

(21)申請案號：109142732

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 04 日

(51)Int. Cl. : C01B21/068 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/05 日本 2019-220570

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：若松智 WAKAMATSU, SATORU (JP)；秋元光司 AKIMOTO, KOJI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：6 共 38 頁

(54)名稱

金屬氮化物之製造方法

(57)摘要

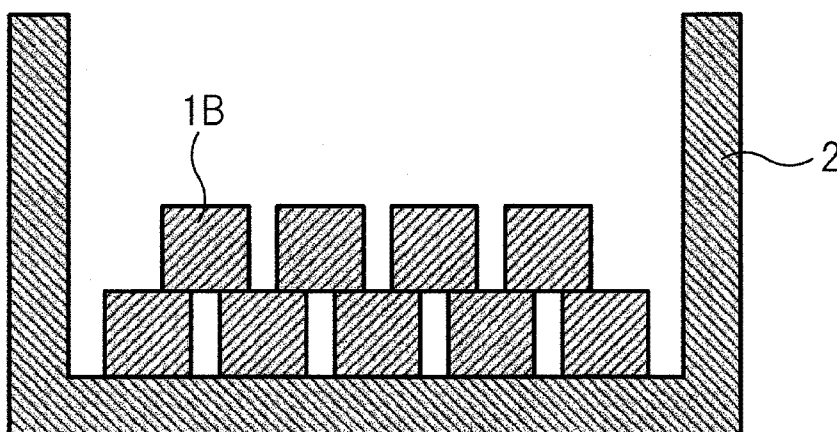
本發明之金屬氮化物之製造方法係在氮環境下引燃收納於反應容器(2)中的含金屬粉末的原料粉末，使金屬粉末的氮化燃燒熱傳遞至被收納的原料粉末整體，藉此來合成金屬的氮化物之金屬氮化物之製造方法，其特徵在於：使原料粉末以空隙率 40 ~ 70% 的成形體(1B)來收納於反應容器(2)中。根據本發明，可提供一種金屬氮化物之製造方法，其可抑制粉塵飛揚之發生，改善金屬氮化物的回產率。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1B:成形體

2:耐熱性容器



【圖 2】



202128553

【發明摘要】

【中文發明名稱】

金屬氮化物之製造方法

【中文】

本發明之金屬氮化物之製造方法係在氮環境下引燃收納於反應容器(2)中的含金屬粉末的原料粉末，使金屬粉末的氮化燃燒熱傳遞至被收納的原料粉末整體，藉此來合成金屬的氮化物之金屬氮化物之製造方法，其特徵在於：使原料粉末以空隙率40~70%的成形體(1B)來收納於反應容器(2)中。根據本發明，可提供一種金屬氮化物之製造方法，其可抑制粉塵飛揚之發生，改善金屬氮化物的回產率。

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1B:成形體

2:耐熱性容器

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬氮化物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明關於金屬氮化物之製造方法。

【先前技術】

【0002】氮化矽、氮化鋁及氮化硼等之金屬氮化物，由於其燒結體一般而言具有高熱傳導性、高絕緣性、高強度等之優異特性，故作為各種工業材料之陶瓷原料受到注目。

於氮化矽粉末中添加各種的燒結助劑，在高溫下燒結成的氮化矽燒結體，係於各種陶瓷燒結體之中，具有輕的、機械強度強、耐化學性高、電絕緣性高等之特徵，被用作為滾珠軸承等之耐磨耗用構件、高溫構造用構件。又，藉由鑽研助劑之種類或燒結條件，可亦提高熱傳導性，因此亦可作為薄且強度高的散熱用基板材料使用。

【0003】作為氮化矽粉末之製造方法，已知藉由利用自我燃燒法(Self-Propagating High Temperature Synthesis, SHS法)的直接氮化法來合成氮化矽之方法作為習知技術(例如參照專利文獻1、實施例3及4)。自我燃燒法係使用矽粉末作為原料，於氮環境下灼熱引燃原料粉末之一部分，藉由原料化合物的自我發熱而進行合成反應者。

於該專利文獻1之實施例3中，未記載起始原料的純度或詳細的製造條件，但是記載將填充有平均粒徑為 $20\mu\text{m}$ 的矽粉末之碳製坩堝放置於反應容器內，於5氣壓的氮環境中將YAG雷射以20W之輸出照射至矽粉末而引燃後，停止雷射照射，藉由其後的自我發熱而進行燃燒合成反應，得到微細的粉末之生成物。

又，於專利文獻1之實施例4中，仍然未記載起始原料的純度或詳細的製造條件，但是記載將填充有平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 的矽粉末之碳製坩堝放置於反應容器內，於30氣壓的氮環境中將YAG雷射以100W之輸出照射至矽粉末而引燃後，停止雷射照射，藉由其後的自我發熱而進行燃燒合成反應，得到微細的粉末之生成物。

【0004】上述之藉由利用自我發熱的直接氮化法來製造氮化矽之方法，雖然在熱能上極有利，但是於專利文獻1之方法中，氮化反應壓力過高而氮化反應暴發性連鎖，所生成的氮化矽之微粒子係熔接，結果為了得到緻密的燒結體，必要的微小粒子之生成變少。因此，於此方法所得之氮化矽粉末中，難以得到緻密的燒結體，更不能改善燒結時的收縮率大之問題。

【0005】又，如上述藉由引燃矽粉末的自我發熱來實施燃燒合成反應時，由於原料的矽粉末係一下子被加熱而進行反應，在反應時有發生矽的熔融、熔接之虞。因此，於專利文獻2中，提案於原料的矽粉末中以10質量%以上之量混合作為稀釋劑的氮化矽粉末，將由該矽粉末與稀釋

劑之混合物所成的粉體層(原料粉末層)之體密度調整至 $0.3 \sim 0.65 \text{g/cm}^3$ 而進行燃燒合成。藉由使用如此的稀釋劑，燃燒反應係溫和地進行，防止矽之熔融、熔接，更藉由將原料粉末層的體密度調整一定程度的低，而防止所得之塊狀氮化矽硬地凝聚，可容易粉碎。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻1：日本特開2000-264608號公報

專利文獻2：WO2018/110565號公報

【發明內容】

發明所欲解決的課題

【0007】然而，於以往的氮化矽粉末之製造方法中，於反應容器中填充原料粉末時，有發生粉塵飛揚而作業環境變差之情況。又，將反應容器設置於反應裝置後，將反應裝置內從空氣進行氣體置換到氮氣時，藉由反應裝置內的壓力變化而促進原料粉末之填充，伴隨其有在所填充的原料粉末中發生龜裂之情況。若在所填充的原料粉末中發生龜裂，則氮化燃燒熱之傳遞變不安定，有在龜裂的地方殘留未反應的原料之虞。若在此處殘留未反應的原料，則在藉由刷洗等而去除該未反應的原料時，所生成的金屬氮化物亦會被多地去除，結果金屬氮化物的回產率降低。

【0008】因此，本發明之目的在於製造一種金屬氮化物，其可抑制粉塵飛揚之發生，改善金屬氮化物的回產率。

解決課題的手段

【0009】本發明者對於藉由利用自我燃燒的直接氮化法(以下亦稱為燃燒合成法)的氮化矽粉末之製造方法，進行許多的實驗及檢討，結果發現藉由使用將原料粉末成形而得的成形體來製造金屬氮化物，可抑制粉塵飛揚之發生，同時可抑制原料粉末的龜裂而改善金屬氮化物的回產率之新穎的知識見解，終於完成本發明。

尚且，如上述專利文獻2等中記載，一般將原料粉末的體密度減少一定程度而進行燃燒合成。根據如此的技術常識，若將原料粉末成形而提高體密度，則擔心燃燒合成法的燃燒熱變難以傳遞或有所生成的塊狀氮化矽變不能粉碎等，但與預料的相反，因本發明使用由原料粉末所成的特定成形體，可藉由燃燒合成法來製造金屬氮化物之製造，且由於使用成形體，可抑制粉塵飛揚之發生。

