



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I874676 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：110124025

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 30 日

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

H01L23/13 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2020/06/30 日本

2020-112367

(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：滿村典平 MITSUMURA, NORIHIRA (JP) ; 草野大 KUSANO, DAI (JP) ; 河合秀昭 KAWAI, HIDEAKI (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

(56)參考文獻：

TW I573757B

審查人員：陳思廷

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 40 頁

(54)名稱

氮化矽燒結基板

(57)摘要

本發明提供一種氮化矽燒結基板，可減少在將氮化矽粉末燒結後、未研磨之狀態中，起因於在表面形成的氮化矽結晶之網眼狀構造的作為分離材使用之氮化硼粉末等所造成的汙染、金屬層等疊層時的接合強度或絕緣耐性等問題之產生。

本發明之氮化矽燒結基板，係燒結後、未研磨之狀態的氮化矽基板，其藉由水銀壓入法測定的細孔直徑 1 ~ 10 μ m 之累計細孔容積，為 7.0 \times 10⁻⁵mL/cm² 以下；較佳態樣中，關於其表面，Ra 為 0.6 μ m 以下，峰頂點之算術平均曲率(Spc)的值為 4.5[1/mm]以下。

The present invention provides a silicon nitride sintered substrate capable of reducing contamination caused by a boron nitride powder or the like used as a releasing material and problems in bonding strength and dielectric strength at the time of laminating metal layers or the like, where the contamination is caused by a mesh structure provided by a silicon nitride crystal formed on the surface of the substrate in an unpolished state after sintering a silicon nitride powder.

The silicon nitride substrate in an unpolished state after sintering is a silicon nitride sintered substrate where a pore integrated volume having a pore diameter of 1 to 10 μ m measured by a mercury intrusion method is 7.0 \times 10⁻⁵ml/cm² or less. Preferably, the surface has Ra of 0.6 μ m or less, and an arithmetic mean curvature (Spc) of the apex is 4.5 [1/mm] or less.



公告本

I874676

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氮化矽燒結基板

【英文發明名稱】 SILICON NITRIDE SINTERED SUBSTRATE

【中文】

本發明提供一種氮化矽燒結基板，可減少在將氮化矽粉末燒結後、未研磨之狀態中，起因於在表面形成的氮化矽結晶之網眼狀構造的作為分離材使用之氮化硼粉末等所造成的汙染、金屬層等疊層時的接合強度或絕緣耐性等問題之產生。本發明之氮化矽燒結基板，係燒結後、未研磨之狀態的氮化矽基板，其藉由水銀壓入法測定的細孔直徑 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之累計細孔容積，為 $7.0\times 10^{-5}\text{mL/cm}^2$ 以下；較佳態樣中，關於其表面， R_a 為 $0.6\mu\text{m}$ 以下，峰頂點之算術平均曲率(Spc)的值為 $4.5[1/\text{mm}]$ 以下。

【英文】

The present invention provides a silicon nitride sintered substrate capable of reducing contamination caused by a boron nitride powder or the like used as a releasing material and problems in bonding strength and dielectric strength at the time of laminating metal layers or the like, where the contamination is caused by a mesh structure provided by a silicon nitride crystal formed on the surface of the substrate in an unpolished state after sintering a silicon nitride powder.

The silicon nitride substrate in an unpolished state after sintering is a silicon nitride sintered substrate where a pore integrated volume having a pore diameter of 1 to 10 μm

measured by a mercury intrusion method is 7.0×10^{-5} ml/cm² or less. Preferably, the surface has Ra of 0.6 μm or less, and an arithmetic mean curvature (Spc) of the apex is 4.5 [1/mm] or less.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氮化矽燒結基板

【英文發明名稱】 SILICON NITRIDE SINTERED SUBSTRATE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種新的氮化矽燒結基板。詳而言之，提供一種氮化矽燒結基板，在燒結後、未研磨之狀態下存在於表面的特定大小之細孔容積極少，為了防止煅燒中的熔接而使用之分離材所造成的汙染極少。

【先前技術】

【0002】

於氮化矽粉末添加各種助燒結劑，以高溫燒結出的氮化矽燒結體，在各種陶瓷燒結體中，亦具有輕量且在常溫至高溫之機械性強度強，耐藥性、電絕緣性良好等特徵，作為滾珠軸承等耐磨耗用構件、高溫構造用構件而使用。此外，藉由針對助劑之種類、燒結條件加以思考，可亦提高熱傳導性，因而亦作為厚度薄而強度高的散熱用基板材料而使用。

【0003】

作為氮化矽粉末之結晶形態，已知存在 α 型與 β 型。其中， α 型氮化矽粉末，藉由在燒結過程再析出為 β 型，而可獲得緻密且熱傳導率高的燒結體，故現今廣為使用(參考非專利文獻1)。

【0004】

然而，欲使用 α 型氮化矽粉末製造氮化矽燒結基板之情況，該 β 型的結晶之成長巨大，追求內部的緻密化，但在表面形成大量起因於成長之針狀結晶而成形的網眼狀構造。一般而言，氮化矽燒結基板，將燒結後、未研磨之狀態，亦即，施行過將存在於藉由煨燒而獲得的燒結體之表面的分離材等附著物予以噴砂處理而去除之處理者，直接作為基板使用。

【0005】

因此，以 α 型氮化矽粉末為主成分，藉由煨燒而燒結獲得的氮化矽燒結基板，在煨燒後之附著物，特別是一般作為分離材使用的氮化硼殘留於該細孔內的狀態下疊層金屬層等，使用於半導體用之疊層基板用途的情況，有耐熱循環性降低、造成半導體之誤作動的擔憂。

【0006】

此外，前人亦發表過下述情形：氮化硼在製造氮化矽燒結基板之過程中，由於存在於表面的網眼狀構造，而容易在獲得的氮化矽燒結基板產生起伏、翹曲。

【0007】

進一步，以 α 型氮化矽粉末為主成分所獲得的氮化矽基板，在疊層金屬層等而製造疊層基板時，由於表面為網眼狀構造所產生的多孔質，故表面粗糙，不易直接接合，一般使用焊料、滑脂施行疊層。而此一情況，網眼狀構造具有發揮固定效果等優點，但在表面之網眼狀構造容易殘留氣泡，有疊層基板之接合強度或絕緣耐性降低的疑慮，此外，有需要過多將網眼狀之層填滿的量之焊料等問題。

【0008】

另一方面，前人亦提出將 β 型氮化矽粉末作為主成分，製造燒結體之技術(參考專利文獻1)，例如揭露如下方法：將包含平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 的 β 型氮化矽粉末、及由氧化鎂與氮化矽鎂粉末構成的助燒結劑之生坯片(被煅燒體)，在10氣壓之加壓氮中，以 1900°C 施行燒結2~24小時，獲得氮化矽燒結體。

【0009】

上述方法，欲藉由施行在加壓氮中之煅燒，而使 β 型的氮化矽為主成分，並在燒結時實現結晶成長，獲得和以該 α 型的氮化矽為主成分所獲得的燒結體同等的燒結體，並未解決因結晶成長而在表面形成的網眼狀構造所造成之上述問題。

〔習知技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0010】

專利文獻1：日本特開第2002-128569號公報

〔非專利文獻〕

【0011】

非專利文獻1：日本船舶用機關學會誌、1993年9月、第28卷、第9號、p548-556

【發明內容】

〔本發明所欲解決的問題〕

【0012】

因而，本發明之目的在於提供一種氮化矽燒結基板，可減少在將氮化矽粉末燒結後、未研磨之狀態中，因在表面形成的氮化矽結晶之網眼狀構造所造成的上述汙染、金屬層等疊層之上述接合強度或絕緣耐性等問題的產生。

