(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月6日(06.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/027077 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/587 (2006.01) *H01L 23/373* (2006.01)
H01L 23/15 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
H01L 23/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/029722

(22) 国際出願日： 2019年7月30日(30.07.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-146359 2018年8月3日(03.08.2018) JP

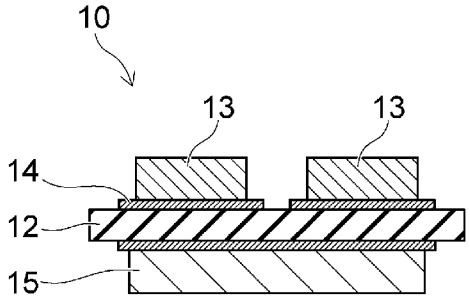
(71) 出願人: 株式会社 東芝(**KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA**) [JP/JP]; 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目１番１号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社(**TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 青木 克之(**AOKI, Katsuyuki**); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 岩井 健太郎(**IWAI, Kentaro**); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 深澤 孝幸(**FUKASAWA, Takayuki**); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 門馬 旬(**MOMMA, Jun**); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 佐野 孝(**SANO, Takashi**); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) **Title:** SILICON NITRIDE SINTERED BODY, SILICON NITRIDE SUBSTRATE, AND SILICON NITRIDE CIRCUIT SUBSTRATE

(54) 発明の名称： 窒化珪素焼結体、窒化珪素基板、及び窒化珪素回路基板

[図3]



(57) **Abstract:** In a silicon nitride sintered body having silicon nitride crystal grains and a grain boundary phase, dislocation defects exist in the interior of at least some of the silicon nitride crystal grains. The proportion of the number of the at least some of the silicon nitride crystal grains in 50 arbitrary silicon nitride crystal grains the full contour of which can be seen in an arbitrary cross-section or surface of a silicon nitride sintered body is characterized by being from 50% to 100%. The thickness of a silicon nitride substrate that uses the silicon nitride sintered body is preferably within a range of from 0.1 mm to 0.4 mm. Also, the TCT characteristics can be improved by using the silicon nitride substrate as a silicon nitride circuit substrate.

WO 2020/027077 A1

[続葉有]

(74) 代理人：日向寺 雅彦，外(HYUGAJI, Masahiko et al.)；〒2318966 神奈川県横浜市中区桜木町一丁目１番地８ 日石横浜ビル Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備える窒化珪素焼結体において、少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の内部には、転位欠陥部が存在する。窒化珪素焼結体の任意の断面または表面において、全輪郭がみえる任意の５０個の前記窒化珪素結晶粒子における前記少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の数の割合が、５０％以上１００％以下であることを特徴とする。窒化珪素焼結体を用いた窒化珪素基板の厚さは、０．１ｍｍ以上０．４ｍｍ以下の範囲内であることが好ましい。また、窒化珪素基板を窒化珪素回路基板に用いて、ＴＣＴ特性を向上させることができる。

明　細　書

発明の名称 ：

窒化珪素焼結体、窒化珪素基板、及び窒化珪素回路基板

技術分野

[0001] 実施形態は、窒化珪素焼結体、窒化珪素基板、及び窒化珪素回路基板に関する。

背景技術

[0002] 近年、パワー半導体は、高出力化が進んでいる。また、パワー半導体を搭載したパワーモジュールは、パワー密度が年々高くなっている。モジュールのパワー密度は、パワー密度＝V_M×I_M×ｎ／M_vにより求められる。ここで、V_Mは、定格耐電圧（Ｖ）である。I_Mは、定格電流@ΔT_{j-c}＝１２５℃（Ａ）である。ｎは、モジュール内のパワー半導体の数である。また、M_vは、モジュールの体積（ｃｍ^3）である。

パワーモジュールのパワー密度を高くするには、モジュール内のパワー半導体の数を増やすか、モジュールの体積を小さくすることが必要である。前述のように半導体素子は、高出力化している。このため、発熱量も大きくなっている。これに伴い、半導体素子を搭載する絶縁回路基板には、放熱性、耐熱性、および絶縁性の向上が求められるようになっている。

国際公開第２０１５／０６０２７４号公報（特許文献１）には、窒化珪素基板が開示されている。特許文献１では、厚み方向の粒界相の分布量を制御することにより、絶縁性のバラツキを改善している。

一方、窒化珪素基板は金属板を接合して回路基板として用いられる。国際公開第２０１７／０５６３６０号公報（特許文献２）では、窒化珪素基板と銅板を活性金属ろう材層を介して接合している。特許文献２では窒化珪素銅回路基板のＴＣＴ（耐熱サイクル）特性を向上させるために、銅板端部からの活性金属ろう材層のはみ出し部を設けている。特許文献２では、ろう材はみ出し部のサイズを制御することにより、ＴＣＴ特性を制御している。これ

により、特許文献２の窒化珪素銅回路基板はＴＣＴ特性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１５／０６０２７４号公報

特許文献2：国際公開第２０１７／０５６３６０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献２の窒化珪素銅回路基板は、ＴＣＴ特性が向上している。その一方で、ろう材はみ出し部のサイズや銅板側面の形状を制御しなくてはならないため、製造コストは高かった。

ＴＣＴ特性を向上させるためには、特許文献２のようにろう材はみ出し部などを制御する方法以外にも、窒化珪素基板の破壊靭性値を向上させることが考えられる。破壊靭性とは、材料の粘り強さを示す指標である。窒化珪素銅回路基板は、熱応力がかかると、窒化珪素基板、ろう材層、銅板の熱膨張差により応力が発生する。窒化珪素基板の破壊靭性を高くすることにより、応力を緩和することができる。特許文献１の窒化珪素基板は、破壊靭性値が６～７ＭＰａ・$m^{1/2}$程度であった。このため、より破壊靭性値の高い窒化珪素基板が求められていた。本発明は、このような問題を解決することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 実施形態にかかる窒化珪素焼結体は、窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備え、少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の内部に転位欠陥部が存在し、任意の断面又は表面の観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、全輪郭がみえる任意の５０個の前記窒化珪素結晶粒子における前記少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の数の割合が、５０％以上１００％以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0006] 実施形態にかかる窒化珪素焼結体は、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子を所定量含有している。これにより、破壊靭性値を向上させることができる。また、窒化珪素回路基板に用いたとき、ＴＣＴ特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子を例示する概念図。

[図2]窒化珪素結晶粒子の長径を例示する概念図。

[図3]実施形態にかかる窒化珪素回路基板の一例を示す図。

[図4]実施形態にかかる窒化珪素回路基板の別の一例を示す図。

[図5]実施形態にかかる半導体装置の一例を示す図。

発明を実施するための形態

[0008] 実施形態にかかる窒化珪素焼結体は、窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備え、少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の内部に転位欠陥部が存在し、任意の断面又は表面の観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、全輪郭がみえる任意の５０個の前記窒化珪素結晶粒子における前記少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の数の割合が、５０％以上１００％以下であることを特徴とする。

窒化珪素焼結体は、窒化珪素結晶粒子と粒界相を有している。粒界相は、主に焼結助剤の成分から構成される。粒界相は焼結工程において、焼結助剤が反応して形成される。反応は、焼結助剤同士の間、焼結助剤と窒化珪素との間、または焼結助剤と不純物酸素との間で起こる。

実施形態にかかる窒化珪素焼結体は、観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、任意の５０個の窒化珪素結晶粒子における転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合が、５０％以上１００％以下であることを特徴とする

[0009] 転位欠陥の観察は、窒化珪素焼結体の任意の断面または表面で行われる。

イオンミリング加工またはＦＩＢ（集束イオンビーム）加工で、表面粗さＲａが１μｍ以下になるように、窒化珪素焼結体の任意の断面または表面を加工する。加工した断面または表面を、評価面とする。

次に、評価面を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察する。ＴＥＭによる観察時の倍率は、１００００倍以上とする。評価は、５０μｍ×５０μｍの領域を観察して行う。一視野で５０μｍ×５０μｍの領域が観察できないときは、領域を複数に分けて観察しても良い。評価では、一つの観察領域（５０μｍ×５０μｍ）を観察した後、その領域から１０００μｍ以上離れた別の領域を観察する。つまり、５０μｍ×５０μｍの領域を２箇所以上観察して、それぞれの領域における転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子（欠陥粒子）の数の割合を算出する。

