



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201605763 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：104119407

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 16 日

(51)Int. Cl. : C04B35/584 (2006.01) C04B35/64 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/16 日本 2014-123330

(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：山尾猛 YAMAO, TAKESHI (JP)；本田道夫 HONDA, MICHIO (JP)；治田慎輔 JIDA, SHINSUKE (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 60 頁

(54)名稱

氮化矽粉末、氮化矽燒結體及電路基板、以及氮化矽粉末之製造方法

(57)摘要

本發明之課題乃提供一種不僅具有高熱傳導率，且同時具有高機械強度之氮化矽燒結體及電路基板、其原料的氮化矽粉末及其製造方法。本發明提供一種氮化矽粉末、自該氮化矽粉末製得之氮化矽燒結體及電路基板、以及該氮化矽粉末之製造方法，該氮化矽粉末之比表面積為 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ ， β 相之比例小於 40%，氧含量為 0.20~0.95 質量%，且利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰，該波峰之峰頂位於 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍與 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為 0.5~1.5，並且藉由前述粒度分布測定所得之中值粒徑 $D50(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D50/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為 3.5 以上，又，將粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑(μm)與粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑(μm)之差 $\Delta Dp(\mu\text{m})$ ，除以中值粒徑 $D50(\mu\text{m})$ 所算出之比 $\Delta Dp/D50$ 為 1.10 以上。

發明摘要

※ 申請案號：104119407

※ 申請日：104. 6. 16

※IPC 分類：

C04B 35 /584 (2006.01)

C04B 35 /64 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氮化矽粉末、氮化矽燒結體及電路基板、以及氮化矽粉末之製造方法

【中文】

本發明之課題乃提供一種不僅具有高熱傳導率，且同時具有高機械強度之氮化矽燒結體及電路基板、其原料的氮化矽粉末及其製造方法。本發明提供一種氮化矽粉末、自該氮化矽粉末製得之氮化矽燒結體及電路基板、以及該氮化矽粉末之製造方法，該氮化矽粉末之比表面積為 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ ， β 相之比例小於40%，氧含量為0.20~0.95質量%，且利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰，該波峰之峰頂位於 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍與 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為0.5~1.5，並且藉由前述粒度分布測定所得之中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.5以上，又，將粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑 (μm) 與粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑 (μm) 之差 $\Delta D_p(\mu\text{m})$ ，除以中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 所算出之比 $\Delta D_p/D_{50}$ 為1.10以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

氮化矽粉末、氮化矽燒結體及電路基板、以及氮化矽粉末之製造方法

【技術領域】

技術領域

[0001]本發明是有關於一種可製得緻密且具有高機械強度之氮化矽燒結體，特別是同時具有高熱傳導率與高機械強度之氮化矽燒結體之氮化矽粉末、以及該氮化矽粉末之製造方法。

[0002]又，本發明是有關於一種同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體、以及使用其之電路基板。

【先前技術】

背景技術

[0003]成形氮化矽粉末並藉由加熱燒結所製得之氮化矽燒結體乃機械強度、耐蝕性、耐熱衝擊性、熱傳導性、電絕緣性等優異，因此，被使用作為切削碎片或滾珠軸承等耐磨損用構件、汽車引擎零件等高溫構造用構件、電路基板等。又，於電路基板等用途中，要求一種特別是在習知以上之水準下兼顧高熱傳導率與高機械強度之氮化矽燒結體。

[0004]作為此種氮化矽燒結體，一般認為理想的是將燒結助劑作成雖然不易提高機械強度但卻可輕易地製得熱傳

導率高之燒結體之氧化鎂及稀土類氧化物，以取代可輕易地製得機械强度高之燒結體之氧化鋁及稀土類氧化物，除此之外，原料中使用業已減少雜質含量之氮化矽粉末，或業已調節氧含量等之氮化矽粉末。

[0005]舉例言之，於專利文獻1中揭示有一種氮化矽燒結體，其燒結 β 率93%、Al含量150ppm及氧量0.9mass%之氮化矽粉末而製得。具體而言，該實施例中揭示有一種氮化矽燒結體，其具有95~118W/m·K之熱傳導率與660~900MPa之三點彎曲強度。

[0006]又，於專利文獻2中揭示有一種氮化矽燒結體，其燒結以下氮化矽粉末而製得，即：平均粒徑0.55 μ m，且含有氧量1.1質量%、雜質陽離子0.10質量%，並含有 α 相型氮化矽97%。具體而言，該實施例中揭示有一種氮化矽燒結體，其具有50~130W/m·K之熱傳導率與600~850MPa之三點彎曲強度。

[0007]又，於專利文獻3中揭示有一種氮化矽燒結體，其燒結依下述製得之比表面積5.6~28.9m²/g、特定比例之內部氧與表面氧、特定粒度分布之氮化矽粉末而製得，即：藉由連續燒成爐，使相對於比表面積之含氧比例小的非晶質Si-N(-H)系化合物一面流動，一面於1000~1400℃之溫度範圍中藉由12~100℃/分之升溫速度加熱，並藉由1450~1650℃燒成。具體而言，該實施例中揭示有一種氮化矽燒結體，其具有130~142W/m·K之熱傳導率與605~660MPa之三點彎曲強度。

[0008]又，於專利文獻4中揭示，燒成以下氮化矽粉末而製造熱傳導率為 $80\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上、室溫中的三點彎曲強度為 600MPa 以上、破壞韌性為 $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之氮化矽燒結體，即：具有 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{100} 分別為 $0.5\sim 0.8\mu\text{m}$ 、 $2.5\sim 4.5\mu\text{m}$ 、 $7.5\sim 10.0\mu\text{m}$ 之粒度分布，且氧含量為 $0.01\sim 0.5\text{wt}\%$ 。

先行技術文獻

專利文獻

[0009]專利文獻1：日本特開2002-29849號公報

專利文獻2：日本特開2002-201075號公報

專利文獻3：國際公開2013/146713號公報

專利文獻4：日本特開2002-265276號公報

專利文獻5：日本特開平9-156912號公報

專利文獻6：日本專利第3900695號公報

專利文獻7：日本專利第3900696號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0010]然而，於專利文獻1中，具有實施例中最高的 $118\text{W/m}\cdot\text{K}$ 之熱傳導率之氮化矽燒結體之三點彎曲強度乃 800MPa 而較低，另一方面，具有最高的 900MPa 之三點彎曲強度之氮化矽燒結體之熱傳導率乃低到 $96\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。

[0011]又，於專利文獻2中，具有實施例中最高的 $130\text{W/m}\cdot\text{K}$ 之熱傳導率之氮化矽燒結體之三點彎曲強度乃低到 600MPa ，另一方面，具有最高的 850MPa 之三點彎曲強

度之氮化矽燒結體之熱傳導率乃低到 $50\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。

[0012]又，於專利文獻3中，揭示具有 $130\sim 142\text{W/m}\cdot\text{K}$ 之熱傳導率之氮化矽燒結體，然而，該等之三點彎曲強度即便是最高者，亦止於 660MPa 。

[0013]又，於專利文獻4中，揭示具有 $105\sim 115\text{W/m}\cdot\text{K}$ 之熱傳導率之氮化矽燒結體，然而，該等之三點彎曲強度即便是最高者，亦止於 750MPa 。

[0014]如上述，雖然揭示有可藉由調整原料之氮化矽粉末之含氧雜質之含量等，製得例如具有 $100\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上之熱傳導率之氮化矽燒結體，但另一方面卻也顯示此種熱傳導率高之氮化矽燒結體之機械強度較低。如由該等習知技術中亦可明白，於氮化矽燒結體中，欲兼顧高熱傳導率與高機械強度在以往是困難的。

[0015]故，本發明之主要目的在提供一種不僅具有高熱傳導率，且同時具有高機械強度之氮化矽燒結體、使用該氮化矽燒結體之電路基板、該氮化矽燒結體之原料的氮化矽粉末及該氮化矽粉末之製造方法。

用以解決課題之手段

[0016]發明人針對可製得緻密且同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體之易燒結性之氮化矽粉末反覆銳意研究之結果發現，藉由將具有特定比表面積及特定氧含量之非晶質 Si-N(-H) 系化合物容置於坩堝中，且於靜置狀態下於惰性氣體或還原性氣體環境下，藉由特定升溫速度以 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 之溫度燒成，可製得具有特定比表面積、

特定氧含量、特定 β 相之比例及特定粒度分布之氮化矽粉末，並發現若使用該粉末，則可製得緻密且同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體，以致完成本發明。

[0017]即，本發明是有關於一種氮化矽粉末，其比表面積為 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ ， β 相之比例小於40%，氧含量為0.20~0.95質量%，且利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰，該波峰之峰頂位於 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍與 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為0.5~1.5，並且藉由前述粒度分布測定所得之中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.5以上。

[0018]又，本發明之理想態樣是有關於前述之氮化矽粉末，其將粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑(μm)與粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑(μm)之差 $\Delta D_p(\mu\text{m})$ ，除以中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 所算出之比 $\Delta D_p/D_{50}$ 為1.10以上。

[0019]又，本發明之理想態樣是有關於前述氮化矽粉末，其中 β 相之比例為5~35質量%。

[0020]又，本發明之理想態樣是有關於前述氮化矽粉末，其藉由前述粒度分布測定所得之粒徑之最小值位於 $0.10\sim 0.30\mu\text{m}$ 之範圍，且藉由前述粒度分布測定所得之粒徑之最大值位於 $6\sim 30\mu\text{m}$ 之範圍。

[0021]又，本發明是有關於一種氮化矽燒結體，其係燒結前述氮化矽粉末而製得。

[0022] 又，本發明之理想態樣是有關於一種氮化矽燒結體，其含有氧化鎂及氧化釔作為前述氮化矽粉末之燒結助劑。

[0023] 又，本發明之理想態樣是有關於一種氮化矽燒結體，其室溫(25℃)熱傳導率為100W/m·K以上，室溫(25℃)三點彎曲強度為900MPa以上。

[0024] 又，本發明更有關於一種電路基板，其係使用前述氮化矽燒結體。

[0025] 又，本發明是有關於一種氮化矽粉末之製造方法，其將比表面積為300~800m²/g之非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，不使非晶質Si-N(-H)系化合物流動，且於含氮惰性氣體環境下或含氮還原性氣體環境下，以1400~1700℃之溫度燒成；其中，前述非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量為0.15~0.50質量%，且於前述燒成時，係在1000~1400℃之溫度範圍中以250~1000℃/小時之升溫速度加熱前述非晶質Si-N(-H)系化合物。

[0026] 又，本發明之理想態樣是有關於一種氮化矽粉末之製造方法，其將藉由前述燒成所得氮化矽粉末進行碎裂而不進行粉碎，而所得之氮化矽粉末之比表面積為4.0~9.0m²/g，β相之比例小於40質量%，氧含量為0.20~0.95質量%，且利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰，該波峰之峰頂位於0.4~0.7μm之範圍與1.5~3.0μm之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑0.4~0.7μm之範圍之峰頂的頻度/粒徑1.5~3.0μm之

範圍之峰頂的頻度)爲0.5~1.5，並且藉由前述粒度分布測定所得之中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 爲3.5以上。

發明效果

[0027]若藉由本發明，則可提供一種易燒結性之新穎之氮化矽粉末，其可製得緻密且同時具有優異之機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體。

[0028]又，若藉由本發明，則可提供一種緻密且同時具有優異之機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體。若藉由本發明，則可提供一種氮化矽燒結體，其雖然具有室溫下 $100\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上之高熱傳導率，卻也具有室溫下 900MPa 以上之高三點彎曲強度。

[0029]再者，若藉由本發明，則可提供一種同時具有優異之機械強度與高熱傳導率之電路基板。

[0030]若藉由有關本發明之氮化矽粉末之製造方法，則可提供一種易燒結性之新穎之氮化矽粉末，其可製得緻密且同時具有優異之機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體。

【圖式簡單說明】

[0031]圖1乃以模式顯示電路基板之截面。

圖2乃顯示實施例12及比較例5之氮化矽粉末利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0032]以下，詳細說明有關本發明之氮化矽粉末與藉其所製得之氮化矽燒結體、以及使用其之電路基板及該氮化矽粉末之製造方法之實施形態。

[0033](氮化矽粉末)

