

(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
2022年9月22日(22.09.2022)



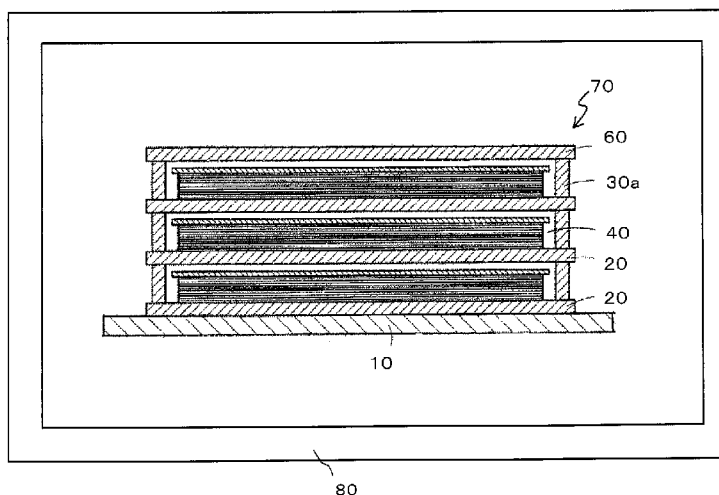
(10) 国際公開番号

WO 2022/196693 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 23/15 (2006.01) *C04B 35/587* (2006.01)
H01L 23/373 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011656
- (22) 国際出願日: 2022年3月15日(15.03.2022)
- (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 2021-045314 2021年3月19日(19.03.2021) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1350061 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加賀 洋一郎 (KAGA Youichirou); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 福本 怜
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SILICON NITRIDE SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 窒化珪素基板



(57) Abstract: In the manufacturing of a large-sized silicon nitride substrate having a high thermal conductivity, the generation of a portion having a low thermal conductivity caused the problem of decreasing yield (pass rate). This silicon nitride substrate has a ratio λ_e/λ_c of 0.85-1.15, which is the ratio of a thermal conductivity λ_c at a center of the substrate to a thermal conductivity λ_e at an end of the substrate. The size of the silicon nitride substrate is preferably 150 mm×150 mm or more. The λ_c and the λ_e of the silicon nitride substrate each are preferably 100 W/m·K or more.



WO 2022/196693 A1

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 大判の高熱伝導率の窒化珪素基板を作製すると、熱伝導率が低い箇所を生じて、歩留り(合格率)が低下するという課題があった。基板の中心部の熱伝導率 λ_c と、基板の端部の熱伝導率 λ_e との比率である λ_e/λ_c が0.85~1.15である窒化珪素基板。前記窒化珪素基板は、150mm×150mm以上のサイズであることが好ましい。前記窒化珪素基板は、前記 λ_c 及び前記 λ_e が100W/m·K以上であることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：窒化珪素基板

技術分野

[0001] 本発明は、半導体モジュール或いはパワーモジュールに用いられる窒化珪素基板に関する。

背景技術

[0002] セラミックス基板と金属板を張り合わせた回路基板は、半導体モジュール、パワーモジュール等に利用されている。このセラミック基板には、窒化珪素が使われているが、最近では、高熱伝導率の窒化珪素基板が検討されている。

[0003] 高熱伝導率（ $120\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 台）の窒化珪素基板は、たとえば特許文献1（特開2018-184333号公報）に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-184333号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の高熱伝導率の窒化珪素基板を、例えば1辺100mmを超える大判のサイズで作製しようとする、窒化珪素基板内で熱伝導率に偏りを生じることがあった。例えば、窒化珪素基板の中心部の熱伝導率と、端部の熱伝導率に違いが生じる。窒化珪素基板に熱伝導率が低い箇所があると、その熱伝導率の低い場所における放熱性が悪くなり、基板全体の放熱性に影響する虞がある。また、高熱伝導率の窒化珪素基板に複数の回路基板の領域を形成して、切り分けることで複数の回路基板を作製する場合に、熱伝導率が低い箇所があると、その部分から形成される回路基板の放熱性に影響する虞がある。大判の高熱伝導率の窒化珪素基板を作製すると、熱伝導率に偏りを生じて、歩留り（合格率）が低下するという課題があった。

[0006] 本発明の目的は、基板内で熱伝導率の偏りを抑制し、高い歩留りで窒化珪素基板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 発明者は、窒化珪素基板を作製する際に、窒化工程において基板内でのSiの窒化の偏りを抑制することで、基板内での熱伝導率の偏りを抑えた窒化珪素基板を作製できることを見出した。

[0008] 本発明の窒化珪素基板は、基板の中心部の熱伝導率 λ_c と、基板の端部の熱伝導率 λ_e との比率である λ_e/λ_c が0.85~1.15である。

[0009] 本発明の窒化珪素基板は、150mm×150mm以上のサイズであることが好ましい。

[0010] 本発明の窒化珪素基板は、 λ_c 及び λ_e が100W/m·K以上であることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によって、基板内で熱伝導率の偏りを抑制し、高い歩留りで窒化珪素基板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]グリーンシートの積層状態を説明する概略図である。

[図2]図1に続く積層状態を説明する概略図である。

[図3]図2に続く積層状態と、窒化装置に搬入した様子を説明する概略図である。

[図4]図3に関し、実施例に係る部材30aを説明するための(a)上面図、(b) A1-A1で断面をみた概略図である。

[図5]図3に関し、参考例に係る縦枠部材30bを説明するための(a)上面図、(b) A2-A2で断面をみた概略図、(c)正面図である。

[図6]図3に関し、参考例に係る部材30cを説明するための(a)上面図、(b) A3-A3で断面をみた概略図、(c)正面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の形態について以下に説明するが、本発明は必ずしもそれらに限定されるものではない。各実施形態に関する説明は、特に断りがなければ他の実施形態にも適用できる。

[0014] [1] 窒化珪素基板の製造方法

(1) スラリーを作製する工程

本発明の方法では、珪素粉末に、焼結助剤として希土類元素酸化物及びマグネシウム化合物を添加して得られる原料粉末を、メディア分散等の方法で粉砕し、スラリーを作製する。

[0015] (a)珪素

本発明で使用する珪素としては、工業的に入手可能なグレードの珪素粉末を使用することができる。粉砕前の珪素は、メジアン径D50が6 μm 以上、BET比表面積が3 m^2/g 以下、酸素量が1.0質量%以下、及び珪素中の不純物C量が0.15質量%以下の粉末であるのが好ましく、メジアン径D50が7 μm 以上、BET比表面積が2.5 m^2/g 以下、酸素量が0.5質量%以下、及び珪素中の不純物C量が0.10質量%以下の粉末であるのがより好ましい。珪素粉末の純度は99%以上であるのが好ましく、99.5%以上であるのがより好ましい。珪素に含まれる不純物酸素は、反応焼結によって得られる窒化珪素基板の熱伝導を阻害する要因の一つなので、できるだけ少ない方が好ましい。さらに本発明では、後述するように、マグネシウム化合物からの酸素量を制限することで、珪素粉末に含まれる不純物酸素及びマグネシウム化合物からの酸素の総量が、窒化珪素に換算した珪素に対して、0.1~1.1質量%の範囲となるように原料粉末を調整するのが好ましい。また、珪素に含まれる不純物炭素は、反応焼結によって得られる窒化珪素基板において、窒化珪素粒子の成長を阻害する。その結果、緻密化不足となり熱伝導や絶縁が低下する要因の一つとなる。

