(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
2017 年 1 月 26 日(26.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/014168 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/584 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070927

(22) 国際出願日: 2016 年 7 月 15 日(15.07.2016)

(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 2015-143716 2015 年 7 月 21 日(21.07.2015) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒 5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 葛城　由佳 (KATSURAGI, Yuka); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社　伊丹製作所内 Hyogo (JP). 粟田　英章 (AWATA, Hideaki); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社　伊丹製作所内 Hyogo (JP). 宮永　美紀 (MIYANAGA, Miki); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社　伊丹製作所内 Hyogo (JP). 小野木　伯薫 (ONOKI, Takamasa); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社　伊丹製作所内 Hyogo (JP). 関谷　貴志 (SEKIYA, Takashi); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社　伊丹製作所内 Hyogo (JP). 大国　秀行 (OGUNI, Hideyuki); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社　伊丹製作所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒 5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目２番７号　中之島セントラルタワー Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: SILICON NITRIDE SINTERED BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 窒化ケイ素焼結体およびその製造方法

(57) **Abstract**: A silicon nitride sintered body that contains silicon nitride, yttrium, magnesium and oxygen, and also contains a plurality of silicon nitride crystal grains and a grain boundary phase which constitutes a portion thereof other than the silicon nitride crystal grains, wherein: the grain boundary phase contains a $Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$ crystal phase, or the $Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$ crystal phase and a $Y_2Si_3N_3O_4$ crystal phase; and the ratio of the X-ray diffraction peak intensity of the (211) plane of the $Y_2Si_3N_3O_4$ crystal phase to the X-ray diffraction peak intensity of the (112) plane of the $Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$ crystal phase is 0 to 3.0, inclusive. As a result, the present invention provides a silicon nitride sintered body that exhibits high thermal conductivity and is favorable for use as a semiconductor device substrate or the like.

(57) 要約: 窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素、イットリウム、マグネシウムおよび酸素を含み、また、複数の窒化ケイ素結晶粒子と、窒化ケイ素結晶粒子以外の部分である粒界相と、を含み、粒界相は、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相、あるいは、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相、を含み、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度の比が０以上３．０以下である。これにより、半導体デバイスの基板などに好適に用いることができる、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体が提供される。

WO 2017/014168 A1

明　細　書

発明の名称 ： 窒化ケイ素焼結体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイスの基板などに好適に用いることができる高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特開２００９－２８０４９４号公報（特許文献１）は、パワーモジュールのリーク電流の発生を抑制し、大電力化、大容量化した場合でも絶縁性、動作の信頼性を大幅に向上させることのできるパワーモジュールとして、厚さ１．５ｍｍ以下の窒化ケイ素焼結体表面に、幅が１μｍ以上のマイクロクラックがなく、幅が１μｍ未満のサブミクロンクラックが単位面積１００μｍ^{2}当りに０～２個である窒化ケイ素焼結体から成り、温度２５℃、湿度７０％の条件で上記窒化ケイ素焼結体の表裏間に１．５ｋＶ－１００Ｈｚの交流電圧を印加したときの電流リーク値が４２０ｎＡ以下であり、熱伝導率が５０Ｗ・ｍ$^{-1}$・Ｋ$^{-1}$以上、３点曲げ強度が５００ＭＰａ以上、残留炭素含有量が５００ｐｐｍ以下である窒化ケイ素セラミックス基板に金属回路板を設けるとともに半導体素子を搭載して成るパワーモジュールであり、上記窒化ケイ素セラミックス基板はＭｇをＭｇＯに換算して０．５～３．０質量％含有するパワーモジュールを開示する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００９－２８０４９４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特開２００９－２８０４９４号公報（特許文献１）に開示されるパワーモジュールは、高い熱伝導率を得るために、焼結後に毎時１００℃以下という遅い冷却速度を必要とするため、生産性が低いという問題点があった。また

、さらに高い熱伝導率を有する窒化ケイ素セラミックス基板が要望されていた。

[0005] そこで、半導体デバイスの基板などに好適に用いることができる、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明のある態様にかかる窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素、イットリウム、マグネシウムおよび酸素を含む窒化ケイ素焼結体である。窒化ケイ素焼結体は、複数の窒化ケイ素結晶粒子と、窒化ケイ素結晶粒子以外の部分である粒界相と、を含む。粒界相は、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相、あるいは、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相、を含む。$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度の比が０以上３．０以下である。

[0007] 本発明の別の態様にかかる窒化ケイ素焼結体の製造方法は、上記の態様にかかる窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、原料の窒化ケイ素粉末のβ結晶相率を５質量％以上４０質量％以下とする。

発明の効果

[0008] 上記によれば、半導体デバイスの基板などに好適に用いることができる、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] ［本発明の実施形態の説明］

本発明のある実施形態にかかる窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素、イットリウム、マグネシウムおよび酸素を含む窒化ケイ素焼結体である。窒化ケイ素焼結体は、複数の窒化ケイ素結晶粒子と、窒化ケイ素結晶粒子以外の部分である粒界相と、を含む。粒界相は、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相、あるいは、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相、を含む。$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結

晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度の比が０以上３．０以下である。本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、高い熱伝導率を有する。

[0010] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体に含まれる複数の窒化ケイ素結晶粒子は、短軸粒径を１．７μｍ以上１０．５μｍ以下とし、短軸粒径に対する長軸粒径の比であるアスペクト比を２．０以上７．７以下とすることができる。かかる窒化ケイ素焼結体は、高い熱伝導率を有する。

[0011] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体において、ケイ素、イットリウムおよびマグネシウム以外の各種の不純物金属元素の含有率を各々０．５質量％以下とすることができる。かかる窒化ケイ素焼結体は、高い熱伝導率を有する。

[0012] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体において、酸化マグネシウム結晶相を存在しないようにすることができる。かかる窒化ケイ素焼結体は、高い相対密度および高い熱伝導率を有する。

[0013] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体において、熱伝導率を９５Ｗ・m^{-1}・K^{-1}以上とすることができる。かかる窒化ケイ素焼結体は、高い熱伝導率を有する。

[0014] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体において、窒化ケイ素焼結体の任意に特定される断面における窒化ケイ素結晶粒子に対する粒界相の面積比率を１０％以下とすることができる。かかる窒化ケイ素焼結体は、高い熱伝導率を有する。

[0015] 本発明の別の実施形態にかかる窒化ケイ素焼結体の製造方法は、上記実施形態の窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、原料の窒化ケイ素粉末のβ結晶相率を５質量％以上４０質量％以下とする。本実施形態の窒化ケイ素焼結体の製造方法により、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体が得られる。

[0016] ［本願発明の実施形態の詳細］

（窒化ケイ素焼結体）

本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素（Si_3N_4）、イットリウム（Ｙ）、マグネシウム（Ｍｇ）および酸素（Ｏ）を含む窒化ケイ素焼結体である。窒化ケイ素焼結体は、複数の窒化ケイ素（Si_3N_4）結晶粒子と、Si_3

N_4結晶粒子以外の部分である粒界相と、を含む。粒界相は、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相、あるいは、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相、を含む。$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y2}の比I_{Y2}/I_{Y20}が０以上３．０以下である。本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、高い熱伝導率を有する。

[0017] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、Si_3N_4、Ｙ、ＭｇおよびＯを含む。Si_3N_4の結晶粒子の焼結の進行すなわち緻密化と粒子成長は、初期の焼結助剤の液相化による毛管凝集に引き続き、Si_3N_4結晶粒子であるα－Si_3N_4結晶相およびβ－Si_3N_4結晶相のＹおよびＭｇを含む焼結助剤液相への溶解、および焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相としての再析出により進行する。かかる再析出の際に不純物がSi_3N_4結晶粒子中に残存すると、得られる窒化ケイ素焼結体の熱伝導率が低下する。Ｙは、固溶酸素をトラップすることから、Si_3N_4結晶粒子への酸素（Ｏ）の固溶を抑えることができるため、β－Si_3N_4結晶相の結晶構造が乱されない。また、Ｙは、β－Si_3N_4結晶相中に固溶しないため、β－Si_3N_4結晶相の結晶構造が乱されない。結晶構造の乱れは、熱の伝導を阻害することから、熱伝導率を高めるためには望ましくない。このため、Ｙを含む焼結助剤は、熱伝導率向上に有効である。Ｍｇは、Si_3N_4結晶粒子の表面に形成されるSiO_xのような酸化物または$SiON$のような酸窒化物の融点を下げるため、Si_3N_4結晶粒子の液相焼結には必須の元素である。

[0018] 上記のSi_3N_4、ＹおよびＭｇは、原料とする窒化ケイ素（Si_3N_4）粉末、酸化イットリウム（Y_2O_3）粉末および酸化マグネシウム（ＭｇＯ）粉末にそれぞれ含まれるものであり、これらの混合粉末を、成形・脱脂後、焼結するために存在する。ここで、原料とする全ての無機原料粉末を１００質量部としたとき、たとえば、Si_3N_4粉末は８７．６質量部以上９８．５質量部以下であり、Y_2O_3粉末は１．０質量部以上１０．４質量部以下であり、ＭｇＯ粉末は０．５質量部以上２．０質量部以下である。

