

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7705944号
(P7705944)

(45)発行日 令和7年7月10日(2025.7.10)

(24)登録日 令和7年7月2日(2025.7.2)

(51)国際特許分類		F I			
C 0 4 B	35/587 (2006.01)	C 0 4 B	35/587		
H 0 5 K	1/03 (2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 1 0 D	
H 0 1 L	23/36 (2006.01)	H 0 1 L	23/36		C
H 0 1 L	23/13 (2006.01)	H 0 1 L	23/12		C

請求項の数 18 (全23頁)

(21)出願番号	特願2023-545603(P2023-545603)	(73)特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和4年8月30日(2022.8.30)	(73)特許権者	303058328 東芝マテリアル株式会社 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/032594	(74)代理人	110004026 弁理士法人 i X
(87)国際公開番号	WO2023/032982	(72)発明者	青木 克之 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内
(87)国際公開日	令和5年3月9日(2023.3.9)	(72)発明者	五戸 康広 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会 社東芝内
審査請求日	令和6年1月23日(2024.1.23)	(72)発明者	岩井 健太郎
(31)優先権主張番号	特願2021-143630(P2021-143630)		
(32)優先日	令和3年9月3日(2021.9.3)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高熱伝導性窒化珪素焼結体、窒化珪素基板、窒化珪素回路基板、および半導体装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備える高熱伝導性窒化珪素焼結体であって、
前記窒化珪素焼結体の熱伝導率は、 $80\text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であり、
任意の断面における単位面積 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値は、 $0.2\ \text{wt}\%$ 以下であり、
任意の断面における単位面積 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子の長径の平均値は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、
前記単位面積 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子のアスペクト比の平均は、 2 以上 10 以下であり、
前記粒界相の含有量が $1\ \text{質量}\%$ 以上 $20\ \text{質量}\%$ 以下である、高熱伝導性窒化珪素焼結体。

【請求項2】

前記単位面積 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ に存在するそれぞれの窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量は $0.01\ \text{wt}\%$ 以上 $0.2\ \text{wt}\%$ 以下の範囲内である請求項1記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

【請求項3】

前記単位面積 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ には、長径が $5\ \mu\text{m}$ 未満の第1窒化珪素結晶粒子と、長径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の第2窒化珪素結晶粒子と、が存在し、
前記第1窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量と、前記第2窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量と、の差は $0.03\ \text{wt}\%$ 以下である、請求項1または請求項2に記載の高熱伝導性窒化珪

素焼結体。

【請求項 4】

50 Hz、室温の比誘電率が 10 以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

【請求項 5】

窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備える高熱伝導性窒化珪素焼結体であって、
前記窒化珪素焼結体の熱伝導率は、 $80 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であり、
任意の断面における単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値は、 $0.2 \text{ wt} \%$ 以下であり、
任意の断面における単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子の長径の平均値は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、
前記単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子のアスペクト比の平均は、2 以上 10 以下であり、
前記単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ には、長径が $5 \mu\text{m}$ 未満の第 1 窒化珪素結晶粒子と、長径 $5 \mu\text{m}$ 以上の第 2 窒化珪素結晶粒子と、が存在し、
前記第 1 窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量と、前記第 2 窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量との差は $0.03 \text{ wt} \%$ 以下である、高熱伝導性窒化珪素焼結体。

10

【請求項 6】

窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備える高熱伝導性窒化珪素焼結体であって、
前記窒化珪素焼結体の熱伝導率は、 $80 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であり、
任意の断面における単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値は、 $0.2 \text{ wt} \%$ 以下であり、
任意の断面における単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子の長径の平均値は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、
前記単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子のアスペクト比の平均は、2 以上 10 以下であり、
50 Hz、室温の比誘電率が 10 以下である、高熱伝導性窒化珪素焼結体。

20

【請求項 7】

50 Hz、室温の比誘電率を $50 - 25$ とし、50 Hz、300 の比誘電率を $50 - 300$ としたとき、 $50 - 300 / 50 - 25$ が 0.9 以上 1.2 以下の範囲内である、請求項 1、請求項 5、または請求項 6 に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

30

【請求項 8】

1 MHz、室温の比誘電率を $1\text{M} - 25$ とし、1 MHz、300 の比誘電率を $1\text{M} - 300$ としたとき、 $1\text{M} - 300 / 1\text{M} - 25$ が 0.9 以上 1.2 以下の範囲内である、請求項 1、請求項 5、または請求項 6 に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

【請求項 9】

前記熱伝導率が $100 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である、請求項 1、請求項 5、または請求項 6 に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

【請求項 10】

請求項 1、請求項 5、または請求項 6 に記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体を用いた窒化珪素基板。

40

【請求項 11】

厚さが 0.1 mm 以上 3 mm 以下である、請求項 10 に記載の窒化珪素基板。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の窒化珪素基板と、
前記窒化珪素基板上に設けられた回路部と、
を備えた窒化珪素回路基板。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の窒化珪素回路基板と、
前記回路部に実装された半導体素子と、

50

を備えた半導体装置。

【請求項 14】

1 MHz、室温の比誘電率を $1M - 25$ とし、1 MHz、300 の比誘電率を $1M - 300$ としたとき、 $1M - 300 / 1M - 25$ が 0.9 以上 1.2 以下の範囲内である、請求項 7 記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

【請求項 15】

前記単位面積 $20 \mu m \times 20 \mu m$ には、長径が $5 \mu m$ 未満の第 1 窒化珪素結晶粒子と、長径 $5 \mu m$ 以上の第 2 窒化珪素結晶粒子と、が存在し、

前記第 1 窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量と、前記第 2 窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量との差は 0.03 wt % 以下である、請求項 14 記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

10

【請求項 16】

請求項 14 記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体を用いた窒化珪素基板。

【請求項 17】

請求項 16 記載の窒化珪素基板と、
前記窒化珪素基板上に設けられた回路部と、
を備えた窒化珪素回路基板。

【請求項 18】

請求項 17 記載の窒化珪素回路基板と、
前記回路部に実装された半導体素子と、
を備えた半導体装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

後述する実施形態は、高熱伝導性窒化珪素焼結体、窒化珪素基板、窒化珪素回路基板、および半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、窒化珪素 (Si_3N_4) 基板を半導体回路基板に適用することが試みられている。半導体回路基板としては、アルミナ (Al_2O_3) 基板、窒化アルミニウム (AlN) 基板が使用されている。アルミナ基板は熱伝導率が $30 W / (m \cdot K)$ 程度であるが、低コスト化が可能である。また、窒化アルミニウム基板は熱伝導率が $160 W / (m \cdot K)$ 以上となる高熱伝導化が可能である。一方、窒化珪素基板としては、熱伝導率が $50 W / (m \cdot K)$ 以上の基板が開発されている。

30

窒化珪素基板の熱伝導率は、窒化アルミニウム基板と比較して低い。しかし、窒化珪素基板の 3 点曲げ強度は、 $500 MPa$ 以上であり、優れている。窒化アルミニウム基板の 3 点曲げ強度は、通常 $300 \sim 400 MPa$ 程度であり、熱伝導率が高くなるほどに強度が下がる傾向にある。高強度の利点を生かすことにより、窒化珪素基板は薄型化が可能である。基板の薄型化により熱抵抗を下げるのが可能になるので、放熱性が向上する。

例えば、特許第 6293772 号公報 (特許文献 1) には、熱伝導率 $50 W / (m \cdot K)$ 以上、3 点曲げ強度 $600 MPa$ 以上の窒化珪素基板が開示されている。特許文献 1 では、基板の厚み方向の粒界相の分布割合を制御している。これにより、特許文献 1 では、絶縁耐力のばらつきを抑制し、体積固有抵抗値の温度依存性を向上させている。さらに、特許文献 1 では、 $50 Hz$ と $1 kHz$ での比誘電率も制御している。

40

近年、半導体素子の高性能化に伴い、動作保証温度が高温になっている。SiC 素子や GaN 素子では、動作保証温度が 250 程度まで高くなることを見込まれている。また、半導体素子の動作周波数が $1 MHz$ 程度まで高くなることも見込まれている。このため、窒化珪素基板についても、 250 程度の高温環境下、又は $1 MHz$ 程度の高周波環境下であっても、絶縁性を維持することが求められている。

特許文献 1 に記載された窒化珪素基板は、良好な絶縁性を有するものの、近年はそれ以上の性能向上が求められている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特許第6293772号公報

【文献】特開2018-24548号公報

【文献】特開2022-71426号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

この原因を追究したところ、窒化珪素結晶粒子内の固溶酸素量に影響を受けることが分かった。固溶酸素は、窒化珪素結晶の結晶格子の一部が酸素元素に置換されること、または結晶格子間に酸素が侵入することで発生する。つまり、固溶酸素とは、窒化珪素結晶粒子内に取り込まれた酸素のことである。固溶酸素は、窒化珪素焼結体の粒界相に存在する酸素とは区別される。また、固溶酸素は、結晶格子の欠陥の原因となるため、固溶酸素量を制御する必要があった。

