

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7693675号  
(P7693675)

(45)発行日 令和7年6月17日(2025.6.17)

(24)登録日 令和7年6月9日(2025.6.9)

(51)国際特許分類	F I			
C 0 4 B 35/587 (2006.01)	C 0 4 B	35/587		
C 0 1 B 21/06 (2006.01)	C 0 1 B	21/06		N
H 0 5 K 1/03 (2006.01)	H 0 5 K	1/03		6 1 0 D
H 0 1 L 23/15 (2006.01)	H 0 1 L	23/14		C

請求項の数 5 (全21頁)

(21)出願番号	特願2022-534064(P2022-534064)	(73)特許権者	000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
(86)(22)出願日	令和3年6月29日(2021.6.29)	(74)代理人	110003524 弁理士法人愛宕総合特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/024643	(74)代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(87)国際公開番号	WO2022/004755	(74)代理人	100217869 弁理士 吉田 邦久
(87)国際公開日	令和4年1月6日(2022.1.6)	(72)発明者	満村 典平 山口県周南市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内
審査請求日	令和6年2月2日(2024.2.2)	(72)発明者	草野 大 山口県周南市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内
(31)優先権主張番号	特願2020-112367(P2020-112367)		
(32)優先日	令和2年6月30日(2020.6.30)		
(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】 窒化ケイ素焼結基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

焼結後、未研磨の状態の窒化ケイ素基板であって、水銀圧入法により測定される細孔直径が1～10μmの細孔積算容積が、 $7.0 \times 10^{-5} \text{ mL/cm}^2$ 以下であることを特徴とする窒化ケイ素焼結基板。

【請求項2】

表面について、Raが0.6μm以下、山頂点の算術平均曲率(Spc)の値が4.5[1/mm]以下である請求項1に記載の窒化ケイ素焼結基板。

【請求項3】

任意の断面を倍率2000倍の走査型電子顕微鏡写真を撮影して測定される顕微鏡写真において、表面から50μm以上内部の視野範囲で観察される結晶粒の最大長径が10.0μm以下、平均長径が1.5～2.0μm、短径に対する長径の比(長径/短径)が1～5である請求項1又は2に記載の窒化ケイ素焼結基板。

【請求項4】

厚みが0.1～1.5mmである請求項1～3のいずれか一項に記載の窒化ケイ素焼結基板。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の窒化ケイ素焼結基板を含む半導体用積層基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な窒化ケイ素焼結基板に関する。詳しくは、焼結後、未研磨の状態では表面に存在する特定の大きさの細孔容積が極めて少なく、焼成中の融着を防止するために使用される離型材による汚染が極めて少ない窒化ケイ素焼結基板を提供するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

窒化ケイ素粉末に各種の焼結助剤を添加し、高温で焼結させた窒化ケイ素焼結体は、各種セラミックス焼結体の中でも、軽量で且つ常温から高温までの機械的強度が強く、耐薬品性、電気絶縁性に優れる、等の特徴があり、ボールベアリング等の耐摩耗用部材、高温構造用部材として用いられている。また助剤の種類や焼結条件を工夫することにより、熱伝導性も高めることが可能であるため、薄くて強度の高い放熱用基板材料としても使用されるようになってきた。

10

## 【0003】

窒化ケイ素粉末の結晶形態としては、 $\alpha$ 型と $\beta$ 型とが存在することが知られている。そのうち、 $\beta$ 型窒化ケイ素粉末は、焼結過程で $\alpha$ 型として再析出することで、緻密で熱伝導率の高い焼結体を得ることができるため、現在広く使用されている（非特許文献1参照）。

## 【0004】

しかしながら、 $\beta$ 型窒化ケイ素粉末を使用して窒化ケイ素焼結基板を製造しようとした場合、前記 $\beta$ 型の結晶の成長が大きく、内部の緻密化は図れるものの、表面には成長した針状結晶によって成形される網目状構造に起因する細孔が多く形成される。一般に、窒化ケイ素焼結基板は、焼結後、未研磨の状態、即ち、焼成によって得られる焼結体の表面に存在する離型材等の付着物をブラスト処理して除去する処理を行ったものをそのまま基板として使用される。

20

## 【0005】

そのため、 $\beta$ 型窒化ケイ素粉末を主成分として焼成することにより焼結せしめて得られる窒化ケイ素焼結基板は、前記細孔内に焼成後の付着物、とりわけ離型材として一般に使用される窒化ホウ素が残存した状態で金属層等を積層して半導体用の積層基板用途に使用された場合、耐ヒートサイクル性が低下したり、半導体の誤作動を起こしたりすることが懸念される。

## 【0006】

また、窒化ホウ素が窒化ケイ素焼結基板を製造する過程で、表面の網目状構造に存在することにより、得られる窒化ケイ素焼結基板にうねりや反りが発生し易くなることも報告されている。

30

## 【0007】

更に、 $\beta$ 型窒化ケイ素粉末を主成分として得られる窒化ケイ素基板は、金属層等を積層して積層基板を製造する際、表面が網目状構造による多孔質であるため、表面が荒く、直接接合が困難であり、ロウ材やグリースを使用して積層を行うのが一般的である。そして、この場合、網目状構造がアンカー効果を発揮するという利点はあるものの、表面の網目状の構造に気泡が残存し易く、積層基板の接合強度や絶縁耐性を低下させるおそれがあり、また、網目状の層を満たす量の過剰のロウ材を必要とするという問題がある。

40

## 【0008】

一方、 $\alpha$ 型窒化ケイ素粉末を主成分として、焼結体を製造する技術も提案されており（特許文献1参照）、例えば、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型窒化ケイ素粉末と、酸化イッテルビウム及び窒化ケイ素マグネシウム粉末からなる焼結助剤とを含むグリーンシート（被焼成体）を、 $10$ 気圧の加圧窒素中、 $1900^\circ\text{C}$ で $2\sim 24$ 時間焼結を行い、窒化ケイ素焼結体を得る方法が示されている。

## 【0009】

上記方法は、加圧窒素中での焼成を行うことにより、 $\alpha$ 型の窒化ケイ素を主成分としながら、焼結時に結晶成長を実現し、前記 $\beta$ 型の窒化ケイ素を主成分として得られる焼結体と同等の焼結体を得ようとするものであり、結晶成長により表面に形成される網目状構造

50

による前記問題を解決するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特開2002-128569号公報

【非特許文献】

【0011】

【文献】日本船舶機関学会誌、1993年9月、第28巻、第9号、p548-556

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0012】

従って、本発明の目的は、窒化ケイ素粉末を焼結後、未研磨の状態において、表面に形成される窒化ケイ素結晶による網目状構造による、前記汚染や、金属層等の積層における前記接合強度や絶縁耐力等の問題の発生を低減することが可能な窒化ケイ素焼結基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、離型材による汚染や金属層等の積層におけるロウ材によるボイドの生成などの問題は、焼結体の表面部分において窒化ケイ素結晶の網目状構造によって形成される特定の大きさの細孔が原因であるとの知見を得た。かかる知見に基づき、さらに研究を重ねた結果、特定の型の窒化ケイ素粉末を使用および特定の焼成条件の採用により、焼成による焼結時の結晶成長を適度に抑制することで、焼結により表面部分に形成される窒化ケイ素結晶の網目状構造の生成を抑制し、汚染の原因等となる特定の大きさの細孔が著しく低減された窒化ケイ素焼結基板を得ることに成功し、本発明を提案するに至った。

20

【0014】

即ち、本発明によれば、焼結後、未研磨の状態の窒化ケイ素基板であって、水銀圧入法により測定される細孔直径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の細孔積算容積が、 $7.0 \times 10^{-5} \text{ mL/cm}^2$ 以下であることを特徴とする窒化ケイ素焼結基板が提供される。

