

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3565425号  
(P3565425)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 1 B 21/068

C O 1 B 21/068

R

C O 4 B 35/626

C O 4 B 35/58

1 O 2 R

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-284957 (P2000-284957)  
 (22) 出願日 平成12年9月20日(2000.9.20)  
 (65) 公開番号 特開2002-97005 (P2002-97005A)  
 (43) 公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)  
 審査請求日 平成15年7月11日(2003.7.11)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005083  
 日立金属株式会社  
 東京都港区芝浦一丁目2番1号  
 (72) 発明者 今村 寿之  
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金  
 属株式会社磁性材料研究所内  
 (72) 発明者 祖父江 昌久  
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金  
 属株式会社磁性材料研究所内  
 (72) 発明者 濱吉 繁幸  
 福岡県北九州市若松区北浜一丁目9番1号  
 日立金属株式会社若松工場内

審査官 大工原 大二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素質粉末の製造方法および窒化ケイ素質焼結体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S i O<sub>2</sub> 換算として0.02wt%以上、2.0wt%未満の酸素を含み、比表面積が0.5m<sup>2</sup>/g以上で、かつ平均粒子径が0.2~2μmである 型窒化ケイ素質粉末原料を窒素あるいは窒素/水素の非酸化性雰囲気下にて温度1800~1950 で熱処理することによって、気相を介して型窒化ケイ素質粉末に相転移させ、その後に粉碎工程を介さずに 型窒化ケイ素質粉末とすることを特徴とする窒化ケイ素質粉末の製造方法。

【請求項2】

分率が30~100%で、酸素量が0.5wt%未満、Fe含有量及びAl含有量がそれぞれ10ppm以下、平均粒子径が0.2~10μmの範囲にあり、アスペクト比が10以下の柱状粒子である 型窒化ケイ素質粉末1~50重量部と、平均粒子径が0.2~4μmの範囲にある 型窒化ケイ素質粉末99~50重量部と、Mgと、La、Y及びYbを含む希土類元素(RE)から選択された少なくとも1種の元素を、それぞれ酸化マグネシウム(MgO)と希土類元素化合物の酸化物(RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)に換算し、それら酸化物換算含有量の合計が0.6~7wt%であり、かつ(MgO/RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)で表される重量比が1~70である焼結助剤と、有機バインダーとを配合し、これらから得られた成形体を1650~1900 で焼結することを特徴とする窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

【請求項3】

前記成形体を1650~1850 で予備焼成し、次いで1850~1900 で焼結することを特徴とする請求項2記載の窒化ケイ素質焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体用基板や発熱素子用ヒートシンク等の電子部品用部材、あるいは一般機械器具用部材、溶融金属用部材、または熱機関用部材等の構造用部材として好適な高強度・高熱伝導性に富んだ窒化ケイ素質焼結体の製造方法及びその製造に用いる好適な窒化ケイ素質粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

窒化ケイ素質焼結体は、高温強度特性および耐摩耗性等の機械的特性に加え、耐熱性、低熱膨張性、耐熱衝撃性、および金属に対する耐食性に優れているので、従来からガスタビン用部材、エンジン用部材、製鋼用機械部材、あるいは溶融金属の耐溶部材等の各種構造用部材に用いられている。また、高い絶縁性を利用して電気絶縁材料として使用されている。

## 【0003】

近年、高周波トランジスタ、パワーＩＣ等の発熱量の大きい半導体素子の発展に伴い、電気絶縁性に加えて良好な放熱特性を得るために高い熱伝導率を有するセラミックス基板の需要が増加している。このようなセラミックス基板として、窒化アルミニウム基板が用いられているが、機械的強度や破壊靱性等が低く、基板ユニットの組立て工程での締め付けによって割れを生じるという問題がある。また、Ｓｉ半導体素子を窒化アルミニウム基板に実装した回路基板では、Ｓｉと窒化アルミニウム基板との熱膨張差が大きいため、熱サイクルにより窒化アルミニウム基板にクラックや割れを発生し実装信頼性が低下するという問題がある。

## 【0004】

そこで、窒化アルミニウム基板より熱伝導率は劣るものの、熱膨張率がＳｉに近く、かつ機械的強度、破壊靱性および耐熱疲労特性に優れる高熱伝導窒化ケイ素質焼結体からなる基板が注目され、種々の提案が行われている。

## 【0005】

例えば、特開平４－１７５２６８号公報には、実質的に窒化ケイ素からなり、不純物として含有されるＡｌおよび酸素が共に３．５重量％以下であり、密度が３．１５Ｍｇ／ｍ<sup>3</sup>（３．１５ｇ／ｃｍ<sup>3</sup>）以上であり、４０ｗ／（ｍ・Ｋ）以上の熱伝導率を有する窒化ケイ素質焼結体が記載されている。