〔解決問題之技術手段〕

【0013】

本案發明人等，為了解決上述問題而屢次用心研究，結果獲得下述發現：因分離材所造成的汙染、金屬層等疊層的焊料所造成之孔隙的產生等問題，其原因為在燒結體的表面部分中，因氮化矽結晶之網眼狀構造而形成的特定大小之細孔。依據此等發現進一步反覆研究，結果發現藉由使用特定之 β 型的氮化矽粉末及採用特定之煅燒條件，適度地抑制因煅燒而產生的燒結時之結晶成長，藉以抑制因燒結而在表面部分形成的氮化矽結晶之網眼狀構造的產生，成功獲得使成為汙染原因等的特定大小之細孔顯著減少的氮化矽燒結基板，進而提出本發明。

【0014】

亦即，依本發明，則提供一種氮化矽燒結基板，係燒結後、未研磨之狀態的氮化矽基板，其特徵在於，藉由水銀壓入法測定的細孔直徑 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之累計細孔容積，為 $7.0\times 10^{-5}\text{mL/cm}^2$ 以下。

【0015】

本發明的氮化矽燒結基板，由於上述特定細孔數量少，關於其表面，具有 R_a 為 $0.6\mu\text{m}$ 以下，且峰頂點之算術平均曲率(Spc)的值為 $4.5[1/\text{mm}]$ 以下之非常平滑的表面性狀。

【0016】

此外，本發明的氮化矽燒結基板中，在將任意剖面拍攝倍率2000倍之掃描式電子顯微鏡照片而測定的顯微鏡照片中，宜具有下述內部構造：於從表面算

起 $50\mu\text{m}$ 以上內部之視野範圍觀察的結晶粒之最大長徑為 $10.0\mu\text{m}$ 以下，平均長徑為 $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$ ，長徑與短徑的比(長徑/短徑)為 $1\sim 5$ 。

【0017】

進一步，本發明的氮化矽燒結基板，厚度宜為 $0.1\sim 1.5\text{mm}$ 。

【0018】

更進一步，本發明亦可提供氮化矽燒結基板，其特徵在於，由於該表面特性，以螢光X射線分析測定的硼元素之濃度未滿檢測極限。

【0019】

本發明，亦提供使用前述氮化矽燒結基板而可獲得之半導體用疊層基板。

〔本發明之效果〕

【0020】

本發明的氮化矽燒結基板，在將氮化矽粉末燒結後、未研磨之狀態中，該特定細孔極少，故作為分離材使用的硼粉末所造成之基板污染極少，抑制其所造成的耐熱循環性之降低、半導體的誤作動之發生，適合使用在半導體用途。此外，其好處之一亦為可獲得不發生起伏、翹曲之平坦的燒結基板。

【0021】

此外，可有效地防止金屬層等疊層的焊料塗布時之因氣泡產生所造成的接合強度或絕緣耐性之降低，且亦可顯著地降低焊料之使用量，可施行密接性良好的疊層。進一步，由於表面平滑，因而亦可不使用焊料地，於疊層表面直接形成金屬層。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖1係顯示為了施行本發明的連續煅燒而使用之連續煅燒爐的一態樣之概略圖。

圖2係顯示本發明之連續煅燒爐中的溫度分布之一例的圖表。

【實施方式】**【0023】**

[氮化矽燒結基板]

本發明的氮化矽燒結基板，係燒結後、未研磨之狀態的氮化矽基板，其特徵在於：藉由水銀壓入法測定的細孔直徑 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之累計細孔容積，為 $7.0\times 10^{-5}\text{mL/cm}^2$ 以下，宜為 $4.0\times 10^{-5}\text{mL/cm}^2$ 以下。

【0024】

以下，亦將上述藉由水銀壓入法測定的細孔直徑 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之細孔，稱作「特定細孔」。

【0025】

另，本發明中，上述累計細孔容積，藉由後述實施例所示之測定方法求出。

【0026】

本發明中，「煅燒後、未研磨之狀態」，係指未施行使將氮化矽粉末燒結而獲得的氮化矽燒結基板表面平滑化之研磨處理的狀態。

【0027】

然則，宜為在燒結後，實施既往以來一般實施的用於將附著於表面之分離材等異物去除的噴砂處理者。該噴砂處理無特別限制，採用以去除該異物為目

的之程度的習知處理方法。例如，藉由濕式處理、乾式處理，使包含磨粒之流體碰撞燒結後的氮化矽燒結基板之表面藉以施行。具體而言，乾式處理的情況，一般而言，使包含具有氧化鋁程度之硬度的平均粒徑 $400\sim 800\mu\text{m}$ 之磨粒的氣流，以 $0.2\sim 0.4\text{MPa}$ 程度的碰撞壓力碰撞氮化矽燒結基板之表面而予以處理。

【0028】

藉由本案發明人等之實驗，確認上述去除異物之程度的噴砂處理中，於其前後，特定細孔幾乎未受影響。

【0029】

本案發明人等，針對市售的氮化矽燒結基板進行調查後，得知在燒結後、未研磨之狀態下，該特定細孔之累計容積，較本發明的氮化矽燒結基板增大一位數，因此，本發明的氮化矽燒結基板，呈現此等特定細孔之累計容積極少的特徵表面性狀。

【0030】

而由於此等表面性狀，不具有燒結時使用的分離材，具體而言氮化硼粉末，殘留在細孔內之情形，可提供所謂「無硼」的氮化矽燒結基板。

【0031】

此外，特定細孔的累計容積極少之本發明的氮化矽燒結基板，在焊料的疊層基板之製造中，氣泡亦不易殘留於網眼狀構造，可製造絕緣耐性高的疊層基板。

【0032】

本發明中，特定細孔以外存在之累計細孔容積，並無特別限制。例如， $1\sim 100\mu\text{m}$ 之累計細孔容積，可取 $2.0\times 10^{-4}\text{mL}/\text{cm}^2\sim 8.0\times 10^{-4}\text{mL}/\text{cm}^2$ 的範圍，儘管具

有此等細孔容積，特定細孔容積仍滿足該範圍。相對於此，市售的氮化矽燒結基板，即便該上述 $1\sim 100\mu\text{m}$ 之累計細孔容積進入該範圍，但特定細孔之累計容積，仍顯示遠較本發明之範圍更小的值。由此來看，判斷特定細孔之累計容積，與其他累計細孔容積並未具有比例關係。

【0033】

本發明的氮化矽燒結基板，可藉由後述方法獲得，此等基板之表面，作為因該特定細孔極小而產生的特性，或與該特性一同，呈現表面粗糙度小，且極光滑的表面性狀。此等性狀，在使用上述焊料將金屬層等疊層之情況，於直接疊層金屬層之情況中，發揮改善接合面的密接性之效果。

【0034】

亦即，本發明之較佳態樣中，氮化矽燒結基板，關於表面，使 R_a 為 $0.6\mu\text{m}$ 以下，特別為 $0.5\mu\text{m}$ 以下；使峰頂點之算術平均曲率(S_{pc})的值為 $4.5[1/\text{mm}]$ 以下，特別為 $4.2[1/\text{mm}]$ 以下。

【0035】

表示該表面粗糙度之 R_a 、表示表面之凸部的狀態之 S_{pc} 的值，係利用非接觸式三維測定裝置(KEYENCE社製，商品名稱：VR-5000)求出的值，於後述實施例中具體地顯示。

【0036】

此處，針對 S_{pc} 予以說明。峰頂點之算術平均曲率 S_{pc} ，表示表面的峰頂點之主曲率的平均。下式1，為峰頂點之算術平均曲率 S_{pc} 的算式。於式1中， z 係指 x 、 y 座標中之高度方向成分， n 表示峰頂點的數；峰頂點之算術平均曲率 S_{pc} ，