【0015】

30

本発明の窒化ケイ素焼結基板は、上記特定の細孔が少ないことに起因して、その表面について、 $R_a$ が $0.6 \mu\text{m}$ 以下であると共に、山頂点の算術平均曲率( $Spc$ )の値が $4.5 [1/\text{mm}]$ 以下という、非常に滑らかな表面性状を有している。

【0016】

また、本発明の窒化ケイ素焼結基板において、任意の断面を倍率2000倍の走査型電子顕微鏡写真を撮影して測定される顕微鏡写真において、表面から $50 \mu\text{m}$ 以上内部の視野範囲で観察される結晶粒の最大長径が $10.0 \mu\text{m}$ 以下、平均長径が $1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、短径に対する長径の比(長径/短径)が $1 \sim 5$ という内部構造を有することが好ましい。

【0017】

40

更に、本発明の窒化ケイ素焼結基板は、厚みが $0.1 \sim 1.5 \text{ mm}$ であることが好ましい。

【0018】

更にまた、本発明は、前記表面特性により、蛍光エックス線分析で測定されるホウ素元素の濃度が検出限界未満であることを特徴とする窒化ケイ素焼結基板をも提供することができる。

【0019】

本発明は、前述した窒化ケイ素焼結基板を使用して得られる、半導体用積層基板をも提供する。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 2 0 】

本発明の窒化ケイ素焼結基板は、窒化ケイ素粉末を焼結後、未研磨の状態において、前記特定の細孔が極めて少ないため、離型材として使用されるホウ素粉末による基板の汚染が極めて少なく、これによる耐ヒートサイクル性の低下、半導体の誤作動の発生が抑制され、半導体用途においても、好適に使用することができる。しかも、うねりや反りの発生がない平坦な焼結基板として得られることもメリットの一つである。

## 【 0 0 2 1 】

また、金属層等の積層におけるロウ材塗布時の気泡の発生による接合強度や絶縁耐性の低下を効果的に防止でき、しかも、ロウ材の使用量も飛躍的に低減することができ、密着性の良好な積層を行うことができる。さらには、表面が平滑であることから、ロウ材を使用することなく、金属層を積層表面に直接形成することも可能である。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 本発明の連続焼成を行うために使用される連続焼成炉の一態様を示す概略図。

【 図 2 】 本発明の連続焼成炉における温度プロファイルの一例を示すチャート。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 3 】

## [ 窒化ケイ素焼結基板 ]

本発明の窒化ケイ素焼結基板は、焼結後、未研磨の状態の窒化ケイ素基板であって、水銀圧入法により測定される細孔直径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の細孔積算容積が、  $7.0 \times 10^{-5} \text{ mL/cm}^2$  以下、好ましくは、  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mL/cm}^2$  以下であることを特徴とする。

## 【 0 0 2 4 】

以下、上記水銀圧入法により測定される細孔直径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の細孔を「特定細孔」ということもある。

## 【 0 0 2 5 】

尚、本発明において、前記細孔積算容積は、後述する実施例に示した測定方法により求めたものである。

## 【 0 0 2 6 】

本発明において、「焼成後、未研磨の状態」は、窒化ケイ素粉末を焼結させて得られた窒化ケイ素焼結基板表面を平滑にする研磨処理を行っていない状態を意味する。

## 【 0 0 2 7 】

但し、焼結後、従来から一般に実施されている、表面に付着している離型材等の異物を除去するためのブラスト処理を実施したものであることが好ましい。上記ブラスト処理は、前記異物の除去を目的とする程度の公知の処理方法が特に制限なく採用される。例えば、湿式、乾式で、砥粒を含む流体を焼結後の窒化ケイ素焼結基板表面に衝突させることにより行われる。具体的には、乾式の場合、アルミナ程度の硬度を有する平均粒径  $400 \sim 800 \mu\text{m}$  の砥粒を含む気流を、  $0.2 \sim 0.4 \text{ MPa}$  程度の衝突圧で窒化ケイ素焼結基板表面に衝突させて処理するのが一般的である。

## 【 0 0 2 8 】

上記異物を除去する程度のブラスト処理においては、その前後において、特定細孔はほとんど影響を受けないことが本発明者らの実験によって確認された。

## 【 0 0 2 9 】

本発明者らは、市販されている窒化ケイ素焼結基板について調査したところ、焼結後、未研磨の状態で、前記特定細孔の積算容積は、本発明の窒化ケイ素焼結基板に比べて一桁大きいことが判明し、これより、本発明の窒化ケイ素焼結基板は、かかる特定細孔の積算容積が極めて少ないという特徴的な表面性状を呈している。

## 【 0 0 3 0 】

そして、かかる表面性状により、焼結時に使用した離型材、具体的には、窒化ホウ素粉末が細孔内に残存することが無い、所謂、「ボロンレス」の窒化ケイ素焼結基板を提供す

10

20

30

40

50

ることが可能となった。

【0031】

また、特定細孔の積算容積が極めて少ない本発明の窒化ケイ素焼結基板は、ロウ材による積層基板の製造においても、網目状構造に気泡が残存し難く、絶縁耐性の高い積層基板を製造することが可能となる。

【0032】

本発明において、特定細孔以外に存在する細孔積算容積は特に制限されない。例えば、1～100 μmの細孔積算容積は、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mL/cm}^2 \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mL/cm}^2$ の範囲をとることができ、このような細孔容積を有しながら、特定細孔容積は、前記範囲を満足する。これに対して、市販の窒化ケイ素焼結基板は、上記1～100 μmの細孔積算容積が前記範囲に入っているものであっても、特定細孔の積算容積は、本発明の範囲より遙かに小さい値を示す。このことから、特定細孔の積算容積は、他の細孔積算容積と比例するものではないことが判る。

10

【0033】

本発明の窒化ケイ素焼結基板は、後述する方法により得ることができるが、かかる基板の表面は、前記特定細孔が極めて小さいことによる特性として、或いは、かかる特性と共に、表面粗さが小さく、且つ、極めて滑らかな表面性状を呈している。かかる性状は、前記ロウ材を使用して金属層等を積層する場合、金属層を直接積層する場合において、接合面の密着性の向上効果を発揮する。

【0034】

即ち、本発明において、窒化ケイ素焼結基板は、表面について、Raが0.6 μm以下、特に、0.5 μm以下、山頂点の算術平均曲率(Spc)の値が4.5 [1/mm]以下、特に、4.2 [1/mm]以下であることが好ましい。

20

【0035】

上記表面粗さを示すRa、表面の凸部の状態を示すSpcの値は、後述する実施例において、具体的に示すが、非接触3次元測定装置(キーエンス社製 商品名:VR-5000)を用いて求めた値である。

【0036】

ここで、Spcについて説明する。山頂点の算術平均曲率Spcとは、表面の山頂点の主曲率の平均を表す。下記の式1は、山頂点の算術平均曲率Spcの算出式である。式1において、zはx、y座標における高さ方向成分を意味し、nは山頂点の数を示し、山頂点の算術平均曲率Spcは、表面凹凸形状の山頂点の近似円の半径の逆数の平均値を表している。この数値が小さいほど、山の頂点に丸みがあり、幅の広い形状となっていることを示すものである。

30

【0037】

【数1】

$$Spc = -\frac{1}{2} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial^2 z(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z(x, y)}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

40

【0038】

本発明の窒化ケイ素焼結基板は、前記小さいRaを有すると共に、表面のSpc値が4.5 [1/mm]以下という極めて小さい数値を示すことにより、Spc値が一般に5 [1/mm]を超える従来の窒化ケイ素焼結基板と比べて滑らかな感触の表面を有する。

【0039】

また、本発明の窒化ケイ素焼結基板は、焼結体を構成する結晶粒子において、任意の断

50

面を倍率2000倍の走査型電子顕微鏡写真を撮影して測定される顕微鏡写真において、表面から50 $\mu\text{m}$ 以上内部の視野範囲で観察される結晶粒の最大長径が10.0 $\mu\text{m}$ 以下、特に、4.0~7.0 $\mu\text{m}$ 、平均長径が1.5~2.0 $\mu\text{m}$ 、短径に対する長径の比(長径/短径)が1~5、特に、3~5であることが好ましい。