【0010】亦即，根據本發明，提供一種金屬氮化物之製造方法，其係在氮環境下引燃收納於反應容器中的含金屬粉末的原料粉末，使前述金屬粉末的氮化燃燒熱傳遞至前述被收納的原料粉末整體，藉此來合成前述金屬的氮化物之金屬氮化物之製造方法，其特徵在於：使前述原料粉末以空隙率40~70%的成形體來收納於前述反應容器中。

【0011】於本發明之製造方法中，可適宜採用以下的態樣。

(1)前述原料粉末包含相對於前述金屬粉末100質量份為0~80質量份的金屬氮化物粉末。

(2)使複數個前述原料粉末的成形體相互接觸並收納於前述反應容器中。

(3)使絕熱層以密著之方式形成於收納至前述反應容器中的前述原料粉末的成形體的上表面，該絕熱層係由具有氮透過性且對於氮化反應為惰性的材質來構成。

(4)前述金屬為矽。

發明的效果

【0012】根據本發明，可提供一種金屬氮化物之製造方法，其可抑制粉塵飛揚之發生，改善金屬氮化物的回產率。

【圖式簡單說明】

【0013】

[圖1]係顯示反應容器內的成形體之配置的一例之模型圖。

[圖2]係顯示反應容器內的成形體之配置的一例之模型圖。

[圖3(a)~(c)]各自係顯示反應容器內的成形體之配置的一例之模型圖。

[圖4]係顯示反應容器內的成形體之配置的一例之模型圖。

[圖5]係顯示在成形體之上方所形成的絕熱層的一例之模型圖。

[圖6]係顯示在成形體之上方、下方及側方所形成的絕熱層的一例之模型圖。

【實施方式】

實施發明的形態

【0014】本發明之金屬氮化物之製造方法係在氮環境下引燃收納於反應容器中的含金屬粉末的原料粉末，使金屬粉末的氮化燃燒熱傳遞至前述被收納的原料粉末整體，藉此來合成金屬的氮化物之金屬氮化物之製造方法。而且，本發明之金屬氮化物之製造方法係以使原料粉末以空隙率40~70%的成形體來收納於反應容器中者作為特徵。藉此，抑制粉塵飛揚之發生，改善金屬氮化物的回產率。以下，詳細地說明該製造方法。

【0015】

(原料粉末)

於本發明中，原料粉末包含金屬粉末。作為金屬粉末，例如可舉出矽粉末、鋁粉末、硼粉末等。尚且，雖然矽及硼為非金屬元素，但由於有將矽單質稱為金屬矽，將硼單質稱為金屬硼之情況，故於本說明書中，矽粉末及硼粉末亦包含於金屬粉末中。於本發明中特佳為矽粉末。

【0016】又，原料粉末中所含有的上述金屬粉末係平均粒徑 D_{50} 在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之範圍者，在得到空隙率為 $40\sim 70\%$ 的成形體之方面較宜。尚且，平均粒子 D_{50} 係指藉由雷射繞射散射法所測定的粒度分布中之累積體積為 50% 時之粒徑。

【0017】另外，與上述關聯，作為原料粉末使用的金屬粉末較佳為高純度金屬粉末。例如，當金屬粉末為矽粉末時，Al、Fe含量各自較佳為 200ppm 以下。又，當金屬粉末為鋁粉末時，Si、Fe含量各自較佳為 200ppm 以下。再者，當金屬粉末為硼粉末時，Fe含量較佳為 200ppm 以下。如此的金屬元素若存在，則所得之金屬氮化物的燒結性降低，且有所得之燒結體的強度等特性降低之虞。基於同樣之理由，W或Mo等之高熔點金屬含量亦宜為 200ppm 以下。

【0018】金屬粉末較佳為預先將其粉末表面適度地氧化。亦即，金屬粉末之表面上形成的氧化膜係適當地控制燃燒合成反應的進行之重要因素。作為使表面適度地氧化之方法，簡便地採用在空氣中粉碎到上述粒徑範圍為止之方法。例如，宜採用使用空氣的噴射磨機等。上述金屬粉末之氧化程度只要在不阻礙本發明的燃燒合成反應之範圍內適宜決定即可，但相對於金屬粉末重量，較佳為含有 $0.1\sim 1$ 質量%左右之量的氧。若於金屬粉末中的氧量少於上述範圍，則在氮化反應時有燃燒溫度過度變高之傾向，又若氧量多於該範圍，則有抑制氮化反應之傾向，有發生

引燃不良或未反應金屬殘留等問題之情況。

【0019】於本發明中，作為原料粉末使用的如上述之金屬粉末，係怎麼得來者都可以，但較佳為將純度及粒徑調整至上述指定範圍。例如，當金屬粉末為矽粉末時，一般而言，在將半導體多晶矽批量破碎而製造塊金(nugget)的過程中，將所生成的微粉回收使用者為經濟的。又，亦可將市售的工業用原料粉碎而使用。

【0020】原料粉末可包含稀釋劑。金屬粉末與氮之反應為發熱反應，由於表面反應為速律決定反應，故金屬粉末之量愈多，愈難以控制原料粉末的溫度。然而，藉由原料粉末包含稀釋劑，而減低原料粉末中的金屬粉末之含量，原料粉末的發熱亦被減低。而且，原料粉末的溫度控制變容易。

作為上述稀釋劑，較佳為金屬氮化物粉末，其中在金屬粉末進行反應，生成金屬氮化物後，為了可從所生成的金屬氮化物中不去除原料粉末中含有的稀釋劑，作為稀釋劑使用的金屬氮化物粉末較佳為與作為原料的金屬粉末相同的金屬元素之氮化物粉。例如，當金屬粉末為矽粉末時，作為稀釋劑使用的金屬氮化物粉末較佳為氮化矽，當金屬粉末為鋁粉末時，作為稀釋劑使用的金屬氮化物粉末較佳為氮化鋁，當金屬粉末為硼粉末時，作為稀釋劑使用的金屬氮化物粉末較佳為氮化硼。作為此等稀釋劑，例如可使用藉由本發明之金屬氮化物之製造方法所製造的金屬氮化物。

【0021】原料粉末較佳包含相對於金屬粉末100質量份為0~80質量份的金屬氮化物。即，原料粉末可包含金屬氮化物，也可不含。而且，當原料粉末包含金屬氮化物時，金屬氮化物之含量相對於金屬粉末100質量份較佳為80質量份以下。若金屬氮化物之含量相對於金屬粉末100質量份為80質量份以下，則可在氮環境下容易引燃成形體，同時可使金屬的氮化燃燒熱容易地傳遞至收納於反應容器中的成形體整體。基於如此之觀點，金屬氮化物之含量相對於金屬粉末100質量份更佳為50質量份以下，尤佳為30質量份以下。又，從原料粉末的溫度控制之觀點來看，金屬氮化物之含量相對於金屬粉末100質量份更佳為1質量份以上，尤佳為5質量份以上。

【0022】在不妨礙本發明的效果之範圍內，於原料粉末中可包含金屬粉末及視需要使用的稀釋劑以外之其他成分。作為其他成分，例如可舉出氯化鈉、氯化銨等之氯化物、氧化鈣、氧化鋇、氧化鎂等之氧化物等。作為其他成分，以原料粉末全量基準，較佳為10質量%以下，更佳為5質量%以下，尤佳為1質量%以下，尤更佳為0質量%。

【0023】

(成形體)

成形體的空隙率為40~70%。若成形體的空隙率未達40%，則有氮氣往成形體中的透過變不充分之情況。此時，燃燒反應不充分地進行，在反應途中熄火等而未反應物變多，產率降低。又，若成形體的空隙率大於70%，則