10

例えば、特開2018-24548号公報（特許文献2）には、窒化珪素結晶粒子の固溶酸素濃度が1～2500ppmの窒化珪素焼結体が開示されている。特許文献2では、固溶酸素量の測定に二次イオン質量分析（SIMS）を用いている。特許文献2では、ラスタ領域3μmとしている。特許文献2の方法によれば、3μm以上の窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量は測定できる。窒化珪素焼結体中の3μm以下の窒化珪素結晶粒子に関する固溶酸素量は測定できていない。また、SIMSは、表面分析法であるため、試料表面の酸化を受けやすい方法である。このため、窒化珪素焼結体中の固溶酸素量の制御が必ずしも十分であったとは言えなかった。

20

本発明は、このような問題に対処するためのものであり、固溶酸素量を制御した高熱伝導性窒化珪素焼結体を提供するためのものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

実施形態に係る高熱伝導性窒化珪素焼結体は、窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備え、前記窒化珪素焼結体の熱伝導率は80W/(m・K)以上であり、任意の断面における単位面積20μm×20μmに存在する前記窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値は、0.2wt%以下であり、任意の断面における単位面積50μm×50μmに存在する前記窒化珪素結晶粒子の長径の平均値は、1μm以上10μm以下であり、前記単位面積50μm×50μmに存在する前記窒化珪素結晶粒子のアスペクト比の平均は、2以上10以下である。

30

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】実施形態に係る窒化珪素焼結体の断面組織の一例を示す模式図。

【図2】第一のプロット図の一例を示す図。

【図3】第二のプロット図の一例を示す図。

【図4】第三のプロット図の一例を示す図。

40

【図5】実施形態に係る窒化珪素回路基板の一例を示す模式図。

【図6】実施形態に係る半導体装置の一例を示す模式図。

【発明を実施するための形態】

【0007】

実施形態に係る高熱伝導性窒化珪素焼結体は、窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備え、前記窒化珪素焼結体の熱伝導率は80W/(m・K)以上であり、任意の断面における単位面積20μm×20μmに存在する前記窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値は、0.2wt%以下であり、任意の断面における単位面積50μm×50μmに存在する前記窒化珪素結晶粒子の長径の平均値は、1μm以上10μm以下であり、前記単位面積50μm×50μmに存在する前記窒化珪素結晶粒子のアスペクト比の平均は、2以上10以下

50

である。

図 1 は、実施形態に係る窒化珪素焼結体の断面組織の一例を示す模式図である。図 1 において、符号 1 は高熱伝導性窒化珪素焼結体、符号 2 は窒化珪素結晶粒子、符号 3 は粒界相である。高熱伝導性窒化珪素焼結体 1 のことを、単に窒化珪素焼結体 1 と呼ぶこともある。

窒化珪素焼結体 1 は、窒化珪素結晶粒子 2 と粒界相 3 を備える。粒界相 3 は、窒化珪素結晶粒子 2 同士の隙間に分布している。粒界相 3 は、後述する焼結助剤が反応して形成される。粒界相 3 が存在することにより、窒化珪素結晶粒子 2 同士が強固に結合し、熱伝導率の高い窒化珪素焼結体 1 を形成することができる。また、窒化珪素焼結体 1 には、図示しないポアが存在してもよい。

実施形態に係る窒化珪素焼結体 1 の熱伝導率は、 $80 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である。熱伝導率が高いことにより放熱性が向上する。このため、熱伝導率は、 $80 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上、さらには $100 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることが好ましい。

【0008】

窒化珪素結晶粒子 2 の長径の平均長さは、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。窒化珪素結晶粒子 2 のアスペクト比の平均は、2 以上 10 以下である。

長径の平均長さ及び平均アスペクト比の測定には、走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を用いる。SEM 写真は、2000 倍で撮影される。また、SEM 写真において、窒化珪素結晶粒子 2 の個々の最大径を測定する。SEM 写真に写る個々の窒化珪素結晶粒子 2 の最大径を、長径とする。単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に写る個々の窒化珪素結晶粒子 2 の最大径の平均値を、長径の平均長さとする。

【0009】

アスペクト比は、長径 / 短径により算出される。長径は、前述の最大径である。長径の中心点から垂直に伸ばした線に沿う窒化珪素結晶粒子の長さを、短径とする。単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に写る窒化珪素結晶粒子の個々のアスペクト比の平均値を、平均アスペクト比とする。なお、長径および短径は、SEM 写真に写る窒化珪素結晶粒子の部分を使って測定する。例えば、他の窒化珪素結晶粒子と重なって輪郭すべてが見えない窒化珪素結晶粒子については、見えている部分 (SEM 写真に写っている部分) のみを使って、長径及び短径を測定する。また、単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ の SEM 写真の端部で輪郭が途切れている窒化珪素結晶粒子についても、見えている部分 (SEM 写真に写っている部分) のみを使って、長径及び短径を測定する。窒化珪素結晶粒子の輪郭が確認し難い場合には、粒界相をエッチングで除去してもよい。

【0010】

窒化珪素結晶粒子 2 の長径の平均長さは、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の範囲内である。また、窒化珪素結晶粒子 2 の平均アスペクト比は、2 以上 10 以下である。この範囲内であると、熱伝導率を向上させることができる。また、強度の向上も図ることができる。

長径の平均長さが $1 \mu\text{m}$ 未満であると、窒化珪素結晶粒子 2 が小さすぎて熱伝導率が低下する可能性がある。また、 $10 \mu\text{m}$ を超えて大きいと、熱伝導率は向上するものの、強度が低下する可能性がある。平均アスペクト比が 2 未満であると、細長い窒化珪素結晶粒子が少ないため、強度が低下する可能性がある。平均アスペクト比が 10 を超えると、窒化珪素結晶粒子同士の隙間が大きくなる可能性がある。窒化珪素結晶粒子同士の隙間が大きくなると、粒界相が大きくなる。大きな粒界相は、熱伝導率を低下させる原因となる可能性がある。

また、図 1 に示すように、長径が $5 \mu\text{m}$ 未満の窒化珪素結晶粒子 2 a (第 1 窒化珪素結晶粒子) と、長径が $5 \mu\text{m}$ 以上の窒化珪素結晶粒子 2 b (第 2 窒化珪素結晶粒子) と、が存在することが好ましい。小さな結晶粒子と大きな結晶粒子が存在することにより、大きな結晶粒子の隙間に小さな結晶粒子を存在させることができる。これにより、熱伝導率と強度の向上を図ることができる。この観点から、長径 $3 \mu\text{m}$ 未満の窒化珪素結晶粒子 2 b が存在することが、より好ましい。

【0011】

10

20

30

40

50

窒化珪素焼結体 1 では、任意の断面の単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ に存在する窒化珪素結晶粒子 2 の固溶酸素量は、 $0.2 \text{ wt} \%$ 以下である。

窒化珪素結晶粒子 2 の固溶酸素量の測定には、TEM-EDS を用いて行うものとする。TEM は、透過型電子顕微鏡の略称である。EDS は、エネルギー分散型 X 線分光器の略称である。TEM-EDS を用いた測定方法を、単に EDS 分析と呼ぶこともある。EDS 分析を用いた窒化珪素結晶粒子 2 の固溶酸素量の測定方法は、特願 2020-180386 号に示されている。

EDS 分析を行うための試料として、窒化珪素焼結体 1 の任意の断面を用いる。任意の断面から、集束イオンビーム (FIB) 加工またはイオンミリング加工により、試料を採取する。試料の厚さは、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましい。試料の表面酸化を防ぐために、真空中または不活性ガス雰囲気中で、試料が作製され、保管されることが望ましい。

10

EDS 装置としては、日本電子製 JED-2300T またはそれと同等以上の性能を有する装置が用いられる。TEM としては、日本電子製 JEM-200CX (加速電圧 200 kV) またはそれと同等以上の性能を有するものを装置が用いられる。EDS 分析における推奨条件は、加速電圧 200 kV 、照射電流 1.00 nA 、分析時のスポット径 1 nm である。分析時間は 30 秒 、試料傾斜角 $X = 10^\circ$ 、 $Y = 0^\circ$ が推奨される。測定条件は、変更してもよいが、後述する第一のプロット図は、前述の推奨した条件で測定する。

【0012】

TEM-EDS を用いることにより、窒化珪素結晶粒子を測定点に選択することができる。

20

特許文献 2 のように SIMS 法を用いた測定では、大きな窒化珪素結晶粒子しか測定できない。また、照射径を小さくするナノ SIMS 法であっても、窒化珪素結晶粒子の画像認識が困難であった。このため、小さな窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量は測定できなかった。

