

(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
2016年7月28日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117553 A1

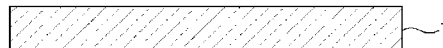
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/584 (2006.01) H01L 23/36 (2006.01)
H01L 23/12 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
H01L 23/13 (2006.01) H05K 1/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051427
- (22) 国際出願日: 2016年1月19日(19.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-011334 2015年1月23日(23.01.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 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]; 〒2358522 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).
- (74) 代理人: 特許業務法人 東京国際特許事務所 (TOKYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2階 Tokyo (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 COMPACT HAVING HIGH THERMAL CONDUCTIVITY, SILICON NITRIDE SUBSTRATE AND SILICON NITRIDE CIRCUIT SUBSTRATE USING SAME, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 高熱伝導性窒化珪素焼結体、それを用いた窒化珪素基板および窒化珪素回路基板並びに半導体装置



(57) Abstract: A high-thermal-conductivity silicon nitride sintered compact having a thermal conductivity of 50 W/m·K or higher and a three-point bending strength of 600 MPa or greater, wherein the silicon nitride sintered compact is characterized in that when an arbitrary cross-section of the silicon nitride sintered compact is subjected to XRD analysis, the peak ratio $(I_{29.3^\circ})/(I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ is in the range of 0.01-0.08 and the peak ratio $(I_{29.7^\circ})/(I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ is in the range of 0.02-0.16, where $I_{29.3^\circ}$, $I_{29.7^\circ}$, $I_{27.0^\circ}$, and $I_{36.1^\circ}$ are the strongest peak intensities detected at diffraction angles of $29.3 \pm 0.2^\circ$, $29.7 \pm 0.2^\circ$, $27.0 \pm 0.2^\circ$, and $36.1 \pm 0.2^\circ$, respectively. The above configuration makes it possible to provide a silicon nitride sintered compact having high thermal conductivity of 50 W/m·K or higher and excellent insulating properties and strength.

(57) 要約: 熱伝導率が $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であり、3点曲げ強度が 600 MPa 以上である高熱伝導性窒化珪素焼結体において、窒化珪素焼結体の任意の断面をXRD分析したとき、回折角 $29.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $29.7 \pm 0.2^\circ$ 、 $27.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.2^\circ$ で検出される最強ピーク強度 $I_{29.3^\circ}$ 、 $I_{29.7^\circ}$ 、 $I_{27.0^\circ}$ 、 $I_{36.1^\circ}$ としたときに、ピーク比 $(I_{29.3^\circ})/(I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が $0.01 \sim 0.08$ を満たし、かつ、ピーク比 $(I_{29.7^\circ})/(I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が $0.02 \sim 0.16$ を満たすことを特徴とする窒化珪素焼結体である。上記構成によれば、熱伝導率が $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上と高く、絶縁性および強度が優れた窒化珪素焼結体を提供できる。

WO 2016/117553 A1

明 細 書

発明の名称：

高熱伝導性窒化珪素焼結体、それを用いた窒化珪素基板および窒化珪素回路基板並びに半導体装置

技術分野

[0001] 実施形態は、高熱伝導性窒化珪素焼結体、それを用いた窒化珪素基板および窒化珪素回路基板並びに半導体装置に関するものである。

背景技術

[0002] 窒化珪素焼結体は、その構造強度の高さを活かしてベアリングボールなどの耐摩耗性部材に広く使用されている。耐摩耗性部材に使用される従来の窒化珪素焼結体は、3点曲げ強度が900MPa以上の高強度化を図り得る一方、熱伝導率は20W/m・K以下と低かった。

近年、窒化珪素焼結体の高強度性を活かす用途として半導体用基板が挙げられる。特許第3797905号公報（特許文献1）には、熱伝導率が50W/m・K以上であり、3点曲げ強度が500MPa以上である窒化珪素焼結体から成る窒化珪素基板が開示されている。特許文献1では、粒界相中の最大気孔径を0.3μm以下にすることにより、窒化珪素基板の厚さを0.3～1.5mmにしたとしても電流リーク値を1000nA以下と小さくすることができることが記載されている。

電流リーク値は、一定条件の交流電圧を印加したときに窒化珪素基板の表裏間に流れる電流値を示すものである。この電流リーク値が小さいほど窒化珪素基板の絶縁性が高いことを示している。窒化珪素基板の絶縁性が低いと表裏間が導通してしまう結果、半導体装置が誤動作を生じる原因となってしまう。

また、半導体基板には、良好な放熱性が求められる。半導体素子は、Si半導体、SiC半導体など様々なものがある。半導体素子の高出力化に伴いジャンクション温度は100℃程度から200℃程度まで上昇していく。半

導体基板の放熱性を向上させるためには、窒化珪素焼結体の熱伝導率を上げること、窒化珪素基板を薄くする対策等が挙げられる。特に、窒化珪素基板を薄くできれば、半導体装置の小型軽量化も実現することができる。この際、セラミックスと金属電極などのように異種材料では、それぞれの熱膨張率の差などから接合部に歪応力が生じるため、窒化珪素基板には一定以上の材料強度が要求され、機械的な強度の向上も求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第3797905号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の窒化珪素基板では板厚を0.30mm未満と薄くした場合の絶縁性が必ずしも十分とは言えない問題点があった。

本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、強度と絶縁耐圧性とを共に向上させた窒化珪素焼結体を提供することにより、窒化珪素基板を薄型化したとしても優れた絶縁性を確保することができる回路基板等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

[0005] 実施形態に係る窒化珪素焼結体は、熱伝導率が $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、3点曲げ強度が 600 MPa 以上である高熱伝導性窒化珪素焼結体において、窒化珪素焼結体の任意の断面をXRD分析したとき、回折角 $29.3\pm0.2^\circ$ 、 $29.7\pm0.2^\circ$ 、 $27.0\pm0.2^\circ$ 、 $36.1\pm0.2^\circ$ で検出される最強ピーク強度を $I_{29.3^\circ}$ 、 $I_{29.7^\circ}$ 、 $I_{27.0^\circ}$ 、 $I_{36.1^\circ}$ としたときに、ピーク比 $(I_{29.3^\circ})/(I_{27.0^\circ}+I_{36.1^\circ})$ が $0.01\sim0.08$ を満たし、かつ、ピーク比 $(I_{29.7^\circ})/(I_{27.0^\circ}+I_{36.1^\circ})$ が $0.02\sim0.16$ を満たすことを特徴とするものである。

発明の効果

[0006] 実施形態に係る窒化珪素焼結体は、任意の断面をXRD分析したときに所定のピーク比を満たしている。これにより、熱伝導率および強度を向上させることができる。また、絶縁耐圧が優れている。そのため、基板を薄型化したとしても、優れた絶縁性を維持することができる。そのため、実施形態に係る窒化珪素基板を用いた窒化珪素回路基板は絶縁性が良好である。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施形態に係る窒化珪素基板の一例を示す断面図である。

[図2]実施形態に係る窒化珪素回路基板の一例を示す断面図である。

[図3]実施形態に係る窒化珪素焼結体の焼結組織の一例を示す組織図である。

発明を実施するための形態

[0008] 実施形態に係る高熱伝導性窒化珪素焼結体は、熱伝導率が $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、3点曲げ強度が 600 MPa 以上である高熱伝導性窒化珪素焼結体において、窒化珪素焼結体の任意の断面をXRD分析したとき、回折角 $29.3\pm0.2^\circ$ 、 $29.7\pm0.2^\circ$ 、 $27.0\pm0.2^\circ$ 、 $36.1\pm0.2^\circ$ で検出される最強ピーク強度 $I_{29.3^\circ}$ 、 $I_{29.7^\circ}$ 、 $I_{27.0^\circ}$ 、 $I_{36.1^\circ}$ としたときに、