有無法確保在操作成形體時所必要的成形體強度之情況。基於此等之觀點，成形體的空隙率較佳為48~68%，更佳為50~65%。尚且，以往認為若將原料粉末成形成為成形體，則燃燒反應不充分地進行。但是，本發明者們之專心致力的檢討之結果，得知藉由將成形體的空隙率設為40%以上，即使於成形體之情況，也燃燒反應充分地進行。尚且，成形體的空隙率可藉由調節原料粉末的平均粒徑、成形時的成形壓力等而控制。

【0024】尚且，於反應容器內收納複數的成形體時，將該複數的成形體的空隙率之平均值當作本發明中之成形體的空隙率。此處，所謂複數的成形體的空隙率之平均值，就是由各個成形體的空隙率與各個成形體的重量所算出的加權平均值。

因此，使用複數的成形體時，一部分之成形體的空隙率可未達40%或超過70%，但複數個成形體中的各個成形體的空隙率較佳全部為40~70%，更佳為48~68%，尤佳為50~65%。

【0025】成形體的空隙率係可從空隙不存在時的成形體之密度(成形體的理論密度：D2)與成形體之密度的實測值(成形體的密度：D1)，如以下地算出，詳細而言以實施例中記載之方法測定。成形體的理論密度可從構成成形體的各原料之密度與成分比求出。

$$\text{空隙率(\%)} = (1 - D1/D2) \times 100$$

【0026】成形體的體密度較佳為0.85~1.30g/cm³。

又，若成形體的體密度為 0.85g/cm^3 以上，則可確保在操作成形體時所必要的成形體強度。又，若成形體的體密度為 1.30g/cm^3 以下，則可使氮氣往成形體中充分地透過。藉此，可使氮化燃燒反應充分地進行。基於如此之觀點，成形體的體密度更佳為 $0.90\sim 1.20\text{g/cm}^3$ ，尤佳為 $0.95\sim 1.15\text{g/cm}^3$ 。

【0027】 成形體之形狀係沒有特別的限定。於成形體之形狀中，例如可舉出板狀、長方體、立方體、圓柱形狀、角柱形狀、球形狀、橢圓球形狀等。收納於反應容器中的成形體可為單一的成形體，也可為複數的成形體。將複數的成形體收納於反應容器中時，成形體之形狀較佳為成形體彼此能接觸之形狀，成形體彼此較佳為能面接觸之形狀。藉此，可於成形體間使氮化燃燒熱容易地傳遞。基於如此之觀點，成形體之形狀較佳為圓柱形狀、角柱形狀等，其中若考慮成形的容易性等，則更佳為圓柱形狀。

【0028】 原料粉末之成形方法，只要能製造原料粉末之成形體，則沒有特別的限定。但是，為了抑制氧雜質混入到原料粉末中，較佳為藉由乾式成形來將原料粉末成形。例如，可藉由單軸加壓成形法將原料粉末成形。此時，例如可使用自動乾式加壓成形機將原料粉末成形。又，可藉由壓塊、壓錠等之壓縮造粒，將原料粉末成形。

【0029】

(將成形體收納至反應容器中)

代替將原料粉末直接填充於耐熱性容器者，藉由將原

料粉末以成形體收納於反應容器中，可抑制原料粉末之飛散。藉此，可抑制粉塵飛揚發生而作業環境變差。作為反應容器，例如可舉出石墨製的反應容器。又，由於成形體的密度幾乎沒有因從反應裝置內將空氣進行氣體置換到氬氣時的反應裝置內之壓力變化而改變，故可抑制原料粉末的龜裂發生。反應容器內中的成形體之收納方式，只要可將成形體某程度稠密地收納於反應容器中，就沒有特別的限定。例如，如圖1所示，可將一片的板狀成形體1A收納於反應容器2中。又，如圖2所示，可使複數的圓柱形狀成形體1B，以與左右方向鄰接的成形體1B不接觸而堆積之狀態，將成形體1B收納於反應容器2中。再者，如圖3(a)所示，收納於反應容器中的成形體1B可為使左右方向鄰接的成形體1B接觸之狀態的平放。又，複數的圓柱形狀成形體1B之堆積方式可如圖3(b)所示，以一邊與左右方向鄰接的成形體1B接觸，一邊僅與1個成形體1B重疊之方式，將成形體1B堆積在成形體1B之上方。再者，如圖3(c)所示，以一邊與左右方向鄰接的成形體1B接觸，一邊重疊於2個成形體1B之方式，將成形體1B堆積在成形體1B之上方。又，如圖4所示，可以填充有複數的球形狀成形體1C之狀態，將成形體1C收納於反應容器2中。

【0030】將複數個原料粉末之成形體收納於耐熱性容器時，關於各個成形體，較佳為將該成形體與最旁邊位置的另一成形體之距離設為10mm以內，更佳設為5mm以內，較佳為使複數個成形體相互接觸並收納於反應容器

中。藉此，於鄰接的成形體間，可使氮化燃燒熱容易地傳遞。

鄰接的2個成形體接觸時，從於成形體間使氮化燃燒熱更確實地傳遞之觀點來看，鄰接的2個成形體較佳為點接觸，更佳為線接觸，尤佳為面接觸。又，成形體可與鄰接的成形體面接觸，可與鄰接的別成形體面接觸。再者，鄰接的2個成形體面接觸時，鄰接的2個成形體之間的接觸面積(成形體間的接觸面積)較佳為 1cm^2 以上，更佳為 2cm^2 以上。尚且，上述鄰接的2個成形體間之接觸面積為平均值，可從成形體與成形體接觸的地方之合計及成形體與成形體接觸的面積之合計來算出。

【0031】如圖5所示，於收納於反應容器2中的原料粉末之成形體1B的上表面，可使由具有氮透過性且對於氮化反應為惰性的材質所構成之絕熱層3密著地形成。藉此，可抑制氮化燃燒熱從成形體上方擴散，於被收納於反應容器的成形體之中，可抑制上方存在的成形體之溫度降低到成形體與氮氣反應為不充分的溫度者。而且，可抑制未反應物之殘存。

【0032】絕熱層3例如可用與成形體中的金屬粉末相同的金屬元素之氮化物的粉末來形成。例如，當成形體中的金屬粉末為矽粉末時，絕熱層較佳為氮化矽的粉末。由氮化矽的粉末所形成之絕熱層係具有氮透過性，且對於氮化反應為惰性。又，作為絕熱層，可使用石墨製纖維、多孔質陶瓷板等。尚且，當絕熱層為金屬氮化物的粉末時，

雖然發生若干的粉塵飛揚，但相較於不將原料粉末成形而填充於反應容器中的情況，可抑制粉塵飛揚之發生。又，如圖6所示，不僅在成形體1B之上方，而且可在下方及側方，形成由具有氮透過性且對於氮化反應為惰性的材質所構成之絕熱層3。藉此，可防止反應容器之劣化，更可抑制成形體與反應容器之間的反應。例如，若成形體接觸反應容器，則當反應容器為石墨製的反應容器時，在成形體對於反應容器的接觸面上形成金屬碳化物之情況，但只要如上述圖6之態樣，就可防止金屬碳化物之形成。

【0033】

(金屬氮化物之合成)

於本發明之氮化物之製造方法中，在氮環境下引燃收納於反應容器中的含金屬粉末的原料粉末，使金屬粉末的氮化燃燒熱傳遞至被收納的原料粉末整體，藉此合成金屬的氮化物。

於燃燒合成反應之際，在成為引燃點之部分，亦可預先配置含有Ti、Al等之粉末的引燃劑。例如，挖出成形體的一部分而製作凹處。於該凹處之中，可配置引燃劑。配置於成形體的引燃劑之量應該設為不影響所得之金屬氮化物的燒結性之程度的少量。配置引燃劑時，在成形體之端部或中央部或是任意之位置，可配置於單數或複數的部位。