#### 【0040】

上記基板内部の結晶粒の性状は、前記基板表面の状態にも影響を与えるため、基板内部の結晶粒子が前記範囲となる窒化ケイ素焼結基板が好適である。即ち、最大長径、平均長径、短径に対する長径の比が前記範囲を超える場合、特定細孔の積算容積が増大する傾向がある。また、平均長径、短径に対する長径の比が前記範囲より小さい場合は、窒化ケイ素焼結基板の強度が低下する傾向がある。

10

#### 【0041】

本発明の窒化ケイ素焼結基板の厚みは特に制限されないが、0.1~1.5mmの範囲が一般的である。

本発明の窒化ケイ素焼結基板は、後述するように、原料としてアルミニウムを、実質的に添加しない、或いは、含有しない窒化ケイ素粉末を使用して得られるものが好ましく、それ故、上記焼結基板における総アルミニウム濃度は0.1質量%以下、特に、800ppm以下である。また、離型材として窒化ホウ素粉末が一般に使用されるが、前記プラスト処理により異物を除去された後の本発明の窒化ケイ素焼結基板は、蛍光エックス線分析で測定される表面のホウ素の濃度が検出限界未満である。そして、かかる特性により、前記半導体用の積層基板を構成した場合、耐ヒートサイクル性の低下、半導体の誤作動の発生を効果的に抑制することができる。

20

#### 【0042】

##### [窒化ケイ素焼結体の製造方法]

本発明の窒化ケイ素焼結基板の製造方法は特に制限されるものではないが、代表的な方法を例示すれば、化率が90%以上、比表面積が7~20 $\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶歪みが4.0 $\times 10^{-4}$ 以上の窒化ケイ素粉末と焼結助剤とを含有し、アルミニウム元素の総含有量が800ppm以下に調整されたグリーンシートを、不活性ガス雰囲気及び0.1MPa $\cdot$ G以上0.5MPa $\cdot$ G未満の圧力下、1200~1800の温度に加熱して窒化ケイ素を焼結する方法が挙げられる。

#### 【0043】

上記方法によれば、化率が高く、後述する特定の粉碎により得られる高い比表面積と、高い結晶歪みを有する窒化ケイ素粉を使用することにより、低圧且つ低温で緻密な焼結を行うことができ、これにより、特に窒化ケイ素焼結基板の表面における針状結晶の成長を抑制し、基板表面の1~10 $\mu\text{m}$ の細孔の形成を抑制しながら、優れた特性が担保された窒化ケイ素焼結基板を得ることができる。

30

#### 【0044】

##### [連続焼成炉を用いた窒化ケイ素焼結体の製造方法]

さらに、本発明の窒化ケイ素焼結体の製造方法には、連続焼成炉を用いることが好ましい。具体的には、化率が80%以上、比表面積が7~20 $\text{m}^2/\text{g}$ の窒化ケイ素粉末と、焼結助剤とを含有し、アルミニウム元素の総含有量が800ppm以下に調整されたグリーンシートを収容した焼成用治具を、上記焼成用治具の供給用開閉扉と排出用開閉扉と端部に有する密閉式の焼成容器、上記焼成容器の胴部外周に設けられた加熱機構、前記焼成用治具を焼成容器内に給排出するための搬送機構、及び、焼成容器内に不活性ガスを供給するためのガス供給機構を備えた連続焼成炉に供給し、不活性ガス雰囲気下及び0MPa $\cdot$ G以上0.1MPa $\cdot$ G未満の圧力(以下、かかる微加圧の範囲を含めて「常圧」と称することもある。)下、1200~1800の温度に加熱して窒化ケイ素を焼結する。

40

#### 【0045】

連続焼成炉を用いる場合の優位性について、従来の加圧下で焼成を行う場合は、製造時に耐圧容器を用いる必要があった。そのため、製造方法は設備的な制約があり、バッチ方式により行うことしかできず、バッチ毎の昇温・冷却を繰り返す必要があることなどによ

50

り、製造コストが高くなるという問題があった。しかし、本発明は耐圧容器を用いる必要のない常圧又は略常圧で焼結させる条件を採用することから、上記連続焼成炉を用いることにより、焼成炉への焼結原料の供給から、焼成後の焼結体の取り出しまでを行う連続焼成を可能とし、バッチ毎に炉の温度を常温から焼成温度まで昇温する必要が無く、極めて低エネルギーで焼結を行うことが可能となり、生産性良く窒化ケイ素焼結体を製造することができるため、製造コストの低減に有効である。

【0046】

〔グリーンシート〕

本発明の窒化ケイ素焼結基板の製造方法において、グリーンシートは、以下に説明する特定の窒化ケイ素粉末及び焼結助剤を含有する。

10

【0047】

<窒化ケイ素粉末>

(化率)

グリーンシートに含まれる窒化ケイ素粉末の化率は80%以上である。化率が80%以上の窒化ケイ素粉末は、厳密な製造条件を設定しなくても得ることができるため、比較的 low コストで製造することができる。したがって、化率の高い窒化ケイ素粉末を使用することで、窒化ケイ素焼結体の全体の製造コストを抑制することができる。また、化率を高く設定することで、型の窒化ケイ素粒子が焼成時に型の窒化ケイ素粒子に変態を起こす際に取り込む酸素量をさらに少なく抑えることができる。ここで窒化ケイ素粉末の化率は、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。

20

【0048】

なお、窒化ケイ素粉末の化率とは、窒化ケイ素粉末における相と相の合計に対する相のピーク強度割合  $[100 \times (\text{相のピーク強度}) / (\text{相のピーク強度} + \text{相のピーク強度})]$  を意味し、CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折(XRD)測定により求められる。より詳細には、C. P. Gazzara and D. R. Messier: Ceram. Bull., 56(1977), 777-780に記載された方法により、窒化ケイ素粉末の相と相の重量割合を算出することで求められる。

【0049】

(比表面積)

窒化ケイ素粉末の比表面積は7~20 m<sup>2</sup>/gである。窒化ケイ素粉末の比表面積が20 m<sup>2</sup>/gを超えると、固溶酸素量を低くすることが難しくなり、比表面積が7 m<sup>2</sup>/g未満であると、高密度で強度が高い窒化ケイ素焼結体が得にくくなる。窒化ケイ素粉末の比表面積は、好ましくは12~15 m<sup>2</sup>/gである。

30

【0050】

なお、本発明において比表面積は、窒素ガス吸着によるBET1点法を用いて測定したBET比表面積を意味する。

【0051】

(結晶歪み)

本発明の窒化ケイ素焼結基板の製造において、窒化ケイ素粉末は、前記特性と共に結晶歪みが、 $4.0 \times 10^{-4}$ 以上であるものを使用する。かかる結晶歪みが得られる窒化ケイ素焼結基板の表面における網目状構造の形成、即ち、細孔の生成にどのように作用するかは明確ではないが、本発明者らの実験によれば、窒化ケイ素粉末の結晶歪みを大きい側に変化させることにより、前記特定細孔の積算容積が減少できることが確認された。

40

【0052】

尚、結晶歪みは実施例に示す方法により測定したものである。

【0053】

(その他の物性)

窒化ケイ素粉末のその他の物性は特に制限されないが、例えば、固溶酸素量は、高熱伝導率の窒化ケイ素焼結体を得る観点から、0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下であることが好ましい。

50

## 【 0 0 5 4 】

ここで、固溶酸素量とは、窒化ケイ素粉末の粒子内部に固溶された酸素（以下、内部酸素ともいう）のことを意味し、粒子表面に不可避免的に存在する  $\text{SiO}_2$  などの酸化物由来の酸素（以下、外部酸素ともいう）は含まない。