ピーク比 $(I_{29.3^\circ})/(I_{27.0^\circ}+I_{36.1^\circ})$ が $0.01\sim0.08$ を満たし、

かつ、ピーク比 $(I_{29.7^\circ})/(I_{27.0^\circ}+I_{36.1^\circ})$ が $0.02\sim0.18$ を満たすことを特徴とするものである。

熱伝導率は $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上かつ3点曲げ強度は 600 MPa 以上である。熱伝導率が $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満では熱伝導率が低いため放熱性が不十分となる。また、3点曲げ強度が 600 MPa 未満では焼結体の構造強度が不十分となる。

[0009] 次に、窒化珪素焼結体の任意の断面をXRD分析したとき、回折角 $29.3\pm0.2^\circ$ 、 $29.7\pm0.2^\circ$ 、 $27.0\pm0.2^\circ$ 、 $36.1\pm0.2^\circ$ にピークが検出される。また、それぞれの最強ピークを $I_{29.3^\circ}$ 、 $I_{29.7^\circ}$ 、 $I_{27.0^\circ}$ 、 $I_{36.1^\circ}$ としたとき、ピーク比 $(I_{29.3^\circ})/(I_{27.0^\circ}+I_{36.1^\circ})$

$I_{36.1^\circ}$) が 0.01~0.08 を満たし、かつ、ピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が 0.02~0.16 を満たすことを特徴とするものである。

[0010] ここで XRD 分析条件について説明する。XRD 分析は窒化珪素焼結体の任意の断面を測定面とする。測定面は表面粗さ R_a が $0.05 \mu m$ 以下に研磨された研磨面とする。XRD 分析は、Cu ターゲット ($Cu-K\alpha$) を使用し、管電圧を $40 kV$ とし、管電流を $40 mA$ とし、スキャンスピードを $2.0^\circ / min$ とし、スリット (RS) を $0.15 mm$ とし、走査範囲 (2θ) を $10^\circ \sim 50^\circ$ にして実施するものとする。

[0011] XRD 分析によってピークが検出されるということは窒化珪素焼結体が所定の結晶化合物を具備していることを示している。

$I_{29.3^\circ}$ および $I_{29.7^\circ}$ は粒界相に存在する化合物結晶に基づくピークである。また、 $I_{27.0^\circ}$ および $I_{36.1^\circ}$ は β 型窒化珪素結晶に基づくピークである。粒界相は、焼結助剤成分を主成分とする化合物相である。化合物相は、焼結助剤が反応したもの、焼結助剤同士が反応したもの、焼結助剤と窒化珪素または不純物酸素が反応したものといった反応相が主成分となる。

また、ピーク高さは、特定の化合物結晶の存在量が多くなるほど大きくなる。また、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が 0.01~0.08 を満たし、かつ、ピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が 0.02~0.16 を満たすということは、化合物結晶が所定量存在していることを意味している。

[0012] 粒界相は、化合物結晶相と非晶質相（ガラス相）とから構成されている。焼結助剤は、主に金属酸化物が使用される。そのため、粒界相は金属酸化物（複合酸化物含む）が主体となる。一般的に化合物結晶相は非晶質相と比較して硬いため、化合物結晶は粒界相を強化する成分となる。粒界相を強化することにより、窒化珪素焼結体の強度を向上させることができる。また、結晶化合物は非晶質相より熱伝導率が高い。そのため、粒界相に化合物結晶を存在させることにより、窒化珪素焼結体の熱伝導率を上げることができる。

ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ とピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ とを前述の範囲に制御することにより、高強度と高熱伝導性とを同時に得ることができる。

[0013] 実施形態に係る窒化珪素焼結体は、任意の断面、つまりはどの断面をXRD分析したとしても、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が0.01～0.08を満たし、かつ、ピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が0.02～0.16を満たしている。このため、粒界相中に存在する化合物結晶の組成や存在量が均質化されている。化合物結晶の組成や存在量が均質化されていると、窒化珪素焼結体中の絶縁耐圧のばらつきを低減することができる。

この結果、この焼結体を薄型の窒化珪素基板に適用したとしても、優れた絶縁性を確保することができる。前述のピーク比が小さいと化合物結晶が少ないため高強度、高熱伝導性、絶縁耐圧を向上させる効果が十分得られない。また、前述のピーク比が大きいと、化合物結晶が多くなりすぎる。化合物結晶が多くなりすぎると、 β 型窒化珪素結晶の量が減るため機械的強度が低下する。

また、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ は0.01～0.05の範囲であることがより好ましい。また、ピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ は0.02～0.13の範囲であることがより好ましい。

[0014] また、 $I_{29.3^\circ}$ および $I_{29.7^\circ}$ は、希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶に応じたピークであることが好ましい。また、希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶は、構成元素は同じで組成比が異なる化合物結晶を2種以上含有することが好ましい。

[0015] 希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶は、構成元素として希土類元素、ハフニウム(Hf)、酸素(O)を有する結晶相である。希土類元素は、Y(イットリウム)、La(ランタン)、Ce(セリウム)、Pr(プラセオジウム)、Nd(ネオジウム)、Pm(プロメチウム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユーロピウム)、Gd(ガドリウム)、Tb(テルビウム)、

D y (ジスプロシウム)、H o (ホルミウム)、E r (エルビウム)、T m (ツリウム)、Y b (イットルビウム)、L u (ルテチウム) から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶は、希土類元素、ハフニウム、酸素の価数が異なる様々な化合物結晶から構成することができる。そのため、 $1_{29.3^\circ}$ および $1_{29.7^\circ}$ にピークが出現する化合物結晶を存在させることが可能となる。特に、イットリウム (Y) は、価数の異なる化合物結晶を構成できるので好ましい。同様に、エルビウム (E r) も価数の異なる化合物結晶を構成できるので好ましい。なお、Y と E r との比較では Y の方が、価格が安いので好ましい。

[0016] イットリウム－ハフニウム－酸素系化合物結晶としては、 $Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶、 $Y_{0.1}Hf_{0.9}O_{1.95}$ 結晶、などが挙げられる。実施形態に係る窒化珪素焼結体は、 $Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶、 $Y_{0.1}Hf_{0.9}O_{1.95}$ 結晶から選ばれる2種以上を存在させることが好ましい。特に、 $Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶および $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶の2種が存在することが好ましい。 $Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶は $1_{29.3^\circ}$ のピークを得ることができる。また、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶は $1_{29.7^\circ}$ のピークを得ることができる。

また、エルビウム－ハフニウム－酸素系化合物結晶としては、 $Er_{1.57}Hf_{0.32}O_3$ 結晶、 $Er_4Hf_3O_{12}$ 結晶、 $Er_{0.67}Hf_{0.33}O_{1.67}$ 結晶、などが挙げられる。 $Er_{1.57}Hf_{0.32}O_3$ 結晶は $1_{29.3^\circ}$ のピークが得られる。また、 $Er_4Hf_3O_{12}$ 結晶または $Er_{0.67}Hf_{0.33}O_{1.67}$ 結晶は、 $1_{29.7^\circ}$ のピークが得られる。

また、希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶の定性分析は、TEM－EDX分析により実施するものとする。TEMは透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope) のことである。また、EDXはエネルギー分散型X線分光法 (Energy Dispersive X-ray spectrometry) のことである。TEM－EDX分析とは、TEMとEDXを組み合わせた分析方法のことである。