有關本發明之氮化矽粉末乃新穎之氮化矽粉末，其可製得習知技術中無法製得之同時具有高機械特性與高熱傳導率之氮化矽燒結體。以下，說明該有關本發明之氮化矽粉末。

[0034]有關本發明之氮化矽粉末，其比表面積為 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ ， β 相之比例小於40質量%，氧含量為0.20~0.95質量%，且利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線(以下，有時會記作粒度分布之頻度分布曲線)具有二個波峰，該波峰之峰頂位於 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍與 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為0.5~1.5，並且藉由前述粒度分布測定所得之中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.5以上。另，於下述中，有時會將前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)記作峰頂之頻度比。

[0035]有關本發明之氮化矽粉末之比表面積為 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍。若比表面積低於 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ ，則粒子之表

面能會變小。此種粉末難以燒結，所製得之燒結體之強度及熱傳導率容易降低。若比表面積大於 $9.0\text{m}^2/\text{g}$ ，則粒子之表面能大且容易燒結，再者，由於氧含量亦多，因此會更容易燒結，然而，由於燒結體中的 β 相之柱狀粒子異常粒成長或構成微細粒子，因此，所製得之燒結體之相對密度容易變得不均一。此時，所製得之燒結體並未均一地緻密化而無法獲得高機械特性。故，爲了製得同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體，原料之氮化矽粉末之比表面積必須爲 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍。較爲理想的是 $5.0\sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍。

[0036]有關本發明之氮化矽粉末之 β 相之比例乃小於40質量%。當 β 相之比例小於40質量%時，由於可促進燒結過程中再結晶化時之 β 相之柱狀粒子化，因此，燒結時之緻密化速度會增加。若 β 相之比例構成40質量%以上，則所製得之燒結體難以緻密化，且無法製得同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽。 β 相之比例宜爲5~35質量%。若爲該範圍，則所製得之燒結體特別容易緻密化。作爲有關本發明之氮化矽粉末之 β 相以外之相，基本上是由 α 相所構成，且於較佳態樣中，皆由 α 相與 β 相所構成。然而，可含有非晶質氮化矽等2.0質量%以下，更爲理想的是1.5質量%以下，作爲 α 相與 β 相以外之相。氮化矽粉末之 β 相之比例之測定方法是已知的。舉例言之，氮化矽以外之成分可進行組成分析來求取，氮化矽之 α 相與 β 相之比例可藉由實施例所揭示之方法來測定。非晶質氮化矽之比例可

依下述作成而藉由利用非晶質氮化矽之分解所產生的 NH_3 氣體之氮量來測定。將精秤之氮化矽粉末加入1.0N之 NaOH 水溶液中，且加熱、煮沸而僅將非晶質氮化矽分解，並使1%硼酸水溶液吸收藉此所產生的 NH_3 氣體，且藉由0.1N硫酸標準溶液，滴定吸收液中的 NH_3 量。又，自吸收液中的 NH_3 量算出分解所產生的氮量(分解氮量)。非晶質氮化矽之比例可藉由下述式(1)，自試料每1g之分解氮量與氮化矽之理論氮量39.94%算出。

$$\text{非晶質氮化矽之比例(質量\%)} = \text{試料每1g之分解氮量(g)} \times 100 / 39.94 \cdots (1)$$

[0037]有關本發明之氮化矽粉末之氧含量為0.20~0.95質量%。若氧含量小於0.20質量%，則氮化矽燒結體難以緻密化，因此，只要未增加燒結助劑之添加量，便無法製得緻密之氮化矽燒結體。若燒結助劑之添加量多，則無法提高熱傳導率，因此，無法製得同時具有高機械強度與熱傳導率之氮化矽燒結體。另一方面，若氧含量大於0.95質量%，則所製得之氮化矽燒結體容易緻密化，且機械強度容易提高，然而，並無法製得具有高熱傳導率之氮化矽燒結體。氮化矽粉末之氧含量宜為0.20~0.95質量%。

[0038]有關本發明之氮化矽粉末利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰，該波峰之峰頂之粒徑位於0.4~0.7 μm 之範圍與1.5~3.0 μm 之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑0.4~0.7 μm 之範圍之峰頂的頻度/粒徑1.5~3.0 μm 之範圍之峰頂的頻度)為

0.5~1.5。前述峰頂之頻度比宜為0.5~1.2。

[0039]當藉由前述粒度分布測定所得之頻度分布曲線僅具有一個波峰時，由於所製得之氮化矽燒結體難以緻密化，因此，機械強度與熱傳導率皆難以提高，且無法製得同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體。

[0040]當藉由前述粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰時，且該等波峰中粒徑較小者之峰頂的粒徑小於 $0.4\mu\text{m}$ 時，由於在燒結過程中粒徑小的氮化矽粒子會被拉進較大之氮化矽粒子而促進 β 相之粒成長，因此，構成燒結體的粒子中的粗大柱狀粒子之比例會增加，所製得之氮化矽燒結體之機械強度降低。

[0041]又，當藉由前述粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰時，且該等波峰中粒徑較大者之峰頂的粒徑大於 $3.0\mu\text{m}$ 時，由於燒結性差且無法緻密化，因此，所製得之氮化矽燒結體之機械強度與熱傳導率皆會降低。

[0042]又，當藉由前述粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰時，且該等波峰之二個峰頂中之一者或兩者的粒徑位於 $0.7\mu\text{m}$ 與 $1.5\mu\text{m}$ 之間時，由於成形密度不易提高，因此，所製得之氮化矽燒結體難以緻密化，其機械強度與熱傳導率皆會降低。

[0043]若粒度分布之頻度分布曲線中的二個波峰之峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)小於0.5或大於1.5，則所製得之氮化矽燒結體難以緻密化，其機械強度與熱傳導率皆

會降低。

[0044]有關本發明之氮化矽粉末宜為利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之粒度分布測定所得之粒徑之最小值乃位於 $0.10\sim 0.30\mu\text{m}$ 之範圍，藉由前述粒度分布測定所得之粒徑之最大值乃位於 $6\sim 30\mu\text{m}$ 之範圍。若粒徑之最小值及最大值位於該範圍，則可提高成形時之密度，所製得之氮化矽燒結體可輕易地緻密化，除此之外，由於所製得之氮化矽燒結體之微細組織之均一性提高，因此，特別是可製得同時具有高機械強度與熱傳導率之氮化矽燒結體。

[0045]有關本發明之氮化矽粉末宜為藉由前述利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之粒度分布測定所得之中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.5以上。在此，所謂中值粒徑 D_{50} 乃指體積基準之粒徑分布中自粒徑較小者朝較大者積算之體積構成全體體積之50%時之粒徑，所謂 D_{BET} 乃指將氮化矽粉末假設為球形而自前述藉由BET法所測定之氮化矽粉末之比表面積所算出之粒子之直徑(粒徑)。當 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 小於3.5時，難以製得同時具有高機械強度與熱傳導率之氮化矽燒結體。又，有關本發明之氮化矽粉末之 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 宜為10以下。若 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為10以下，則所製得之氮化矽燒結體之翹曲或變形會減少之故。 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 之下限值宜為4。若 D_{50}/D_{BET} 值為4以上，則特別是可輕易地製得同時具有高

機械強度與熱傳導率之氮化矽燒結體。

[0046]又，有關本發明之氮化矽粉末宜為將粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑(μm)與粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑(μm)之差除以 $D50(\mu\text{m})$ 所算出之各峰頂之粒徑(μm)之差 ΔD_p 相對於中值粒徑 $D50$ 之比 $\Delta D_p/D50$ 為1.10以上。若其為1.10以上，則特別容易製得高熱傳導率之燒結體之故。 $\Delta D_p/D50$ 之上限值宜為3。若 $\Delta D_p/D50$ 為3以下，則所製得之氮化矽燒結體特別容易緻密化，特別是可輕易地製得同時具有高機械強度與熱傳導率之氮化矽燒結體。

[0047]有關本發明之氮化矽粉末乃新穎之氮化矽粉末，其比表面積為 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ ， β 相之比例小於40質量%，又，氧含量為0.20~0.95質量%，藉由利用雷射繞射散射法之體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線乃具有二個波峰，該波峰之峰頂位於 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍與 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為0.5~1.5，藉由粒度分布測定所得之中值粒徑 $D50(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D50/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.5以上，並適合作為同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體之原料。藉由使用有關本發明之氮化矽粉末，可提供一種氮化矽燒結體，其雖然具有室溫下 $100\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上之高熱傳導率，卻也具有室溫下900MPa以上之高三點彎曲強度。

[0048](氮化矽燒結體及使用其之電路基板)

其次，說明有關本發明之氮化矽燒結體及使用其之電路基板。

[0049]有關本發明之氮化矽燒結體乃藉由以下製造方法來製作。混合有關本發明之氮化矽粉末與燒結助劑，並將所製得之混合粉末成形，再者，藉由燒結所製得之成形體，可製造有關本發明之同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體。抑或可一面同時地進行成形與燒結，一面製造有關本發明之同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體。有關本發明之氮化矽燒結體雖然具有室溫下 $100\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，更為理想的是 $105\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上，進而是 $110\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上之高熱傳導率，卻也可具有室溫下 900MPa 以上，更為理想的是 1000MPa 以上，進而是 1100MPa 以上之高三點彎曲強度。

[0050]於本發明中，可將氧化釔、鑷系稀土類氧化物、氧化鎂等燒結助劑單獨或適當地組合而視目的使用。又，其他亦可將 MgSiN_2 、 Mg_2Si 等鎂化合物、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、氧化硼、氧化鈣等單獨或與氧化釔、鑷系稀土類氧化物、氧化鎂等之至少一者適當地組合而使用。有關本發明之氮化矽燒結體宜為以下燒結體，即：使用由氧化鎂及氧化釔所構成的粉末作為燒結助劑，並燒結有關本發明之氮化矽粉末而製得。這是因為特別是在高水準下可兼顧高強度與高熱傳導率之故。

[0051]燒結助劑之添加量雖然亦視燒結助劑之種類而

不同，然而，一般而言，以氮化矽粒子與燒結助劑之合計為基準而宜為1.0~10.0質量%，進而是1.5~7.0質量%。燒結助劑之種類宜為氧化鎂與選自於Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Yb中之1種或2種以上之元素之氧化物之組合。舉例言之，宜為氧化鎂及氧化釔分別為0.5~2.5質量%、1.0~4.5質量%，且合計為1.5~7.0質量%。

[0052]有關本發明之氮化矽粉末與燒結助劑之混合方法只要是該等可均一地混合之方法，則無論濕式、乾式而可為任何方法，且可使用旋轉磨機、桶磨機、振動磨機等公知方法。舉例言之，可採用以下方法，即：將水等作為分散介質，並將氮化矽粉末、燒結助劑、成形用黏結劑及分散劑進行球磨機混合後，噴霧乾燥而將混合粉末作成顆粒狀。

[0053]混合粉末之成形方法可使用壓製成形、澆鑄成形、押出成形、射出成形、排泥成形、冷均壓成形等公知方法。舉例言之，可採用以下CIP(冷均壓)成形，即：將所製得之顆粒狀混合粉末填充於橡膠製之模型中，並施加壓力而製得成形體。

[0054]成形體之燒結方法只要是所製得之燒結體緻密化之方法，則可為任何方法，可採用在氮或混合有氮之氬等惰性氣體環境下之常壓燒結，或是將在氮或混合有氮之氬等惰性氣體環境下之氣壓提高為0.2~10MPa之氣壓燒結。燒結一般可使用氮氣，並於常壓燒結下為1700~1800℃、氣

壓燒結下為1800~2000℃之溫度範圍中進行。

[0055]又，亦可採用熱壓製，其屬於同時地進行成形與燒結之方法。利用熱壓製之燒結通常可於氮環境氣體下，於壓力0.2~10MPa、燒結溫度1950~2050℃之範圍中進行。

[0056]藉由將所製得之氮化矽燒結體進行HIP(熱均壓)處理，可進一步地提升強度。HIP處理通常可於氮環境氣體下，於壓力30~200MPa、燒結溫度2100~2200℃之範圍中進行。

[0057]所製得之氮化矽燒結體宜相對密度為96%以上，進而是97%以上，更為理想的是98%以上。氮化矽燒結體之相對密度乃將氮化矽燒結體之密度作成相對於氮化矽之真密度之相對密度，並藉由百分率來表示。若相對密度低，則難以增加機械強度。