また、固溶酸素量の測定には、全溶解法がある。全溶解法は、窒化珪素焼結体の粒界相を溶かして、窒化珪素結晶粒子を取り出す方法である。取り出した窒化珪素結晶粒子の酸素量が測定される。しかし、粒界相の溶解除去が困難であり、残留した粒界相による測定精度の低下、再現性の低下などが生じていた。

TEM-EDS は、測定点のスポット径を 1 nm とすることにより、窒化珪素結晶粒子のみを測定点に含めることができる。また、窒化珪素結晶粒子のサイズに関わらず、固溶酸素量の測定が可能である。

30

【0013】

まず、EDS 分析では、単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 内に存在する窒化珪素結晶粒子から、少なくとも 10 か所の測定点を設定する。この 10 か所は、できるだけ異なる窒化珪素結晶粒子 2 から選択される。例えば、10 個の窒化珪素結晶粒子に、それぞれ 1 か所の測定点が設定される。EDS 分析により、珪素 (Si)、酸素 (O)、窒素 (N) の原子比を測定する。Si カウントが 300000 cps 以上になる測定点が 3 つ以上となるように 10 か所以上の測定点を設定する。Si カウントが 300000 cps 以上の測定点が 3 つ未満である場合は、Si カウントが 300000 cps 以上の測定点が 3 つ以上となるまで、測定点を増やす。Si カウント数が 300000 cps 以上であるということは、表面酸素の影響を受けずに酸素量の測定が可能であることを示す。このため、試料表面が自然酸化していたとしても、窒化珪素結晶粒子 2 の固溶酸素量を測定することができる。

40

Si カウント数に対する酸素元素 / 珪素元素の原子比をプロットした第一のプロット図を作成する。第一のプロット図では、横軸に Si カウント数 (cps)、縦軸に O / Si 原子比が示される。図 2 は、第一のプロット図の一例を示す。図 3 は、第二のプロット図の一例を示す。図 4 は、第三のプロット図の一例を示す。図 2 ~ 図 4 は、後述する実施例 3 の測定結果に基づくプロット図である。

【0014】

50

次に、Si カウント数に対する窒素元素 / 珪素元素の原子比をプロットした第二のプロット図を作成する。第二のプロット図では、横軸にSi カウント数 (cps)、縦軸にN / Si 原子比が示される。

次に、第二のプロット図から第一のプロット図の酸素元素 / 珪素元素の原子比を補正する。窒化珪素焼結体では、軽元素である酸素 (O) は、珪素 (Si) に比べてX線の吸収が大きいためである。酸素 (O) の吸収特性は、窒素 (N) の吸収特性と類似している。また、窒化珪素焼結体 1 の主相はSi₃N₄であるから、N / Si 原子比は4 / 3が理論値である。このため、Si とNの原子比の近似データから、O / Si 原子比を補正する。この補正方法では、第二のプロット図の各測定点のN / Si 原子比を用いて第一のプロット図のO / Si 原子比を補正する。各測定点のN / Si 原子比と、理論値である4 / 3 (= 1.33) と、の差分を用いて補正する。例えば、N / Si 原子比が0.70であったとき、補正係数は1.9 (= 1.33 / 0.70) である。O / Si 原子比 × 補正係数により、補正值を算出する。この方法により、第一のプロット図におけるO / Si 原子比を補正する。第一のプロット図を補正してえられた図を、第三のプロット図とする。

10

【0015】

第三のプロット図では、横軸にSi カウント数 (cps)、縦軸に補正後のO / Si 原子比が示される。第三のプロット図から、3点以上の測定点の組み合わせを複数抽出する。それぞれの測定点の組み合わせについて、近似直線 $y = aX + b$ を算出する。近似直線 $y = aX + b$ において、Xは横軸、yは縦軸、aは傾き、bは縦軸 (y軸) との接点である。得られた複数の近似直線から、 $-4 \times 10^{-8} < a < 4 \times 10^{-8}$ となった近似直線を抽出する。抽出された近似直線に使用された測定点が存在する領域は、O / Si 原子比のばらつきが小さい収束領域である。近似直線は、表計算ソフトの近似機能を用いて作成される。表計算ソフトとして、マイクロソフト社のエクセルが挙げられる。

20

【0016】

第三のプロット図から得られた収束領域は、試料表面の自然酸化や粒界相の影響を最小化した領域である。試料表面の自然酸化や粒界相の影響を受けた場合、O / Si 原子比のばらつきも大きくなる。このため、傾きaが前述の範囲内にならない。近似直線の傾きaが -4×10^{-8} 以上 4×10^{-8} 以下の範囲内であるということは、O / Si 原子比のばらつきが低減されていることを示している。O / Si 原子比のばらつきが低減されているため、自然酸化や粒界相の影響が十分に小さいことが分かる。このため、収束領域に含まれる測定点のO / Si 原子比は、固溶酸素量を示していることになる。

30

収束領域において、Si カウント数が大きい順に、3つの測定点を抽出する。O / Si 原子比の平均値を使って固溶酸素量を計算する。抽出された3つの測定点のO / Si 原子比の平均値は、自然酸化及び粒界相の影響がより低減された値である。

窒化珪素結晶粒子2はSi₃N₄であるので、 $(3/7) \times (O / Si \text{ 原子比の平均値})$ により固溶酸素量 (wt%) を算出することができる。これは、Si₃N₄結晶粒子中のSi量に応じた酸素量から計算する方法である。

また、3点以上の近似直線の傾きaが -4×10^{-8} 以上 4×10^{-8} 以下の範囲内となる収束領域は、Si カウント数が300000cps以上である3つ以上の測定点から求める。EDS分析では、300000cps以上の点だけを選択的に測定することができない。このため、EDS分析により10カ所以上を測定する方法が有効である。EDS分析により10カ所以上を測定し、Si カウント数が300000cps以上且つ収束領域に含まれる測定点を抽出して得られる酸素量は、窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値である。

40

【0017】

実施形態に係る高熱伝導性窒化珪素焼結体では、上記方法により測定した固溶酸素量が0.2wt%以下である。TEM-EDSにより測定した固溶酸素量は、測定点数に応じた平均値である。つまり、単位面積20μm × 20μmに存在する窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値が0.2wt%以下となる。また、任意の断面組織であるということは、どこの単位面積20μm × 20μmに存在する窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量を測定し

50

たととしても、その平均値が0.2wt%以下になることを示している。

【0018】

以上のように窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量を制御した窒化珪素焼結体は、熱伝導率を向上させることができる。さらに、比誘電率特性を向上させることができる。後述するように、比誘電率の周波数依存性、温度依存性を改善することができる。固溶酸素は、窒化珪素結晶粒子の熱伝導率を下げる要因となる。また、格子欠陥の原因となる。固溶酸素量を制御することにより、格子欠陥の原因を低減することができる。固溶酸素量が0.2wt%を超えると、熱伝導率、比誘電率などが低下する。

【0019】

また、前記単位面積 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ に存在するそれぞれの窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量が0.01wt%以上0.2wt%以下の範囲内であることが好ましい。前述のように、TEM-EDSを用いた方法は、窒化珪素結晶粒子のみを測定領域とすることができる。すべての窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量を制御することにより、さらに性能を向上させることができる。なお、各窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の測定では、単位面積 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ にある個々の窒化珪素結晶粒子に、1つ以上の測定点を設定する。分析方法は前述の通りである。個々の窒化珪素結晶粒子に設定された測定点が収束領域に含まれ、固溶酸素量が測定できるまで、分析方法が繰り返し実行される。個々の窒化珪素結晶粒子に測定点を設定した上で、固溶酸素量が0.01wt%以上0.20wt%以下であるということは、個々の窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量が制御されていることを示す。

【0020】

前記単位面積 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ に存在する、長径 $5\mu\text{m}$ 未満の第1窒化珪素結晶粒子2aと、長径 $5\mu\text{m}$ 以上の第2窒化珪素結晶粒子2bと、について、第1窒化珪素結晶粒子2aの固溶酸素量と第2窒化珪素結晶粒子2bの固溶酸素量との差は0.03wt%以下であることが好ましい。単位面積 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ において、第1窒化珪素結晶粒子2aのみに測定点を設定して得られた固溶酸素量を「固溶酸素量A」とする。第2窒化珪素結晶粒子2bのみに測定点を設定して得られた固溶酸素量を「固溶酸素量B」とする。 $|\text{固溶酸素量A} - \text{固溶酸素量B}| < 0.03\text{wt}\%$ であることが好ましい。

前述のように、小さな窒化珪素結晶粒子と大きな窒化珪素結晶粒子が存在することにより、熱伝導率及び強度の向上を図ることができる。粒子サイズに拘らず、固溶酸素量のばらつきを抑制することにより、熱伝導率を $100\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上、さらには $120\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上と高くすることができる。