[0019] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体において、全体の質量を１００質量％としたとき、Ｙの含有率は、好ましくは０．５質量％以上１０．４質量％以下である。ここで、Ｙの含有率は、より好ましくは０．６質量％以上、さらに好ましくは２．２質量％以上である。また、Ｙの含有率は、より好ましくは４．０質量％以下、さらに好ましくは２．６質量％以下である。Ｍｇの含有率は、好ましくは０．０５質量％以上０．７質量％以下である。ここで、Ｍｇの含有率は、より好ましくは０．０７質量％以上、さらに好ましくは０．１５質量％以上である。また、Ｍｇの含有率は、より好ましくは０．５質量％以下、さらに好ましくは０．２４質量％以下である。Ｏの含有率は、好ましくは０．３質量％以上２．０質量％以下である。ここで、Ｏの含有率は、より好ましくは０．５質量％以上、さらに好ましくは０．８質量％以上である。また、Ｏの含有率は、より好ましくは１．５質量％以下、さらに好ましくは１．１質量％以下である。

[0020] ここで、Ｙの含有率が０．５質量％未満、Ｍｇの含有率が０．０５質量％未満、またはＯの含有率が０．３質量％未満であるとき、焼結助剤として作用するこれらの元素の含有率が足りないため、焼結が進まないことから焼結体として十分な相対密度が得られにくい傾向がある。Ｙの含有率が１０．４質量％より多い、Ｍｇの含有率が０．７質量％より多い、またはＯの含有率が２．０質量％より多いとき、熱伝導率が低い粒界相の量が多くなるため、焼結体の熱伝導率が低くなる傾向がある。

[0021] Si_3N_4の定性分析には、ＰＡＮａｌｙｔｉｃａｌ社製Ｘ’Ｐｅｒｔ　ＰＲＯまたは同等の装置によるＸ線回折の後、およびＲｉｇａｋｕ社製統合粉末Ｘ線解析ソフトウェアのＰＤＸＬ２または同等のソフトウェアを利用する。かかるSi_3N_4の定性分析の際は、表面の大きさが５００μｍ×５００μｍ以上の焼結体を用いる。ここで、Si_3N_4は、α－Si_3N_4結晶相およびβ－Si_3N_4結晶相の少なくともいずれかの結晶型であると考えられるため、粉末Ｘ線回折データベースとして国際回折データセンターによる粉末回折データファイルであるＩＣＤＤ　ＰＤＦ－４＋２０１４のＮｏ．２６１９１およびＮ

ｏ．７９７９８のそれぞれを利用していずれの結晶型かを同定する。Ｘ線回折は、４５ｋＶ、４０ｍＡで励起したＣｕ－Ｋα線を利用し、θ－２θ法による走査、０．０３°のステップ幅、１秒の積算時間で行なう。

[0022] ＹおよびＭｇの定性分析および定量分析には、ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製ＩＣＰＳ－８１００または同等の装置による誘導結合プラズマ－発光分光分析（ＩＣＰ－ＡＥＳ）を利用する。かかるＩＣＰ－ＡＥＳの際の手順を以下に例示する。前処理として、焼結体をメノウ製の乳鉢と乳棒によって粉砕する。ＹおよびＭｇの分析においては、前処理粉末の溶液を霧状にしてＡｒプラズマに導入することにより励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光の波長から定性分析を行ない、その光の強度から定量分析を行なう。これにより、焼結体中に存在するＹおよびＭｇの質量％が定量される。前処理粉末の溶液は、０．１ｇの前処理粉末を、２ｇの炭酸カルシウムおよび０．５ｇの酸化ホウ素からなるアルカリ溶媒とともに、白金ルツボ中に投入して１０００℃で溶融し、その溶融体を２０ｍｌの３５質量％の塩酸および２０ｍｌのイオン交換水からなる酸性溶液内にて６０℃で回収した後に、イオン交換水で２００ｍｌまで希釈することにより作製する。

[0023] Ｏの定性分析および定量分析には、ＨＯＲＩＢＡ社製ＥＭＧＡ６５０Ｗまたは同等の装置による不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収（ＮＤＩＲ）法を利用する。かかる不活性ガス融解－ＮＤＩＲ法による分析の際の手順を以下例示する。前処理として、焼結体をメノウ製の乳鉢と乳棒によって粉砕する。Ｏの分析においては、０．０３ｇの前処理粉末をカーボンルツボに入れ、高周波にて１６００℃まで昇温した際に発生したＣＯガスおよび／またはCO_2ガスがバックグラウンドレベル以上存在することから定性分析を行ない、それらのガスの発生量から定量分析を行なう。これにより、焼結体中に存在するＯの質量％が定量される。

[0024] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、複数の窒化ケイ素（Si_3N_4）結晶粒子と、Si_3N_4結晶粒子以外の部分である粒界相と、を含む。粒界相は、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相、あるいは、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶

相、を含む。$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y2}の比I_{Y2}/I_{Y20}が０以上３．０以下である。$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相は、Si_3N_4結晶粒子中の固溶酸素をトラップするために生成させる。Si_3N_4結晶粒子中に固溶している酸素（Ｏ）は焼結体の熱伝導率を低減する原因となるが、焼結助剤として酸化イットリウム（Y_2O_3）を添加すると、ＯはSi_3N_4結晶粒子中よりも$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$や$Y_2Si_3N_3O_4$のような酸窒化物の結晶相として粒界相中に存在する方が安定になるため、焼結体の熱伝導率を低減する原因となるSi_3N_4結晶粒子中の固溶酸素の量の低減が可能となる。特に、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相は１つのＹ原子がトラップするＯ原子の個数が多いため、焼結体の熱伝導率の低減の要因の１つである粒界相の量を増やすことなく、Si_3N_4結晶粒子中の固溶酸素の量を低減することができる。

[0025] 窒化ケイ素焼結体中の$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相と$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相との存在比は、粒界相の量を増やすことなくSi_3N_4結晶粒子中の固溶酸素の量を低減することにより、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得る観点から、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y2}の比I_{Y2}/I_{Y20}が０以上３．０以下であり、０．１以上、より好ましくは０．５以上が好ましく、２．５以下、より好ましくは２．０以下がより好ましい。

[0026] Ｘ線回折には、ＰＡＮａｌｙｔｉｃａｌ社製Ｘ’Ｐｅｒｔ ＰＲＯまたは同等装置を使用し、Ｘ線は励起条件が４５ｋＶで４０ｍＡのＣｕ－Ｋα線を、走査はθ－２θ法を利用する。ステップ幅は０．０３°、積算時間は１秒である。Ｘ線回折ピークの解析には、Ｒｉｇａｋｕ社製統合粉末Ｘ線解析ソフトウェアのＰＤＸＬ２または同等のソフトウェアを使用する。$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークとは、２θが３０～３３°の間の低角側に存在するピークを指し、粉末Ｘ線回折データベースとして

ＩＣＤＤ　ＰＤＦ－４＋２０１４のＮｏ．００－０３０－１４６２を用いて同定される。$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークとは、２θが３０～３３°の間の高角側に存在するピークを指し、国際回折データセンターによる粉末回折データファイルであるＩＣＤＤ　ＰＤＦ－４＋２０１４のＮｏ．０１－０７６－０７２４を用いて同定される。

[0027] 上記の$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の存在率を高くするため、本実施形態の窒化ケイ素焼結体の製造においては、１９５０℃以上という高温にて焼結を行った後に、焼結温度から１０００℃まで１００℃／ｍｉｎ以上の冷却速度で急速に冷却するのが好ましい。１９５０℃以上という高温での焼結によりＹの拡散速度が速まるため、より効果的に$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相が形成され、かつ、１００℃／ｍｉｎ以上の冷却速度で急速に冷却することにより$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相から$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相への変態が抑制される。すなわち、Ｏの$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相からの排出を抑制するとともに、粒界相からSi_3N_4結晶粒子へのＯの再固溶を抑制させることができる。冷却速度は、より好ましくは１２０℃／ｍｉｎ以上である。

[0028] また、本実施形態の窒化ケイ素焼結体の製造に用いられる原料の窒化ケイ素（Si_3N_4）粉末は、β結晶相率（α－Si_3N_4結晶相およびβ－Si_3N_4結晶相の合計に対するβ－Si_3N_4結晶相の質量百分率）が５質量％以上４０質量％以下であることが、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度の比が０以上３．０以下であり高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得る観点から、好ましい。かかる観点から、β結晶相率は、より好ましくは１０質量％以上、さらに好ましくは２０質量％以上である。また、β結晶相率は、より好ましくは３５質量％以下、さらに好ましくは３２質量％以下である。ここで、β結晶相率の算出は、上記のようにＸ線回折により原料のSi_3N_4粉末中のα－Si_3N_4結晶相およびβ－Si_3N_4結晶相を同定した後、ＲＩＲ（参照強度比）法を用いて行う。