[0058]又，有關本發明之電路基板可藉由以下方法來製造。所謂電路基板乃業已於表面形成電子電路之板狀零件，或是用以於表面形成電子電路(不含電子電路)之零件。圖1中以模式顯示電路基板之截面。於圖1之例中，由氮化矽燒結體所構成的板狀基板1之表面乃具有電子電路2或用以形成電子電路之導電性材料層2。

[0059]有關本發明之電路基板可依下述作成來製造，即：藉由研削等將有關本發明之氮化矽燒結體加工成板狀，並將金屬片等接合於所製得之板狀燒結體後，藉由蝕刻等除去金屬片之一部分而於板狀燒結體之表面形成導體電路圖案等。

[0060]又，其他方法可列舉如以下方法。於有關本發明之氮化矽粉末中加入燒結助劑、有機黏結劑等而調整原料混合體，其次，將所製得之原料混合體藉由如刮刀片法般之片成形法製得成形體(生胚片，green sheet)。然後，於成形體表面網版印刷導體形成用糊，並形成預定形狀之導體電路圖案。藉由脫脂處理除去有機黏結劑，並將所製得業已形成圖案之成形體於惰性氣體環境中燒成而可製造有關本發明之電路基板。

[0061](氮化矽粉末之製造方法)

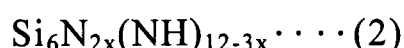
有關本發明之氮化矽粉末可依下述理想地製造，即：將比表面積為 $300\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為 $0.15\sim 0.50$ 質量%之非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，且於含氮惰性氣體環境下或含氮還原性氣體環境下，於 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 之溫度範圍中以 $250\sim 1000^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之升溫速度加熱，並藉由 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 之溫度燒成。

[0062](非晶質Si-N(-H)系化合物之製造方法)

說明可使用作為原料以製造有關本發明之氮化矽粉末之非晶質Si-N(-H)系化合物之製造方法。

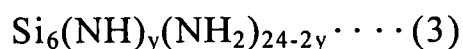
[0063]於本發明中，燒成非晶質Si-N(-H)系化合物而可製造結晶質氮化矽粉末。本發明中使用的非晶質Si-N(-H)系化合物乃指含有將二醯亞胺矽、四醯胺矽、氯亞胺矽等含氮矽烷化合物之一部分或全部加熱分解而得之Si、N及H之各元素之非晶質Si-N(-H)系化合物，或是含有Si及N之非晶質氮化矽，並藉由以下組成式(1)來表示。另，於本發明

中，非晶質Si-N(-H)系化合物在以下組成式(2)中，包含所有自藉由x=0.5來表示之 $\text{Si}_6\text{N}_1(\text{NH})_{10.5}$ 至藉由x=4來表示之非晶質氮化矽之一系列化合物，且藉由x=3來表示之 $\text{Si}_6\text{N}_6(\text{NH})_3$ 被稱作矽氮亞胺。如後述，非晶質Si-N(-H)系化合物可含有原料之含氮矽烷化合物所含有之氧，及/或加熱分解含氮矽烷化合物時來自環境氣體中的氧之氧。



(不過，式中，x=0.5~4，且於組成式中雖未載明，但包含有含氧或鹵素作為雜質之化合物。)

[0064]本發明中的含氮矽烷化合物乃使用二醯亞胺矽、四醯胺矽、氮亞胺矽等。該等化合物乃藉由以下組成式(3)來表示。於本發明中，權宜上將以下組成式(3)中藉由y=8~12來表示之含氮矽烷化合物標示為二醯亞胺矽。如後述，含氮矽烷化合物可含有氣相合成含氮矽烷化合物時來自環境氣體中的氧之氧，或是液相合成含氮矽烷化合物時來自反應溶劑中的水分之氧。



(不過，式中，y=0~12，且於組成式中雖未載明，但包含有含鹵素作為雜質之化合物。)

[0065]本發明中的非晶質Si-N(-H)系化合物可藉由公知方法來製造，舉例言之，可藉由下述等來製造，即：於氮或氨氣環境氣體下，藉由1200℃以下之溫度加熱分解前述含氮矽烷化合物之方法；於高溫下使四氯化矽、四溴化矽、四碘化矽等鹵化矽與氨反應之方法。

[0066]爲了製造有關本發明之氮化矽粒子所使用的非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積可爲 $300\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 。若非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積爲該範圍，則可輕易地將燒成時之氮化矽之結晶化反應控制在適切之速度，因此，可輕易地將所製得之氮化矽粉末之比表面積調整爲 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍。

[0067]若非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積小於 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，則於燒成時之 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ ，特別是於 $1100\sim 1250^\circ\text{C}$ 之溫度範圍中會引起非常急遽之結晶化反應，造成粒徑小的粒子之比例增加，特別是由於亦生成粒徑小的粒子，因此，所製得之氮化矽粉末之比表面積容易變大，且粒徑之最小值容易變小。又，所製得之氮化矽粉末容易變成如下，即：藉由利用雷射繞射散射法之體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線僅具有一個在粒徑較小之範圍有峰頂的波峰。即使燒結此種氮化矽粉末，所製得之氮化矽燒結體亦難以緻密化，且機械強度與熱傳導率皆難以提高。又，對於在批式爐及推式裝置中使用的燒成容器之結晶化發熱損害大，並有成爲使製造成本惡化之原因之虞。

[0068]又，若非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積大於 $800\text{m}^2/\text{g}$ ，則由於結晶化反應緩慢地進行，因此，所製得之氮化矽粉末乃粒徑大的粒子之比例容易變大，且比表面積容易小於 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 。又，粒度分布之頻度分布曲線僅於粒徑大之範圍中具有一個波峰，或者即便是在具有二個波峰時，粒徑較大者之峰頂之粒徑亦容易大於 $3.0\mu\text{m}$ 。即使燒結此種

氮化矽粉末，所製得之氮化矽燒結體亦難以緻密化，且機械強度與熱傳導率皆不易提高。又，若非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積大於 $800\text{m}^2/\text{g}$ ，則即便是在含有些微氧或水分之環境氣體中亦可輕易地進行氧化，因此，難以調節供燒成之非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量。

[0069]非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積可藉由構成其原料的含氮矽烷化合物之比表面積與加熱分解含氮矽烷化合物時之最高溫度來調節。含氮矽烷化合物之比表面積越大，又，前述加熱分解時之最高溫度越低，越可增加非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積。當含氮矽烷化合物為二醯亞胺矽時，含氮矽烷化合物之比表面積可藉由例如專利文獻5所示之公知方法，即，改變使鹵化矽與液氨反應時的鹵化矽與液氨之比率(鹵化矽/液氨(體積比))之方法來調節。藉由增加前述鹵化矽/液氨，可增加含氮矽烷化合物之比表面積。

[0070]使用於本發明之氮化矽粒子之製造的非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量可為0.15~0.50質量%。

[0071]若原料中使用氧含量多的非晶質Si-N(-H)系化合物，則由於結晶化自高溫開始並急速地進行，因此，結晶核之生成比例會變大。其結果，所製得之氮化矽粉末乃一次粒子容易變小，且比表面積容易變大。

[0072]若非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量多於0.50質量%，則所製得之氮化矽粉末除了氧含量變多之外，一次粒子容易變小，且比表面積容易大於 $9.0\text{m}^2/\text{g}$ 。又， β 相之

比例容易變小。又，粒度分布之頻度分布曲線容易變成如下，即：僅具有一個在粒徑小於 $0.4\mu\text{m}$ 之範圍有峰頂的波峰。除了非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量多之外，若使非晶質Si-N(-H)系化合物一面流動，一面增加 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍之升溫速度而燒成，則所製得之氮化矽粉末乃一次粒子小的粒子之比例容易變得更大，亦會有該等之一部分熔融而形成較大之粒子之情形，此時，粒度分布之頻度分布曲線雖然有時具有二個波峰，但粒徑較大者之峰頂之粒徑容易大於 $3.0\mu\text{m}$ 。又，所製得之氮化矽粉末乃氧含量容易大於 0.95% 。即使燒結此種氮化矽粉末，所製得之氮化矽燒結體亦難以緻密化，且即便可緻密化，燒結體之機械強度亦容易降低。又，由於氧含量多，因此，熱傳導率亦不易提高。

[0073]若原料中使用氧含量少的非晶質Si-N(-H)系化合物，則由於結晶化自低溫開始並緩慢地進行，因此，於結晶化過程中，相較於結晶核之生成，結晶之成長會優先地進行。其結果，所製得之氮化矽粉末乃粒徑大的粒子之比例變大，且比表面積容易變小。

[0074]特別是若有關本發明之非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量小於 0.15% ，則所製得之氮化矽粉末除了氧含量減少之外，一次粒子容易變大，且比表面積容易小於 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 。又， β 相之比例容易變大。又，粒度分布之頻度分布曲線容易變成如下，即：僅具有一個在粒徑大於 $0.7\mu\text{m}$ 之範圍有峰頂的波峰。若原料中使用比表面積較大的非晶

質Si-N(-H)系化合物，則所製得之氮化矽粉末會有一部分之粒子粗大化之情形，此時，粒度分布之頻度分布曲線雖然有時具有二個波峰，但粒徑較大者之峰頂卻大於 $3.0\mu\text{m}$ 。又，所製得之氮化矽粉末乃氧含量容易變小。即使燒結此種氮化矽粉末，所製得之氮化矽燒結體亦難以緻密化，且機械強度與熱傳導率皆不會提高。

[0075]非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量可藉由控制含氮矽烷化合物之氧量與加熱分解含氮矽烷化合物時之環境氣體中的氧分壓(氧濃度)及/或流量來調節。含氮矽烷化合物之氧量越少，又，前述加熱分解時之環境氣體中的氧分壓及/或流量越低，越可減低非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量。又，含氮矽烷化合物之氧量越多，又，前述加熱分解時之環境氣體中的氧分壓及/或流量越多，越可增加非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量。在以氣相使四氯化矽、四溴化矽、四碘化矽等鹵化矽與氨反應時，含氮矽烷化合物之氧含量可藉由該反應時之環境氣體中的氧濃度來調節，在使前述鹵化矽與液氨反應時，可藉由控制甲苯等有機反應溶劑中的水分量來調節。有機反應溶劑中的水分量越少，越可減低含氮矽烷化合物之氧含量，有機反應溶劑中的水分量越多，越可增加含氮矽烷化合物之氧含量。

[0076](氮化矽粉末自非晶質Si-N(-H)系化合物之製造方法)

說明有關本發明之氮化矽粉末之製造方法。

[0077]有關本發明之氮化矽粉末可依下述來製造，即：

將比表面積為 $300\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為 $0.15\sim 0.50\%$ 之非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，不使非晶質Si-N(-H)系化合物流動，且於含氮惰性氣體環境下或含氮還原性氣體環境下，在 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 之溫度範圍中以 $250\sim 1000^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之升溫速度加熱前述非晶質Si-N(-H)系化合物，並藉由 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 之保持溫度燒成。

[0078]於本發明之氮化矽粉末之製造中，宜將藉由前述方法(加熱分解含氮矽烷化合物之一部分或全部)所得非晶質Si-N(-H)系化合物進行碎裂而不進行粉碎，來適當地使用業已碎裂之非晶質Si-N(-H)系化合物。若藉由前述方法，則所得非晶質Si-N(-H)系化合物無須粉碎、分級，而是僅藉由碎裂即可具有使用於有關本發明之氮化矽粉末之製造方法之非晶質Si-N(-H)系化合物所要求的比表面積及氧含量等特性。又，藉由將粒子進行碎裂而不進行粉碎，可減低取得成本，同時防止金屬或樹脂等異物混入粒子中。異物混入最終之氮化矽粉末中容易成為燒結體之破壞起點，並有降低燒結體之機械強度之虞。較為理想的是將業已碎裂之非晶質Si-N(-H)系化合物其至少一部分成形為顆粒狀後，容置於坩堝中並燒成。藉由將非晶質Si-N(-H)系化合物進行碎裂，且將其至少一部分成形為顆粒狀並燒成，可輕易地抑制針狀結晶粒子及微粒子之生成。其結果，可輕易地製得以下氮化矽粉末，即：粒徑之最小值相對地變大，又，粒狀粒子之比例相對地變大而可進一步地提高燒結體之密度。又，可輕易地調節非晶質Si-N(-H)系化合物於坩堝中的填充