【0021】

その上で、小さな粒子と大きな粒子との間の固溶酸素量の差を低減することにより、比誘電率をより安定化させ、電気特性の向上を図ることができる。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を、真空であるときの電気容量で割った値である。本実施形態においては、媒質は窒化珪素焼結体である。窒化珪素焼結体は、絶縁体であり、且つ誘電体である、電界により、窒化珪素焼結体では分極が生じる。分極が大きいほど、比誘電率が大きくなる。この比誘電率の周波数依存性及び温度依存性に、固溶酸素量が影響していることが分かった。比誘電率が大きくなることは、分極が起き易く絶縁性の低下につながる。固溶酸素は格子欠陥の原因となる。固溶酸素量を制御し、比誘電率の周波数依存性を改善することが絶縁性の改善につながる。従来は、限られた窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量のみしか測定できなかった。このため、固溶酸素量の制御ができていなかった。

【0022】

窒化珪素焼結体1における粒界相3の含有量は、1質量%以上20質量%以下であることが好ましい。粒界相3は、焼結助剤同士、焼結助剤と窒化珪素粉末表面の不純物酸素などが反応して形成される。また、粒界相3は、窒化珪素結晶粒子2同士を強固に結合したり、ポアの発生を抑制する効果を有する。粒界相3の量を制御することにより、熱伝導率、強度、比誘電率に依存する特性を向上させることができる。粒界相が1質量%未満では、粒界相の割合が少ない。粒界相3が少ないと、ポアが発生し易い。また、粒界相3が2

10

20

30

40

50

0質量%を超えると、ポアの発生は抑制できるものの、熱伝導率が低下し易い。このため、粒界相3の含有量は、1質量%以上20質量%以下、さらには3質量%以上15質量%以下が好ましい。また、気孔率を2%以下、ポアサイズを20 μm 以下とすることにより、強度を500MPa以上、さらには600MPa以上とすることができる。気孔率及びポアサイズの測定には、前述した単位面積50 μm ×50 μm のSEM写真を用いることができる。なお、高熱伝導性窒化珪素焼結体1中の粒界相の量(質量%)は、窒化珪素以外の成分の定性分析、定量分析により求めることができる。また、焼結助剤としての添加量が把握できるときは、焼結助剤の添加量を粒界相の質量%とみなしてもよい。

粒界相3は、2A族元素、3A族元素、及び4A族元素から選択される1種以上を含有することが好ましい。粒界相3は、さらに、希土類元素、マグネシウム、チタン、及びハフニウムから選択される1種以上を含有することが好ましい。希土類元素は、イットリウム(Y)、ランタノイド元素などである。希土類元素として、イットリウム(Y)、エルビウム(Er)、イッテルビウム(Yb)、及びセリウム(Ce)から選ばれる1種以上が挙げられる。また、粒界相3が希土類元素とマグネシウムの両方を含有することにより、焼結性を向上させることができる。より好ましくは、粒界相3は、希土類元素とマグネシウムに加えて、チタンまたはハフニウムの1種または2種を含有する。チタン又はハフニウムは、粒界相3を強化する効果を有する。粒界相3の強化は、強度向上につながる。なお、2A族、3A族、4A族の表記は日本の周期律表に基づく表記である。2A族元素は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、及びRaである。3A族元素は、Sc、Y、ランタノイド元素、及びアクチノイド元素である。4A族元素は、Ti、Zr、及びHfである。

【0023】

以上のような窒化珪素焼結体1によれば、室温において50Hzの比誘電率を10以下とすることができる。室温とは25のことである。比誘電率は静電容量を測定して求められる。静電容量は、交流電場において電極に誘導され、蓄積される電荷のことである。絶縁性が悪いと電荷が大きくなり、静電容量も大きくなる。静電容量が大きくなると、比誘電率も大きくなる。つまり、絶縁性が良いと、比誘電率は小さくなる。

室温において50Hzの比誘電率を $50-25$ とし、300において50Hzの比誘電率を $50-300$ としたとき、 $50-300 / 50-25$ が0.9以上1.2以下の範囲内であることが好ましい。

室温で1MHzの比誘電率を $1M-25$ とし、300で1MHzの比誘電率を $1M-300$ としたとき、 $1M-300 / 1M-25$ が0.9以上1.2以下の範囲内であることが好ましい。

また、 $1M-300 / 50-300$ が0.8以上1.2以下の範囲内であることが好ましい。

比誘電率の測定は、JIS-C-2141(1992)に準じて行われる。JIS-C-2141の複素比誘電率測定法(3端子法)により測定する。JIS-C-2141は、ISO672-2に対応している。

【0024】

実施形態に係る窒化珪素焼結体1は、室温において50Hzの比誘電率 $50-25$ を10以下とすることができる。比誘電率 $50-25$ が10以下であるということは、この条件において窒化珪素焼結体1の分極を抑制できることを示す。そのため、窒化珪素焼結体1の絶縁性が高いことを示している。このため、窒化珪素焼結体1に半導体素子が実装された半導体装置の信頼性を向上させることができる。

また、 $50-300 / 50-25$ が0.9以上1.2以下の範囲内であるということは、50Hzの比誘電率は、温度が変わっても変化量が小さいことを示している。つまり、50Hzの比誘電率は温度依存性が小さいことを示している。そのため、半導体素子の動作保証温度が高くなったとしても、比誘電率に依存する特性が低下し難い。

また、 $1M-300 / 1M-25$ が0.9以上1.2以下の範囲内であるということは、1MHzの比誘電率は、温度が変わっても変化量が小さいことを示している。つまり、1MHzの比誘電率は温度依存性が小さいことを示している。そのため、半導体素子の動

10

20

30

40

50

作保証温度が高くなったとしても、比誘電率に依存する特性が低下し難い。

また、 $1M-300 / 50-300$ が 0.8 以上 1.2 以下であるということは、周波数が変わっても、比誘電率の変化量が小さいことを示している。つまり、半導体素子の動作周波数が変化したとしても、比誘電率に依存する特性が低下しないものである。

また、 $50-300 / 50-25$ 、 $1M-300 / 1M-25$ 、および $1M-300 / 50-300$ が、いずれも上記範囲内であることが好ましい。

【0025】

半導体素子の動作周波数は、数 10Hz ～ 1MHz と多様である。半導体素子には、バイポーラ・トランジスタ、MOSFET、IGBT、GTOなどがある。これら半導体素子は、パワー半導体と呼ばれている。パワー半導体は、動作周波数に応じてスイッチのオン・オフを切り替えることができる。それぞれ半導体素子によって、動作周波数の範囲が異なっている。窒化珪素焼結体の比誘電率の温度依存性、周波数依存性を改善することにより、どのような半導体素子を実装したとしても、絶縁性が維持され易くなる。そのため、信頼性の高い半導体装置を提供することができる。

【0026】

そのため、実施形態に係る窒化珪素焼結体は、窒化珪素基板に好適である。また、基板の厚さは 0.1mm 以上 3mm 以下であることが好ましい。窒化珪素基板の厚さが 0.1mm 以上 3mm 以下と薄くなったとしても、比誘電率が改善されているため、信頼性が高い。基板は 0.1mm 以上 0.4mm 以下の範囲内であることがより好ましい。基板を薄くすることにより、熱抵抗を下げる効果がある。このため、放熱性が向上する。

【0027】

実施形態に係る発明は、窒化珪素基板に回路部を設けた窒化珪素回路基板に好適である。図5は、実施形態に係る窒化珪素回路基板の一例を示す模式図である。図5において、符号4は接合層、符号5は金属板（表金属板）、符号6は金属板（裏金属板）、符号10は窒化珪素基板、符号20は窒化珪素回路基板である。

金属板5は、回路形状を有している。金属板5は、半導体素子を実装するための回路部として用いられる。回路部として用いられる金属板5を、表金属板と呼ぶこともある。また、金属板6は、放熱板として用いられている。放熱板として用いられる金属板6を、裏金属板と呼ぶこともある。図5に示す例では、2つの表金属板5が設けられている。図示した例に限定されず、表金属板5の数は任意である。裏金属板6を、放熱板ではなく、回路部として用いられても良い。

金属板5および金属板6として、銅板、銅合金板、アルミニウム板、アルミニウム合金板などが挙げられる。金属板は、無酸素銅からなる銅板であることが好ましい。無酸素銅は、JIS-H-3100（ISO1337など）に示されたように、 $99.96\text{wt}\%$ 以上の銅純度を有する。銅板の熱伝導率は、約 $400\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ である。アルミニウムの熱伝導率は、約 $240\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ である。銅板は、アルミニウム板と比べてより高い熱伝導率を有する。そのため、銅板を用いた方が、放熱性をより向上させることができる。また、金属板5および金属板6の厚さは、 0.2mm 以上 5mm 以下の範囲内であることが好ましい。金属板を厚くすることにより、放熱性および通電容量を向上させることができる。