【0034】將成形體收納於反應容器後，氮置換反應容器內，在氮環境下引燃成形體。反應容器係設置於具有引

燃裝置與氣體的供排機構之耐壓性密閉式反應器內，一般為將耐熱性反應器內減壓而去除空氣後，供給氮氣來進行氮置換。

【0035】於本發明中，反應可在常壓下進行，也可在加壓下進行，但較佳為在加壓下進行。特別地，進行得到氮化矽作為金屬氮化物之反應時，從使氮化反應容易進行之觀點來看，較佳在加壓下進行。具體而言，較佳在常壓 $\sim 1\text{MPa}$ 之壓力下進行，該壓力係藉由被供給至前述密閉式反應器的氮壓來達成。

若密閉式反應器的壓力小於上述範圍，則在反應途中熄火等而未反應物變多，有產率降低之傾向。又，若密閉式反應器的壓力大於上述範圍，則反應溫度過度地上升而生成粗大的矽塊狀物，最終所得之氮化矽粉末變成多含粉碎困難的粗大粒子，有難以確保適當的粒度分布之傾向。

【0036】於本發明中，引燃上述成形體，於經氮加壓著的狀態下，亦即常壓 $\sim 1\text{MPa}$ 之氮環境下，藉由自我燃燒擴散，使金屬粉末直接反應者較宜。

引燃係可以習知的方法進行，例如可採用：藉由使用安裝於密閉式反應器的一對電極之電弧放電所致的引燃，藉由對於碳製或金屬製的加熱器進行通電加熱所致的引燃，藉由雷射照射所致的引燃等。

【0037】若如上述地引燃，則成形體係藉由自我燃燒而燃燒在短時間內擴散，例如藉由加熱到 $1500\sim 2000^\circ\text{C}$ 之反應溫度，藉由金屬粉末與氮之直接反應所造成的燃燒合

成反應，得到金屬氮化物。所得之金屬氮化物通常為塊狀生成物(亦即金屬氮化物的塊狀物)。

【0038】

(金屬氮化物之粉碎)

於本發明之金屬氮化物之製造方法中，較佳將金屬氮化物在乾式下進行機械粉碎。於本發明中，如上述藉由實施燃燒合成反應，得到金屬氮化物。如上述，如此所得之金屬氮化物通常為塊狀。藉由此塊狀金屬氮化物之後述的機械粉碎，可得到粉末粒徑小，具有適當的粒度分布之金屬氮化物的粒子。尚且，塊狀金屬氮化物係由空隙率為40%以上的成形體所得者，因此可容易地粉碎。

【0039】

機械粉碎

於本發明中，藉由將經由上述燃燒合成反應所得之塊狀金屬氮化物予以機械粉碎，可得到具有適當的粒度分布之金屬氮化物粉末。此機械粉碎較佳藉由乾式進行。於使用水等液體介質的濕式粉碎中，由於粉碎壓力均等地施加，故在得到微細的粉末上有利。但是，於濕式粉碎中有生產性低之問題。又，有金屬氮化物與液體介質反應而生成雜質之可能性，於粉碎後需要藉由酸處理等之精製來去除雜質。而且，為了不使環境負荷增大，必須處理酸處理廢液，故粉碎的成本變高。因此，藉由本發明之上述反應所得的塊狀金屬氮化物較佳藉由乾式粉碎進行粉碎。

【0040】實施改變塊狀金屬氮化物的粉碎條件之複數

的粉碎，準備粒度分布不同的複數種粉碎物，將此適度地混合，亦可得到具有適當的粒度分布之金屬氮化物的粉末。又，藉由導入篩分等之分級步驟，亦可得到具有適當的粒度分布之金屬氮化物的粉末。

【0041】如此的乾式粉碎係使用振動磨機、珠磨機、使破碎對象物彼此碰撞的氣流粉碎機(噴射磨機)等之粉碎機進行。作為抑制粉碎時的重金屬類污染之自明的方策，為使用金屬氮化物的共用材料作為粉碎介質之方法。例如，於使用噴射磨機的氣流粉碎中由於可藉由粉末彼此的碰撞而進行粉碎，從防止污染之觀點來看最合適。又，即使為使用振動磨機或珠磨機之方法，只要使用共用材料的金屬氮化物製之球作為粉碎介質，就沒有污染之問題。此時，雖然為微量但粉碎介質亦磨耗，故明顯地應該利用污染物少的介質。

【0042】關於作為粉碎介質用的金屬氮化物球製作，由於以金屬氮化物單獨得到高耐磨耗的燒結體之方法為高成本，故為了以低成本製作介質，亦可使用混合氧化鈮、氧化鎂、氧化鋁等之燒結助劑，使其燒結之方法。此等燒結助劑之選擇，只要選擇目的之金屬氮化物粉末所容許的成分，則製作燒結體用的金屬氮化物粉末之方法為無問題。尚且，以乾式使用振動磨機或珠磨機，將金屬氮化物粉末粉碎時，宜採用微量添加乙醇或異丙醇等之醇類或水等，進行粉碎者。此等成分由於具有作為促進粉碎的粉碎助劑之機能，故可縮短粉碎時間。粉碎助劑之添加量係添

加粉碎物能維持乾燥狀態之範圍的量。雖然隨著粉碎助劑之成分而其量不同，但相對於粉碎的金屬氮化物粉末，宜為0.1~2質量%之範圍。

【0043】

(金屬氮化物燒結體之製造)

使用如上述所得之金屬氮化物的粉末，藉由眾所周知之方法，可製造金屬氮化物燒結體。

例如，當金屬氮化物粉末為氮化矽粉末時，可於氮化矽粉末中混合氧化鈮、氧化鎂、氧化鋯、氧化鋁等之燒結助劑，藉由加壓成形，製作體密度為 1.7g/cm^3 以上，尤其 1.85g/cm^3 以上，較佳為 1.95g/cm^3 以上之成形體，接著藉由進行燒成，可得到燒結體。

【0044】上述加壓成形係以單軸加壓成形為代表，但在單軸加壓成形後，宜採用進行CIP(Cold Isostatic Pressing，冷均壓加壓)成形之方法。

【0045】又，燒成係在氮環境中，於 $1700\sim 2000^\circ\text{C}$ 下進行。燒結體之密度係依賴於燒成溫度與燒成時間之兩者。例如以 1700°C 燒成時，燒成時間為3~20小時左右。另外，於 1850°C 以上之溫度下燒成時，若燒成時間過長，則有因氮化矽本身之分解而燒結體的密度降低之情況。此時，藉由於經氮加壓之環境下燒結，可抑制氮化矽燒結體之分解。此氮壓愈高，愈可抑制氮化矽之分解，但因裝置的耐壓性能等經濟上的理由，宜採用未達 1MPa 之壓力。

為了得到相對密度為99%以上的高密度燒結體，宜在

1800°C 以上之加壓氮環境下進行燒成。

如以上所得之金屬氮化物燒結體可適宜使用於散熱用基板材料等。

實施例

【0046】以下，為了更具體地說明本發明而顯示實施例，但本發明不受此等實施例所限定。

尚且，於實施例中，各種物性之測定係藉由以下方法進行。

【0047】

(1)有無粉塵飛揚

確認將各實施例之由原料粉末所構成的成形體及各比較例之原料粉末填充於反應容器時有無粉塵飛揚

A．．未看到粉塵飛揚。

B．．看到粉塵飛揚。

【0048】

(2)氮化物回產率

將刷洗前的氮化矽塊之質量當作 W1，將刷洗去除未反應矽後的氮化矽塊之質量當作 W2，由以下之式算出氮化物回產率。然後，用以下之基準來評價氮化物回產率。尚且，刷洗係進行到目視觀察時在氮化矽塊之表面上未看見黑色部分(未反應矽)為止。