転位欠陥部の有無は、ＴＥＭの観察画像の暗視野と明視野の観察により判別する。転位欠陥部は、暗視野では白く見え、明視野では黒く反転して見える。このように、暗視野と明視野を切り替えたときに画素の色が反転する部位を、転位欠陥部とする。

[0010] 図１は、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子を例示する概念図である。図１において、１は窒化珪素結晶粒子である。２は、転位欠陥部である。図１に示すように、実施形態にかかる窒化珪素焼結体では、窒化珪素結晶粒子１の内部に転位欠陥部２が存在する。

窒化珪素結晶粒子内に転位欠陥部を設けることにより、外力に対する応力緩和作用を得ることができる。転位欠陥部は、結晶中に含まれる結晶欠陥である。結晶欠陥は、格子欠陥（Ｌａｔｔｉｃｅ　Ｄｅｆｅｃｔ）とも呼ばれている。結晶欠陥は、原子配列の乱れまたは不純物によって起きる。転位欠陥部は、窒化珪素焼結体に外力が加わったときに応力を吸収し、緩和する効果がある。

実施形態にかかる窒化珪素焼結体では、任意の５０μｍ×５０μｍという微小領域において、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合が５０％以上１００％以下である。前述のように、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合は、５０μｍ×５０μｍの領域を２箇所以上観察して求めている。任意の観察領域５０μｍ×５０μｍにおける数の割合が５０％以上１００％以下ということは、どこの観察領域５０μｍ×５０μｍを２箇所以

上観察したとしても、それらの数の割合が５０％以上１００％以下になることを示している。なお、互いに１０００μｍ以上離れた２箇所以上の領域を、観察対象とする。また、観察領域５０μｍ×５０μｍの少なくとも一部を写したＴＥＭ写真において、輪郭が全て写っていない窒化珪素結晶粒子は、数の割合の計算には用いない。例えば、輪郭が写真の端で切れている窒化珪素結晶粒子は、数の割合の計算には用いない。また、全ての輪郭が写っている窒化珪素結晶粒子が５０個確認できたときに、その５０個の窒化珪素結晶粒子における、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合を求める。つまり、輪郭がすべて写っている窒化珪素結晶粒子が５０個確認できるまで、断面又は表面を観察する。１つの観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、全輪郭が写っている５０個の窒化珪素結晶粒子を観察できないときは、別の観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、全輪郭が写っている５０個の窒化珪素結晶粒子を観察する。観察領域５０μｍ×５０μｍに５０個を超える窒化珪素結晶粒子が写っているときには、任意の５０個の窒化珪素結晶粒子が選択される。実施形態にかかる窒化珪素焼結体では、任意の５０個の窒化珪素結晶粒子における、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合が、５０％以上１００％以下である。これは、観察領域５０μｍ×５０μｍに５０個を超える窒化珪素結晶粒子が写っているときには、どの５０個の窒化珪素結晶粒子を選択したとしても、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合が５０％以上１００％以下であることを示す。

[0011] 転位欠陥を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合が５０％未満では、応力緩和効果が小さい。応力緩和効果をさらに大きくするためには、観察領域５０μｍ×５０μｍに存在する窒化珪素結晶粒子における、内部に転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合が、９０％以上１００％以下であることが好ましい。最も好ましくは、前記割合は１００％である。つまり、転位欠陥を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合を増やすことにより、応力緩和効果を高めることができる。

応力緩和効果の向上により、窒化珪素焼結体の破壊靭性値を、７．５ＭＰ

ａ・ｍ$^{1/2}$以上にすることができる。破壊靭性値は、ＪＩＳ－Ｒ－１６０７（２０１５）のＩＦ法に基づき、新原の式を用いて測定する。ＪＩＳ－Ｒ－１６０７（２０１５）は、ＩＳＯ１５７３２（２００３）に対応する。

また、応力緩和効果の向上により、３点曲げ強度を７００ＭＰａ以上に高めることができる。３点曲げ強度は、ＪＩＳ－Ｒ－１６０１（２００８）に準じて測定する。ＪＩＳ－Ｒ－１６０１（２００８）は、ＩＳＯ１４７０４（２０００）に対応する。

[0012] また、転位欠陥部では、珪素、酸素および窒素を除く成分が１μｍ^{2}以上の塊になっていないことが好ましい。また、転位欠陥部では、珪素、酸素および窒素を除く成分が１０ｍｏｌ％以上検出されないことが好ましい。

珪素、酸素および窒素を除く成分とは、粒界相を構成する成分のことである。粒界相は、主に焼結助剤から構成される。このため、珪素、酸素および窒素を除く成分は、焼結助剤の金属成分に対応する。例えば、焼結助剤として酸化イットリウム（Y_2O_3）を用いた場合、珪素、酸素および窒素を除く成分は、イットリウム（Ｙ）である。

また、珪素、酸素および窒素を除く成分が１μｍ^{2}以上の塊になっていないということは、転位欠陥部において、粒界相を構成している金属成分の塊が１μｍ^{2}未満（０μｍ^{2}含む）になっていることを示している。また、複数の焼結助剤を用いた場合であっても、珪素、酸素および窒素を除く成分が１μｍ^{2}以上の塊になっていないことが好ましい。これは、焼結助剤成分が転位欠陥部の核になっていないことを示している。このため、転位欠陥部においては、粒界相を構成している金属成分の塊が、１μｍ^{2}未満、さらには０．２μｍ^{2}以下であることが好ましい。

また、珪素、酸素および窒素を除く成分が１０ｍｏｌ％以上検出されないこととは、転位欠陥部において、焼結助剤の金属成分が１０ｍｏｌ％未満（０ｍｏｌ％含む）であることを示す。例えば、焼結助剤として酸化イットリウム（Y_2O_3）を用いた場合、転位欠陥部はイットリウム（Ｙ）が１０ｍｏｌ％未満（０ｍｏｌ％含む）であることを示す。また、複数の焼結助剤を用

いた場合は、焼結助剤の金属成分の合計が１０ｍｏｌ％未満であることが好ましい。これは、焼結助剤成分が転位欠陥部の核になっていないことを示している。

また、転位欠陥部において、粒界相を構成している金属成分の塊が１μｍ^{2}未満（０μｍ^{2}含む）かつ１０ｍｏｌ％未満（０ｍｏｌ％含む）になっていることが好ましい。

[0013] 焼結助剤成分が転位欠陥部の核になっていないことにより、応力緩和効果をさらに向上させることができる。つまり、破壊靭性の向上と接合体のＴＣＴ特性の向上が可能となる。

また、転位欠陥部の珪素、酸素および窒素を除く成分のサイズおよび濃度の分析は、ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分析）またはＷＤＳ（波長分散型Ｘ線分析）で行う。ＥＰＭＡ（電子線マイクロアナライザー）を組合せて分析を行ってもよい。

[0014] また、転位欠陥部を有するそれぞれの窒化珪素結晶粒子について、一つの窒化珪素結晶粒子における転位欠陥部の占有面積率は、１０％以下であることが好ましい。つまり、一つの窒化珪素結晶粒子の面積に対する、転位欠陥部の面積の割合が、１０％以下であることが好ましい。また、転位欠陥部の占有面積率が１０％以下である窒化珪素結晶粒子の数の割合は、７０％以上であることが好ましい。前述のように転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子を存在させることにより、応力緩和効果を向上させることができる。その一方で、一つの窒化珪素結晶粒子内に大きな転位欠陥部があると、絶縁性が低下する可能性がある。このため、一つの窒化珪素結晶粒子内の転位欠陥部の占有面積率は、１０％以下が好ましい。占有面積率が１０％以下と少ない窒化珪素結晶粒子の数の割合を７０％以上と多くすることにより、絶縁性の低下を抑制した上で応力緩和効果を向上させることができる。この割合も、任意の断面または表面の観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて求める。