[0029] このためには、原料のSi_3N_4粉末には、従来構造材として使用されるイミ

ド分解粉末だけを用いるのではなく、直接窒化粉末あるいは直接窒化粉末とイミド分解粉末との混合粉末を用いることが好ましい。直接窒化粉末はβ結晶相率が２０質量％以上６０質量％以下であり、イミド分解粉末はβ結晶相率が１質量％以下である。このことから、原料の窒化ケイ素粉末は、直接窒化粉末の含有量を調整することにより、そのβ結晶相率を５質量％以上４０質量％以下に調整することができる。

[0030] 原料のSi_3N_4粉末の結晶相の定量分析には、ＰＡＮａｌｙｔｉｃａｌ社製Ｘ’Ｐｅｒｔ　ＰＲＯまたは同等の装置によるＸ線回折後、Ｒｉｇａｋｕ社製統合粉末Ｘ線解析ソフトウェアのＰＤＸＬ２または同等のソフトウェアを利用する。α－Si_3N_4結晶相およびβ－Si_3N_4結晶相の同定には、粉末Ｘ線回折データベースとしてＩＣＤＤ　ＰＤＦ－４＋２０１４のＮｏ．２６１９１およびＮｏ．７９７９８をそれぞれ利用し、ＲＩＲ（参照強度比）法により定量化する。Ｘ線回折は、４５ｋＶ、４０ｍＡで励起したＣｕ－Ｋα線を利用し、θ－２θ法による走査、０．０３°のステップ幅、１秒の積算時間で行なう。

[0031] 原料のβ結晶相率が粒界相の結晶相に及ぼす影響は不明であるが、現時点では以下の様に考えている。粒界相の結晶相は、Si_3N_4粒子と密に接していることからSi_3N_4の結晶系の影響を受ける。Si_3N_4結晶粒子の焼結は、α－Si_3N_4結晶相およびβ－Si_3N_4結晶相の焼結助剤液相への溶解、および焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相としての再析出により進行する。このとき、原料の窒化ケイ素粉末中のβ結晶相率と焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相の再析出の際の核となるβ－Si_3N_4結晶相の存在率が同じになる。したがって、焼結時には、α－Si_3N_4結晶相とβ－Si_3N_4結晶相の割合が変化していく。原料のSi_3N_4粉末中のβ－Si_3N_4結晶相の割合が異なると焼結時の各時間でのβ－Si_3N_4結晶相の割合が異なるので、粒界相に形成される結晶も異なってくると考えられる。

[0032] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、高い熱伝導率を有する観点から、焼結体中のSi_3N_4結晶粒子の短軸粒径が１．７μｍ以上１０．５μｍ以下である

ことが好ましく、Si_3N_4結晶粒子の短軸粒径に対する長軸粒径の比であるアスペクト比が２．０以上７．７以下であることが好ましい。窒化ケイ素焼結体の熱伝導率をより高くする観点から、焼結体中のSi_3N_4結晶粒子の短軸粒径は、１．８μｍ以上がより好ましく、２．２μｍ以上がさらに好ましい。また、窒化ケイ素焼結体の熱伝導率をより高くする観点から、Si_3N_4結晶粒子の短軸粒径に対する長軸粒径の比であるアスペクト比は、２．５以上がより好ましく、３．０以上がさらに好ましく、また、７．５以下がより好ましく、７．０以下がさらに好ましい。

[0033] Si_3N_4結晶粒子の短軸粒径およびアスペクト比（短軸粒径に対する長軸粒径の比）の解析は、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）－ＥＢＳＤ（電子線後方散乱回折）測定を利用する。ＳＥＭ観察にはＣａｒｌ　Ｚｅｉｓｓ社製ＳＵＰＲＡ　３５　ＶＰまたは同等装置を用い、電子後方散乱回折にはＴＳＬソリューションズ社製ＯＩＭ５．２または同等装置を利用する。

[0034] ＳＥＭ－ＥＢＳＤ測定の手順を以下に例示する。前処理として、平面研削盤を利用してダイヤモンド砥石（アライドマテリアル社製ダイヤモンド研削砥石＃４００）を用いて、焼結体の表面から５００μｍ以上の深さまで研削後、ケメット社製ラップ加工機を利用して仕上げ加工する。まず、銅定盤と粒径が３μｍのダイヤモンド砥石とを用いて焼結体をその表面から１０μｍ以上の深さまで研磨し、次に、錫定盤と粒径が０．５μｍのダイヤモンド砥石とを用いて焼結体をその研削後の表面から３μｍ以上の深さまで研磨する。この際、仕上げ加工における両研磨とも、回転数５０ｒｐｍ、荷重０．２ＭＰａの条件で行なう。表面加工は、上記と同等の加工でも構わない。

[0035] ＥＢＳＤ測定は、測定面積３０μｍ×１００μｍとし、測定条件は例えば加速電圧１５ｋＶ、ワーキングディスタンス１５ｍｍ、ステップサイズ０．１μｍ、ビニング８×８、積算時間０．０１秒で行なう。これにより、ＩＱ（イメージクオリティ）マップを取得する。取得されたＩＱマップ画像（視野面積３０μｍ×１００μｍ）の内、最も面積が大きいSi_3N_4結晶粒子から５番目に面積が大きいSi_3N_4結晶粒子までを抽出し、当該５個のSi_3N_4結

晶粒子をＩｍａｇｅＪソフトウェア（Ｗａｙｎｅ　Ｒａｓｂａｎｄ氏開発のオープンソース。以下同じ。）および同等ソフトウェアによって、短軸粒径、長軸粒径およびアスペクト比を算出する。ＩｍａｇｅＪソフトウェアにおいては、抽出された各Si_3N_4結晶粒子を楕円形に近似して、その短軸粒径および長軸粒径を算出する。長軸粒径を短軸粒径で除することによりアスペクト比を算出する。表１～３に記載の短軸粒径の範囲は、５個のSi_3N_4結晶粒子についての最小値と最大値の範囲である。また、表１～３に記載のアスペクト比は、５個のSi_3N_4結晶粒子についての平均値である。本実施形態の窒化ケイ素焼結体中のSi_3N_4結晶粒子の短軸粒径は、１．７μｍ以上１０．５μｍ以下であることが好ましく、１．８μｍ以上がより好ましく、２．２μｍ以上がさらに好ましいとは、５個のSi_3N_4結晶粒子についての最小値と最大値とがこの範囲に含まれることを意味している。また、Si_3N_4結晶粒子の短軸粒径に対する長軸粒径の比であるアスペクト比は、２．０以上７．７以下であることが好ましく、２．５以上がより好ましく、３．０以上がさらに好ましく、また、７．５以下がより好ましく、７．０以下がさらに好ましいとは、５個のSi_3N_4結晶粒子についての平均値がこの範囲に含まれることを意味している。

[0036] 焼結体中の複数（具体的には、上記で抽出される５個）のSi_3N_4結晶粒子の短軸粒径の最小が１．７μｍ未満であるとき、Si_3N_4結晶粒子の粒子成長が不十分であることから、原料であるSi_3N_4粒子中の不純物の除去が不十分であるため、焼結体の熱伝導率を高くすることが難しい。複数のSi_3N_4結晶粒子の短軸粒径の最大が１０．５μｍより大きいとき、高熱伝導を得るために長時間の焼結時間が必要となることから生産性が低下するとともに、焼結体の熱伝導率が低下する傾向がある。また、アスペクト比が７．７より大きいとき、焼結密度が十分に上がらずに、熱伝導率が低下する傾向がある。アスペクト比が２．０より小さいとき、焼結体の熱伝導率を高くすることが難しい。

[0037] また、本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、原料のSi_3N_4粉末のβ結晶相率

を５質量％以上４０質量％以下とすることにより、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得ることができる。Si_3N_4結晶粒子の焼結は、α－Si_3N_4結晶相およびβ－Si_3N_4結晶相の焼結助剤液相への溶解、および焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相としての再析出により進行する。したがって、原料のSi_3N_4粉末中のβ－Si_3N_4結晶相が、焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相の再析出の際の核となる。すなわち、原料の窒化ケイ素粉末中のβ結晶相率と焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相の再析出の際の核となるβ－Si_3N_4結晶相の存在率が同じになる。

[0038] このため、原料のSi_3N_4粉末のβ結晶相率が５質量％より小さいと、再析出の核となるβ－Si_3N_4結晶相の粒子が少なくなり、かかる少量の粒子のβ－Si_3N_4結晶相が一方向に優先的に成長（異常粒子成長）するため、アスペクト比が大きくなり過ぎるとともに、焼結体の焼結密度が低くなり、おいて焼結体の熱伝導率を高くすることが難しい。原料のSi_3N_4粉末のβ結晶相率が４０質量％より大きいと、再析出の核となるβ－Si_3N_4結晶相の粒子が多くなり、かかる多量の粒子のβ－Si_3N_4結晶相が同時に成長するため、粒子成長が不十分となるため、アスペクト比が小さくなり過ぎるとともに、焼結体の熱伝導率を高めることが難しい。