## 【 0 0 5 5 】

なお、固溶酸素量は、実施例に記載の方法で測定することができる。

## 【 0 0 5 6 】

窒化ケイ素粉末の固溶酸素量の調整方法は、特に限定されないが、例えば、窒化ケイ素粉末を製造する際に、高純度の原料を用いるとよい。例えば、直接窒化法で窒化ケイ素粉末を製造する場合は、使用する原料として、内部に酸素が固溶する要因が無いシリコン粉末を使用することが好ましく、具体的には、半導体グレードのシリコン由来、例えば、上記シリコンを切断等の加工する際に発生する切削粉を代表とするシリコン粉末を使用することが好ましい。上記半導体グレードのシリコンは、ベルジャー式反応容器内で、高純度のトリクロロシランと水素とを反応させる、いわゆる「ジーマンス法」により得られる多結晶シリコンが代表的である。

また、窒化ケイ素粉末の平均粒径  $D_{50}$  は、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  であることが好ましく、 $0.7 \sim 1.7 \mu\text{m}$  であることがより好ましい。このような平均粒径の窒化ケイ素粉末を用いると、焼結が一層進行し易くなる。平均粒径  $D_{50}$  は、レーザー回折散乱法により測定した 50% 体積基準での値である。

## 【 0 0 5 7 】

窒化ケイ素粉末における粒径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の粒子の割合は、好ましくは 20 ~ 50 質量% であり、より好ましくは 20 ~ 40 質量% である。また、窒化ケイ素粉末における粒径  $1 \mu\text{m}$  以上の粒子の割合は、好ましくは 20 ~ 50 質量% であり、より好ましくは 20 ~ 40 質量% である。このような粒度分布を有する窒化ケイ素粉末を用いると、緻密で熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくなる。

## 【 0 0 5 8 】

この理由は、定かではないが、型の窒化ケイ素粒子は、型の窒化ケイ素粒子とは異なり焼成中の溶解再析出は起こりにくく焼成初期の段階で微細粒子と粗大粒子を一定のバランスに整えておくことでより緻密な焼結体を得ることが可能となるものと考えられる。

更に、窒化ケイ素粉末の全酸素量は、1 質量% 以上であることが好ましい。全酸素量とは、上記した固溶酸素（内部酸素）量と、外部酸素量との合計である。全酸素量がこれら下限値以上であると、例えば、粒子表面の酸化ケイ素などにより焼結が促進されやすくなるという効果が発揮される。

## 【 0 0 5 9 】

なお、窒化ケイ素粉末の全酸素量が 1 質量% 以上であったとしても、固溶酸素量が上記したように一定値以下である限りは、焼結体の熱伝導性を高くすることができる。

## 【 0 0 6 0 】

窒化ケイ素粉末の全酸素量は、実施例に記載の方法で測定することができる。

## 【 0 0 6 1 】

グリーンシート中の窒化ケイ素粉末の量は、グリーンシート全量基準で、好ましくは 70 質量% 以上、より好ましくは、80 質量% 以上である。

## 【 0 0 6 2 】

## &lt; 窒化ケイ素粉末の製造 &gt;

窒化ケイ素粉末の製造方法は、上述した特性を有する窒化ケイ素粉末を得られる方法であれば特に限定されない。窒化ケイ素粉末の製造方法としては、例えば、シリカ粉末を原料として、炭素粉末存在下において、窒素ガスを流通させて窒化ケイ素を生成させる還元窒化法、シリコン粉末と窒素とを高温で反応させる直接窒化法、ハロゲン化ケイ素とアンモニアとを反応させるイミド分解法などを適用できるが、上述した特性を有する窒化ケイ素粉末を製造し易い観点から、直接窒化法が好ましく、中でも自己燃焼法を利用する直接窒化法（燃焼合成法）がより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0063】

焼成法は、シリコン粉末を原料として使用し、窒素雰囲気下で原料粉末の一部を強制着火し、原料化合物の自己発熱により窒化ケイ素を合成する方法である。焼成法は、公知の方法であり、例えば、特開2000-264608号公報、国際公開第2019/167879号などを参照することができる。

## 【0064】

また、前記結晶歪みは、上記焼成法によりある程度大きい結晶歪みを有するものが得られるが、更に粉碎を行うことにより、結晶歪みをより大きくすることが可能である。上記粉碎方法としては、振動ボールミルによる粉碎が好ましく、かかる粉碎を5～15時間行うことが好ましい。

## 【0065】

<焼結助剤>

本発明の窒化ケイ素焼結基板の製造に使用するグリーンシートにおいて、焼結助剤は公知のものが特に制限なく使用できるが、酸素結合を持たない化合物を含む焼結助剤を使用することが、得られる窒化ケイ素焼結基板の熱伝導率の低下を防止することができるため好ましい。

## 【0066】

上記酸素結合を持たない化合物としては、希土類元素又はマグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物（以下、特定の炭窒化物系の化合物ともいう）および窒化物系の化合物（以下、特定の窒化物系の化合物ともいう）が好ましい。このような、特定の炭窒化物系の化合物および特定の窒化物系の化合物を用いることで、より効果的に熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくなる。上記特定の炭窒化物系の化合物が、窒化ケイ素粉末に含まれる酸素を吸着するゲッター剤として機能し、特定の窒化物系の化合物においては、窒化ケイ素焼結体の全酸素量を低下させ結果として熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得られる。

## 【0067】

希土類元素を含む炭窒化物系の化合物において、希土類元素としては、Y（イットリウム）、La（ランタン）、Sm（サマリウム）、Ce（セリウム）、Yb（イッテルビウム）などが好ましい。

## 【0068】

希土類元素を含む炭窒化物系の化合物としては、例えば、 $Y_2Si_4N_6C$ 、 $Yb_2Si_4N_6C$ 、 $Ce_2Si_4N_6C$ 、などが挙げられ、これらの中でも、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくする観点から、 $Y_2Si_4N_6C$ 、 $Yb_2Si_4N_6C$ が好ましい。

## 【0069】

マグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物としては、例えば、 $MgSi_4N_6C$ などが挙げられる。またマグネシウム元素を含む特定の窒化物系の化合物としては、 $MgSiN_2$ などが挙げられる。

## 【0070】

これら特定の炭窒化物系の化合物および特定の窒化物系の化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0071】

上記した希土類元素又はマグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物の中でも、特に好ましい化合物および特定の窒化物系の化合物は、 $Y_2Si_4N_6C$ 、 $MgSi_4N_6C$ 、 $MgSiN_2$ である。

## 【0072】

また、焼結助剤は、上記酸素結合を持たない化合物に加えて、さらに金属酸化物を含むことができる。焼結助剤が、金属酸化物を含有することで、窒化ケイ素粉末の焼結が進行しやすくなり、より緻密で強度が高い焼結体を得やすくなる。

## 【0073】

金属酸化物としては、例えば、イットリア（ $Y_2O_3$ ）、マグネシア（ $MgO$ ）、セリ

10

20

30

40

50

ア(CeO)などが挙げられる。これらの中でも、イットリアが好ましい。金属酸化物は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0074】

焼結助剤に含まれる、前記特定の炭窒化物系の化合物を代表とする酸素を持たない化合物と金属酸化物との質量比(酸素を持たない化合物/金属酸化物)は、好ましくは0.2~4であり、より好ましくは0.6~2である。このような範囲であると、緻密で、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくなる。

【0075】

また、グリーンシートにおける焼結助剤の含有量は、窒化ケイ素粉末100質量部に対して、好ましくは5~20質量部であり、より好ましくは7~10質量部である。

10

【0076】

<バインダー>

グリーンシートは、バインダーを使用して成形することができる。この場合、グリーンシートは後述する成形用組成物をシート状に成形し、これを必要に応じて乾燥し、公知の条件にて脱脂を行うことによりバインダーを除去して焼成に供される。

【0077】

バインダーとしては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、アルギン酸、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、アクリル樹脂などが挙げられる。