密度。

[0079]前述碎裂宜對成形前之非晶質Si-N(-H)系化合物進行成未殘留大於 $50\mu\text{m}$ 之凝集粒子，特別理想的是進行成未殘留大於 $30\mu\text{m}$ 之凝集粒子。在此，所謂非晶質Si-N(-H)系化合物之碎裂乃與以一次粒子之破壞為目的之粉碎不同，而是在較大凝集粒子之凝集或消除凝集之目的下所進行之處理。在進行碎裂處理時，宜將非晶質Si-N(-H)系化合物與磨球一同容置於罐體中而進行振動球磨機處理。振動球磨機處理宜使用內壁面業已藉由樹脂襯砌之罐體；以及業已藉由樹脂襯砌之磨球或氮化矽燒結體製磨球。又，為了抑制非晶質Si-N(-H)系化合物之氧化，非晶質Si-N(-H)系化合物之碎裂宜於氮環境氣體下等惰性氣體環境下進行。振動球磨機處理可採用批式振動球磨機處理、連續式振動球磨機處理中之任一者，且前述批式振動球磨機處理乃將碎裂前之粉末容置於罐體中而進行處理，前述連續式振動球磨機處理乃一面將碎裂前之粉末自進料器連續供給至罐體內，一面進行處理。可配合處理量，選擇批式或連續式振動球磨機處理中之任一者。

[0080]又，在將非晶質Si-N(-H)系化合物之至少一部分成形為顆粒狀時，宜於氮環境氣體下，使用新東工業股份有限公司製壓塊機BGS-IV型，成形為厚度 6mm ×短軸徑 8mm ×長軸徑 12mm ~厚度 8mm ×短軸徑 12mm ×長軸徑 18mm 之杏仁狀，且於氮環境氣體下表觀密度構成 $0.40\sim 0.60\text{g/cm}^3$ 。在此，非晶質Si-N(-H)系化合物之顆粒狀成形物之表觀密度

乃藉由浸液使用正己烷之阿基米德法來測定。藉由將非晶質Si-N(-H)系化合物之至少一部分作成此種顆粒狀成形物，供燒成之非晶質Si-N(-H)系化合物於坩堝中的填充密度會特別容易調節。

[0081]所謂將有關本發明之非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，且不使非晶質Si-N(-H)系化合物流動而燒成，乃指將非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，且於使非晶質Si-N(-H)系化合物於坩堝內靜置之狀態下，使用批式爐、推式連續爐等來燒成，並有別於使用旋窯爐等，使非晶質Si-N(-H)系化合物一面流動一面燒成。即，容置有非晶質Si-N(-H)系化合物之坩堝可於加熱爐內靜置或移動，然而，非晶質Si-N(-H)系化合物乃指於坩堝內靜置且未流動。

[0082]若使用旋窯爐等，使有關本發明之非晶質Si-N(-H)系化合物一面流動一面燒成，則所製得之氮化矽粉末乃藉由粒度分布測定所得之頻度分布曲線僅於粒徑較小之範圍具有一個波峰，或者即便是在具有二個波峰時，粒徑較大者之峰頂之頻度亦會變小，且峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)容易大於1.5。即使燒結此種氮化矽粉末，亦難以製得有關本發明之機械強度與熱傳導率兩者高之氮化矽燒結體。

[0083]於本發明中，使用於非晶質Si-N(-H)系化合物之燒成之坩堝並無特殊之限制，然而，宜使用具有坩堝底面之邊或直徑為15mm以上且高度為150mm以上之內部尺寸

之坩堝。舉例言之，宜使用具有底面之邊為15mm以上且高度為150mm以上之內部尺寸之箱型(有底角筒狀)坩堝，或是具有底面之內徑為15mm以上且高度為150mm以上之內部尺寸之圓筒狀坩堝等。若由生產性之觀點來看，則宜使用內部業已藉由格子板分隔成具有15mm以上之間隔且底面之邊為150mm以上之箱型坩堝，或是內部業已藉由配置成同心圓狀之圓筒分隔成具有15mm以上之間隔且底面之內徑為150mm以上之有底圓筒狀坩堝等。若由坩堝及容置其之燒成爐之成本觀點來看，則坩堝不宜過大，且宜使用具有一邊之尺寸或內徑為400mm以下且高度為600mm以下之內部尺寸之坩堝。舉例言之，宜使用專利文獻6及專利文獻7之實施例所揭示之坩堝等。

[0084]於本發明中，非晶質Si-N(-H)系化合物並無特殊之限制，然而，宜藉由0.10~0.55g/mL之填充密度容置於坩堝中並燒成。填充密度可藉由非晶質Si-N(-H)系化合物之顆粒狀成形物之比例輕易地調節，且宜將顆粒狀成形物之比例作成50質量%以上，並將填充密度作成0.25~0.50g/mL。

[0085]於本發明中，燒成時之最高溫度為1400~1700℃之範圍。若燒成溫度低於1400℃，則所製得之氮化矽粉末之 β 相之比例容易變小。又，亦會有結晶化度降低之情形。又，若燒成溫度高於1700℃，則所製得之氮化矽粉末乃熔融粒子之比例變大，藉由粒度分布測定所得之頻度分布曲線有時會變成如下，即：具有在大於3.0 μm 之範圍有峰頂的波峰。再者，若燒成溫度高於1750℃，則會開始氮化矽粉

末之分解。即使燒結藉由低於 1400°C 之最高溫度燒成所製得之氮化矽粉末，或是藉由高於 1700°C 之最高溫度燒成所製得之氮化矽粉末，亦都不易製得機械强度高之燒結體與熱傳導率高之燒結體。燒成溫度若為 $1400\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 之範圍，則無特殊之限制，然而，宜為 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ ，進而是 $1450\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 之範圍。又，於燒成時之最高溫度(或燒成溫度)中，宜保持0.25小時以上，更為理想的是0.25~2.0小時。

[0086]於本發明中，乃將上述非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，且於 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍中乃藉由 $250\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 之升溫速度加熱並燒成。該 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍中的升溫速度宜為 $300\sim 900^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 。在燒成時之 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍中的升溫速度小於 $250^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 之情形時，所製得之氮化矽粉末乃比表面積容易變得較小，藉由粒度分布測定所得之頻度分布曲線變得陡峭，並容易變成僅於粒徑較大之範圍具有一個波峰。又，所製得之氮化矽粉末乃 β 相之比例容易變小。即使燒結此種氮化矽粉末，亦不易製得有關本發明之機械強度與熱傳導率兩者高之氮化矽燒結體。

[0087]在燒成時之 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍中的升溫速度大於 $1000^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 之情形時，所製得之氮化矽粉末乃比表面積容易變得較大，藉由粒度分布測定所得之頻度分布曲線變得寬闊，並容易變成僅具有一個在粒徑較小之範圍有峰頂的波峰。又，所製得之氮化矽粉末乃 β 相之比例容易變大。即使燒結此種氮化矽粉末，亦不易製得有關本發明

之機械強度與熱傳導率兩者高之氮化矽燒結體。

[0088]於本發明中，將比表面積較大且以往所無氧含量少的非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，且於1000~1400℃之溫度範圍中，令將非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中並燒成時之升溫速度為低於習知，亦即以250~1000℃/小時之升溫速度加熱並燒成，藉此可製得以往所無之有關本發明之氮化矽粉末，其可製造緻密且同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體。

[0089]於本發明中，燒成後之氮化矽粉末宜進行碎裂而無須進行粉碎處理。藉由將粒子進行碎裂而不進行粉碎，可減低成本，同時防止金屬或樹脂等異物之混入，或是氧含量之過度增加。異物混入最終之氮化矽粉末中容易成為燒結體之破壞起點，並使燒結體之機械強度降低，氧含量之過度增加則有降低熱傳導率之虞。在進行碎裂處理時，宜作為碎裂處理的是與非晶質Si-N(-H)系化合物之碎裂相同之處理，並非是破壞氮化矽粉末之一次粒子之粉碎處理，而是消除較大凝集粒子之凝集之處理。在進行碎裂處理時，宜將氮化矽粉末與磨球一同容置於罐體中而進行振動球磨機處理，或是進行噴射磨機處理。在進行振動球磨機處理時，宜使用內壁面業已藉由樹脂襯砌之罐體；以及業已藉由樹脂襯砌之磨球或氮化矽燒結體製磨球。在進行噴射磨機處理時，宜藉由業已藉由氮化矽燒結體襯砌之噴射磨機進行碎裂處理。又，進行碎裂處理時之環境氣體並無特殊之限制，可為氮等惰性氣體環境下、大氣等含氧環境氣體

下之任一者。在藉由振動球磨機處理進行碎裂時，可採用批式振動球磨機處理、連續式振動球磨機處理中之任一者，且前述批式振動球磨機處理乃將碎裂前之粉末容置於罐體中而進行處理，前述連續式振動球磨機處理乃一面將碎裂前之粉末自進料器連續供給至罐體內，一面進行處理。可配合處理量，選擇批式或連續式振動球磨機處理中之任一者。藉由進行如上述碎裂處理，可將所製得之氮化矽粉末藉由粒度分布測定所得之粒徑之最大值作成 $30\mu\text{m}$ 以下，因此，可製得以下氮化矽粉末，即：藉由粒度分布測定所得之粒徑之最小值乃位於 $0.10\sim 0.30\mu\text{m}$ 之範圍，藉由粒度分布測定所得之粒徑之最大值乃位於 $6\sim 30\mu\text{m}$ 之範圍。若原料中使用此種氮化矽粉末，則可輕易地提高氮化矽粉末之成形體之密度，舉例言之，在單軸成形氮化矽粉末時，藉由以 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ 之壓力成形，可使成形體密度大於48%。

[0090]藉由有關本發明之氮化矽粉末之製造方法，始可製得以下氮化矽粉末，即其比表面積為 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ ， β 相之比例小於40%，氧含量為0.20~0.95質量%，且利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰，該波峰之峰頂位於 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍與 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍，且峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為0.5~1.5，並且藉由前述粒度分布測定所得之中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.5以上。若藉由有關本發

明之氮化矽粉末之製造方法，則即使燒成後未進行粉碎或分級，亦可製得具有以上特徵之粒度分布之氮化矽粉末。

[0091]有關本發明之氮化矽粉末之製造方法乃以下氮化矽粉末之製造方法，即：將相較於以往氧含量相當少的非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，且於1000~1400℃之溫度範圍中，乃藉由250~1000℃/小時之以往所無之大的升溫速度加熱並燒成。以往，粒狀且粒度分布陡峭之氮化矽粉末被認為是適合用以製得緻密且高強度之燒結體之氮化矽粉末，為了調製此種氮化矽粉末，如專利文獻5之段落[0050]~[0053]所揭示，在將非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中並燒成而製造氮化矽粉末時，一般認為必須使用氧含量多的非晶質Si-N(-H)系化合物，並減低升溫速度來燒成。

[0092]藉由燒成非晶質Si-N(-H)系化合物所製得之氮化矽粉末會藉由非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量、其燒成時之溫度或環境及伴隨著巨大發熱之結晶化時之升溫速度等，改變粒徑及粒子形態。這是因為該等因子會對氮化矽之結晶化機制帶來巨大影響之故。舉例言之，在將非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中並燒成時，若無法將伴隨著氮化矽之結晶化所產生的結晶化熱有效地除熱，則容易引起氮化矽急遽之結晶化。若引起氮化矽急遽之結晶化，則所製得之氮化矽粉末容易變成以下氮化矽粉末，即：含有許多微粒子之凝集粒子或業已柱狀結晶化或針狀結晶化之粗大粒子，成形體密度不易提高且燒結性差。

[0093]即便是在將非晶質 Si-N(-H) 系化合物容置於坩堝中並燒成時，若減緩燒成時之升溫速度而可一面將結晶化熱充分地除熱一面加熱，則可減緩結晶化速度，因此，可抑制氮化矽急遽之結晶化，且可抑制柱狀結晶化或針狀結晶。不過，若升溫速度緩慢，則容易粒成長，所製得之氮化矽粉末之粒徑容易變得粗大。爲了製得即使減緩升溫速度亦適合於燒結之適度小粒徑之氮化矽粉末，燒成時必須同時生成許多氮化矽之結晶核，且原料中必須使用可產生許多促進結晶核生成之 SiO 氣體之氧含量多的非晶質 Si-N(-H) 系化合物。依據上述理由，在將非晶質 Si-N(-H) 系化合物容置於坩堝中並燒成而製造氮化矽粉末時，一般認爲必須使用氧含量多的非晶質 Si-N(-H) 系化合物，且將升溫速度作成最大亦爲 200°C / 小時來燒成。在將非晶質 Si-N(-H) 系化合物容置於坩堝中並燒成時，使用氧含量少的非晶質 Si-N(-H) 系化合物與加速升溫速度來燒成非晶質 Si-N(-H) 系化合物並不被認爲是適合作爲製得燒結性優異之氮化矽之方法。