## 【0006】

また、特開平９－３０８６６号公報には、８５～９９重量％の型窒化ケイ素粒と残部が酸化物または酸窒化物の粒界相とから構成され、粒界相中にＭｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｇｄ，Ｄｙ，Ｈｏ，ＥｒおよびＹｂのうちから選ばれる少なくとも１種の元素を０．５～１０重量％含有し、粒界相中のＡｌ元素含有量が１重量％以下であり、気孔率が５％以下であり、かつ型窒化ケイ素粒のうちで短軸径５μｍ以上を持つものの割合が１０～６０体積％である窒化ケイ素質焼結体が記載されている。

## 【0007】

また、日本セラミックス協会１９９６年年会講演予稿集１Ｇ１１、同１Ｇ１２、および特開平１０－１９４８４２号公報には、原料粉末に柱状の窒化ケイ素粒子またはウイスキーを予め添加し、ドクターブレード法あるいは押出成形法を用いて、この粒子を２次元的に配向させた成形体を得た後、焼成することにより熱伝導に異方性を付与して特定方向の熱伝導率を高めた窒化ケイ素質焼結体が記載されている。

## 【0008】

窒化ケイ素の熱伝導率の向上あるいは曲げ強度と破壊靱性を両立させる微細構造の構築のために用いられる粉末の作製方法として、窒化ケイ素原料粉末を所定量のＹ<sub>2</sub>Ｏ<sub>3</sub>およびＳｉＯ<sub>2</sub>と混合し、混合物を窒素等の非酸化性雰囲気中で焼成して得る方法が、Ｊ．Ｃeram．Soc．Japan．，１０１〔９〕１０７８－８０（１９９３）に

記載されている。

【0009】

さらに、窒化ケイ素粉末の 分率を向上させる方法として、比表面積が  $1\text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $\text{SiO}_2$  換算として2～5重量%の酸素を含んだ窒化ケイ素質原料粉末を窒素等の非酸化性雰囲気中で熱処理する方法が特開平6-263410号公報に記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

前述の特開平4-175268号公報では  $40\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  以上の熱伝導率を得られているが、さらに熱伝導率を高めた、機械的強度に優れる材料が望まれている。また、特開平9-30866号公報、特開平10-194842号等公報に記載の方法では、窒化ケイ素質焼結体中に巨大な柱状粒子を得るために、成長核となる種結晶あるいはウイスカ-を予め添加し、2000 以上および  $10.1\text{ MPa}$  (100気圧) 以上の窒素雰囲気下での焼成が不可欠である。したがって、ホットプレスあるいはHIP等の特殊な高温・高圧設備が必要となりコストアップを招来する。また、窒化ケイ素粒子を配向させた成形体を得るための成形プロセスが複雑であるため、生産性が著しく低下するという問題がある。

【0011】

また、前述の J. Ceram. Soc. Japan, 101[9] 1078-80 (1993) に記載されている手法では、スラグとして使用する  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量および  $\text{SiO}_2$  量が多いため、得られる処理粉末の凝集が強くなり、粉碎乳鉢等で破碎することが必須となる。また、粒子表面に付着した酸化物除去のための酸による溶解処理、さらに粒度調整のための分級処理が必要であり、プロセスが煩雑になる。また、得られた処理粉末中には使用した助剤成分が固溶するといった難点がある。

【0012】

さらに、前述の特開平6-263410号公報に記載される手法は、分率が95%以上の窒化ケイ素質粉末を工業的に安価に製造することを可能にしている。これによると分率を向上させる手法として、 $\text{SiO}_2$  換算として2～5重量%の酸素を含み、比表面積が  $1\text{ m}^2/\text{g}$  以上である窒化ケイ素質粉末を、非酸化性雰囲気下、温度1500 以上で熱処理することを特徴としている。当該発明で使用される窒化ケイ素質粉末に含まれる酸素量を  $\text{SiO}_2$  換算で2～5wt%と規定する理由には、該値が2wt%未満では、窒化ケイ素質粉末の 分率の増大効果が小さく、また、分率にばらつきが生じやすいこと。一方、該値が5wt%を超えると、熱処理後の窒化ケイ素質粉末に  $\text{SiO}_2$  が残留し窒化ケイ素質粉末の粉末特性が悪くなるとしている。また、粒度については、当該発明の処理を均一かつ短時間に行うために、比表面積が  $1\text{ m}^2/\text{g}$  以上の微粉であることが好ましいとしている。しかしながら、実施例には、分率が95%以上の処理粉末が得られているものの、低温・短時間にて処理を完了させることを目的として、 $\text{SiO}_2$  換算で2～5wt%の酸素量である窒化ケイ素質原料粉末を用いているために、得られる粉末の酸素量はいずれも1.2wt%以上である。また、原料粉末の酸素量を所定量に調整するために予め  $\text{SiO}_2$  粉末を添加したり、あるいは酸素雰囲気中での熱処理を必要とするといった難点がある。さらに、当該発明の方法によって得られる窒化ケイ素質粉末は、熱処理によって凝集しているので、使用に際しては、例えばボ-ルミル、ロ-ル-クラッシャー等を用いて解砕する工程を要するといった難点がある。