[0016] なお、本願明細書においてBET比表面積(m^2/g)は、BET比表面積計でBET一点法 (JIS R 1626 : 1996「ファインセラミックス粉体の気体吸着 BET 法による比表面積の測定方法」) によって求めた値であり、メジアン径D50(μm)は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布において累積度数が50%となる

ときの粒径である。

[0017] 本発明の製造方法においては必須ではないが、原料粉末に窒化珪素の粉末を含んでもよい。ただし、珪素に比べて窒化珪素を使用した場合はコストがかかるので、窒化珪素の使用量はできるだけ少ない方がよい。窒化珪素の使用量は、珪素（窒化珪素換算）の20 mol%以下であるのが好ましく、10 mol%以下であるのがより好ましく、5 mol%以下であるのがさらに好ましい。

[0018] (b) 希土類元素酸化物

本発明に用いる希土類元素酸化物としては、入手が容易であり、また、酸化物として安定なY、Yb、Gd、Er、Lu等の酸化物が好ましい。希土類元素酸化物の具体例としては、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Er_2O_3 、 Lu_2O_3 等が挙げられる。希土類元素酸化物の含有量は、珪素（窒化珪素に換算）、希土類元素酸化物（三価の酸化物換算）及びマグネシウム化合物（MgO換算）の合計に対して、0.5 mol%以上2 mol%未満である。希土類元素酸化物の含有量が0.5 mol%未満である場合、焼結助剤としての効果が不十分となり密度が十分に上がらないため好ましくない。希土類元素酸化物の含有量が2 mol%以上である場合、低熱伝導率の粒界相が増えることにより焼結体の熱伝導率を下げるとともに、高価な希土類元素酸化物の使用量が増えることとなり好ましくない。希土類元素酸化物の含有量は、好ましくは0.6 mol%以上2 mol%未満であり、より好ましくは1 mol%以上1.8 mol%以下である。

[0019] なお、本願において、前記珪素が全て窒化したときに得られる窒化珪素（ Si_3N_4 ）のモル数と、前記希土類元素酸化物を三価の酸化物 RE_2O_3 （REは希土類元素）に換算したときのモル数と、前記マグネシウム化合物をMgOに換算したときのモル数との合計を、単に「珪素（窒化珪素に換算）、希土類元素酸化物（三価の酸化物換算）及びマグネシウム化合物（MgO換算）の合計」ということもある。

[0020] (c) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物としては、Si、N又はOを含有するマグネシウム化合物を1種又は2種以上使用することができる。特に、酸化マグネシウム(MgO)、

窒化珪素マグネシウム(MgSiN_2)、珪化マグネシウム(Mg_2Si)、窒化マグネシウム(Mg_3N_2)等を使用するのが好ましい。ここで、マグネシウム化合物の合計に対して、87質量%以上が MgSiN_2 となるように選択する。87質量%以上の MgSiN_2 を使用することにより、得られる窒化珪素基板中の酸素濃度を低減することができる。マグネシウム化合物中の MgSiN_2 が87質量%未満である場合、焼結後の窒化珪素粒子内の酸素量が多くなることで焼結体の熱伝導率が低い値となり好ましくない。マグネシウム化合物中の MgSiN_2 は好ましくは90質量%以上である。

[0021] 窒化珪素基板中のマグネシウム化合物の含有量 (MgO換算) は、珪素 (窒化珪素に換算)、希土類元素酸化物 (三価の酸化物換算) 及びマグネシウム化合物 (MgO換算) の合計に対して、8 mol%以上15 mol%未満である。マグネシウム化合物の含有量が8 mol%未満である場合、焼結助剤としての効果が不十分となり密度が十分に上がらないこととなり好ましくない。マグネシウム化合物の含有量が15 mol%以上である場合、低熱伝導率の粒界相が増えることにより焼結体の熱伝導率を下げることとなり好ましくない。マグネシウム化合物の含有量は、好ましくは8 mol%以上14 mol%未満であり、より好ましくは9 mol%以上13 mol%未満である。

[0022] (d)粉砕

珪素粉末に、焼結助剤として希土類元素酸化物及びマグネシウム化合物を所定の比率となるように添加して、分散媒 (有機溶剤) 及び必要に応じて分散剤を添加し、ボールミルで粉砕しスラリー (原料粉末の分散物) を作製する。メディアは直径5 mm以上、スラリー中の前記原料粉末の濃度 (スラリー濃度とも言う。) は40質量%以上であるのが好ましく、6時間以上粉砕するのが好ましい。メディアは、窒化珪素の熱伝導率を下げる要因となるAlやFeを主成分としない材質のものを使用するのが好ましく、窒化珪素製であるのが特に好ましい。分散媒及び分散剤の種類は、特に限定されるものではなく、シート成形する方法等に応じて任意に選択することができる。

[0023] 分散媒としては、エタノール、n-ブタノール、トルエン、MEK、MIBK等を使

用することができ、分散剤としては、例えば、ソルビタンエステル型分散剤、ポリオキシアルキレン型分散剤等を使用できる。分散媒の使用量は、例えば、前記粉末の総量に対して40~70質量%であるのが好ましく、分散剤の使用量は、例えば、前記粉末の総量に対して0.3~2質量%であるのが好ましい。なお分散後に必要に応じて分散媒の除去、又は他の分散媒への置換を行ってもよい。

[0024] 粉砕を行う時間は使用するミリング装置や出発原料の量、特性等により異なるため特に限定されないが、原料粉末を十分に粉砕、混合できるように時間を選択することが好ましい。粉砕時間は例えば6時間以上48時間以下で行うのが好ましく、12時間以上24時間以下で行うのがより好ましい。粉砕時間が短すぎる場合、十分な粉砕ができず本発明の条件を満たす粉砕後珪素粉末が得られない場合がある。粉砕時間が長過ぎる場合、不純物酸素量が徐々に増加し、窒化珪素基板の熱伝導率が低下する場合がある。

[0025] 粉砕後珪素粒子は、酸素量が1.0質量%以下であるのが好ましく、0.7質量%以下であるのがより好ましい。できるだけ少ない酸素量の珪素粒子とすることにより、窒化珪素の熱伝導率を向上させることができる。なお、焼結助剤と混合した後に珪素粒子のみの酸素量を測ることは難しいので、試料として焼結助剤を混合しない珪素粒子のみのスラリーを同じ粉砕条件で作製しておくこと、このスラリーを珪素粒子の酸素量の測定に用いることができる。たとえば、スラリーから珪素粒子を抽出し、珪素粒子について不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法の酸素分析装置を用いて酸素量を測定する。