ある。

[0017] 希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶の組成としては希土類元素の原子比が大きな組成構成であることが好ましい。そのため、Y－Hf－O系化合物結晶ではYの原子比が大きなものであることが好ましい。希土類元素、特にY元素は窒化珪素の柱状化成長を促進する元素であり、焼結体の高強度化に寄与する。希土類元素の比率が大きい結晶相を持つことは、希土類元素の粒界への均質な分散による粒成長と、希土類元素－Hf－O系化合物結晶相での固定化（粒界相の強化）とを両立させることができる。その結果、粒界相の欠陥が減少し、強度および絶縁性の改善につながる。同様に、Er－Hf－O系化合物結晶の場合もErの原子比が大きなものが好ましい。

また、希土類元素のような原子半径の大きなものは粒界への拡散に対し、拡散律速となり易い。つまり原子半径の大きな希土類元素は拡散速度が遅いため、不均一な粒界相を形成し易くなる。それに対し、Hfを適量加えることにより拡散を促進させることができる。拡散を促進させることにより、窒化珪素の柱状化に伴う緻密化促進を図ることができる。また、希土類元素－Hf－O系化合物結晶相を分散した均一な粒界相を得ることが可能となる。その結果、薄型基板にした場合においても強度と絶縁性との両立を図ることができる。

[0018] また、イットリウム－ハフニウム－酸素系化合物結晶を存在させることにより、イットリウム以外の希土類元素を添加しない場合でも優れた特性を示すことができる。例えば、特許文献1では Y_2O_3 と Er_2O_3 を併用したものが開示されている。実施形態では希土類元素が Y_2O_3 のみであっても優れた特性が得られるのでコストダウンの効果も得られる。

[0019] また、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ とピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ との和が0.03～0.20を満たすことが好ましい。前述のようにピーク比は、特定の化合物結晶の存在量によって決まる。ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ とピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ との和を0.03～0.20の範囲内にすること

により、化合物結晶の量が適正化されて、熱伝導率、強度、絶縁耐压の特性が向上する。また、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ とピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ との和が 0.03～0.15 の範囲であることがより好ましい。

また、回折角 $34.8 \pm 0.2^\circ$ で検出される最強ピーク強度を $I_{34.8^\circ}$ としたとき、ピーク比 $(I_{34.8^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が 0.02 以下（ゼロ含む）であることが好ましい。 $I_{34.8^\circ}$ は $Y_{0.1}Hf_{0.9}O_{1.95}$ 結晶が存在すると検出されるピークである。 $Y_{0.1}Hf_{0.9}O_{1.95}$ 結晶の存在量が増えると、 $Y_{1.6}Hf_{0.5}O_5$ 結晶または $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶の存在量が減少するおそれがある。その結果、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ とピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ とが小さくなるおそれがある。

[0020] また、希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶は、希土類元素、ハフニウム、酸素の 3 原系が好ましいが、他の元素を構成元素としたものであってもよい。他の元素としては、希土類元素またはハフニウム以外の焼結助剤成分が挙げられる。このような焼結助剤としては、Mg 成分、Ca 成分が好ましい。また、希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶の構成元素として窒素（N）を含んでも良い。

[0021] また、窒化珪素焼結体中の希土類元素の含有量は酸化物換算で 3～10 質量%、さらには 5～9 質量%であることが好ましい。なお、酸化物換算は、希土類元素を R としたとき、 R_2O_3 にて換算するものとする。

また、Hf の含有量は酸化物換算で 0.5～5 質量%、さらには 1～3 質量%であることが好ましい。なお、酸化物換算は HfO_2 にて行うものとする。

また、希土類元素の含有量（酸化物換算）と Hf の含有量（酸化物換算）との合計値が 6 質量%以上となることが好ましい。

また、質量比〔希土類元素の含有量（酸化物換算）／Hf の含有量（酸化物換算）〕が 2 以上 6 以下であることが好ましい。希土類元素と Hf との合

計量および質量比を調整しておくこと、所定のXRDピークを有する化合物結晶相を形成し易くなる。このことは、前述の窒化珪素の柱状化に伴う緻密化促進および希土類元素－Hf－O系化合物結晶相を分散した均一な粒界相の形成につながる。

また、実施形態に係る窒化珪素焼結体は、希土類元素およびHf以外の元素を5質量%以下（ゼロ含む）含有してもよい。含有する成分としては、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Al（アルミニウム）から選択される1種または2種以上が挙げられる。Mg含有量は酸化物換算で0.1～4質量%が好ましい。なお、酸化物換算はMgOにて行うものとする。また、Ca含有量は酸化物換算で0.1～4質量%が好ましい。なお、酸化物換算はCaOにて行うものとする。また、Ti含有量は酸化物換算で0.1～3質量%が好ましい。なお、酸化物換算はTiO₂にて行うものとする。また、Zr含有量は酸化物換算で0.1～3質量%が好ましい。なお、酸化物換算はZrO₂で行うものとする。また、Al含有量は酸化物換算で0.1～3質量%が好ましい。なお、酸化物換算はAl₂O₃で行うものとする。

[0022] 希土類元素、Hfなどの焼結助剤成分は、構成元素として酸素を含む成分として添加することが好ましい。構成元素として酸素を含む成分とは酸化物または炭酸化物が挙げられる。焼結助剤成分の合計量における酸素合計量は0.5～5質量%であることが好ましい。例えば、Y₂O₃を3質量%、HfO₂を1質量%、残部窒化珪素としたときの酸素合計量は次のように求められる。Y₂O₃の分子量は225.8（＝88.9×2＋16×3）、HfO₂の分子量は210.5（＝178.5＋16×2）となる。Y₂O₃中の酸素比率は0.21（＝48／225.8）、HfO₂中の酸素比率は0.15（＝32／210.5）となる。Y₂O₃が3質量%のときの酸素含有量は0.63（＝3×0.21）質量%となる。また、HfO₂が1質量%のときの酸素含有量は0.15（＝1×0.15）質量%となる。焼結助剤成分の合計量における酸素合計量は0.78（＝0.63＋0.15）質量%と求められる。

る。

焼結助剤成分の合計量における酸素合計量が0.5質量%未満では酸素量が少ないため希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶の存在量が少なくなるおそれがある。また、酸素合計量が5質量%を超えて過量であると、粒界相の量が多くなり過ぎるため、強度や熱伝導率が低下するおそれがある。

[0023] 実施形態に係る窒化珪素焼結体は、前述のようなXRDピーク比が出現するように粒界相に化合物結晶を存在させるものである。これにより、熱伝導率が50W/m・K以上であり、3点曲げ強度が600MPa以上である窒化珪素焼結体を得ることができる。また、絶縁耐圧を10kV/mm以上とすることができる。

実施形態に係る窒化珪素焼結体は、窒化珪素基板の構成材として有効である。窒化珪素基板は基板厚さが0.10mm以上0.70mm以下であることが好ましい。基板厚さを0.70mm以下にしたとしても、熱伝導率が50W/m・K以上であり、3点曲げ強度が600MPa以上である窒化珪素焼結体を得ることができる。また、絶縁耐圧を10kV/mm以上とすることができる。

[0024] また、窒化珪素焼結体の任意の断面で、粒界相の最大径が10μm以下であることが好ましい。また、窒化珪素結晶粒子の長径の平均粒径は1～10μmであることが好ましい。また、窒化珪素焼結体中の窒化珪素結晶粒子の長径の最大径は基板厚さの20%以下であることが好ましい。また、窒化珪素焼結体の気孔率が3%以下であることが好ましい。

また、気孔の最大径は1μm以下であることが好ましい。粒界相の最大径、窒化珪素結晶粒子の長径の平均粒径、気孔率、気孔の最大径を制御することにより、粒界相中の化合物結晶の存在割合をさらに均質化することができる。

このため、基板厚さを0.70mm以下、さらには0.30mm未満と薄くしたとしても熱伝導率、強度、絶縁耐圧を向上させることができる。なお、強度維持の観点からすると、基板厚さは0.10mm以上が好ましい。そ

