



(10) **DE 101 46 227 B4** 2015.01.29

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **101 46 227.1**
(22) Anmeldetag: **19.09.2001**
(43) Offenlegungstag: **14.08.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.01.2015**

(51) Int Cl.: **C04B 35/584** (2006.01)
C01B 21/068 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
2000-284957 **20.09.2000** **JP**
2000-326489 **26.10.2000** **JP**

(72) Erfinder:
Imamura, Hisayuki, Kumagaya, Saitama, JP;
Hamayoshi, Shigeyuki, Kitakyushu, Fukuoka, JP;
Kawata, Tsunehiro, Fukaya, Saitama, JP; Sobue,
Masahisa, Kumagaya, Saitama, JP

(62) Teilung in:
101 65 080.9; 101 65 107.4

(56) Ermittelter Stand der Technik:

(73) Patentinhaber:
Hitachi Metals, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

DE	699 11 309	T2
US	5 401 450	A
US	5 968 426	A
US	5 100 847	A

(74) Vertreter:
Patentanwälte Strehl, Schübel-Hopf & Partner,
80538 München, DE

(54) Bezeichnung: **Siliciumnitrid-Sinterkörper, Leiterplatte und thermoelektrisches Modul**

(57) Hauptanspruch: Siliciumnitrid-Sinterkörper, enthaltend Mg und mindestens ein aus der Gruppe La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu und Yb ausgewähltes Seltenerdelement, wobei der umgerechnete Gesamtoxidgehalt der genannten Elemente 0,6–7 Gew.-% beträgt, wobei Mg in MgO und die Seltenerdelemente in Seltenerdoxide RE_xO_y umgerechnet sind, wobei der Sinterkörper eine Oberflächentextur mit einer durchschnittlichen Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra von 0,2–20 µm aufweist und im Wesentlichen aus Siliciumnitrid-Körnern und Korngrenzschichten besteht, wobei der Flächenanteil der Siliciumnitrid-Körner in einer Sinterkörper-Oberfläche 70% oder mehr des gesamten Flächenanteils der Siliciumnitrid-Körner und der Korngrenzschichten beträgt.



7.5 µm

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Siliciumnitrid-Sinterkörper von hoher Festigkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit, der sich für Halbleitersubstrate und elektronische Teile für Wärmeabfuhrvorrichtungen (Kühlkörper) von Strommodulen (power modules), wärmeerzeugende Komponenten und Bauteile für Maschinen allgemeiner Art, Bauteile für den Kontakt mit geschmolzenen Metallen oder Bauteilen für Wärmekraftmaschinen und dergl. eignet.

Stand der Technik

[0002] Da ein Siliciumnitrid-Sinterkörper hervorragende mechanische Eigenschaften, wie Festigkeit bei hohen Temperaturen, Abriebbeständigkeit und dergl., Wärmebeständigkeit, geringe Wärmeausdehnung, Wärmeschockbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit gegenüber geschmolzenen Metallen, aufweist, wird er herkömmlicherweise für verschiedene Bauteilanwendungen, wie Gasturbinen, Motorkomponenten, Maschinen zur Stahlerzeugung und Bauteile, die in geschmolzene Metalle eingetaucht werden, und dergl., verwendet. Aufgrund der guten elektrischen Isoliereigenschaften wird er auch als elektrisch isolierendes Material verwendet.

[0003] Gemäß einer neueren Entwicklung auf dem Gebiet von Halbleiterchips, die eine starke Wärmeentwicklung aufweisen, wie Hochfrequenztransistoren, Strom-ICs und dergl., besteht ein zunehmendes Bedürfnis nach keramischen Substraten, die zusätzlich zu den elektrischen Isoliereigenschaften gute Wärmeableitungseigenschaften (hohe thermische Leitfähigkeit) aufweisen. Aluminiumnitrid-Substrate werden zwar bereits als derartige keramische Substrate verwendet, jedoch mangelt es diesen Aluminiumnitrid-Substraten an mechanischer Festigkeit, Bruchbeständigkeit und dergl., was zu der Wahrscheinlichkeit führt, dass Substrateinheiten beim Befestigen im Rahmen einer Einbaustufe einer Rissbildung unterliegen. Da ferner Leiterplatten, die auf einem Aluminiumnitrid-Substrat montierte Silicium-Halbleiterchips umfassen, aufgrund des großen Unterschieds der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Siliciumchips und dem Aluminiumnitrid-Substrat im Verlauf von thermischen Zyklen leicht einer Rissbildung unterliegen, bewirken die durch die thermischen Zyklen hervorgerufenen Risse des Aluminiumnitrid-Substrats eine verringerte Montagezuverlässigkeit.

[0004] Unter diesen Umständen hat man Siliciumnitrid-Sinterkörpern von hoher Wärmeleitfähigkeit und hervorragender mechanischer Festigkeit, Bruchbeständigkeit und Beständigkeit gegen thermische Ermüdung große Aufmerksamkeit geschenkt, obgleich dieses Material eine geringere Wärmeleitfähigkeit als Aluminiumnitrid aufweist. Diesbezüglich wurden verschiedene Vorschläge gemacht.

[0005] Beispielsweise beschreibt JP 4-175268 A einen Siliciumnitrid-Sinterkörper, der im wesentlichen Siliciumnitrid umfasst und eine Dichte von 3,15 g/cm³ oder mehr und eine Wärmeleitfähigkeit von 40 W/mK oder mehr aufweist, wobei die Mengen an Aluminium und Sauerstoff, die als Verunreinigungen enthalten sind, jeweils 3,5 Gew.-% oder weniger ausmachen. Obgleich dieser Siliciumnitrid-Sinterkörper eine Wärmeleitfähigkeit von 40 W/mK oder mehr aufweist, besteht immer noch das Bedürfnis nach einem Siliciumnitrid-Sinterkörper von hoher Festigkeit und noch höherer Wärmeleitfähigkeit.

[0006] JP 9-30866 A beschreibt einen Siliciumnitrid-Sinterkörper mit einem Gehalt an 85–99 Gew.-% β -Siliciumnitrid-Körnern, wobei es sich beim Rest um Kornränder aus Oxiden oder Oxynitriden handelt und wobei die Kornränder 0,5–10 Gew.-% mindestens eines aus folgender Gruppe ausgewählten Elements enthalten: Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er und Yb, wobei der Al-Gehalt in den Kornrändern 1 Gew.-% oder weniger beträgt, wobei die Porosität des Sinterkörpers 5% oder weniger beträgt und wobei der prozentuale Anteil an Körnern mit einem kurzen Radius von 5 μ m oder mehr in den β -Siliciumnitrid-Körnern 10–60 Vol.-% beträgt.

[0007] JP 10-194842 A beschreibt einen Siliciumnitrid-Sinterkörper mit einer anisotropen Wärmeleitfähigkeit und somit einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit in einer bestimmten Richtung. Dieser Sinterkörper wird hergestellt, indem man säulenartige Teilchen oder Whiskers vom Siliciumnitrid vorher zu einem als Ausgangsmaterial verwendeten Pulver gibt, einen Rohkörper aus diesen Teilchen oder Whiskers durch ein Verfahren unter zweidimensionaler Orientierung mit einer Rakel oder durch ein Extrusionsverfahren bildet und den Rohkörper sintert.

[0008] Jedoch ist es zur Entwicklung von länglichen Kristallkörnern in einem Sinterkörper gemäß den Verfahren von JP 9-30866 A und JP 10-194842 A unerlässlich, dass vorher Impfkristalle oder Whiskers zur Bildung

von Wachstumskernen zugesetzt werden und dass die Sinterung bei 2000°C oder darüber und 10,1 MPa (100 atm) oder darüber in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird. Somit sind spezielle Vorrichtungen für hohe Temperaturen und hohen Druck erforderlich, z. B. Heißpress- oder HIP-Vorrichtungen und dergl., was zu erhöhten Kosten der Sinterkörper führt. Ferner ergibt sich aufgrund der Notwendigkeit eines komplizierten Formgebungsverfahrens zur Herstellung von Rohkörpern mit orientierten Siliciumnitrid-Körnern unvermeidlicherweise eine äußerst niedrige Produktivität.

[0009] J. Ceram. Soc. Japan, Bd. 101 (9), (1993), S. 1078–1080 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines β -Siliciumnitrid-Pulvers zur Bereitstellung von Siliciumnitrid mit einer Mikrostruktur mit guter Wärmeleitfähigkeit oder gut ausgewogener Biegefestigkeit und Bruchfestigkeit, wobei das Verfahren das Vermischen des als Ausgangsmaterial verwendeten Siliciumnitrid-Pulvers mit vorbestimmten Mengen an Y_2O_3 und SiO_2 und die Wärmebehandlung des erhaltenen Gemisches in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre, z. B. Stickstoff und dergl., umfasst. Da sich jedoch dieses Verfahren großer Mengen an Y_2O_3 und SiO_2 als Rohmaterial bedient, ist das erhaltene behandelte Pulver so stark aggregiert, dass es in einer Mahlvorrichtung und dergl. zerkleinert werden sollte. Ferner ist es erforderlich, eine Säurebehandlung zur Entfernung von Oxiden von den Oberflächen der Siliciumnitrid-Körner sowie eine Klassierungsbehandlung zur Kontrolle der Teilchengröße durchzuführen, so dass die Verfahren kompliziert sind. Außerdem sind die vorgenannten Oxide im gebildeten Siliciumnitrid-Pulver gelöst.

[0010] JP 6-263410 A beschreibt ein Verfahren zur großtechnischen, kostengünstigen Herstellung eines Siliciumnitrid-Pulvers mit einem auf 95% oder mehr erhöhten Anteil an β -Teilchen. Bei diesem Verfahren wird ein als Ausgangsmaterial verwendetes Siliciumnitrid-Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von 2–5 Gew.-% (in SiO_2 umgerechnet) und einer spezifischen Oberfläche von 1 m²/g oder mehr in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1500°C oder mehr unterzogen. Diese Druckschrift führt aus, dass bei einem Sauerstoffgehalt (in SiO_2 umgerechnet) von weniger als 2 Gew.-% im als Ausgangsmaterial verwendeten Siliciumnitrid-Pulver der Anteil der β -Teilchen im Siliciumnitrid-Pulver unzureichend und mit hoher Wahrscheinlichkeit ungleichmäßig ist, und dass bei einem Sauerstoffanteil von über 5 Gew.-% (in SiO_2 umgerechnet) das SiO_2 im wärmebehandelten Siliciumnitrid-Pulver zurückbleibt, woraus sich schlechte Eigenschaften ergeben. Ferner führt die Druckschrift aus, dass es sich beim als Ausgangsmaterial verwendeten Siliciumnitrid-Pulver vorzugsweise um ein feines Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 1 m²/g oder mehr handelt, um die Wärmebehandlung gleichmäßig innerhalb von kurzer Zeit durchführen zu können.