[0039] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、熱伝導率を高くする観点から、ケイ素（Ｓｉ）、イットリウム（Ｙ）およびマグネシウム（Ｍｇ）以外の各種の不純物金属元素の含有率が、各々０．５質量％以下であることが好ましく、各々０．３質量％以下であることがより好ましく、各々０．１質量％以下であることがさらに好ましい。上述のとおり、Si_3N_4結晶粒子への不純物金属元素の単体および／または化合物の固溶は焼結体の熱伝導率を低下させる原因となる。たとえば、Ａｌの単体および／または化合物は、Si_3N_4結晶粒子に固溶しやすく、低い熱伝導率を有するサイアロン（$Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$、ここでＺは０から４までの有理数）を生成するため、焼結体の高熱伝導化の阻害因子となる。

[0040] 原料粉末および焼結体中の不純物金属元素の定量分析には、ＩＣＰ（誘導

結合プラズマ）を光源とする発光分光分析（ＡＥＳ）を利用する。ＩＣＰ－ＡＥＳ装置には、たとえば、ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製ＩＣＰＳ－８１００または同等の装置を用いる。ＩＣＰ－ＡＥＳの際の手順を以下に例示する。前処理として、まず、焼結体をメノウ製の乳鉢と乳棒を使用して粉砕する。その後、０．１ｇの粉砕したその焼結体の粉末を２ｇの炭酸カルシウムおよび０．５ｇの酸化ホウ素からなるアルカリ溶媒とともに白金ルツボ中に投入して１０００℃で溶融し、その溶融体を２０ｍｌの３５質量％の塩酸および２０ｍｌのイオン交換水からなる酸性溶液内にて６０℃で回収した後に、イオン交換水にて２００ｍｌまで希釈する。このようにして得られる試料溶液を霧状にしてＡｒプラズマに導入することにより励起された金属元素が、基底状態に戻る際に放出される光を分光しその強度から定量分析を行なう。

[0041] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）結晶相が存在しないことが好ましい。かかる窒化ケイ素焼結体は、焼結中に酸化マグネシウム（ＭｇＯ）を蒸発させることにより、熱伝導率を低くする要因の粒界相の量を低減できるため、高い相対密度および高い熱伝導率を有することができる。

[0042] 窒化ケイ素焼結体中のＭｇＯ結晶相の同定のため、Ｘ線回折を行なう。Ｘ線回折には、ＰＡＮａｌｙｔｉｃａｌ社製Ｘ’ＰｅｒｔＰＲＯまたは同等の装置を使用し、Ｘ線は励起条件が４５ｋＶで４０ｍＡのＣｕ－Ｋα線を、走査はθ－２θ法を利用する。ステップ幅は０．０３°、積算時間は１秒である。Ｘ線回折ピークの解析には、Ｒｉｇａｋｕ社製統合粉末Ｘ線解析ソフトウェアのＰＤＸＬ２または同等のソフトウェアを使用する。２θが４２．５～４３．１°の間にＭｇＯの（２００）面に起因するＸ線回折ピークが、見られない場合あるいはバックグラウンドと見分けがつかない場合は、Si_3N_4焼結体中にＭｇＯ結晶相が存在しないと考える。

[0043] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、熱伝導率が９５Ｗ・m^{-1}・K^{-1}以上であることが好ましく、１００Ｗ・m^{-1}・K^{-1}以上であることがより好ましく、１１０Ｗ・m^{-1}・K^{-1}以上であることがさらに好ましい。かかる窒化ケイ素焼結

体は、放熱特性が高く、半導体デバイスの放熱基板として有用である。Si_3N_4焼結体の熱伝導率が９５Ｗ・m^{-1}・K^{-1}未満であると、放熱基板上部の半導体デバイスが十分に放熱されないために、半導体デバイスがその耐熱温度以上となることにより破壊し、十分なデバイス特性を得ることができない。

[0044] Si_3N_4焼結体の熱伝導率を導出するためには、熱拡散率、比重、比熱が必要である。熱拡散率の測定には、光交流法（スキャニングレーザ加熱ＡＣ（Ａｌｔｅｒｎａｔｉｖｅ　Ｃｕｒｒｅｎｔ）法・Ａｎｇｔｒｏｍ法）またはレーザフラッシュ法を使用する。光交流法では、ＵＬＶＡＣ社製Ｌａｓｅｒ－ＰＩＴ装置または同等装置を使用する。本装置での測定手順を以下に例示する。照度が均一な周波数２．５～１０Ｈｚの帯状レーザ光を照射しつつサンプル長手方向にレーザ光を移動させることにより、試料の裏面に取り付けた一本の熱電対でＡＣ温度応答を測定し、その温度応答の振幅と位置に対する減衰率から熱拡散率を算出する。サンプル形状は、幅２．５～５ｍｍ、長さ３０ｍｍ、厚さ０．５ｍｍ以下であり、レーザ加熱面のみグラファイトスプレーにて黒体化処理を行なう。熱電対とサンプルは銀ペーストにて接着する。レーザフラッシュ法では、ＵＬＶＡＣ社製ＴＣ－７０００または同等装置を使用する。試験片の表面にレーザパルスを照射したときの試験片裏面の温度履歴曲線から熱拡散率を算出する（ＪＩＳ－Ｒ１６１１：２０１０を参照）。サンプル形状は、直径１０ｍｍ、厚さ３～６ｍｍであり、サンプル全体をグラファイトスプレーにて黒体化処理を行なう。比重測定にはアルキメデス法を使用し、比熱には０．６８Ｊ・g^{-1}・K^{-1}を用いる。

[0045] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体は、窒化ケイ素焼結体の任意に特定される断面における窒化ケイ素（Si_3N_4）結晶粒子に対するSi_3N_4結晶粒子以外の部分である粒界相の面積比率が、１０％以下であることが好ましく、９％以下であることがより好ましく、６％以下であることがさらに好ましい。かかる窒化ケイ素焼結体は、Si_3N_4結晶粒子に対する粒界相の面積比率が１０％以下であるため、高い熱伝導率を有することができる。

[0046] 窒化ケイ素焼結体は、Si_3N_4結晶粒子とそれ以外の粒界相とで形成される

。窒化ケイ素焼結体の任意に特定される断面におけるSi_3N_4結晶粒子の面積S、それ以外の粒界相（かかる粒界相はSi_3N_4結晶粒子の間に存在する）の面積S_B、およびSi_3N_4結晶粒子に対する粒界相の面積比率$100\times S_B/S$の解析には、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）－ＥＢＳＤ（電子線後方散乱回折）測定を利用する。ＳＥＭ観察にはＣａｒｌ　Ｚｅｉｓｓ社製ＳＵＰＲＡ３５　ＶＰまたは同等装置を利用し、電子後方散乱回折にはＴＳＬソリューションズ社製ＯＩＭ５．２または同等装置を利用する。

[0047] ＳＥＭ－ＥＢＳＤ測定の手順を以下に例示する。前処理として、平面研削盤を利用してダイヤモンド砥石（アライドマテリアル社製ダイヤモンド研削砥石＃４００）を用いて、焼結体の表面から５００μｍ以上の深さまで研削後、ケメット社製ラップ加工機を利用して仕上げ加工する。まず、銅定盤と粒径が３μｍのダイヤモンド砥石とを用いて焼結体をその表面から１０μｍ以上の深さまで研磨し、次に、錫定盤と粒径が０．５μｍのダイヤモンド砥石とを用いて焼結体をその研削後の表面から３μｍ以上の深さまで研磨する。この際、仕上げ加工における両研磨とも、回転数５０ｒｐｍ、荷重０．２ＭＰａの条件で行なう。表面加工は、上記と同等の加工でも構わない。

[0048] ＥＢＳＤ測定は、測定面積３０μｍ×１００μｍとし、測定条件として例えば測定加速電圧１５ｋＶ、ワーキングディスタンス１５ｍｍ、ステップサイズ０．１μｍ、ビニング８×８、積算時間０．０１秒で行ない、ＩＱ（イメージクオリティ）マップを取得する。取得されたＩＱマップ画像（視野面積３０μｍ×１００μｍ）を、ＩｍａｇｅＪソフトウェアにより二値化処理し、窒化ケイ素焼結体において、白色を呈する明部をSi_3N_4結晶粒子とし、黒色を呈する暗部を粒界相として、Si_3N_4結晶粒子の面積Sおよび粒界相の面積S_Bのそれぞれを算出し、Si_3N_4結晶粒子に対する粒界相の面積比率$100\times S_B/S$を算出する。なお、Si_3N_4結晶粒子に対する粒界相の面積比率の算出に用いるＩＱマップ画像は、解析費用の抑制の観点から、上記のSi_3N_4結晶粒子の短軸粒径およびアスペクト比の算出に用いるＩＱマップ画像と同じであってもよい。