表示表面凹凸形狀的峰頂點之近似圓半徑的倒數之平均值。此數值越小，則表示峰的頂點帶有圓弧，成為寬度寬的形狀。

【0037】

[數1]

$$\text{Spc} = -\frac{1}{2} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

【0038】

本發明的氮化矽燒結基板，展現具有該小的Ra，且表面的Spc值為4.5[1/mm]以下之極小的數值，因此相較於Spc值一般超過5[1/mm]之習知的氮化矽燒結基板，具有平滑觸感之表面。

【0039】

此外，本發明的氮化矽燒結基板，於構成燒結體的結晶粒子中，在將任意剖面拍攝倍率2000倍之掃描式電子顯微鏡照片而測定的顯微鏡照片中，於從表面算起50 μm 以上內部之視野範圍觀察的結晶粒之最大長徑為10.0 μm 以下，特別為4.0~7.0 μm ，平均長徑為1.5~2.0 μm ，長徑與短徑的比(長徑/短徑)為1~5，特別宜為3~5。

【0040】

該基板內部的結晶粒之性狀，對該基板表面之狀態亦造成影響，因而適合為基板內部的結晶粒子成為上述範圍之氮化矽燒結基板。亦即，最大長徑、平均長徑、長徑與短徑的比超過該範圍之情況，有特定細孔之累計容積增大的傾向。此外，平均長徑、長徑與短徑的比較該範圍更小之情況，有氮化矽燒結基板之強度降低的傾向。

【0041】

本發明的氮化矽燒結基板之厚度並無特別限制，一般為0.1~1.5mm的範圍。

本發明的氮化矽燒結基板，如同後述，作為原料，宜為使用未實質上添加鋁，或不含鋁的氮化矽粉末所獲得者，因而，該燒結基板之總鋁濃度為0.1質量%以下，特別為800ppm以下。此外，作為分離材，一般使用氮化硼粉末，但藉由該噴砂處理將異物去除後之本發明的氮化矽燒結基板，以螢光X射線分析測定之表面的硼之濃度未滿檢測極限。而由於此等特性，在構成該半導體用之疊層基板的情況，可有效地抑制耐熱循環性之降低、半導體的誤作動之發生。

【0042】**[氮化矽燒結體之製造方法]**

本發明的氮化矽燒結基板之製造方法，並無特別限制，若例示代表性方法，則可列舉下述方法：將生坯片，在惰性氣體環境及0.1MPa·G以上未滿0.5MPa·G的壓力下，加熱至1200~1800°C的溫度而燒結氮化矽，該生坯片含有β化率為90%以上、比表面積為7~20m²/g、結晶應變為4.0×10⁻⁴以上的氮化矽粉末與助燒結劑，將鋁元素之總含有量調整為800ppm以下。

【0043】

依上述方法，藉由使用β化率高、具有以後述特定粉碎方式獲得之高比表面積、高結晶應變的氮化矽粉，可在低壓且低溫下施行緻密的燒結，藉此，特別抑制氮化矽燒結基板之表面中的針狀結晶之成長，抑制基板表面的1~10μm細孔之形成，並可獲得確保良好特性的氮化矽燒結基板。

【0044】**[使用連續煅燒爐的氮化矽燒結體之製造方法]**

進一步，於本發明的氮化矽燒結體之製造方法，宜使用連續煅燒爐。具體而言，將收納有生坯片之煅燒用治具，供給至連續煅燒爐，在惰性氣體環境下及0MPa·G以上未滿0.1MPa的壓力(以下，亦有包含此等微加壓之範圍在內而稱作「常壓」的情形)下，加熱至1200~1800°C的溫度而燒結氮化矽；該生坯片，含有β化率為80%以上、比表面積為7~20m²/g的氮化矽粉末與助燒結劑，將鋁元素之總含有量調整為800ppm以下；該連續煅燒爐，具備：在端部具有該煅燒用治具的供給用開閉扉與移出用開閉扉之密閉式的煅燒容器、設置於該煅燒容器的筒身部外周之加熱機構、用於將該煅燒用治具往煅燒容器內供給移出之搬運機構、及用於往煅燒容器內供給惰性氣體之氣體供給機構。

【0045】

關於使用連續煅燒爐之情況的優勢，習知之在加壓下施行煅燒的情況，必須於製造時使用耐壓容器。因此，製造方法具有設備上的限制，無法藉由批次方式施行，必須重複每一批的升溫/冷卻等，因而有製造成本變高等問題。然而，本發明採用無須使用耐壓容器的在常壓或略常壓下燒結之條件，因而藉由使用上述連續煅燒爐，可進行從往煅燒爐的燒結原料之供給，至煅燒後的燒結體之取出為止的連續煅燒，無須於每一批使爐具的溫度從常溫升溫至煅燒溫度，能夠以極低的能量施行燒結，可生產力良好地製造氮化矽燒結體，故有效地降低製造成本。

【0046】

〔生坯片〕

於本發明的氮化矽燒結基板之製造方法中，生坯片，含有以下說明之特定的氮化矽粉末及助燒結劑。

【0047】

<氮化矽粉末>

(β化率)

生坯片所含的氮化矽粉末之β化率為80%以上。β化率為80%以上的氮化矽粉末，即便未設定嚴格的製造條件仍可獲得，故能夠以較低的成本製造。因此，藉由使用β化率高的氮化矽粉末，而可抑制氮化矽燒結體全體的製造成本。此外，藉由將β化率設定為較高，而可將煅燒α型的氮化矽粒子時在造成轉變為β型的氮化矽粒子之際引入的氧含量，進一步抑制為少量。此處，氮化矽粉末之β化率，宜為85%以上，更宜為90%以上。

【0048】

另，氮化矽粉末之β化率，係指氮化矽粉末中之β相的峰值強度之和α相與β相的峰值強度之合計值的比例 $[100 \times (\beta \text{相的峰值強度}) / (\alpha \text{相的峰值強度} + \beta \text{相的峰值強度})]$ ，藉由利用CuK α 射線的粉末X光繞射(XRD)測定而求出。更詳而言之，藉由C. P. Gazzara and D. R. Messier: Ceram. Bull., 56(1977),777-780記載之方法，算出氮化矽粉末之α相與β相的重量比例藉以求出。

【0049】

(比表面積)

氮化矽粉末之比表面積為7~20m²/g。若氮化矽粉末之比表面積超過20m²/g，則不易降低固溶氧含量；若比表面積未滿7m²/g，則不易獲得高密度且高強度的氮化矽燒結體。氮化矽粉末之比表面積，宜為12~15m²/g。

【0050】

另，本發明中，比表面積，係指利用氮氣吸附所進行之BET一點法測定出的BET比表面積。

【0051】

(結晶應變)

在本發明的氮化矽燒結基板之製造中，氮化矽粉末，使用具有上述特性且結晶應變為 4.0×10^{-4} 以上者。在可獲得此等結晶應變的氮化矽燒結基板之表面中的網眼狀構造之形成，即細孔之產生中，雖尚不清楚如何作用，但依本案發明人等的實驗，則確認藉由使氮化矽粉末之結晶應變往變大側改變，而可減少該特定細孔之累計容積。

【0052】

另，結晶應變，係藉由實施例所示之方法而測定。

【0053】

(其他物性)

氮化矽粉末之其他物性並無特別限制，例如，固溶氧含量，從獲得高熱傳導率的氮化矽燒結體之觀點來看，為0.2質量%以下，宜為0.1質量%以下。

【0054】

此處，固溶氧含量，係指固溶於氮化矽粉末之粒子內部的氧(以下亦稱作內部氧)，不包含在粒子表面不可避免地存在之源自SiO₂等氧化物的氧(以下亦稱作外部氧)。

【0055】

另，固溶氧含量，可藉由實施例記載之方法測定。

【0056】

氮化矽粉末之固溶氧含量的調整方法並未特別限定，例如，於製造氮化矽粉末時，使用高純度之原料即可。例如，以直接氮化法製造氮化矽粉末之情況，作為使用的原料，宜使用不導致氧固溶於內部的矽粉末，具體而言，宜使用源自半導體級的矽，例如以在將上述矽切斷等之加工時產生的切削粉為代表的矽粉末。該半導體級的矽，代表者為在鐘罩(Bell jar)式反應容器內，藉由使高純度的三氯矽烷與氫反應之所謂「西門子法(Siemens method)」而獲得的多晶矽。