【0078】

グリーンシートの製造に使用するバインダーの含有量は、窒化ケイ素粉末100質量部に対して、好ましくは1~30質量部であり、成形方法に応じて適宜その割合を決定すればよい。

20

【0079】

<アルミニウム元素の総含有量>

グリーンシートのアルミニウム元素の総含有量(質量)は800ppm以下である。すなわち、本発明において使用するグリーンシートは、アルミニウム元素の量が非常に少ないものであり、これにより高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得ることが可能となる。グリーンシートのアルミニウム元素の総含有量は、好ましくは700ppm以下であり、より好ましくは600ppm以下である。

30

【0080】

[グリーンシートの製造]

本発明において使用するグリーンシートの製造方法は特に限定されず、例えば、窒化ケイ素粉末、及び焼結助剤を少なくとも含有する成形用組成物を、公知の成形手段によって成形する方法が挙げられる。公知の成形手段としては、例えば、プレス成形法、押し成形法、射出成形法、ドクターブレード法などが挙げられるが、特に、ドクターブレード法が好適である。

【0081】

また、成形用組成物には、取り扱い易さや、成形のし易さなどの観点から、溶剤を含有させてもよい。溶剤としては、特に限定されず、アルコール類、炭化水素類などの有機溶剤、水などを挙げることができるが、本発明においては、水を用いることが好ましい。すなわち、窒化ケイ素粉末、焼結助剤、及び水を含む成形用組成物を成形して、グリーンシートを得ることが好ましい。溶剤として水を用いる場合は、有機溶剤を用いる場合と比較して、環境負荷が低減され好ましい。

40

【0082】

[焼結方法]

本発明の窒化ケイ素焼結体の製造方法においては、上記したグリーンシートを必要に応じて脱脂後、一定の条件下で焼成し、窒化ケイ素を焼結させる。上記焼成においてグリーンシートには予め窒化ホウ素粉末よりなる離型材を塗布するのが一般的である。以下、焼成する際の条件について説明する。

50

## 【 0 0 8 3 】

焼成は、不活性ガス雰囲気下において行う。不活性ガス雰囲気下とは、例えば、窒素雰囲気下、又はアルゴン雰囲気下などを意味する。

## 【 0 0 8 4 】

また、このような不活性ガス雰囲気下において、0 MPa・G以上0.1 MPa・G未満の圧力下で焼成を行う。圧力は、好ましくは0 MPa・G以上0.05 MPa・G以下である。ここで、圧力単位のMPa・Gの末尾のGはゲージ圧力を意味する。

## 【 0 0 8 5 】

焼成は、高圧を必要としないため、マッフル炉、管状炉などのバッチ炉で行うこともできるし、プッシャー炉などの連続炉で行うことも可能である。

10

## 【 0 0 8 6 】

グリーンシートは、1200～1800の温度に加熱して焼成させる。温度が1200未満であると窒化ケイ素の焼結が進行し難くなり、1800を超えると窒化ケイ素が分解しやすくなる。このような観点から、焼成させる際の加熱温度は、1600～1800が好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

また、焼成時間は、特に限定されないが、3～20時間程度とすることが好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

なお、前記グリーンシートの形成にバインダーを使用する場合、バインダーなどの有機成分の除去は、脱脂工程を設けて行うことが好ましい。上記脱脂条件は、特に限定されないが、例えば、グリーンシートを空気中又は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で450～650に加熱することにより行えばよい。

20

## 【 0 0 8 9 】

上記焼成の実施により、前記特徴的な特性を有する窒化ケイ素焼結基板を得ることができる。

## 【 0 0 9 0 】

## 〔連続焼成炉を用いた焼結方法〕

さらに、本発明の窒化ケイ素焼結体の製造方法において連続焼成炉を用いて連続焼成を行うことができる。

## 【 0 0 9 1 】

図1は、本発明の連続焼成を行うために使用される連続焼成炉の一態様を示す概略図である。

30

## 【 0 0 9 2 】

図1に示すように、グリーンシート1を収容した焼成用治具2を、上記焼成用治具の供給用開閉扉3と排出用開閉扉4と端部に有する密閉式の焼成容器5、上記焼成容器の胴部外周に設けられた加熱機構6、前記焼成用治具を焼成容器内に給排出するための搬送機構、及び、焼成容器内に不活性ガスを供給するためのガス供給機構を備えた連続焼成炉に供給してグリーンシートの焼成を行い、窒化ケイ素焼結体を製造する。

## 【 0 0 9 3 】

以下、上記焼成方法を、グリーンシート1の形状が得られる焼結体を半導体装置の基板として使用される板状である態様について説明する。板状の被焼成体は、複数枚を積層して焼成用治具に収容して連続焼成炉に対して供給、排出を行うようにすることが効率的である。尚、グリーンシートの成形を、バインダーを使用して行う場合、前記したように、脱脂を行う前から積層して扱うことが好ましい。また、上記積層は、層間に離型材として窒化ホウ素粉末を介在させることが好ましい。また、焼成用治具2は、図1の拡大図に示すように、側壁を有する箱形の容器が好適に使用される。また、図示されていないが、積層したグリーンシートの上下端には、例えば、窒化ケイ素の板状焼結体を配することが好ましい。

40

## 【 0 0 9 4 】

前記連続焼成炉において、不活性ガス雰囲気下で焼成を行うための焼成容器5は、前記

50

常圧の圧力に耐えられる程度の構造を有していればよく、高度な耐圧構造は必要としない。

例えば、ステンレス鋼等のケーシングに、耐熱性部材、具体的には、カーボン部材を内張したものが好適である。

【0095】

上記不活性ガス雰囲気下は、例えば、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス（以下、窒素を例として記載する。）を焼成容器5に供給して形成される。上記焼成容器内の圧力は、0MPa・G以上0.1MPa・G未満に調整されることが好ましい。圧力は、好ましくは0MPa・G以上0.05MPa・G以下であることが更に好ましい。ここで、圧力単位のMPa・Gの末尾のGはゲージ圧力を意味する。

【0096】

一般に、このような常圧又は略常圧領域の圧力であると、窒化ケイ素が分解し易いため、焼成のための温度を例えば1800を超えて設定することができず、そのため、緻密化され、熱伝導率の高い窒化ケイ素焼結体を得ることが難しかった。これに対して、本発明の製造方法では、上記のように特定の原料を使用したグリーンシートを用いているため、上記圧力範囲で窒化ケイ素の分解を防止し得る温度で焼成することができ、熱伝導率の高い窒化ケイ素焼結体を得ることができる。

【0097】

グリーンシートは、1200~1800の温度に加熱して焼成させる。焼成のための温度が1200未満であると窒化ケイ素の焼結が進行し難くなり、1800を超えると窒化ケイ素が分解しやすくなる。このような観点から、焼成のための加熱温度は、1600~1800が好ましい。

【0098】

前記焼成容器5の胴部には、容器内を前記焼成のための温度に調整するための加熱機構6が設けられる。加熱機構6としては、カーボンヒーターが一般的である。更に、加熱機構6は、焼成容器5内の焼成のための温度までの昇温速度、上記温度の維持、上記温度からの冷却に至る温度プロファイルを調整するため、グリーンシートの進行方向に、複数のゾーンに分割され、独立して温度制御可能とすることが好ましい。図面では、加熱機構6は3分割した態様が示されているが、より細かい温度設定を行うために、4分割、或いはそれ以上に分割し、それぞれの加熱温度を独立して調整できるように設けることができる。上記各ゾーンにおける加熱時間の比率は、加熱機構6の分割の比率を調整することによって変更することができる。

【0099】

また、前記連続焼成炉において、グリーンシート1を収容した焼成用治具2を搬送するための搬送機構は、公知の連続加熱炉で採用されている構造が特に制限なく採用される。図1には、焼成容器5内において、焼成用治具2を焼成容器5の入口側から順次押し進める、プッシャー式の搬送機構を示すものである。具体的には、入口側から押し込まれた焼成用治具2を摺動させて炉内を移動させるための案内板8と、焼成容器5の出口付近において、焼成用治具2を独立して炉から取り出すための、駆動部を有する（図示せず）ローラー9を備える。