接合層4として、活性金属接合層が挙げられる。金属板が銅板である場合、活性金属接合層として、AgまたはCuを主成分とし、Tiを含有する部材が挙げられる。金属板がアルミニウム板である場合、活性金属接合層として、Alを主成分とし、Siを含有する部材が挙げられる。活性金属接合層とは、活性金属としてTiまたはSiを含有する層である。また、回路部としては、金属板を接合した例を示したが、実施形態に係る発明は、この形態に限定されない。回路部は、金属薄膜または金属厚膜で形成されても良い。金属薄膜は、スパッタ又は蒸着などの成膜方法で成膜された金属膜のことである。金属薄膜として、Ti、Pt、Au、Ni、Cu、Al、またはAgなどの膜が挙げられる。金属厚膜は、金属ペーストを焼成して形成された膜である。金属厚膜はメタライズ膜と呼ばれることもある。金属厚膜として、Ag、Cu、Ti、W、またはMoなどの膜が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

図 6 は、実施形態にかかる半導体装置の一例を示す模式図である。図 6 において、符号 3 0 は半導体装置、符号 3 1 は半導体素子、符号 3 2 はリードフレームである。図 6 に示す半導体装置 3 0 では、2 つの金属板 5 の一方に、半導体素子 3 1 が実装されている。2 つの金属板 5 の他方に、リードフレーム 3 2 が接続されている。実施形態にかかる半導体装置 3 0 の構造は、図示した例に限定されない。必要に応じて、金属板 5 の数およびサイズ、半導体素子 3 1 の数およびサイズなどを適宜変更可能である。また、金属板 6 が回路部として用いられ、金属板 6 に半導体素子 3 1 が実装されても良い。

【 0 0 2 9 】

次に、実施形態に係る高熱伝導性窒化珪素焼結体 1 の製造方法について説明する。実施形態に係る高熱伝導性窒化珪素焼結体 1 は、上記構成を有していれば、その製造方法は限定されない。ここでは、歩留まり良く窒化珪素焼結体 1 を得るための方法を挙げる。

【 0 0 3 0 】

まず、窒化珪素粉末を用意する。窒化珪素粉末の平均粒径は 2 . 5 μ m 以下であり、不純物酸素含有量が 2 質量 % 以下であることが好ましい。窒化珪素粉末の不純物酸素は、粉末内に固溶した成分と、粉末表面に付着した成分がある。不純物酸素が少ないほど、窒化珪素焼結体の窒化珪素粒子内に固溶する酸素量を減らすことができる。このため、窒化珪素粉末の不純物酸素量としては、2 質量 % 以下、さらには 1 質量 % 以下のものであることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

窒化珪素粉末としては、主にイミド分解法または直接窒化法で製造されたものがある。イミド分解法は粉末内に固溶した不純物酸素量が少ないため好ましい。また、窒化珪素粉末は、 α 型と β 型がある。 α 型窒化珪素粉末は、結晶構造的に固溶酸素を少なくできる。一方で β 型窒化珪素粉末は、 α 型に比べ焼結性が高いため緻密化しやすい。原料粉末に β 型を用いることにより、強度の高い窒化珪素焼結体を得ることができる。窒化珪素粉末としては、 α 型窒化珪素粉末と β 型窒化珪素粉末を混合したものを用いてもよい。また、 α 型窒化珪素粉末と β 型窒化珪素粉末の合計を 1 0 0 質量部としたとき、 α 型は 1 質量部以上 3 0 質量部以下の範囲内が好ましい。 β 型が 3 0 質量部を超えると、焼結性が低下する可能性がある。また、1 質量部未満では β 型を用いる効果が不足する可能性がある。なお、市販の β 型窒化珪素粉末は、 α 化率 9 0 w t % 以上である。つまり、市販の β 型窒化珪素粉末は、不可避免的に少量の α 型窒化珪素粉末を含有している。 α 型窒化珪素粉末と β 型窒化珪素粉末を混合した材料とは、市販の β 型窒化珪素粉末に積極的に α 型窒化珪素粉末を添加した材料を示す。言い換えると、不可避免的に α 型窒化珪素粉末を含む β 型窒化珪素粉末のみからなる材料は、 α 型窒化珪素粉末と β 型窒化珪素粉末を混合した材料として扱わない。

【 0 0 3 2 】

また、窒化珪素粉末の不純物酸素を低減する処理を行うことも有効である。不純物酸素を低減する処理としては、還元処理、薬液処理などが挙げられる。還元処理は、水素雰囲気での熱処理、カーボンを存在させた雰囲気での熱処理などが挙げられる。また、薬液処理は、酸性またはアルカリ性の溶液で窒化珪素粉末を処理する方法である。

【 0 0 3 3 】

次に、焼結助剤を用意する。焼結助剤は、焼結を促進すると共に、粒界相になる成分である。焼結助剤は、2 A 族元素、3 A 族元素、4 A 族元素から選択される 1 種以上が好ましい。2 A 族、3 A 族、4 A 族の表記は日本の周期律表に基づく表記である。焼結助剤は、希土類元素、マグネシウム、チタン、ハフニウムから選択される 1 種以上をさらに含有することが好ましい。チタンは、粒界相中に窒化チタン (T i N) 粒子として存在する。窒化チタン粒子は、ピン止め効果により、粒界相を強化する効果がある。焼結助剤は、酸化物粉末として添加されることが好ましい。酸化物同士が反応して、安定な粒界相を形成することができる。より好ましくは、焼結助剤は、平均粒径が 3 μ m 以下の金属酸化物粉末である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

次に、窒化珪素粉末と焼結助剤粉末を混合する工程を行う。窒化珪素焼結体における窒化珪素結晶粒子の長径及びアスペクト比を制御するには、焼結性の均質さが必要である。そのためには、窒化珪素粉末と焼結助剤粉末が均一に混合されていることが必要である。焼結工程にて、焼結助剤が反応して粒界相になる。この粒界相を介して窒化珪素粒子の成長反応が進む。その過程にて、酸素が窒化珪素粒子から抜けていく。窒化珪素粉末と焼結助剤粉末が均一混合されていることにより、粒界相を介する反応を均質化することができる。

また、混合工程では、ボールミルまたはビーズミルが用いられる。

窒化珪素粉末および焼結助剤粉末は、凝集した2次粒子として存在することが多い。2次粒子は、均質な焼結性の阻害要因となる。2次粒子を、凝集のない1次粒子に解砕しながら均一に混合することで、焼結性の均質さを向上させることができる。この解砕をとまなう混合工程では、1次粒子をさらに破壊するような強い応力を加えないことが好ましい。1次粒子を破壊すると、窒化珪素粉末に破断面が形成される。破断面は活性面であるため、安定化のために酸化膜が形成され、酸素付着量が増える。酸素量が、1次粒子に付着していた量よりも増加する。従って、1次粒子に破断面が形成されるのを抑制することが有効である。

このような2次粒子の解砕には、溶媒を用いた湿式解砕が適している。粒子表面への濡れ性が大きく、粒子との反応性が小さい溶媒を用いる。こうすると、解砕に必要な応力が小さくて済み、1次粒子の破壊が抑制できる。窒化珪素粉末と焼結助剤粉末の解砕をとまなう混合には、有機溶媒が適している。有機溶媒として、アルコール類およびケトン類が適している。アルコール類とケトン類を混合した有機溶媒を用いてもよい。アルコール類とは、炭化水素に含まれる水素の一部をヒドロキシル基(OH基)に置き換えたものの総称である。また、ケトン類は $R - C(=O) - R'$ で示されるものである。RおよびR'は、アルキル基などである。これら有機溶媒は、窒化珪素粉末および焼結助剤粉末との濡れ性が大きく、粉末との反応性が小さい。焼結助剤粉末は、酸化物粉末として添加されることが多い。窒化珪素粉末と酸化物粉末が混在するような原料組成では、アルコール類とケトン類の混合液とすることが望ましい。また必要に応じて分散剤が添加されても良い。分散剤は、1次粒子を溶媒中で安定化させる効果があり、再凝集を抑制する。分散剤としては、界面活性剤などが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

解砕工程をボールミルで行う場合、メディアの直径は20mm以下、さらには12mm以下のものが好ましい。メディアはセラミックボールである。ボールミルは円筒状容器の中に粉末及びメディアを入れて、円筒状容器を回転させながら粉末を解砕する方法である。前述のように有機溶媒を用いたボールミル工程は、湿式解砕混合である。粉末に適した有機溶媒の選定により、解砕に必要な応力を小さくする効果がある。つまり、メディア径の小さいセラミックボールでの解砕が可能となり、メディアが粉末にぶつかるエネルギーを弱める効果がある。メディアが粉末にぶつかるエネルギーを弱めることにより、1次粒子に破断面が形成されるのを抑制することができる。なお、メディアの直径の最小値は、3mm以上であることが好ましい。メディアがあまり小さいと、作業効率が低下する可能性がある。