[0026] 粉砕によって得られたスラリー中の珪素粒子のBET比表面積(m^2/g)、メジアン径D50(μm)及び酸素量は、希土類元素酸化物及びマグネシウム化合物を添加しない以外同様にして粉砕した珪素粒子を用いて測定した値である。希土類元素酸化物の粉末及びマグネシウム化合物の粉末は、珪素粉末に対してごく少量しか添加していないので、粉砕効率にほとんど影響を与えず、このようにして求めた値はスラリー中の珪素粒子と実質的に同じであると考えられる。

[0027] (2) シート状の成形体を得る工程（成形工程）

得られたスラリーに、必要に応じて分散媒、有機系バインダー、分散剤等を加えて、必要に応じて真空脱泡を行い、粘度を所定の範囲内に調整し、塗工用のスラリーを作製する。前記スラリー粘度は1 Pa・s以上15 Pa・s未満の範囲内に調整するのが好ましい。スラリーの粘度は、回転型粘度計を用いて、温度：25℃、回転数10 rpmで測定した値である。場合によっては、前述したように、分散媒の除去や置換を行ってもよい。作製した塗工用スラリーを、シート成形機を用いてシート状に成形し、所定の大きさに切断した後、乾燥することによってシート状成形体を得る。塗工用スラリー作製に用いる有機系バインダーは、特に限定されないが、PVB系樹脂(ポリビニルブチラール樹脂)、エチルセルロース系樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられる。分散媒、有機系バインダー、分散剤等の添加量は塗工条件に応じて適宜調整するのが好ましい。

[0028] 塗工用スラリーをシート状に成形する方法は、特に限定されるものではないが、ドクターブレード法、押し出し成形法等のシート成型法を用いることができる。本実施形態の窒化珪素基板の製造方法においては変質層が形成されず、除去する必要はないため、変質層分の厚さは考慮する必要がない。このため、薄いシート状に容易に成形できるシート成形を好ましく用いることができる。

[0029] ドクターブレード法や押し出し成形法によりシート状に成形する場合は、塗工用スラリーの成形速度は600 mm/min以下とするのが好ましい。本願発明で用いる塗工用スラリーは、チクソトロピー性を有するため、塗工用スラリーがドクターブレード法のドクターブレードや押し出し法の金型を通過する際に、塗工用スラリーにせん断応力がかかり、塗工用スラリーの粘度の低下が起こる。従って、成形速度が600 mm/minを超えると、塗工用スラリーが容易に流動し空孔の要因となる泡を巻き込み易くなり緻密化が阻害される場合がある。

[0030] 塗工用スラリーの乾燥速度は0.8 質量%/min以下とするのが好ましい。塗工

用スラリーの乾燥速度が0.8質量%/minを超えると、分散媒が急激に揮発することによりシート内に気泡が生成し易くなることがある。塗工後のシートは乾燥ゾーンを通過させることで、徐々に昇温して乾燥させるために、乾燥過程における乾燥速度は一定ではなく変動する。そのため、最大乾燥速度が0.8質量%/minを超えないようにするのが好ましい。

[0031] 成形工程において形成するシート状成形体の厚さは、例えば、0.15~0.8 mmとする。得られたシート状成形体は、必要に応じて例えば打ち抜き機等で所定の大きさにカットを行うことができる。

[0032] (3) 成形体を焼結する工程（焼結工程）

得られたシート状の成形体を加熱することにより、成形体に含まれる珪素を窒化した後、緻密化する。焼結工程は、成形体中の有機バインダーを除去する脱脂工程、成形体中に含まれるSiと窒素を反応させて窒化させる窒化工程、及び窒化後に緻密化する緻密化焼結工程を含んでいる。これらの工程は、別々の炉で逐次的に行っても良いし、同じ炉において連続で行ってもよい。なお、シート状の成形体（グリーンシート）を積層した積層組立体について、その周囲に設ける部材（たとえば板や枠）の条件は、窒化工程と緻密化焼結工程とで変えることができる。

[0033] 例えば、作製したシート状成形体をBN製の板上に一枚もしくは分離材を挟んで複数枚積層して電気炉内に設置し、脱脂（有機バインダー等の除去）したのち、窒化装置にて900~1300℃で脱炭素し、窒素雰囲気下で、所定の温度まで昇温して窒化し、その後、焼結装置にて焼結することができる。このとき成形体に10~1000 Paの荷重をかけながら加熱するのが好ましい。脱脂は800℃以下の温度で行うのが好ましい。

[0034] なおシート状成形体を複数枚積層する場合、前記分離材として厚さ約3~20 μmの窒化硼素（BN）粉を用いるのが好ましい。BN粉末層は焼結後の窒化珪素焼結体基板の分離を容易にするためのものであり、各シート状成形体の一面にBN粉末のスラリーを、例えばスプレー、ブラシ塗布又はスクリーン印刷することにより形成することができる。BN粉末は95%以上の純度及び1~20 μmの

平均粒径 (D50) を有するのが好ましい。

[0035] 窒化工程において、窒化時の窒素分圧は0.05~0.7 MPaであるのが好ましく、0.07~0.2 MPaであるのがより好ましい。窒化温度は、1350~1500℃であるのが好ましく、1400~1450℃であるのがより好ましい。窒化温度まで加熱した後の保持時間は、3~12時間であるのが好ましく、5~10時間であるのが好ましい。窒化温度が1350℃未満の場合、又は保持時間が3時間未満である場合、シート状成形体に未反応の珪素粉末が残存し、窒化工程後に行う緻密化焼結工程によって緻密体を得ることができない場合がある。窒化温度が1500℃超であると、珪素粉末が窒化する前に溶融してしまうことで窒化せずに残存する場合があったり、焼結助剤成分が揮発して緻密化焼結工程において焼結助剤成分が不足し、緻密な焼結体を得ることが難しくなる場合があったりする。保持時間が12時間超である場合、焼結助剤成分が揮発して緻密化焼結工程において焼結助剤成分が不足し、緻密な焼結体を得ることが難しくなる場合がある。

[0036] 緻密化焼結時の窒素分圧は、0.1~0.9 MPaであるのが好ましく、0.5~0.9 MPaであるのがより好ましい。焼結温度は、1800~1950℃であるのが好ましく、1850~1900℃であるのがより好ましい。焼結温度まで加熱した後の保持時間（焼結時間）は、3~12時間であるのが好ましく、5~12時間であるのが好ましい。焼結温度が1800℃未満の場合、又は保持時間が3時間未満である場合、窒化珪素粒子の成長や再配列が不十分で緻密体を得ることができない場合がある。焼結温度が1950℃超である場合、又は保持時間が12時間超である場合、焼結助剤成分が揮発して不足し、緻密な焼結体を得ることが難しくなる場合がある。