【0013】

本発明は上記従来の問題に鑑みてなされたものであり、2000 以上でかつ  $10.1\text{ MPa}$  (100気圧) 以上の高温・高圧焼成といったコストの高い焼成法を必要とせず、凝集した粉末を解砕することなく、機械的強度に優れ、熱伝導の方向に異方性を持たずに従来に比べて熱伝導率を高めた高熱伝導型窒化ケイ素質焼結体を提供するものであるが、本発明の課題は、窒化ケイ素質粉末の 分率、含有酸素量、不純物量および 型窒化ケイ素質粉末との混合比等を規定することにより、高い熱伝導率および高い強度を有する窒化ケイ素質焼結体の製造方法を提供することである。また、本発明の課題は、高強度・高熱伝導性の発現のた

10

20

30

40

50

めに用いる窒化ケイ素質粉末の製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を達成するため、用いる窒化ケイ素質粉末の 分率、含有酸素量、不純物および 粉末との混合比等の粉末特性を規定することにより、安定して100W/(m・K)以上の熱伝導率と十分な曲げ強度を有する窒化ケイ素質焼結体を得られることを発見した。また、焼結助剤をMgO基として焼結性を向上させ、かつLa, YおよびYbを含む希土類元素(RE)から選択される少なくとも1種の元素を特定量含有させることが有効なことを発見し、本発明に至った。

【0015】

本発明の窒化ケイ素質粉末は、例えば、金属シリコン直接窒化法、シリカ還元法またはシリコンイミド分解法による原料の窒化ケイ素質粉末を用い、窒素または窒素/水素の混合雰囲気中で1400 ~ 1950 x 5 ~ 20時間熱処理することにより製造できる。高い 分率および低酸素化を実現するために、熱処理条件を1800 ~ 1950 x 5 ~ 20時間にすることがより好ましい。なお、1800 以上の熱処理では窒化ケイ素の分解を避けるために1.0MPa(10気圧)以上の窒素あるいは窒素/水素雰囲気中で行うことが望ましい。熱処理後の含有酸素量を0.5wt%未満にするために、初期含有酸素量をSiO<sub>2</sub>量換算で2wt%未満とすることが好ましい。またFe, Al等の不純物量を極力少なく抑える目的からイミド分解法による高純度原料の窒化ケイ素質粉末の使用がより好ましい。原料粉末充填に共する容器はカーボン製またはBN製のいずれでもよいが、カーボン製ヒーターおよびカーボン製断熱材仕様の熱処理炉を使用する場合は過度のCO還元性雰囲気的作用を抑制するためにBN製のものが望ましい。

【0016】

本発明の窒化ケイ素質粉末は、含有酸素量の少ない原料粉末を用いるため助剤として作用するSiO<sub>2</sub>成分が少なく、さらに 型窒化ケイ素質粉末から 型窒化ケイ素質粉末への相転移は気相を介しているため、結果として低酸素含有量になり、熱処理後も凝集がなく、粉砕ならびに表面酸化物除去のための酸処理工程を必要としない。また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物を粒子成長のための焼結助剤として用いないため、これら助剤成分の窒化ケイ素質粉末内への固溶を避けることができる。すなわち、本発明の製造方法による窒化ケイ素質粉末は、 分率が30~100%であり、酸素量が0.5wt%未満であり、平均粒子径が0.2~10μmであり、アスペクト比が10以下の柱状粒子であることを特徴とする。さらにFe含有量およびAl含有量がそれぞれ100ppm以下であることを特徴とする。

【0017】

また本発明の窒化ケイ素質焼結体の製造方法は、 分率が30~100%で、酸素量が0.5wt%未満、Fe含有量及びAl含有量がそれぞれ100ppm以下、平均粒子径が0.2~10μmの範囲にあり、アスペクト比が10以下の柱状粒子である 型窒化ケイ素質粉末1~50重量部と、平均粒子径が0.2~4μmの範囲にある 型窒化ケイ素質粉末99~50重量部と、Mgと、La, Y及びYbを含む希土類元素(RE)から選択された少なくとも1種の元素を、それぞれ酸化マグネシウム(MgO)と希土類元素化合物の酸化物(RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)に換算し、それら酸化物換算含有量の合計が0.6~7wt%であり、かつ(MgO/RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)で表される重量比が1~70である焼結助剤と、有機バインダーとを配合し、これらから得られた成形体を1650~1900 で焼結することを特徴とする。前記窒化ケイ素質粉末の 分率が30%未満では成長核としての効果はあるものの部分的に核として作用するため、異常粒成長が起こり、最終的に得られる窒化ケイ素質焼結体のミクロ組織中に大きな粒子を均一分散できなくなり曲げ強度が低下する。したがって、窒化ケイ素質粉末の 分率は30%以上が望ましい。また前記窒化ケイ素質粉末の平均粒子径が0.2μm未満では前記同様に柱状粒子が均一に発達したミクロ組織を呈する窒化ケイ素質焼結体を得られず、熱伝導率および曲げ強度を高めることが困難である。前記窒化ケイ素質粉末の平均粒子径が10μmより大きいと焼結体の窒化ケイ素質緻密化が阻害される。したがって、窒化ケイ素質粉末の平均粒子径は0.2~10μm