【0100】

前記加熱温度における焼成の時間は、特に限定されないが、前記焼成のための温度で3~20時間程度とすることが好ましく、かかる時間は上記搬送手段による搬送速度、焼成容器の長さなどを調整することにより設定される。

【0101】

連続焼成炉の焼成容器5への焼成用治具2の搬入搬出には、入口と出口にそれぞれ開閉が可能な供給用開閉扉3と排出用開閉扉4を設けて行われる。上記供給用開閉扉3と排出用開閉扉4は、焼成容器5内に焼成用治具2を供給する際、或いは、取り出す際の搬送機構の動作と連動して開閉する。上記供給用開閉扉3と排出用開閉扉4としては、焼成容器内の気密性を確保できる公知の構造のものが特に制限なく使用される。

【0102】

10

20

30

40

50

本発明で使用する連続焼成炉は、前記焼成容器 5 の入口側に、供給用開閉扉 3 により焼成容器 5 と仕切られ、内部空間の窒素置換を行う設備が設けられた供給室 11 が設けられる。供給室においては、搬入扉（図示せず）を開いて焼成用治具を搬入し、内部空間を窒素置換し、焼成容器 5 内と圧力を合わせた後、供給用開閉扉 3 を開放し焼成用治具 2 を焼成容器内に押し込んで供給する操作が行われる。上記操作には、供給室 11 にピストンシリンダー 10 を設けて行うことができる。尚、供給室 11 には、焼成容器 5 の搬送手段への供給をスムーズに行うため、焼成容器の搬送面と高さを揃えた案内板 7 を備えることが好ましい。

#### 【0103】

一方、前記焼成容器 5 の出口側には、排出用開閉扉 4 により焼成容器 5 と仕切られ、内部空間の窒素置換を行う設備が設けられた取出室 13 が設けられる。焼成容器 5 より焼成用治具を取り出す際、取出室 13 の内部空間を窒素置換し、焼成容器 5 内と圧力を合わせた後、排出用開閉扉 4 を開放し、焼成用治具 2 を取出室 13 に取り出す操作が行われる。その後、排出用開閉扉 4 を閉とし、取出用扉 12 を開いて取出室 13 から窒化ケイ素焼結体を焼成用治具ごと取り出す。上記焼成用治具 2 の焼成容器 5 への供給、排出は、焼成容器内の焼成用治具 2 が一定数となるように、連動して実施されることが好ましい。

10

#### 【0104】

かくして、連続焼成炉により、窒化ケイ素焼結体を連続して焼成することができる。

#### 【0105】

尚、本発明の窒化ケイ素基板は、焼成後、前記ブラスト処理を行い付着する窒化ホウ素粉末よりなる離型材等の付着物を除去して製品とされる。

20

#### 【実施例】

#### 【0106】

以下、本発明をさらに具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0107】

なお、実施例において、各種物性の測定は以下の方法によって行ったものである。

#### 【0108】

##### (1) 窒化ケイ素粉末の 化率

窒化ケイ素粉末の 化率は、CuK 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 測定により求めた。具体的には、C. P. Gazzara and D. R. Messier: Ceram. Bull., 56 (1977), 777 - 780 に記載された方法により、窒化ケイ素粉末の 相と 相の重量割合を算出し、 化率を求めた。

30

#### 【0109】

##### (2) 窒化ケイ素粉末の比表面積

窒化ケイ素粉末の比表面積は、(株)マウンテック製の BET 法比表面積測定装置 (MacSorB HM model - 1201) を用いて、窒素ガス吸着による BET 1 点法を用いて測定した。

#### 【0110】

なお、上述した比表面積測定を行う前に、測定する窒化ケイ素粉末は事前に空気中で 600、30 分熱処理を行い、粉末表面に吸着している有機物を除去した。

40

#### 【0111】

##### (3) 窒化ケイ素粉末の結晶歪み

CuK 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD) により以下の手順で算定した。

2 が  $15 \sim 80^\circ$  の範囲を  $0.02^\circ$  のステップで X 線検出器を走査して得られた X 線回折パターンより、相の (101)、(110)、(200)、(201) および (210) 面の各々の積分幅を算出し、前記積分幅を下記の式 2 の Williamson-Hall 式に代入。下記の式 2 における「 $2 \sin / \lambda$ 」を X 軸、「 $\cos / d$ 」を Y 軸としてプロットし、最小二乗法により得られた直線の傾きより結晶歪み ( ) を算定した。

50

$$\cos \theta = x (2 \sin \theta) + (1 / D_c) \quad (2)$$

( $\theta$  : 積分幅 (rad)、 $\theta_0$  : ブラッグ角度 (rad)、 $\delta$  : 結晶歪み、 $\lambda$  : X線波長、 $D_c$  : 結晶径 (nm))

#### 【0112】

##### (4) 窒化ケイ素粉末の粒子径

###### (i) 試料の前処理

試料の窒化ケイ素粉末の前処理として、窒化ケイ素粉末を空气中で約500℃の温度で2時間焼成処理を行った。上記焼成処理は、粒子径測定において、窒化ケイ素粉末の表面酸素量が少ないか、粉碎時の粉碎助剤等によって粒子表面が疎水性物質で覆われ、粒子そのものが疎水性を呈している場合があり、このような場合、水への分散が不十分となって再現性のある粒子径測定が困難となることがある。そのため、試料の窒化ケイ素粉末を空气中で200℃～500℃程度の温度で数時間焼成処理することによって窒化ケイ素粉末に親水性を付与し、水溶媒に分散しやすくなって再現性の高い粒子径測定が可能となる。この際、空气中で焼成しても測定される粒子径にはほとんど影響がないことを確認している。

10

#### 【0113】

###### (ii) 粒子径の測定

最大100mLの標線を持つビーカー(内径60mm、高さ70mm)に、90mLの水と濃度5質量%のピロリン酸ナトリウム5mLを入れてよく攪拌した後、耳かき一杯程度の試料の窒化ケイ素粉末を投入し、超音波ホモナイザー((株)日本精機製作所製US-300E、チップ径26mm)によってAMPLITUDE(振幅)50%(約2アンペア)で2分間、窒化ケイ素粉末を分散させた。

20

#### 【0114】

なお、上記チップは、その先端がビーカーの20mLの標線の位置まで挿入して分散を行った。

#### 【0115】

次いで、得られた窒化ケイ素粉末の分散液について、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置(マイクロトラック・ベル(株)製マイクロトラックMT3300EXII)を用いて粒度分布を測定した。測定条件は、溶媒は水(屈折率1.33)を選択し、粒子特性は屈折率2.01、粒子透過性は透過、粒子形状は非球形を選択した。上記の粒子径分布測定で測定された粒子径分布の累積カーブが50%になる粒子径を平均粒子径(平均粒径D50)とする。

30

#### 【0116】

##### (5) 水銀圧入法による窒化ケイ素焼結基板の細孔の積算容積

試料として、 $2 \times 2 \times (0.04)$  cmの大きさのものを窒化ケイ素焼結基板より任意に20枚切り出し、各試料について、側面からの圧入の影響を無くするため、試料の側面を平面の周縁が0.1mm没するように、細孔に浸入しない高粘度樹脂(エポキシ樹脂)にディップして側面を封止した。

#### 【0117】

このようにして得られた試料について、水銀ポロシメーター(Micromeritics社製、商品名:オートポアIV9520)により細孔径分布曲線を得、これより、所定の範囲の積算容積を求め、試料の平均値として示した。