此外，氮化矽粉末之平均粒徑 D_{50} ，宜為 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ ，更宜為 $0.7\sim 1.7\mu\text{m}$ 。若使用此等平均粒徑的氮化矽粉末，則燒結變得更容易進行。平均粒徑 D_{50} ，係藉由雷射繞射散射法測定出之50%體積基準的值。

【0057】

氮化矽粉末之粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 以下的粒子之比例，宜為20~50質量%，更宜為20~40質量%。此外，氮化矽粉末中之粒徑 $1\mu\text{m}$ 以上的粒子之比例，宜為20~50質量%，更宜為20~40質量%。若使用具有此等粒度分布的氮化矽粉末，則容易獲得緻密且熱傳導率高的氮化矽燒結體。

【0058】

發明人認為其理由雖不明確，但 β 型的氮化矽粒子，不同於 α 型的氮化矽粒子，不易發生煅燒中之溶解再析出，藉由在煅燒初期階段先將微細粒子與粗大粒子調整為一定的平衡，而可獲得更緻密之燒結體。

進一步，氮化矽粉末之總氧含量，宜為1質量%以上。總氧含量，係上述固溶氧(內部氧)含量與外部氧含量之合計。若總氧含量為此等下限值以上，則例如藉由粒子表面的氧化矽等，發揮容易促進燒結等效果。

【0059】

另，即便使氮化矽粉末之總氧含量為1質量%以上，只要固溶氧含量如同上述地為一定值以下，則可增高燒結體的熱傳導性。

【0060】

氮化矽粉末之總氧含量，可藉由實施例所記載之方法測定。

【0061】

生坯片中的氮化矽粉末之量，以生坯片總量為基準，宜為70質量%以上，更宜為80質量%以上。

【0062】**<氮化矽粉末之製造>**

氮化矽粉末之製造方法，若為可獲得具有上述特性的氮化矽粉末之方法則無特別限定。作為氮化矽粉末之製造方法，例如可應用以下等方法：還原氮化法，將二氧化矽粉末作為原料，在碳粉末之存在下，使氮氣流通而產生氮化矽；直接氮化法，使矽粉末與氮在高溫下反應；以及醯亞胺分解法，使鹵化矽與氮反應等；但從容易製造具有上述特性的氮化矽粉末之觀點來看，宜為直接氮化法，其中更宜為利用自燃燒法之直接氮化法(燃燒合成法)。

【0063】

燃燒合成法，係將矽粉末作為原料使用，在氮氣環境下將原料粉末之一部分強制點燃，藉由原料化合物的自發熱而合成氮化矽之方法。燃燒合成法為習知方法，例如可參考日本特開第2000-264608號公報、國際公開第2019/167879號等。

【0064】

此外，該結晶應變，藉由上述燃燒合成法可獲得一定程度之大結晶應變者，但藉由進一步施行粉碎，而可將結晶應變更為增大。作為該粉碎方法，宜為振動球磨機所進行的粉碎，宜將此一粉碎施行5~15小時。

【0065】**<助燒結劑>**

本發明的氮化矽燒結基板之製造所使用的生坯片中，助燒結劑無特別限制，可使用習知製品，但較佳態樣中，使用包含不具有氧鍵的化合物之助燒結劑，可防止獲得的氮化矽燒結基板之熱傳導率的降低。

【0066】

作為該不具有氧鍵的化合物，宜為包含稀土族元素或鎂元素之碳氮化物系的化合物(以下亦稱作特定碳氮化物系的化合物)及氮化物系的化合物(以下亦稱作特定氮化物系的化合物)。藉由使用此等特定碳氮化物系的化合物及特定氮化物系的化合物，容易更有效率地獲得熱傳導率高的氮化矽燒結體。發明人認為，該特定碳氮化物系的化合物，作為吸附氮化矽粉末所含的氧之除氣劑而作用，在特定氮化物系的化合物中，使氮化矽燒結體之總氧含量降低，結果獲得熱傳導率高的氮化矽燒結體。

【0067】

於包含稀土族元素之碳氮化物系的化合物中，作為稀土族元素，宜為Y(鈮)、La(鐳)、Sm(釷)、Ce(鈾)、Yb(鐿)等。

【0068】

作為包含稀土族元素之碳氮化物系的化合物，例如可列舉 $Y_2Si_4N_6C$ 、 $Yb_2Si_4N_6C$ 、 $Ce_2Si_4N_6C$ 等，其等之中，從容易獲得熱傳導率高的氮化矽燒結體之觀點來看，宜為 $Y_2Si_4N_6C$ 、 $Yb_2Si_4N_6C$ 。

【0069】

作為包含鎂元素之碳氮化物系的化合物，例如可列舉 $MgSi_4N_6C$ 等。此外，作為包含鎂元素之特定氮化物系的化合物，可列舉 $MgSiN_2$ 等。

【0070】

此等特定碳氮化物系的化合物及特定氮化物系的化合物，可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0071】

上述包含稀土族元素或鎂元素之碳氮化物系的化合物中特別適宜的化合物，及特定氮化物系的化合物，為 $Y_2Si_4N_6C$ 、 $MgSi_4N_6C$ 、 $MgSiN_2$ 。

【0072】

此外，助燒結劑，除了包含上述不具有氧鍵的化合物以外，可進一步包含金屬氧化物。助燒結劑，藉由含有金屬氧化物，而使氮化矽粉末之燒結容易進行，容易獲得更緻密且強度高的燒結體。

【0073】

作為金屬氧化物，例如可列舉氧化釷(Y_2O_3)、氧化鎂(MgO)、氧化鈾(CeO)等。其等之中，宜為氧化釷。金屬氧化物，可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0074】

助燒結劑所包含之以該特定碳氮化物系的化合物為代表之不具有氧的化合物與金屬氧化物之質量比(不具有氧的化合物/金屬氧化物)，宜為0.2~4，更宜為0.6~2。若為此等範圍，則容易獲得緻密且熱傳導率高的氮化矽燒結體。

【0075】

此外，生坯片中的助燒結劑之含有量，相對於氮化矽粉末100質量份，宜為5~20質量份，更宜為7~10質量份。

【0076】**<黏結劑>**

生坯片，可使用黏結劑而成形。此一情況，生坯片，將後述成形用組成物成形為片狀，因應必要而將其乾燥，藉由以習知條件施行脫脂而將黏結劑去除，用於煅燒。

【0077】

作為黏結劑並未特別限定，可列舉聚乙烯醇、聚乙烯醇縮丁醛、甲基纖維素、海藻酸、聚乙二醇、羧甲基纖維素、乙基纖維素、丙烯酸樹脂等。

【0078】

生坯片之製造所使用的黏結劑之含有量，相對於氮化矽粉末100質量份，宜為1~30質量份，配合成形方法而適當地決定其比例即可。

【0079】**<鋁元素之總含有量>**

生坯片的鋁元素之總含有量(質量)，為800ppm以下。亦即，本發明中使用的生坯片，鋁元素的量非常少，藉此可獲得具有高的熱傳導率之氮化矽燒結體。生坯片的鋁元素之總含有量，宜為700ppm以下，更宜為600ppm以下。

【0080】

〔生坯片之製造〕

本發明中使用的生坯片之製造方法並無特別限定，例如可列舉將至少含有氮化矽粉末及助燒結劑之成形用組成物，藉由習知成形手段成形之方法。作為習知成形手段，例如可列舉壓製成形法、擠製成形法、射出成形法、刮刀法等，但特別宜為刮刀法。