のため、実施形態に係る窒化珪素基板は、基板厚さが0.10mm以上0.70mm以下、さらには0.10mm以上0.30mm未満が好ましい。

[0025] 粒界相の最大径、窒化珪素結晶粒子の長径の平均粒径、基板厚さに対する窒化珪素結晶粒子の長径の最大径の割合、気孔の最大径は、以下の手順で測定する。すなわち、窒化珪素焼結体の任意の断面においてSEM（走査型電子顕微鏡 Scanning Electron Microscope）にて単位面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の拡大写真（3000倍）を撮影する。なお、一視野で単位面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ を撮影できないときは複数視野に分けて撮影しても良いものとする。

拡大写真に写る窒化珪素結晶粒子、粒界相、気孔の最も長い対角線を窒化珪素結晶粒子の長径、粒界相の長径、気孔の長径とする。この作業を拡大写真（単位面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ ）で2枚分実施し、最も大きな長径を窒化珪素結晶粒子の長径の最大径、粒界相の最大径、気孔の最大径とする。また、気孔率はアルキメデス法により測定するものとする。

[0026] 図3に実施形態に係る窒化珪素焼結体の組織の一例を示す。図中、符号5は窒化珪素結晶粒子であり、6は粒界相である。

実施形態に係る窒化珪素焼結体は、 β 型窒化珪素結晶粒子を主体としている。 β 型窒化珪素結晶粒子はアスペクト比が2以上の細長い形状を有している。細長い窒化珪素結晶粒子がランダムに絡み合い、窒化珪素結晶粒子同士の間隙を粒界相で埋める構造となっている。実施形態に係る窒化珪素焼結体は、粒界相に所定のXRDピークを有する化合物結晶を所定のピーク比となるように存在させている。窒化珪素結晶粒子量、窒化珪素結晶粒子サイズ、焼結助剤量、気孔率、気孔サイズによって粒界相のサイズを制御することができる。粒界相の最大径、窒化珪素結晶粒子の長径の平均粒径、気孔率、気孔の最大径を制御することにより、化合物結晶の存在割合をより均質にすることができる。これにより、基板厚さを0.70mm以下、さらには0.30mm未満と薄くした場合においても、絶縁耐圧を10kV/mm以上、さらには20kV/mm以上とすることができる。

[0027] また、粒界相の最大径は $10\mu\text{m}$ 以下、さらには $6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、気孔率は 3% 以下、さらには 0.5% 以下（ゼロ含む）であることが好ましい。また、気孔の最大径は $1\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.3\mu\text{m}$ 以下（ゼロ含む）であることが好ましい。粒界相を小さくすることや気孔を小さくすることにより、さらに絶縁性を向上させることができる。

[0028] また、比誘電率の周波数依存性を低減することができる。 50Hz での比誘電率を ϵ_{r50} 、 1kHz での比誘電率を ϵ_{r1000} としたとき、 $(\epsilon_{r50} - \epsilon_{r1000}) / \epsilon_{r50} \leq 0.1$ とすることができる。

比誘電率とは、電極間の媒質が充填しているときの蓄電器の電気容量が真空であるときの電気容量で割った値を示す。今回の媒質とは、窒化珪素焼結体である。 $(\epsilon_{r50} - \epsilon_{r1000}) / \epsilon_{r50} \leq 0.1$ であるということは、窒化珪素焼結体の比誘電率は周波数が高くなっても大きくならないことを示している。これは、窒化珪素焼結体の分極が起き難い構成になっていることを示す。前述のような所定のXRDピークが検出される粒界相を形成することにより比誘電率の周波数依存性を低減することができる。

半導体素子は高速動作を行うために動作周波数を高くしている。窒化珪素焼結体の比誘電率の周波数依存性を低減することにより、動作周波数の高い半導体素子を搭載したとしても窒化珪素焼結体の分極が起き難い。分極を抑制することにより、高い絶縁性を維持することができる。実施形態に係る窒化珪素焼結体は、 $(\epsilon_{r50} - \epsilon_{r1000}) / \epsilon_{r50}$ を 0.1 以下、さらには 0.020 以下にすることができる。

[0029] 以上のような窒化珪素焼結体は窒化珪素基板の構成材として有効である。図1に窒化珪素基板を例示し、図2に窒化珪素回路基板を例示した。図中、符号1は窒化珪素基板、2は窒化珪素回路基板、3は表側金属板、4は裏側金属板、である。

表側金属板3、裏側金属板4は銅板やアルミニウム板などの導電性が高い金属材料が挙げられる。表側金属板3、裏側金属板4の厚さは任意であるが厚さ 0.2mm 以上であることが好ましい。

また、金属板は、A g - C u - T i などの活性金属ろう材を使った活性金属接合法で接合することが好ましい。なお、表側金属板 3 または裏側金属板 4 は金属板に限らず、金属ペーストを加熱して形成されるメタライズ膜や、メッキ法、スパッタリング法、溶射法など薄膜形成技術を使用した金属薄膜などであってもよい。なお、窒化珪素基板 1 は金属板を接合せず、圧接構造用窒化珪素基板として用いても良い。

[0030] 窒化珪素回路基板 2 は、少なくとも一方の表面に複数個の金属板を接合してもよい。また、少なくとも一つの金属板の厚さは 0.70 mm 以上であってもよい。実施形態に係る窒化珪素基板 1 は、熱伝導率、強度および絶縁耐圧に優れているため金属板を厚くしたとしても絶縁性や耐久性に優れている。金属板の厚さは、導通や放熱性に寄与するため、厚さは 0.20 mm 以上、さらには 0.70 mm 以上であることが好ましい。特に、発熱量が大きな半導体素子を搭載する場合は、金属板が厚い方が、放熱性が上昇するので好ましい。また、一つの表面に複数個の金属板を配設した構造にすると、それぞれに半導体素子を搭載した構造をとることができる。実施形態に係る窒化珪素回路基板は、複数個の半導体素子を搭載したとしても優れた絶縁性と耐久性とを示す。例えば、S i C 素子はジャンクション温度が 200℃程度まで上がる。

[0031] 窒化珪素基板および窒化珪素回路基板の放熱性、強度、絶縁性を改善しているため、耐熱サイクル特性（T C T 特性）が優れている。ちなみに、温度 -50℃×30分→室温×10分→200℃×30分→室温×10分を1サイクルとしたT C T 試験を行ったとき、窒化珪素基板を厚さ0.70 mm 以下、さらには0.30 mm 未満としたとしても5000サイクル後であっても窒化珪素基板にクラックが発生しない。また、絶縁耐圧の低下率も20%以下にすることができる。

このため、実施形態に係る窒化珪素回路基板はジャンクション温度が100℃以上、さらには150℃以上の半導体素子を搭載することに好適である。つまりは、ジャンクション温度が100℃以上、さらには150℃以上の

半導体素子を搭載した半導体装置に好適である。しかも、複数個の半導体素子を搭載したとしても優れた特性を示す。

なお、金属板の厚さの上限は特に限定されるものではないが、5 mm以下が好ましい。5 mmを超えて厚いと窒化珪素基板を薄くしたときに窒化珪素回路基板の反りが大きくなりやすい。

[0032] 次に、実施形態に係る窒化珪素基板の製造方法について説明する。実施形態に係る窒化珪素基板は上記構成を有していればその製造方法は特に限定されるものではないが、効率よく得るための製造方法として次のものが挙げられる。

まずは、原料粉末を用意する。原料粉末は、窒化珪素粉末、希土類化合物粉末、ハフニウム化合物粉末が必須成分となる。希土類化合物としては、希土類酸化物が挙げられる。

また、ハフニウム化合物としては、ハフニウム酸化物が挙げられる。酸化物であれば、希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶を形成しやすい。