[0049] （窒化ケイ素焼結体の製造方法）

本実施形態の窒化ケイ素焼結体の製造方法は、特に制限はなく、たとえば、窒化ケイ素（Si_3N_4）、イットリウム（Ｙ）、マグネシウム（Ｍｇ）および酸素（Ｏ）を含む原料を準備する原料準備工程と、原料を成形して成形体を得る成形工程と、成形体を焼結して焼結体を得る焼結工程と、を含む。本実施形態の窒化ケイ素焼結体の製造方法により、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体が高い生産性で得られる。

[0050] 原料準備工程は、特に制限はなく、たとえば、Si_3N_4、Ｙ、ＭｇおよびＯを含む原料として、窒化ケイ素（Si_3N_4）粉末、酸化イットリウム（Y_2O_3）粉末、および酸化マグネシウム（ＭｇＯ）粉末の混合粉末を準備できる。窒化ケイ素（Si_3N_4）粉末、酸化イットリウム（Y_2O_3）粉末、および酸化マグネシウム（ＭｇＯ）粉末の混合割合は、特に制限はないが、窒化ケイ素焼結体中の$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度の比が０以上３．０以下であり、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得る観点から、原料とする全ての無機原料粉末を１００質量部としたとき、Si_3N_4粉末が８７．６質量部以上９８．５質量部以下、Y_2O_3粉末が１．０質量部以上１０．４質量部以下、およびＭｇＯ粉末が０．５質量部以上２．０質量部以下であることが好ましい。

[0051] 原料として使用するSi_3N_4粉末の平均粒径は０．８μｍ以上１．３μｍ以下、Y_2O_3粉末の平均粒径は１．３μｍ以上１．８μｍ以下、ＭｇＯ粉末の平均粒径は１．０μｍ以上１．５μｍ以下であることが、焼結体の焼結密度を高めてその熱伝導率を高くする観点から、好ましい。Si_3N_4粉末、Y_2O_3粉末およびＭｇＯ粉末の平均粒径の測定にはＭｉｃｒｏｔｒａｃＢＥＬ社製マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸまたは同等装置を利用する。

[0052] ここで、Si_3N_4粉末は、特に制限はないが、窒化ケイ素焼結体中の$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度の比が０以

上３．０以下であり、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得る観点から、ケイ素単体を高温やプラズマなどの活性な雰囲気下でアンモニアや窒素などにより直接窒化することにより得られる直接窒化粉末、あるいは、ハロゲン化ケイ素とアンモニアとの反応生成物であるシリコンジイミド（$Si(NH)_2$）、シリコンテトラアミド（$Si(NH_2)_4$）、シリコンニトロゲンイミド（Si_2N_2NH）などのイミド系化合物を熱分解することにより得られるイミド分解粉末と直接窒化粉末との混合粉末であることが好ましい。

[0053] また、原料のSi_3N_4粉末のβ結晶率は、特に制限はないが、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得る観点から、５質量％以上４０質量％以下とすることが好ましい。Si_3N_4結晶粒子の焼結は、α－Si_3N_4結晶相およびβ－Si_3N_4結晶相の焼結助剤液相への溶解、および焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相としての再析出により進行する。したがって、原料のSi_3N_4粉末中のβ－Si_3N_4結晶相が、焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相の再析出の際の核となる。すなわち、原料の窒化ケイ素粉末中のβ結晶相率と焼結助剤液相からのβ－Si_3N_4結晶相の再析出の際の核となるβ－Si_3N_4結晶相の存在率が同じになる。このため、原料のSi_3N_4粉末のβ結晶相率が５質量％より小さいと、再析出の核となるβ－Si_3N_4結晶相の粒子が少なくなり、かかる少量の粒子のβ－Si_3N4結晶相が一方向に優先的に成長（異常粒子成長）するため、アスペクト比が大きくなり過ぎるとともに、焼結体の焼結密度が低くなり、おいて焼結体の熱伝導率を高くすることが難しい。原料のSi_3N_4粉末のβ結晶相率が４０質量％より大きいと、再析出の核となるβ－Si_3N_4結晶相の粒子が多くなり、かかる多量の粒子のβ－Si_3N_4結晶相が同時に成長するため、粒子成長が不十分となるため、アスペクト比が小さくなり過ぎるとともに、焼結体の熱伝導率を高めることが難しい。

[0054] また、Si_3N_4粉末中に含まれる不純物元素は、特に制限はないが、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得る観点から、Ａｌ、Ｃａ、ＦｅおよびＭｇが各々０．０１質量％以下、Ｏが１．０質量ｗｔ％以下であることが好ましい。不純物元素の同定には、ＩＣＰ－ＡＥＳを用いる。具体的には、Si_3N_4粉

末の溶液を霧状にしてＡｒプラズマに導入することにより励起された不純物元素が基底状態に戻る際に放出される光の波長から定性分析を行ない、その光の強度から定量分析を行なう。これにより、Si_3N_4粉末中に存在するＡｌ、Ｃａ、ＦｅおよびＭｇの質量％が得られる。より具体的な手順を以下に例示する。Si_3N_4粉末の溶液は、白金ルツボ中に０．１ｇの前処理したSi_3N_4粉末を、２ｇの炭酸カルシウムおよび０．５ｇの酸化ホウ素からなるアルカリ溶媒とともに、白金ルツボ中に投入して１０００℃で溶融し、その溶融体を２０ｍｌの３５質量％の塩酸および２０ｍｌのイオン交換水からなる酸性溶液内にて６０℃で回収した後に、イオン交換水で２００ｍｌまで希釈することにより作製する。光の強度がバックグラウンドと同等であっても０．０１質量％以下とした。Ｏは、原料窒化ケイ素粉末を０．０３ｇカーボンルツボに入れ、高周波にて１６００℃まで昇温した際に発生したＣＯガスおよび／またはCO_2ガスがバックグラウンドレベル以上存在することから定性分析を行ない、それらのガスの発生量から定量分析を行なう。これにより、焼結体中に存在するＯの質量％が定量される。

[0055] 原料は、好適な焼結体を製造する観点から、さらに、焼結助剤、有機バインダー、解膠剤・分散剤、および分散媒などを添加することができる。

[0056] 焼結助剤としては、たとえば、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）粉末、酸化イットリウム（Y_2O_3）粉末などが挙げられる。有機バインダーとしては、たとえば、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）などが挙げられる。解膠剤・分散剤としては、たとえば、ポリカルボン酸系化合物、ポリエチレンイミン系化合物、ポリオキシエチレン誘導体などが挙げられる。分散媒としては、たとえば、エタノールなどのアルコール類、水などが挙げられる。また、上記の原料の混合方法は、特に制限はなく、たとえば、ボールミル混合、超音波混合などが挙げられる。ボールミル混合においては、鉄（Ｆｅ）などの不純物元素の混入を極力防止する観点から、窒化ケイ素製のボールおよび容器を用いる。また、使用するボールミル混合容器の体積に対して０．２５～０．５倍の体積の原料スラリーを充填する。原料スラリーは３０分以上混合すること

で均一化する。超音波混合においては、原料スラリーは１０分以上の混合で均一化する。造粒の有無は問わない。

[0057] 成形工程における成形方法は、特に制限はなく、たとえば、一軸加圧成形法、ＣＩＰ（冷間等方加圧）法などが挙げられる。成形圧力は、高密度の成形体を形成する観点から、０．５ｔｆ／ｃｍ^2（重量トン／ｃｍ^2）以上が好ましく、０．８ｔｆ／ｃｍ^{2}以上がより好ましい。

[0058] 焼結工程は、特に制限はないが、好適な焼結体を得る観点から、脱脂サブ工程、焼結サブ工程、および冷却サブ工程を含むことが好ましい。脱脂サブ工程は、特に制限はなく、たとえば、８００℃以下の大気圧大気フロー雰囲気下で、残量炭素量が１０００ｐｐｍ以下になるまで脱脂することができる。脱脂体中の炭素含有量は、０．１ｇの脱脂体の粉砕粉末を１０００℃の酸素気流中にて１分燃焼させることにより排出されたＣＯおよび／またはＣＯ$_2$量を赤外線検出器にて検出することにより求められる。測定にはＬＥＣＯ社製ＣＳ－２３０または同等装置を用いる。焼結サブ工程は、特に制限はなく、たとえば、窒素雰囲気下０．５ＭＰａ以上１９５０℃以上の高圧高温条件で、焼結することができる。冷却サブ工程では、窒化ケイ素焼結体中の$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y2}の比$I_{Y2}／I_{Y20}$が０以上３．０以下である窒化ケイ素焼結体を製造することにより熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得る観点から、冷却速度は１００℃／ｍｉｎ以上が好ましく、１２０℃／ｍｉｎ以上がより好ましい。好ましくは１００℃／ｍｉｎ以上、より好ましくは１２０℃／ｍｉｎ以上の冷却速度を有する冷却工程により、高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体が高い生産性で得られる。