【0081】

此外，從處理容易度、成形成容易度等觀點來看，亦可使成形用組成物含有溶劑。作為溶劑並未特別限定，可列舉醇類或烴類等有機溶劑、水等，但本發明中，宜使用水。亦即，宜將包含氮化矽粉末、助燒結劑、及水之成形用組成物成形，獲得生坯片。使用水作為溶劑之情況，相較於使用有機溶劑之情況，環境負載降低而為較佳態樣。

【0082】

〔燒結方法〕

於本發明的氮化矽燒結體之製造方法中，將上述生坯片因應必要而脫脂後，在一定的條件下煅燒，將氮化矽燒結。一般而言，於該煅燒中對生坯片預先塗布由氮化硼粉末構成之分離材。以下，針對煅燒時之條件予以說明。

【0083】

煅燒，在惰性氣體環境下施行。惰性氣體環境下，例如係指氮氣環境下、或氬氣環境下等。

【0084】

此外，於此等惰性氣體環境下，在 $0\text{MPa}\cdot\text{G}$ 以上未滿 0.1MPa 的壓力下施行煅燒。壓力，宜為 $0\text{MPa}\cdot\text{G}$ 以上 $0.05\text{MPa}\cdot\text{G}$ 以下。此處，壓力單位的 $\text{MPa}\cdot\text{G}$ 之最後的 G ，係指錶壓力。

【0085】

煅燒，無須為高壓，故可藉由馬弗爐(muffle furnace)、管狀爐等批次式爐具施行，亦可藉由推桿爐等連續爐施行。

【0086】

將生坯片加熱至 $1200\sim 1800^\circ\text{C}$ 的溫度，予以煅燒。若溫度未滿 1200°C 則氮化矽之燒結變得不易進行，若超過 1800°C 則氮化矽變得容易分解。從此等觀點來看，煅燒時的加熱溫度，宜為 $1600\sim 1800^\circ\text{C}$ 。

【0087】

此外，煅燒時間並未特別限定，宜為 $3\sim 20$ 小時。

【0088】

另，在該生坯片之形成使用黏結劑的情況，黏結劑等有機成分之去除，宜設置脫脂步驟而施行。該脫脂條件並未特別限定，例如，將生坯片在空氣中或氮、氬等惰性氣體環境下加熱至 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 藉以施行即可。

【0089】

藉由該煅燒之實施，可獲得具有上述特徵特性的氮化矽燒結基板。

【0090】

〔使用連續煅燒爐之燒結方法〕

進一步，於本發明的氮化矽燒結體之製造方法中，可使用連續煅燒爐施行連續煅燒。

【0091】

圖1係顯示為了施行本發明的連續煅燒而使用之連續煅燒爐的一態樣之概略圖。

【0092】

如圖1所示，將收納有生坯片1之煅燒用治具2，供給至連續煅燒爐而施行生坯片的煅燒，製造氮化矽燒結體；而該連續煅燒爐，具備：密閉式的煅燒容器5，在端部具有該煅燒用治具的供給用開閉扉3與移出用開閉扉4；加熱機構6，設置於該煅燒容器的筒身部外周；搬運機構，用於將該煅燒用治具往煅燒容器內供給移出；以及氣體供給機構，用於往煅燒容器內供給惰性氣體。

【0093】

以下，針對使生坯片1的形狀為將獲得的燒結體作為半導體裝置之基板使用的板狀之態樣，說明該煅燒方法。有效率的方式為將板狀之被煅燒體疊層複數片，收納於煅燒用治具，對連續煅燒爐施行供給、移出。另，使用黏結劑施行生坯片的成形之情況，如同前述，宜從施行脫脂之前疊層而處理。此外，上述疊層，宜於層間夾設氮化硼粉末作為分離材。此外，煅燒用治具2，如圖1的放大圖所示，適合使用具有側壁之盒狀的容器。此外，雖未圖示，但宜於疊層之生坯片的上下端，例如配置氮化矽之板狀燒結體。

【0094】

於該連續煅燒爐中，用於在惰性氣體環境下施行煅燒的煅燒容器5，具有承受該常壓的壓力之程度的構造即可，不必為高度耐壓構造。

例如，宜於在不鏽鋼等殼體內鑲耐熱性構件，具體而言，內鑲碳構件之構造。

【0095】

該惰性氣體環境，例如，係將氮氣、氬氣等惰性氣體(以下以氮為例而記述)往煅燒容器5供給而形成。該煅燒容器內的壓力，宜調整為0MPa·G以上未滿0.1MPa。壓力，宜為0MPa·G以上0.05MPa·G以下更佳。此處，壓力單位的MPa·G之最後的G，係指錶壓力。

【0096】

一般而言，若為此等常壓或略常壓範圍的壓力，則氮化矽容易分解，故無法將煅燒所用的溫度設定為例如超過1800°C，因此不易獲得緻密化、熱傳導率高的氮化矽燒結體。相對於此，在本發明之製造方法，如同前述地利用使用特定原料之生坯片，故能夠在上述壓力範圍以可防止氮化矽之分解的溫度煅燒，可獲得熱傳導率高的氮化矽燒結體。

【0097】

將生坯片加熱至1200~1800°C的溫度，予以煅燒。若煅燒所用的溫度未滿1200°C則氮化矽之燒結變得不易進行，若超過1800°C則氮化矽變得容易分解。從此等觀點來看，用於煅燒的加熱溫度，宜為1600~1800°C。

【0098】

於該煅燒容器5的筒身部，設置用於將容器內調整為該煅燒所用的溫度之加熱機構6。作為加熱機構6，一般為碳加熱器。進一步，加熱機構6，為了調整煅燒容器5內之至煅燒所用的溫度之升溫速度、該溫度之維持、從該溫度至冷卻為止的溫度分布，而宜於生坯片之進行方向，分割為複數個區域，使其可獨立控制溫度。在圖式中，顯示將加熱機構6分割為三之態樣，但為了施行更精細的溫

度設定，可分割為四、或其以上的數量，設置為可獨立調整各自的加熱溫度。上述各區域中之加熱時間的比率，可藉由調整加熱機構6之分割的比率而調整。

【0099】

此外，該連續煅燒爐中，用於搬運收納有生坯片1之煅燒用治具2的搬運機構並未特別限制，採用使用習知連續加熱爐之構造。於圖1，顯示在煅燒容器5內將煅燒用治具2從煅燒容器5之入口側依序推進的推桿式之搬運機構。具體而言，具備：引導板8，用於使從入口側推入的煅燒用治具2滑動而往爐內移動；以及滾輪9，於煅燒容器5之出口附近中，用於將煅燒用治具2從爐具獨立地取出，具有驅動部(未圖示)。

【0100】

該加熱溫度中之煅燒的時間並未特別限定，在該煅燒所用的溫度下宜為3~20小時程度；此等時間，可藉由調整上述搬運手段之搬運速度、煅燒容器之長度等而設定。

【0101】

煅燒用治具2的往連續煅燒爐之煅燒容器5的搬入搬出，係在入口與出口分別設置可開閉的供給用開閉扉3與移出用開閉扉4而施行。該供給用開閉扉3與移出用開閉扉4，與在往煅燒容器5內供給煅燒用治具2時、或將其取出時之搬運機構的動作連動地開閉。作為該供給用開閉扉3與移出用開閉扉4並無特別限制，使用可確保煅燒容器內的氣密性之習知構造。

【0102】

在本發明使用的連續煅燒爐，於該煅燒容器5之入口側設置供給室11，其藉由供給用開閉扉3而與煅燒容器5分隔，設置有施行內部空間之氮置換的設備。

於供給室中，開啟搬入扉(未圖示)而將煅燒用治具搬入，將內部空間予以氮置換，調節煅燒容器5內的壓力後，開放供給用開閉扉3，施行將煅燒用治具2往煅燒容器內推入而供給的操作。上述操作，可於供給室11設置活塞壓力缸筒10而施行。另，於供給室11，為了順暢地施行往煅燒容器5之搬運手段的供給，宜具備對齊煅燒容器之搬運面高度的引導板7。