40

#### 【0118】

##### (6) 窒化ケイ素焼結基板のRaおよびSpC

国際規格ISO 25178表面性状(面粗さ測定)で定められた値を用いる。即ち、RaおよびSpCは、非接触3次元測定装置(キーエンス社製 商品名:VR-5000)を用いて、窒化ケイ素焼結基板の $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ の任意の範囲の評価エリアを測定して得られた値とする。具体的には、 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ の任意の範囲のエリアを決め、その任意の範囲のエリア内の少なくとも20か所における $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ の評価エリアを測定し、得られた値の平均値として示した。

50

## 【 0 1 1 9 】

## ( 7 ) 窒化ケイ素焼結基板の結晶粒子の長径、短径の測定

窒化ケイ素焼結基板の任意に選択した5つの断面を倍率2000倍の走査型電子顕微鏡写真を撮影して測定される顕微鏡写真において、表面から50 $\mu$ m以上内部の視野範囲で観察される結晶粒の長径、短径を測定し、最大長径、平均長径、長径/短径比を求めた。

## 【 0 1 2 0 】

## ( 8 ) 窒化ケイ素焼結基板の熱伝導率

窒化ケイ素焼結体の熱伝導率は、京都電子工業製LFA-502を用いてレーザーフラッシュ法により測定した。熱伝導率は、熱拡散率と焼結体密度と焼結体比熱の掛け算によって求められる。尚、窒化ケイ素焼結体の比熱は0.68(J/g $\cdot$ K)の値を採用した。焼結体密度は、自動比重計(新光電子(株)製:DMA-220H型)を用いて測定した。

10

## 【 0 1 2 1 】

なお、熱伝導率の測定は、窒化ケイ素焼結体の表面をプラスト処理した後、表面にAuコート及びカーボンコートをした後に行った。

## 【 0 1 2 2 】

## ( 9 ) 窒化ケイ素焼結基板の絶縁破壊電圧

JIS C 2110に準じて、絶縁破壊電圧を測定した。具体的には、絶縁耐圧測定装置(計測技術研究所社製「TK-O-20K」)を用いて、窒化ケイ素焼結基板に電圧を加え、絶縁破壊が生じたときの電圧を測定した。

20

## 【 0 1 2 3 】

## ( 1 0 ) 窒化ケイ素焼結基板のアルミニウム元素の総含有量

窒化ケイ素焼結基板のアルミニウム元素の総含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製「iCAP 6500 DUO」)を用いて測定した。

## 【 0 1 2 4 】

## ( 1 1 ) 窒化ケイ素焼結基板表面のホウ素元素の含有量

窒化ケイ素焼結基板表面のホウ素元素含有量は、蛍光エックス線分析装置(リガク社製ZSX Primus IV)を用いて測定した。

尚、上記測定において、ホウ素元素の検出限界は、0.7質量%である。

30

## 【 0 1 2 5 】

## ( 1 2 ) メタライズ特性の評価

前記窒化ケイ素焼結基板に銅板を接合し、メタライズ特性の評価を行った。メタライズ手法としては、AMB(Active Metal Brazing)法およびDBC(Direct Bonded Copper)法を用いてメタライズ基板をそれぞれ作製した。AMBを用いたメタライズ基板は、前記窒化ケイ素基板の両面に活性金属を含んだろう材(Ag-Cu-Ti 75:21:4(質量比))をスクリーン印刷し、0.3mm厚の銅板を設置し、真空中、850 $^{\circ}$ Cで20分間加熱した。その後所定の形状にするため塩化第二鉄水溶液を浸漬エッチングしてパターンを形成した。さらに残存する複合材を取り除くため、銅板部を酸性フッ化アンモニウム水溶液に浸蝕させた後、水洗してメタライズ基板を作製した。DBCを用いたメタライズ基板は、前記窒化ケイ素基板の両面に銅板(厚み0.3mm)をセットし、共晶温度以上1070 $^{\circ}$ C $\times$ 10分不活性雰囲気中で保持し共晶化合物を介し接合を行った。その後所定の形状にするため塩化第二鉄水溶液を浸漬エッチングしてパターンを形成した。さらに残存する複合材を取り除くため、銅板部を酸性フッ化アンモニウム水溶液に浸蝕させた後、水洗してメタライズ基板を作製した。

40

次にそれぞれの手法で得られたメタライズ基板はヒートサイクル試験(-40 $^{\circ}$ C $\sim$ 200 $^{\circ}$ C)を行った。

試料10個を用いてヒートサイクル試験を行い、以下の目視評価を行った。

; 10個すべてクラックも剥離もなし

; 1 $\sim$ 9個にクラック又は剥離あり

50

x ; 10個すべてに剥離あり

【0126】

各実施例、及び比較例においては、次の各原料を使用した。

【0127】

<窒化ケイ素粉末>

表1に示す窒化ケイ素粉末A、Bを準備した。これらは、以下の方法により製造した。

【0128】

(窒化ケイ素粉末Aの製造)

シリコン粉末(半導体グレード、平均粒径5μm)と、希釈剤である窒化ケイ素粉末(平均粒径1.5μm)とを混合し、原料粉末(Si:80質量%、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:20質量%)を得た。該原料粉末を反応容器に充填し、原料粉末層を形成させた。次いで、該反応容器を着火装置とガスの給排機構を有する耐圧性の密閉式反応器内に設置し、反応器内を減圧して脱気後、窒素ガスを供給して窒素置換した。その後、窒素ガスを徐々に供給し、0.7MPaまで上昇せしめた。所定の圧力に達した時点(着火時)での原料粉末の嵩密度は0.5g/cm<sup>3</sup>であった。

10

【0129】

その後、反応容器内の原料粉末の端部に着火し、燃焼合成反応を行い、窒化ケイ素よりなる塊状生成物を得た。得られた塊状生成物を、お互いに擦り合わせることで解砕した後、振動ボールミルに適量を投入して6時間の微粉碎を行った。なお、上記粉碎は、重金属汚染防止対策として粉碎機の内部はウレタンライニングを施し、粉碎メディアには窒化ケイ素を主剤としたボールを使用した。また微粉碎開始直前に粉碎助剤としてエタノールを1質量%添加し、粉碎機を密閉状態として表1に示す結晶歪みとなるまで微粉碎を行い、窒化ケイ素粉末を得た。得られた窒化ケイ素粉末の測定結果を表1に示した。

20

【0130】

(窒化ケイ素粉末B)

窒化ケイ素粉末Bとして、表1に示す特性を有する市販の型の窒化ケイ素粉末を使用した。

【0131】

【表1】

30

	窒化ケイ素粉末A	窒化ケイ素粉末B
β化率(%)	99	1以下
固溶酸素量(質量%)	0.08	—
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	8.4	10.2
結晶歪み	5.4×10 <sup>-3</sup>	3.3×10 <sup>-4</sup>
全酸素量(質量%)	1.92	1.20
平均粒径D50(μm)	1.2	0.6

40

【0132】

<焼結助剤>

・Y<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C粉末: イットリア(信越化学工業株式会社製)、前記方法にて得られた窒化ケイ素粉末および炭素粉末(三菱化学製)を、下記反応式を用い加熱合成を行い作製した。

【0133】



・MgSiN<sub>2</sub>粉末: マグネシウム粉末(山石金属株式会社)、前記方法にて得られた窒化ケイ素粉末および金属ケイ素粉末(自社保有)を、下記反応式を用い加熱合成を行い作製した。

50

## 【0134】

$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si} + 4\text{Mg} + 2\text{N}_2 \quad 4\text{MgSiN}_2$

・ イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 粉末：信越化学工業株式会社製

< バインダー >

バインダーとしてポリビニルアルコール樹脂（日本酢ビ・ポバール株式会社）を用いた。

## 【0135】

[ 実施例 1 ]