[0059] 本実施形態の窒化ケイ素焼結体の製造方法によれば、焼結時の最高温度での保持時間を長くしなくても、保持時間が４時間以上であれば、３０時間以下、より好ましくは１７時間以下であっても、熱伝導率が９５Ｗ・ｍ$^{-1}$・Ｋ$^{-1}$以上の窒化ケイ素焼結体を得ることができる。

実施例

[0060] １．原料の準備

実施例１～１３および比較例１～７について、表１～３に示す種類および質量部の窒化ケイ素（Si_3N_4）粉末、酸化イットリウム（Y_2O_3）粉末、および酸化マグネシウム（ＭｇＯ）粉末、有機バインダーとして表１～３に示す質量部のＰＶＢ（ポリビニルブチラール）、分散媒として表１～３に示す質量部のエタノールの混合スラリーを準備した。さらに、実施例５～７においては、上記の混合スラリーに解膠剤・分散剤として中京油脂社製セルナＦ－２１６およびセルナＥ５０３をそれぞれ１質量部および３質量部添加した。ここで、各原料の質量部とは、原料とする全ての無機原料粉末である窒化ケイ素（Si_3N_4）粉末、酸化イットリウム（Y_2O_3）粉末、および酸化マグネシウム（ＭｇＯ）粉末の合計の質量部を１００としたときの各原料の質量部をいう。

[0061] Si_3N_4粉末の平均粒径は０．８μｍ以上１．３μｍ以下、Y_2O_3粉末の平均粒径は１．３μｍ以上１．８μｍ以下、ＭｇＯ粉末の平均粒径は１．０μｍ以上１．５μｍ以下であった。これらの粉末の平均粒径は、Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ ＢＥＬ社製マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸを用いてレーザ回折散乱法により測定した。また、Si_3N_4粉末中のβ結晶相率（体積％）を表１～３中に示した。β結晶相率は、Ｘ線回折により定量した。Si_3N_4粉末中には、不純物金属元素としてのＡｌ、Ｃａ、Ｆｅ、およびＭｇがそれぞれ０．１質量％以下、不純物非金属元素としてのＯが０．５質量％以下含まれていた。

[0062] 不純物金属元素の分析は、ＩＣＰ－ＡＥＳを利用して、原料Si_3N_4粉末を含む試料溶液を霧状にしてＡｒプラズマに導入することにより励起された金属元素が基底状態に戻る際に放出される光の波長から定性分析を行ない、その光の強度から定量分析を行なった。これにより、原料Si_3N_4粉末中に存在するＡｌ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｍｇの質量％が得られた。原料Si_3N_4粉末の溶液は、０．１ｇの前処理粉末を、２ｇの炭酸カルシウムおよび０．５ｇの酸化ホ

ウ素からなるアルカリ溶媒とともに、白金ルツボ中に投入して１０００℃で溶融し、その溶融体を２０ｍｌの３５質量％の塩酸および２０ｍｌのイオン交換水からなる酸性溶液内にて６０℃で回収した後に、イオン交換水にて２００ｍｌまで希釈することにより作製した。光の強度がバックグラウンドと同等であっても０．０１質量％以下とした。

[0063] 原料として、Si_3N_4粉末、Y_2O_3粉末、ＭｇＯ粉末、有機バインダーであるＰＶＢ（ポリビニルブチラール）、分散媒であるエタノール、および必要な場合に解膠剤・分散剤である中京油脂社製セルナＦ－２１６およびセルナＥ５０３をそれぞれ１質量部および３質量部を、６０分間の超音波混合により均一な混合スラリーを作製した。

[0064] ２．成形体の形成

上記のようにして得られた原料の混合スラリーを、一軸加圧成形法により、表１～３に示す成形圧力で、成形した。

[0065] ３．焼結体の形成

上記のようにして得られた成形体を、８００℃の大気圧大気フロー雰囲気下で、残量炭素量が２００ｐｐｍになるまで脱脂した。次いで、脱脂した成形体を、窒素雰囲気下で表１～３に示す焼結圧力、焼結温度および焼結時間で焼結した。次いで、その焼結温度から１０００℃まで表１～３に示す冷却速度で冷却した後、徐冷した。

[0066] 上記のようにして得られた焼結体について、Si_3N_4結晶粒子を同定し、Ｙ、Ｍｇ、Ｏおよび不純物金属元素であるＡｌおよびＦｅの含有量を定量し、ＭｇＯ結晶相の有無を確認し、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y2}の比I_{Y2}/I_{Y20}を解析し、断面におけるSi_3N_4結晶粒子に対する粒界相の面積比率を解析し、熱伝導率を導出した。結果を表１～３にまとめた。

[0067] ここで、Si_3N_4結晶粒子の同定は、Ｘ線回折により、粉末Ｘ線回折データベースとしてＩＣＤＤ　ＰＤＦ－４＋２０１４のＮｏ．２６１９１およびＮ

ｏ．７９７９８をそれぞれ利用して行なった。Ｘ線回折は、４５ｋＶ、４０ｍＡで励起したＣｕ－Ｋα線を利用し、θ－２θ法による走査、０．０３°のステップ幅、１秒の積算時間で行なった。

[0068] Ｙ、Ｍｇ、ＡｌおよびＦｅの分析は、ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製ＩＣＰＳ－８１００によるＩＣＰ－ＡＥＳを利用した。かかるＩＣＰ－ＡＥＳの際は、前処理として、焼結体をメノウ製の乳鉢と乳棒によって粉砕した。ＹおよびＭｇの分析においては、前処理粉末の溶液を霧状にしてＡｒプラズマに導入することによりで励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光の波長から定性分析を行ない、その光の強度から定量分析を行なった。前処理粉末の溶液は、０．１ｇの前処理粉末を、２ｇの炭酸カルシウムおよび０．５ｇの酸化ホウ素からなるアルカリ溶媒とともに、白金ルツボ中に投入して１０００℃で溶融し、その溶融体を２０ｍｌの３５質量％の塩酸および２０ｍｌのイオン交換水からなる酸性溶液内にて６０℃で回収した後に、イオン交換水で２００ｍｌまで希釈することにより作製した。

[0069] Ｏの分析は、ＨＯＲＩＢＡ社製ＥＭＧＡ６５０Ｗによる不活性ガス融解―非分散型赤外線吸収（ＮＤＩＲ）法を利用した。かかる不活性ガス融解―ＮＤＩＲ法による分析の際は、前処理として、焼結基板をメノウ製の乳鉢と乳棒によって粉砕した。Ｏの分析においては、０．０３ｇの前処理粉末をカーボンルツボに入れ、２０±２ＭＨｚの高周波にて１６００℃まで昇温した際に発生したＣＯガスおよび／またはCO_2ガスがバックグラウンドレベル以上存在することから定性分析を行ない、それらのガスの発生量から定量分析を行なった。

[0070] ＭｇＯ結晶相の有無の確認は、Ｘ線回折により行なった。Ｘ線回折は、ＰＡＮａｌｙｔｉｃａｌ社製Ｘ’Ｐｅｒｔ　ＰＲＯを使用し、Ｘ線は励起条件が４５ｋＶで４０ｍＡのＣｕ－Ｋα線を、走査はθ－２θ法を利用した。ステップ幅は０．０３°、積算時間は１秒であった。Ｘ線回折ピークの解析には、Ｒｉｇａｋｕ社製統合粉末Ｘ線解析ソフトウェアを使用した。２θが４２．５～４３．１°の間にＭｇＯの（２００）面に起因するＸ線回折ピーク

が見られない場合あるいはバックグラウンドと見分けがつかない場合は、Si_3N_4焼結体中にＭｇＯ結晶相が存在しないと考えた。

[0071] $Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y2}の比I_{Y2}/I_{Y20}の解析には、Ｘ線回折を用いた。Ｘ線回折には、ＰＡＮａｌｙｔｉｃａｌ社製X’Ｐｅｒｔ　ＰＲＯを使用し、Ｘ線は励起条件が４５ｋＶで４０ｍＡのＣｕ－Ｋα線を、走査はθ－２θ法を利用した。ステップ幅は０．０３°、積算時間は１秒とした。Ｘ線回折ピークの解析には、Ｒｉｇａｋｕ社製統合粉末Ｘ線解析ソフトウェアのＰＤＸＬ２を使用した。$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークは、２θが３０～３３°の間の低角側に存在するピークであり、粉末Ｘ線回折データベースとして国際回折データセンターによる粉末回折データファイルであるＩＣＤＤ　ＰＤＦ－４＋２０１４のＮｏ．００－０３０－１４６２を用いて同定した。$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークは、２θが３０～３３°の間の高角側に存在するピークであり、国際回折データセンターによる粉末回折データファイルであるＩＣＤＤ　ＰＤＦ－４＋２０１４のＮｏ．０１－０７６－０７２４を用いて同定した。このようにして同定した$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y2}からその比I_{Y2}/I_{Y20}を算出した。