[0094]本發明特意進行以下一般認爲不適合作爲將非晶質 Si-N(-H) 系化合物容置於坩堝中並燒成之氮化矽粉末之製造方法者，即：使用以往所無氧含量極少的非晶質 Si-N(-H) 系化合物，以及採用極大之升溫速度，卻也意外發現可製造一種燒結性優異之氮化矽粉末，其適合作爲同時具有高機械強度與高熱傳導率之氮化矽燒結體之原料。

[0095]又，若藉由本發明之氮化矽粉末之製造方法，則

無須粉碎、分級而只要藉由碎裂，即可製造具有本發明之氮化矽粉末所要求的比表面積、氧含量、粒度分布、 D_{50}/D_{BET} 等特性之氮化矽粉末。又，藉由將粒子進行碎裂而不進行粉碎，可減低製造、取得成本，同時防止金屬或樹脂等異物混入粉末中，或是氧含量之過度增加。異物混入氮化矽粉末中容易成為燒結體之破壞起點，並使燒結體之機械強度降低，氧含量之過度增加則有降低燒結體之熱傳導率之虞。

實施例

[0096]以下，舉出具體例，更詳細說明本發明。

[0097]有關本發明之氮化矽粉末及使用該氮化矽粉末所製造之氮化矽燒結體之各參數乃藉由以下方法來測定。

[0098](非晶質Si-N(-H)系化合物之組成分析方法)

非晶質Si-N(-H)系化合物之矽(Si)含量乃藉由根據「JIS R1603精密陶瓷用氮化矽微粉末之化學分析方法」之「7 全矽之定量方法」的ICP發光分析來測定，氮(N)含量乃藉由根據「JIS R1603精密陶瓷用氮化矽微粉末之化學分析方法」之「8 全氮之定量方法」的水蒸氣蒸餾分離中和滴定法來測定。又，氧(O)含量乃藉由根據「JIS R1603精密陶瓷用氮化矽微粉末之化學分析方法」之「10 氧之定量方法」的惰性氣體熔解-二氧化碳紅外線吸收法(力可(LECO)公司製，TC-136型)來測定。然而，為了抑制非晶質Si-N(-H)系化合物之氧化，在利用ICP發光分析或水蒸氣蒸餾分離中和滴定法之矽、氮含量測定時，乃將瀕臨測定用之試料前處理前

的試料保管時之環境氣體作成氮環境氣體，又，在利用紅外線吸收法之氧含量測定時，乃將瀕臨測定前的試料保管時及測定時之環境氣體作成氮環境氣體。非晶質Si-N(-H)系化合物之氫(H)含量乃作成自非晶質Si-N(-H)系化合物之全量扣除矽(Si)、氮(N)及氧(O)含量之剩餘部分，並根據化學計量組成算出而求取。依據上述，求取Si、N及H之比，並決定非晶質Si-N(-H)系化合物之組成式。

[0099](氮化矽粉末及非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積及BET徑 D_{BET} 之算出方法)

有關本發明之氮化矽粉末及非晶質Si-N(-H)系化合物之比表面積乃使用山技(Mountech)公司製Macrosorb而藉由利用氮氣吸附之BET一點法來測定。

又，BET徑 D_{BET} 乃假設為構成粉末的所有粒子為相同粒徑之球體，並自下述式(4)來求取。

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

在此， ρ_s 為氮化矽之真密度(藉由 α -Si₃N₄之真密度3.186g/cm³、 β -Si₃N₄之真密度3.192g/cm³及 α 相與 β 相之比，算出平均真密度，並作成真密度。)，S為比表面積(m²/g)。

[0100](氮化矽粉末之氧含量之測定方法)

有關本發明之氮化矽粉末之氧含量乃藉由根據「JIS R1603精密陶瓷用氮化矽微粉末之化學分析方法」之「10 氧之定量方法」的惰性氣體熔解-二氧化碳紅外線吸收法(力可(LECO)公司製，TC-136型)來測定。

[0101](氮化矽粉末之粒度分布之測定方法)

有關本發明之氮化矽粉末之粒度分布乃藉由雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置(日機裝股份有限公司製 MICROTRAC MT3000)，測定依下述所調製之稀溶液，即：將試料放入六偏磷酸鈉0.2質量%水溶液中，並使用安裝有直徑26mm之不鏽鋼製中心錐之超音波均質機，藉由300W之輸出進行分散處理6分鐘。自所得之頻度分布曲線與其數據，求取波峰之峰頂之粒徑與頻度(vol%)、粒徑之最小值及最大值、中值粒徑(D50)。

[0102](氮化矽粉末之粒子形態觀察方法)

氮化矽粉末之粒子形態觀察乃藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)及穿透型電子顯微鏡(TEM)觀察來進行。

[0103](氮化矽粉末之 β 相之比例之測定方法)

有關本發明之氮化矽粉末之 β 相之比例乃自藉由X射線繞射測定所得之氮化矽粉末之X射線繞射數據，確認實質上僅由 α 型氮化矽與 β 型氮化矽所構成(未觀察到 α 型氮化矽與 β 型氮化矽以外之繞射波峰)，並藉由裏特沃爾德解析，算出氮化矽之 α 分率與 β 分率，且藉由 β 分率除以 α 分率與 β 分率之和來求取。此時之X射線繞射測定乃靶材使用銅之管球，又，使用石墨單光儀，並採用於繞射角(2θ) $15\sim 80^\circ$ 之範圍每 0.02° 步進掃描X射線檢測器之定時步進掃描法來進行。

[0104](電路基板用燒結體之製作及評價方法)

使用乙醇作為介質，並藉由球磨機，將業已於氮化矽

粉末94.5質量份中添加氧化鈮3.5質量份及氧化鎂2質量份作為燒結助劑之摻合粉濕式混合12小時後，進行減壓乾燥。藉由50MPa之成形壓力，將所製得之混合物模具成形為62mm×62mm×厚度7.3mm之形狀及12.3mmφ×厚度3.2mm之形狀後，藉由150MPa之成形壓力進行CIP成形。將所製得之成形體放入氮化硼製坩堝中，並於利用氮氣之0.8MPa之加壓環境氣體下，藉由1900℃燒結22小時。將所製得之燒結體切削研磨加工，並製作根據JIS R1601的3mm×4mm×40mm之彎曲試驗片，以及根據JIS R1611的熱傳導率測定用之10mmφ×2mm之試驗片。藉由阿基米德法，測定燒結體之相對密度。使用英斯特朗(INSTRON)公司製萬能材料試驗機，並藉由根據JIS R1601的方法，測定室溫彎曲強度(25℃)，又，藉由根據JIS R1611的閃光法，測定室溫(25℃)中的熱傳導率。

[0105](實施例1)

如下述般調製實施例1之氮化矽粉末。首先，使四氯化矽濃度為30vol%之甲苯溶液與液氨反應，並使用液氨洗淨且乾燥，藉此，製作二醯亞胺矽粉末。其次，使用旋窯爐，將所製得之二醯亞胺矽粉末加熱分解而製得非晶質Si-N(-H)系化合物。將二醯亞胺矽粉末之熱分解溫度作成1200℃、熱分解時導入的氣體作成氧濃度0.5vol%之空氣-氮混合氣體、其流量作成二醯亞胺矽粉末每1kg為72公升/小時，且一面維持25~35kg/小時之速度，一面將二醯亞胺矽粉末供給至旋窯爐中並加熱分解。如表1所示，所製得有

關實施例1之非晶質Si-N(-H)系化合物乃比表面積為 $302\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為0.16質量%。又，有關實施例1之非晶質Si-N(-H)系化合物乃藉由組成式 $\text{Si}_6\text{N}_{8.04}\text{H}_{0.12}$ 來表示之非晶質Si-N(-H)系化合物，即，於 $\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x}$ 中，式中的 x 為3.96之化合物。

[0106]使用連續式振動磨機，將所製得之非晶質Si-N(-H)系化合物如下述般碎裂。於氮環境氣體下，一面維持 $25\sim 35\text{kg}/\text{小時}$ 之速度，一面將所製得之非晶質Si-N(-H)系化合物供給至填充有氮化矽燒結體磨球且內壁面業經樹脂襯砌之罐體中，並碎裂至未含有 $50\mu\text{m}$ 以上之粒徑的粗大凝集粒子之狀態。在此，所謂粒徑乃藉由雷射繞射散射法測定時的體積法粒度分布之粒徑。使用新東工業股份有限公司製壓塊機BGS-IV型，於氮環境氣體下，將業已碎裂之非晶質Si-N(-H)系化合物成形為厚度 $6\text{mm}\times$ 短軸徑 $8\text{mm}\times$ 長軸徑 $12\text{mm}\sim$ 厚度 $8\text{mm}\times$ 短軸徑 $12\text{mm}\times$ 長軸徑 18mm 之杏仁狀。

[0107]於箱形石墨製容器(以下標示為A型容器)中，將所製得之非晶質Si-N(-H)系化合物之杏仁狀成形物以填充密度 $0.30\text{g}/\text{mL}$ 填充約 1.0kg ，並使用批式燒成爐(富士電波工業製高溫環境氣體爐，表1中簡寫成批式爐)，於氮環境氣體下燒成，且前述箱形石墨製容器乃各邊為 270mm 且厚度為 6mm 之角板以 40mm 之間隔於內部設置成格子狀，並具有底面之各邊為 270mm 且高度為 270mm 之內部尺寸，且業已藉由碳化矽被覆表面。直到 1000°C 為止藉由 $1000^\circ\text{C}/\text{小時}$ 、

自1000℃至1400℃藉由250℃/小時之升溫速度加熱，且藉由1400℃保持1小時而燒成後，進行降溫。於大氣環境氣體下，將取出自坩堝之燒成後之氮化矽粉末容置於填充有氮化矽燒結體製磨球且內壁面業經樹脂襯砌之罐體中，並使用批式振動磨機，碎裂至未含有30μm以上之粒徑的凝集粒子之狀態，藉此，製得實施例1之氮化矽粉末。

[0108]將藉由前述方法所測定的實施例1之氮化矽粉末之物性值與其製造條件一併示於表1。實施例1之氮化矽粉末乃比表面積為5.0m²/g、氧含量為0.23質量%、β相之比例為31%，粒度分布之頻度分布曲線具有二個波峰。又，該等之峰頂為0.63μm與3.00μm，且峰頂之頻度比(粒徑0.4~0.7μm之範圍之峰頂的頻度/粒徑1.5~3.0μm之範圍之峰頂的頻度)為1.2。又，藉由前述粒度分布測定所得之粒徑之最小值為0.24μm、最大值為24μm。

[0109]又，D50/D_{BET}(μm/μm)為3.66，粒徑1.5~3.0μm之範圍之峰頂與粒徑0.4~0.7μm之範圍之峰頂之粒徑之差ΔD_p除以D50所算出而求取的各峰頂之粒徑之差ΔD_p相對於中值粒徑D50之比ΔD_p/D50為1.72。

[0110]使用乙醇作為介質，並藉由球磨機，將業已於所製得之實施例1之氮化矽粉末94.5質量份中添加氧化鈮3.5質量份及氧化鎂2質量份作為燒結助劑之摻合粉濕式混合12小時後，進行減壓乾燥。藉由50MPa之成形壓力，將所製得之混合物使用單軸壓製機模具成形為62mm×62mm×厚度7.3mm之角板形狀與直徑12.3mm×厚度3.2mm之圓板形

狀後，藉由150MPa之成形壓力進行CIP成形。將所製得之該等成形體放入氮化硼製坩堝中，並於利用氮氣之0.8MPa之加壓環境氣體下加熱至1900℃，且藉由1900℃保持22小時並燒結。將所製得之氮化矽燒結體切削加工並研磨加工，且製作根據JIS R1601的3mm×4mm×40mm之彎曲試驗片，以及根據JIS R1611的熱傳導率測定用之10mmφ×2mm之試驗片。