ボールミルによる湿式解砕混合の時間は、5時間以上40時間以下の範囲内であることが好ましい。5時間未満では解砕の効果が不足して、2次粒子が多く残存する可能性がある。40時間を超えて長いと、1次粒子に破断面が形成される可能性が高まる。このため、ボールミルによる湿式解砕混合の時間は、5時間以上40時間以下、さらには10時間以上30時間以下の範囲内であることが好ましい。また、ボールミル工程の円筒状容器の回転速度は、50rpm以上500rpm以下の範囲内であることが好ましい。

2次粒子が解砕されたことは、解砕前後の粒度分布を調べることにより把握することができる。2次粒子が解砕され、1次粒子が増えることにより、粒度分布(頻度分布)のピーク位置が粒子サイズの小さい方にシフトする。また、粒度分布のピークはシャープな形

10

20

30

40

50

状になる。

1次粒子の破断面形成の抑制は、解砕前後の酸素量を測定することにより把握することができる。解砕前の酸素量は、原料粉末の酸素量である。解砕後の原料粉末の酸素量が解砕前と比べて大幅に増加していなければ問題は無い。

【0036】

湿式解砕混合工程を行うと、原料粉末スラリーが得られる。原料粉末スラリーを用いて成形体を形成する成形工程を行う。成型工程として、シート成型、金型成型などが挙げられる。シート成型は、ドクターブレード法などである。シート成型が行われる場合、長尺のシートを必要なサイズに切断する切断加工が行われる。スラリーは、成型方法に適した造粒粉など処理されてから使用されても良い。

10

成形体の脱脂工程を行う。脱脂工程は、400 以上800 以下の範囲で行うことが好ましい。脱脂工程を行うことにより、成形体中の有機物を除去することができる。また、脱脂工程を行ったものを脱脂体と呼ぶ。

【0037】

次に、脱脂体を焼結する焼結工程を行う。焼結工程は、1500 以上1650 以下の範囲内の第一の保持工程と、1750 以上2000 以下の範囲内の第二の保持工程を含むことが好ましい。

第一の保持工程は、1500 以上1650 以下の範囲内で脱脂体を保持する工程である。保持時間は2時間以上であることが好ましい。1500 以上1650 以下の温度範囲は、窒化珪素が粒成長を開始する温度域に相当する。さらに、この温度範囲は、窒化珪素粉末から不純物酸素が脱離し始める温度にも相当する。不純物酸素はSiO₂（一酸化珪素）として脱離する。第一の保持工程を行うことにより、窒化珪素粉末中の固溶酸素量を効率的に低減することができる。その上で窒化珪素結晶粒子の粒成長を均質化させることができる。第一の保持工程の保持時間は、10時間以下が好ましい。保持時間が10時間を超えると、焼結助剤とともに成る液相生成に必要な酸素が不足し、焼結性が低下する可能性がある。このため、第一の保持工程の保持時間は、2時間以上10時間以下、さらには3時間以上6時間以下が好ましい。また、この保持工程は、常圧(0.1MPa)あるいはそれ以下の減圧雰囲気下で行うことが好ましい。0.1MPaを超える、いわゆる加圧雰囲気下では、SiO₂の脱離が抑制される傾向にある。

20

第二の保持工程は、1750 以上2000 以下の範囲内で脱脂体を保持する工程である。第二の保持工程の保持温度はいわゆる焼結温度である。この温度範囲であると、焼結体を緻密化させることができる。また、窒化珪素結晶粒子の長径およびアスペクト比を制御することができる。保持温度が1750 未満では、緻密化が不足する可能性がある。2000 を超えると窒化珪素結晶粒子が粒成長し過ぎる可能性がある。また、第二の保持工程の保持時間は、5時間以上30時間以下の範囲内であることが好ましい。第二の保持工程は、0.5MPa以上の加圧雰囲気下で行われることが好ましい。0.1MPa(常圧)以下の圧力雰囲気下では、1700 以上で窒化珪素の自己分解が生じやすいため、緻密化が不十分になる可能性がある。

30

焼結工程は、非酸化性雰囲気中で行われることが好ましい。非酸化性雰囲気としては、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、または真空雰囲気が挙げられる。非酸化性雰囲気では、窒化珪素結晶粒子内に酸素が固溶されるのを抑制することができる。

40

【0038】

焼結工程により焼結体を得ることができる。また、焼結体に再熱処理を施しても良い。1400 以上1600 以下の範囲内で焼結体を保持する工程を再熱処理に設けることで、SiO₂の脱離をさらに効果的に進めることができる。焼結体は安定した結晶構造を有する形態となっているため、再熱処理によるSiO₂脱離による結晶構造への悪影響は小さい。再熱処理における1400 以上1600 以下の範囲内での保持時間は、2時間以上であることが好ましい。この保持工程も、常圧(=0.1MPa)あるいはそれ以下の減圧雰囲気下で行うことが好ましい。0.1MPaを超える、いわゆる加圧雰囲気下では、SiO₂の脱離が抑制される傾向にある。再熱処理は、第二の保持工程後に室温に戻した後

50

に行われるのがよい。また、第二の保持工程後に、1300 以下に降温して保持した後、再度昇温して焼結体を処理してもよい。1300 以下は、焼結助剤等から成る液相が固化し、焼結反応に寄与しなくなる温度である。すなわち室温に戻した状態と同様に、焼結体は安定した結晶構造を保った形態にあるとみなせるため、再熱処理によるSiO脱離による結晶構造への悪影響は小さくなる。

また、再熱処理における最高保持温度は、焼結における第二の保持工程での保持温度よりも低い。再熱処理における最高保持温度と、第二の保持工程での保持温度と、の差は50 以上300 以下であることが好ましい。例えば、第二の保持工程の保持温度が1800 であった場合、再熱処理温度は1500 以上1750 以下の範囲内であることが好ましい。再熱処理は、焼結体中の酸素をSiOとして焼結体外に脱離させるだけでなく、窒化珪素結晶粒子同士の固溶酸素量のばらつきを抑制する効果を有する。また、再熱処理の最高保持温度を焼結における第二の保持工程の保持温度よりも低くすることにより、窒化珪素結晶粒子の粒成長を抑制することができる。再熱処理は、非酸化性雰囲気で行われることが好ましい。非酸化性雰囲気中で再熱処理が行われることにより、窒化珪素結晶粒子に酸素が取り込まれることを抑制できる。

10

【0039】

以上の工程により、実施形態に係る窒化珪素焼結体1を製造することができる。また、基板形状の窒化珪素焼結体1を作製することで、窒化珪素基板を製造することができる。窒化珪素基板に対して回路部を設ける工程を行うことにより、窒化珪素回路基板を製造することができる。窒化けい素回路基板の回路部に半導体素子を実装することで、半導体装置を製造することができる。

20

【0040】

(実施例)

(実施例1~7、比較例1~3)

表1に示す窒化珪素粉末を用意した。混合比率は、型と型の合計を100質量部としたときの質量比である。また、型窒化珪素粉末として、化率90wt%以上の粉末を用いた。

【0041】

【表1】

	α型窒化珪素粉末			β型窒化珪素粉末		
	混合比 (質量部)	平均粒径 (μm)	酸素含有量 (wt%)	混合比 (質量部)	平均粒径 (μm)	酸素含有量 (wt%)
窒化珪素粉末1	100	1.2	1.2	—	—	—
窒化珪素粉末2	80	0.9	1.4	20	1.7	0.7
窒化珪素粉末3	100	1.6	0.6	—	—	—
窒化珪素粉末4	100	1.7	2.3	—	—	—
窒化珪素粉末5	98	1.9	1.8	2	1.7	0.7

30

40

【0042】

次に、表2に示した焼結助剤粉末を混合した。焼結助剤粉末の平均粒径は、3μm以下である。また、焼結助剤の混合比率は、窒化珪素粉末と焼結助剤粉末の合計を100質量%としたときの比率である。

【0043】

50

【表 2】

	窒化珪素粉末	焼結助剤 (質量%)
実施例 1	窒化珪素粉末 1	Er ₂ O ₃ (5), MgO (2), HfO ₂ (1)
実施例 2	窒化珪素粉末 1	Y ₂ O ₃ (6), MgO (1), HfO ₂ (1)
実施例 3	窒化珪素粉末 2	Y ₂ O ₃ (3), MgO (2), TiO ₂ (0.5)
実施例 4	窒化珪素粉末 3	Y ₂ O ₃ (7), MgO (0.5), ZrO ₂ (1)
実施例 5	窒化珪素粉末 3	CeO ₂ (6), MgO (1), HfO ₂ (3)
実施例 6	窒化珪素粉末 5	Y ₂ O ₃ (4), Er ₂ O ₃ (4), MgO (1)
実施例 7	窒化珪素粉末 5	Y ₂ O ₃ (5), MgO (1)
比較例 1	窒化珪素粉末 1	Y ₂ O ₃ (3), MgO (1), TiO ₂ (0.5)
比較例 2	窒化珪素粉末 4	Y ₂ O ₃ (7), MgO (1), ZrO ₂ (2)
比較例 3	窒化珪素粉末 1	Y ₂ O ₃ (3), MgO (1), TiO ₂ (0.5)