氮化物回產率(%)=W2/W1×100

A．．氮化物回產率為95%以上

B · · 氮化物回產率未達95%

【0049】

(3)氮化矽粉末之粒徑

試料之前處理

作為試料的氮化矽粉末之前處理，將氮化矽粉末在空氣中於約500℃之溫度下進行2小時燒成處理。上述燒成處理係在粒徑測定中，有氮化矽粉末之表面氧量少，或者因粉碎時的粉碎助劑等而粒子表面被疏水性物質所覆蓋，粒子本身呈現疏水性之情況，於如此之情況中，在水中的分散變不充分，有再現性的粒徑測定變困難。因此，藉由將試料的氮化矽粉末在空氣中於200℃～500℃左右之溫度下燒成處理數小時而將親水性賦予至氮化矽粉末，變容易分散於水溶劑中，再現性高的粒徑測定變可能。此時，已確認即使在空氣中燒成也幾乎不影響所測定的粒徑。

【0050】

粒徑之測定

於具有最大100ml的標線之燒杯(內徑60mm ϕ 、高度70mm)中，置入90ml的水與濃度5質量%的焦磷酸鈉5ml，充分攪拌後，投入掏耳勺一匙左右的試料之氮化矽粉末，藉由超音波均質機((股)日本精機製作所製US-300E，尖端直徑26mm)，以AMPLITUDE(振幅)50%(約2安培)使氮化矽粉末分散2分鐘。

尚且，上述尖端(tip)係將其前端插入到燒杯的20ml之標線的位置為止，進行分散。

接著，對於所得之氮化矽粉末的分散液，使用雷射繞射·散射法粒度分布測定裝置(Microtrac-Bel(股)製 Microtrac MT3300EXII)來測定粒度分布。測定條件係溶劑選擇水(折射率1.33)，粒子特性選擇折射率2.01，粒子透過性選擇透過，粒子形狀選擇非球形。將經上述之粒徑分布測定所測定之粒徑分布的累積曲線成為50%之粒徑當作平均粒徑。

【0051】

(4)成形體的空隙率

使用自動比重計(新光電子(股)製：DMA-220H型)，對於各自的成形體測定密度，將15件(piece)的平均值當作成形體密度(D1)。

從矽的密度與氮化矽的密度及原料粉末中的矽及氮化矽之比例，算出成形體的理論密度(D2)。然後，由以下之式算出空隙率。

$$\text{空隙率(R) (\%)} = (1 - D1/D2) \times 100$$

【0052】

(5)體密度

將上述成形體密度(D1)當作成形體的體密度。

【0053】

(6) β 化率

進行使用CuK α 線的粉末X射線繞射(XRD)測定，藉由C. P. Gazzara and D. R. Messier: Ceram. Bull., 56 (1977), 777-780中記載之方法，算出氮化矽粉末的 α 相與 β 相之重量比例。

【 0054】**(7) BET比表面積**

所製造的氮化矽粉末之比表面積係使用(股)MOUNTEC製的BET法比表面積測定裝置(Macsorb HM model-1201)，使用氮氣吸附的BET1點法進行測定。

尚且，於進行上述比表面積測定之前，所測定的氮化矽粉末係事先在空氣中以600℃進行30分鐘熱處理，去除在粉末表面上吸附的有機物。

【 0055】**(8) 鋁元素及鐵元素之含量**

矽粉末中的雜質濃度係如以下地測定。在樹脂製容器中量取供燃燒合成反應的矽粉末，添加70%濃度的高純度濃硝酸。一邊注意不使矽之分解反應過度激烈，一邊滴下50%濃度的高純度氫氟酸，使矽粉末完全溶解後，使樹脂製容器內殘留的硝酸與氫氟酸之混合酸在熱板上完全地蒸發，將吸附於樹脂製容器之內面的重金屬成分經1%的稀硝酸回收後之溶液，以感應耦合電漿發光分光分析裝置(ICP-AES)定量重金屬成分。於此，使用(Thermo Fisher Scientific公司製iCAP 6500 DUO)。

氮化矽粉末中的雜質濃度係使用JIS R 1603：2007中規定之方法進行測定。

【 0056】**(9) 燒結體之製作**

相對於試料的氮化矽粉末100質量份，添加5質量份作

為主燒結助劑的氧化釷粉末、2質量份作為副燒結助劑的氧化鋁粉末或氧化鎂粉末，於乙醇中，使用行星式球磨機充分地混合。使如此地混合有燒結助劑的氮化矽粉末充分地乾燥後，藉由在 $0.2\text{噸}/\text{cm}^2$ 之壓力下將約 20g 單軸加壓成形，製作15件的 $50\text{mm}\phi$ 之圓板狀成形體後，在每1件封入橡膠袋，投入水中，進行在成形體表面施加 $2\text{噸}/\text{cm}^2$ 之壓力的CIP處理。

在進行CIP處理後的圓板上成形體之表面，塗佈防止接著用的氮化硼粉末，成形體係在密閉性高的氮化硼製箱型裝定器(setter)內每5片重疊而設置，於 0.8MPa 之氮環境下，在 1900°C 燒成5小時而得到燒結體。

【0057】

(10)燒結體密度

使用自動比重計(新光電子(股)製：DMA-220H型)，對於各自的燒結體測定密度，將15件的平均值作為燒結體密度表示。

【0058】

(11)燒結體的熱傳導度($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)

使用雷射閃光法熱物性測定裝置(京都電子工業(股)製：LFA-502型)，對於各自的燒結體測定熱擴散率。熱傳導率係藉由熱擴散率與燒結體密度與燒結體比熱之乘算而求出。尚且，氮化矽燒結體之比熱採用 $0.68(\text{J}/\text{g}\cdot\text{K})$ 之值。從上述(9)之方法所製作的15件燒結體中任意地抽出3件，切出雷射閃光法熱物性測定用之試驗片。從3個試

驗片各自的密度、熱擴散率，算出熱傳導率，將該3個試驗片的熱傳導率之平均值作為燒結體的熱傳導率表示。

【0059】

(12)燒結體的三點彎曲強度(MPa)

從上述(9)之方法所製作之使用於熱傳導率測定用的3件以外的12件，任意地抽出10件，切出三點彎曲強度測定用的試驗片。對於10個試驗片各自，依據JIS R 1601：2008之方法，測定三點彎曲強度。此時，使用支點間距離為30mm的試驗夾具，將10個試驗片的三點彎曲強度之平均值作為燒結體的三點彎曲強度表示。

【0060】於以下之實驗中，使用以下的原料粉末。

・矽粉末

用施有氮化矽的內襯之氣流粉碎裝置(噴射磨機)，將太陽電池用途等級的高純度多晶矽粉碎到平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 左右，將所得之矽粉末100質量%使用作為原料粉末A。尚且，此處所得之矽粉末的氧量約0.3質量%。又，作為雜質量，Fe為10ppm，Al為5ppm。

・氮化矽粉末(稀釋劑)

使用平均粒徑 $1\mu\text{m}$ 的氮化矽粉末。

【0061】

<實施例1>

混合8kg的矽粉末及2kg的氮化矽粉末而製作原料粉

末。使用市售的粉末成形模具，將製作的原料粉末加壓成形，製作成形體。具體而言，使用內部尺寸 $50\text{mm}\phi$ 的粉末成形模具，將原料粉末約 30g 填充於上述粉末成形模具後，從上面以約 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ 之壓力來壓縮後，從筒狀容器取出內部尺寸 $50\text{mm}\phi$ 、高度約 15mm 的圓柱形狀成形體。以同樣之方法，製作複數的成形體。然後，如圖3(a)所示，平放而使成形體並排於反應容器。