また、窒化珪素粉末は、 α 化率が80質量%以上であり、平均粒径が0.4～2.5 μm 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。また、不純物酸素含有量は2質量%以下、さらには1.0質量%以下、さらには0.1～0.8質量%であることが好ましい。不純物酸素含有量が2質量%を超えて多いと、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てしまうおそれがある。

また、窒化珪素粉末は表面に薄い酸化膜が形成されているものであっても良い。表面酸化膜は酸化珪素を主成分としている。酸化珪素は窒化珪素粉末表面と焼結助剤との反応を均一化する効果がある。そのため、窒化珪素結晶粒子表面の酸化物液相（粒界相）を均質に形成し易くなる。

[0033] 希土類化合物粉末の添加量は酸化物換算で3～10質量%であり、さらには5～9質量%であることが好ましい。なお、酸化物換算は、希土類元素をRとしたとき、 R_2O_3 にて換算するものとする。

また、ハフニウム化合物の添加量は酸化物換算で0.5～5質量%であり

、さらには1～3質量%であることが好ましい。なお、酸化物換算は HfO_2 にて行うものとする。

また、希土類化合物の添加量（酸化物換算）と Hf 化合物の添加量（酸化物換算）との合計値が6質量%以上となることが好ましい。また、質量比〔希土類化合物の添加量（酸化物換算）／ Hf 化合物の添加量（酸化物換算）〕が2以上6以下であることが好ましい。希土類化合物と Hf 化合物との合計添加量および質量比を調整しておく、と、所定のXRDピークを有する化合物結晶相を形成し易くなる。このことは、窒化珪素の柱状化に伴う緻密化促進および希土類元素－ Hf － O 系化合物結晶相を分散した均一な粒界相の形成につながる。

[0034] また、必要に応じ、 Mg （マグネシウム）化合物粉末、 Ca （カルシウム）化合物粉末、 Ti （チタン）化合物粉末、 Zr （ジルコニウム）化合物粉末、 Al （アルミニウム）化合物粉末から選ばれる1種または2種以上を添加するものとする。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、これら化合物は酸化物または炭酸化物が好ましい。焼結助剤の構成元素として酸素を含むと、焼結助剤同士または窒化珪素粉末中の不純物酸素と焼結助剤との反応により酸化物液相を形成し、窒化珪素結晶粒子の柱状化を促進することができる。

また、これらの焼結助剤は微粉とすることが好ましく、特に平均粒径を $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、不均質な液相生成を抑制できる。これは、微粉ほど反応性が大きく、温度に対する反応ばらつきが小さくなり、調合時の組成が反映され易くなるからである。この均質な液相生成は、特定の結晶相ピークの制御に効果的となり、焼結体の特性向上に繋がる。

[0035] 上記原料粉末を混合し、さらに有機バインダを添加して原料混合体を調製する。このとき、必要に応じて、非晶質炭素や可塑剤等を添加してもよい。

窒化珪素原料粉の表面には、不純物としての酸素が存在する。過剰な酸素は、粒界欠陥となるおそれがある。

ここで、非晶質炭素は脱酸剤として機能する。焼結処理前の炭素含有量（

残炭量)を0.1~0.2wt%とすることにより、非晶質炭素は酸素と反応してCO₂やCOとして外部に放出されるため、過剰な酸素(液相反応に寄与しない酸素)を除去することに役立つ。0.1wt%以下では脱酸素効果が小さく、0.2wt%を超えて多いと焼結体中に残存し易くなり、構造欠陥を生じるおそれがある。

[0036] 次に、原料混合体を成形する成形工程を実施する。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、あるいはドクターブレード法、ロール成形法のようなシート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、ブタノールなどの溶媒と混合するものとする。

[0037] 次に上記成形工程の後に、成形体の脱脂工程を実施する。脱脂工程は、非酸化性雰囲気中で成形体を、温度500~800℃で1~4時間加熱して、予め添加していた大部分の有機バインダの脱脂を行うものとする。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、ポリビニルブチラル、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質量部としたとき、有機バインダの添加量は3~17質量部であることが好ましい。

有機バインダの添加量が3質量部未満ではバインダ量が過少であり、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、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17質量部を超えて過多であると、脱脂工程後に成形体(脱脂処理後の成形体)の空隙が大きくなり窒化珪素基板のポアが大きくなってしまう。

[0038] 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に供される。焼結工程は温度1800~1950℃の範囲で実施することが好ましい。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、焼成炉内圧力は加圧雰囲気であることが好ましい。

焼結温度が1800℃未満と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、緻密な焼結体を得難い。一方、焼結温度が1950℃より高温で焼成すると、炉内雰囲気圧力が低い場合にはSiとN₂に分解するおそれがあるため、焼結温度は上記範囲に制御することが好ましい。また、焼結時間は7～20時間の範囲内が好ましい。

[0039] 焼結工程を実施するにあたり、1350℃から焼結温度までの昇温速度を50℃/h以下に調整することが好ましい。特に、1400℃以上1600℃以下の範囲の昇温速度を制御することが有効である。この温度範囲は、 α 型窒化珪素粉末の β 転移が70%以上進む温度域である。 α 型窒化珪素粉末は1400℃付近から β 型窒化珪素粉末に相転移していく。 β 相への相転移が起きると窒化珪素は柱状の結晶粒子になる。昇温速度を50℃/h以下と緩速度で昇温することにより、窒化珪素結晶粒子の柱状化を均一に実施することができる。また、希土類化合物とハフニウム化合物との反応も均一化することができる。そのため、希土類元素-Hf-O系結晶化合物の分散状態も均一化することができる。このような昇温速度の制御は、厚さ0.70mm以下、さらには0.30mm未満の薄型基板において有効である。

また、非酸化性雰囲気としては、窒素ガス(N₂)やアルゴンガス(Ar)などが挙げられる。また、成形体を多段に積層して量産性を向上させることも有効である。また、多段に積層した状態で焼結することにより、炉内の温度が均一になり、反応を均一にすることができる。

[0040] また、焼結工程後における焼結体の冷却速度を100℃/h以下にすることが好ましい。冷却速度を100℃/h以下、さらには50℃/h以下と徐々に冷却することにより、粒界相を結晶化することができる。粒界相中の結晶化合物の割合を大きくすることができる。

上記工程により、実施形態に係る窒化珪素焼結体および窒化珪素基板を製作することができる。また、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。

[0041] (実施例)

(実施例 1 ～ 11 および比較例 1 ～ 2)

原料粉末として、平均粒径が $1.2 \mu\text{m}$ であり、不純物酸素量が $1.0 \text{ wt} \%$ である α 型窒化珪素粉末を用意した。次に、表 1 に示す焼結助剤粉末を混合し、ボールミルで 48 時間混合して混合原料粉末を調製した。なお、焼結助剤粉末の平均粒径は、実施例 2 ～ 11 は平均粒径 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ に調整後に、実施例 1 および比較例 1 ～ 2 は平均粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のものを混合した。また、焼結助剤粉末の添加量は窒化珪素粉末との合計を $100 \text{ 質量} \%$ として示した。また、実施例 6 は窒化珪素粉末表面に薄い酸化膜を設けたものを使用した。

[0042]

[表1]

