



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120152947 A

(43) 申请公布日 2025. 06. 13

(21) 申请号 202380076350.3

(22) 申请日 2023.10.24

(30) 优先权数据

2022-176363 2022.11.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038378 2023.10.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/095834 JA 2024.05.10

(71) 申请人 株式会社德山

地址 日本

(72) 发明人 石本龙二 草野大

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 吴宗颐

(51) Int.Cl.

C04B 35/591 (2006.01)

H01L 23/15 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

氮化硅烧结体

(57) 摘要

本发明的氮化硅烧结体是在构成烧结体的氮化硅粒子中以0.01~0.15质量%的浓度固溶含有选自Ti、Ge、Zr、Ag、Ba和Hf中的至少1种元素的氮化硅烧结体。根据本发明,能够提供相对于室温下的体积电阻率,高温下的体积电阻率的降低与以往的氮化硅烧结体相比极小的氮化硅烧结体。

1. 一种氮化硅烧结体, 其特征在于, 在构成烧结体的氮化硅粒子中以0.01 ~ 0.15质量%的浓度固溶含有选自Ti、Ge、Zr、Ag、Ba和Hf中的至少1种元素。
2. 根据权利要求1所述的氮化硅烧结体, 其中, 固溶于所述氮化硅粒子中的P、Cr、Mn和Fe元素的合计浓度为0.05质量%以下。

氮化硅烧结体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新的氮化硅烧结体。具体而言,本发明提供相对于室温下的体积电阻率,高温下的体积电阻率的降低极少的氮化硅烧结体。

背景技术

[0002] 氮化硅烧结体具有高热传导性、高绝缘性、高强度等优异的特性,因此作为各种工业材料受到关注。上述氮化硅烧结体在室温下显示出高的体积电阻率,但在高温下体积电阻率显著降低,因此在用作使用温度达200°C以上的功率模块等基板时,有可能难以维持充分的绝缘耐受性。

[0003] 以往,报道了为了抑制高温下的体积电阻率的降低,通过在氮气气氛下加热形成有电路的氮化硅烧结体电路基板来提高高温下的电绝缘性的技术(参照专利文献1)。另外,公开了含有规定量的Mg或规定量的Mg和Y₂O₃的氮化硅烧结体在高温下的电绝缘性高,作为其作用机制,推测是由于上述元素固溶于氮化硅的结晶粒子中或MgO溶解而覆盖构成烧结体的结晶粒子(参照专利文献2)。

[0004] 但是,在上述任一种氮化硅烧结体中,对高温时的体积电阻率降低的抑制都不充分,还有进一步改良的余地。

现有技术文献

[0005] 专利文献

专利文献1:日本特开2001-77245号公报

专利文献2:日本特开2001-64080号公报

发明内容

发明要解决的课题

[0006] 因此,本发明的目的在于,提供相对于室温下的体积电阻率,高温下的体积电阻率的降低与以往的氮化硅烧结体相比极少的氮化硅烧结体。

解决课题手段

[0007] 为了解决上述课题,本发明人反复进行了深入研究,结果发现,通过使特定的元素以特定量固溶于构成氮化硅烧结体的氮化硅结晶粒子,能够有效地抑制高温下的体积电阻率的降低,从而完成了本发明。

[0008] 即,根据本发明,提供一种氮化硅烧结体,其特征在于,在构成烧结体的氮化硅粒子中以0.01~0.15质量%的浓度固溶含有选自Ti、Ge、Zr、Ag、Ba和Hf中的至少1种元素。

[0009] 另外,上述氮化硅烧结体的固溶于上述氮化硅粒子中的P、Cr、Mn和Fe元素的合计浓度被调整为0.05质量%以下,这是因为能够进一步抑制高温下的体积电阻率的降低,所以是优选的。

发明效果

[0010] 本发明的氮化硅烧结体即使在作为功率模块等基板的用途中实用的使用温度下,

也能够较高地维持室温下的高体积电阻率,在用于该用途时能够维持充分的绝缘耐性。

具体实施方式

[0011] 在本发明中,作为对象的氮化硅烧结体优选以80质量%以上、特别优选以90质量%以上的比例含有氮化硅。另外,铝元素的总含量(质量)优选为800ppm以下。由此,能够形成具有高热导率的氮化硅烧结体。上述铝元素的总含量优选为500ppm以下,更优选为200ppm以下。