10

20

30

40

50

が好ましい。また、アスペクト比が10超の場合は窒化ケイ素質焼結体の緻密化が阻害され、結果として、常温における3点曲げ強度は600MPa未満になる。したがって、窒化ケイ素質粉末のアスペクト比を10以下の柱状粒子とすることが好ましい。

#### 【0018】

本発明の製造方法による窒化ケイ素質焼結体は、分率が30~100%で、酸素量が0.5wt%未満、Fe含有量及びAl含有量がそれぞれ100ppm以下、平均粒子径が0.2~10 $\mu$ mの範囲にあり、アスペクト比が10以下の柱状粒子である型窒化ケイ素質粉末1~50重量部と、平均粒子径が0.2~4 $\mu$ mの範囲にある型窒化ケイ素質粉末99~50重量部とからなり、焼結体中にMgと、La, Y及びYbを含む希土類元素(RE)から選択された少なくとも1種の希土類元素を含有し、Mgを酸化マグネシウム(MgO)換算し、La, Y及びYbを含む希土類元素(RE)から選択された少なくとも1種の元素を酸化物(RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)換算し、それら酸化物換算含有量の合計が0.6~7wt%であり、かつ(MgO/RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)で表される重量比が1~70である。そして、常温における熱伝導率が100~300W/(m・K)、3点曲げ強度が600~1500MPaであることを特徴とする。前記酸化物換算含有量の合計が0.6wt%未満では焼結時の緻密化作用が不十分となり相対密度が95%未満となり好ましくなく、7wt%超では窒化ケイ素質焼結体の第2のミクロ組織成分である熱伝導率の低い粒界相の量が過剰となり焼結体の熱伝導率が100W/(m・K)未満になる。これら窒化ケイ素質含有量の合計は0.6~4wt%がより好ましい。前記窒化ケイ素質焼結体は、常温における熱伝導率が100~300W/(m・K)であり、常温における3点曲げ強度が600~1500MPaであり高強度・高熱伝導性に富んでいる。また前記窒化ケイ素質焼結体が、含有するMgを酸化マグネシウム(MgO)換算し、また含有するLa, YおよびYbを含む希土類元素(RE)から選択される少なくとも1種の元素を酸化物(RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)換算し、それら酸化物換算含有量の合計が0.6~7wt%であり、かつMgO/RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>で表される重量比が1~70である場合に特に高強度・高熱伝導性が向上する。(MgO/RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)(重量比)が1未満では粒界相中の希土類酸化物の割合が増大するため焼結過程で液相線温度が上昇し難焼結性となり緻密な焼結体を得られない。(MgO/RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)(重量比)が70超では焼成時におけるMgの拡散を抑制することができず焼結体表面に色むらの発生を生じる。MgO/RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(重量比)が1~70の範囲にある場合、1650~1850の焼結温度で成形体を予備焼成し、次いで1850~1900の熱処理を行うと高熱伝導化が顕著になり120W/(m・K)を超える窒化ケイ素質焼結体を得られ特に好ましい。この熱処理による高熱伝導化は窒化ケイ素質粒子の成長と、蒸気圧の高いMgO基とした粒界相成分が効率よく窒化ケイ素質焼結体外へ揮発することの複合効果による。

#### 【0019】

また、本発明に關与する回路基板は、含有するMgを酸化マグネシウム(MgO)換算し、また含有するLa, YおよびYbを含む希土類元素(RE)から選択される少なくとも1種の元素を酸化物(RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)換算し、それら酸化物換算含有量の合計が0.6~7wt%である窒化ケイ素質焼結体に回路板を接合して構成され、従来に比べて耐熱抵抗性および放熱性が優れたものを提供できる。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

前記窒化ケイ素質粉末の酸素量を0.5wt%未満としたのは、前記窒化ケイ素質粉末を成長核として作用させて窒化ケイ素質焼結体を形成した場合、窒化ケイ素質焼結体を構成する窒化ケイ素質粒子内に固溶する酸素量は、成長核として用いる前記窒化ケイ素質粉末の酸素量に強く依存し、前記窒化ケイ素質粉末の酸素量が高い程、前記窒化ケイ素質粒子内に固溶する酸素量が高くなる。窒化ケイ素質粒子中に含有される酸素により熱伝導媒体であるフォノンの散乱が発生し、窒化ケイ素質焼結体の熱伝導率が低下する。100W/m・K以上という従来の窒化ケイ素質焼結体では得られなかった高い熱伝導率を発現するには、窒化ケイ素質粉末の含有酸素量を0.5wt%未満に抑えて、最終的に得られる窒化ケイ素質焼結体の酸素量を低減することが必要不可欠である。