[0037] [2] 窒化珪素基板

本発明の窒化珪素基板は、シート状の成形体に含まれる珪素を窒化してなる窒化珪素基板であって、基板の中心部の熱伝導率 λ_c と、基板の端部の熱伝導率 λ_e との比率である λ_e/λ_c が0.85~1.15である。なお、窒化珪素基板は、第1の主面と、第2の主面と、4つの側面とを有する形状

である。前記第1の主面または前記第2の主面は、面内において中心部と端部とを有する。基板の中心部の熱伝導率 λ_c 及び基板の端部の熱伝導率 λ_e は、 $100\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましく、 $110\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であることがより好ましく、 $120\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であることがさらに好ましく、 $130\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であることが特に好ましい。

[0038] (1)組成

焼結後の窒化珪素基板は、 β 相窒化珪素を主成分とし、希土類元素及びマグネシウムを含有する。希土類元素は単体の状態であってもよく、他の物質と化合物を形成していても良い。窒化珪素基板に含まれるマグネシウムは単体の状態であってもよいし、他の物質との化合物であってもよい。

[0039] 本発明の窒化珪素基板は、窒化珪素粒子と、前記窒化珪素粒子の粒界を形成する粒界相とを有する窒化珪素焼結体である。前記粒界相中の希土類元素（三価の酸化物 RE_2O_3 換算（REは希土類元素））の含有量は $0.5\sim 2.3\text{ mol}\%$ 及びマグネシウム（ MgO 換算）の含有量は $0.5\sim 10\text{ mol}\%$ であるのが好ましい。なお、本願の窒化珪素基板において、希土類元素の含有量及びマグネシウムの含有量は、窒化珪素（ Si_3N_4 ）のモル数と、前記希土類元素を三価の酸化物 RE_2O_3 （REは希土類元素）に換算したときのモル数と、前記マグネシウムを MgO に換算したときのモル数との合計を $100\text{ mol}\%$ として求めた値である。以下、前記合計を、単に「窒化珪素、希土類元素（三価の酸化物換算）及びマグネシウム（ MgO 換算）の合計」ということもある。

[0040] ここで、前記粒界相中の希土類元素（三価の酸化物 RE_2O_3 換算（REは希土類元素））の含有量及びマグネシウム（ MgO 換算）の含有量の合計（粒界相の総量）は、 $1.0\sim 12.3\text{ mol}\%$ であるのが好ましい。

[0041] 窒化珪素基板中の窒化珪素、希土類元素及びマグネシウムの含有量は、製造時に添加した珪素粉末、並びに焼結助剤として添加した希土類元素酸化物及びマグネシウム化合物の添加量に依存する。本願発明の方法においては、焼成時に、主にマグネシウム化合物が揮発により減少するため、製造時に添加した量に対して、焼結後の窒化珪素基板中のマグネシウムの含有量は減少

する。一方、希土類元素酸化物はほとんど揮発しないため、マグネシウム化合物が減少したことにより、窒化珪素、希土類元素（三価の酸化物換算）及びマグネシウム（MgO換算）の合計に対する含有率としてはやや増加する場合がある。なおマグネシウム化合物の揮発量は、成形体の形状、焼成条件等によって変動する。

[0042] 窒化珪素粒子内の酸素量は0.05質量%以下である。酸素量が0.05質量%超であると高い熱伝導率が得られない。なお、試料として同じ条件の窒化珪素基板を2つ作製しておき、一方の窒化珪素基板は基板として用い、他方の窒化珪素基板を酸素量の測定に用いることができる。たとえば、他方の窒化珪素基板を粉砕して、酸洗いをすることで窒化珪素粒子を抽出し（粒界相を酸洗いで除去）、窒化珪素粒子について不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法の酸素分析装置を用いて酸素量を測定する。

[0043] (3)その他

窒化珪素基板は、相対密度が98%以上の緻密な構造を有していることが好ましい。窒化珪素基板の相対密度が98%未満であると高い熱伝導率が得られない。このような緻密な窒化珪素基板は、ポイドによる熱伝導の阻害が起こりにくく、特に本発明の窒化珪素基板は、厚み方向の熱伝導率が115 W/m・K以上である。

[0044] 窒化珪素基板の曲げ強度は、例えば600MPa以上である。窒化珪素基板にろう材を介して銅板などの回路を接合したパワーモジュール用の窒化珪素回路基板とした場合、実装時や駆動時に高い応力がかかるため、その方式にも依るが曲げ強度は600MPa以上であることが好ましい。また、曲げ強度が600MPa以上と高いことにより、窒化珪素基板を薄くすることも可能である。

[0045] 窒化珪素基板の厚さは、特に限定されるものではなく、任意の厚さとすることができるが、例えば、半導体素子や電子機器の絶縁放熱基板として用いる場合、0.05~2.5 mmとするのが好ましく、0.1~1 mmとするのがより好ましく、特に、パワーモジュール用の窒化珪素回路基板とする場合には0.2~0.6 mmとするのがさらに好ましい。焼結後の窒化珪素基板の厚さは、シート成形

工程において形成するシート成形体の厚さを調整することにより調節することができる。

実施例

[0046] 本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0047] (1)実施例1の窒化珪素基板の作製
(スラリー作製工程)

BET比表面積が $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メジアン径D50が $8.2 \text{ }\mu\text{m}$ 、酸素量が0.3質量%の珪素粉末に、珪素（窒化珪素換算）、希土類元素酸化物（三価の酸化物換算）及びマグネシウム化合物（ MgO 換算）の合計に対して、1.2 mol%の Y_2O_3 の粉末及び9.8 mol%の MgSiN_2 の粉末を焼結助剤として添加し、原料粉末を得た。この原料粉末に、分散媒（トルエン）及び原料粉末の合計に対して0.5質量%の分散剤（ソルビタン酸トリオレート）を添加して、42質量%の濃度のスラリーとし、ボールミルを用いて、メディアとして窒化珪素製 5ϕ ボールを使用し、24時間粉碎を行った。なおマグネシウム化合物の添加量は、マグネシウム化合物を全て MgO に換算したときのmol%で示した。粉碎前の珪素粉末のBET比表面積、メジアン径D50及び酸素量は、それぞれBET一点法のBET比表面積計、レーザー回折・散乱法の粒度分布計、及び不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法の酸素分析装置を用いて測定した。

[0048] (シート成形工程)

得られたスラリーは、分散媒及び有機系バインダー（アクリル系樹脂）を加えて濃度調製し、脱泡処理を施してスラリー状の塗工液とした。この塗工用スラリーをドクターブレード法により、キャリアフィルムに塗工し、厚さ 0.38mm のシート状に成形し、 $240\text{mm} \times 200\text{mm}$ の大きさに切断しシート状成形体を得た。なお、塗工時にキャリアフィルムを送る速度が成形速度に相当し、この成形速度を 600 mm/min .以下とした。