[0012] 本发明的氮化硅烧结体的最大的特征在于,在构成烧结体的氮化硅粒子中,以0.01~0.15质量%、优选0.03~0.12质量%的浓度固溶含有选自Ti、Ge、Zr、Ag、Ba和Hf中的至少1种元素(以下也称为特定第1元素)。在上述固溶浓度的范围内,每个特定第1元素的固溶量优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上。上述特定第1元素可以单独使用1种或并用2种以上。在并用2种以上的特定第1元素的情况下,上述特定第1元素的含量是指2种以上元素的合计含量。

[0013] 在上述特定第1元素中,特别优选为选自Zr和Hf中的至少1种元素。

[0014] 在本发明中,在后述的实施例中具体说明了元素固溶于氮化硅粒子而存在的确认及其浓度的测定,可以通过以下方法进行。

[0015] (1) 元素固溶于氮化硅粒子而存在的确认

“固溶”是指例如在氮化硅粒子中,氮、硅以外的元素不作为单质或化合物析出而是存在于氮化硅粒子内部的状态,在该状态下存在于氮化硅粒子中——可以通过利用透射电子显微镜(TEM)观察氮化硅粒子内部有无析出物和利用搭载于TEM的能量色散型X射线光谱分析装置(EDS)分析上述氮化硅粒子内部的元素来确认。

[0016] (2) 固溶于氮化硅粒子中存在的元素的浓度的测定

固溶于氮化硅粒子中而存在的元素的浓度可以通过利用EDS对元素进行定性和定量分析来测定。

[0017] 本发明的氮化硅烧结体通过在构成烧结体的氮化硅粒子中以上述特定浓度含有特定第1元素,能够显著抑制高温下的体积电阻率的降低,即使在如上述功率模块用基板那样的高温下的用途中,也能够维持高的体积电阻率。即,在构成烧结体的氮化硅粒子中的特定第1元素的浓度低于上述范围的情况下,缺乏抑制氮化硅烧结体在高温下体积电阻率的降低的效果,难以发挥高温下的高体积电阻率。另外,在特定第1元素的浓度高于上述范围的情况下,虽然发挥了抑制高温下体积电阻率的降低的效果,但存在产生氮化硅烧结体的热导率降低、绝缘性降低等问题的倾向。

[0018] 另外,上述特定第1元素优选均匀地分布在构成烧结体的各个氮化硅粒子中,关于上述TEM中观察的氮化硅粒子,优选在个数比例为80%以上、优选90%以上的粒子中存在特定第1元素。

[0019] 本发明的氮化硅烧结体只要满足上述构成,其他构成没有特别限制,作为优选的实施方式可举出以下的实施方式。

[0020] 在本发明的氮化硅烧结体中,优选上述特定第1元素以外的固溶元素少,其中,固溶于上述氮化硅粒子中的P、Cr、Mn和Fe的元素(以下也称为特定第2元素)的合计浓度优选为0.05质量%以下,特别优选为0.02质量%以下。

[0021] 构成本发明的氮化硅烧结体的氮化硅粒子优选为氮化硅的结晶粒子,平均粒径(平均长径)没有特别限制,优选为 $1 \sim 5\mu\text{m}$,特别优选为 $3 \sim 5\mu\text{m}$,因为能够赋予氮化硅烧结体高的热导性。

[0022] 另外,上述氮化硅粒子的平均长宽比没有特别限制,但为了赋予氮化硅烧结体高的强度,优选为 $1.2 \sim 2.5$,特别优选为 $1.7 \sim 2.5$ 左右。

[0023] 此外,在构成氮化硅烧结体的氮化硅粒子的晶界相或三相点,可以存在来自烧结中使用的助剂成分的化合物相。

[0024] 本发明的氮化硅烧结体的形状没有特别限制,但在作为上述功率模块等中的基板的用途中为板状。板状体的厚度一般为 $0.1 \sim 1\text{mm}$,特别是为 $0.2 \sim 0.7\text{mm}$ 左右。

[0025] 本发明的氮化硅烧结体的制造方法没有特别限制,作为代表性的制造方法,可举出如下制造方法,其特征在于,包括:准备固溶有特定第1元素的氮化硅粉末的工序,以及烧成上述氮化硅粉末而得到烧结体的工序。