#### 【0021】

窒化ケイ素質粉末中のF e含有量およびA l含有量がそれぞれ1 0 0 p p m超では窒化ケイ素粒子内にF eまたはA lが顕著に固溶し、この固溶部分で熱伝導媒体であるフォノンの散乱を生じ、窒化ケイ素質焼結体の熱伝導率を低下させる。したがって1 0 0 W / m · K以上の熱伝導率を得るには窒化ケイ素質粉末中のF e含有量およびA l含有量をそれぞれ1 0 0 p p m以下に制御することが肝要である。

#### 【 0 0 2 2 】

前記 分率が3 0 ~ 1 0 0 %の窒化ケイ素質粉末と 型窒化ケイ素質粉末との比率は1 ~ 5 0 w t % : 9 9 ~ 5 0 w t %が好ましい。前記 分率が3 0 ~ 1 0 0 %の窒化ケイ素質粉末の比率が1 w t %未満では成長核としての効果はあるものの、添加量が少ないために作用する成長核の数が少なく、異常粒成長が起こりミクロ組織中に大きな粒子を均一分散できなくなり、曲げ強度が低下する。また、5 0 w t %超では成長核の数が多くなり、粒成長の過程で、粒子同士が互いに衝突するため成長阻害が起こり、強度は維持できるが、発達した柱状粒子からなる窒化ケイ素質焼結体のミクロ組織を得られず、従来に比べて高い熱伝導率を実現困難になる。

10

#### 【 0 0 2 3 】

M gおよびYは焼結助剤として有用であり、窒化ケイ素質原料粉末の緻密化に有効である。これらの元素は窒化ケイ素質焼結体を構成する第1ミクロ組織成分である窒化ケイ素質粒子に対する固溶度が小さいので、窒化ケイ素粒子、ひいては窒化ケイ素質焼結体の熱伝導率を高い水準に保つことができる。

#### 【 0 0 2 4 】

Yと同様に窒化ケイ素質粒子に対する固溶度が小さく、焼結助剤として有用な元素として、L a , C e , N d , P m , S m , E u , G d , D y , H o , E r , T m , Y bおよびL uの群から選択される少なくとも1種の希土類元素が挙げられる。そのうち、温度および圧力が高くなり過ぎずに焼成ができる点でL a , C e , G d , D yおよびY bの群から選択される少なくとも1種の希土類元素が好ましい。

20

#### 【 0 0 2 5 】

本発明の窒化ケイ素質焼結体からなる基板は高強度、高靱性ならびに高熱伝導率の特性を生かして、パワ - 半導体用基板またはマルチチップモジュール用基板などの各種基板、あるいはペルチェ素子用熱伝板、または各種発熱素子用ヒ - トシンクなどの電子部品用部材に好適である。

30

#### 【 0 0 2 6 】

本発明の窒化ケイ素質焼結体を半導体素子用基板として用いた場合、半導体素子の作動に伴う繰り返しの熱サイクルを受けたときの前記基板のクラックの発生が抑えられ、耐熱衝撃性ならびに耐熱サイクル性が著しく向上し、信頼性に優れたものとなる。また、高出力化および高集積化を指向する半導体素子を搭載した場合でも、熱抵抗特性の劣化が少なく、優れた放熱特性を発揮する。さらに、優れた機械的特性により本来の基板材料としての機能だけでなく、それ自体が構造部材を兼ねることができるため、基板ユニット自体の構造を簡略化できる。

#### 【 0 0 2 7 】

また、本発明の窒化ケイ素質焼結体は、上述の電子部品用部材以外に熱衝撃および熱疲労の耐熱抵抗特性が要求される材料に幅広く利用できる。構造用部材として、各種の熱交換器部品や熱機関用部品、アルミニウムや亜鉛等の金属溶解の分野で用いられるヒーターチューブ、ストークス、ダイカストスリーブ、溶湯攪拌用プロペラ、ラドル、あるいは熱電対保護管等に適用できる。また、アルミニウム、亜鉛等の熔融金属めっきラインで用いられるシンクロール、サポートロール、軸受、あるいは軸等に適用することにより、急激な加熱や冷却に対して耐割れ性に富んだ部材となり得る。また、鉄鋼あるいは非鉄の加工分野では、圧延ロール、スキーズロール、ガイドローラ、線引きダイス、あるいは工具用チップ等に用いられ、被加工物との接触時の放熱性が良好なため、耐熱疲労性および耐熱衝撃性を改善することができ、これにより摩耗が少なく、熱応力割れを生じにくくできる。

40

#### 【 0 0 2 8 】

50

さらに、スパッタターゲット部材にも適用でき、例えば磁気記録装置のMRヘッド、GMRヘッド、またはTMRヘッドなどに用いられる電気絶縁膜の形成や、熱転写プリンターのサーマルヘッドなどに用いられる耐摩耗性皮膜の形成に好適である。スパッタして得られる被膜は、本質的に高熱伝導特性を持つとともに、スパッタレートも十分高くでき、被膜の電氣的絶縁耐圧が高いものとなる。このため、このスパッタターゲットで形成したMRヘッド、GMRヘッド、またはTMRヘッド用の電気絶縁性被膜は高熱伝導ならびに高耐電圧の特性を有するので、素子の高発熱密度化や絶縁性被膜の薄膜化が図れる。また、このスパッタターゲットで形成したサーマルヘッド用の耐摩耗性被膜は、窒化ケイ素本来の特性により耐摩耗性が良好であることはもとより、高熱伝導性のため熱抵抗が小さくできるので印字速度を高めることができる。