[0049] 得られたシート状成形体についてBN粉末層（厚さ $4.5 \text{ }\mu\text{m}$ ）を挟んで複数枚積層した積層組立体を作製し、BN板（載置板）上に設置して縦枠部材（BN製

)で囲いつつ、図1、図2の模式的な概略図に示すように多段化した。

[0050] 図1に示すように、下板(保持板)10の上面に載置板(BN製)20を置き、そのうえに複数のグリーンシートを有する積層組立体40およびBN製の上板(重し板)50を載置した。ついで、載置板20の外周部位上に図4に示すBN製(窒化ボロン製)の縦枠部材30aを設置した。図2に示すように、次の段の載置板20を前記縦枠部材30aのうえに置き、その載置板20上に積層組立体40および上板(重し板)50を載置した。このようにして、所望する段数の積層組立体40および上板(重し板)50を載せていき、最上段の縦枠部材30a(図4のタイプ)のうえに載置板60を載置して、載置板組立体70を準備した。ここで、図4の縦枠部材30aは、(a)上面図に示すように矩形の枠の形を有しており、BN製の一体物とした。(b)概略図でハッチングした断面箇所を示すように、縦枠部材30aの厚さは一様とした。

[0051] ついで、窒素雰囲気下(窒素分圧0.1 MPa)及び750°Cで5時間脱脂し(脱脂工程)、図3に示すように載置板組立体70を窒化装置80内に収めて窒素雰囲気下(窒素分圧0.5 MPa)及び1400°Cで10時間窒化した(窒化工程)。この窒化工程では、窒化装置80内において載置板組立体70をBN製ルツボには収めていない(ルツボ無しで窒化を行った)。

[0052] ついで、窒化装置80の外に出した載置板組立体70をBN製ルツボ中に収めたうえで、焼結装置に搬入して、焼結装置の中で窒素雰囲気下(窒素分圧0.9 MPa)及び1900°Cで12時間焼結し(緻密化焼結工程)、BN粉末層を除去して、窒化珪素焼結体からなる基板を得た。

[0053] ついで、窒化珪素基板の表面を清浄化と適度な粗さとすることを目的に液体ホーニング処理した。ホーニング処理は水中にアルミナ砥粒を適量添加し、0.5 MPaの圧力で焼結体表裏に吹き付けて行った。得られた窒化珪素基板の大きさは200mm×170mm、厚さ0.32 mmであった。

[0054] 清浄化と液体ホーニング処理の後、窒化珪素基板の中心部の熱伝導率 λ_c と、端部の熱伝導率 λ_e とを測定した。ここで、中心部は窒化珪素基板の中

心（基板の対角線の交点）から半径30mmの範囲内としており、この中心部の範囲内から10mm角の試験片を切り出した。端部は窒化珪素基板の角部（4つの角部のうち、任意の1つの角部）から半径40mmの範囲内としており、この端部の範囲内から10mm角の試験片を切り出した。熱伝導率の測定は、10 mm角に切り出したそれぞれの試験片を使い、フラッシュ法で行った。結果を表1に示す。

[0055] [表1]

	窒化珪素基板			製造条件		
	中心部の熱伝導率 λ_c	端部の熱伝導率 λ_e	λ_e/λ_c	焼結助剤	脱脂条件	窒化条件
実施例 1	117	116	0.99	MgSiN ₂ , Y ₂ O ₃	窒素中	1400℃-10h, 0.5MPa (図 4)
実施例 2	122	121	0.99	MgSiN ₂ , Y ₂ O ₃	大気中	1400℃-10h, 0.1MPa (図 4)
実施例 3	130	130	1.00	MgSiN ₂ , Y ₂ O ₃	窒素中	1450℃-10h, 0.1MPa (図 4)
実施例 4	148	143	0.97	MgSiN ₂ , Y ₂ O ₃	窒素中	1400℃-10h, 0.1MPa (図 4)
実施例 5	133	137	1.03	MgSiN ₂ , Y ₂ O ₃	窒素中	1400℃-7h, 0.1MPa (図 4)
参考例	139	115	0.83	MgSiN ₂ , Y ₂ O ₃	窒素中	1450℃-10h, 0.1MPa (図 5)

（注1）表1で例えば「1400℃-10h, 0.5MPa」は、窒化装置80内に収めて窒素雰囲気下（窒素分圧0.5MPa）及び1400℃で10時間窒化したことに対応する。

（注2）表1の窒化条件でカッコ内の図面の番号は、その図面の縦枠部材を用いたことを示す。

[0056] 実施例1では、窒化工程に進む際に、載置板組立体70は容器に相当するルツボに収めておらず、窒化装置内に載置板組立体70のままで搬入して収めた。窒化工程において、窒化装置の雰囲気中の窒素（N元素）が、ルツボで遮られることなく、適度に行き来することによって、雰囲気中の窒素が積層組立体40の大判のシート状成形体に十分に供給され、シート状成形体中のSi（シリコン）が均一に窒化されて、基板内での窒化の偏りを生じることが抑制されたものと考えられる。

[0057] (2)実施例2～5の窒化珪素基板の作製

焼結助剤、脱脂条件及び窒化条件を表1の実施例2～5それぞれに示すように変更した以外は、実施例1と同様にして窒化珪素基板を作製した。

[0058] 本発明の実施例1～5の窒化珪素基板は、熱伝導率の比率 λ_e / λ_c が0.94～1.03という範囲に収まり、参考例と比べると、中心部と端部の熱伝導率の差が抑制されたものとなった。窒化工程では、図1～3に図4の縦枠部材を適用して、載置板組立体70をルツボに収めることなく窒化工程を進めることによって、基板内の窒化のばらつきを均一化する作用が働いたものと考えられる。また、実施例1では、 λ_c 及び λ_e が110W/m・K以上であった。実施例2では、 λ_c 及び λ_e が120W/m・K以上であった。実施例3～5では、 λ_c 及び λ_e が130W/m・K以上であった。

[0059] (3)参考例の窒化珪素基板の作製

焼結助剤、脱脂条件及び窒化条件を表1の参考例に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして窒化珪素基板を作製した。

[0060] 参考例では、図1～3に図5の縦枠部材30bを適用した。図5の縦枠部材30bは、(a)上面図に示すように矩形の枠の形を有しており、4辺それぞれの中央には上面視が矩形（薄板状）の凸部30b-1, 30b-2, 30b-3, 30b-4を備えており、矩形の枠と4つの凸部とはBN製の一体物とした。(b)概略図において、ハッチングした断面箇所（30b-4, 30b-2）の厚さは、縦枠部材30bの主要な部材である“枠”の厚さよりも大きくしたので、(c)正面図に示すように凸部同士の間には凹みがある。