つまり、最初に、１つの観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、全ての輪郭が写っている任意の５０個の窒化珪素結晶粒子を観察する。次に、観察し

た５０個の窒化珪素結晶粒子のそれぞれに、転位欠陥部が存在するか確認する。また、個々の窒化珪素結晶粒子をＴＥＭ観察する倍率は１００００倍とする。一個の窒化珪素結晶粒子が一つの画像に収まらないときは複数に分けて撮影してもよい。観察した５０個の窒化珪素結晶粒子における、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合を計算する。この割合が、５０％以上１００％以下であることが好ましい。続いて、転位欠陥部が存在するそれぞれの窒化珪素結晶粒子について、転位欠陥部の占有面積率を計算する。転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数に対する、転位欠陥部の占有面積率が１０％以下である窒化珪素結晶粒子の数の割合を計算する。この割合が、７０％以上であることが好ましい。１つの観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、全輪郭がみえる５０個の窒化珪素結晶粒子が無いときは、別の観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、全輪郭がみえる５０個の窒化珪素結晶粒子を探す。ある観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合、転位欠陥部の占有面積率などを測定した後は、その観察領域から１０００μｍ以上離れた別の観察領域５０μｍ×５０μｍを観察する。実施形態にかかる窒化珪素基板では、任意の断面または表面のいずれの観察領域５０μｍ×５０μｍにおいても、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の前記割合が５０％以上１００％以下である。また、転位欠陥部の占有面積率が１０％以下である窒化珪素結晶粒子の数の前記割合が、７０％以上である。

言い換えると、実施形態にかかる窒化珪素焼結体では、５０μｍ×５０μｍという微小領域においても、窒化珪素結晶粒子の転位欠陥部のサイズを制御している。

[0015] また、一つの窒化珪素結晶粒子内の転位欠陥部の占有面積率の測定には、前述のＴＥＭ写真の暗視野像を用いる。暗視野像では、転位欠陥部は白く観察される。暗視野像で観察される一つの窒化珪素結晶粒子において、白く見える領域の面積と黒く見える領域の面積の合計を、その窒化珪素結晶粒子の面積とする。暗視野像で白く見える領域の面積を、転位欠陥部の面積とする

。（転位欠陥部の面積／窒化珪素結晶粒子の面積）×１００（％）を、転位欠陥部の占有面積率とする。また、この占有面積率の測定には、画像処理ソフトを使う。画像解析ソフトとして、Ｉｍａｇｅ－ｊまたはそれと同等以上の解像度を有するものを用いる。

[0016] また、窒化珪素焼結体の任意の断面において、観察領域３００μｍ×３００μｍには、長径が３０μｍ以上の窒化珪素結晶粒子が存在することが好ましい。

また、窒化珪素焼結体の任意の断面において、観察領域３００μｍ×３００μｍにおける窒化珪素結晶粒子の長径の平均は、３μｍ以上２０μｍ以下の範囲内であることが好ましい。

長径が３０μｍ以上の窒化珪素結晶粒子が存在することにより、熱伝導率を向上させることができる。粒径の大きな窒化珪素結晶粒子が増えすぎると、熱伝導率は向上するものの、強度が低下する。このため、窒化珪素結晶粒子の長径の平均は、３μｍ以上２０μｍ以下の範囲内であることが好ましい。任意の観察領域３００μｍ×３００μｍにおける窒化珪素結晶粒子の長径および長径の平均を制御することにより、熱伝導率と強度の両方を向上させることができる。

これにより、熱伝導率８０Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上、３点曲げ強度７００ＭＰａ以上、破壊靭性値が７．５ＭＰａ・$m^{1/2}$以上の窒化珪素焼結体を得ることができる。

[0017] 窒化珪素結晶粒子の長径は、任意の断面をＳＥＭ観察して測定する。ＳＥＭによる観察時の倍率は、１０００倍以上に設定する。一視野で３００μｍ×３００μｍを観察できないときは、領域を複数に分けて観察しても良い。複数回に分けて撮影したＳＥＭ写真をつなげて観察領域３００μｍ×３００μｍにしてもよい。断面の一方向における長さが３００μｍ未満であるときは、その一方向における観察領域の長さを可能な限り長くしたうえで、面積が９００００$μm^2$となるように領域を観察する。窒化珪素結晶粒子の長径は、９００００$μm^2$の観察領域における観察結果に基づいて測定する。次に、

ＳＥＭ写真に写るそれぞれの窒化珪素結晶粒子の長径を測定する。図２は、窒化珪素結晶粒子の長径を例示する概念図である。図２に示すように、長径は、一つの窒化珪素結晶粒子の外縁上の任意の２点を結んで得られる線分のうち、最も長い線分の長さである。図２において、３は、窒化珪素結晶粒子１の長径を示す。観察領域３００μｍ×３００μｍに写る複数の窒化珪素結晶粒子の中に、長径３０μｍ以上の窒化珪素結晶粒子があることが好ましい。また、観察領域３００μｍ×３００μｍに写る窒化珪素結晶粒子の長径の平均を計算する。輪郭がＳＥＭ写真の端で切れて全体が写っていない窒化珪素結晶粒子は、カウントの対象外とする。

実施形態にかかる窒化珪素焼結体では、窒化珪素結晶粒子の長径の平均は３μｍ以上２０μｍ以下の範囲であるにも拘わらず、長径３０μｍ以上の窒化珪素結晶粒子がある。これは、粗大粒が存在しているということである。粗大粒が存在することにより、熱伝導率を向上させることができる。このため、粗大粒の長径は、３０μｍ以上、さらには４０μｍ以上であることが好ましい。長径の上限は、８０μｍ以下が好ましい。長径が８０μｍを超えると、長径の平均が３μｍ以上２０μｍ以下の範囲外となる可能性がある。粗大粒は、熱伝導率の向上に寄与するものの、強度低下の原因となる可能性がある。また、長径３０μｍ以上の粗大粒の数は、観察領域３００μｍ×３００μｍあたり、１個以上１０個以下の範囲内であることが好ましい。観察領域３００μｍ×３００μｍあたりの粗大粒の数が１０個を超えると、熱伝導率は向上するものの強度が低下する可能性がある。

また、長径の平均は３μｍ以上２０μｍ以下の範囲内であることが好ましい。長径の平均が３μｍ未満では、熱伝導率が８０Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上になり難い。また、長径の平均が２０μｍを超えて大きいと、３点曲げ強度が７００ＭＰａ以上になり難い。

[0018] 焼結助剤の含有量は、酸化物換算で１５質量％以下が好ましい。焼結助剤の含有量が１５質量％を超えると、粒界相の割合が増え、転位欠陥を有する窒化珪素結晶粒子を設ける効果が低下する。また、焼結助剤は、希土類元素

、マグネシウム、チタン、ハフニウム、アルミニウム、及びカルシウムから選ばれる１種または２種以上であることが好ましい。それぞれ金属単体を酸化物に換算して、合計量を１５質量％以下にする。焼結助剤の含有量の下限値は、０．１質量％以上であることが好ましい。焼結助剤の含有量が０．１質量％未満では、添加効果が不十分となる可能性がある。このため、焼結助剤の含有量は、酸化物換算で０．１質量％以上１５質量％以下、さらには２質量％以上１０質量％以下であることが好ましい。

以上のような窒化珪素焼結体は、窒化珪素基板に用いることが好ましい。窒化珪素基板の板厚は、０．１ｍｍ以上０．４ｍｍ以下であることが好ましい。また、窒化珪素基板に回路部を設けて窒化珪素回路基板とすることが好ましい。

[0019] 窒化珪素基板は、半導体素子を実装するためのものである。半導体素子の実装方法としては、回路部を用いる方法が挙げられる。また、半導体素子を窒化珪素基板に圧接する方法もある。実施形態にかかる窒化珪素基板は、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子を具備しているので、半導体素子で生じる熱による応力を緩和することができる。このため、ＴＣＴ特性を向上させることができる。特に、窒化珪素基板の板厚を０．４ｍｍ以下と薄くすることにより、窒化珪素基板の熱抵抗を低減できる。また、破壊靭性値も向上させているので、窒化珪素基板の薄型化に必要な機械強度も確保できる。このため、窒化珪素基板の板厚は０．３０ｍｍ以下が好ましい。なお、基板の板厚は、０．１ｍｍ以上であることが好ましい。基板の板厚が０．１ｍｍ未満となると、絶縁性が低下する可能性がある。