尚且，於反應容器內，藉由氮化矽粉末，以填埋經並排的成形體之間隙的方式，且以 30mm 之厚度覆蓋上面之方式，形成絕熱層。

如上述，將成形體收納於反應容器後，設置於具有引燃裝置與氣體的供排機構之耐壓性密閉式反應器內，將反應器內減壓而脫氣後，供給氮氣來進行氮置換。然後，徐徐地供給氮氣，使其上升到 0.7MPa 為止。

然後，引燃反應容器內的成形體之中的一個成形體之端部，進行燃燒合成反應，得到塊狀氮化矽。其後，藉由刷洗塊狀氮化矽之表面而削除黑色的未反應矽，從塊狀氮化矽去除未反應矽。然後，使塊狀氮化矽互相摩擦而解碎成約 $5\sim 20\mu\text{m}$ 後，適量投入振動磨機內，進行7小時的微粉碎。尚且，微粉碎機及微粉碎方法係使用常見方法的裝置及方法，但作為重金屬污染防止對策，粉碎機之內部係施予胺基甲酸酯內襯，於粉碎介質中使用以氮化矽為主劑的球。又，於微粉碎即將開始之前，添加1質量%的乙醇作為粉碎助劑，將粉碎機設為密閉狀態，進行微粉碎。結

果，得到具有平均粒徑 $0.7\mu\text{m}$ 、比表面積 $16\text{m}^2/\text{g}$ 之特性的實質上 β 型100%之氮化矽粉末。

表1中顯示反應條件、所得之氮化矽粉末的物性等。

【0062】

[燒結體1]

於經由上述方法所得之氮化矽粉末100質量份中，添加5質量份作為主燒結助劑的氧化鈮、2質量份作為副燒結助劑的氧化鎂，以行星式球磨機混合後，經過上述單軸加壓成形與CIP成形，於 0.8MPa 之氮環境下，在 1900°C 進行5小時燒成。

所得之燒結體的密度為 $3.25\text{g}/\text{cm}^3$ ，熱傳導率為 $90\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ，三點彎曲強度為 750MPa 。

該氮化矽粉末之燒結體具有高密度，為非常緻密。熱傳導率或彎曲強度之特性亦優異。

【0063】

<實施例2>

於實施例1之氮化矽粉末之製造方法中，使成形體的空隙率成為表1中所示之較低值，進行燃燒合成反應，得到塊狀氮化矽。所得之氮化矽凝聚塊的解碎及微粉碎係在與實施例1同樣之條件下進行。結果，得到具有如表1所示之特性的實質上 β 型100%之氮化矽粉末。

【0064】

[燒結體2]

使用上述氮化矽粉末。於與實施例1的燒結體1同樣之

條件下，製作燒結體。燒結體之特性係與上述燒結體1同樣地優異。

【0065】

<實施例3>

於實施例1之氮化矽粉末之製作方法中，使成形體的空隙率成為表1中所示的較高值，進行燃燒合成反應，且反應時之壓力亦降低，同時以與實施例1同樣之方法來合成氮化矽粉末。結果，所得之氮化矽粉末成為含有約5%的 α 型之 β 型氮化矽。表1中顯示所得之氮化矽粉末之特性。

【0066】

[燒結體3]

使用上述含有 α 型之氮化矽粉末，於與實施例1之燒結體1同樣之條件下製作燒結體。燒結體之特性係與上述燒結體1同樣地優異。

【0067】

<實施例4>

除了於實施例1所示的氮化矽粉末之製造方法中，僅將微粉碎時間縮短為5小時以外，與實施例1同樣地得到氮化矽粉末。表1中顯示所得之氮化矽粉末之特性。

【0068】

[燒結體4]

使用經由上述方法所得之氮化矽粉末，於與實施例1之燒結體1同樣之條件下製造燒結體。燒結體之特性係與

上述燒結體1同樣地優異。

【0069】

<實施例5>

除了於實施例1所示的氮化矽粉末之製造方法中，將微粉碎時間延長到10小時以外，與實施例1同樣地得到氮化矽粉末。表1中顯示所得之氮化矽粉末之特性。

【0070】

[燒結體5]

使用經由上述方法所得之氮化矽粉末，於與實施例1之燒結體1同樣之條件下製造燒結體。燒結體之特性係與上述燒結體1同樣地優異。

【0071】

<實施例6>

除了改變原料粉末中的矽粉末及氮化矽粉末之比例以外，進行與實施例1同樣之燃燒合成反應及粉碎方法。表1中顯示所得之氮化矽粉末之特性。

【0072】

[燒結體6]

使用經由上述方法所得之氮化矽粉末，於與實施例1之燒結體1同樣之條件下製造燒結體。燒結體之特性係與上述燒結體1同樣地優異。

【0073】

<比較例1>

除了不使原料粉末成形，直接填充於反應容器中以

外，進行與實施例1同樣之燃燒合成反應及粉碎方法。表1中顯示所得之氮化矽粉末之特性。

【0074】

[燒結體7]

使用上述氮化矽粉末，於與實施例1之燒結體1同樣之條件下製作燒結體。燒結體之特性係與上述燒結體1同樣地優異。

【0075】

<比較例2>

除了不使原料粉末成形，直接填充於反應容器中以外，進行與實施例4同樣之燃燒合成反應及粉碎方法。表1中顯示所得之氮化矽粉末之特性。

【0076】

[燒結體8]

使用上述氮化矽粉末，於與實施例4之燒結體4同樣之條件下製作燒結體。燒結體之特性係與上述燒結體1同樣地優異。

【0077】

<比較例3>

除了不使原料粉末成形，直接填充於反應容器中以外，進行與實施例5同樣之燃燒合成反應及粉碎方法。表1中顯示所得之氮化矽粉末之特性。

【0078】

[燒結體9]

使用上述氮化矽粉末，於與實施例5之燒結體5同樣之條件下製作燒結體。燒結體之特性係與上述燒結體1同樣地優異。

【0079】

<比較例4>

除了不使原料粉末成形，直接填充於反應容器中以外，進行與實施例6同樣之燃燒合成反應及粉碎方法。表1中顯示所得之氮化矽粉末之特性。

【0080】

[燒結體10]

使用上述氮化矽粉末，於與實施例6之燒結體6同樣之條件下製作燒結體。燒結體之特性係與上述燒結體1同樣地優異。

【0081】

表1

	原料粉末		成形體		反應條件	粉碎條件	氮化矽粉末					評價	
	矽	氮化矽 (稀釋劑)	空隙率	體密度	反應壓力	粉碎時間	平均粒徑	比表面積	β化率	雜質濃度		粉塵飛揚	氮化物回產率
	質量份	質量份	%	g/cm ³	MPa	小時	μm	m ² /g	%	ppm	ppm		
實施例1	100	25	59	1.02	0.7	7	0.7	16	100	100	100	A	A
實施例2	100	25	44	1.40	0.2	7	0.7	16	100	100	100	A	A
實施例3	100	25	68	0.80	0.2	7	0.7	16	95	100	100	A	A
實施例4	100	25	59	1.02	0.7	5	0.8	12	100	100	80	A	A
實施例5	100	25	59	1.02	0.7	10	0.6	19	100	100	120	A	A
實施例6	100	6.25	65	0.83	0.3	7	0.7	16	95	100	100	A	A
比較例1	100	25	—	—	0.7	7	0.7	16	100	100	80	B	B
比較例2	100	25	—	—	0.7	5	0.8	12	100	100	80	B	B
比較例3	100	25	—	—	0.7	10	0.6	19	100	100	120	B	B
比較例4	100	6.25	—	—	0.3	7	0.7	16	95	100	100	B	B