試料No.	焼結助剤量(質量%)	焼結助剤成分の酸素 合計量(質量%)
実施例1	Y ₂ O ₃ (9wt%)、HfO ₂ (3wt%)	2.83
実施例2	Y ₂ O ₃ (5wt%)、HfO ₂ (1.5wt%)、MgO (2wt%)、CaO (1wt%)	2.90
実施例3	Y ₂ O ₃ (5wt%)、HfO ₂ (2wt%)、 MgO (1wt%)、CaCO ₃ (2wt%)、TiO ₂ (0.5wt%)	3.37
実施例4	Y ₂ O ₃ (6wt%)、HfO ₂ (1wt%)、 MgO (1wt%)、CaO (1wt%)、TiO ₂ (1wt%)	3.01
実施例5	Y ₂ O ₃ (9wt%)、HfO ₂ (2wt%)、 MgO (0.5wt%)、CaCO ₃ (0.5wt%)、TiO ₂ (0.1wt%)	3.12
実施例6	Y ₂ O ₃ (9wt%)、HfO ₂ (2wt%)、 MgO (0.8wt%)、CaCO ₃ (0.4wt%)、TiO ₂ (0.1wt%)	3.18
実施例7	Y ₂ O ₃ (10wt%)、HfO ₂ (2.5wt%)、MgO (2wt%)、CaO (1wt%)	3.80
実施例8	Er ₂ O ₃ (10wt%)、HfO ₂ (1wt%)、MgO (2wt%)、CaO (1wt%)	2.89
実施例9	Y ₂ O ₃ (10wt%)、HfO ₂ (2wt%)、MgO (1wt%)	3.21
実施例10	Y ₂ O ₃ (10wt%)、HfO ₂ (4wt%)、MgO (2wt%)、CaO (1wt%)	3.94
実施例11	Y ₂ O ₃ (5wt%)、HfO ₂ (1.5wt%)、MgO (2wt%)、CaO (1wt%)	2.90
比較例1	Y ₂ O ₃ (3wt%)、HfO ₂ (2wt%)	1.66
比較例2	Y ₂ O ₃ (4wt%)、Er ₂ O ₃ (4wt%)、 MgO (1wt%)、HfO ₂ (1wt%)、TiO ₂ (1wt%)	2.79

[0043] 各混合原料粉末を樹脂バイндаと混合して混合原料ペーストを調製した。各混合原料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。シート成形体を目的とする基板サイズが得られるようにカットおよび脱脂工程を行って表2に示す昇温工程および焼結工程を実施した。なお、実施例および比較例のいずれも脱脂後の残炭量は0.1～0.2wt%の範囲内とした。また、昇温工程および焼結工程は窒素雰囲気中で実施した。

[0044]

[表2]

試料No.	昇温工程	焼結工程	基板サイズ
			(縦×横×厚さmm)
実施例1	1400～1700℃間を昇温速度50℃/h	1850℃×10h、冷却速度80℃/h	50×30×0.632
実施例2	1400～1600℃間を昇温速度50℃/h	1830℃×15h、冷却速度50℃/h	50×30×0.32
実施例3	1400～1600℃間を昇温速度25℃/h	1820℃×13h、冷却速度30℃/h	50×30×0.28
実施例4	1400～1600℃間を昇温速度25℃/h	1800℃×12h、冷却速度30℃/h	50×30×0.25
実施例5	1400～1600℃間を昇温速度25℃/h	1800℃×18h、冷却速度30℃/h	50×30×0.32
実施例6	1400～1600℃間を昇温速度25℃/h	1780℃×15h、冷却速度30℃/h	50×30×0.20
実施例7	1400～1600℃間を昇温速度50℃/h	1830℃×15h、冷却速度50℃/h	50×30×0.32
実施例8	1400～1600℃間を昇温速度25℃/h	1800℃×12h、冷却速度30℃/h	50×30×0.25
実施例9	1400～1600℃間を昇温速度25℃/h	1820℃×12h、冷却速度20℃/h	50×30×0.32
実施例10	1400～1600℃間を昇温速度25℃/h	1820℃×12h、冷却速度30℃/h	50×30×0.32
実施例11	1400～1600℃間を昇温速度50℃/h	1800℃×15h、冷却速度50℃/h	50×30×0.32
比較例1	1400～1700℃間を昇温速度100℃/h	1850℃×18h、冷却速度100℃/h	50×30×0.25
比較例2	1400～1600℃間を昇温速度200℃/h	1850℃×18h、冷却速度100℃/h	50×30×0.32

[0045] 実施例および比較例に係る窒化珪素基板に対し、XRD分析、熱伝導率および3点曲げ強度の測定を行った。

XRD分析は、まず、任意の断面を表面粗さRa0.05μm以下に研磨した研磨面を用意した。また、XRD分析は、Cuターゲット(Cu-Kα)を使用し、管電圧を40kVとし、管電流を40mAとし、スキンスピードを2.0°/minとし、スリット(RS)を0.15mmとし、走査範囲(2θ)を10°～50°として実施した。

また、熱伝導率はレーザフラッシュ法で測定した。また、3点曲げ強度は、JIS-R1601に準じて測定した。その結果を下記表3に示す。

[0046]

[表3]

試料No.	XRD分析のピーク比			熱伝導率 (W/m・K)	3点曲げ 強度 (MPa)
	$(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$	$(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$	$(I_{34.8^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$		
実施例1	0.02	0.09	0.005	60	610
実施例2	0.02	0.05	0	82	650
実施例3	0.01	0.05	0.01	75	650
実施例4	0.04	0.05	0	89	680
実施例5	0.03	0.11	0	83	720
実施例6	0.03	0.10	0	80	740
実施例7	0.07	0.13	0	80	680
実施例8	0.02	0.04	0	87	630
実施例9	0.01	0.16	0	90	700
実施例10	0.06	0.16	0.01	73	600
実施例11	0.01	0.04	0	88	630
比較例1	0	0.02	0.01	53	550
比較例2	0	0.04	0	75	570

[0047] 上記実施例および比較例に係る窒化珪素基板は、 β -Si₃N₄結晶に応じた $I_{27.0^\circ}$ および $I_{36.1^\circ}$ のピークが検出された。また、実施例はピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が0.01~0.05の範囲内であり、ピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が0.02~0.13の範囲内であった。また、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ とピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ との和は0.03~0.15の範囲内であった。また、ピーク比がゼロと表示されている箇所は、それぞれ、ピークが検出限界以下であったものである。

これに対して、比較例1~2は、熱伝導率や3点曲げ強度は優れていた。一方で、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ またはピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ のどちらか一方（または両方）は範囲外であった。

[0048] 次に、実施例および比較例に係る窒化珪素基板の化合物結晶の組成分析、気孔率、気孔の最大径、窒化珪素結晶粒子の長径の平均粒径、窒化珪素結晶

粒子の長径の最大径を調査した。また、化合物結晶の組成分析はTEM-EDXにより実施した。

また、気孔率はアルキメデス法により測定した。また、気孔の最大径、窒化珪素結晶粒子の長径の平均粒径、窒化珪素結晶粒子の長径の最大径は、厚さ方向に断面をSEM観察することにより測定した。SEM観察では、単位面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の拡大写真（3000倍）を撮影する。拡大写真に写る気孔の中で最も大きな対角線を最大径とした。同様に、拡大写真に写る窒化珪素結晶粒子の最も長い対角線を長径とする。この作業を拡大写真2枚分（単位面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ を2枚）実施する。そこに写る窒化珪素結晶粒子の長径の平均値を平均粒径とし、最も大きな長径を最大径とする。また、窒化珪素結晶粒子の長径の最大径の基板厚さに対する割合は $\left[\left(\text{窒化珪素結晶粒子の長径の最大径} / \text{窒化珪素基板の厚さ} \right) \times 100 (\%) \right]$ により求めた。その結果を下記表4および表5に示す。

[0049]

[表4]