また、実施形態にかかる窒化珪素基板は、回路部を有する窒化珪素回路基板に用いることが好ましい。回路部を形成する方法としては、ろう材を用いて金属板を接合する方法、金属ペーストを用いたメタライズ方法などが挙げられる。

[0020] ろう材を用いて金属板を接合する方法としては、活性金属接合法が挙げられる。

金属板が銅板であるとき、活性金属は、Ｔｉ（チタン）、Ｈｆ（ハフニウム）、Ｚｒ（ジルコニウム）、及びＮｂ（ニオブ）から選ばれる１種または２種以上を用いる。活性金属とＡｇ（銀）およびＣｕ（銅）を混合して活性金属ろう材とする。また、必要に応じ、Ｓｎ（錫）、Ｉｎ（インジウム）、及びＣ（炭素）から選ばれる１種または２種以上を添加しても良い。

また、活性金属の中ではＴｉ（チタン）が好ましい。Ｔｉは窒化珪素基板と反応して窒化チタン（ＴｉＮ）を形成することにより、接合強度を高めることができる。Ｔｉは窒化珪素基板と反応性が良く、接合強度を高めることができる。

また、Ａｇ＋Ｃｕ＋活性金属＝１００質量％としたとき、Ａｇの含有率が４０質量％以上８０質量％以下、Ｃｕの含有率が１５質量％以上６０質量％以下、Ｔｉの含有率が１質量％以上１２質量％以下の範囲内であることが好ましい。また、Ｉｎ、Ｓｎを添加する場合は、ＩｎおよびＳｎから選ばれる少なくとも一つの元素の含有率が５質量％以上２０質量％以下の範囲であることが好ましい。Ｃが添加されるときには、Ｃの含有率が、０．１質量％以上２質量％以下の範囲であることが好ましい。つまり、Ａｇ＋Ｃｕ＋Ｔｉ＋Ｓｎ（またはＩｎ）＋Ｃ＝１００質量％としたとき、Ａｇの含有率が４０質量％以上７３．９質量％以下、Ｃｕの含有率が１５質量％以上４５質量％以下、Ｔｉの含有率が１質量％以上１２質量％以下、Ｓｎ（またはＩｎ）の含有率が５質量％以上２０質量％以下、Ｃの含有率が０．１質量％以上２質量％以下の範囲内であることが好ましい。ここではＴｉを用いたろう材の組成について説明したが、Ｔｉの一部または全部を他の活性金属に置き換えてもよい。

また、金属板がアルミニウム板であるとき、活性金属はＳｉ（珪素）またはＭｇ（マグネシウム）から選ばれる１種または２種の元素となる。これら活性金属とＡｌ（アルミニウム）を混合して活性金属ろう材とする。

[0021] 窒化珪素基板上に活性金属ろう材を塗布し、金属板を配置する。次に、金属板が配置された窒化珪素基板を６００℃以上９００℃以下で加熱し、金属

板を窒化珪素基板に接合する。これにより、銅板またはアルミニウム板を接合することができる。また、接合時には、真空中（１０$^{-2}$Ｐａ以下）で加熱することが好ましい。必要に応じ、エッチング工程などで回路パターンを形成しても良い。

また、金属ペーストを用いたメタライズ方法としては、Ｃｕ（銅）、ＡＩ（アルミニウム）、Ｗ（タングステン）、又はＭｏ（モリブデン）などの金属ペーストを塗布して、加熱により回路部を形成する方法である。

金属板を接合する方法では、板厚の厚い金属板を基板に接合することができる。これにより、通電容量を向上させることができる。その一方で回路パターンの形成にはエッチング処理などの工程が必要となる。また、メタライズ法は、回路パターンを形成したい箇所にペーストを塗布することができる。このため、複雑な形状のパターンを形成できる。その一方で、回路部を厚くするのが困難であるため、通電容量を向上させ難い。メタライズ法の一種として、金属メッキ法を用いる方法もある。回路部の形成方法は、目的に応じて適宜選択できる。

上記のように回路部を形成する場合は、活性金属ろう材または金属ペーストを用いて回路部を形成している。また、加熱して回路部を窒化珪素基板に接合している。加熱による接合時に、回路部と窒化珪素基板の間に熱応力がかかる。熱応力は、回路部を形成する材料と窒化珪素基板の熱膨張係数の違いや、活性金属ろう材の収縮により生じる。金属ペーストを用いた場合も同様に、金属ペーストを形成する材料と窒化珪素基板の熱膨張係数の違いや、活性金属ろう材の収縮により、熱応力が生じる。また、活性金属ろう材としてＴｉが含まれる場合、Ｔｉと窒化珪素基板が反応してＴｉＮ（窒化チタン）が形成される。このように活性金属ろう材を介する接合部は、接合時に応力が発生し易い。実施形態にかかる窒化珪素基板は、応力緩和効果を有するため、接合時の応力も緩和することができる。このため、ＴＣＴ特性も向上させることができる。言い換えると、実施形態にかかる窒化珪素基板は、活性金属接合法を用いる窒化珪素回路基板に有効である。

[0022] 次に、実施形態にかかる窒化珪素焼結体及び窒化珪素基板の製造方法について説明する。窒化珪素焼結体及び窒化珪素基板の製造方法は以下の例に限定されない。窒化珪素焼結体及び窒化珪素基板を歩留り良く得るための方法として、以下の製造方法が挙げられる。

まずは、原料粉末を用意する。原料粉末には、窒化珪素粉末および焼結助剤粉末が必要となる。焼結助剤は、希土類元素、マグネシウム、チタン、ハフニウム、アルミニウム、及びカルシウムから選ばれる１種または２種以上であることが好ましい。それぞれ金属単体を酸化物に換算して、合計量を１５質量％以下にする。なお、焼結助剤の添加量の下限値は０．１質量％以上であることが好ましい。焼結助剤量が０．１質量％未満では、添加効果が不十分となる可能性がある。このため、焼結助剤の添加量は０．１質量％以上１５質量％以下が好ましい。

[0023] また、窒化珪素粉末については、α化率が８０質量％以上であり、平均粒径が０．４μｍ以上２．５μｍ以下であり、不純物酸素含有量が２質量％以下であることが好ましい。不純物酸素含有量は、１．０質量％以下、さらには０．１質量％以上０．８質量％以下であることがより好ましい。不純物酸素含有量が２質量％を超えると、不純物酸素と焼結助剤との反応が起きて、必要以上に粒界相が形成される可能性がある。これは、転位欠陥を有する窒化珪素粒子を設ける効果を低下させる。

また、窒化珪素粉末に、解砕といった機械的な応力を加えることにより、窒化珪素粉末内に欠陥を付与することができる。予め窒化珪素粉末に欠陥を付与することにより、焼結体における転位欠陥部の生成を促進させることができる。応力を加える前の平均粒径D_{50}を１とした場合、応力を加えた後の平均粒径D_{50}が０．８以下となるように解砕応力が設定されることが効果的である。これは、平均粒径D_{50}を８０％以下にする解砕工程を行うことを示す。また、解砕する時間は、１０時間以下、さらには５時間以下が好ましい。平均粒径D_{50}を８０％以下にする解砕工程を１０時間以下の短時間で行うということは、解砕応力を高くしていることになる。解砕応力を高めること

により、窒化珪素粉末に欠陥を付与することができる。なお、解砕は、平均粒径D_{50}が２０％以上８０％以下の範囲内となるように、行うことが好ましい。平均粒径D_{50}が１５％未満になると、解砕応力が高すぎて欠陥が大きくなりすぎる。この結果、一つの窒化珪素結晶粒子内に、占有面積が１０％を超えた転位欠陥部が形成され易くなる。また、解砕工程は、凝集した粉末を解きほぐして固まりを粉々にする粉砕工程の効果も備える。平均粒径D_{50}の測定は、レーザ回析／散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製）を用いることが好ましい。