【0103】

另一方面，於該煅燒容器5之出口側設置取出室13，其藉由移出用開閉扉4而與煅燒容器5分隔，設置有施行內部空間之氮置換的設備。從煅燒容器5將煅燒用治具取出時，將取出室13之內部空間予以氮置換，調節煅燒容器5內的壓力後，開放移出用開閉扉4，施行將煅燒用治具2取出至取出室13的操作。而後，使移出用開閉扉4關閉，開啟取出用扉12，將氮化矽燒結體連同煅燒用治具一起從取出室13取出。該煅燒用治具2之往煅燒容器5的供給、移出，宜以使煅燒容器內之煅燒用治具2成為一定數量的方式連動實施。

【0104】

因此，藉由連續煅燒爐，可將氮化矽燒結體連續煅燒。

【0105】

另，本發明的氮化矽基板，於煅燒後，施行該噴砂處理，將附著之由氮化硼粉末構成的分離材等附著物去除而成為製品。

〔實施例〕

【0106】

以下，為了更具體地說明本發明而顯示實施例，但本發明並未限定於此等實施例。

【0107】

另，於實施例中，藉由下述方法施行各種物性的測定。

【0108】**(1)氮化矽粉末之 β 化率**

氮化矽粉末之 β 化率，係藉由利用CuK α 射線的粉末X光繞射(XRD)測定而求出。具體而言，藉由C. P. Gazzara and D. R. Messier: Ceram. Bull., 56(1977),777-780記載之方法，算出氮化矽粉末之 α 相與 β 相的重量比例，求出 β 化率。

【0109】**(2)氮化矽粉末之比表面積**

氮化矽粉末之比表面積，係使用(株)Mountech製的BET法比表面積測定裝置(Macorb HM model-1201)，利用氮氣吸附所進行之BET一點法而測定。

【0110】

另，在施行上述比表面積測定之前，將測定的氮化矽粉末，事先於空氣中施行600°C、30分鐘之熱處理，將吸附在粉末表面的有機物去除。

【0111】**(3)氮化矽粉末之結晶應變**

藉由利用CuK α 射線的粉末X光繞射(XRD)，以下述順序計算。

藉由X射線檢測器在 2θ 為15~80°的範圍以0.02°之步距掃描而獲得的X光繞射圖案，算出 β 相的(101)、(110)、(200)、(201)及(210)面之各自的積分寬度，將該積分寬度代入至下式2之Williamson-Hall式。使下式2中之「 $2\sin\theta/\lambda$ 」為X軸，使「 $\beta\cos\theta/\lambda$ 」為Y軸而製圖，從藉由最小平方法獲得的直線之斜率，計算出結晶應變(η)。

$$\beta \cos \theta / \lambda = \eta \times (2 \sin \theta / \lambda) + (1 / D_c) \quad (2)$$

(β : 積分寬度(rad)、 θ : 布拉格角度(rad)、 η : 結晶應變、 λ : X射線波長、

D_c : 結晶徑(nm))

【0112】

(4)氮化矽粉末之粒子徑

(i)試樣之前處理

作為試樣的氮化矽粉末之前處理，將氮化矽粉末在空氣中以約500°C的溫度施行煅燒處理2小時。該煅燒處理，於粒子徑測定中，有氮化矽粉末之表面氧含量少，或因粉碎時之助粉碎劑等而使粒子表面受到疏水性物質覆蓋，粒子本身呈現疏水性的情況，此等情況，有往水之分散變得不充分，使具有再現性的粒子徑測定變得困難之情形。因此，藉由將試樣的氮化矽粉末在空氣中以200°C~500°C程度的溫度煅燒處理數小時，而對氮化矽粉末給予親水性，變得容易分散於水溶媒，可進行再現性高的粒子徑測定。此時，確認即便在空氣中煅燒，對於測定之粒子徑仍幾乎無影響。

【0113】

(ii)粒子徑之測定

將90mL的水與濃度5質量%的焦磷酸鈉5mL，置入最大具有100mL之標線的燒杯(內徑60mm ϕ 、高度70mm)，攪拌均勻後，投入挖耳勺一勺程度之試樣的氮化矽粉末，藉由超音波均質器((株)日本精機製作所製之US-300E，尖頭徑26mm)，以AMPLITUDE(振幅)50%(約2安倍)使氮化矽粉末分散2分鐘。

【0114】

另，上述尖頭，將其前端插入至燒杯的20mL之標線的位置而施行分散。

【0115】

接著，針對獲得的氮化矽粉末之分散液，利用雷射繞射/散射法粒度分布測定裝置(MicrotracBEL(株)製之Microtrac MT3300EXII)測定粒度分布。測定條件為：溶媒選擇水(折射率1.33)，粒子特性選擇折射率2.01，粒子透射性選擇透射，粒子形狀選擇非球形。使在上述粒子徑分布測定所測定出之粒子徑分布的累積曲線成為50%之粒子徑，為平均粒子徑(平均粒徑 D_{50})。

【0116】

(5)以水銀壓入法進行之氮化矽燒結基板的細孔之累計容積

作為試樣，從氮化矽燒結基板任意切出20片 $2 \times 2 \times (0.04)$ cm之大小，針對各試樣，為了消除從側面壓入的影響，而將試樣之側面，以使平面的邊緣沒入0.1mm之方式浸漬於不浸入至細孔的高黏度樹脂(環氧樹脂)，將側面密封。

【0117】

針對如此地獲得的試樣，藉由水銀測孔儀(Micromeritics社製，商品名稱：AutoPore IV9520)獲得細孔徑分布曲線，藉此，求出既定範圍之累計容積，將其顯示作為試樣的平均值。

【0118】

(6)氮化矽燒結基板之Ra及Sp_c

使用以國際規格ISO 25178表面性狀(面粗糙度測定)決定的值。亦即，Ra及Sp_c，係利用非接觸式三維測定裝置(KEYENCE社製，商品名稱：VR-5000)，測定氮化矽燒結基板之 $1000\mu\text{m} \times 1000\mu\text{m}$ 的任意範圍之評價區域而獲得的值。具體而言，決定 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的任意範圍之區域，測定該任意範圍之區域內的至少20處中之 $1000\mu\text{m} \times 1000\mu\text{m}$ 之評價區域，將其顯示作為獲得的值的平均值。

【0119】

(7)氮化矽燒結基板的結晶粒子之長徑、短徑的測定

在將氮化矽燒結基板之任意選出的5個剖面拍攝倍率2000倍之掃描式電子顯微鏡照片而測定的顯微鏡照片中，測定從表面算起50 μm 以上內部之視野範圍觀察的結晶粒之長徑、短徑，求出最大長徑、平均長徑、長徑/短徑比。

【0120】

(8)氮化矽燒結基板之熱傳導率

氮化矽燒結體之熱傳導率，利用京都電子工業製之LFA-502，藉由雷射閃光法而測定。熱傳導率，藉由熱擴散率、燒結體密度、燒結體比熱的乘算而求出。另，氮化矽燒結體之比熱，採用0.68(J/g·K)的值。燒結體密度，利用自動比重計(新光電子(株)製：DMA-220H型)測定。

【0121】

另，熱傳導率的測定，係將氮化矽燒結體之表面予以噴砂處理後，於表面塗布Au及塗布碳後施行。

【0122】

(9)氮化矽燒結基板之擊穿電壓

依據JISC2110，測定擊穿電壓。具體而言，利用絕緣耐壓測定裝置裝置(量測技術研究所社製之「TK-O-20K」)，對氮化矽燒結基板施加電壓，測定介質擊穿發生時之電壓。