[0011] Da jedoch in den Beispielen von JP 6-263410 A als Ausgangsmaterial Siliciumnitrid-Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von 2–5 Gew.-% (in SiO_2 umgerechnet) zur vollständigen, kurzzeitigen Behandlung bei niedrigeren Temperaturen verwendet wird, weist das erhaltene Siliciumnitrid-Pulver einen Sauerstoffgehalt von 1,2 Gew.-% oder mehr auf. Ferner ist dieses Verfahren insofern nachteilig, als SiO_2 -Pulver vorher zur Steuerung des Sauerstoffgehalts des als Ausgangsmaterial verwendeten Pulvers zugesetzt wird und dass die Wärmebehandlung in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt werden soll. Ferner ist das Verfahren insofern nachteilig, als das erhaltene Siliciumnitrid-Pulver durch die Wärmebehandlung aggregiert wird, so dass das Siliciumnitrid-Pulver mit einer Kugelmühle, einer Walzenzerkleinerungsvorrichtung und dergl. zerkleinert werden muss.

[0012] Summary of Lectures 2B04, 1998 Annual Meeting of the Japan Ceramics Association, beschreibt die Herstellung eines Siliciumnitrid-Sinterkörpers mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK oder mehr, indem man einen Rohkörper (Grünling) Siliciumnitrid-Pulver bei 2000°C und 10 atm in Stickstoffgas sintert und anschließend einer Wärmebehandlung in Stickstoffgas bei hoher Temperatur und hohem Druck, d. h. 2200°C und 300 atm, unterwirft. Diese Druckschrift führt aus, dass, eine hohe Wärmeleitfähigkeit durch das Wachstum von Siliciumnitrid-Körnern im Sinterkörper und die Ausfällung einer hexagonalen säulenartigen Phase in den Siliciumnitrid-Körnern durch die Behandlung bei hoher Temperatur erreicht werden. Speziell wird ein Sinterungshilfsmittel aus Y-Nd-Si-O in den Siliciumnitrid-Körnern zum Zeitpunkt der Sinterung und des Kornwachstums gelöst und eine amorphe Phase aus Y-Nd-Si-O wird in den Siliciumnitrid-Körnern bei der Wärmebehandlung und beim Abkühlen ausgefällt, wobei ein Teil der Niederschläge kristallisiert, wodurch sich die Reinheit der Siliciumnitrid-Körner erhöht.

[0013] Jedoch ist zur Herstellung des vorstehenden Siliciumnitrid-Sinterkörpers mit hoher Wärmeleitfähigkeit eine bei hohen Temperaturen und hohen Drücken arbeitende Vorrichtung erforderlich, was zu einer Erhöhung der Herstellungskosten führt. Da ferner die Wärmebehandlung nach der Sinterung durchgeführt wird, ergibt sich eine äußerst geringe Produktivität. Außerdem werden bei der Fällungsphase der Siliciumnitrid-Körner des vorstehenden Sinterkörpers keine ausführlichen Analysen der Zusammensetzungen und keine Begutachtungen vorgenommen, so dass es nicht möglich ist, klare Zusammenhänge in Bezug auf eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit zu erkennen.

[0014] In Bezug auf Leiterplatten, die die vorstehenden Siliciumnitrid-Substrate und darauf ausgebildete Kupferleiterplatten umfassen, und in Bezug auf Leiterplatten, die auf den Siliciumnitrid-Substraten gebildete Aluminiumleiterplatten umfassen, wurden verschiedene Vorschläge zur Erzielung einer verbesserten Wärmewechselfestigkeit gemacht.

[0015] Was eine Kupferleiterplatte betrifft, schlägt JP 6-216481 A eine keramische Kupferleiterplatte vor, die durch integrale Verbindung einer Kupferleiterplatte mit einer Oberfläche eines Siliciumnitrid-Substrats mit einer Wärmeleitfähigkeit von 60–180 W/mK über eine bindende Metallschicht, die ein aktives Metall enthält, gebildet worden ist. Bei dieser Leiterplatte wird die Bindungsfestigkeit zwischen der Kupferleiterplatte und dem Siliciumnitrid-Substrat durch Verwendung eines Hartlötmaterials mit einem Gehalt an folgenden Bestandteilen verbessert: 15–35 Gew.-% Cu und 1–10 Gew.-% mindestens eines aktiven Metalls, das aus der Gruppe Ti, Zr, Hf und Nb ausgewählt ist, wobei es sich beim Rest im wesentlichen um Ag handelt.

[0016] JP 8-319187 A beschreibt eine sogenannte DBC-Leiterplatte (DBC = Direct-Bonded Copper; direktgebundenes Kupfer), die durch Anordnen einer Kupferleiterplatte mit einer Kupferoxidschicht, die durch eine Oxidationsbehandlung in einem Temperaturbereich von 150–360°C in der Atmosphäre auf einer Oberfläche eines Siliciumnitrid-Substrats in einer vorbestimmten Position, durch Erwärmen auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts von Kupfer (1083°C) und auf eine eutektische Temperatur (1065°C) von Kupfer-Kupferoxid oder darüber und durch direktes Binden der Kupferleiterplatte an das Siliciumnitrid-Substrat, wobei die erhaltene flüssige, eutektische CuO-Verbindungsphase als Bindungsmaterial dient, gebildet worden ist. Da die Kupferplatte bei dieser Leiterplatte direkt mit dem Siliciumnitrid-Substrat gebunden ist, liegt zwischen der Metallleiterplatte und dem Siliciumnitrid-Substrat kein Material, z. B. ein Bindungsmaterial und ein Hartlötmaterial, vor. Daher ist die Wärmebeständigkeit so gering, dass die Wärme, die durch auf der Metallleiterplatte montierten Halbleiterchips erzeugt wird, rasch nach außen abgeführt werden kann.

[0017] In Bezug auf eine Aluminium-Leiterplatte beschreibt JP 10-65296 A eine Leiterplatte, die ein keramisches Si_3N_4 -Substrat und auf beiden Oberflächen des keramischen Substrats über ein AlSi-Hartlötmaterial gebundene Aluminiumplatten umfasst. Wird diese Leiterplatte thermischen Zyklen unterworfen, so wird auf das keramische Substrat nur eine geringe Wärmebeanspruchung ausgeübt, so dass das keramische Substrat frei von Rissbildungen bleibt.

[0018] Jedoch stellen die vorstehenden Druckschriften bezüglich der Leiterplatten keine Untersuchungen über den Oberflächenzustand des Siliciumnitrid-Substrats, der bei der Bindung einer Leiterplatte aus Kupfer oder Aluminium an das Siliciumnitrid-Substrat vorherrscht, an. Bei sämtlichen vorstehenden Bindungsverfahren besteht dann, wenn der Oberflächenzustand oder die Textur des Siliciumnitrid-Substrats nicht eingestellt werden, eine starke Ungleichmäßigkeit der Bindungsfestigkeit der Metallleiterplatte am Siliciumnitrid-Substrat und der Wärmewechselbeständigkeit der erhaltenen Leiterplatte, so dass es nicht gelingt, eine Leiterplatte von hoher Zuverlässigkeit bereitzustellen.

[0019] Fig. 13 zeigt ein Beispiel für das thermoelektrische Modul, das das vorstehende keramische Substrat als elektrisch isolierendes Substrat umfasst. Das thermoelektrische Modul **60** umfasst thermoelektrische Halbleiterelemente **61** vom p-Typ und thermoelektrische Halbleiterelemente **62** von n-Typ, wobei beide Elemente **61**, **62** in Serie mit dem Muster pnpn... an die Elektroden **71**, die an das elektrisch isolierende Substrat **70** gebunden sind, angeschlossen sind. Wird Gleichstromspannung an die Anschlüsse **72** angelegt, so dass die thermoelektrischen Halbleiterelemente **61**, **62** über Leiterdrähte **73** und Elektroden **71** unter Strom gesetzt werden, so wird auf einer Seite, auf der der elektrische Strom vom thermoelektrischen Halbleiterelement **61** vom p-Typ zum thermoelektrischen Halbleiterelement **62** vom n-Typ fließt, Wärme erzeugt, während auf der Seite, auf der der elektrische Strom von thermoelektrischen Halbleiterelement **62** vom n-Typ zum thermoelektrischen Halbleiterelement **61** vom p-Typ fließt, Wärme absorbiert wird. Diese Erscheinung wird als "Peltier-Effekt" bezeichnet. Aufgrund dieses Peltier-Effekts erwärmt sich das mit der wärmeerzeugenden Seite verbundene, elektrisch isolierende Substrat **70**, während das mit der wärmeabsorbierenden Seite verbundene, elektrisch isolierende Substrat **70** sich abkühlt. Im thermoelektrischen Modul werden die wärmeerzeugende Seite und die wärmeabsorbierende Seite durch Veränderung der Polarität des den Anschlüssen **72** zugeführten Gleichstroms vertauscht. Ferner entsteht im thermoelektrischen Modul eine Spannung an den Anschlüssen **72** durch Veränderung der Temperaturen von zwei elektrisch isolierenden Substraten **70**. Diese Erscheinung wird als "Seebeck-Effekt" bezeichnet.

[0020] Die Verwendung eines Siliciumnitrid-Substrats als elektrisch isolierendes Substrat **70** ist bekannt. Beispielsweise beschreibt JP 11-349381 A die Verwendung eines Siliciumnitrid-Sinterkörpers mit einer Wärmeleitfähigkeit von 40 W/mK oder mehr für eine Wärmeleiterplatte für Peltier-Elemente, d. h. für ein elektrisch

isolierendes Substrat **70** des thermoelektrischen Moduls. Jedoch beschreibt JP 11-349381 A nicht die Techniken, die zur Erhöhung der Zuverlässigkeit des thermoelektrischen Moduls und somit zur Stabilisierung ihres Betriebs erforderlich sind. Wenn Spannung an die Anschlüsse eines thermoelektrischen Moduls, das ein isolierendes Siliciumnitrid-Substrat umfasst, angelegt wird, kommt es in unerwünschter Weise zu Ablösungen an den Bindungsgrenzflächen zwischen dem isolierenden Siliciumnitrid-Substrat und den Elektroden.