[0024] 焼結助剤には希土類化合物を使うことが好ましい。希土類化合物は、窒化珪素結晶粒子の長径制御に重要な材料である。希土類化合物粉末の添加量は、酸化物換算で３質量％以上１０質量％以下、さらには５質量％以上９質量％以下に制御することが好ましい。なお、酸化物換算は、希土類元素をＲとしたとき、R_2O_3にて換算する。

また、窒化珪素結晶粒子が粒成長する過程において、窒化珪素結晶粒子の表面に希土類元素が配位しやすい状態を形成することが必要になる。表面に配位とは、窒化珪素の表面元素に希土類元素（希土類元素化合物含む）が隣接することである。窒化珪素結晶粒子の表面に希土類元素が配位することで、窒化珪素結晶粒子と希土類元素との間の反応及び焼結助剤同士の反応を促進させることができる。原料粉としては、微粉形態が好ましく、平均粒子径D_{50}を１．０μｍ以下、さらには０．４μｍ以下に制御することが好ましい。また、粉末ではなく、アルコキシド化合物などの溶液を用いて湿式にて混合し、窒化珪素結晶粒子表面に希土類元素を化学結合させることも効果的な手法となる。

また、必要に応じ、マグネシウム、チタン、ハフニウム、アルミニウム、及びカルシウムから選ばれる１種または２種以上を含む化合物の粉末を添加する。また、これら化合物の添加量は合計で５質量％以下であることが好ましい。また、これらの化合物は、酸化物または炭酸化物であることが好ましい。焼結助剤の構成元素として酸素を含むと、焼結助剤同士の反応、または

窒化珪素粉末中の不純物酸素と焼結助剤の反応により、酸化物液相が形成される。これにより、窒化珪素結晶粒子の緻密化を促進することができる。

希土類化合物は焼結を促進する効果がある。また、マグネシウム、チタン、ハフニウム、アルミニウム、又はカルシウムを含む化合物は、焼結温度の低温化、粒界相強化などの効果を有する。

[0025] 上記原料粉末を混合し、さらにバインダを添加して原料混合体を調製する。

次に、原料混合体を成形する成形工程を行う。原料混合体の成形法としては、汎用の金型プレス法、冷間静水圧プレス（ＣＩＰ）法、又はシート成形法（例えば、ドクターブレード法、ロール成形法）などが適用できる。また、必要に応じ、原料混合体を、トルエン、エタノール、又はブタノールなどの溶媒と混合する。

次に上記成形工程の後、成形体の脱脂工程を行う。脱脂工程では、非酸化性雰囲気中、温度５００℃以上８００℃以下で１時間以上４時間以下加熱して、予め添加していた大部分の有機バインダの脱脂を行う。非酸化性雰囲気としては、窒素ガス雰囲気中、アルゴンガス雰囲気中などが挙げられる。

また、有機バインダとしては、ブチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、又はポリメチルメタクリレートなどが挙げられる。また、原料混合体（窒化珪素粉末と焼結助剤粉末との合計量）を１００質量％としたとき、有機バインダの添加量は３質量％以上２８質量％以下であることが好ましい。

有機バインダの添加量が３質量％未満では、バインダ量が少なすぎて成形体の形状を維持するのが困難となる。このような場合、成形体を多層化して量産性を向上することが困難となる。

一方、バインダ量が２８質量％を超えて多いと、脱脂工程により脱脂処理された後の成形体の空隙が大きくなり、窒化珪素基板のポアが大きくなる。このため、有機バインダの添加量は、３質量％以上２８質量％以下、さらには３質量％以上１７質量％以下の範囲内が好ましい。

[0026] 次に、脱脂処理された成形体は焼成容器内に収容され、焼成炉内において

非酸化性雰囲気中で焼結工程が行われる。焼結工程における温度は、１８００℃以上１９５０℃以下の範囲内であることが好ましい。非酸化性雰囲気としては、窒素ガス雰囲気、または窒素ガスを含む還元性雰囲気が好ましい。また、焼成炉内は、加圧雰囲気であることが好ましい。

焼結温度が１８００℃未満の低温状態で焼成すると、窒化珪素結晶粒子の粒成長が十分でなく、緻密な焼結体が得難い。一方、焼結温度が１９５０℃より高温度で焼成すると、炉内雰囲気圧力が低い場合には、窒化珪素がＳｉとN_2に分解する可能性がある。このため、焼結温度は、上記範囲内に制御することが好ましい。また、焼結時間は、７時間以上２０時間以下の範囲内が好ましい。

[0027] 焼結工程を行う際、１３５０℃から１６００℃までの昇温速度を、５０℃／ｈ以下にすることが好ましい。１３５０℃から１６００℃までの温度域で、焼結助剤を主とする液相が生成され、窒化珪素粒子の表面に拡散する。十分な拡散を促すために、昇温速度の制御が効果的である。

また、１６００℃から焼結温度までの昇温速度は、１００℃／ｈ以上、さらには２００℃／ｈ以上が好ましい。１６００℃以上の温度域では、窒化珪素の粒成長が生じる。昇温速度を速くすることで、急激な粒成長が促される。これにより、粒成長段階での歪みなどによる転位欠陥部を、効果的に形成することができる。さらに、１６００℃から焼結温度までの温度域の昇温過程において、０．２ＭＰａ以下の常圧に近い雰囲気から、０．５ＭＰａ以上の加圧雰囲気へ切り替わるプロファイルに圧力を設定することが好ましい。この圧力プロファイルによれば、転位欠陥部をより効果的に形成できる。

また、焼結温度からの冷却速度を１００℃／ｈ以上、さらには３００℃／ｈ以上とすることが好ましい。冷却速度を速めることにより、熱収縮による応力歪みなどにより、転位欠陥部を効果的に形成できる。

窒化珪素粉末への解砕応力の負荷、昇温速度制御、加圧雰囲気制御、及び冷却速度制御の１つまたは複数を組合せることによって、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合や、転位欠陥部の占有面積率などを制御する

ことができる。

上記工程により、実施形態にかかる窒化珪素焼結体および窒化珪素基板を作製することができる。また、作製された窒化珪素基板に金属板を接合することにより、窒化珪素回路基板を作製することができる。

[0028] 図３～図５は、実施形態にかかる窒化珪素回路基板の一例を示す図である。図３において、１０は窒化珪素回路基板である。１２は窒化珪素基板である。１３は、表金属板である。１４は接合層である。１５は裏金属板である。図３は、２つの表金属板３を窒化珪素基板１２に接合した例を示す。実施形態は、このような形に限定されるものではなく、１つ又は３つ以上の表金属板１３が窒化珪素基板１２に接合されても良い。各表金属板１３は、配線パターンに加工されていても良い。図３の例では、さらに、裏金属板１５を窒化珪素基板１２に接合している。裏金属板１５は、回路ではなく放熱板として機能する。裏金属板１５は、必要に応じ設けることができる。

窒化珪素基板に貫通孔が設けられていても良い。窒化珪素回路基板は、表の金属板と裏の金属板が貫通孔を介して導通した構造を有することが好ましい。図４は、貫通孔を有する窒化珪素回路基板の一例を示す。図４は、貫通孔が設けられた部分における断面図である。図４において、１０は窒化珪素回路基板である。１２は窒化珪素基板である。１３は表金属板である。１４は接合層である。１８は裏金属板である。１９は貫通孔である。図４では、貫通孔１９を介して、表金属板１３と裏金属板１８が導通している。図４では、複数の貫通孔１９が、それぞれ、複数の表金属板１３と複数の裏金属板１８を接続している。実施形態は、このような構造に限定されない。窒化珪素回路基板１０において、複数の表金属板１３の一部に対してのみ貫通孔１９が設けられていても良い。複数の裏金属板１８の一部に対してのみ貫通孔１９が設けられていても良い。貫通孔１９の内部には、接合層１４と同じ材料が充填されることが好ましい。貫通孔１９の内部の構造は、表金属板と裏金属板を導通できれば、特に限定されない。このため、貫通孔１９内壁にのみ金属薄膜が設けられていても良い。一方、接合層１４と同じ材料を充填す