【0123】

(10)氮化矽燒結基板的鋁元素之總含有量

氮化矽燒結基板的鋁元素之總含有量，利用電感耦合電漿發光分光分析裝置(Thermo Fisher Scientific社製「iCAP6500 DUO」)測定。

【0124】

(11)氮化矽燒結基板表面的硼元素之含有量

氮化矽燒結基板表面的硼元素含有量，利用螢光X射線分析裝置(Rigaku社製之ZSX PrimusIV)而測定。

另，該測定中，硼元素之檢測極限為0.7質量%。

【0125】

(12)金屬化特性之評價

將銅板接合至該氮化矽燒結基板，施行金屬化特性之評價。作為金屬化手法，利用AMB(Active Metal Brazing, 活性金屬硬銲)法及DBC(Direct Bonded Copper, 直接敷銅)法，分別製作出金屬化基板。利用AMB法的金屬化基板，於該氮化矽基板之兩面，將包含活性金屬的焊料(Ag-Cu-Ti 75:21:4(質量比))予以網版印刷，設置0.3mm厚之銅板，在真空中以850°C加熱20分鐘。而後，為了使其成為既定形狀，將其於氯化鐵水溶液浸漬蝕刻，形成圖案。進一步，為了去除殘留的複合材，在將銅板部於酸性氟化銨水溶液浸蝕後，水洗而製作出金屬化基板。利用DBC法的金屬化基板，於該氮化矽基板之兩面設置銅板(厚度0.3mm)，在惰性氣體環境中保持共晶溫度以上1070°C×10分鐘，經由共晶化合物而進行接合。而後，為了使其成為既定形狀，將其於氯化鐵水溶液浸漬蝕刻，形成圖案。進一步，為了去除殘留的複合材，在將銅板部於酸性氟化銨水溶液浸蝕後，水洗而製作出金屬化基板。

接著，將藉由各手法獲得的金屬化基板，施行熱循環試驗(-40~200°C)。

使用試樣10個施行熱循環試驗，施行下方的目視評價。

○：10個全部皆無裂縫或剝離

△：1~9個具有裂縫或剝離

×：10個全部具有剝離

【0126】

各實施例及比較例中，使用下述各原料。

【0127】

<氮化矽粉末>

準備表1所示的氮化矽粉末A、B。將其等藉由下述方法製造。

【0128】

(氮化矽粉末A之製造)

將矽粉末(半導體級、平均粒徑 $5\mu\text{m}$)，與稀釋劑即氮化矽粉末(平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$)混合，獲得原料粉末(Si：80質量%、 Si_3N_4 ：20質量%)。將該原料粉末充填於反應容器，形成原料粉末層。接著，將該反應容器設置於具備點燃裝置與氣體供給排出機構之耐壓性的密閉式反應器內，將反應器內減壓，使其脫氣後，供給氮氣而予以氮置換。而後，緩緩地供給氮氣，使其上升至 0.7MPa 。到達既定壓力之時間點(點燃時)的原料粉末之容積密度，為 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

【0129】

而後，於反應容器內的原料粉末之端部點燃，施行燃燒合成反應，獲得由氮化矽構成之塊狀產物。將獲得之塊狀產物彼此摩擦藉以壓碎後，適量投入至振動球磨機，施行6小時的微粉碎。另，在上述粉碎，作為防止重金屬污染對策，對粉碎機之內部施以胺基甲酸乙酯作為襯層，於粉碎介質使用以氮化矽為主劑

的球珠。此外，在緊接微粉碎開始前，添加1質量%乙醇作為助粉碎劑，使粉碎機為密閉狀態，施行微粉碎至成為表1所示之結晶應變，獲得氮化矽粉末。於表1顯示獲得的氮化矽粉末之測定結果。

【0130】

(氮化矽粉末B)

作為氮化矽粉末B，使用具有表1所示的特性之市售 α 型的氮化矽粉末。

【0131】

[表1]

	氮化矽粉末A	氮化矽粉末B
β 化率(%)	99	1以下
固溶氧含量(質量%)	0.08	-
比表面積(m ² /g)	8.4	10.2
結晶應變	5.4×10^{-3}	3.3×10^{-4}
總氧含量(質量%)	1.92	1.20
平均粒徑D ₅₀ (μ m)	1.2	0.6

【0132】

<助燒結劑>

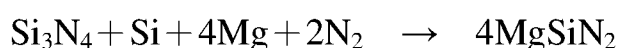
・Y₂Si₄N₆C粉末：將氧化釷(信越化學工業株式會社製)、藉由上述方法獲得的氮化矽粉末及碳粉末(三菱化學製)，利用下述反應式，施行加熱合成而製作。

【0133】



・MgSiN₂粉末：將鎂粉末(山石金屬株式會社)、藉由上述方法獲得的氮化矽粉末及金屬矽粉末(本公司擁有)，利用下述反應式，施行加熱合成而製作。

【0134】



· 氧化釷(Y_2O_3)粉末：信越化學工業株式會社製

<黏結劑>

作為黏結劑，使用聚乙烯醇樹脂(JAPAN VAM & POVAL株式會社)。

【0135】

[實施例1]

秤量氮化矽粉末A：100質量份、不含氧鍵的化合物 $Y_2Si_4N_6C$ 粉末：2質量份、 $MgSiN_2$ 粉末：5質量份、氧化釷粉末：3質量份，將水作為分散媒，利用樹脂壺與氮化矽球珠，以球磨機施行粉碎混合24小時。另，以使漿體之濃度成為60wt%的方式預先秤量水，投入至樹脂壺內。粉碎混合後，添加黏結劑22質量份，進一步施行混合12小時，獲得漿狀之成形用組成物。接著，利用真空脫泡機(SAYAMA理研製)，將該成形用組成物施行黏度調整，製作塗層用漿體。而後，藉由刮刀法，將此調整過黏度之成形用組成物施行片材成形，獲得寬度75cm、厚度0.42mm的生坯片。於表2顯示獲得的生坯片之物性。

【0136】

將如同前述獲得的生坯片，使用氮化硼粉末作為分離材，設置於煅燒容器內，在乾燥空氣中以550°C的溫度予以脫脂處理，獲得片狀脫脂體。

【0137】

而後，於載置上述脫脂體之該碳製的板狀治具，安裝碳製的四角形筒狀體，如圖1的放大圖所示，以包圍其周圍之方式配置。

【0138】

依序製造收納有上述被煅燒體的治具，將其等往圖1所示之連續煅燒爐供給而實施連續煅燒。

【0139】

連續煅燒爐，使用具備於煅燒容器5的筒身部分割為四之加熱機構6者，配合搬運速度，將每一區域的溫度設定予以程式設計，俾成為圖2所示的煅燒分布。往煅燒容器5內供給氮，將壓力調整為0.02MPa·G。另一方面，將被煅燒體，以載置於煅燒用治具2之狀態，開啟該供給室11的搬入扉(未圖示)而往供給室搬入，使搬入扉關閉後，將內部空間予以氮置換，調節煅燒容器5內的壓力後，使供給用開閉扉3開放，藉由活塞壓力缸筒10將煅燒用治具2推入藉以往煅燒容器5內供給。

【0140】

煅燒用治具，藉由重複上述操作而往煅燒容器5內依序前進，其間，設定煅燒容器5之長度、加熱機構6之分割數量、各區域之長度，並控制各區域之溫度，藉以加熱至成為圖2所示的溫度分布(總需要時間24小時)。此處，在1780°C施行煅燒9小時。

【0141】

煅燒結束之煅燒用治具2，在將取出室13之內部空間予以氮置換，調節煅燒容器5內的壓力後，開啟移出用開閉扉4，將煅燒用治具2取出至取出室13。而後，關閉移出用開閉扉4，開啟取出用扉12，將氮化矽燒結體連同煅燒用治具一起從取出室13取出。