[0111]使用所製得之試驗片，並藉由前述方法，進行利用阿基米德法之相對密度之測定、室溫(25℃)中的彎曲強度之測定及室溫(25℃)中的熱傳導率之測定。表1顯示其結果。燒結體之相對密度為97.3%，室溫中的彎曲強度為1015MPa，又，室溫中的熱傳導率為103W/mK，可知使用實施例1之氮化矽粉末所製得之氮化矽燒結體乃緻密且同時具有高機械強度與高熱傳導率。

[0112](實施例2~12)

如下述般製造實施例2~12之氮化矽粉末。使用與實施例1相同之旋窯爐，加熱分解與實施例1相同之二醯亞胺矽粉末。除了將二醯亞胺矽粉末之熱分解溫度於600~1200℃之範圍、熱分解時導入的空氣-氮混合氣體之氧濃度於0.5~4vol%之範圍、氣體之流量於二醯亞胺矽粉末每1kg為35~150公升/小時之範圍調節外，藉由與實施例1相同之方法，加熱分解二醯亞胺矽粉末，並製造表1所示比表面積為302~789m²/g且氧含量為0.15~0.50質量%之有關實施例2~12之非晶質Si-N(-H)系化合物。另，有關實施例2~12之非

晶質 Si-N(-H) 系化合物之組成式 $\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x}$ 中的 x 乃自實施例 2 起依序為 3.96、3.94、3.94、2.40、2.40、2.38、2.38、3.51、3.51、3.03、3.03。

[0113] 藉由與實施例 1 相同之方法，碎裂所製得之非晶質 Si-N(-H) 系化合物，並藉由與實施例 1 相同之方法，成形為與實施例 1 相同之杏仁狀。於實施例 2~12 中，乃將所製得之非晶質 Si-N(-H) 系化合物之杏仁狀成形物填充於以下二種石墨製容器中並燒成。一者是各邊為 380mm 且厚度為 8mm 之石墨製角板以 40.5mm 之間隔於內部設置成格子狀，並具有底面之各邊為 380mm 且高度為 380mm 之內部尺寸之箱形石墨製容器(以下標示為 B 型容器)，另一者是內徑為 78mm、高度為 360mm 且厚度為 8mm、內徑為 172mm、高度為 360mm 且厚度為 8mm 及內徑為 266mm、高度為 360mm 且厚度為 8mm 之 3 種石墨製圓筒於內部設置成同心圓狀，並具有底面之直徑為 360mm 且高度為 360mm 之內部尺寸之有底圓筒狀石墨製容器(以下標示為 C 型容器)。

[0114] 於填充密度 0.25~0.50g/mL 之範圍，將非晶質 Si-N(-H) 系化合物填充於表 1 所示之石墨製容器中，並使用東海高熱股份有限公司製推式爐，於氮環境氣體下燒成。調整推式爐之各區溫度與坩堝之搬送速度，自 1000℃ 至 1400℃ 藉由 250~1000℃/時之範圍之速度升溫，且除了保持溫度(燒成溫度)為 1400℃ 之情形外，以後升溫至預定保持溫度(表 1 中揭示為燒成溫度)。再者，藉由 1400~1700℃ 之範圍之燒成溫度保持 0.25~2.0 小時之範圍而燒成後，進行降溫。

使用連續式振動磨機，將取出自坩堝之燒成後之氮化矽粉末如下述般碎裂。於大氣環境氣體下，一面維持25~35kg/小時之範圍之速度，一面將燒成後之氮化矽粉末供給至填充有氮化矽燒結體磨球且內壁面業經樹脂襯砌之罐體中，並碎裂至未含有30 μm 以上之粒徑的凝集粒子之狀態而製得實施例2~12之氮化矽粉末。將藉由前述方法所測定的實施例2~12之氮化矽粉末之物性值與其製造條件一併示於表1，並將實施例12之氮化矽粉末之粒度分布之頻度分布曲線與後述比較例5之氮化矽粉末之粒度分布之頻度分布曲線一併示於圖2。

[0115]由圖2可確認，相對於比較例5之氮化矽粉末之前述頻度分布曲線僅具有一個波峰，有關本發明之實施例12之氮化矽粉末乃具有二個波峰，其峰頂之粒徑位於0.49 μm (0.4~0.7 μm 之範圍)與1.94 μm (1.5~3.0 μm 之範圍)，且前述峰頂之頻度比(粒徑0.4~0.7 μm 之範圍之峰頂的頻度/粒徑1.5~3.0 μm 之範圍之峰頂的頻度)為0.5(0.5~1.5之範圍)。

[0116]又，實施例2~12之氮化矽粉末乃比表面積為4.0~8.9 m^2/g 、氧含量為0.20~0.94質量%、 β 相之比例為5~35%，粒度分布之頻度分布曲線之峰頂位於0.45~0.69 μm 與1.50~3.00 μm ，且峰頂之頻度比(粒徑0.4~0.7 μm 之範圍之峰頂的頻度/粒徑1.5~3.0 μm 之範圍之峰頂的頻度)為0.5~1.5。又，又， $D50/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.74~5.25，粒徑1.5~3.0 μm 之範圍之峰頂之粒徑與粒徑0.4~0.7 μm 之範圍之峰頂之粒徑之差 ΔD_p 除以D50所算出而求取的各峰頂之粒徑之差 ΔD_p

相對於中值粒徑D50之比 $\Delta D_p/D50$ 為1.20~2.01。

[0117]與實施例1相同，使用乙醇作為介質，並藉由球磨機，將業已於所製得之實施例2~12之氮化矽粉末各94.5質量份中添加氧化釔3.5重量份及氧化鎂2.0重量份作為燒結助劑之摻合粉濕式混合12小時後，進行減壓乾燥。使用所製得之混合物，並藉由與實施例1相同之方法，使用單軸壓製機進行模具成形，再進行CIP成形。與實施例1相同地燒結所製得之成形體。將所製得之燒結體切削加工並研磨加工，且製作根據JIS R1601的3mm×4mm×40mm之彎曲試驗片，以及根據JIS R1611的熱傳導率測定用之10mm ϕ ×2mm之試驗片。

[0118]使用所製得之試驗片，與實施例1相同地進行利用阿基米德法之相對密度之測定、室溫彎曲強度之測定及室溫中的熱傳導率之測定。表1顯示其結果。燒結體之相對密度為96.5~98.8%。室溫(25℃)中的彎曲強度為946~1220MPa，又，室溫(25℃)中的熱傳導率為100~122W/mK，可知使用實施例2~12之氮化矽粉末所製得之氮化矽燒結體乃與實施例1相同，緻密且同時具有高機械強度與高熱傳導率。

[0119](比較例1)

如下述般調製比較例1之氮化矽粉末。使用與實施例1相同之旋窯爐，加熱分解與實施例1相同之二醯亞胺矽粉末。除了將熱分解時導入的氧濃度0.5vol%之空氣-氮混合氣體之流量作成二醯亞胺矽粉末每1kg為38公升/小時外，藉由

與實施例1相同之方法，加熱分解二醯亞胺矽粉末，並製得表1所示比表面積為 $302\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為0.13質量%之非晶質Si-N(-H)系化合物。另，有關比較例1之非晶質Si-N(-H)系化合物之組成式 $\text{Si}_6\text{N}_{2x}(\text{NH})_{12-3x}$ 中的 x 為3.96。

[0120]藉由與實施例1相同之方法，碎裂所製得之非晶質Si-N(-H)系化合物，並藉由與實施例1相同之方法，成形為與實施例1相同之杏仁狀。於與實施例1相同之A型容器中，將所製得之非晶質Si-N(-H)系化合物之杏仁狀成形物同樣地以填充密度 0.30g/mL 填充約 1.0kg ，並使用富士電波工業製高溫環境氣體爐，於氮環境氣體下燒成。直到 1000°C 為止藉由 $1000^\circ\text{C}/\text{時}$ ，直到 1400°C 為止藉由 $200^\circ\text{C}/\text{時}$ 之升溫速度加熱，並藉由 1400°C 保持1小時後，進行降溫。藉由與實施例1相同之方法，將取出自坩堝之燒成後之氮化矽粉末碎裂而製得比較例1之氮化矽粉末。

[0121]將藉由前述方法所測定的比較例1之氮化矽粉末之物性值與其製造條件一併示於表1。比較例1之氮化矽粉末乃比表面積為 $3.8\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為0.17質量%、 β 相之比例為36%，粒度分布之頻度分布曲線具有一個波峰。又， $D50/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.73。

[0122]使用所製得之比較例1之氮化矽粉末，並藉由與實施例1相同之方法，製造氮化矽燒結體。將所製得之氮化矽燒結體切削加工並研磨加工，且製作根據JIS R1601的 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 40\text{mm}$ 之彎曲試驗片，以及根據JIS R1611的熱傳導率測定用之 $10\text{mm}\phi\times 2\text{mm}$ 之試驗片。

[0123]使用所製得之試驗片，與實施例1相同地進行利用阿基米德法之相對密度之測定、室溫(25℃)中的彎曲強度之測定及室溫(25℃)中的熱傳導率之測定。表1顯示其結果。燒結體之相對密度為85.6%，室溫彎曲強度為574MPa，又，室溫中的熱傳導率為83W/mK。

[0124](比較例2~4)

如下述般調製比較例2~4之氮化矽粉末。使用與實施例1相同之旋窯爐，加熱分解與實施例1相同之二醯亞胺矽粉末。除了將熱分解溫度於900~1200℃之範圍、熱分解時導入的空氣-氮混合氣體之氧濃度於1~4vol%之範圍、氣體之流量於二醯亞胺矽粉末每1kg為50~250公升/小時之範圍調節外，藉由與實施例1相同之方法，加熱分解二醯亞胺矽粉末，並製造表1所示比表面積為306~480m²/g且氧含量為0.14~0.80質量%之比較例2~4中使用的非晶質Si-N(-H)系化合物。另，有關比較例2~4之非晶質Si-N(-H)系化合物之組成式Si₆N_{2x}(NH)_{12-3x}中的x乃自比較例2起依序為3.88、3.31、3.96。

[0125]藉由與實施例1相同之方法，碎裂所製得之表1所示之非晶質Si-N(-H)系化合物，並藉由與實施例1相同之方法，成形為與實施例1相同之杏仁狀。將所製得之非晶質Si-N(-H)系化合物之杏仁狀成形物供給至裝設有SiC製爐芯管之本山(MOTOYAMA)股份有限公司製之旋窯爐中並燒成。旋窯爐之SiC製爐芯管乃設置有業經6等分之全長1050mm之加熱區，且於燒成時，溫度控制成自加熱區之原

料入口側端部朝燒成物排出側設置的第1區~第6區之中心部之爐心管外壁附近溫度構成 1100°C - 1210°C - 1320°C - $(1420\sim 1500^{\circ}\text{C})$ - $(1420\sim 1500^{\circ}\text{C})$ - $(1420\sim 1500^{\circ}\text{C})$ 。藉由 $0.5\sim 2\text{rpm}$ 之範圍之旋轉數，使傾斜 $0.5\sim 2^{\circ}$ 之爐芯管旋轉，且一面以流量 8公升/min 使氮氣自入口側流通，一面於 $0.5\sim 3\text{kg/小時}$ 之範圍供給非晶質 Si-N(-H) 系化合物之杏仁狀成形物，藉此，將 1100°C 至 1420°C 之溫度範圍之升溫速度作成 $200\sim 1000^{\circ}\text{C/小時}$ 之範圍內、將燒成溫度作成 1420 至 1500°C 之範圍而燒成，並製得氮化矽粉末。藉由與實施例1相同之方法，碎裂所取出之燒成後之氮化矽粉末，並製得比較例2~4之氮化矽粉末。

[0126]將藉由前述方法所測定的比較例2~4之氮化矽粉末之物性值與其製造條件一併示於表1。比較例2~4之氮化矽粉末乃比表面積為 $7.2\sim 20.6\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為 $0.20\sim 1.32\%$ 、 β 相之比例為 $6\sim 45\%$ ，粒度分布之頻度分布曲線在比較例2及3中具有二個波峰，在比較例4中具有一個波峰。比較例2及3之頻度分布曲線雖然具有二個波峰，但比較例2之峰頂之粒徑為 $0.34\mu\text{m}$ 與 $13.1\mu\text{m}$ ，比較例3之峰頂之粒徑為 $0.75\mu\text{m}$ 與 $10.1\mu\text{m}$ ，任一峰頂之粒徑皆與本發明之峰頂之粒徑之範圍不同。比較例4之峰頂之粒徑為 $0.82\mu\text{m}$ 。又， $D50/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為 $4.85\sim 10.39$ 。