ることにより、接合強度を向上させることができる。

実施形態にかかる窒化珪素回路基板は、半導体装置に好適である。半導体装置では、窒化珪素回路基板の金属板に、接合層を介して半導体素子が実装される。図５は、半導体装置の一例を示す。図５において、１０は窒化珪素回路基板である。２０は半導体装置である。２１は半導体素子である。２２は接合層である。２３はワイヤボンディングである。２４は金属端子である。図５では、窒化珪素回路基板１０の金属板上に接合層２２を介して半導体素子２１を接合している。同様に、接合層２２を介して金属端子２４を接合している。隣り合う金属板同士をワイヤボンディング２３で導通している。図５では、半導体素子２１の他にワイヤボンディング２３と金属端子２４を接合している。実施形態にかかる半導体装置は、このような構造に限定されない。例えば、ワイヤボンディング２３と金属端子２４はどちらか一方のみが設けられていても良い。半導体素子２１、ワイヤボンディング２３、および金属端子２４は、表金属板１３にそれぞれ複数個設けても良い。裏金属板１８には、半導体素子２１、ワイヤボンディング２３、および金属端子２４を必要に応じ接合できる。金属端子２４には、リードフレーム形状、凸型形状など様々な形状が適用できる。

半導体素子２１又は金属端子２４を接合する接合層２２としては、ハンダ、ろう材などが挙げられる。ハンダは鉛フリーハンダが好ましい。ハンダの融点は、４５０℃以下であることが好ましい。ろう材の融点は、４５０℃以下であることが好ましい。融点が５００℃以上のろう材を、高温ろう材を呼ぶ。高温ろう材として、Ａｇを主成分とするものが挙げられる。

[0029]（実施例）

（実施例１～５、参考例１）

平均粒径D_{50}が１．２μｍの窒化珪素粉末を試料として用意した。窒化珪素粉末のα化率は９４％、不純物酸素含有量は０．７質量％である。

次に、試料に解砕応力を加えた。これにより、窒化珪素粉末１～４を調製した。解砕時間と解砕後の平均粒径は表１に示した通りとした。

[0030] [表1]

	解砕応力負荷後の平均粒径 D_{50}（μm）	解砕応力負荷による平均粒径 D_{50} の低下率（%）	解砕時間（h）
窒化珪素粉末1	0．8	67	96
窒化珪素粉末2	0．7	58	9
窒化珪素粉末3	0．8	67	5
窒化珪素粉末4	0．4	33	1

[0031] 平均粒径D_{50}の測定には、レーザ回析／散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製）を用いた。

次に、窒化珪素粉末１～４に対し、焼結助剤を添加した。添加量は表２に示した通りである。また、焼結助剤の添加量は、窒化珪素粉末と焼結助剤の合計を１００質量%（ｗｔ%）とした値である。

[0032] [表2]

	窒化珪素粉末	焼結助剤（添加量ｗｔ%）
実施例1	窒化珪素粉末1	Y2O3(4)、Er2O3（4）、HfO2（1）、MgO（0.5）
実施例2	窒化珪素粉末2	Y2O3(3)、MgO(2)
実施例3	窒化珪素粉末1	Y2O3(6)、HfO2（1.5）、MgO（0.5）、TiO2（1）
実施例4	窒化珪素粉末3	Y2O3（4）、MgO(1)、HfO2（1）
実施例5	窒化珪素粉末3	Y2O3(3)、Er2O3（4）、HfO2（1）、MgO（1）、TiO2（0.5）
実施例6	窒化珪素粉末3	Y2O3（5）、MgO(4)
実施例7	窒化珪素粉末4	Y2O3(4)、Er2O3（3）、HfO2（1）、MgO（1）、TiO2（0.5）
参考例1	窒化珪素粉末1	Y2O3(4)、Er2O3（3）、HfO2（1）、MgO（0.5）

[0033] 窒化珪素粉末と焼結助剤粉末を混合した。混合させた粉末にバインダを５質量%以上１０質量%以下添加し、原料混合ペーストを調製した。原料混合ペーストを用いて、ドクターブレード法によりシート成形した。シート成形体に対して５００℃以上８００℃以下、１時間以上４時間以下の脱脂工程を

行い、脱脂体を調製した。

次に、表３に示した焼結工程を行った。焼結工程は、窒素雰囲気中で行った。また、実施例にかかるものは、１６００℃までは常圧（０．１ＭＰａ）、１６００℃から焼結温度に至る過程で０．７ＭＰａの加圧雰囲気に設定した。参考例に関しては、常圧（０．１ＭＰａ）で焼結工程を行った。

これにより、横５０ｍｍ×縦４０ｍｍ×厚さ０．３２ｍｍの窒化珪素基板を作製した。

[0034] [表3]

	1350 ～1600 ℃までの昇温速度（℃/h）	1600℃～焼結温度までの昇温速度（℃/h）	0.7MPa 加圧開始温度	焼結温度×時間（℃×ｈ）	焼結後の冷却速度（℃/h）
実施例１	１２０	８０	1700	1850×10	１００
実施例２	５０	５０	1700	1800×15	５０
実施例３	５０	２００	1650	1870×8	３００
実施例４	３０	２２０	1700	1900×12	４００
実施例５	３０	３００	1750	1840×20	５００
実施例６	１０	２５０	1700	1920×7	６００
実施例７	５０	３００	1650	1840×13	６００
参考例１	１００	２０	－	1850×10	５０

[0035] 実施例および参考例にかかる窒化珪素基板に関して、転位欠陥部、窒化珪素結晶粒子の長径、熱伝導率、３点曲げ強度、破壊靭性値を測定した。

転位欠陥部の測定では、任意の断面をイオンミリング加工で表面粗さＲａ１μｍ以下に加工し、評価面とした。評価面をＴＥＭにより観察した。ＴＥＭによる観察では、任意の観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、互いに隣接する複数の領域をそれぞれ順次撮影した。ＴＥＭ写真を撮影するときの倍率は１００００倍に設定し、明視野像および暗視野像を撮影した。暗視野像で白く見える領域を、転位欠陥部とした。明視野像と暗視野像を対比することにより、一つの窒化珪素結晶粒子内の転位欠陥部の有無、占有面積率を求めた。また、転位欠陥部の占有面積率は、暗視野像を画像処理ソフトにより

２値化し、（白色の画素の塊の面積／（白色の画素の塊の面積＋黒色の画素の塊の面積））×１００を求めることにより測定した。一つの観察領域５０μｍ×５０μｍにおける観察は、輪郭がすべてみえる窒化珪素結晶粒子が５０個確認されるまで行った。ＴＥＭ写真の端部で見切れている窒化珪素結晶粒子（すなわち全輪郭が写っていない窒化珪素結晶粒子）は、数の割合のカウントから除外した。輪郭がすべて写っている窒化珪素結晶粒子が５０個確認できると、観察領域５０μｍ×５０μｍの全体を観察していない場合でも、別の観察領域をＴＥＭにより観察した。別の観察領域として、直前の観察領域から１０００μｍ以上離れた領域を選んだ。合計で２箇所以上の観察領域を撮影した。画像解析ソフトには、Ｉｍａｇｅ－ｊを使った。

また、転位欠陥部の核となっている元素を分析した。転位欠陥部の分析にはＥＤＸを用いた。これにより、転位欠陥部に、珪素、酸素および窒素以外の元素が１μｍ^{2}以上の塊になっているか否か、１０ｍｏｌ％以上に検出されるか否かを測定した。

[0036] また、窒化珪素結晶粒子の長径は、任意の断面におけるＳＥＭ観察に基づいて測定した。ＳＥＭ写真を撮影するときの倍率は、３０００倍に設定し、３００μｍ×３００μｍの領域を撮影した。ＳＥＭ写真において、一つの窒化珪素結晶粒子の外縁上の任意の２点を結んで得られる線分のうち、最も長い線分の長さを長径とする。ＳＥＭ写真（観察領域３００μｍ×３００μｍ）に写る窒化珪素結晶粒子の長径の平均を求めた。また、各窒化珪素結晶粒子の長径から最も長いものを、長径の最大値として抽出した。