【0142】

獲得的氮化矽燒結基板，將平均粒徑500 μm 的氧化鋁磨粒藉由氣流在0.3MPa的壓力下噴砂處理，藉以將表面的異物去除後，測定各物性。於表2一併顯示結果。

【0143】

此外，針對該氮化矽燒結基板，藉由上述方法實施金屬化特性之評價試驗。
於表3顯示結果。

【0144】

[比較例1]

除了使用表2所示之組成的生坯片取代在實施例1使用的生坯片，將煅燒條件如表2所示變更以外，與實施例1同樣地獲得氮化矽燒結基板。於表2顯示燒結體的物性。此外，於表3顯示金屬化特性之評價試驗的結果。

【0145】

[表2]

		實施例1	比較例1	
生坯片	氮化矽粉末 (質量份)	A	100	
		B	-	
	助燒結劑 (質量份)	MgSiN ₂	5	-
		Y ₂ Si ₄ N ₆ C	2	-
		Y ₂ O ₃	3	5
		MgO	-	4
	鋁元素之總含有量(ppm)		500	1000
密度(g/cm ³)		1.95	1.82	
煅燒 條件	壓力(MPa·G)		0.02	0.90
	溫度(°C)		1780	1900
燒結 基板	物性	相對密度(%)	>99%	>99%
		1~10μm之累計細孔容積 (ml/cm ²)	2.0×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁴
		1~100μm之累計細孔容 積(ml/cm ²)	4.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴
		Spc(l/mm)	4.2	6.0
		Ra(μm)	0.4	0.6
		結晶粒之最大長徑(μm)	6.8	12.4
		結晶粒之平均長徑(μm)	1.8	2.5
		結晶粒之長徑/短徑比	1.6	5.0
		鋁元素濃度(ppm)	200	500
		硼元素濃度(質量%)	未滿檢測極限	4.3
		熱傳導率(W/mK)	95	78
		耐絕緣力(kV/mm)	47	40

【0146】

[表3]

		實施例1		比較例1	
		AMB	DBC	AMB	DBC
循環數	0	○	○	○	○
	10	○	○	○	△
	50	○	○	×	×
	100	○	○	-	-
	1000	○	○	-	-
	2000	○	○	-	-
	3000	○	○	-	-

【0147】

如同自上述結果所理解，關於比較例1，由於表面的起伏大，故在AMB手法無法以焊料充填起伏部，產生氣孔。此外，於DBC手法中，起伏亦保留而殘留成為氣孔。相對於此，實施例1，於AMB中，起伏平緩，故容易充填焊料，不易產生氣孔；此外，在DBC亦同樣地，相較於比較品不易產生氣孔。

本試驗中，在比較例1，於50循環目視確認到銅板端部的剝離，但在實施例1的氮化矽燒結基板中，即便經過3000循環後，仍未產生裂縫而展現良好的結果。

【符號說明】

【0148】

- 1:生坯片
- 2:煅燒用治具
- 3:供給用開閉扉
- 4:移出用開閉扉
- 5:煅燒容器

6:加熱機構

7,8:引導板

9:滾輪

10:活塞壓力缸筒

11:供給室

12:取出用扉

13:取出室

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氮化矽燒結基板，係燒結後、未研磨之狀態的氮化矽基板，其特徵在於：
藉由水銀壓入法測定的細孔直徑 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之累計細孔容積，
為 $7.0\times 10^{-5}\text{mL/cm}^2$ 以下。

【請求項2】

如請求項1之氮化矽燒結基板，其中，
關於其表面， R_a 為 $0.6\mu\text{m}$ 以下，峰頂點之算術平均曲率(Spc)的值為 $4.5[1/\text{mm}]$ 以下。

【請求項3】

如請求項1或2之氮化矽燒結基板，其中，
在將任意剖面拍攝倍率2000倍之掃描式電子顯微鏡照片而測定的顯微鏡照片中，於從表面算起 $50\mu\text{m}$ 以上內部之視野範圍觀察的結晶粒之最大長徑為 $10.0\mu\text{m}$ 以下，平均長徑為 $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$ ，長徑與短徑的比(長徑/短徑)為 $1\sim 5$ 。

【請求項4】

如請求項1或2之氮化矽燒結基板，其中，
厚度為 $0.1\sim 1.5\text{mm}$ 。

【請求項5】

一種半導體用疊層基板，
包含如請求項1至4中任一項之氮化矽燒結基板。

【發明圖式】

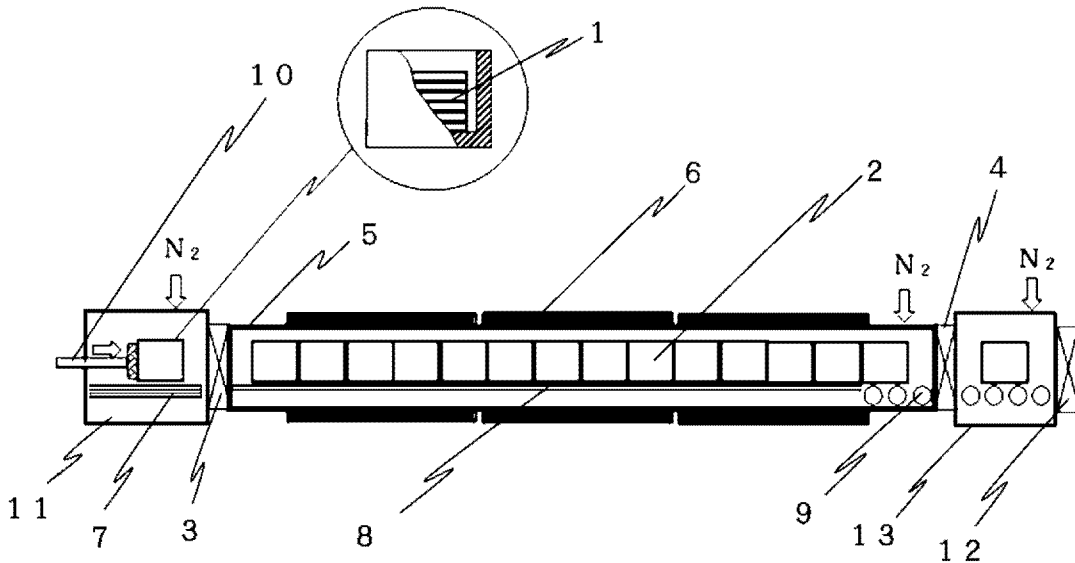


圖 1

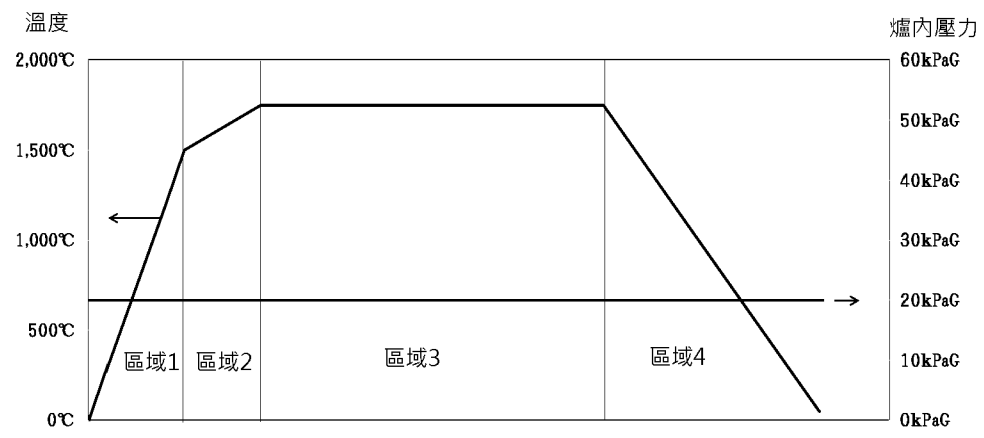


圖 2