[0021] Als Ergebnis von Untersuchungen über die Ursachen der Ablösung an Bindungsgrenzflächen wurde festgestellt, dass thermische Spannungen hierfür verantwortlich sind. Dies bedeutet, dass beim Anlegen einer Gleichstromspannung an die Anschlüsse des thermoelektrischen Moduls das isolierende Siliciumnitrid-Substrat **70** sich durch die Temperaturerhöhung auf der wärmeerzeugenden Seite ausdehnt, während das isolierende Siliciumnitrid-Substrat **70** durch die Temperaturverringerung auf der Wärmeabsorptionsseite sich zusammenzieht. Es wurde festgestellt, dass an den Bindungsgrenzflächen zwischen dem isolierenden Siliciumnitrid-Substrat **70** und den Elektroden **71** thermische Spannungen entstehen, die Risse an den Bindungsgrenzflächen verursachen.

[0022] Über den zuvor genannten Stand der Technik hinaus offenbart US 5 968 426 A ein Verfahren zur Herstellung eines Siliciumnitrid-Sinterkörpers unter Verwendung von stäbchenförmigen β -Siliciumnitrid-Einkristallen, die einem Siliciumnitrid-Rohpulver zugegeben werden. US 5 100 847 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Siliciumnitrid-Keramik aus einem Siliciumnitrid-Pulver mit definiertem Sauerstoffgehalt. US 5 401 450 A offenbart einen β -Siliciumnitrid-Sinterkörper, der Yttrium- und Magnesiumoxid enthält.

Aufgabe der Erfindung

[0023] Demgemäß ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Siliciumnitrid-Sinterkörper von hoher Wärmeleitfähigkeit und hoher mechanischer Festigkeit, der keine Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit zeigt, durch ein Verfahren ohne eine kostspielige anisotrope Sinterung bei hohen Temperaturen und hohen Drücken bereitzustellen.

[0024] Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit einem Siliciumnitrid-Sinterkörper nach Anspruch 1 oder Anspruch 2. Die abhängigen Ansprüche betreffen bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung, einschließlich einer Leiterplatte und einem thermoelektrischen Modul mit einem Sinterkörper nach der Erfindung.

[0025] Mit dem Siliciumnitrid-Sinterkörper der vorliegenden Erfindung gelingt es, ein Siliciumnitrid-Substrat bereitzustellen, dessen Oberflächenzustand oder Textur sich in hervorragender Weise zur Erzielung einer hohen Bindungsfestigkeit und einer hohen Wärmewechselfestigkeit eignet und das sich zur Herstellung von Leiterplatten und thermoelektrischen Umwandlungsmodulen eignet.

[0026] Außerdem ist es eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine wärmeabführende Leiterplatte bereitzustellen, die den vorerwähnten Siliciumnitrid-Sinterkörper mit hoher Festigkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit umfasst.

[0027] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein thermoelektrisches Modul von hoher Zuverlässigkeit bereitzustellen, das an Bindungsgrenzflächen zwischen einem isolierenden Siliciumnitrid-Substrat und Elektroden keine Ablöseerscheinungen zeigt.

Zusammenfassende Darstellung der Erfindung

[0028] Als Ergebnis eingehender Untersuchungen zur Lösung der vorstehenden Aufgaben haben die Erfinder folgendes festgestellt: zur Herstellung eines Siliciumnitrid-Sinterkörpers von hoher Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit werden MgO zur Verbesserung der Sinterfähigkeit und mindestens ein Seltenerdelement (RE), das aus der Gruppe La, Y, Gd und Yb ausgewählt ist, in wirksamer Weise in bestimmten Mengen als Sinterungshilfsmittel zugesetzt. Auf diesen Befunden basiert die vorliegende Erfindung.

[0029] Der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper von hoher Festigkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit enthält Mg und mindestens ein Seltenerdelement, das aus der Gruppe La, Y, Gd und Yb ausgewählt ist, wobei der in Oxide umgerechnete Gesamtgehalt der vorgenannten Elemente 0,6–7 Gew.-% beträgt, wobei Mg in MgO und Seltenerdelemente in Seltenerdoxide RE_xO_y umgerechnet sind.

[0030] Wenn der in Oxide umgerechnete Gesamtgehalt weniger als 0,6 Gew.-% beträgt, so lässt sich durch Sinterung keine ausreichende Dichte erreichen, was zu einer geringen relativen Dichte von weniger als 95%

führt. Übersteigt der Wert andererseits 7 Gew.-%, so enthält der Siliciumnitrid-Sinterkörper einen übermäßigen Anteil an Kornrändern oder -grenzflächen mit geringer Wärmeleitfähigkeit, so dass der gebildete Sinterkörper eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 100 W/mK aufweist. Der in Oxide umgerechnete Gesamtgehalt beträgt vorzugsweise 0,6–4 Gew.-%.

[0031] Der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper weist bei Raumtemperatur eine Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK oder mehr und eine Dreipunkt-Biegefestigkeit von 600 MPa oder mehr auf. Die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt vorzugsweise 100–300 W/mK und die Dreipunkt-Biegefestigkeit bei Raumtemperatur beträgt vorzugsweise 600–1500 MPa.

[0032] In einer transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme mit einer Vergrößerung von 10 000 oder mehr lassen sich in Siliciumnitrid-Körnern im erfindungsgemäßen Siliciumnitrid-Sinterkörper feine Nanoteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 100 nm oder weniger beobachten. Die feinen Nanoteilchen bestehen aus Mg, mindestens einem Seltenerd-Element, das aus der Gruppe La, Y, Gd und Yb ausgewählt ist, und O. Die einzelnen feinen Nanoteilchen bestehen vorzugsweise aus einem Kern und einem Randbereich mit verschiedenen Zusammensetzungen. Vorzugsweise sind die feinen Nanoteilchen amorph.

[0033] Die feinen Nanoteilchen werden durch Umfällung von Spuren Mengen von Sinterungshilfsmitteln, die in den Teilchen beim Wachstum von Siliciumnitrid-Körnern während des Sinterungsvorgangs oder in den Siliciumnitrid-Körnern während der Wärmebehandlung oder der Sinterung enthalten sind, gebildet. Die feinen Nanoteilchen tragen an sich zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Siliciumnitrid-Körner bei. Wenn daher die feinen Nanoteilchen in den Siliciumnitrid-Körnern vorhanden sind, weist der Siliciumnitrid-Sinterkörper eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit auf.

[0034] Ein Verfahren zur Herstellung des Siliciumnitrid-Sinterkörpers umfasst folgende Stufen: Vermischen von 1–50 Gew.-teilen eines ersten Siliciumnitrid-Pulvers, das einen Anteil an β -Teilchen von 30–100%, einen Sauerstoffgehalt von 0,5 Gew.-% oder weniger, eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,2–10 μm und ein Seitenverhältnis von 10 oder weniger aufweist, mit 99–50 Gew.-teilen eines α -Siliciumnitrid-Pulvers mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,2–4 μm ; und das Sintern des erhaltenen Gemisches bei einer Temperatur von 1800°C oder mehr und einem Druck von 5 atm oder mehr in einer Stickstoffatmosphäre.

[0035] Beträgt der Anteil der β -Teilchen des ersten Siliciumnitrid-Pulvers weniger als 30%, so ergibt sich eine unzureichende (wenn überhaupt vorhandene) Funktion des ersten Siliciumnitrid-Pulvers als Wachstumskerne. Demgemäß kommt es zu einem abnormalen Kornwachstum im erhaltenen Siliciumnitrid-Sinterkörper, wobei die gleichmäßige Dispersion von großen, länglichen Teilchen in der Mikrostruktur des Siliciumnitrid-Sinterkörpers nicht erreicht wird und somit sich eine geringe Biegefestigkeit des Siliciumnitrid-Sinterkörpers ergibt.

[0036] Beträgt die durchschnittliche Teilchengröße des ersten Siliciumnitrid-Pulvers weniger als 0,2 μm , so ist es in ähnlicher Weise nicht möglich, einen Siliciumnitrid-Sinterkörper von hoher Wärmeleitfähigkeit und hoher Biegefestigkeit, der eine Mikrostruktur aufweist, in dem säulenartige Teilchen gleichmäßig entwickelt sind, zu erhalten. Wenn andererseits die durchschnittliche Teilchengröße des ersten Siliciumnitrid-Pulvers mehr als 10 μm beträgt, so lässt sich kein dichter Sinterkörper erhalten.

[0037] Wenn das Seitenverhältnis des ersten Siliciumnitrid-Pulvers mehr als 10 beträgt, so lässt sich kein dichter Sinterkörper mit einer Dreipunkt-Biegefestigkeit von weniger als 600 MPa bei Raumtemperatur erhalten.

[0038] Ein Siliciumnitrid-Sinterkörper mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit von mehr als 100 W/mK entsteht, wenn der rohe Siliciumnitrid-Körper bei einer Temperatur von 1650–1900°C und insbesondere von 1750–1850°C vorgesintert wird und anschließend bei einer Temperatur von 1850–1950°C unter einem Druck von 0, 5 MPa (5 atm) oder mehr 10 Stunden oder mehr in einer Stickstoffatmosphäre gesintert oder wärmebehandelt wird. Ein Siliciumnitrid-Sinterkörper mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit von mehr als 120 W/mK entsteht unter den gleichen Bedingungen, mit der Ausnahme, dass die Zeit der Sinterung oder Wärmebehandlung auf 20 Stunden oder mehr abgeändert wird. Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch Sinterung oder Wärmebehandlung für eine so lange Zeitspanne wird durch synergistische Wirkungen des Wachstums der Siliciumnitrid-Körner und der wirksamen Verdampfung der Komponenten in den Korngrenzflächen aufgrund des hohen Dampfdruckes von MgO erreicht.

[0039] Der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper zur Verwendung als Substrat weist einen Oberflächenzustand oder eine Oberflächentextur mit einer durchschnittlichen Mittellinien-Rauigkeit Ra von 0,2–20 μm auf. Wenn der Ra-Wert mehr als 20 μm beträgt, so entstehen in den Bindungsflächen lokal Hohlräume,

wenn die Metalleiterplatte mit dem Siliciumnitrid-Substrat verbunden wird, woraus sich eine drastische Abnahme der Bindungsfestigkeit ergibt. Wenn der Ra-Wert andererseits weniger als $0,2\ \mu\text{m}$ beträgt, so lassen sich Verankerungseffekte nicht erzielen, so dass auch hier keine ausreichende Bindungsfestigkeit erreicht wird, wengleich die Bildung von Hohlräumen unterdrückt werden kann.