10

【0029】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、それら実施例により本発明が限定されるものではない。

(実施例1)

含有酸素量がSiO<sub>2</sub>換算で2.0wt%未満、平均粒子径0.2~2.0μmのイミド分解法による窒化ケイ素質粉末をBN製るつばに充填し、次いで常圧~1.0MPa(10気圧)のN<sub>2</sub>雰囲気中にて1400~1950で1~20時間加熱する熱処理を施し、次いで室温まで冷却した。得られた窒化ケイ素質粉末の分率は90~100%であり、酸素含有量は0.2~0.4wt%であった。図1に得られた窒化ケイ素質粉末例のSEM観察像を示す。当該粉末の分率は100%、酸素量は0.2wt%、FeおよびAl量はそれぞれ、50ppmおよび40ppmである。当該粉末には粒子の長軸方向と平行に溝部が形成されており、これは気相を介して粒成長が起こる場合の特徴で、特に酸素量が微量であるほど顕著となることが実証された。当該粉末の次いで、得られた型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を主体とする粉末窒化ケイ素質粉末5~30重量部と、酸素含有量が0.3~1.5wt%であり平均粒子径0.5μmの型窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)粉末99.5~66重量部とを配合し、さらに焼結助剤として平均粒子径0.2μmのMgO粉末、および平均粒子径0.2~2.0μmの表1に記載されるRE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>粉末(焼結助剤)を配合し、さらに2wt%の分散剤(レオガードGP)を配合し、エタノールを満たしたボ-ルミル容器中に投入し、次いで混合した。得られた混合物を真空乾燥し、次いで目開き150μmの篩を通して造粒した。次に、プレス機により直径20mm×厚さ10mmおよび直径100mm×厚さ15mmのディスク状の成形体を圧力3tonのCIP成形により得た。次いで1750~1900, 0.9MPa(9気圧)の窒素ガス雰囲気中で5時間焼成した。得られた窒化ケイ素質粉末のFe, Alの不純物分析はプラズマ発光分析(ICP)法により行った。また、酸素含有量は赤外線加熱吸収法により測定した。また得られた窒化ケイ素質粉末の分率はCu-K線をを用いたX線回折強度比から式(1)により求めた。

20

30

$$\beta \text{分率}(\%) = \{(I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}) / (I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)} + I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(201)})\} \times 100 \quad (1)$$

40

I<sub>(101)</sub> : 型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(101)面回折ビ-ク強度,  
 I<sub>(210)</sub> : 型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(210)面回折ビ-ク強度,  
 I<sub>(102)</sub> : 型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(102)面回折ビ-ク強度,  
 I<sub>(201)</sub> : 型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(201)面回折ビ-ク強度。

また、得られた窒化ケイ素質粉末の平均粒子径および平均アスペクト比は、SEM観察にて観察倍率×2000倍で得られたSEM写真を用い、200μm×500μm視野面積内にある計500個の窒化ケイ素質粒子を無作為に選定して画像解析装置により最小径と最大径を測定し、その平均値を求めて評価した。次に得られた窒化ケイ素質焼結体から、直径10mm×厚さ3mmの熱伝導率および密度測定用の試験片、ならびに縦3mm×横4mm×長さ40mmの曲げ試験片を採取した。密度はマイクロメ-タにより寸法を測定

50

し、また重量を測定し、算出した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法により常温での比熱および熱拡散率を測定し熱伝導率を算出した。３点曲げ強度は常温にてＪＩＳ Ｒ１６０６に準拠して測定を行った。以上の製造条件の概略および評価結果を、表１，２の試料Ｎｏ．１～１１に示す。

【００３０】

（比較例１）

表１に記載の製造条件とした以外は実施例１と同様にして 分率の異なる窒化ケイ素質粉末を作製した。次いで得られた窒化ケイ素質粉末を用いて窒化ケイ素質焼結体を作製し、評価した。以上の製造条件の概略および評価結果を、表１，２の試料Ｎｏ．３１～４１に示す。