[0072] Si_3N_4結晶粒子の短軸粒径およびアスペクト比（短軸粒径に対する長軸粒径の比）の解析は、ＳＥＭ－ＥＢＳＤ測定を利用した。ＳＥＭ観察にはＣａｒｌ　Ｚｅｉｓｓ社製ＳＵＰＲＡ　３５　ＶＰを用い、電子後方散乱回折にはＴＳＬソリューションズ社製ＯＩＭ５．２または同等装置を利用した。ＳＥＭ－ＥＢＳＤ測定の前処理として、平面研削盤を利用してダイヤモンド砥石（アライドマテリアル社製ダイヤモンド研削砥石＃４００）を用いて、焼結体の表面から５００μｍ以上の深さまで研削後、ケメット社製ラップ加工機を利用して仕上げ加工した。まず、銅定盤と粒径が３μｍのダイヤモンド

砥石とを用いて焼結体をその表面から１０μｍの深さまで研磨し、次に、錫定盤と粒径が０．５μｍのダイヤモンド砥石とを用いて焼結体をその表面から３μｍの深さまで研磨した。この際、仕上げ加工における両研磨とも、回転数５０ｒｐｍ、荷重０．２ＭＰａの条件で行なった。

[0073] ＥＢＳＤ測定は、測定面積３０μｍ×１００μｍ、加速電圧１５ｋＶ、ワーキングディスタンス１５ｍｍ、ステップサイズ０．１μｍ、ビニング８×８、積算時間０．０１秒の条件で行ない、ＩＱ（イメージクオリティ）マップを取得した。取得したＩＱマップ画像（視野面積３０μｍ×１００μｍ）の内、最も面積が大きいSi_3N_4結晶粒子から５番目に面積が大きいSi_3N_4結晶粒子までを抽出し、当該５個のSi_3N_4結晶粒子をＩｍａｇｅＪソフトウェアによって、短軸粒径、長軸粒径およびアスペクト比を算出した。ＩｍａｇｅＪソフトウェアにおいては、抽出された各Si_3N_4結晶粒子を楕円形に近似して、その短軸粒径および長軸粒径を算出した。長軸粒径を短軸粒径で除することによりアスペクト比を算出した。表１～３の短軸粒径の範囲は、５個のSi_3N_4結晶粒子についての最小値と最大値の範囲であった。表１～３のアスペクト比は、５個のSi_3N_4結晶粒子についての平均値であった。

[0074] Si_3N_4焼結体の断面におけるSi_3N_4結晶粒子に対する粒界相の面積比率の解析は、ＳＥＭ観察画像を利用した。ＳＥＭ観察にはＣａｒｌＺｅｉｓｓ社製ＳＵＰＲＡ　３５　ＶＰを利用した。解析の前処理として、平面研削機を利用して、ダイヤモンド砥石（アライドマテリアル社製ダイヤモンド研削砥石＃４００）を用いて、焼結体の表面から５００μｍ以上の深さまで研削した後、ケメット社製ラップ加工機を利用して仕上げ加工した。まず、銅定盤と粒径が３μｍのダイヤモンド砥石とを用いて焼結体をその表面から１０μｍの深さまで研磨し、次に、錫定盤と粒径が０．５μｍダイヤモンド砥石とを用いて焼結体をその表面から３μｍの深さまで研磨した。この際、仕上げ加工における両研磨とも、回転数５０ｒｐｍ、荷重０．２ＭＰａの条件で行なった。ＳＥＭには、加速電圧５ｋＶ，ワーキングディスタンス１０ｍｍを利用し、反射電子像を解析に利用した。本画像を、ＩｍａｇｅＪソフトウ

ェアにより二値化処理し、窒化ケイ素焼結体において、白色を呈する明部をSi_3N_4結晶粒子とし、黒色を呈する暗部を粒界相とした。

[0075] Si_3N_4焼結体の熱伝導率の導出は、熱拡散率、比重、比熱から行なった。熱拡散率の測定は、光交流法を使用した。光交流法では、ＵＬＶＡＣ社製Ｌａｓｅｒ－ＰＩＴ装置を使用した。本装置にて、照度が均一な周波数２．５～１０Ｈｚの帯状レーザ光を照射しつつサンプル長手方向にレーザ光を移動させることにより、試料の裏面に取り付けた一本の熱電対でＡＣ温度応答を測定し、その温度応答の振幅と位置に対する減衰率から熱拡散率を算出した。サンプル形状は、幅２．５～５ｍｍ、長さ３０ｍｍ、厚さ０．５ｍｍ以下であり、レーザ加熱面のみグラファイトスプレーにて黒体化処理を行なった。熱電対とサンプルは銀ペーストにて接着した。比重測定にはアルキメデス法を使用し、比熱には０．６８Ｊ・ｇ$^{-1}$・Ｋ$^{-1}$を用いた。

[0076]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
	Si_3N_4粉末種	直接窒化	直接窒化	直接窒化	直接窒化	直接窒化	直接窒化	直接窒化
原料	Si_3N_4(質量部)	96.7	89.1	97.0	90.6	95.4	95.4	95.4
	β結晶相率(体積%)	30	30	30	30	30	30	30
	Y_2O_3(質量部)	1.3	10.4	1.0	8.6	3.2	3.2	3.2
	MgO(質量部)	2.0	0.5	2.0	0.8	1.4	1.4	1.4
	有機バインダー(質量部)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	解膠剤・分散剤の有無	無	無	無	無	有	有	有
	分散媒(質量部)	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.0	1.5
成形条件	成形圧力(tf/cm^2)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5
焼結条件	焼結圧力(MPa)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	焼結温度(℃)	1950	1950	1950	1950	1950	1950	1950
	焼結時間(hr)	5	5	5	5	5	16	100
	焼結温度から1000℃までの冷却速度(℃/min)	120	120	120	120	120	120	120
焼結体	Si_3N_4	同定	同定	同定	同定	同定	同定	同定
	Y(質量%)	0.6	6.0	0.5	4.0	2.6	2.4	2.4
	Mg(質量%)	0.70	0.05	0.50	0.07	0.16	0.15	0.10
	O(質量%)	0.5	2.0	0.3	1.5	1.1	0.8	0.5
	その他(質量%)	Al≦0.1 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1
	MgO結晶相の有無	無	無	無	無	無	無	無
	比I_{Y2}/I_{Y20}	2.6	2.5	2.2	1.5	1.2	1.0	0.4
	Si_3N_4結晶粒子 短軸粒径(μm)	1.7~5.6	1.7~6.1	1.8~5.8	1.7~6.2	1.7~4.8	1.9~7.0	2.3~10.5
	Si_3N_4結晶粒子 アスペクト比	6.0	5.9	6.1	5.9	6.5	5.3	7.7
	Si_3N_4結晶粒子に対する粒界相の面積比率(%)	4	10	3	9	6	5	3
	熱伝導率($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)	95	96	97	103	109	122	130

[0077]

[表2]

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
原料	Si_3N_4 粉末種	直接窒化 イミド分解	直接窒化 イミド分解	直接窒化 イミド分解	直接窒化 イミド分解	直接窒化 イミド分解	直接窒化 イミド分解
	Si_3N_4 (質量部)	95.4	95.4	95.4	95.4	95.4	95.4
	β結晶相率 (体積%)	30	30	30	30	40	5
	Y_2O_3 (質量部)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	MgO (質量部)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	有機バインダー (質量部)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	解膠剤・分散剤の有無	無	無	無	無	無	無
	分散媒 (質量部)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
成形条件	成形圧力 (tf/cm^2)	0.8	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
焼結条件	焼結圧力 (MPa)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	焼結温度 (℃)	1950	1950	1950	1950	1950	1950
	焼結時間 (hr)	5	5	5	5	5	5
	焼結温度から 1000℃までの冷却速度 (℃/min)	120	120	120	120	120	120
焼結体	Si_3N_4	同定	同定	同定	同定	同定	同定
	Y (質量%)	2.2	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	Mg (質量%)	0.22	0.24	0.20	0.19	0.15	0.16
	O (質量%)	0.9	0.8	1.0	1.1	0.8	1.1
	その他 (質量%)	Al=0.5 Fe≦0.1	Al=0.3 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe=0.5	Al≦0.1 Fe=0.3	Al≦0.1 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1
	MgO 結晶相の有無	無	無	無	無	無	無
	比 I_{Y2}/I_{Y20}	1.5	2.2	1.6	2.8	1.3	1.4
	Si_3N_4 結晶粒子 短軸粒径 (μm)	1.7~4.9	1.7~5.1	1.7~5.0	1.7~4.8	1.8~4.9	1.7~5.1
	Si_3N_4 結晶粒子 アスペクト比	6.4	6.5	6.3	6.5	6.5	6.5
	Si_3N_4 結晶粒子に対する粒界相の面積比率 (%)	5	5	5	6	6	6
	熱伝導率 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	102	98	101	99	105	103