[0040] Das Siliciumnitrid-Substrat ist vorzugsweise aus einem Siliciumnitrid-Sinterkörper gebildet, der im wesentlichen aus Siliciumnitrid-Körnern und Korngrenzflächen besteht, wobei der Flächenanteil der Siliciumnitrid-Körner 70–100% einer Substratoberfläche ausmacht, und zwar unter der Annahme, dass der gesamte Flächenanteil aus Siliciumnitrid-Körnern und Korngrenzflächen 100% beträgt.

[0041] Das Siliciumnitrid-Substrat, das diese Bedingungen erfüllt, erweist sich in Bezug auf Wärmeschockbeständigkeit und Wärmeermüdungsbeständigkeit als hervorragend.

[0042] Der Abstand L zwischen dem höchsten Gipfel von Siliciumnitrid-Körnern, die an einer Oberfläche frei liegen, und dem tiefsten Tal von Siliciumnitrid-Körnern oder Korngrenzflächen beträgt vorzugsweise $1\text{--}40\ \mu\text{m}$. Wenn der Abstand L mehr als $40\ \mu\text{m}$ beträgt, so entstehen in einer Bindungsgrenzfläche zwischen dem Siliciumnitrid-Substrat und der metallischen Leiterplatte lokal Hohlräume, was zu einer niedrigen Bindungsfestigkeit führt. Beträgt der Wert andererseits weniger als $1\ \mu\text{m}$, so lassen sich Verankerungseffekte nicht erzielen, so dass auch hier eine ausreichende Bindungsfestigkeit nicht erreicht wird, obgleich die Bildung von Hohlräumen unterdrückt werden kann.

[0043] Die Leiterplatte, die sich in Bezug auf Wärmeschockbeständigkeit, Wärmewechselfestigkeit und Wärmeabführung hervorragend verhält, besteht aus einem Siliciumnitrid-Sinterkörpersubstrat von hoher Festigkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit und einer mit dem Substrat verbundenen metallischen Leiterplatte, wobei der Siliciumnitrid-Sinterkörper Mg und mindestens ein aus der Gruppe La, Y, Gd und Yb ausgewähltes Seltenelement besteht, wobei die Gesamtmenge der vorstehenden Elemente in Form von Oxiden $0,6\text{--}7\ \text{Gew.}\%$ beträgt, wobei Mg in MgO umgerechnet ist und die Seltenelemente in Seltenerdoxide RE_xO_y umgerechnet sind. Die metallische Leiterplatte ist vorzugsweise aus Al oder Cu gefertigt.

[0044] Das thermoelektrische Modul umfasst ein elektrisch isolierendes Substrat, mit dem elektrisch isolierenden Substrat verbundene Elektroden und thermoelektrische Halbleiterelemente vom p-Typ und vom n-Typ, die in Serie über die Elektroden verbunden sind. Dabei handelt es sich beim elektrisch isolierenden Substrat um das vorstehende Siliciumnitrid-Substrat. Eine bei der Sinterung entstehende Oberflächenschicht ist mindestens von den Verbindungsbereichen der Elektroden mit der Oberfläche des elektrisch isolierenden Substrats entfernt. Eine Oberfläche eines elektrisch isolierenden Substrats, von dem die bei der Sinterung entstandene Oberflächenschicht entfernt worden ist, weist eine durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra von $0,01\text{--}0,6\ \mu\text{m}$ auf.

[0045] Wenn der bei der Sinterung erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper als elektrisch isolierendes Substrat verwendet wird, wirken große Poren und eine raue Beschaffenheit an der Oberfläche (im Zustand nach der Sinterung) des Siliciumnitrid-Substrats als Orte, an denen sich die Spannung konzentriert und an denen die Rissbildung beginnt. Insbesondere in der Nähe der Grenzflächen zwischen dem isolierenden Siliciumnitrid-Substrat und den Elektroden kommt es zur Ausbreitung von Rissen.

[0046] Nicht nur aufgrund der Tatsache, dass große Poren und eine raue Beschaffenheit mit hoher Wahrscheinlichkeit auf der Oberfläche eines rohen Siliciumnitrid-Körpers entstehen, sondern auch aufgrund der Tatsache, dass große Poren und eine raue Beschaffenheit mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Umsetzung mit einem Atmosphärgas während des Sinterungsvorgangs eines rohen Körpers gebildet werden, weist die Oberfläche eines Siliciumnitrid-Sinterkörpers nach der Sinterung im allgemeinen große Poren und eine raue Beschaffenheit in der Größenordnung von etwa $50\ \mu\text{m}$ oder mehr auf. Derartige große Poren und eine raue Beschaffenheit wirken als Orte, wo sich die Spannung konzentriert. Je größer die Poren und je stärker ausgeprägt die raue Beschaffenheit ist, mit um so größerer Wahrscheinlichkeit kommt es bereits bei geringen Spannungen zur Rissbildung. Es wurde festgestellt, dass durch Entfernung einer bei der Sinterung gebildeten Oberfläche eines Siliciumnitrid-Substrats, die große Poren und eine raue Beschaffenheit aufweist, die Möglichkeit besteht, die Rissbildung aufgrund von thermischen Spannungen an den Bindungsoberflächen zwischen dem Siliciumnitrid-Substrat und den Elektroden zu unterdrücken. Angesichts dieser Tatsache wurde festgestellt, dass durch Verwendung eines Siliciumnitrid-Sinterkörpers als Substrat, von dem die nach der Sinterung vorliegende Oberflächenschicht mit großen Poren und rauer Beschaffenheit durch Schleifen entfernt worden ist, Leiterplatten und thermoelektrische Module, bei denen eine geringere Wahrscheinlichkeit zu einer vom Substrat ausgehenden Rissbildung besteht, erhalten werden können.

[0047] Die Elektroden werden mit dem Siliciumnitrid-Substrat über eine auf dem Substrat ausgebildete Plattierungsschicht verlötet, wobei Schwierigkeiten insofern auftreten, als sich die Elektroden leicht von der Plattierungsschicht des Substrats ablösen. Es wurde festgestellt, dass die Oberflächenrauigkeit des Substrats einen wichtigen Faktor für die Verbesserung der Haftung der Plattierungsschicht auf dem Substrat darstellt. Als Ergebnis von Untersuchungen über die Oberflächenrauigkeit eines Siliciumnitrid-Substrats, von dem die nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht entfernt worden ist, wurde festgestellt, dass eine Ablösung der Elektroden unwahrscheinlich ist, wenn die Mittellinien-Oberflächenrauigkeit R_a einen Wert von $0,01\text{--}0,6\ \mu\text{m}$ aufweist. Liegt der R_a -Wert unter $0,01\ \mu\text{m}$, so ergeben sich zu hohe Schleifkosten und die Oberfläche des Substrats wird so eben, dass sich eine hohe Bindungsfestigkeit zwischen der Plattierungsschicht und den Elektroden nicht mehr erreichen lässt. Liegt der R_a -Wert über $0,6\ \mu\text{m}$, so erweist sich die Substratoberfläche zur Erzielung einer hohen Bindungsfestigkeit mit der Plattierungsschicht als zu rau, so dass gleichermaßen die Wahrscheinlichkeit besteht, dass sich die Elektroden von den Bindungsgrenzflächen ablösen. Sofern die Oberflächenrauigkeit R_a einen Wert von etwa $0,01\text{--}0,6\ \mu\text{m}$ aufweist, ist es unwahrscheinlich, dass es im Substrat zu Rissbildungen aufgrund von Poren und einer rauen Beschaffenheit auf der Substratoberfläche, die als Orte der Spannungskonzentration wirken können, kommt.

[0048] In Bezug auf den Schleifwirkungsgrad handelt es sich bei den Oberflächenbereichen des Siliciumnitrid-Substrats, wo die durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit R_a auf $0,01\text{--}0,6\ \mu\text{m}$ eingestellt ist, wünschenswerterweise um die gesamten Bereiche, an denen die Elektroden gebunden werden. Selbstverständlich können beide Oberflächen des Siliciumnitrid-Substrats vollständig geschliffen werden, um die nach der Sinterung gebildete Oberflächenschicht zu entfernen, so dass die Substratoberflächen durchweg eine Mittellinien-Oberflächenrauigkeit R_a von $0,01\text{--}0,6\ \mu\text{m}$ aufweisen.

[0049] In Oberflächenbereichen des isolierenden, gesinterten Siliciumnitrid-Substrats, an denen die nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht entfernt worden ist, werden die Bindungsflächen mit den Elektroden vorzugsweise mit einer Plattierungsschicht aus Nickel oder einer Nickellegierung versehen. Die Dicke der Plattierungsschicht beträgt vorzugsweise etwa $0,1\text{--}2\ \mu\text{m}$. Wenn die Plattierungsschicht eine Dicke von weniger als $0,1\ \mu\text{m}$ aufweist, so lassen sich ausreichende Wirkungen der Plattierungsschicht nicht erreichen, was die Wahrscheinlichkeit mit sich bringt, dass sich die Elektroden von der Plattierungsschicht ablösen. Wenn andererseits die Plattierungsschicht eine Dicke von mehr als $2\ \mu\text{m}$ aufweist, so weist ein thermoelektrisches Modul einen verminderten Wärmeumwandlungswirkungsgrad auf, da Ni eine geringere Wärmeleitfähigkeit als Cu und Au aufweist.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0050] Fig. 1 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SEM) eines Siliciumnitrid-Pulvers gemäß Probe Nr. 5 von Beispiel 1.

[0051] Fig. 2 ist eine Querschnittansicht einer Leiterplatte, die das gesinterte Siliciumnitrid-Substrat von Beispiel 2 umfasst.

[0052] Fig. 3(a) ist eine Aufnahme mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) des Siliciumnitrid-Sinterkörpers von Probe 52 in Beispiel 3.

[0053] Fig. 3(b) ist eine Aufnahme mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) des Siliciumnitrid-Sinterkörpers von Probe 62 in Vergleichsbeispiel 2.

[0054] Fig. 4 ist eine Aufnahme mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) des Siliciumnitrid-Sinterkörpers von Probe 52 in Beispiel 3.

[0055] Fig. 5 ist eine hochauflösende Photographie von feinen Nanoteilchen, die in Siliciumnitrid-Körnern im Siliciumnitrid-Sinterkörper von Probe 52 in Beispiel 3 ausgefällt worden sind.

[0056] Fig. 6 ist ein Diagramm zur Darstellung der Messergebnisse der Oberfläche des Siliciumnitrid-Substrats von Beispiel 4 mit einer Vorrichtung zur Messung der Oberflächenrauigkeit vom Nadelkontakttyp.