10

【0044】

次に、窒化珪素粉末と焼結助剤粉末に有機溶媒を混合し、湿式解砕混合工程を行った。湿式解砕混合工程は、ボールミルを用い表3の条件で行った。ボールミルの円筒状容器の回転速度は、50rpm以上500rpm以下の範囲内に設定した。比較例2では、水を用いて湿式混合を行った。比較例3では、乾式混合を行った。

20

【0045】

【表 3】

	湿式解砕混合工程		
	溶媒	メディア直径 (mm)	時間 (h)
実施例 1	エタノール	10	20
実施例 2	メチルエチルケトン	10	25
実施例 3	プロパノール	10	20
実施例 4	プロパノール+メチルエチルケトン	20	15
実施例 5	エタノール	30	20
実施例 6	エタノール	10	25
実施例 7	エタノール	10	25
比較例 1	エタノール	30	20
比較例 2	水	30	20
比較例 3	なし(乾式混合)	30	20

30

40

【0046】

湿式解砕混合工程により、原料粉末スラリーを調製した。原料粉末スラリーを用いてシート成型を行った。シート成型はドクターブレード法にて行った。長尺のシートを所定のサイズに切断加工した。その後、脱脂工程を行い、脱脂体を調製した。

各脱脂体に対し、焼結工程を行った。焼結工程として、第一の保持工程および第二の保持工程を行った。また、焼結工程後に第三の保持工程(再熱処理)を行った。焼結工程の条件は、表4、表5に示した通りである。また、第一の保持工程、第二の保持工程、第三の保持工程は、非酸化性雰囲気中で行った。

【0047】

50

【表 4】

	第一の保持工程		第二の保持工程	
	保持温度 (°C)	保持時間 (h)	保持温度 (°C)	保持時間 (h)
実施例 1	1550	5	1900	10
実施例 2	1600	6	1950	6
実施例 3	1550	4	1850	12
実施例 4	1620	3	1800	20
実施例 5	1500	3	1850	12
実施例 6	1650	4	1870	9
実施例 7	1580	4	1920	8
比較例 1	なし	—	1900	6
比較例 2	1500	3	1900	10
比較例 3	1500	3	1900	10

10

【 0 0 4 8 】

【表 5】

	第三の保持工程	
	保持温度 (°C)	保持時間 (h)
実施例 1	1850	6
実施例 2	1800	6
実施例 3	1700	8
実施例 4	1650	5
実施例 5	なし	—
実施例 6	1630	5
実施例 7	1720	5
比較例 1	1800	6
比較例 2	1500	10
比較例 3	1500	10

20

30

【 0 0 4 9 】

以上の焼結工程により、実施例および比較例に係る窒化珪素焼結体を製造した。窒化珪素焼結体は、縦 100 mm × 横 80 mm の窒化珪素基板に加工した。実施例 1 ~ 3、実施例 6 ~ 7 および比較例 1 ~ 3 では、0.32 mm の厚さの窒化珪素基板を作製した。実施例 4 ~ 5 では、0.25 mm の厚さの窒化珪素基板を作製した。実施例および比較例に係る窒化珪素基板では、粒界相の含有量が 1 質量% 以上 20 質量% 以下の範囲内であった。

40

窒化珪素基板に含まれる窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量、窒化珪素結晶粒子の長径の平均長さ、平均アスペクト比を測定した。

窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の測定では、任意の断面の単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ を測定点として設定し、TEM-EDS を用いた。TEM-EDS の測定条件は、前述の通りである。単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ に含まれる個々の窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量を測定し、それらの平均値を算出した。固溶酸素量の測定方法は、前述の通りである。図 2 ~ 図 4 は、それぞれ、実施例 3 を測定した際の第一のプロット図、第二のプロット図

50

、第三のプロット図である。また、個々の窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の範囲、第1窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値、第2窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値をそれぞれ算出した。前述の通り、第1窒化珪素結晶粒子は、長径が5 μ m未満の窒化珪素結晶粒子である。第2窒化珪素結晶粒子は、長径が5 μ m以上の窒化珪素結晶粒子である。

窒化珪素結晶粒子2の長径の平均長さ、平均アスペクト比の測定では、任意の断面の単位面積50 μ m \times 50 μ mを測定点として設定し、SEM写真を用いた。SEM写真を用いた方法は前述の通りである。

これらの測定の結果を表6、表7に記載した。

【0050】

【表6】

	固溶酸素量 (wt%)			
	平均値	各結晶粒子の値の範囲	第1窒化珪素結晶粒子の平均値	第2窒化珪素結晶粒子の平均値
実施例1	0.06	0.055-0.065	0.064	0.057
実施例2	0.10	0.085-0.110	0.109	0.096
実施例3	0.09	0.080-0.103	0.100	0.085
実施例4	0.13	0.120-0.147	0.144	0.124
実施例5	0.18	0.167-0.195	0.185	0.171
実施例6	0.15	0.142-0.170	0.162	0.148
実施例7	0.16	0.145-0.174	0.171	0.152
比較例1	0.25	0.210-0.310	0.281	0.226
比較例2	0.38	0.362-0.402	0.398	0.366
比較例3	0.33	0.290-0.485	0.422	0.311

【0051】

【表7】

	窒化珪素結晶粒子	
	長径の平均長さ (μ m)	平均アスペクト比
実施例1	5.2	4
実施例2	5.5	5
実施例3	4.2	5
実施例4	5.0	6
実施例5	4.9	4
実施例6	6.7	4
実施例7	7.2	4
比較例1	5.1	4
比較例2	4.5	3
比較例3	4.8	4

【0052】

表6から分かる通り、実施例に係る窒化珪素基板については、固溶酸素量が0.2wt%以下であった。それに対し、比較例に係る窒化珪素基板では、固溶酸素量が0.2wt%を超えていた。窒化珪素結晶粒子の長径の平均値及び平均アスペクト比については、実

施例と比較例との間で大きな差は無かった。実施例 1 ~ 7 では、長径が 3 μm 未満の窒化珪素結晶粒子が存在していた。

次に、各窒化珪素基板の熱伝導率、破壊靱性値を測定した。熱伝導率はレーザフラッシュ法により測定した。破壊靱性値は J I S - R - 1 6 0 7 (I F 法) に準じて測定し、新原の式により求めた。その結果を表 8 に示す。J I S - R - 1 6 0 7 は I S O 1 5 7 3 2 に対応している。

【 0 0 5 3 】

【 表 8 】

	熱伝導率 (W/m \cdot K)	破壊靱性値 (Mpa \cdot m ^{1/2})
実施例 1	130	8.3
実施例 2	120	9.8
実施例 3	95	7.2
実施例 4	101	7.6
実施例 5	82	8.3
実施例 6	81	7.4
実施例 7	88	7.6
比較例 1	80	8.1
比較例 2	72	6.7
比較例 3	77	7.8

10

20

【 0 0 5 4 】

表 8 から分かる通り、実施例に係る窒化珪素基板は熱伝導率が 8 0 W / (m \cdot K) 以上であった。また、実施例 1 , 2 , 4 については、熱伝導率が 1 0 0 W / (m \cdot K) 以上であった。強度については、実施例と比較例との間で大きな差は無かった。

次に、実施例および比較例に係る窒化珪素基板に対し、比誘電率を測定した。比誘電率は、J I S - C - 2 1 4 1 の複素比誘電率測定法 (3 端子法) に準拠して測定した。測定周波数を 5 0 H z と 1 M H z 、測定温度を室温 (2 5) と 3 0 0 、に比べて測定した。その結果を表 9 、表 1 0 に示す。

30

【 0 0 5 5 】

【 表 9 】

	比誘電率			
	50Hz		1Mz	
	常温	300 $^{\circ}$ C	常温	300 $^{\circ}$ C
実施例 1	8.3	8.7	8.4	8.5
実施例 2	8.3	8.4	8.1	8.4
実施例 3	8.4	8.4	8.2	8.4
実施例 4	8.3	8.2	8.1	8.1
実施例 5	8.3	8.6	8.3	8.4
実施例 6	8.3	8.6	8.3	8.7
実施例 7	8.3	8.5	8.2	8.7
比較例 1	8.4	10.9	8.5	10.5
比較例 2	8.2	9.9	8.4	12.3
比較例 3	9.1	12.3	9.4	13.7