[0078]

[表3]

			比較例1	比較例2	比較例3
原料	Si_3N_4粉末種		ｲﾐﾄﾞ分解	ｲﾐﾄﾞ分解	直接窒化
	Si_3N_4(質量部)		95.4	95.4	95.4
	β結晶相率(体積%)		3	3	60
	Y_2O_3(質量部)		11.0	3.2	1.0
	MgO(質量部)		1.4	1.4	0.6
	有機ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ(質量部)		6.0	6.0	6.0
	解膠剤･分散剤の有無		無	無	無
	分散媒(質量部)		1.0	1.2	1.2
成形条件	成形圧力(tf/cm^2)		1.0	1.0	1.0
焼結条件	焼結圧力(MPa)		0.5	0.5	0.5
	焼結温度(℃)		1950	1950	1950
	焼結時間(hr)		5	5	5
	焼結温度から1000℃までの冷却速度(℃/min)		1.7	1.7	1.7
焼結体	Si_3N_4		同定	同定	同定
	Y(質量%)		10.2	2.4	0.4
	Mg(質量%)		0.8	0.17	0.04
	O(質量%)		0.9	1.3	1.3
	その他(質量%)		Al＝0.8 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1	Al≦0.1 Fe≦0.1
	MgO結晶相の有無		有	有	有
	比 I_{Y2}/I_{Y20}		∞(I_{Y20}=0)	∞(I_{Y20}=0)	∞(I_{Y20}=0)
	Si_3N_4結晶粒子	短軸粒径(μm)	1.7～4.9	2.4～11.5	1.2～2.1
		ｱｽﾍﾟｸﾄ比	8.2	8.8	1.8
	Si_3N_4結晶粒子に対する粒界相の面積比率(%)		12	6	5
	熱伝導率($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)		63	82	60

[0079] 表１～２の実施例１～１３に示すように、窒化ケイ素、イットリウム、マグネシウムおよび酸素を含み、複数の窒化ケイ素結晶粒子と窒化ケイ素結晶粒子以外の部分である粒界相とを含み、粒界相は$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相あるいは$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相を含み、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y2}の比I_{Y2}/I_{Y20}が０以上３．０以下である窒化ケイ素焼結体は、９５$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$以上の高い熱伝導率を示した。これに対して、表３の比較例１～７に示すように、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}が０となるため$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度I_{Y20}に対する$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回

折ピークの強度I_{Y2}の比I_{Y2}/I_{Y20}が∞（無限大）となって３．０よりも大きい窒化ケイ素焼結体は、９５Ｗ・m^{-1}・K^{-1}未満の低い高い熱伝導率を示すに留まった。

[0080] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

[請求項1] 窒化ケイ素、イットリウム、マグネシウムおよび酸素を含む窒化ケイ素焼結体であり、

前記窒化ケイ素焼結体は、複数の窒化ケイ素結晶粒子と、前記窒化ケイ素結晶粒子以外の部分である粒界相と、を含み、

前記粒界相は、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相、あるいは、$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相および$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相、を含み、

前記$Y_{20}N_4Si_{12}O_{48}$結晶相の（１１２）面に起因するＸ線回折ピークの強度に対する前記$Y_2Si_3N_3O_4$結晶相の（２１１）面に起因するＸ線回折ピークの強度の比が０以上３．０以下である窒化ケイ素焼結体。

[請求項2] 前記窒化ケイ素焼結体に含まれる複数の前記窒化ケイ素結晶粒子は、短軸粒径が１．７μｍ以上１０．５μｍ以下であり、前記短軸粒径に対する長軸粒径の比であるアスペクト比が２．０以上７．７以下である、請求項１に記載の窒化ケイ素焼結体。

[請求項3] ケイ素、イットリウムおよびマグネシウム以外の各種の不純物金属元素の含有率が各々０．５質量％以下である請求項１または請求項２に記載の窒化ケイ素焼結体。

[請求項4] 酸化マグネシウム結晶相が存在しない請求項１から請求項３のいずれか１項に記載の窒化ケイ素焼結体。

[請求項5] 熱伝導率が９５Ｗ・m^{-1}・K^{-1}以上である請求項１から請求項４のいずれか１項に記載の窒化ケイ素焼結体。

[請求項6] 前記窒化ケイ素焼結体の任意に特定される断面における前記窒化ケイ素結晶粒子に対する前記粒界相の面積比率が１０％以下である請求項１から請求項５のいずれか１項に記載の窒化ケイ素焼結体。

[請求項7] 請求項１から請求項６のいずれか１項に記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法であって、原料の窒化ケイ素粉末のβ結晶相率を５質量％以上４０質量％以下とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/070927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/584(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)
C04B35/584, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 63-100066 A (Toyota Motor Corp.), 02 May 1988 (02.05.1988), claims; page 2, lower right column, lines 1 to 12; example 1; fig. 2 (Family: none)	1,3-5 2,6,7
X Y	JP 63-100067 A (NGK Insulators, Ltd.), 02 May 1988 (02.05.1988), claims; page 4, upper left column, lines 3 to 7; example 1; tables 1, 2 & US 4795724 A claims; example 1; tables 1, 2; column 5, lines 19 to 22 & EP 250153 A2	1,3-5 2,6,7

☒ 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
04 August 2016 (04.08.16)	16 August 2016 (16.08.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/070927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 62-197356 A (NGK Insulators, Ltd.), 01 September 1987 (01.09.1987), examples; particularly, table 1, present invention 1 & US 4801414 A example 1; table 1 & EP 234905 A2	1,3-5 2,6,7
X Y	LEE,Byong-Taek, et al., Effect of sintering additives on the nitridation behavior of reaction-bonded silicon nitride, Materials Science and Engineering, 2004.01.15, Vol.A364, No.1/2, p.126-131, particularly, 2.Experimental procedure, Fig.3(b)	1,3-5 2,6,7
Y	Daiji NAKATA et al., "RE(RE=Y,Gd,Nd,La)-Mg-Si-O-N Kei Yutaichu ni Okeru β-Chikka Keiso no Kessho Seicho", Journal of the Japan Institute of Metals, 20 August 2005 (20.08.2005), vol.69, no.8, pages 719 to 722, particularly, 1. introduction, 2. experiment method, fig. 6, 7	2,6,7
Y	JIANG, X et al., Si_3N_4 materials fabricated from powders with very high fraction of α phase, Ceram Eng Sci Proc, 1998, Vol.19, No.3, p.517-522, particularly, Preparation of material, RESULTS	2,6,7
Y	JP 2006-96661 A (Hitachi Metals, Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims; examples (Family: none)	7
Y	WO 2006/118003 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), claims; examples & JP 5245405 B2 & US 2009/0039477 A1 claims; examples & KR 10-2008-0073635 A	7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７０９２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/584(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.　C04B35/584, 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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

JSTPlus/JST7580/ JSTChina (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 63-100066 A（トヨタ自動車株式会社）1988.05.02, 特許請求の範囲、第２頁右下欄第１－１２行、実施例１、第２図（ファミリーなし）	1,3-5 2,6,7
X Y	JP 63-100067 A（日本碍子株式会社）1988.05.02, 特許請求の範囲、第４頁左上欄第３－７行、実施例１、第１，２表、 & US 4795724 A ,Claims, EXAMPLE 1, TABLES 1,2, column 5 lines 19 to 22 & EP 250153 A2	1,3-5 2,6,7

☑　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
０４．０８．２０１６	１６．０８．２０１６

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　４０３５
小野　久子
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
X Y	JP 62-197356 A（日本碍子株式会社）1987.09.01，実施例、特に第１表の本発明１ & US 4801414 A, Example 1, TABLE 1 & EP 234905 A2	1,3-5 2,6,7
X Y	LEE,Byong-Taek, et al., Effect of sintering additives on the nitridation behavior of reaction-bonded silicon nitride, Materials Science and Engineering, 2004.01.15, Vol.A364, No.1/2, p.126-131, 特に 2.Experimental procedure, Fig.3(b)	1,3-5 2,6,7
Y	中田大司　ほか，RE(RE=Y,Gd,Nd,La)-Mg-Si-O-N 系融体中におけるβ-窒化ケイ素の結晶成長，日本金属学会誌，2005.08.20，Vol.69, No.8，p.719-722，特に１．緒言、２．実験方法、Fig.6、Fig.7	2,6,7
Y	JIANG, X et al., Si_3N_4 materials fabricated from powders with very high fraction of α phase, Ceram Eng Sci Proc, 1998, Vol.19, No.3, p.517-522, 特に Preparation of material, RESULTS	2,6,7
Y	JP 2006-96661 A（日立金属株式会社）2006.04.13，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	7
Y	WO 2006/118003 A1（日立金属株式会社）2006.11.09，特許請求の範囲、実施例 & JP 5245405 B2 & US 2009/0039477 A1, Claims, EXAMPLES & KR 10-2008-0073635 A	7