[0057] Fig. 7(a) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zur Darstellung der Oberflächenstruktur des Siliciumnitrid-Substrats von Beispiel 3.

[0058] Fig. 7(b) ist eine schematische Darstellung von Fig. 7(a).

[0059] Fig. 8(a) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zur Darstellung der Querschnittstruktur des Siliciumnitrid-Substrats von Beispiel 4.

[0060] Fig. 8(b) ist eine vergrößerte Aufnahme von Fig. 8(a).

[0061] Fig. 8(c) ist eine schematische Darstellung von Fig. 8(b).

[0062] Fig. 9 ist eine Querschnittansicht einer Probe für einen Test auf die Ablösefestigkeit.

[0063] Fig. 10 ist eine Querschnittansicht einer Leiterplatte gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0064] Fig. 11 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zur Darstellung der Oberflächenstruktur des Siliciumnitrid-Substrats (Oberflächenanteil der Siliciumnitrid-Körner: 5%).

[0065] Fig. 12 ist eine Querschnittansicht eines thermoelektrischen Halbleitermoduls gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0066] Fig. 13 ist eine schematische Darstellung eines thermoelektrischen Moduls.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0067] Das erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Pulver weist einen Sauerstoffanteil von 0,5 Gew.-% oder weniger auf. Wenn der Siliciumnitrid-Sinterkörper mit Siliciumnitrid-Pulver als Wachstumskernen gebildet wird, hängt der Sauerstoffanteil in den Siliciumnitrid-Körnern im Siliciumnitrid-Sinterkörper in starkem Umfang vom Sauerstoffgehalt des für die Wachstumskerne verwendeten Siliciumnitrid-Pulvers ab. Dies bedeutet, dass der Anteil des in den Siliciumnitrid-Körnern im Siliciumnitrid-Sinterkörper gelösten Sauerstoffes um so größer ist, je größer der Sauerstoffgehalt des als Wachstumskerne verwendeten Siliciumnitrid-Pulvers ist. Sauerstoff in den Siliciumnitrid-Körnern bewirkt die Streuung des Phonons, bei dem es sich um ein wärmeleitendes Medium handelt, was zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit des Siliciumnitrid-Sinterkörpers führt. Um eine hohe Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK oder mehr, die im Siliciumnitrid-Sinterkörper unmöglich ist, zu erreichen, ist es erforderlich, dass der Sauerstoffgehalt des Siliciumnitrid-Pulvers auf 0,5 Gew.-% oder weniger gedrückt wird, um den Sauerstoffgehalt des schließlich erhaltenen Siliciumnitrid-Sinterkörpers zu verringern.

[0068] Die Anteile an Fe und Al im Siliciumnitrid-Pulver betragen jeweils 100 ppm oder weniger. Wenn der Gehalt an Fe und Al jeweils mehr als 100 ppm beträgt, lösen sich Fe und Al in beträchtlichem Umfang in den Siliciumnitrid-Körnern im Siliciumnitrid-Sinterkörper, was die Streuung des Phonons, eines wärmeleitenden Mediums, in den Bereichen mit gelöstem Fe und Al bewirkt, wodurch sich die Wärmeleitfähigkeit des Siliciumnitrid-Sinterkörpers verringert. Demgemäß ist es zur Erzielung einer Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK oder mehr erforderlich, den Gehalt an Fe und Al im Siliciumnitrid-Pulver auf 100 ppm oder darunter zu halten.

[0069] Das Gewichtsverhältnis des ersten Siliciumnitrid-Pulvers, das durch Wärmebehandlung hergestellt worden ist und einen β -Teilchen-Anteil von 30–100% aufweist, und des zweiten α -Siliciumnitrid-Pulvers beträgt vorzugsweise 1/99-50/50. Wenn das Siliciumnitrid-Pulver mit einem β -Teilchen-Anteil von 30–100% weniger als 1 Gew.-% ausmacht, so lassen sich ausreichende Wirkungen als Wachstumskerne nicht erzielen, wobei es nicht gelingt, eine gleichmäßige Dispersion von großen, länglichen Körnern in der Mikrostruktur des Siliciumnitrid-Sinterkörpers zu erreichen, wodurch sich die Biegefestigkeit des Siliciumnitrid-Sinterkörpers verringert. Wenn andererseits das erste Siliciumnitrid-Pulver mehr als 50 Gew.-% ausmacht, so entstehen zu zahlreiche Wachstumskerne, was bewirkt, dass die Siliciumnitrid-Körner bei der Kornwachstumsstufe miteinander in Kontakt kommen und somit das Wachstum der Siliciumnitrid-Körner behindert wird. Infolgedessen lässt sich ein Siliciumnitrid-Sinterkörper von hoher Wärmeleitfähigkeit, der eine Mikrostruktur aus großen, länglichen Körnern umfasst, nicht erhalten.

[0070] Mg und Y stellen geeignete Sinterungshilfsmittel dar, die zur Bereitstellung eines Siliciumnitrid-Sinterkörpers von hoher Dichte führen. Da diese Elemente eine geringe Löslichkeit in den Siliciumnitrid-Körnern im Siliciumnitrid-Sinterkörper aufweisen, sind sie dazu geeignet, die Wärmeleitfähigkeit des Siliciumnitrid-Sinterkörpers auf hohem Niveau zu halten.

[0071] Bei den Elementen, die als Sinterungshilfsmittel geeignet sind, wie Y, und die eine geringe Löslichkeit in den Siliciumnitrid-Körnern aufweisen, handelt es sich um mindestens ein Seltenerdelement aus der Gruppe La,

Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu. Darunter wird mindestens ein Seltenerdelement aus der Gruppe La, Ce, Gd, Dy und Yb bevorzugt, da es nicht zu einer zu starken Erhöhung der Sinterungstemperatur und des Druckes führt.

[0072] Durch Erhöhung der Wärmebehandlungstemperatur und durch Verlängerung der Sinterungszeit lässt sich die Wärmeleitfähigkeit des Siliciumnitrid-Sinterkörpers auf 100 W/mK oder mehr erhöhen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wärmeleitfähigkeit der Siliciumnitrid-Körner per se durch das Wachstum der Siliciumnitrid-Körner, die Verdampfung des Sinterungshilfsmittels und die Fällung von feinen Nanoteilchen in den Siliciumnitrid-Körnern ansteigt.

[0073] Die einzelnen feinen Nanoteilchen bestehen aus einem Kern mit einem hohen Gehalt an Mg und Gd und einem Randbereich mit einem geringen Gehalt an Mg und Gd, der durch erneute Fällung von Spuren-mengen der Sinterungshilfsmittel, die in den Siliciumnitrid-Körnern während der Sinterung und der Wärmebehandlung gelöst werden, entstehen. Die feinen Nanoteilchen bestehen aus Si, einer Hauptkomponente der Siliciumnitrid-Körner, den Sinterungshilfsmitteln, wie Mg, Y, Gd und dergl., und O, wobei sie beispielsweise die Zusammensetzungen Si-Mg-Y-O-N, Si-Mg-Gd-O-N und dergl. aufweisen. Da diese Zusammensetzungen in einem Glaszustand, d. h. in einem amorphen Zustand, thermodynamisch stabil sind, sind die feinen Nanoteilchen amorph.

[0074] Außerdem ist es zur Erzielung einer hohen Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit wichtig, die Größe der Siliciumnitrid-Körner, die als Orte, von denen Brüche ausgehen, wirken, einheitlich zu gestalten.

[0075] Die Kontrolle des Oberflächenzustands (Textur) des erfindungsgemäßen Siliciumnitrid-Substrats kann beispielsweise durch mechanisches Entfernen der Korngrenzflächen durch Sandstrahlen, Abstrahlen, Gitterstrahlen (grid blasting), Hydrostrahlen (hydro blasting) und dergl. oder durch Verfahren unter Verwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure und dergl. zum Weglösen der Grenzflächen durch Säureätzung erfolgen.

[0076] Zur Bindung einer Metallplatte aus Kupfer, Aluminium und dergl. an das Siliciumnitrid-Substrat wird ein Hartlötverfahren bevorzugt. Im Fall einer Kupferplatte wird die Verwendung von Ag-Cu-Legierungen mit einem Gehalt an Ti, Zr, Hf und dergl. als aktiven Metallen als Hartlötmaterialien bevorzugt. Im Fall einer Aluminiumplatte ist die Verwendung von Al-Si-Legierungen als Hartlötmaterialien bevorzugt. Ferner kann eine metallische Leiterplatte, die aus einer Kupfer- oder Aluminiumplatte und einer Bindungsschicht aus einer eutektischen Cu-O- oder Al-O-Verbindung besteht, direkt an das Siliciumnitrid-Substrat gebunden werden.

[0077] Die Faktoren, die die Bindungsfestigkeit zwischen der metallischen Leiterplatte und dem Siliciumnitrid-Substrat beeinflussen sind: (a) Benetzbarkeit und Diffusion der Bindungsmaterialien, (b) Festigkeit von Grenzflächenprodukten und (c) Grenzflächenstruktur.

[0078] Beispielsweise wird bei einem Verfahren unter Verwendung eines aktiven Metalls zur Bindung einer Metallplatte an ein Siliciumnitrid-Substrat mit einer Ag-Cu-Legierung, die Ti als Hartlötmaterial enthält, die Grenzflächenbindungsfestigkeit stark durch die Faktoren (b) und (c) beeinflusst. In diesem Fall handelt es sich bei den Grenzflächenprodukten um eine TiN-Phase, die an der Grenzfläche von Hartlötmaterial/Siliciumnitrid gebildet wird. Die Einzelheiten der Stufe der Bildung einer TiN-Phase sind nachstehend aufgeführt. Wenn das Siliciumnitrid bei einer Wärmebehandlungsstufe in Kontakt mit einem Hartlötmaterial kommt, werden Si und N im Hartlötmaterial unter Bildung einer flüssigen Mischphase gelöst. TiN-Teilchen werden als Kerne in Bereichen einer flüssigen Phase gebildet und wachsen entlang der Bindungsgrenzfläche aus Siliciumnitrid und dem Hartlötmaterial. Da TiN-Teilchen gebildet werden und in einer speziellen kristallographischen Richtung an den Kristallkorn-Grenzflächen wachsen, kommt es zu einer kristallographischen Ausrichtung der TiN-Phase und des Siliciumnitrids, was zu einer Erhöhung der Bindungsfestigkeit führt. Um demzufolge eine hohe Bindungsfestigkeit zu erreichen, ist es wichtig, dass die TiN-Teilchen vollständig an der Grenzfläche des Hartlötmaterials und des Siliciumnitrids ausgefällt werden.