[0026] 上述制造方法的特征在于,不是在氮化硅粉末烧结时添加特定第1元素,而是预先将特定第1元素固溶于氮化硅粉末。即,烧结时,在将特定第1元素添加到氮化硅粉末中的情况下,该元素难以固溶于构成烧结体的氮化硅粒子中,容易存在于晶界。因此,通过该方法得到的氮化硅烧结体,构成烧结体的氮化硅粒子中的特定第1元素的固溶浓度不充分,在高温下难以维持高的体积电阻率。

[0027] 得到所述固溶了特定第1元素的氮化硅粉末的方法没有特别限制,例如可举出:通过燃烧合成法制造氮化硅粉末时,向原料硅中添加特定第1元素的化合物,具体而言添加氧化物、氮化物等而进行反应的方式;在氮化硅粉末或块状物中添加特定第1元素的化合物后,在 $600 \sim 1600^\circ\text{C}$ 下加热使其固溶,根据需要进行粉碎的方式等。

[0028] 从容易制造固溶有元素的氮化硅粉末的观点出发,优选通过上述燃烧合成法的方法,该方法是使用硅粉末作为原料,在氮气气氛下对原料粉末的一部分进行强制点火,通过原料化合物的自发热来合成氮化硅的方法。燃烧合成法是公知的方法,例如可以参照日本特开2000-264608号公报、国际公开第2019/167879号等。

[0029] 最终得到的氮化硅烧结体中的特定第1元素的固溶浓度可以通过固溶于上述氮化硅粉末中的特定第1元素的浓度来调整。

[0030] 另一方面,作为降低氮化硅粉末、进而最终得到的氮化硅烧结体中的上述特定第2元素的固溶浓度的方法,可举出:作为烧结用原料,由尽可能不含特定第1元素以外的元素的高纯度的原料制造氮化硅粉末的方式;作为制造氮化硅粉末中使用的粉碎介质、或者收容容器、输送管道等的材质,使这些不直接接触含有上述特定第2元素的材料的方式。

[0031] 在上述氮化硅烧结体的制造方法中,所使用的氮化硅粉末的结晶形态没有特别限制, α 型、 β 型氮化硅粉末可以单独或组合使用。

[0032] 上述氮化硅粉末的平均粒径优选为 $0.5 \sim 3\mu\text{m}$,特别优选为 $0.7 \sim 1.7\mu\text{m}$ 。另外,氮化硅粉末的含氧量优选为 $0.5 \sim 1.5$ 质量%左右。

[0033] 在上述氮化硅烧结体的制造方法中,烧成氮化硅粉末来制造氮化硅烧结体的方法没有限定,可以没有特别限制地采用以往的方法。

[0034] 例如可举出:在氮气、氩气等非活性气体的供给下,在 $0 \sim 0.1\text{MPa} \cdot \text{G}$ 的压力下,将含有氮化硅粉末和烧结助剂的原料混合物的成型体在 1200°C 以上、低于上述压力下的氮化

硅分解温度的温度下烧成2~30小时的方法。

[0035] 作为上述烧结助剂,可以使用钇、镁、铈等氧化物、碳氮化物等公知的烧结助剂,相对于100质量份氮化硅粉末,其使用量优选为5~20质量份,特别优选为7~10质量份。

[0036] 另外,在制造成型体时,可以使用聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、甲基纤维素、海藻酸、聚乙二醇、羧甲基纤维素、乙基纤维素、丙烯酸系树脂等粘合剂,相对于100质量份氮化硅粉末,其含量优选为1~30质量份,根据成型方法适当决定其比例即可。

[0037] 进而,在使用粘合剂进行成型时,使用水、醇、烃等溶剂调制浆料,通过刮刀法等成型方法将其成型为片状等形状,根据需要,可以进行干燥、脱脂以供烧成。

[0038] 在利用本发明的氮化硅烧结体的制造方法制造基板的情况下,可以在上述烧成后通过例如氮化硅粉末等磨粒对表面进行喷砂处理而使其清洁化,另外,还可以对表面进行抛光。

