比表面積が $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、
粒子表面から粒子表面直下 3 nm までに存在する酸素の含有割合を $\text{FSO} (\text{質量}\%)$ とし、粒子表面直下 3 nm から内側に存在する酸素の含有割合を $\text{FIO} (\text{質量}\%)$ とし、比表面積を $\text{FS} (\text{m}^2/\text{g})$ とした場合に、
 FS/FSO が $8 \sim 25$ であり、
 FS/FIO が22以上である
ことを特徴とする請求項1に記載の窒化ケイ素粉末の製造方法。
- [請求項3] 前記窒化ケイ素粉末が、レーザー回折式粒度分布計による体積基準の粒度分布測定における、10体積％径 $\text{D}10$ と90体積％径 $\text{D}90$ との比率 $\text{D}10/\text{D}90$ が0.1以上であることを特徴とする請求項2に記載の窒化ケイ素粉末の製造方法。
- [請求項4] 前記非晶質 $\text{Si}-\text{N}(-\text{H})$ 系化合物が、 $\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x}$ （ただし、式中 $x=0.5 \sim 4$ であり、不純物としてハロゲンを含む）で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化ケイ素粉末の製造方法。
- [請求項5] 前記 RS/RO が1000以上であることを特徴とする請求項1～

3のいずれか1項に記載の窒化ケイ素粉末の製造方法。

- [請求項6] 前記昇温速度が $15 \sim 60^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の窒化ケイ素粉末の製造方法。
- [請求項7] 前記焼成の温度範囲が $1400 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の窒化ケイ素粉末の製造方法。
- [請求項8] 比表面積が $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子表面から粒子表面直下 3 nm までに存在する酸素の含有割合を FSO （質量％）とし、粒子表面直下 3 nm より内側に存在する酸素の含有割合を FIO （質量％）とし、比表面積を FS （ m^2/g ）とした場合に、 FS/FSO が $8 \sim 25$ であり、 FS/FIO が 22 以上であり、レーザー回折式粒度分布計による体積基準の粒度分布測定における、 10 体積％径 $\text{D}10$ と 90 体積％径 $\text{D}90$ との比率 $\text{D}10/\text{D}90$ が 0.1 以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末。
- [請求項9] 金属ケイ素を含まないことを特徴とする請求項8に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項10] 前記比表面積が $7 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記 FS/FSO が $10 \sim 22$ であり、 FS/FIO が 25 以上であることを特徴とする請求項8又は9に記載の窒化ケイ素粉末。
- [請求項11] 請求項8～10のいずれか1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12] 相対密度が 99% 以上、室温での曲げ強度が 1000 MPa 以上、 1200°C での曲げ強度が 600 MPa 以上であることを特徴とする請求項11に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項13] 相対密度が 99% 以上、室温曲げ強度が 600 MPa 以上、熱伝導率が $100 \text{ W}/\text{mK}$ 以上であることを特徴とする請求項11に記載の窒化ケイ素焼結体。
- [請求項14] 請求項13に記載の窒化ケイ素焼結体を用いた回路基板。