[0079] Bei einem direkten Bindungsverfahren unter Verwendung einer flüssigen Phase eines eutektischen Oxids von Kupfer oder Aluminium als Bindungsmaterial ist es ebenfalls erforderlich, den an der Bindungsgrenzfläche gebildeten Oxidfilm zu optimieren. Der Oxidfilm besteht aus einer Silicat-Kristallphase und einer Glasphase, die beide aus den Sinterungshilfsmitteln und SiO_2 zusammengesetzt sind. Speziell bei der Verwendung von Y_2O_3 als Sinterungshilfsmittel entstehen eine $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ -Kristallphase und eine $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glasphase. Die Bindungsfestigkeit zwischen der metallischen Leiterplatte und dem Siliciumnitrid-Substrat hängt weitgehend von den Zusammensetzungen der Silicatphase und der Glasphase ab. Demgemäß ist es wichtig, die Zusammensetzung des Oxidfilms beim direkten Bindungsverfahren zu steuern.

[0080] Jedoch werden eine TiN-Phase oder ein Oxidfilm, die für die Bindungsfestigkeit zwischen der metallischen Leiterplatte und dem Siliciumnitrid-Substrat überwiegend verantwortlich sind, nur gebildet, wenn sich die Substratoberfläche in einem einwandfreien Zustand befindet. Im Fall der TiN-Phase kommt dann, wenn die Siliciumnitrid-Substratoberfläche eine große Rauigkeit aufweist, das Hartlötmaterial nicht in Kontakt mit der gesamten Oberfläche des Siliciumnitrid-Substrats, was zur Bildung von Hohlräumen an der Grenzfläche zwischen dem Hartlötmaterial und dem Siliciumnitrid und somit zu einer unzureichenden Bindung führt. Im Fall des Oxidfilms wird zwar der Oxidfilm gebildet, jedoch kommt das Hartlötmaterial nicht in Kontakt mit der gesamten Oberfläche des Siliciumnitrid-Substrats, so dass sich eine unzureichende Bindung ergibt.

[0081] Sofern eine äußerst geringe Rauigkeit an der Oberfläche des Siliciumnitrid-Substrats vorliegt, so entstehen Grenzflächenprodukte, jedoch lässt sich eine ausreichende Verankerungswirkung unter Eindringen des Hartlötmaterials in Ausnehmungen zwischen den Siliciumnitrid-Körnern nicht erreichen, was zu einer Abnahme der Bindungsfestigkeit führt. Um somit eine ausreichende Bindungsfestigkeit zu erzielen, soll die Oberfläche des Siliciumnitrid-Substrats die vorgenannten Bedingungen erfüllen.

[0082] Im erfindungsgemäßen Siliciumnitrid-Substrat beträgt der Oberflächenanteil der Siliciumnitrid-Körner vorzugsweise 70–100%. Im Fall des Verfahrens unter Verwendung eines aktiven Metalls ist eine TiN-Phase, die durch Kontakt des Hartlötmaterials mit den Siliciumnitrid-Körnern gebildet wird, überwiegend für die Bindungsfestigkeit verantwortlich. Wenn jedoch der prozentuale Anteil der Korngrenzflächen, die die Sinterungshilfsmittel umfassen, groß ist, diffundieren nicht nur die TiN-Phase, sondern auch das in den Korngrenzflächen gelöste Si durch die Korngrenzflächen und reagieren mit überschüssigem Ti unter Bildung von Titansilicid gemäß der Reaktionsgleichung: $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$. Titansilicid weist eine geringe Festigkeit und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $9,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ auf, was etwa das 3-fache des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Si_3N_4 ($3,2 \times 10^{-6}/\text{K}$) beträgt. Infolgedessen findet eine Grenzflächenablösung zwischen Si_3N_4 und Ti_5Si_3 aufgrund des unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten statt, woraus eine drastische Abnahme der Bindungsfestigkeit resultiert. Demgemäß ist es zur Erzielung einer ausreichenden Bindungsfestigkeit erforderlich, den prozentualen Anteil der Korngrenzflächen zu vermindern.

[0083] Im Fall des direkten Bindungsverfahrens ist der an der Bindungsgrenzfläche gebildete Oxidfilm für die Bindungsfestigkeit überwiegend verantwortlich. Der Oxidfilm umfasst eine Silicatphase und eine Glasphase, die beide aus dem Sinterungshilfsmittel und SiO_2 zusammengesetzt sind. Wenn es sich beim Sinterungshilfsmittel um Y_2O_3 handelt, entstehen eine $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ -Phase und eine $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glasphase. Wenn die Korngrenzflächen, die das Sinterungshilfsmittel umfassen, an der Bindungsoberfläche stark vertreten sind, entsteht ein hoher prozentualer Anteil der Glasphase, woraus sich eine Erhöhung der Bindungsfestigkeit ergibt. Jedoch führt eine weitere Zunahme des prozentualen Anteils der Korngrenzflächen zur Bildung eines höheren prozentualen Anteils der Silicatphase mit geringer Festigkeit, was zu einer äußerst starken Festigkeitsverminderung führt.

[0084] Demgemäß besteht für beide Bindungsverfahren ein geeigneter Bereich des Verhältnisses der Siliciumnitrid-Körner zu den Korngrenzflächen. Im erfindungsgemäßen Siliciumnitrid-Substrat beträgt der Flächenanteil der Siliciumnitrid-Körner vorzugsweise 70–100%.

[0085] Aufgrund seiner hervorragenden Beschaffenheit in Bezug auf Festigkeit, Zähigkeit und Wärmeleitfähigkeit eignet sich das erfindungsgemäße gesinterte Siliciumnitrid-Substrat für Bestandteile von elektronischen Bauteilen, z. B. für verschiedene Substrate von leistungsfähigen Halbleitern, Mehrfachchip-Modulen und dergl., Wärmeleitplatten für Peltier-Module, Wärmeableitvorrichtungen (Kühlkörper) für verschiedene wärmeerzeugende Komponenten und dergl.

[0086] Wenn der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper für ein Substrat eines Halbleiterbauelements verwendet wird, ist eine Rissbildung am Substrat unwahrscheinlich, selbst wenn es aufgrund des Betriebs des Halbleiterchips wiederholten Wärmezyklen ausgesetzt wird. Das Substrat ist in Bezug auf Wärmeschockbeständigkeit und Wärmewechselfestigkeit stark verbessert und zeigt somit eine hervorragende Zuverlässigkeit. Selbst wenn Halbleiterchips mit höherer Ausgangsleistung und in hoher Integration auf dem Siliciumnitrid-Sinterkörper montiert werden, kommt es beim Siliciumnitrid-Sinterkörper nur zu einer geringen Beeinträchtigung der Wärmeschockbeständigkeit und der Wärmewechselfestigkeit, da er hervorragende Wärmeabführeigenschaften besitzt. Da der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper außerdem hervorragende mechanische Eigenschaften besitzt, besitzen Substrate, die daraus bestehen, eine hohe Festigkeit, wodurch es möglich wird, die Struktur einer Substrateinheit an sich zu vereinfachen.

[0087] Wenn der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper mit hervorragender Wärmewechselfestigkeit als wärmeleitendes Substrat für ein Peltier-Modul verwendet wird, entstehen am Substrat keine Risse, so dass sich eine in starkem Maße zuverlässige Funktionsweise ergibt, selbst wenn auf das Peltier-Modul durch Umschalten der Spannungspolarität wiederholte Wärmezyklen ausgeübt werden.

[0088] Der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper kann in breitem Umfang nicht nur für elektronische Bauteile verwendet werden, sondern auch für Strukturelemente, bei denen es auf eine hohe thermische Beständigkeit, z. B. eine hohe Wärmeschockbeständigkeit und eine hohe Wärmeermüdungsbeständigkeit und dergl., ankommt. Die Strukturelemente umfassen verschiedene Wärmeaustauscherteile, und Teile von Wärmekraftmaschinen und zusätzlich Heizrohre, Ofenteile ("stokes"), Formgussmanschetten, Rührflügel zum Rühren von Schmelzen, Pfannen, Thermoelement-Schutzrohre und dergl., die für geschmolzene Metalle, wie Aluminium, Zink und dergl., verwendet werden. Der Siliciumnitrid-Sinterkörper kann auch für Wärmeabfuhrwalzen, Trägerwalzen, Lager, Wellen und dergl. für Einrichtungen zum Plattieren mit geschmolzenem Metall, wie Aluminium, Zink und dergl., als Material mit ausreichender Beständigkeit gegen Rissbildungen bei raschen Erwärmungs- und Abkühlzyklen verwendet werden. Auch bei Verwendung für Walzen, Quetschwalzen, Führungswalzen, Drahtziehformen, Werkzeugteile und dergl. auf dem Gebiet der Bearbeitung von Stahl oder Nichteisenmetallen unterliegt das Material einem geringeren Abrieb und ist gegen thermische Spannungsrisse beständig, was auf seine hervorragende Wärmeermüdungsfestigkeit und Wärmeschockbeständigkeit sowie auf die gute Wärmeabfuhr zum Zeitpunkt des Kontakts mit den Werkstoffen der Fall ist.

[0089] Der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper kann ferner zum Besprühen von Targets, beispielsweise zur Bildung von elektrisch isolierenden Filmen auf MR-Köpfen, GMR-Köpfen, TMR-Köpfen und dergl., die in magnetischen Aufzeichnungsvorrichtungen eingebaut sind, und zur Bildung von abriebbeständigen Filmen für Thermoköpfe von Thermotransferdruckern und dergl. verwendet werden. Überzüge, die durch Aufsprühen gebildet sind, weisen eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Durchschlagspannung auf. Da elektrische Isolierüberzüge, die durch Besprühen von Targets für MR-Köpfe, GMR-Köpfe oder TMR-Köpfe gebildet worden sind, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Durchschlagspannung aufweisen, können die Isolierüberzüge dünner ausgestaltet werden. Da Siliciumnitrid-Überzüge für Thermoköpfe, die unter Verwendung der Sprühtargets gebildet worden sind, eine hervorragende Abriebbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit aufweisen, eignen sich die Thermoköpfe für hohe Druckgeschwindigkeiten.

[0090] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher beschrieben, ohne dass dadurch der Schutzzumfang der Erfindung eingeschränkt werden soll.