实施例

[0039] 以下,为了更具体地说明本发明,示出了实施例,但本发明并不限于此。

[0040] 另外,在实施例及比较例中,各种测定方法通过以下方法进行。

[0041] (1) 氮化硅烧结体的固溶元素浓度

氮化硅烧结体的固溶元素浓度通过TEM-EDS测定求出。该装置使用装有日本电子制EDS JED-2300的日本电子制TEM JEM-2100,对氮化硅烧结体中的任意30个氮化硅粒子进行TEM观察,通过EDS点分析实施元素的定性及定量分析,将30个粒子的分析值的平均值作为氮化硅烧结体的固溶元素浓度。但是,在TEM观察的30个氮化硅粒子中,即使确认出1个在粒子内部含有析出物的氮化硅粒子,也不能测定固溶元素浓度。予以说明,TEM的加速电压为200kV,每个粒子的EDS测定时间为1000秒。

[0042] (2) 氮化硅烧结体中的固溶有特定第1元素的氮化硅粒子的比例

关于氮化硅烧结体中固溶有特定第1元素的氮化硅粒子的比例,作为在上述EDS分析中检测出至少1种特定第1元素的氮化硅粒子的个数相对于上述TEM观察的30个氮化硅粒子的比来计算。但是,对于通过TEM观察确认在粒子内部有析出物的氮化硅粒子,作为不固溶的粒子计数。予以说明,上述EDS分析中的特定第1元素的检测下限为0.005质量%。

[0043] (3) 氮化硅烧结体的铝元素的总含量

氮化硅烧结体中的铝元素的总含量使用电感耦合等离子体发射光谱仪(赛默飞世尔科技公司制的“iCAP 6500DUO”)测定。

[0044] (4) 在室温、450℃下的体积电阻率

在室温(25℃)、450℃下的体积电阻率的测定使用组合微小电流计和电炉而制成的评价装置,根据JIS C 2141测定体积电阻率而求出。测定在氮气气氛、施加电压500V下进行。予以说明,对于在450℃下测定的情况,以20℃/分钟的升温速度升温至450℃后,保持15分钟后测定。

[0045] 实施例1~22、比较例1、2

将对硅粉末(半导体级、平均粒径5 μ m)以80质量%的比例、作为稀释剂的氮化硅粉末(平均粒径1.5 μ m)以20质量%的比例混合的混合粉末,以表1所示的比例配合表1所示的元素的氧化物,得到原料粉末。

[0046] 将上述原料粉末填充到反应容器中,形成原料粉末层。接着,将该反应容器设置在

具有点火装置和气体给排机构的耐压性密闭式反应器内,对反应器内减压脱气后,供给氮气进行氮置换。然后,缓慢地供给氮气,使压力上升至0.7MPa。当达到规定压力时(点火时),原料粉末的体积密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,在反应容器内的原料粉末的端部着火,进行燃烧合成反应,得到由氮化硅形成的块状产物。将得到的块状产物适量投入振动磨机中进行6小时的微粉碎。予以说明,微粉碎机和微粉碎方法使用常规的装置和方法,但作为金属污染防止对策,在粉碎机的内部实施聚氨酯内衬,粉碎介质使用以氮化硅为主剂的球。另外,在微粉碎临开始前添加1质量%的乙醇作为粉碎助剂来进行微粉碎,得到氮化硅粉末。

[0047] 得到的氮化硅粉末由 β 型氮化硅构成,在上述微粉碎中,平均粒径为 $1.8\mu\text{m}$ 左右。

[0048] 称量通过上述方法得到的氮化硅粉末100质量份、不含氧键的化合物 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 2质量份、 $\text{MgSi}_4\text{N}_6\text{C}$ 5质量份、氧化钇3质量份,使用水、树脂罐和作为分散介质的氮化硅球,用球磨机粉碎混合24小时。予以说明,预先称量水,使浆料的浓度为60质量%,投入到树脂罐内。粉碎混合后,添加22质量份水系树脂粘合剂,再混合12小时,得到浆状的成型用组合物。接着,将该成型用组合物利用刮刀法进行片材成型,得到宽度75cm、厚度0.3mm的片材成型体。接着,将得到的片材成型体在干燥空气中在 550°C 的温度下进行脱脂处理,将脱脂后的成型体放入烧成容器中,在氮气气氛和 $0.02\text{MPa}\cdot\text{G}$ 的压力下,在 1780°C 下烧成9小时,得到氮化硅烧结体。所得氮化硅烧结体的铝元素的总含量为200ppm。另外,对于得到的氮化硅烧结体,各元素的固溶量、以及室温和 450°C 下的体积电阻率如表2所示。

[0049] [表1]