【００３１】

【表１】

試料 No	焼結助剤の含有量(w t %)			M g O / R E <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	温度 (℃)	時間 (Hr)	窒素圧 (MPa)
	M g O	R <sub>x</sub> O <sub>y</sub>					
		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
1	1 . 0	—	—	—	1 7 5 0	5	0 . 9
2	7 . 0	—	—	—	1 8 5 0	5	0 . 9
3	3 . 0	0 . 1	—	3 0	1 8 5 0	5	0 . 9
4	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
5	3 . 0	—	1. 0La2O3	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
6	3 . 0	—	1. 0CeO2	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
7	3 . 0	—	1. 0Dy2O3	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
8	3 . 0	—	1. 0Gd2O3	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
9	3 . 0	—	1. 0Yb2O3	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
1 0	3 . 0	1 . 0	1. 0La2O3	1 . 5	1 8 5 0	5	0 . 9
1 1	3 . 0	1 . 0	1. 0Yb2O3	1 . 5	1 8 5 0	5	0 . 9
3 1	3 . 0	—	1. 0Yb2O3	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
3 2	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
3 3	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
3 4	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
3 5	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 9 0 0	5	0 . 9
3 6	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
3 7	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
3 8	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 9 0 0	5	0 . 9
3 9	3 . 0	1 . 0	—	3 . 0	1 8 5 0	5	0 . 9
4 0	0 . 5	—	—	—	1 9 0 0	5	0 . 9
4 1	8 . 0	—	—	—	1 8 5 0	5	0 . 9

【００３２】

【表２】

試料 No	窒化ケイ素粉末							密度 (%)	熱伝導率 (W/m. K)	曲げ 強度 (MPa)
	β 分率 (%)	不純物量			平均 粒子径 (μm)	アスペ クト比	添加量 (wt%)			
		O (wt%)	Fe (ppm)	Al (ppm)						
1	90	0.3	30	50	2	5	10	99.1	110	850
2	90	0.3	30	50	2	5	10	99.0	115	820
3	90	0.3	30	50	2	5	10	99.2	120	810
4	90	0.3	50	70	5	6	15	99.1	125	790
5	100	0.4	50	70	5	6	15	98.6	130	780
6	100	0.4	50	70	5	6	15	99.0	140	765
7	100	0.4	70	50	3	6	30	98.9	155	720
8	100	0.4	70	50	3	4	30	98.7	150	710
9	100	0.4	70	50	2	4	30	98.8	145	720
10	100	0.3	50	50	2	4	30	99.0	140	705
11	100	0.3	50	50	2	5	30	98.9	125	710
31	25	0.3	30	50	2	5	10	99.5	70	520
32	90	1.0	30	50	2	5	10	99.6	70	700
33	90	0.3	500	50	2	5	10	99.0	65	680
34	100	0.3	30	500	2	5	10	99.1	55	680
35	100	0.3	30	30	0.1	5	10	99.2	60	700
36	100	0.2	30	20	12.0	5	10	85.0	60	560
37	100	0.2	50	20	3	15	10	86.0	75	550
38	100	0.2	50	20	3	5	0.5	99.3	77	580
39	100	0.2	50	40	3	5	60	85.0	70	580
40	90	0.4	50	50	2	5	5	81.0	40	500
41	90	0.4	50	50	2	5	5	99.0	55	620

## 【0033】

表1および表2の試料No. 1～11から、以下の知見が得られた。  
 成長核として添加する窒化ケイ素質粉末の分率が30%以上、不純物としての酸素含有量が0.5wt%以下、Fe含有量が100ppm以下、およびAl含有量が100ppm以下であり、平均粒子径が0.2～10 $\mu\text{m}$ 、アスペクト比が10以下、および化率が30%以上の前記窒化ケイ素質粉末の配合量を1～50wt%とし得られた窒化ケイ素質焼結体は、常温における熱伝導率が100w/(m・K)以上になり、かつ常温における3点曲げ強度が600MPa以上になる。従来技術による窒化ケイ素質焼結体の熱伝導率40w/(m・K)程度であり、熱伝導率を飛躍的に高めることができた。また、焼結助剤として、Mgを酸化マグネシウム(MgO)換算し、Y, La, Ce, Dy, GdおよびYbを酸化物(RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)換算して、それら酸化物換算含有量の合計が0.6～7.0wt%であり、かつ(MgO/RE<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)(重量比)が1～70のものは熱伝導率が100w/(m・K)以上でかつ曲げ強度が600MPa以上を得られた。

## 【0034】

これに対し、表1, 2の比較例1の試料No. 31～41から以下の知見が得られた。  
 No. 31では、窒化ケイ素質粒子の分率が30%未満では曲げ強度が顕著に低下し500MPa程度になる。  
 またNo. 32では、窒化ケイ素質粉末中に不可避に含有する酸素量が0.5wt超では熱伝導率が70w/(m・K)以下に劣化する。  
 またNo. 33およびNo. 34では、窒化ケイ素質粉末中に含有する不純物のFeおよびAlの含有量がそれぞれ100ppmを超えると熱伝導率が65w/(m・K)以下に低下する。  
 またNo. 35およびNo. 36では、窒化ケイ素質粉末の平均粒子径が0.2 $\mu\text{m}$ 未満

では熱伝導率は  $60 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$  以下に低下し、 $10 \mu\text{m}$  より大きい場合には緻密な焼結体が得られず熱伝導率は  $60 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$  以下になり曲げ強度は  $600 \text{ MPa}$  以下に低下する。

また No. 37 では、窒化ケイ素質粉末のアスペクト比が 10 以上では、緻密な焼結体が得られず、曲げ強度は  $600 \text{ MPa}$  以下に低下した。