40

50

【 0 0 5 6 】

【 表 1 0 】

	比誘電率		
	$\epsilon_{50-300} / \epsilon_{50-25}$	$\epsilon_{1M-300} / \epsilon_{1M-25}$	$\epsilon_{1M-300} / \epsilon_{50-300}$
実施例 1	1.05	1.01	0.98
実施例 2	1.01	1.04	1.00
実施例 3	1.00	1.02	1.00
実施例 4	0.99	1.00	0.99
実施例 5	1.04	1.01	0.98
実施例 6	1.04	1.05	1.01
実施例 7	1.02	1.06	1.02
比較例 1	1.30	1.24	0.96
比較例 2	1.21	1.46	1.24
比較例 3	1.26	1.49	1.20

10

【 0 0 5 7 】

表 9 および表 1 0 から分かる通り、実施例に係る窒化珪素基板については、比誘電率の周波数依存性、温度依存性が改善されていることが分かる。それに対して、比較例では、比誘電率の周波数依存性、温度依存性が低下した。

20

以上のことから実施例に係る窒化珪素基板は、動作保証温度の高い半導体素子または動作周波数の高い半導体素子を実装する基板として好適であることが分かる。

【 0 0 5 8 】

本発明の実施形態は、以下の構成を含みうる。

(付 記 1)

窒化珪素結晶粒子及び粒界相を備える高熱伝導性窒化珪素焼結体であって、

前記窒化珪素焼結体の熱伝導率は、 $80 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であり、

任意の断面における単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量の平均値は、 $0.2 \text{ wt} \%$ 以下であり、

30

任意の断面における単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子の長径の平均値は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記単位面積 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に存在する前記窒化珪素結晶粒子のアスペクト比の平均は、 2 以上 10 以下である、高熱伝導性窒化珪素焼結体。

(付 記 2)

前記単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ に存在するそれぞれの窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量は $0.01 \text{ wt} \%$ 以上 $0.2 \text{ wt} \%$ 以下の範囲内である、付記 1 記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

(付 記 3)

前記単位面積 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ には、長径が $5 \mu\text{m}$ 未満の第 1 窒化珪素結晶粒子と、長径 $5 \mu\text{m}$ 以上の第 2 窒化珪素結晶粒子と、が存在し、

40

前記第 1 窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量と、前記第 2 窒化珪素結晶粒子の固溶酸素量と、の差は $0.03 \text{ wt} \%$ 以下である、付記 1 ないし付記 2 のいずれか 1 つに記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

(付 記 4)

前記粒界相の含有量が $1 \text{ 質量} \%$ 以上 $20 \text{ 質量} \%$ 以下である、付記 1 ないし付記 3 のいずれか 1 つに記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

(付 記 5)

50 Hz 、室温の比誘電率が 10 以下である、付記 1 ないし付記 4 のいずれか 1 つに記

50

載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

(付記 6)

50 Hz、室温の比誘電率を $50 - 25$ とし、50 Hz、300 の比誘電率を $50 - 300$ としたとき、 $50 - 300 / 50 - 25$ が 0.9 以上 1.2 以下の範囲内である、付記 1 ないし付記 5 のいずれか 1 つに記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

(付記 7)

1 MHz、室温の比誘電率を $1M - 25$ とし、1 MHz、300 の比誘電率を $1M - 300$ としたとき、 $1M - 300 / 1M - 25$ が 0.9 以上 1.2 以下の範囲内である、付記 1 ないし付記 6 のいずれか 1 つに記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

(付記 8)

前記熱伝導率が $100 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である、付記 1 ないし付記 7 のいずれか 1 つに記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体。

(付記 9)

付記 1 ないし付記 8 のいずれか 1 つに記載の高熱伝導性窒化珪素焼結体を用いた窒化珪素基板。

(付記 10)

厚さが 0.1 mm 以上 3 mm 以下である、付記 9 記載の窒化珪素基板。

(付記 11)

付記 9 または付記 10 に記載の窒化珪素基板と、
前記窒化珪素基板上に設けられた回路部と、
を備えた窒化珪素回路基板。

(付記 12)

付記 11 記載の窒化珪素回路基板と、
前記回路部に実装された半導体素子と、
を備えた半導体装置。

【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 ... 高熱伝導性窒化珪素焼結体、 2 ... 窒化珪素結晶粒子、 3 ... 粒界相、 4 ... 接合層、 5 ... 金属板 (表金属板)、 6 ... 金属板 (裏金属板)、 10 ... 窒化珪素基板、 20 ... 窒化珪素回路基板、 30 ... 半導体装置、 31 ... 半導体素子、 32 ... リードフレーム

10

20

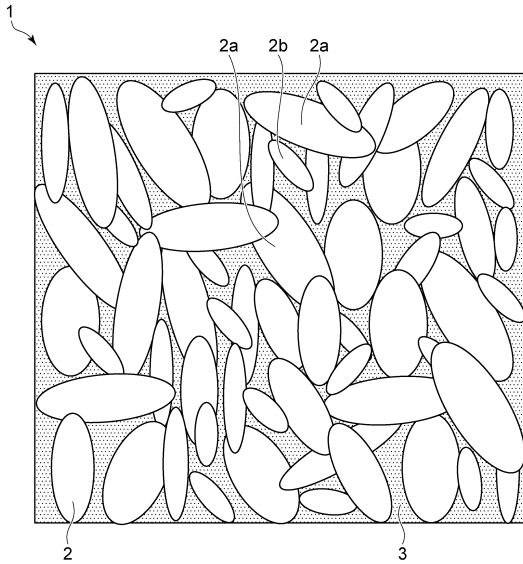
30

40

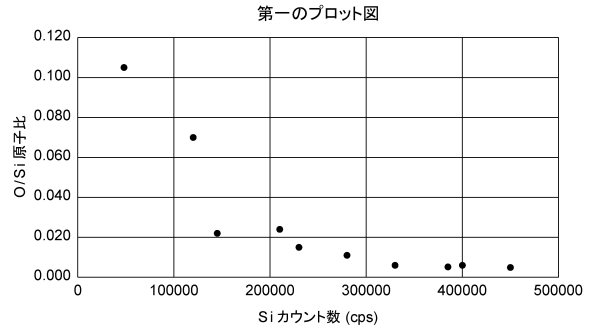
50

【図面】

【図 1】

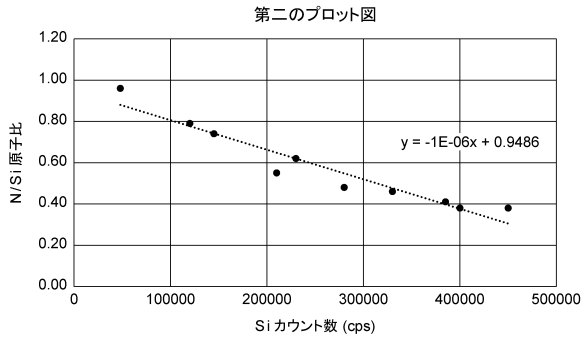


【図 2】



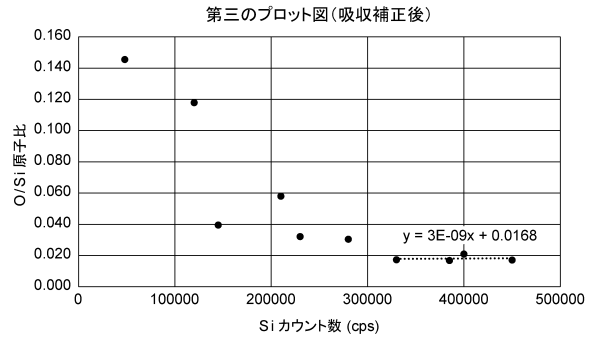
10

【図 3】



20

【図 4】

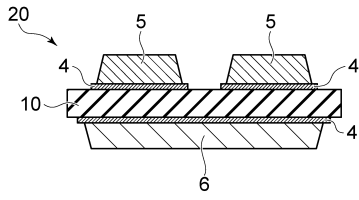


30

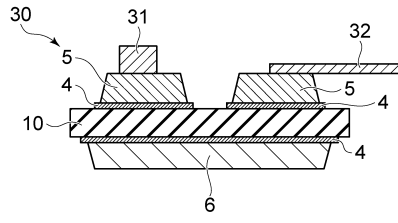
40

50

【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内
(72)発明者 深澤 孝幸
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内
(72)発明者 山形 栄人
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内
審査官 神 崎 賢一
(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 9 3 6 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 5 2 7 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 0 1 4 1 6 9 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 1 7 5 5 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 4 - 2 6 2 7 5 6 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 2 4 5 4 8 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 4 B 3 5 / 5 8 7
H 0 5 K 1 / 0 3
H 0 1 L 2 3 / 3 6
H 0 1 L 2 3 / 1 3