試料No.	化合物結晶の組成
実施例1	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶、 $Y_{0.1}Hf_{0.9}O_{1.95}$ 結晶
実施例2	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶
実施例3	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶、 $Y_{0.1}Hf_{0.9}O_{1.95}$ 結晶
実施例4	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶
実施例5	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶
実施例6	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶
実施例7	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶
実施例8	$Er_{1.57}Hf_{0.32}O_3$ 結晶、 $Er_4Hf_3O_{12}$ 結晶、 $Er_{0.6}Hf_{0.9}O_{1.67}$ 結晶
実施例9	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶
実施例10	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶、 $Y_{0.1}Hf_{0.9}O_{1.95}$ 結晶
実施例11	$Y_{1.6}Hf_{0.3}O_3$ 結晶、 $Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶
比較例1	$Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶、 $Y_{0.1}Hf_{0.9}O_{1.95}$ 結晶
比較例2	$Y_{0.5}Hf_{0.5}O_{1.75}$ 結晶、 $Er_{1.57}Hf_{0.32}O_3$ 結晶

[0050]

[表5]

試料No.	気孔率 (%)	気孔の 最大径 (μm)	粒界相の 最大径 (μm)	窒化珪素結晶 粒子の長径の 平均粒径 (μm)	窒化珪素結晶 粒子の長径の 最大径 (μm)	窒化珪素結晶 粒子の長径の 最大径の 基板厚さに 対する割合 (%)
実施例1	1.0	0.5	10	8	60	10
実施例2	0.8	0.5	8	7	50	16
実施例3	1.5	0.5	8	7	50	18
実施例4	0.5	0.3	6	5	40	16
実施例5	0.3	0.2	8	5	30	10
実施例6	0.3	0.2	8	5	30	15
実施例7	0.7	0.5	8	7	50	16
実施例8	0.8	0.3	6	5	50	20
実施例9	0.3	0.5	8	5	40	13
実施例10	0.8	0.5	10	8	60	19
実施例11	1.0	0.6	3	3	30	10
比較例1	2.0	0.8	12	10	80	32
比較例2	1.0	0.5	10	10	100	31

[0051] 上記表に示す結果から明らかなように、各実施例に係る窒化珪素基板は、各規定項目が望ましい範囲を満たしていた。

次に、実施例および比較例に係る窒化珪素基板に関して絶縁耐圧を測定した。絶縁耐圧（絶縁耐力）は、JIS-C-2141に準じて4端子法にて測定した。測定端子は先端が直径20mmの球形電極のものを使用した。また、絶縁耐力の測定はフロリナート中で実施した。

また、 $v-t$ テストも行った。 v （電圧）- t （時間）テストは、絶縁破壊電圧の50%の電圧を24時間印加し続けた後の絶縁破壊の有無を調査する試験である。

また、比誘電率の周波数依存性を調査した。比誘電率の周波数依存性としては、50Hzでの比誘電率を ϵ_{r50} 、1kHzでの比誘電率を ϵ_{r1000} としたとき、 $(\epsilon_{r50} - \epsilon_{r1000}) / \epsilon_{r50}$ により求めた。

その算出結果を下記表6に示す。

[0052] [表6]

試料No.	絶縁耐圧 (kV/mm)	v-tテスト (絶縁破壊の有無)	比誘電率の周波数依存性: $(\epsilon_{r50} - \epsilon_{r1000}) / \epsilon_{r50}$
実施例1	22	無し	0.025
実施例2	25	無し	0.005
実施例3	25	無し	0.020
実施例4	28	無し	0.005
実施例5	30	無し	0.003
実施例6	30	無し	0.002
実施例7	27	無し	0.007
実施例8	25	無し	0.015
実施例9	28	無し	0.014
実施例10	20	無し	0.027
実施例11	22	無し	0.010
比較例1	15	有り	0.120
比較例2	20	無し	0.040

[0053] 実施例に係る窒化珪素基板は絶縁耐圧が優れていた。また、v-tテスト結果も良好であり、絶縁性の長期信頼性も良好であった。また、比誘電率の周波数依存性も0.020以下と優れた値を示した。薄型化したとしても、絶縁性が優れていることが判明した。

[0054] (実施例1A～11Aおよび比較例1A～2A)

実施例1～11および比較例1～2に係る窒化珪素基板に銅板を接合して、窒化珪素回路基板を作製した。銅板のサイズは表7に示したものを使用した。また、銅板の接合は、Ag(残部)－Cu(28wt%)－Ti(3wt%)から成る活性金属ろう材を用いた活性金属接合法により実施した。また、接合工程は850℃で熱処理することにより実施した。

[0055]

[表7]

試料No.	窒化珪素基板	銅板(縦mm×横mm×厚さmm)	
		表側銅板	裏側銅板
実施例1A	実施例1	30×15×0.5	30×15×0.5
実施例2A	実施例2	30×15×0.5	30×15×0.5
実施例3A	実施例3	30×15×0.5	30×15×0.5
実施例4A	実施例4	30×20×0.7	30×20×0.7
実施例5A	実施例5	30×20×1.0	35×25×0.7
実施例6A	実施例6	20×10×0.7を2枚	35×25×0.5
実施例7A	実施例7	30×15×0.5	30×15×0.5
実施例8A	実施例8	30×20×0.7	30×20×0.7
実施例9A	実施例9	30×20×1.0	35×25×0.7
実施例10A	実施例10	30×20×1.0	35×25×0.7
実施例11A	実施例11	30×15×0.5	35×15×0.5
比較例1A	比較例1	〈実施例1と同じ〉	〈実施例1と同じ〉
比較例2A	比較例2	〈実施例1と同じ〉	〈実施例1と同じ〉

[0056] 実施例および比較例に係る窒化珪素回路基板に対し、TCT試験を実施した。このTCT試験は、温度−50℃×30分→室温×10分→200℃×30分→室温×10分を1サイクルとし5000サイクル後における窒化珪素基板のクラックの有無および絶縁耐圧の低下割合を測定した。窒化珪素基板のクラックの有無は、銅板を剥がして蛍光探傷法にて測定した。絶縁耐圧の低下割合の測定は、TCT試験前と試験後との絶縁耐圧を比較して求めた。具体的には、 $\left[\left(\text{試験前の絶縁耐圧} - \text{試験後の絶縁耐圧} \right) / \left(\text{試験前の絶縁耐圧} \right) \times 100 (\%) \right]$ にて求めた。その測定結果を下記表8に示す。

[0057]

[表8]

試料No.	TCT試験後の窒化珪素基板の クラックの有無	絶縁耐圧の低下割合(%)
実施例1A	無し	5
実施例2A	無し	5
実施例3A	無し	5
実施例4A	無し	0
実施例5A	無し	0
実施例6A	無し	0
実施例7A	無し	0
実施例8A	無し	5
実施例9A	無し	0
実施例10A	無し	6
実施例11A	無し	5
比較例1A	有り	測定不能(クラック入っているから)
比較例2A	無し	8

[0058] 各実施例に係る窒化珪素回路基板ではTCT特性が優れていた。また、絶縁耐圧の低下割合も小さかった。このため、窒化珪素基板を薄くしたり、銅板を厚くしたりしても優れた耐久性が得られることが判明した。

[0059] 以上、本発明のいくつかの実施形態を例示したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、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、特許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、相互に組み合わせて実施することができる。