また No. 38 および No. 39 では、窒化ケイ素質粉末の添加量が 1.0 wt % 未満では曲げ強度は  $600 \text{ MPa}$  以下に低下し、5.0 wt % より大きい場合には熱伝導率は  $70 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$  以下に低下した。

また No. 40 および No. 41 では、焼結助剤成分が 0.6 wt % 未満では焼結体の密度が低下し、このために熱伝導率および曲げ強度は著しく低下した。また焼結助剤成分が 7.0 wt % を超えると焼成過程で十分なガラス相が生成するので焼結体の緻密化は達成されたが、その反面、低熱伝導相である粒界相の増加により熱伝導率は  $60 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$  以下に低下した。

#### 【0035】

##### (実施例2)

実施例1で作製した 化率が30%以上の窒化ケイ素質粉末に3wt%MgO、1wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ の焼結助剤を添加した混合粉末を作製した。次いで、アミン系の分散剤を2wt%添加したトルエン・ブタノール溶液を満たしたボールミルの樹脂製ポット中に作製した混合粉末および粉碎媒体の窒化ケイ素質製ボールを投入し、48時間湿式混合した。次いで、前記ポット中の混合粉末100重量部に対しポリビニル系の有機バインダーを15重量部および可塑剤(ジメチルフタレ-ト)を5重量部添加し、次いで48時間湿式混合しシート成形用スラリーを得た。この成形用スラリーを調整後、ドクターブレード法によりグリーンシート成形した。次いで、成形したグリーンシートを空气中400~600 で2~5時間加熱することにより、予め添加し有機バインダー成分を十分に脱脂(除去)した。次いで脱脂体を0.9MPa(9気圧)の窒素雰囲気中で1850 x 5時間の焼成を行い、次いで同窒素雰囲気中で1900 x 24時間の熱処理を行い、その後室温に冷却した、得られた窒化ケイ素質焼結体シートに機械加工を施し縦50mm x 横50mm x 厚さ0.6mmの半導体装置用の基板を製造した。この窒化ケイ素質焼結体製基板を用いて図2に示す回路基板を作製した。図2において、回路基板1は作製した前記縦50mm x 横50mm x 厚さ0.6mmの寸法の窒化ケイ素質焼結体製基板2の表面に銅製回路板3を設け、前記基板2の裏面に銅板4をろう材5により接合して構成されている。この回路基板1に対し、3点曲げ強度の評価および耐熱サイクル試験を行った。その結果、曲げ強度が600MPa以上と大きく、回路基板1の実装工程における締め付け割れおよびはんだ付け工程時の熱応力に起因するクラックの発生する頻度がほぼ見られなくなり、回路基板を使用した半導体装置の製造歩留まりを大幅に改善できることが実証された。また、耐熱サイクル試験は、-40 での冷却を20分、室温での保持を10分および180 における加熱を20分とする昇温/降温サイクルを1サイクルとし、これを繰り返し付与し、基板部にクラック等が発生するまでのサイクル数を測定した。その結果、1000サイクル経過後においても窒化ケイ素質焼結体製基板2の割れや銅製回路板2の剥離はなく、優れた耐久性と信頼性を兼備することが確認された。また、1000サイクル経過後においても耐電圧特性の低下は発生しなかった。

#### 【0036】

以上記述の通り、本発明の窒化ケイ素質粉末の製造方法は、凝集したり表面に酸化物が付着することがなく、粉碎ならびに酸処理工程などの面倒で手間の掛かる工程を必要としないので生産性に優れています。また本発明の窒化ケイ素質焼結体の製造方法によれば、窒化ケイ素質焼結体が本来有する高強度/高靱性に加えて高い熱伝導率を具備させることができるので、半導体素子用基板として用いた場合に半導体素子の作動に伴う繰り返しの熱サイクルによって基板にクラックが発生することが少なく、耐熱衝撃性ならびに耐熱サイクル性を著しく向上することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

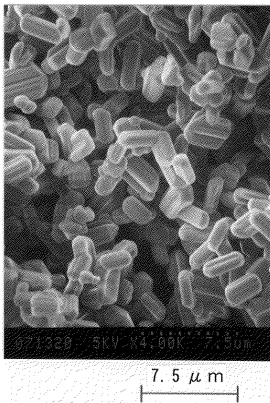
【図 1】本発明の代表的な窒化ケイ素質粉末を走査型電子顕微鏡により撮影した写真である。

【図 2】本発明の回路基板の要部断面図を示す。

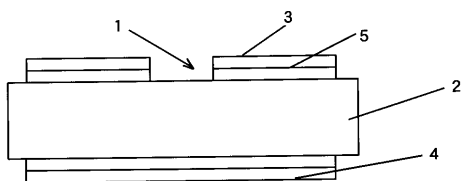
【符号の説明】

1 回路基板、 2 基板、 3 銅製回路板、 4 銅板、 5 ろう材。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 177307 (JP, A)  
特開平09 - 030866 (JP, A)  
特開平11 - 349381 (JP, A)  
特開平6 - 166504 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C01B 21/068  
C04B 35/626