形成されることとなった。なお、図5の縦枠部材30bを図6の縦枠部材30cに変更することも可能であり、凹みによる作用は共通するものとなる。

[0061] 図6の縦枠部材30cは、(a)上面図に示すように矩形の枠の形を有しており、その四隅にはそれぞれ上面視がL字型の凸部30c-1, 30c-2, 30c-3, 30c-4を備えており、矩形の枠と4つの凸部とはBN製の一体物とした。(b)概略図でハッチングした断面箇所の厚さよりも、(c)正面図の凸部30c-4, 30c-3の厚さを大きくしたので、(c)正面図に示すように凸部同士の間には凹みが形成されることとなった。

[0062] 参考例の窒化珪素基板は、熱伝導率の比率 λ_e / λ_c が0.83であり、中心部の熱伝導率および端部の熱伝導率の差が広がる結果となった。図1~3に図5の縦枠部材30bを適用すると、窒化工程において、上記の凹みを通ることで雰囲気中の窒素が積層組立体40の大判のシート状成形体へ更に供給され、シート状成形体中のSi(シリコン)の窒化が更に促進・均一化されるものと期待していたが、端部にて焼結助剤に係るマグネシウム(Mg元素)が上記の凹みを通じて雰囲気中に放出され易くなってしまい、かえって端部での窒化に偏りを生じたものを考えられる。

符号の説明

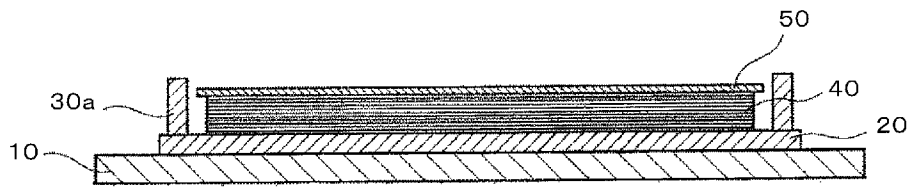
[0063] 10 : 下板 (保持板)、
20 : 載置板、
30a : 縦枠部材、
30b : 縦枠部材、
30b-1, 30b-2, 30b-3, 30b-4 : 凸部、
30c : 縦枠部材、
30c-1, 30c-2, 30c-3, 30c-4 : 凸部、
40 : 積層組立体、
50 : 上板 (重し板)、
60 : 載置板、
70 : 載置板組立体、

80 : 窒化装置

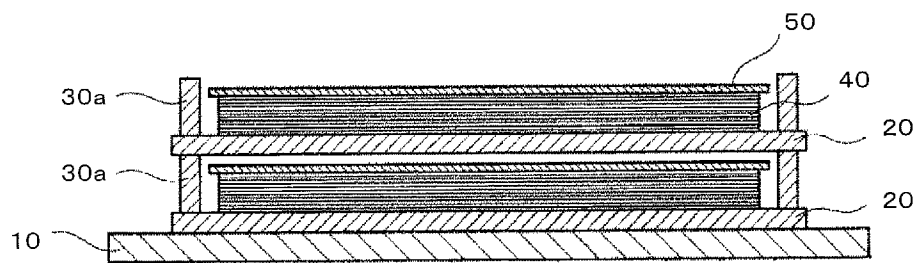
請求の範囲

- [請求項1] 基板の中心部の熱伝導率 λ_c と、基板の端部の熱伝導率 λ_e との比率である λ_e/λ_c が0.85～1.15である、窒化珪素基板。
- [請求項2] 請求項1に記載の窒化珪素基板であって、150mm×150mm以上のサイズである、窒化珪素基板。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の窒化珪素基板であって、前記 λ_c 及び前記 λ_e が100W/m・K以上である、窒化珪素基板。

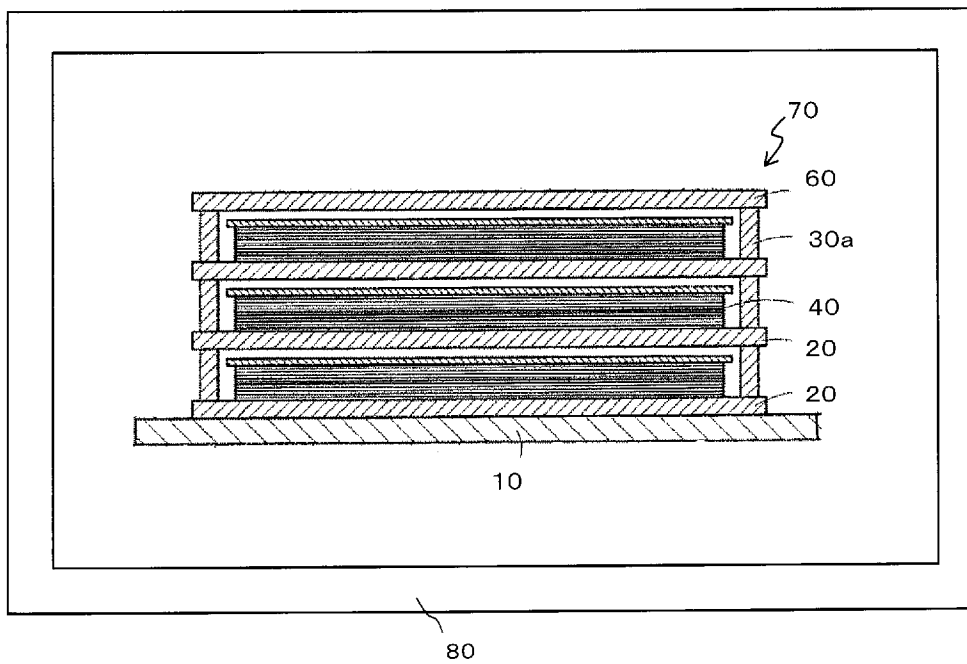
[図1]