熱伝導率は、ＪＩＳ－Ｒ－１６１１（２０１０）のフラッシュ法に準じて測定した。ＪＩＳ－Ｒ－１６１１（２０１０）は、ＩＳＯ１８７５５（２００５）に対応する。３点曲げ強度は、ＪＩＳ－Ｒ－１６０１（２００８）に準じて測定した。また、破壊靭性は、ＪＩＳ－Ｒ－１６０７（２０１５）のＩＦ法に準じ、新原の式を用いて測定した。

その結果を表４、表５に示した。

[0037]

[表4]

	転位欠陥部			
	転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合（%）	転位欠陥部の占有面積が１０%以下の窒化珪素結晶粒子の数の割合（%）	転位欠陥の核（珪素、酸素および窒素以外の元素）	
			１μｍ^{2}以上の塊の有無	10mol%以上の検出の有無
実施例１	５４	７２	なし	なし
実施例２	８０	７８	なし	なし
実施例３	９０	８８	なし	なし
実施例４	９８	９６	なし	なし
実施例５	１００	１００	なし	なし
実施例６	１００	１００	なし	なし
実施例７	１００	４０	なし	なし
参考例１	３０	１００	なし	なし

[0038] [表5]

	窒化珪素結晶粒子の長径		熱伝導率（W／m・K）	３点曲げ強度（ＭＰａ）	破壊靱性値（ＭＰａ・m$^{1/2}$）
	最大径（μm）	平均値（μm）			
実施例１	４０	１６	８８	７２０	７．５
実施例２	５０	１８	９３	７５０	７．８
実施例３	３８	１５	８５	７８０	８．０
実施例４	３５	１２	９０	８００	８．２
実施例５	４５	１３	９１	８２０	８．５
実施例６	４１	１６	９２	７６０	８．０
実施例７	３９	１５	８９	７５０	７．８
参考例１	２６	１６	８３	７００	６．３

[0039] 表から分かる通り、実施例にかかる窒化珪素焼結体では、長径が３０μｍ以上の窒化珪素結晶粒子が観察された。また、熱伝導率は８０Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上、３点曲げ強度は７００ＭＰａ以上、破壊靱性は７．０ＭＰａ・m$^{1/2}$以上の窒化珪素焼結体が得られた。

また、実施例にかかる窒化珪素焼結体の転位欠陥部について、転位欠陥部の核（珪素、酸素および窒素以外の元素）のサイズは、０μｍ以上０．２μ

ｍ以下の範囲内であった。また、実施例に係る窒化珪素焼結体の転位欠陥部の核において、珪素、酸素および窒素以外の元素は、１０ｍｏｌ％未満であった。

また、実施例にかかる窒化珪素焼結体では、観察領域３００μｍ×３００μｍあたりの長径３０μｍ以上の粗大粒の数は、１個以上１０個以下の範囲内であった。

それに対し、参考例にかかる窒化珪素焼結体では、長径３０μｍ以上の窒化珪素結晶粒子は観察されなかった。また、参考例にかかる窒化珪素焼結体の熱伝導率および３点曲げ強度は、実施例にかかる窒化珪素焼結体と同等であったが、参考例にかかる窒化珪素焼結体の破壊靭性値は、実施例に比べて低下した。

次に、実施例および参考例にかかる窒化珪素焼結体を用いた窒化珪素基板を作製した。窒化珪素基板のサイズは、縦５０ｍｍ×横４０ｍｍで統一した。また、各実施例では、同様の製造方法においてシート成形体の厚みを変えることにより、厚さが互いに異なる複数の窒化珪素基板を用意した。各窒化珪素基板の厚さは、０．２０ｍｍ、０．２５ｍｍ、又は０．３２ｍｍである。

各窒化珪素基板に対し、活性金属接合法を用いて銅板を接合した。各窒化珪素基板の表側には、サイズが縦２０ｍｍ×横１５ｍｍ×厚さ１．０ｍｍである銅板を２つ設けた。また、各窒化珪素基板の裏側には、サイズが縦４５ｍｍ×３５ｍｍ×厚さ１．０ｍｍである銅板を１つ設けた。活性金属ろう材は、Ａｇ（５７ｗｔ％）、Ｃｕ（３０ｗｔ％）、Ｓｎ（１０ｗｔ％）、Ｔｉ（３ｗｔ％）からなるものを用いた。活性金属ろう材ペーストを窒化珪素基板上に厚さ４０μｍで塗布し、活性金属ろう材ペースト上に銅板を配置した。次に、８２０℃の真空中（10^{-2}Ｐａ以下）で加熱接合工程を行った。銅板は窒化珪素基板の両面に接合した。また、銅板側面をエッチング加工して、８０°の傾斜面を設けた。また、活性金属ろう材層を銅板側面から４０μｍはみ出させた。

得られた窒化珪素回路基板について、応力緩和効果を調べた。応力緩和効果としてＴＣＴ（耐熱サイクル試験）を行った。－４０℃×３０分→常温（２５℃）×１０分→２００℃×３０分→常温（２５℃）×１０分を１サイクルとし、４０００サイクル後に窒化珪素基板へのクラックの有無を調べた。クラックの有無は、蛍光探傷法で測定した。

その結果を表６に示す。

[0040] [表6]

	窒化珪素基板	窒化珪素基板厚さ（ｍｍ）	ＴＣＴ試験後の窒化珪素基板へのクラックの有無
実施例１Ａ	実施例１	０．３２	なし
実施例１Ｂ	実施例１	０．２０	あり
実施例２Ａ	実施例２	０．３２	なし
実施例２Ｂ	実施例２	０．２５	ややあり
実施例３Ａ	実施例３	０．３２	なし
実施例３Ｂ	実施例３	０．２５	なし
実施例４Ａ	実施例４	０．３２	なし
実施例４Ｂ	実施例４	０．２０	なし
実施例５Ａ	実施例５	０．３２	なし
実施例５Ｂ	実施例５	０．２０	なし
実施例６Ａ	実施例６	０．３２	なし
実施例６Ｂ	実施例６	０．２０	なし
実施例７Ａ	実施例７	０．３２	なし
実施例７Ｂ	実施例７	０．２０	なし
参考例１Ａ	参考例１	０．３２	あり

[0041] 表から分かる通り、実施例にかかる窒化珪素回路基板については、応力緩和効果が得られた。転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合が９０％以上である実施例３～７では、基板を薄くしてもＴＣＴ特性は良好であった。また、実施例１は、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合が少ないため、基板を薄くした場合に耐久性が低下した。実施例１Ｂについては、クラックが３か所観察された。また、実施例２についても基板を薄くした場合に、極小さなクラックが１か所発生していた。このため、転位欠陥部を有する窒化珪素結晶粒子の数の割合は、５０％以上、さらには９０％以上

が好ましいことが分かる。

それに対し、参考例１については、厚さが０．３２ｍｍの窒化珪素基板であってもクラックが発生していた。参考例１は、クラックが２か所以上観察された。

このため、実施例にかかる窒化珪素回路基板については、厚さが０．８ｍｍ以上の金属板を用いた場合であっても、優れた応力緩和効果を示すことが分かった。

[0042] 以上、本発明のいくつかの実施形態を例示したが、これら実施形態は、例として示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更などを行うことができる。これら実施形態やその変形例は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。また、前述の各実施形態は、相互に組合わせて実施することができる。

請求の範囲

[請求項1] 窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備える窒化珪素焼結体であって、

少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の内部には、転位欠陥部が存在し、

任意の断面又は表面の観察領域５０μｍ×５０μｍにおいて、全輪郭がみえる任意の５０個の前記窒化珪素結晶粒子における前記少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の数の割合が、５０％以上１００％以下であることを特徴とする窒化珪素焼結体。

[請求項2] 前記割合が９０％以上１００％以下であることを特徴とする請求項１記載の窒化珪素焼結体。

[請求項3] 前記少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子のそれぞれにおける前記転位欠陥部において、珪素、酸素および窒素を除く成分が１μｍ^{2}以上の塊になっていないことを特徴とする請求項１ないし請求項２のいずれか１項に記載の窒化珪素焼結体。