窒化ケイ素粉末 A 100 質量部、酸素結合を含まない化合物  $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$  粉末を 2 質量部、 $\text{MgSiN}_2$  粉末を 5 質量部、イットリア粉末を 3 質量部、秤量し、水を分散媒として樹脂ポットと窒化ケイ素ボールを用いて、24 時間ボールミルで粉碎混合を行った。なお、水はスラリーの濃度が 60 wt % となるように予め秤量し、樹脂ポット内に投入した。粉碎混合後、バインダーを 22 質量部添加し、さらに 12 時間混合を行いスラリー状の成形用組成物を得た。次いで、該成形用組成物を、真空脱泡機（サヤマ理研製）を用いて粘度調整を行い、塗工用スラリーを作製した。その後、この粘度調整した成形用組成物をドクターブレード法によりシート成形を行い、幅 75 cm、厚さ 0.42 mm のグリーンシートを得た。得られたグリーンシートの物性を表 2 に示す。

10

## 【0136】

上記の通り得られたグリーンシートを、離型材として窒化ホウ素粉末を使用して焼成容器内に設置し、乾燥空气中 550 の温度で脱脂処理し、シート状脱脂体を得た。

## 【0137】

その後、上記脱脂体を載置した前記カーボン製の板状の治具に、カーボン製の四角い筒状体を取り付けて、図 1 の拡大図に示すようにその周囲を囲うようにセットした。

20

## 【0138】

上記被焼成体が収容された治具を順次製造し、これを図 1 に示す連続焼成炉に供給して連続焼成を実施した。

## 【0139】

連続焼成炉は、焼成容器 5 の胴部に 4 分割された加熱機構 6 を備えたものを使用し、図 2 に示す焼成プロファイルとなるよう、搬送速度に合わせてゾーン毎の温度設定をプログラムされた。焼成容器 5 内に窒素を供給し、圧力を 0.02 MPa・G に調整した。一方、被焼成体は焼成用治具 2 に載置された状態で、前記供給室 11 の搬入扉（図示せず）を開いて供給室に搬入し、搬入扉を閉とした後、内部空間を窒素置換し、焼成容器 5 内と圧力を合わせた後、供給用開閉扉 3 を開放し焼成用治具 2 を焼成容器 5 内にピストンシリンダー 10 により押し込むことにより供給した。

30

## 【0140】

焼成用治具は、上記操作の繰り返しにより、焼成容器 5 内を順次進み、その間、焼成容器 5 の長さ、加熱機構 6 の分割数、各ゾーンの長さを設定すると共に、各ゾーンの温度を制御することにより、図 2 に示す温度プロファイル（全所要時間 24 時間）となるように加熱した。ここで、1780 で 9 時間焼成を行った。

## 【0141】

焼成が完了した焼成用治具 2 は、取出室 13 の内部空間を窒素置換し、焼成容器 5 内と圧力を合わせた後、排出用開閉扉 4 を開とし、焼成用治具 2 を取出室 13 に取り出した。その後、排出用開閉扉 4 を閉とし、取出用扉 12 を開いて取出室 13 から窒化ケイ素焼結体を焼成用治具ごとに取り出した。

40

## 【0142】

得られた窒化ケイ素焼結基板は、平均粒径 500  $\mu\text{m}$  のアルミナ砥粒を気流により 0.3 MPa の圧力でブラスト処理することにより、表面の異物を除去した後、各物性を測定した。結果を表 2 に併せて示した。

## 【0143】

また、上記窒化ケイ素焼結基板について、前記方法によりメタライズ特性の評価試験を実施した。結果を表 3 に示す。

50

【 0 1 4 4 】

[ 比較例 1 ]

実施例 1 で用いたグリーンシートに代えて、表 2 に示す組成のグリーンシートを用い、焼成条件を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして窒化ケイ素焼結基板を得た。焼結体の物性を表 2 に示した。また、メタライズ特性の評価試験の結果を表 3 に示した。

【 0 1 4 5 】

【 表 2 】

		実施例 1	比較例 1	
グリーンシート	窒化ケイ素粉末 (質量部)	A	100	
		B	—	
	焼結助剤 (質量部)	MgSiN <sub>2</sub>	5	—
		Y <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> N <sub>6</sub> C	2	—
		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	5
		MgO	—	4
	アルミニウム元素の総含有量 (ppm)		500	1000
密度 (g/cm <sup>3</sup> )		1.95	1.82	
焼成条件	圧力 (MPa・G)	0.02	0.90	
	温度 (°C)	1780	1900	
焼結基板	物性	相対密度 (%)	>99%	>99%
		1~10μmの細孔積算容積 (ml/cm <sup>2</sup> )	2.0×10 <sup>-5</sup>	1.1×10 <sup>-4</sup>
		1~100μmの細孔積算容積 (ml/cm <sup>2</sup> )	4.0×10 <sup>-4</sup>	2.0×10 <sup>-4</sup>
		Spc (1/mm)	4.2	6.0
		Ra (μm)	0.4	0.6
		結晶粒の最大長径 (μm)	6.8	12.4
		結晶粒の平均長径 (μm)	1.8	2.5
		結晶粒の長径/短径比	1.6	5.0
		アルミニウム元素濃度 (ppm)	200	500
		ホウ素元素濃度 (質量%)	検出限界未満	4.3
		熱伝導率 (W/mK)	95	78
		絶縁耐力 (kV/mm)	47	40

【 0 1 4 6 】

【表 3】

		実施例 1		比較例 1	
		AMB	DBC	AMB	DBC
サイクル数	0	○	○	○	○
	10	○	○	○	△
	50	○	○	×	×
	100	○	○	—	—
	1000	○	○	—	—
	2000	○	○	—	—
	3000	○	○	—	—

10

## 【0147】

上記結果より理解されるように、比較例 1 については表面の起伏が大きいため A M B 手法では起伏部をロウ材で充填させることが出来ず気孔が生じる。また D B C 手法においても起伏がそのまま気孔として残存する。これに対して、実施例 1 は、AMB においては、起伏がなだらかであるため、ロウ材が充填しやすく気孔が生じ難く、また D B C でも同様に比較品と比べ気孔が生じ難い。

20

本試験において、比較例 1 では 50 サイクルで銅板端部の剥離が目視で認められたが、実施例 1 の窒化ケイ素焼結基板においては 3000 サイクル経過後もクラックは生じず良好な結果を示した。

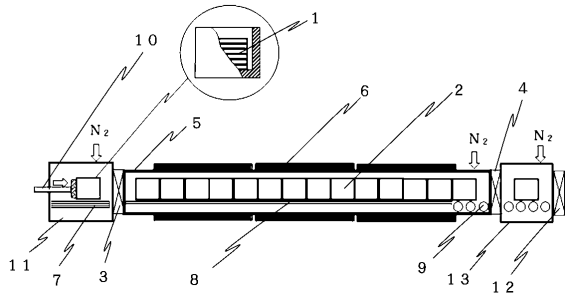
30

40

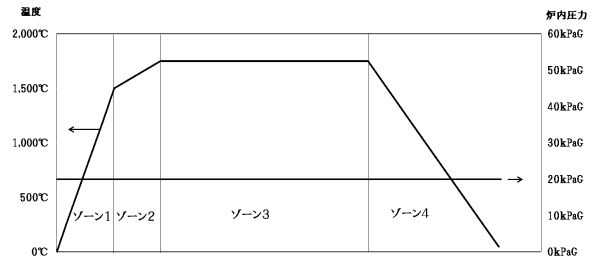
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 河合 秀昭

山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

審査官 浅野 昭

(56)参考文献 特開2013-182983(JP, A)

国際公開第2018/110564(WO, A1)

国際公開第2019/167879(WO, A1)

特開2012-218983(JP, A)

特開2002-201076(JP, A)

特開2015-086125(JP, A)

LI Yinsheng et al., Enhanced thermal conductivity in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic with the addition of Y<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C, Journal of the American Ceramic Society, 2018年, Vol.101 No.9, Page.4128-

4136, DOI:10.1111/JACE.15544

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C04B 35/587

C01B 21/06

H05K 1/03

H01L 23/15