【0082】

<比較例5>

於實施例1之氮化矽粉末之製造方法中，使成形體的

空隙率成為30%之值，進行燃燒合成反應。此時，燃燒反應未充分地進行，於反應途中熄火而未反應物變多。

【0083】

〈比較例6〉

於實施例1之氮化矽粉末之製造方法中，將成形體的空隙率設為80%之值。此時，成形體變脆，操作性變差，難以設置於反應容器內。

【0084】可知藉由使用將粉末原料以成為指定的空隙率之方式所成形的原料，能抑制粉塵飛揚，同時能提高氮化物的回產率。又，可知即便使用所成形的原料，也與使用未成形的原料之情況同樣地，得到優異的燒結體。尚且，於使用未成形的原料所製作的氮化矽塊之表面上，主要殘留條紋狀的黑色未反應矽。由該條紋狀的形狀來看，茲認為未反應矽的殘留之原因為所填充的原料粉末中發生之龜裂。由於龜裂係從原料粉末之表面達到深的位置為止，故於使用未成形的原料所製作的氮化矽塊中，茲認為未反應矽係在從氮化矽塊之表面到深的位置為止殘留。而且，若刷洗不能可觀地削減氮化矽塊之表面，則無法從氮化矽塊來去除未反應矽，因此茲認為於使用未成形的原料所製作之氮化矽塊中，氮化物回產率低。

又，藉由於前述所成形的原料之周圍形成絕熱層，未反應物量為10%以下，取決於情況減低至5%以下者為可能。

【符號說明】

【0085】

1A~1C:成形體

2:耐熱性容器

3:絕熱層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種金屬氮化物之製造方法，其係在氮環境下引燃收納於反應容器中的含金屬粉末的原料粉末，使前述金屬粉末的氮化燃燒熱傳遞至前述被收納的原料粉末整體，藉此來合成前述金屬的氮化物之方法，其特徵在於，使前述原料粉末以空隙率40~70%的成形體來收納於前述反應容器中。

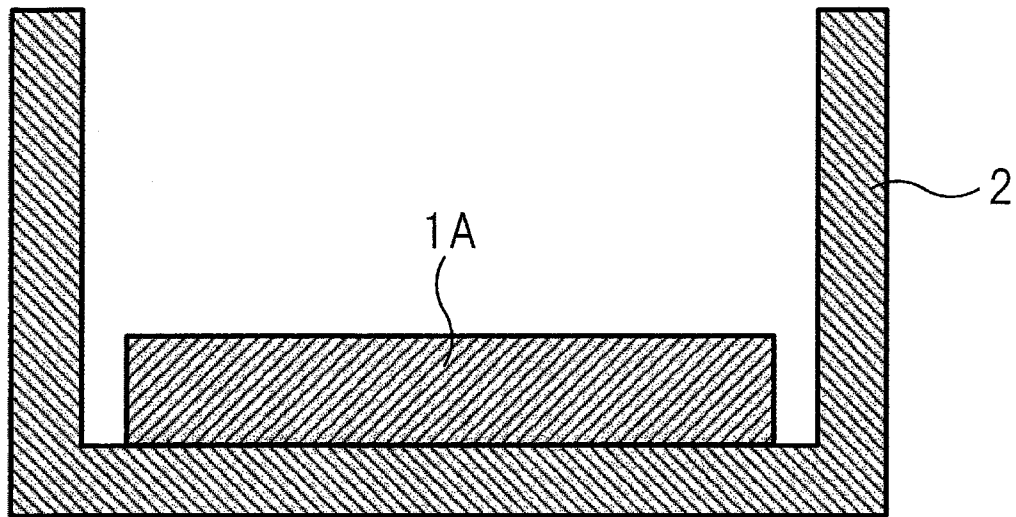
【請求項2】如請求項1之金屬氮化物之製造方法，其中，前述原料粉末包含相對於前述金屬粉末100質量份為0~80質量份的金屬氮化物粉末。

【請求項3】如請求項1或2之金屬氮化物之製造方法，其中，使複數個前述原料粉末的成形體相互接觸並收納於前述反應容器中。

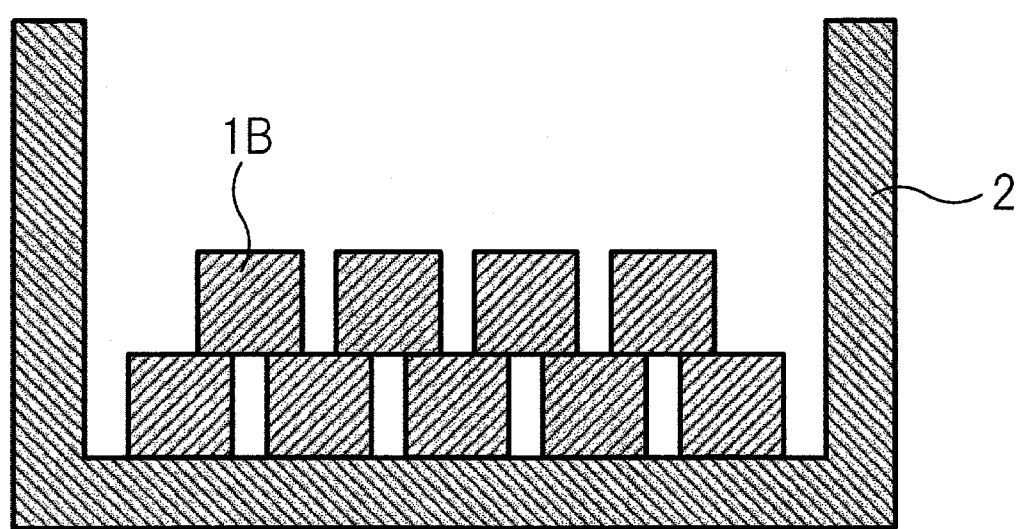
【請求項4】如請求項1~3中任一項之金屬氮化物之製造方法，其中，使絕熱層以密著之方式形成於收納至前述反應容器中的前述原料粉末的成形體的上表面，該絕熱層係由具有氮透過性且對於氮化反應為惰性的材質來構成。