符号の説明

[0060] 1…窒化珪素基板

2…窒化珪素回路基板

3…表側金属板

4…裏側金属板

5…窒化珪素結晶粒子

6…粒界相

請求の範囲

- [請求項1] 熱伝導率が $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であり、3点曲げ強度が 600 MPa 以上である高熱伝導性窒化珪素焼結体において、窒化珪素焼結体の任意の断面をXRD分析したときに、
- 回折角 $29.3 \pm 0.2^\circ$ 、 $29.7 \pm 0.2^\circ$ 、 $27.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.2^\circ$ で検出される最強ピーク強度を $I_{29.3^\circ}$ 、 $I_{29.7^\circ}$ 、 $I_{27.0^\circ}$ 、 $I_{36.1^\circ}$ としたときに、ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が $0.01 \sim 0.08$ を満たし、かつ、ピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が $0.02 \sim 0.16$ を満たすことを特徴とする高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項2] 前記 $I_{29.3^\circ}$ および $I_{29.7^\circ}$ は希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶に応じたピークであり、前記 $I_{27.0^\circ}$ および $I_{36.1^\circ}$ は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶に応じたピークであることを特徴とする請求項1記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項3] 前記希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶は、構成元素は同じで組成比が異なる化合物結晶を2種以上含有することを特徴とする請求項2に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項4] 前記ピーク比 $(I_{29.3^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ と前記ピーク比 $(I_{29.7^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ との和が $0.03 \sim 0.20$ を満たす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項に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項5] $34.8 \pm 0.2^\circ$ に検出される最強ピーク強度を $I_{34.8^\circ}$ としたとき、ピーク比 $(I_{34.8^\circ}) / (I_{27.0^\circ} + I_{36.1^\circ})$ が 0.02 以下（ゼロ含む）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項に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項6] 前記希土類元素－ハフニウム－酸素系化合物結晶は、 $\text{Y}_{1.6}\text{Hf}_{0.3}\text{O}_3$ 結晶、 $\text{Y}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 結晶、 $\text{Y}_{0.1}\text{Hf}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 結晶から選択される2種以上を含有することを特徴とする請求項2ないし請求項5のいずれか1項に記載の高

熱伝導性窒化珪素焼結体。

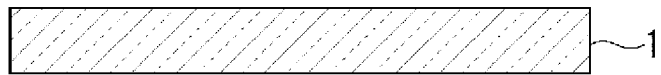
- [請求項7] イットリウムを含有していることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項8] 前記窒化珪素焼結体の任意の断面で、粒界相の最大径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項9] 窒化珪素結晶粒子の長径の平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項10] 焼結体の気孔率が3%以下（ゼロ含む）であることを特徴とする請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項11] 50Hz での比誘電率を ε_{r50} 、 1kHz での比誘電率を ε_{r1000} としたとき、 $(\varepsilon_{r50}-\varepsilon_{r1000})/\varepsilon_{r50}\leq 0.1$ であることを特徴とする請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。
- [請求項12] 請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体から成ることを特徴とする窒化珪素基板。
- [請求項13] 前記窒化珪素基板の厚さが 0.10mm 以上 0.70mm 以下であることを特徴とする請求項12記載の窒化珪素基板。
- [請求項14] 前記窒化珪素基板の厚さが 0.10mm 以上 0.30mm 未満であることを特徴とする請求項13記載の窒化珪素基板。
- [請求項15] 前記高熱伝導性窒化珪素焼結体中の窒化珪素結晶粒子の長径の最大径は、前記窒化珪素基板の厚さの20%以下であることを特徴とする請求項12ないし請求項14のいずれか1項に記載の窒化珪素基板。
- [請求項16] 請求項12ないし請求項15のいずれか1項に記載の窒化珪素基板に金属板を接合したことを特徴とする窒化珪素回路基板。
- [請求項17] 前記窒化珪素基板の少なくとも一方の表面に複数個の金属板を接合し

たことを特徴とする請求項 1 6 記載の窒化珪素回路基板。

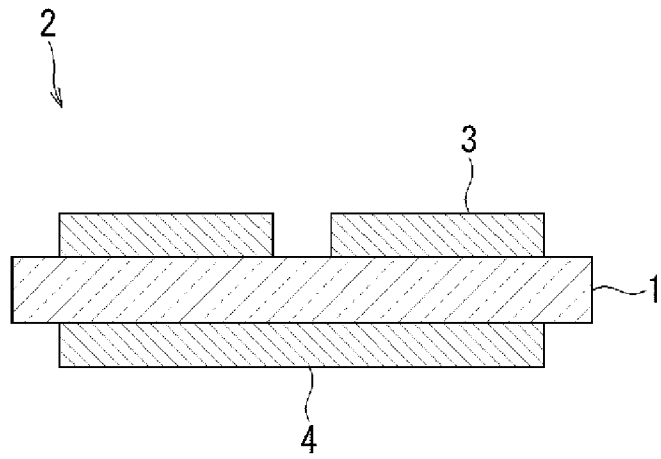
[請求項18] 少なくとも一つの金属板の厚さは0. 7 0 m m以上であることを特徴とする請求項 1 6 または請求項 1 7 のいずれか 1 項に記載の窒化珪素回路基板。

[請求項19] 請求項 1 6 ないし請求項 1 8 のいずれか 1 項に記載の窒化珪素回路基板に半導体素子を搭載したことを特徴とする半導体装置。

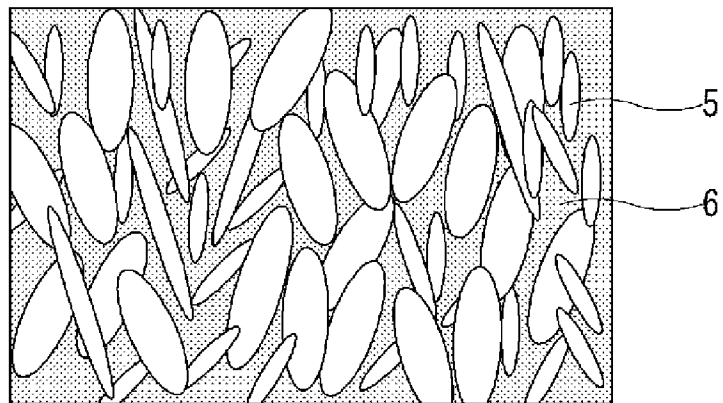
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/584(2006.01)i, H01L23/12(2006.01)i, H01L23/13(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K1/05(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, H01L23/12, H01L23/13, H01L23/36, H05K1/03, H05K1/05

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-100273 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 April 1999 (13.04.1999), claims 1 to 4; paragraphs [0034] to [0037] (Family: none)	1-19
A	WO 2010/002001 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims 1 to 6; paragraphs [0021], [0032] to [0035]; examples & US 2011/0176277 A1 claims 1 to 6; paragraphs [0029], [0041] to [0046]; examples & EP 2301906 A1	1-19



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
26 February 2016 (26.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

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/JP2016/051427

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.), 01 December 2005 (01.12.2005), claims 1 to 13 & US 2006/0128552 A1 claims 1 to 13 & EP 1666434 A1	1-19
A	WO 2014/092021 A1 (Toshiba Corp.), 19 June 2014 (19.06.2014), entire text & CN 104768900 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/584(2006.01)i, H01L23/12(2006.01)i, H01L23/13(2006.01)i, H01L23/36(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K1/05(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（I P C））

Int.Cl. C04B35/584, H01L23/12, H01L23/13, H01L23/36, H05K1/03, H05K1/05

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	JP 11-100273 A（電気化学工業株式会社）1999.04.13, 請求項1-4, 段落[0034]-[0037]（ファミリーなし）	1-19
A	WO 2010/002001 A1（日立金属株式会社）2010.01.07, 請求の範囲1-6, 段落[0021], [0032]-[0035], 実施例 & US 2011/0176277 A1, 請求項1-6, 段落[0029], [0041]-[0046], 実施例 & EP 2301906 A1	1-19
A	WO 2005/113466 A1（株式会社東芝）2005.12.01, 請求の範囲1-13 & US 2006/0128552 A1, 請求項1-13 & EP 1666434 A1	1-19

☒ 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

2 6 . 0 2 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

森坂 英昭

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

4 7 6 0

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 2014/092021 A1 (株式会社東芝) 2014.06.19, 全文 & CN 104768900 A	1-19