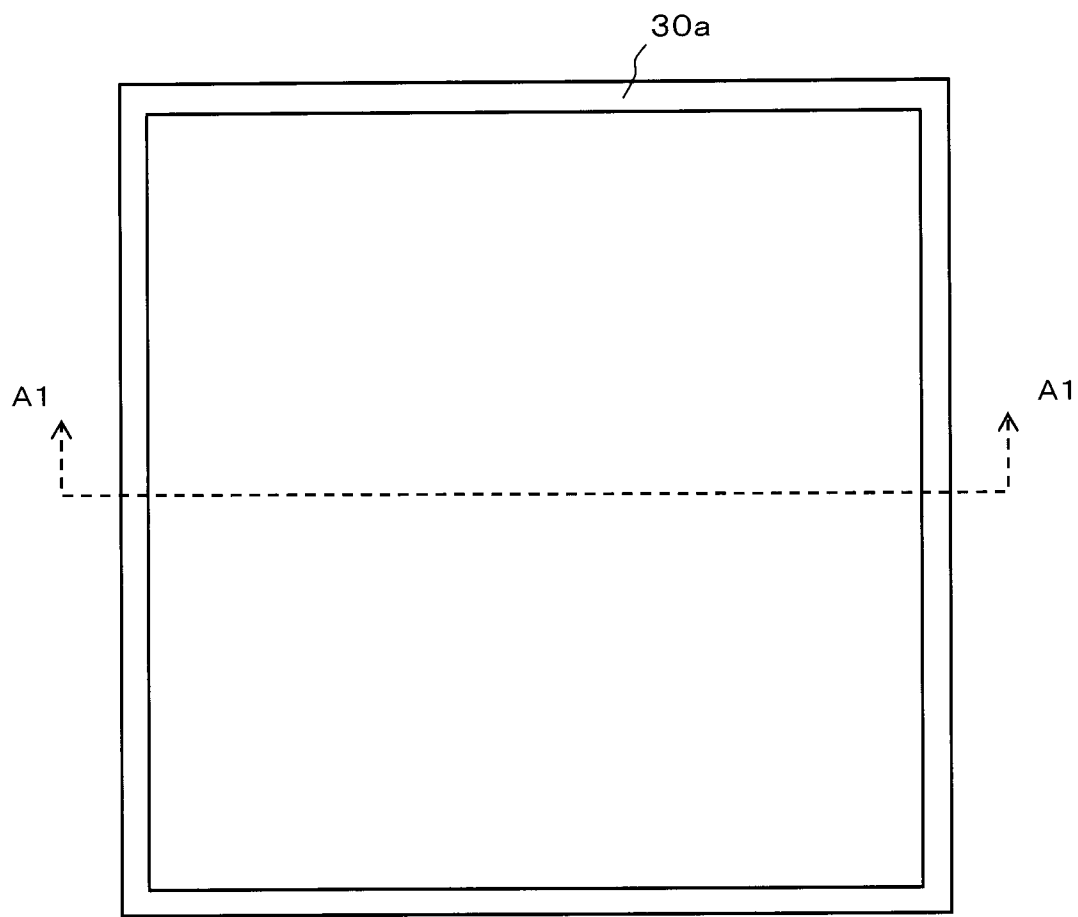
[図2]



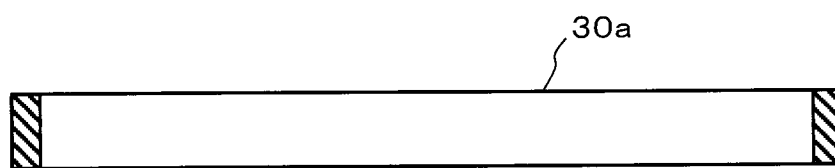
[図3]



[図4]

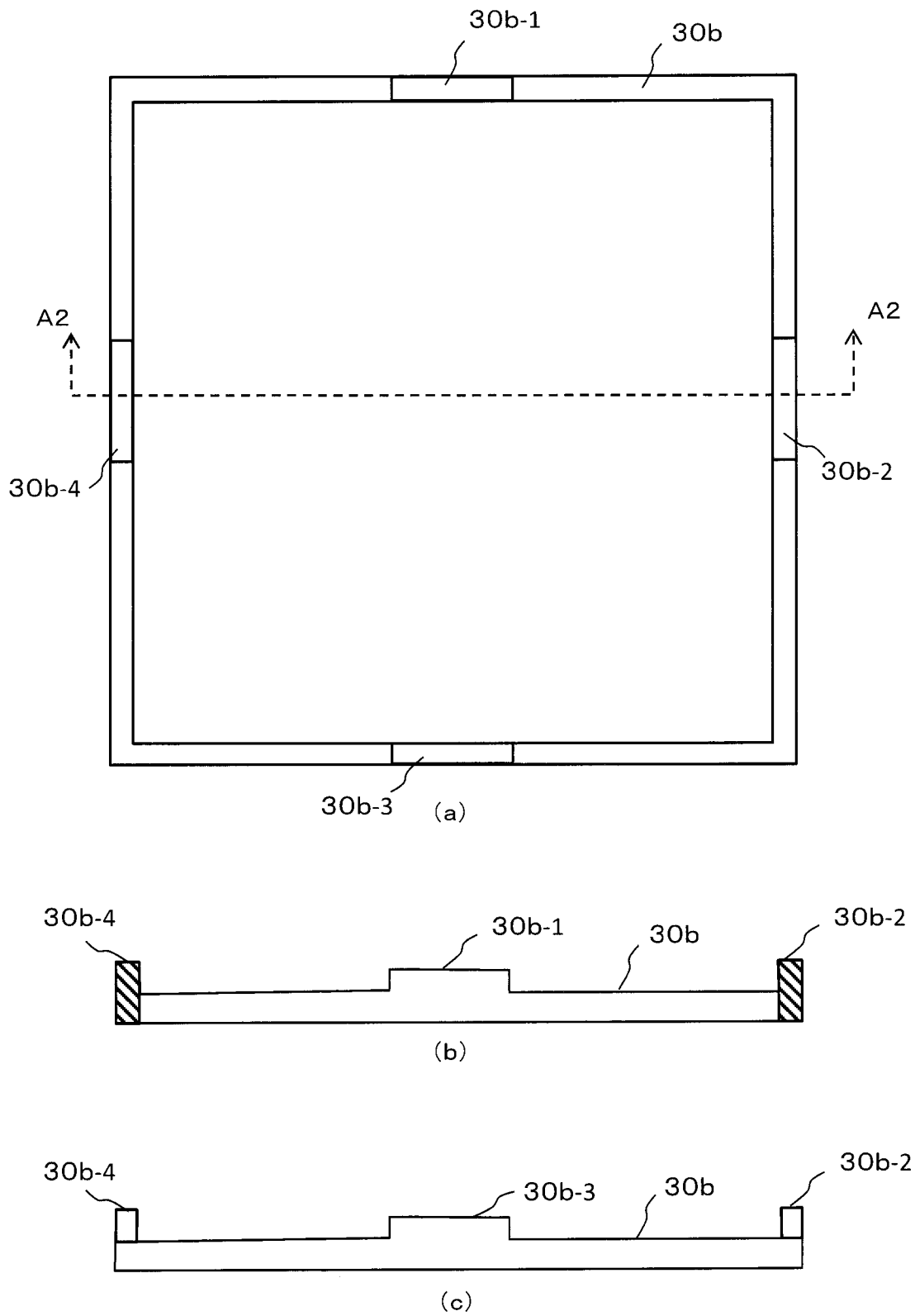


(a)