【請求項5】如請求項1~4中任一項之金屬氮化物之製造方法，其中，前述金屬為矽。

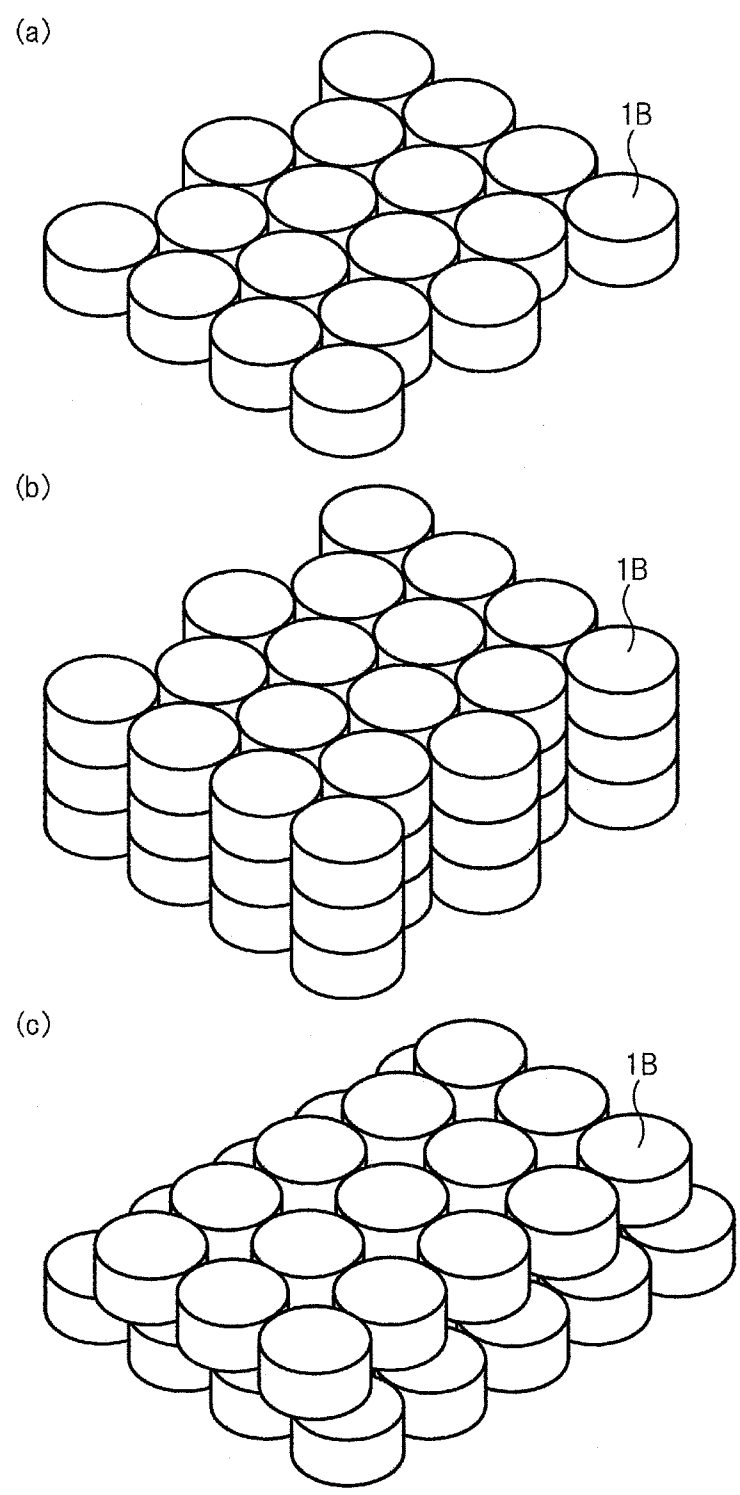
【發明圖式】



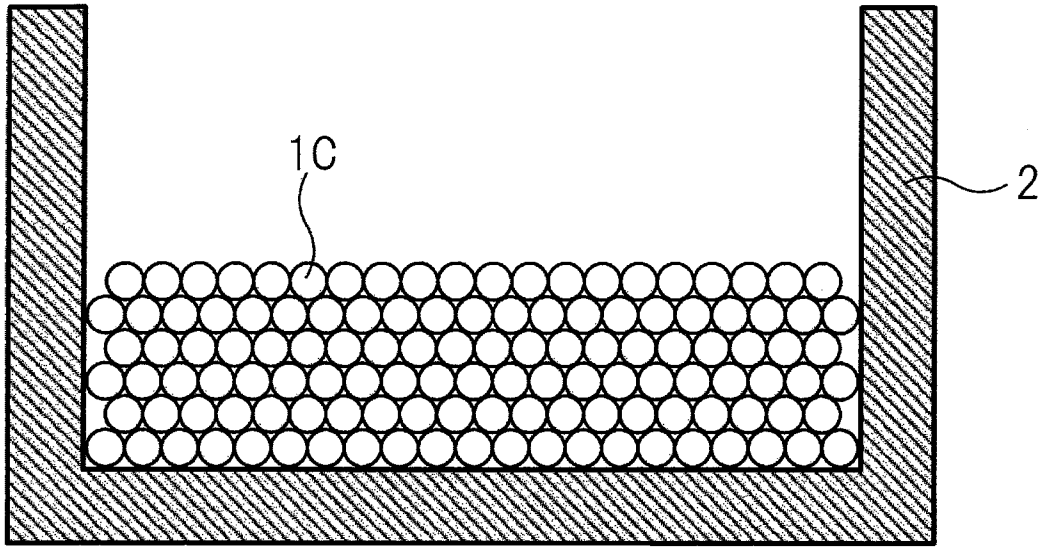
【圖 1】



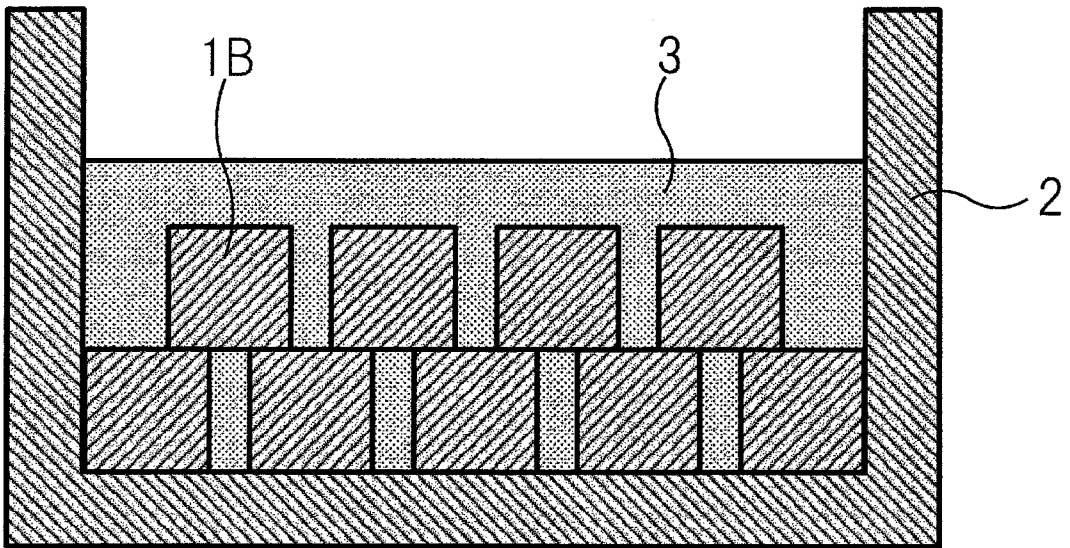
【圖 2】



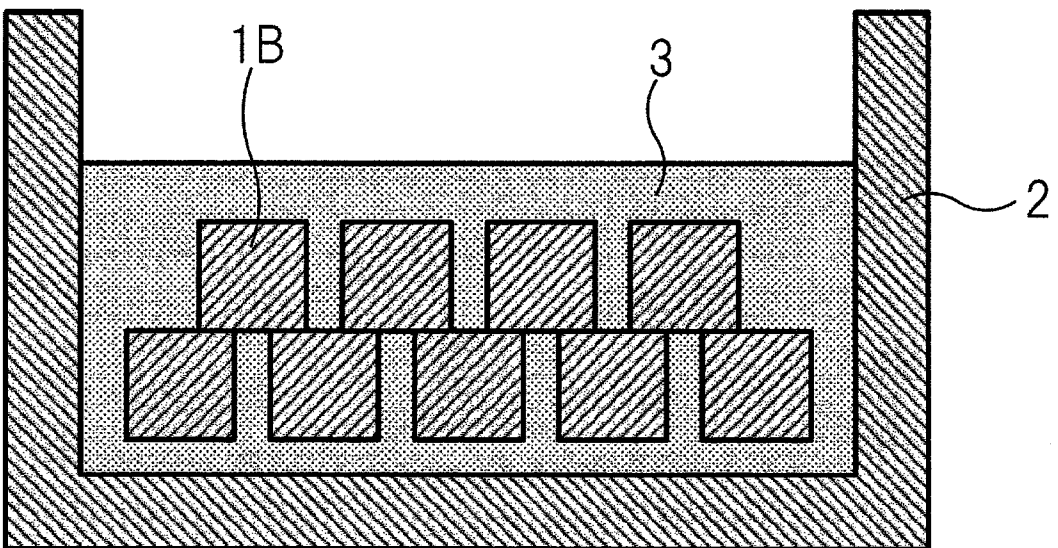
【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】



【圖 6】