[0127]使用所製得之比較例2~4之氮化矽粉末，並藉由與實施例1相同之方法，製造氮化矽燒結體。將所製得之氮化矽燒結體切削加工並研磨加工，且製作根據JIS R1601的

3mm×4mm×40mm之彎曲試驗片，以及根據JIS R1611的熱傳導率測定用之10mmφ×2mm之試驗片。

[0128]使用所製得之試驗片，與實施例1相同地藉由前述方法，進行利用阿基米德法之相對密度之測定、室溫中的彎曲強度之測定及室溫中的熱傳導率之測定。表1顯示其結果。燒結體之相對密度為97.2~98.3%，室溫中的彎曲強度為575~658MPa，又，室溫中的熱傳導率為123~133W/mK。

[0129](比較例5~21)

如下述般調製比較例5~15之氮化矽粉末。使用與實施例1相同之旋窯爐，加熱分解與實施例1相同之二醯亞胺矽粉末。除了將熱分解溫度於450~1225℃、熱分解時導入的空氣-氮混合氣體之氧濃度0~4vol%、氣體之流量於二醯亞胺矽粉末每1kg為35~265公升/小時之範圍調節外，作成與實施例1相同而加熱分解二醯亞胺矽粉末，並製造表1所示比表面積為243~822m²/g且氧含量為0.10~0.85質量%之比較例5~21中使用的非晶質Si-N(-H)系化合物。另，有關比較例5~21之非晶質Si-N(-H)系化合物之組成式Si₆N_{2x}(NH)_{12-3x}中的x乃自比較例5起依序為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、3.03。

[0130]藉由與實施例1相同之方法，碎裂所製得之表1所示之非晶質Si-N(-H)系化合物，並藉由與實施例1相同之方法，成形為與實施例1相同之杏仁狀。於B型及C型石墨

製容器中，將所製得之杏仁狀非晶質Si-N(-H)系化合物成形物以填充密度0.23~0.47g/mL填充，並使用東海高熱股份有限公司製推式爐，於氮環境氣體下燒成。調整推式爐之各區溫度與坩堝之搬送速度，於1000~1400℃中，保持溫度(燒成溫度)為1350℃時則於1000~1350℃中，藉由25~1200℃/時之速度升溫，且除了保持溫度為1350℃或1400℃之情形外，以後升溫至預定保持溫度，並藉由1350~1750℃之溫度保持0.21~2.5小時而燒成後，進行降溫。

[0131]藉由與實施例2~12相同之方法，碎裂所取出之燒成後之氮化矽粉末，並製得比較例5~21之氮化矽粉末。將藉由前述方法所測定的比較例5~21之氮化矽粉末之物性與其製造條件一併示於表1，並將比較例5之氮化矽粉末之粒度分布之頻度分布曲線與實施例12之氮化矽粉末之粒度分布之頻度分布曲線一併示於圖2。

[0132]由圖2可確認，比較例5之氮化矽粉末之前述頻度分布曲線乃與實施例12之氮化矽粉末不同，僅具有一個波峰。又，比較例5~21之氮化矽粉末乃比表面積為2.8~13.4m²/g、氧含量為0.16~1.30質量%、β相之比例為2~55%，粒度分布之頻度分布曲線在比較例5~10及13、15中具有一個波峰，在比較例11、12、14及16~21中具有二個波峰。比較例11、12及16~21之頻度分布曲線雖然具有二個波峰，但比較例12及16~19之峰頂之粒徑乃自比較例12起依序為0.69μm與3.27μm、0.27μm與2.75μm、0.89μm與3.00μm、0.45μm與1.38μm、0.63μm與3.27μm，其中一峰頂之粒徑與

本發明之範圍不同，比較例14之峰頂之粒徑為 $1.16\mu\text{m}$ 與 $6.54\mu\text{m}$ ，任一峰頂之粒徑皆與本發明之範圍不同。又，比較例11、20及21之峰頂之粒徑雖然為 $0.58\mu\text{m}$ 與 $1.16\mu\text{m}$ 、 $0.53\mu\text{m}$ 與 $2.52\mu\text{m}$ 及 $0.49\mu\text{m}$ 與 $2.52\mu\text{m}$ ，但其峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為3.3、0.3及1.7，與本發明之範圍不同。又， $D50/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為 $3.24\sim 8.01$ ，粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂之粒徑與粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂之粒徑之差 ΔD_p 除以D50所算出而求取的各峰頂之差相對於中值粒徑之比 $\Delta D_p/D50$ 乃該範圍具有峰頂的比較例20及21為1.43及1.72。

[0133]使用所製得之比較例5~21之氮化矽粉末，並藉由與實施例1相同之方法，製造氮化矽燒結體。將所製得之氮化矽燒結體切削加工並研磨加工，且製作根據JIS R1601的 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 40\text{mm}$ 之彎曲試驗片，以及根據JIS R1611的熱傳導率測定用之 $10\text{mm}\phi\times 2\text{mm}$ 之試驗片。

[0134]使用所製得之試驗片，與實施例1相同地藉由前述方法，進行利用阿基米德法之相對密度之測定、室溫中的彎曲強度之測定及室溫中的熱傳導率之測定。表1顯示其結果。燒結體之相對密度為 $83.0\sim 95.3\%$ ，室溫中的彎曲強度為 $486\sim 952\text{MPa}$ ，又，室溫中的熱傳導率為 $52\sim 103\text{W/mK}$ ，然而，並無室溫中的彎曲強度為 900MPa 以上且室溫中的熱傳導率為 100W/mK 以上之燒結體。

[0135](比較例22、23)

比較例22之氮化矽粉末乃使用市售之SKW公司製之等級HQ10，比較例23之氮化矽粉末乃使用市售之阿茲肯(Alzchem)公司製之等級SQ。

表1顯示比較例22及23之氮化矽粉末之物性值。比較例22之氮化矽粉末乃比表面積為 $5.4\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為0.62質量%、 β 相之比例為12質量%，粒度分布之頻度分布曲線之峰頂之粒徑為 $0.67\mu\text{m}$ 與 $1.98\mu\text{m}$ ，前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為1.5，然而， $D50/D_{\text{BET}}$ 為3.30，與本發明之範圍不同。比較例23之氮化矽粉末乃比表面積為 $3.7\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為0.51質量%，粒度分布之頻度分布曲線之峰頂之粒徑為 $0.69\mu\text{m}$ 與 $2.75\mu\text{m}$ ，前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為2.8， $D50/D_{\text{BET}}$ 為3.88，然而，比表面積為 $3.7\text{m}^2/\text{g}$ 、 β 相之比例為46質量%，與本發明之範圍不同。又，粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑與粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑之差 ΔD_p 除以D50而算出 $\Delta D_p/D50$ 所求取的各峰頂之粒徑之差相對於中值粒徑之比 $\Delta D_p/D50$ 乃該等之粒徑之範圍具有峰頂的比較例22為1.14，比較例23為1.04。

[0136]使用所製得之比較例22、23之氮化矽粉末，並藉由與實施例1相同之方法，製造氮化矽燒結體。將所製得之氮化矽燒結體切削加工並研磨加工，且製作根據JIS R1601的 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 40\text{mm}$ 之彎曲試驗片，以及根據JIS R1611的熱傳導率測定用之 $10\text{mm}\phi\times 2\text{mm}$ 之試驗片。

[0137]使用所製得之試驗片，與實施例1相同地藉由前述方法，進行利用阿基米德法之相對密度之測定、室溫中的彎曲強度之測定及室溫中的熱傳導率之測定。表1顯示其結果。燒結體之相對密度為88.3及87.2%，室溫中的彎曲強度為603及554MPa，又，室溫中的熱傳導率為88及71W/mK。

[0138](比較例24)

摻合比表面積及D50等不同的自比表面積較大者起依序為A粉末、B粉末、C粉末之3種氮化矽粉末，並調製比較例24之氮化矽粉末。A粉末乃使用宇部興產股份有限公司製UBE-SN-E05(比表面積為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為0.90質量%、 β 相之比例為1.7質量%、D10為 $0.471\mu\text{m}$ 、D50為 $0.736\mu\text{m}$ 、D90為 $1.725\mu\text{m}$)。

[0139]依下述作成而調製B粉末。對實施例5之非晶質Si-N(-H)系化合物100質量份添加、混合比表面積 $16.5\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量2.1質量%、 β 相之比例95質量%之氮化矽粉末0.001重量份，並藉由與實施例1之非晶質Si-N(-H)系化合物相同之方法碎裂，且藉由與實施例1相同之方法，成形為與實施例1相同之杏仁狀。於C型容器中，將所製得之非晶質Si-N(-H)系化合物之杏仁狀成形物以填充密度 0.30g/mL 填充約3.0kg，並使用批式燒成爐(富士電波工業製高溫環境氣體爐)，於氮環境氣體下燒成。燒成乃依下述進行，即：自室溫至 1000°C 以 $1000^\circ\text{C}/\text{小時}$ 、自 1000°C 至 1150°C 以 $1000^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之升溫速度升溫，並藉由 1150°C 保持0.5小時，接著，

自1150℃至1200℃以25℃/小時、自1200℃至1280℃以10℃/小時、自1280℃至1320℃以20℃/小時、自1320℃至1370℃以100℃/小時、自1370℃至1550℃以270℃/小時之升溫速度升溫，並於1550℃下保持1小時後，進行降溫。藉由與實施例1相同之方法，將取出自坩堝之燒成後之氮化矽粉末碎裂，藉此，製得B粉末(比表面積為 $0.82\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為0.20質量%、 β 相之比例為36%、D10為 $2.664\mu\text{m}$ 、D50為 $3.947\mu\text{m}$ 、D90為 $6.281\mu\text{m}$)。

[0140]依下述作成而調製C粉末。除了對實施例5之非晶質Si-N(-H)系化合物100質量份添加、混合比表面積 $16.5\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量2.1質量%、 β 相之比例95質量%之氮化矽粉末0.0001重量份外，藉由與B粉末相同之方法燒成並碎裂，藉此，製得C粉末(比表面積 $0.24\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量0.10質量%、 β 相之比例45%、D10為 $7.906\mu\text{m}$ 、D50為 $11.06\mu\text{m}$ 、D90為 $16.63\mu\text{m}$)。

[0141]依A粉末：B粉末：C粉末=30：65：5之質量比，摻合、混合A粉末、B粉末及C粉末，藉此，調製比較例24之氮化矽粉末。將比較例24之氮化矽粉末之物性值與其製造條件一併示於表1。比較例24之氮化矽粉末乃比表面積為 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量為0.41質量%、 β 相之比例為26%，頻度分布曲線雖然具有二個波峰，但其峰頂為 $0.69\mu\text{m}$ 與 $3.89\mu\text{m}$ 。又， $D50/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.37。

[0142]使用所製得之比較例24之氮化矽粉末，並藉由與實施例1相同之方法，製造氮化矽燒結體。將所製得之氮化

矽燒結體切削加工並研磨加工，且製作根據JIS R1601的3mm×4mm×40mm之彎曲試驗片，以及根據JIS R1611的熱傳導率測定用之10mm ϕ ×2mm之試驗片。

[0143]使用所製得之試驗片，與實施例1相同地藉由前述方法，進行利用阿基米德法之相對密度之測定、室溫中的彎曲強度之測定及室溫中的熱傳導率之測定。表1顯示其結果。燒結體之相對密度為82.1%，室溫中的彎曲強度為496MPa，又，室溫中的熱傳導率為55W/mK。

[0144]如上述，可知當原料中使用藉由有關本發明之氮化矽粉末之製造方法所製得之氮化矽粉末並燒結時，可製得一種氮化矽燒結體，其雖然具有室溫下100W/m·K以上之熱傳導率，卻也具有室溫下900MPa以上之彎曲強度。

[0145][表1-1]

表1(1/3)