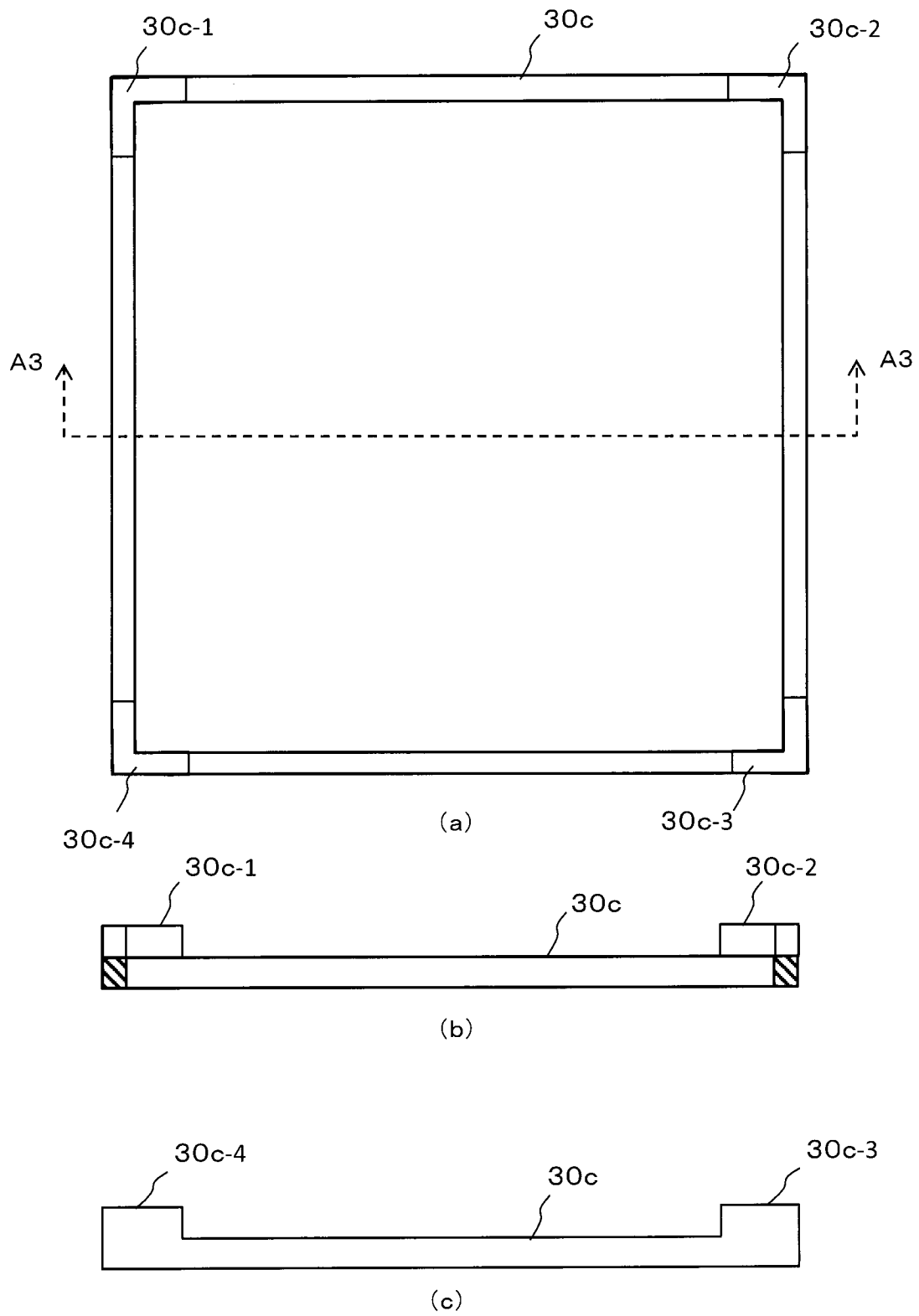


(b)

[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 23/15</i> (2006.01)i; <i>H01L 23/373</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/587</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i FI: C04B35/587; H01L23/36 M; H05K1/03 610D; H01L23/14 C		
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) H01L23/15; H01L23/373; C04B35/00-C04B35/84; H05K1/03		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/170247 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 05 October 2017 (2017-10-05) claims, paragraphs [0064]-[0068], [0073], fig. 9	1-3
Y		2
Y	JP 2018-184333 A (HITACHI METALS, LTD.) 22 November 2018 (2018-11-22) table 4, paragraph [0006]	2
X	WO 2020/203787 A1 (DENKA CO., LTD.) 08 October 2020 (2020-10-08) claims, paragraphs [0035]-[0036], [0072]	1-3
Y		2
X	JP 2001-181022 A (TOSHIBA CORP.) 03 July 2001 (2001-07-03) paragraphs [0016]-[0017], [0022]-[0024], fig. 1	1
Y		2-3
Y	JP 2013-227204 A (HITACHI METALS, LTD.) 07 November 2013 (2013-11-07) paragraph [0048]	3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 21 April 2022		Date of mailing of the international search report 24 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011656

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-8826 A (IBIDEN CO., LTD.) 11 January 2002 (2002-01-11) paragraphs [0019], [0042]	1-3
A	JP 2000-178013 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 27 June 2000 (2000-06-27) paragraphs [0034]-[0035]	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/011656

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/170247	A1	05 October 2017	US 2019/0031566 A1 claims, paragraphs [0087]-[0093], [0100]-[0101], fig. 9 CN 108495831 A	
JP	2018-184333	A	22 November 2018	(Family: none)	
WO	2020/203787	A1	08 October 2020	(Family: none)	
JP	2001-181022	A	03 July 2001	(Family: none)	
JP	2013-227204	A	07 November 2013	(Family: none)	
JP	2002-8826	A	11 January 2002	(Family: none)	
JP	2000-178013	A	27 June 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/15(2006.01)i; H01L 23/373(2006.01)i; C04B 35/587(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C04B35/587; H01L23/36 M; H05K1/03 610D; H01L23/14 C		
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）） H01L23/15; H01L23/373; C04B35/00-C04B35/84; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
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	WO 2017/170247 A1 (日立金属株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05) 特許請求の範囲, [0064] - [0068], [0073], 図9	1-3
Y		2
Y	JP 2018-184333 A (日立金属株式会社) 22.11.2018 (2018-11-22) 表4, [0006]	2
X	WO 2020/203787 A1 (デンカ株式会社) 08.10.2020 (2020-10-08) 特許請求の範囲, [0035] - [0036], [0072]	1-3
Y		2
X	JP 2001-181022 A (株式会社東芝) 03.07.2001 (2001-07-03) [0016] - [0017], [0022] - [0024], 図1	1
Y		2-3
Y	JP 2013-227204 A (日立金属株式会社) 07.11.2013 (2013-11-07) [0048]	3
A	JP 2002-8826 A (イビデン株式会社) 11.01.2002 (2002-01-11) [0019], [0042]	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、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	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
21.04.2022	24.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小川 武 4T 9270 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/011656

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/170247 A1	05.10.2017	US 2019/0031566 A1 特許請求の範囲, [0087] - [0093], [0100] - [0101], 図9 CN 108495831 A	
JP 2018-184333 A	22.11.2018	(ファミリーなし)	
WO 2020/203787 A1	08.10.2020	(ファミリーなし)	
JP 2001-181022 A	03.07.2001	(ファミリーなし)	
JP 2013-227204 A	07.11.2013	(ファミリーなし)	
JP 2002-8826 A	11.01.2002	(ファミリーなし)	
JP 2000-178013 A	27.06.2000	(ファミリーなし)	