Beispiel 1

[0091] Siliciumnitrid-Pulver, das durch ein Imid-Zersetzungsverfahren gebildet worden war und einen Sauerstoffgehalt von weniger als 1,0 Gew.-%, umgerechnet in SiO_2 , und eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,2–2,0 μm aufwies, wurde in einem Schmelztiegel aus BN vorgelegt, 1–20 Stunden in einer N_2 -Atmosphäre bei einem Druck von Normaldruck bis 1,0 MPa (10 atm) einer Wärmebehandlung bei 1400–1950°C unterzogen und sodann auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt ein erstes Siliciumnitrid-Pulver. Die Herstellungsbedingungen für die einzelnen Proben sind in Tabelle 1 unter den Probennummern 1–11 aufgeführt. Der Anteil an β -Teilchen, der Sauerstoffgehalt, die Verunreinigungen (Fe, Al), die durchschnittliche Teilchengröße und das Seitenverhältnis des ersten Siliciumnitrid-Pulvers sind in Tabelle 2 unter den Probennummern 1–11 aufgeführt.

[0092] Die Verunreinigungen (Fe, Al) im ersten Siliciumnitrid-Pulver wurden durch induktiv gekuppelte Plasmaemissionsspektroskopie (ICP) analysiert. Der Sauerstoffgehalt des ersten Siliciumnitrid-Pulvers wurde durch ein IR-Wärmeabsorptionsverfahren gemessen. Der β -Teilchen-Anteil des ersten Siliciumnitrid-Pulvers wurde aus der Intensität der Röntgenbeugungspeaks, die unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlen gemessen wurden, gemäß der folgenden Formel (1) berechnet:

$$\beta\text{-Teilchen-Anteil (\%)} = [(I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}) / (I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)} + I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(201)})] \times 100 \quad (1)$$

$I_{\beta(101)}$: Beugungspeakintensität von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in der (101)-Ebene,
 $I_{\beta(210)}$: Beugungspeakintensität von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in der (210)-Ebene,
 $I_{\alpha(102)}$: Beugungspeakintensität von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in der (102)-Ebene, und
 $I_{\alpha(210)}$: Beugungspeakintensität von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in der (210)-Ebene.

[0093] Die durchschnittliche Teilchengröße und das Seitenverhältnis des ersten Siliciumnitrid-Pulvers wurden bestimmt, indem willkürlich insgesamt 500 Siliciumnitrid-Körner in einem Feld von 200 μm \times 500 μm in einer

rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (2000-fach) ausgewählt wurden, die minimalen und maximalen Durchmesser der einzelnen Teilchen durch Bildanalyse gemessen und daraus die Mittelwerte berechnet wurden.

[0094] Fig. 1 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Beispiels (Probe Nr. 5) des erhaltenen ersten Siliciumnitrid-Pulvers. Dieses Siliciumnitrid-Pulver wies einen β -Teilchen-Anteil von 100 einen Sauerstoffgehalt von 0,4 Gew.-%, einen Fe-Gehalt von 50 ppm und einen Al-Gehalt von 70 ppm auf. Dieses Siliciumnitrid-Pulver zeigte parallele Rillen in Kristallkörnern parallel zu ihrer Längsrichtung. Dies stellt ein Merkmal dar, das charakteristisch für einen Fall ist, bei dem das Kornwachstum in einer Gasphase erfolgt. Es war bemerkenswert, dass das Siliciumnitrid-Pulver einen erheblich geringeren Sauerstoffgehalt aufwies.

[0095] 10–30 Gew.-% des vorstehenden ersten Siliciumnitrid-Pulvers, bezogen auf β - Si_3N_4 , 90–70 Gew.-% eines zweiten α -Siliciumnitrid-Pulvers (Si_3N_4) mit einem Sauerstoffgehalt von 0,3–1,5 Gew.-% und einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,5 μm sowie als Sinterungshilfsmittel ein MgO-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße 0,2 μm) und ein in Tabelle 3 angegebenes RE_xO_y -Pulver (durchschnittliche Teilchengröße 0,2–2,0 μm) in den in Tabelle 3 angegebenen Gewichtsteilmengen pro 100 Gew.-teile der Gesamtmenge aus dem ersten und zweiten Siliciumnitrid-Pulver wurden in einem Gefäß einer Kugelmühle, das mit Ethanol mit einem Gehalt an 2 Gew.-% eines Dispergiermittels (Handelsbezeichnung "Leogard GP") gefüllt war, vorgelegt und vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde unter Vakuum getrocknet und durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 150 μm granuliert. Die erhaltenen Granalien wurden einer CIP-Formgebung bei einem Druck von 3 Tonnen mit einer Pressvorrichtung unter Bildung von scheibenförmigen, rohen Körnern von 20 mm Durchmesser und 10 mm Dicke sowie von 100 mm Durchmesser und 15 mm Dicke unterzogen. Die einzelnen rohen Körner wurden bei einer Temperatur von 1750–1900°C und einem Druck von 0,9 MPa (9 atm) 5–10 Stunden in einer Stickstoff-Gasatmosphäre gesintert.

[0096] Aus den einzelnen Siliciumnitrid-Sinterkörpern wurden gesinterte Siliciumnitrid-Stücke von 10 mm Durchmesser und 3 mm Dicke zur Messung der Wärmeleitfähigkeit und Dichte sowie gesinterte Siliciumnitrid-Stücke von 3 mm Dicke, 4 mm Breite und 40 mm Länge zum Testen der Biegefestigkeit ausgeschnitten. Die Dichte der einzelnen gesinterten Siliciumnitrid-Stücke wurde aufgrund der mit einem Mikrometer gemessenen Abmessungen und des Gewichts berechnet. Die Wärmeleitfähigkeit der gesinterten Siliciumnitrid-Stücke wurde aus der spezifischen Wärme und der Wärmediffusion, die bei Raumtemperatur mit einem Laser-Spülverfahren gemessen wurden, berechnet. Die Dreipunktbiegefestigkeit der gesinterten Siliciumnitrid-Stücke wurde bei Raumtemperatur gemäß JIS R1606 gemessen. Die Herstellungsbedingungen der Siliciumnitrid-Sinterkörper sind in Tabelle 3 für die Proben 1–11 angegeben. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 4 für die Proben 1–11 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

[0097] Es wurden erste Siliciumnitrid-Pulver mit verschiedenen β -Verhältnissen hergestellt und bewertet. Verschiedene Siliciumnitrid-Sinterkörper wurden aus den ersten Siliciumnitrid-Pulvern hergestellt und bewertet, und zwar auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass die Herstellungsbedingungen gemäß den Angaben für die Proben 31–41 in den Tabellen 1–3 abgeändert wurden. Die Herstellungsbedingungen der ersten Siliciumnitrid-Pulver und der Siliciumnitrid-Sinterkörper sind in den Tabellen 1–3 für die Proben 31–41 angegeben. Die Bewertungsergebnisse finden sich in Tabelle 4 für die Proben 31–41.

Tabelle 1

Probe Nr.	Siliciumnitrid-Ausgangspulver			Wärmebehandlungsbedingungen		
	Sauerstoff (Gew.-%)	spezifische Oberfläche (m^2/g)	durchschnittliche Teilchengröße (μm)	Druck (MPa)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Zeit (Std.)
1	0,5	10,0	0,7	0,9	1900	10
2	0,5	10,0	0,7	0,9	1900	10
3	0,5	10,0	0,7	0,9	1900	10
4	0,5	10,0	0,7	0,9	1900	10
5	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
6	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10

7	0,4	10,0	0,7	0,9	1950	10
8	0,4	10,0	0,7	0,9	1950	10
9	0,4	11,0	0,6	0,9	1950	10
10	0,4	11,0	0,6	0,9	1950	10
11	0,5	11,0	0,6	0,9	1950	10
31	0,5	11,0	0,6	0,5	1700	10
32	1,2	12,0	0,55	0,9	1800	10
33 ⁽¹⁾	0,5	12,0	0,6	0,9	1900	5
34 ⁽²⁾	0,5	12,0	0,6	0,9	1900	5
35	1,0	100	0,08	0,9	1900	10
36	1,0	2	1,5	0,9	1950	20
37	0,5	12,0	0,6	0,9	1950	40
38	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
39	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
40	0,5	10,0	0,7	0,9	1900	10
41	0,5	10,0	0,7	0,9	1900	10

Anmerkungen:

(1) Siliciumnitrid-Ausgangspulver mit einem Gehalt an 550 ppm Fe

(2) Siliciumnitrid-Ausgangspulver mit einem Gehalt an 600 ppm Al

[0098]

Tabelle 2

Probe Nr.	Erstes Siliciumnitrid-Pulver					
	β-Verhältnis (%)	Verunreinigungen			Durchschnittliche Teilchengröße (µm)	Seitenver- hältnis
		O (Gew.- %)	Fe (ppm)	Al (ppm)		
1	90	0,3	30	50	2	5
2	90	0,3	30	50	2	5
3	90	0,3	30	50	2	5
4	90	0,3	50	70	5	6
5	100	0,4	50	70	5	6
6	100	0,4	50	70	5	6
7	100	0,4	70	50	3	6
8	100	0,4	70	50	3	4
9	100	0,4	70	50	2	4
10	100	0,3	50	50	2	4
11	100	0,3	50	50	2	5
31	25	0,3	30	50	2	5
32	90	1,0	30	50	2	5
33	90	0,3	500	50	2	5
34	100	0,3	30	500	2	5

35	100	0,3	30	30	0,1	5
36	100	0,2	30	20	12,0	5
37	100	0,2	50	20	3	15
38	100	0,2	50	20	3	5
39	100	0,2	50	40	3	5
40	90	0,4	50	50	2	5
41	90	0,4	50	50	2	5

Tabelle 3

Probe Nr.	Siliciumnitrid-Pulver (Gew.-teile)		Sinterungshilfsmittel (Gew.-teile)			Gewichtsverhältnis von MgO/RE _x O _y
	Erstes Pulver ⁽¹⁾	Zweites Pulver ⁽²⁾	MgO	Re _x O _y Y ₂ O ₃	Andere Bestandteile	
1	10	90	1,0	-	-	-
2	10	90	7,0	-	-	-
3	10	90	3,0	0,1	-	30
4	15	85	3,0	1,0	-	3,0
5	15	85	3,0	-	1,0 La ₂ O ₃	3,0
6	15	85	3,0	-	1,0 CeO ₂	3,0
7	30	70	3,0	-	1,0 Dy ₂ O ₃	3,0
8	30	70	3,0	-	1,0 Gd ₂ O ₃	3,0
9	30	70	3,0	-	1,0 Yb ₂ O ₃	3,0
10	30	70	3,0	1,0	1,0 La ₂ O ₃	1,5
11	30	70	3,0	1,0	1,0 Yb ₂ O ₃	1,5
31	10	90	3,0	-	1,0 Yb ₂ O ₃	3,0
32	10	90	3,0	1,0	-	3,0
33	10	90	3,0	1,0	-	3,0
34	10	90	3,0	1,0	-	3,0
35	10	90	3,0	1,0	-	3,0
36	10	90	3,0	1,0	-	3,0
37	10	90	3,0	1,0	-	3,0
38	0,5	99,5	3,0	1,0	-	3,0
39	60	40	3,0	1,0	-	3,0
40	5	95	0,5	-	-	-
41	5	95	8,0	-	-	-

Anmerkungen:

(1) Beim ersten Pulver handelt es sich um das Siliciumnitrid-Pulver gemäß Tabelle 1.