[請求項4] 前記少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子のそれぞれにおける前記転位欠陥部において、珪素、酸素および窒素を除く成分が１０ｍｏｌ％以上検出されないことを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれか１項に記載の窒化珪素焼結体。

[請求項5] 前記少なくとも一部の前記窒化珪素結晶粒子の前記数に対する、前記転位欠陥部の占有面積率が１０％以下である前記窒化珪素結晶粒子の数の割合が、７０％以上であることを特徴とする請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の窒化珪素焼結体。

[請求項6] 任意の断面の観察領域３００μｍ×３００μｍにおいて、長径が３０μｍ以上の前記窒化珪素結晶粒子が存在することを特徴とする請求項１ないし請求項５のいずれか１項に記載の窒化珪素焼結体。

[請求項7] 任意の断面の観察領域３００μｍ×３００μｍにおいて、前記窒化珪素結晶粒子の長径の平均が３μｍ以上２０μｍ以下であることを特徴とする請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の窒化珪素焼

結体。

[請求項8] 熱伝導率が８０Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上であることを特徴とする請求項１ないし請求項７のいずれか１項に記載の窒化珪素焼結体。

[請求項9] ３点曲げ強度が７００ＭＰａ以上であることを特徴とする請求項１ないし請求項８のいずれか１項に記載の窒化珪素焼結体。

[請求項10] 破壊靭性値が７．５ＭＰａ・$m^{1/2}$以上であることを特徴とする請求項１ないし請求項９のいずれか１項に記載の窒化珪素焼結体。

[請求項11] 請求項１ないし請求項１０のいずれか１項に記載の窒化珪素焼結体を用いたことを特徴とする窒化珪素基板。

[請求項12] 板厚が０．１ｍｍ以上０．４ｍｍ以下であることを特徴とする請求項１１記載の窒化珪素基板。

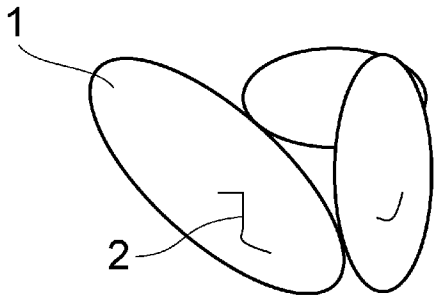
[請求項13] 請求項１１ないし請求項１２のいずれか１項に記載の窒化珪素基板と、

前記窒化珪素基板の上に設けられた回路部と、

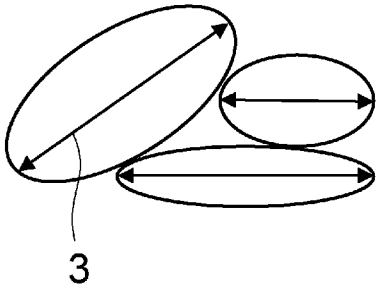
を備えたことを特徴とする窒化珪素回路基板。

[請求項14] 前記回路部が、厚さ０．８ｍｍ以上の金属板であることを特徴とする請求項１３に記載の窒化珪素回路基板。

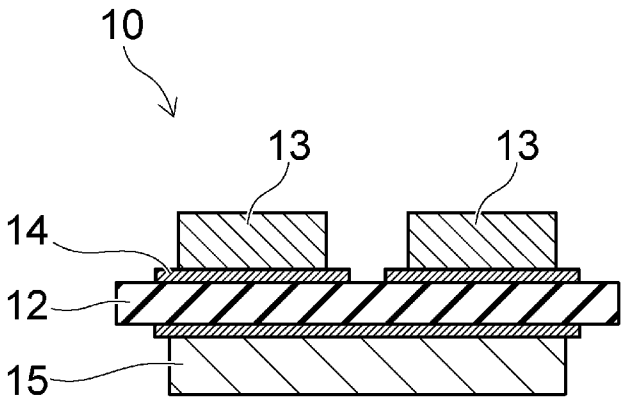
[図1]



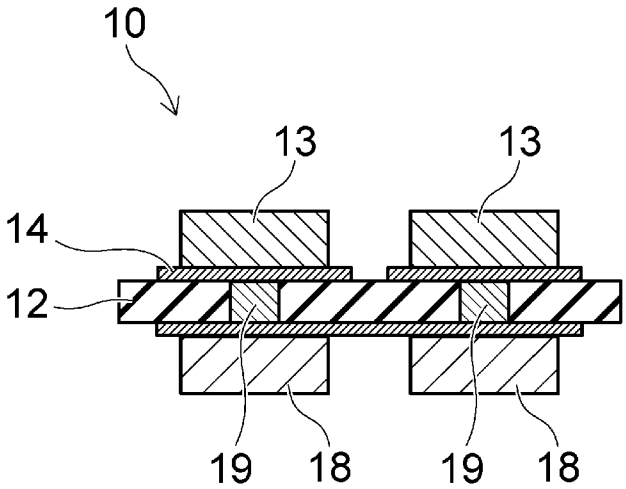
[図2]



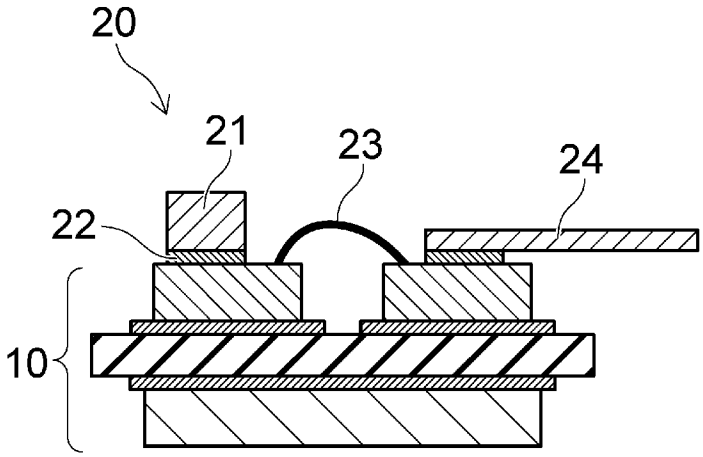
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/029722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C04B35/587(2006.01)i, H01L23/15(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C04B35/587, H01L23/15, H01L23/36, H01L23/373, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/002001 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 07 January 2010, paragraphs [0028], [0032]-[0034], [0036]-[0054] & US 2011/0176277 A1, paragraphs [0037], [0043]-[0045], [0047]-[0060] & EP 2301906 A1 & CN 102105418 A & KR 10-2011-0028375 A	1-13 14
Y	WO 2017/056360 A1 (TOSHIBA CORP.) 06 April 2017, paragraphs [0011]-[0016] & US 2018/0005918 A1, paragraphs [0013]-[0019] & EP 3358614 A1 & KR 10-2017-0098318 A & CN 107408538 A	14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 October 2019 (01.10.2019)	15 October 2019 (15.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/029722

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/113466 A1 (TOSHIBA CORP.) paragraphs [0030]-[0041] & US 2006/0128552 A1, paragraphs [0047]-[0059] & EP 1666434 A1 & CN 1842506 A & KR 10-2006-0052985 A	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２９７２２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/587(2006.01)i, H01L23/15(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H01L23/373(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/587, H01L23/15, H01L23/36, H01L23/373, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2010/002001 A1 (日立金属株式会社) 2010.01.07, [0028], [0032]-[0034],[0036]-[0054] & US 2011/0176277 A1,[0037],[0043]-[0045],[0047]-[0060] & EP 2301906 A1 & CN 102105418 A & KR 10-2011-0028375 A	1-13 14
Y	WO 2017/056360 A1 (株式会社　東芝) 2017.04.06, [0011]-[0016] & US 2018/0005918 A1,[0013]-[0019] & EP 3358614 A1 & KR 10-2017-0098318 A & CN 107408538 A	14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０１．１０．２０１９	１５．１０．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　９５３９
田中　永一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2005/113466 A1 (株式会社東芝) [0030]-[0041] & US 2006/0128552 A1,[0047]-[0059] & EP 1666434 A1 & CN 1842506 A & KR 10-2006-0052985 A	1-14