	原料粉末											
	硅 Si (质量份)	稀释剂 Si ₃ N ₄ (质量份)	添加元素 (相对于硅和稀释剂的合计量的比例: 质量%)									
			特定第 1 元素						特定第 2 元素			
			Ti	Ge	Zr	Ag	BaSO ₄	Hf	Na ₃ PO ₄	Cr	Mn	Fe
实施例 1	80	20	0.03									
实施例 2	80	20	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例 3	80	20	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—
实施例 4	80	20	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—
实施例 5	80	20	—	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—
实施例 6	80	20	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
实施例 7	80	20	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例 8	80	20	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例 9	80	20	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—
实施例 10	80	20				0.10						
实施例 11	80	20	—	—	—	—	0.73	—	—	—	—	—
实施例 12	80	20	—	—	—	—	—	0.10	—	—	—	—
实施例 13	80	20	0.03	0.03	0.03	0.03	0.22	0.03	—	—	—	—
实施例 14	80	20	0.05	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—
实施例 15	80	20	—	—	—	—	—	0.10	0.03	—	—	—
实施例 16	80	20	—	—	—	—	—	0.10	—	0.03	—	—
实施例 17	80	20	—	—	—	—	—	0.10	—	—	0.03	—
实施例 18	80	20						0.10				0.03
实施例 19	80	20	—	—	—	—	—	0.10	0.53	—	—	—
实施例 20	80	20	—	—	—	—	—	0.10	—	0.10	—	—
实施例 21	80	20	—	—	—	—	—	0.10	—	—	0.10	—
实施例 22	80	20	—	—	—	—	—	0.10	—	—	—	0.10
比较例 1	80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例 2	80	20	0.08	0.08	0.08	0.08	0.58	0.08	—	—	—	—

[0050] [表2]

	元素的固溶浓度（质量%）										体积电阻率 （Ω·cm）		含有特定 第 1 元素 的粒子的 比例（%）
	特定第 1 元素						特定第 2 元素						
	Ti	Ge	Zr	Ag	Ba	Hf	P	Cr	Mn	Fe	室温	450℃	
实施例 1	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.9×10 ¹⁴	4.2×10 ¹²	90
实施例 2	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.1×10 ¹⁴	4.4×10 ¹²	90
实施例 3	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.4×10 ¹⁴	4.9×10 ¹²	90
实施例 4	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.5×10 ¹⁴	3.7×10 ¹²	93
实施例 5	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	7.6×10 ¹⁴	4.0×10 ¹²	90
实施例 6	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	8.3×10 ¹⁴	4.7×10 ¹²	93
实施例 7	0.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.9×10 ¹⁴	6.5×10 ¹²	100
实施例 8	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.0×10 ¹⁴	6.6×10 ¹²	100
实施例 9	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.3×10 ¹⁴	7.1×10 ¹²	100
实施例 10	ND	ND	ND	0.07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.7×10 ¹⁴	6.1×10 ¹²	100
实施例 11	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	ND	ND	ND	8.8×10 ¹⁴	6.2×10 ¹²	100
实施例 12	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	9.2×10 ¹⁴	6.9×10 ¹²	100
实施例 13	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	ND	ND	ND	ND	8.9×10 ¹⁴	8.6×10 ¹²	100
实施例 14	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	ND	ND	7.9×10 ¹⁴	1.0×10 ¹²	97
实施例 15	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.02	ND	ND	ND	5.7×10 ¹⁴	2.4×10 ¹¹	100
实施例 16	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	0.02	ND	ND	6.2×10 ¹⁴	4.8×10 ¹¹	100
实施例 17	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	0.02	ND	6.1×10 ¹⁴	4.3×10 ¹¹	100
实施例 18	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	0.02	5.9×10 ¹⁴	2.9×10 ¹¹	100
实施例 19	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.06	ND	ND	ND	2.8×10 ¹⁴	1.3×10 ¹¹	100
实施例 20	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	0.08	ND	ND	2.1×10 ¹⁴	1.6×10 ¹¹	100
实施例 21	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	0.07	ND	1.9×10 ¹⁴	1.4×10 ¹¹	100
实施例 22	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	0.08	1.6×10 ¹⁴	1.0×10 ¹¹	100
比较例 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.2×10 ¹⁴	6.1×10 ¹⁰	0
比较例 2	粒子内部有析出物，无法测定固溶浓度										2.7×10 ⁹	—	0