	非晶質Si-N(-H)系化合物		燒成條件							
	比表面積	氧含量	燒成爐	石墨製	填充	升溫速度	燒成	保持		
	(m ² /g)	(質量%)		容器	密度	<1000-1400℃>	溫度	時間		
					(g/mL)	(℃/hr)	(℃)	(hr)		
實施例1	302	0.16	批式爐	A型容器	0.30	250	1400	1.0		
實施例2	302	0.16	推式爐	B型容器	0.45	1000	1400	0.5		
實施例3	302	0.48		C型容器	0.45	350	1550	1.43		
實施例4	302	0.48			0.50	850	1550	0.59		
實施例5	789	0.15		B型容器	0.25	250	1400	2.0		
實施例6	789	0.15			0.25	1000	1400	0.25		
實施例7	789	0.50			0.28	300	1600	1.67		
實施例8	789	0.50			0.28	950	1700	0.26		
實施例9	446	0.46			0.42	450	1600	1.1		
實施例10	446	0.46			0.42	350	1550	1.07		
實施例11	662	0.48			0.38	350	1550	1.07		
實施例12	662	0.48			0.38	600	1550	0.83		
比較例1	302	0.13	批式爐	A型容器	0.30	200	1400	1.0		
比較例2	311	0.80	旋窯爐	-	-	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	推式爐	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	市售之氮化矽粉末(SKW公司製等級HQ10)									
比較例23	市售之氮化矽粉末(阿茲肯(Alzchem)公司製等級SQ)									
比較例24	摻合調製之氮化矽粉末									

[表1-2]

表 1(2/3)

	氮化矽粉末										氮化矽燒結體			
	比表面積 (m^2/g)	D_{HET} (μm)	氮含量 (質量%)	β 相之 比例 (質量%)	粒度分布測定結果						D_{50}/D_{10} (μm / μm)	相對 密度 (%)	三點 彎曲 強度 (MPa)	熱傳導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
					當峰值為2個時 粒徑較小者之 峰頂之峰頂之粒 徑，或是當峰 值為1個時之峰 頂之粒徑 (μm)	當峰值為2個 時粒徑較大 者之峰頂之峰 頂之粒徑 (μm)	峰頂之頻度比 (粒徑0.4~ 0.7 μm 之範圍 之峰頂之頻度 /粒徑1.5~ 3.0 μm 之範圍 之峰頂之頻度)	D_{50} (μm)	[(粒徑1.5~3.0 μm 之範圍之峰頂之粒 徑)-(粒徑0.4 ~0.7 μm 之範圍之 峰頂之粒徑)]/ D_{50}	粒徑 最小值~ 粒徑 最大值 (μm)				
實施例1	5.0	0.38	0.23	31	0.63	3.00	1.2	1.38	1.72	0.24~24	3.66	97.3	1015	103
實施例2	6.3	0.30	0.26	35	0.53	3.00	0.9	1.35	1.83	0.10~20	4.52	97.7	1106	113
實施例3	6.8	0.28	0.56	11	0.53	2.52	0.8	1.32	1.51	0.12~17	4.77	97.9	1192	117
實施例4	8.9	0.21	0.94	6	0.45	1.50	0.5	0.87	1.21	0.10~6.5	4.14	98.5	1220	122
實施例5	4.0	0.47	0.20	26	0.69	3.00	1.5	1.76	1.31	0.29~29	3.74	96.5	946	100
實施例6	5.3	0.36	0.24	33	0.58	2.52	1.1	1.49	1.30	0.22~22	4.20	97.2	1077	105
實施例7	6.5	0.29	0.55	5	0.53	2.31	0.8	1.33	1.34	0.15~15	4.59	97.8	1144	115
實施例8	7.9	0.24	0.90	12	0.49	3.00	1.0	1.25	2.01	0.16~26	5.25	97.5	1178	111
實施例9	6.9	0.27	0.62	9	0.53	2.52	0.7	1.30	1.53	0.13~17	4.76	98.8	1170	118
實施例10	6.7	0.28	0.52	8	0.53	2.31	0.8	1.28	1.39	0.12~15	4.56	97.9	1152	116
實施例11	6.6	0.29	0.54	6	0.53	3.00	0.8	1.33	1.86	0.15~20	4.67	97.8	1161	116
實施例12	7.4	0.25	0.58	10	0.49	1.94	0.5	1.27	1.20	0.16~8.4	5.00	98.2	1173	120

[表1-3]

表 1 (3/3)														
氮化矽粉末												氮化矽燒結體		
比表面積 (m ² /g)	D ₅₀ (μm)	氮含量 (質量%)	β相之 比例 (質量%)	粒度分布測定結果						D ₅₀ /D ₄₅ (μm) /μm	相對 密度 (%)	三點 彎曲 強度 (MPa)	熱傳導率 (W/m·K)	
				當峰值為2個時 粒徑較小者之 峰頂之峰頂之粒 徑，或是當峰 值為1個時之峰 頂之粒徑 (μm)	當峰值為2個 時粒徑較大 者之峰頂之峰 頂之粒徑 (μm)	峰頂之頻度比 (粒徑0.4~ 0.7 μm之範圍 之峰頂之頻度 /粒徑1.5~ 3.0 μm之範圍 之峰頂之頻度)	D ₅₀ (μm)	[(粒徑1.5~3.0 μm 之範圍之峰頂之粒 徑)-(粒徑0.4 ~0.7 μm之範圍之 峰頂之粒徑)]/ D ₅₀	粒徑 最小值~ 粒徑 最大值 (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

產業上之可利用性

[0146]藉由使用有關本發明之氮化矽粉末，可提供一種同時具有高機械強度及高熱傳導率之氮化矽燒結體、以及

使用其之電路基板。

【符號說明】

1...基板

2...電子電路,導電性材料層

申請專利範圍

1. 一種氮化矽粉末，其特徵在於其比表面積為 $4.0\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ ， β 相之比例小於40質量%，氧含量為0.20~0.95質量%，且利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰，該波峰之峰頂位於 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍與 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度/粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的頻度)為0.5~1.5，並且藉由前述粒度分布測定所得之中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 為3.5以上。
2. 如請求項1之氮化矽粉末，其將粒徑 $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑(μm)與粒徑 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 之範圍之峰頂的粒徑(μm)之差 $\Delta D_p(\mu\text{m})$ ，除以中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 所算出之比 $\Delta D_p/D_{50}$ 為1.10以上。
3. 如請求項1或2之氮化矽粉末，其中 β 相之比例為5~35質量%。
4. 如請求項1至3中任一項之氮化矽粉末，其藉由前述粒度分布測定所得之粒徑之最小值位於 $0.10\sim 0.30\mu\text{m}$ 之範圍，且藉由前述粒度分布測定所得之粒徑之最大值位於 $6\sim 30\mu\text{m}$ 之範圍。
5. 一種氮化矽燒結體，係燒結如請求項1至4中任一項之氮化矽粉末而製得。

6. 如請求項5之氮化矽燒結體，其含有氧化鎂及氧化釔作為前述氮化矽粉末之燒結助劑。
7. 如請求項5或6之氮化矽燒結體，其室溫(25℃)熱傳導率為100W/m·K以上，室溫(25℃)三點彎曲強度為900MPa以上。
8. 一種電路基板，係使用如請求項5至7中任一項之氮化矽燒結體。
9. 一種氮化矽粉末之製造方法，其特徵在於將比表面積為300~800m²/g之非晶質Si-N(-H)系化合物容置於坩堝中，不使非晶質Si-N(-H)系化合物流動，且於含氮惰性氣體環境下或含氮還原性氣體環境下以1400~1700℃之溫度燒成；其中，前述非晶質Si-N(-H)系化合物之氧含量為0.15~0.50質量%，且於前述燒成時，係在1000~1400℃之溫度範圍中以250~1000℃/小時之升溫速度加熱前述非晶質Si-N(-H)系化合物。
10. 如請求項9之氮化矽粉末之製造方法，其將藉由前述燒成所得氮化矽粉末進行碎裂而不進行粉碎，而所得之氮化矽粉末之比表面積為4.0~9.0m²/g，β相之比例小於40質量%，氧含量為0.20~0.95質量%，且利用雷射繞射散射法進行體積基準之粒度分布測定所得之頻度分布曲線具有二個波峰，該波峰之峰頂位於0.4~0.7μm之範圍與1.5~3.0μm之範圍，且前述峰頂之頻度比(粒徑0.4~0.7μm之範圍之峰頂的頻度/粒徑1.5~3.0μm之範圍之峰頂的頻度)為0.5~1.5，並且藉由前述粒度分布測定

所得之中值粒徑 $D_{50}(\mu\text{m})$ 與自前述比表面積算出之比表面積等值粒徑 $D_{\text{BET}}(\mu\text{m})$ 的比 $D_{50}/D_{\text{BET}}(\mu\text{m}/\mu\text{m})$ 爲3.5以上。

圖式
1/1

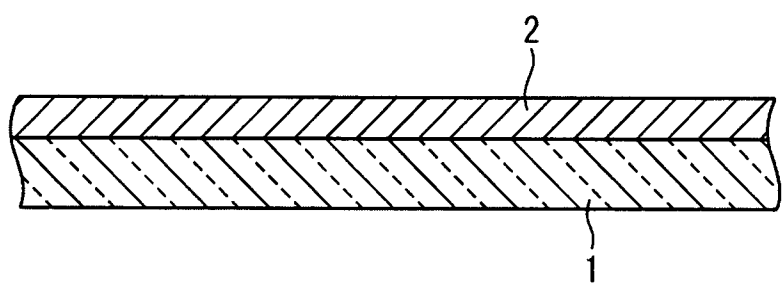


圖1

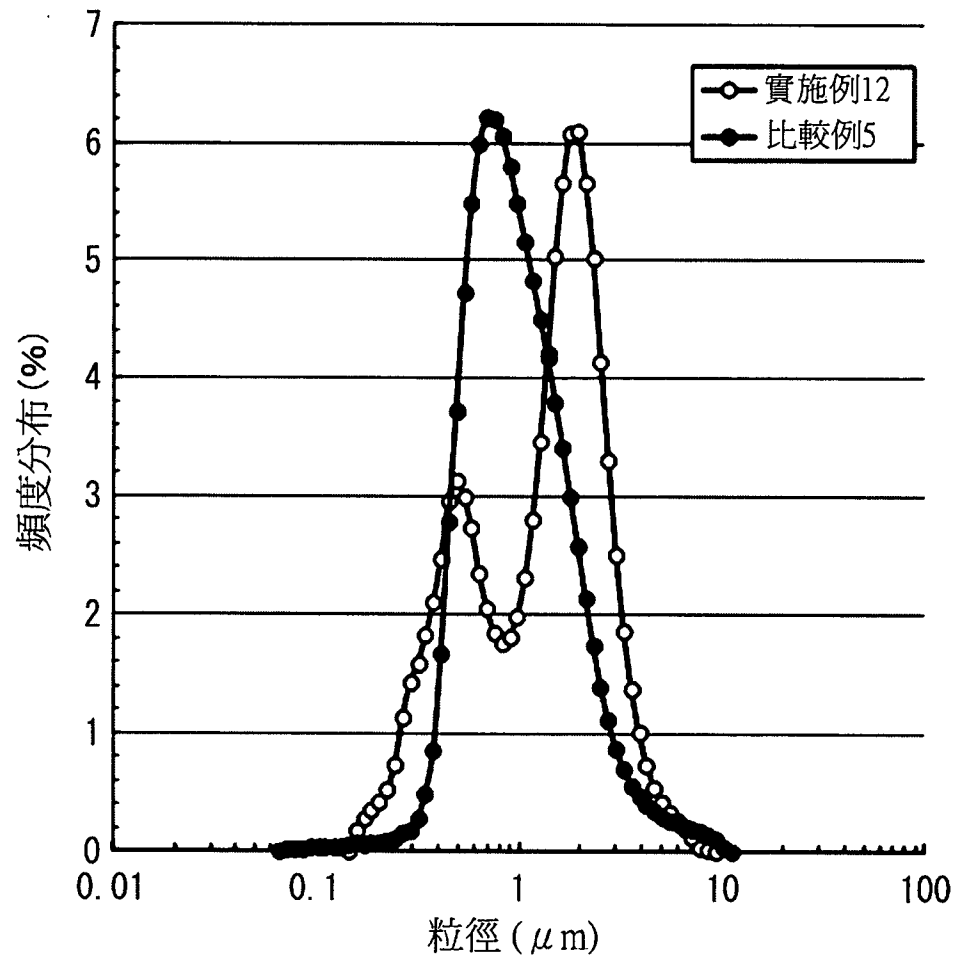


圖2