(2) Beim zweiten Pulver handelt es sich um ein α-Siliciumnitrid-Pulver.

[0099]

Tabelle 3 (Forts.)

Probe Nr.	Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	Stickstoff-Gasdruck (MPa)
1	1800	10	0,9
2	1850	10	0,9
3	1850	10	0,9
4	1850	10	0,9
5	1850	10	0,9
6	1850	10	0,9
7	1850	10	0,9
8	1850	10	0,9
9	1850	10	0,9
10	1850	10	0,9
11	1850	10	0,9
31	1850	5	0,9
32	1850	5	0,9
33	1850	5	0,9
34	1850	5	0,9
35	1900	5	0,9
36	1850	5	0,9
37	1850	5	0,9
38	1900	5	0,9
39	1850	5	0,9
40	1900	5	0,9
41	1850	5	0,9

Tabelle 4

Probe Nr.	Menge des ersten Siliciumnitrid-Pulvers (Gew.-%)	Dichte (%)	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Biegefestigkeit (MPa)
1	10	99,1	110	850
2	10	99,0	115	820
3	10	99,2	120	810
4	15	99,1	125	790
5	15	98,6	130	780
6	15	99,0	140	765
7	30	98,9	155	720
8	30	98,7	150	710
9	30	98,8	145	720
10	30	99,0	140	705
11	30	98,9	125	710
31	10	99,5	70	520
32	10	99,6	70	700

33	10	99,0	65	680
34	10	99,1	55	680
35	10	99,2	60	700
36	10	85,0	60	560
37	10	86,0	75	550
38	0,5	99,3	77	580
39	60	85,0	70	580
40	5	81,0	40	500
41	5	99,0	55	620

[0100] Aus den Daten für die Beispiele 1–11 in den Tabellen 1–4 ergeben sich folgende Befunde.

- (1) Der Siliciumnitrid-Sinterkörper, der durch Zugabe von 1–50 Gew.-% Siliciumnitrid-Pulver (β -Teilchen-Anteil 30% oder mehr, Sauerstoffgehalt 0,5 Gew.-% oder weniger, Fe-Gehalt 100 ppm oder weniger, Al-Gehalt 100 ppm oder weniger, durchschnittliche Teilchengröße 0,2–10 μm und Seitenverhältnis 10 oder weniger) als kernbildende Teilchen gebildet worden war, wies eine Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK oder mehr und eine Dreipunkt-Biegefestigkeit von 600 MPa oder mehr bei Raumtemperatur auf.
- (2) Während ein herkömmlicher Siliciumnitrid-Sinterkörper eine Wärmeleitfähigkeit von etwa 40 W/mK aufwies, zeigte der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper eine erheblich höhere Wärmeleitfähigkeit.
- (3) Der Siliciumnitrid-Sinterkörper mit einem Gesamtgehalt an Sinterungshilfsmitteln von 0,6–7,0 Gew.-% und einem $\text{MgO}/\text{RE}_x\text{O}_y$ -Gewichtsverhältnis von 1–70 (Mg in MgO umgerechnet und Y, La, Ce, Dy, Gd und Yb in Seltenerdoxide RE_xO_y umgerechnet) weist eine Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK oder mehr und eine Biegefestigkeit von 600 MPa oder mehr auf.

[0101] Ferner wurden aus den Daten für die Proben Nr. 31–41 von Vergleichsbeispiel 1 in den Tabellen 1–4 folgende Befunde erhoben.

- (1) Bei der Probe Nr. 31, bei der der β -Teilchen-Anteil der Siliciumnitrid-Körner weniger als 30% beträgt, weist der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper eine bemerkenswert geringe Biegefestigkeit von etwa 500 MPa auf.
- (2) Bei der Probe Nr. 32, bei der der Gehalt an unvermeidlicherweise im Siliciumnitrid-Pulver enthaltenem Sauerstoff mehr als 0,5 Gew.-% beträgt, weist der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper eine geringe Wärmeleitfähigkeit von nur 70 W/mK oder weniger auf.
- (3) Bei den Proben Nr. 33 und 34, bei denen die Anteile an als Verunreinigungen im Siliciumnitrid-Pulver enthaltenem Fe und Al jeweils mehr als 100 ppm betragen, weist der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper eine auf 65 W/mK oder weniger verringerte Wärmeleitfähigkeit auf.
- (4) Bei den Proben Nr. 35 und 36, bei denen die durchschnittliche Teilchengröße des Siliciumnitrid-Pulvers weniger als 0,2 μm beträgt, weist der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper eine Wärmeleitfähigkeit von 60 W/mK oder weniger auf. Wenn die durchschnittliche Teilchengröße mehr als 10 μm beträgt, so zeigt der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper keine dichte Beschaffenheit und weist somit eine geringe Wärmeleitfähigkeit von 60 W/mK oder weniger und eine geringe Biegefestigkeit von weniger als 600 MPa auf.
- (5) Bei der Probe Nr. 37, bei der das Seitenverhältnis des Siliciumnitrid-Pulvers mehr als 10 beträgt, zeigt der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper keine dichte Beschaffenheit und besitzt somit eine geringe Biegefestigkeit von weniger als 600 MPa.
- (6) Bei den Proben Nr. 38 und 39 beträgt die Menge des zugesetzten Siliciumnitrid-Pulvers weniger als 1,0 Gew.-%. Der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper weist eine geringe Biegefestigkeit von weniger als 600 MPa auf. Bei einem Anteil von mehr als 50 Gew.-% zeigt der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper eine geringe Wärmeleitfähigkeit von 70 W/mK oder weniger.
- (7) Bei den Proben Nr. 40 und 41 beträgt die Gesamtmenge der Sinterungshilfsmittel weniger als 0,6 Gew.-%. Der erhaltene Siliciumnitrid-Sinterkörper weist eine geringe Dichte und somit eine äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit und Biegefestigkeit auf. Wenn andererseits die Gesamtmenge der Sinterungshilfsmittel 7,0 Gew.-% übersteigt, so entsteht beim Sinterungsprozess eine ausreichende Glasphase, so dass ein dichter Siliciumnitrid-Sinterkörper entsteht. Der Siliciumnitrid-Sinterkörper weist eine auf 60 W/mK oder weniger verringerte Wärmeleitfähigkeit auf, was auf die Zunahme der Korngrenzflächen mit geringer Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen ist.

Beispiel 2

[0102] 10 Gew.-% des ersten Siliciumnitrid-Pulvers mit einem β -Teilchen-Anteil von 30% oder mehr, das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt worden war, und 86 Gew.-% eines α -Siliciumnitrid-Pulvers wurden mit 3 Gew.-% MgO und 1 Gew.-% Y_2O_3 als Sinterungshilfsmittel zur Bildung eines Mischpulvers versetzt. Das erhaltene Mischpulver wurde in einen Harz-Kugelmöhlenbehälter, der mit einer Lösung von 2 Gew.-% Amin-Dispergiermittel in Toluol/Butanol zusammen mit Siliciumnitrid-Kugeln als Pulverisierungsmedium gefüllt war, gegeben und 48 Stunden vermischt. 15 Gew.-teile eines organischen Bindemittels vom Polyvinyltyp und 5 Gew.-teile Weichmacher (Dimethylphthalat) wurden zu 100 Gew.-teilen des Mischpulvers im Gefäß gegeben und 48 Stunden unter Bildung einer Aufschlämmung vermischt. Diese Aufschlämmung wurde mit einem Rakelmesser zu einer Rohfolie gegossen. Durch 2- bis 5-stündiges Erwärmen der Rohfolie an der Luft auf 400–600°C wurde das organische Bindemittel entfernt.

[0103] Der entfettete rohe Formkörper wurde 5 Stunden bei 1850°C und 0,9 MPa (9 atm) in einer Stickstoffatmosphäre gesintert, 24 Stunden in der gleichen Stickstoffatmosphäre einer Wärmebehandlung bei 1900°C unterzogen und sodann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene gesinterte Siliciumnitrid-Folie wurde maschinell zu einem Strommodul-Substrat 12 von 50 mm Länge, 50 mm Breite und 0,6 mm Dicke verarbeitet.

[0104] Wie in **Fig. 2** gezeigt, wurden eine Kupferleiterplatte **13** und eine Kupferplatte **14** unter Verwendung von Hartlötmaterial **15** mit der vorderen bzw. rückwärtigen Oberfläche des gesinterten Siliciumnitrid-Substrats **12** verbunden, wodurch man eine Leiterplatte **11** erhielt.

[0105] An der Leiterplatte **11** wurden Tests auf Dreipunkt-Biegefestigkeit und Wärmewechselfestigkeit durchgeführt. Der Test auf Wärmewechselfestigkeit umfasst einen Wärmezyklus mit 30-minütigem Abkühlen auf –40°C, 10-minütigem Belassen bei Raumtemperatur und 30-minütigem Erwärmen auf 125°C. Die Anzahl der Zyklen bis zum Auftreten einer Rissbildung in der Leiterplatte **11** wurde bestimmt.

[0106] Dabei wurde festgestellt, dass die Leiterplatte **11** eine hohe Biegefestigkeit von 600 MPa oder mehr aufwies und im wesentlichen frei von Rissbildungen aufgrund der Befestigung der Leiterplatte **11** bei der Montagetstufe und aufgrund von thermischen Spannungen bei der Hartlötstufe war. Somit lässt sich die Produktionsausbeute an Halbleiter-Strommodulen, die Leiterplatten **11** umfassen, erheblich verbessern. Ferner wurde bestätigt, dass das gesinterte Siliciumnitrid-Substrat **12** nach 1000 Zyklen der Temperaturerhöhung und -absenkung frei von Rissbildungen und Ablöseerscheinungen der Kupfer-Leiterplatte **13** war und sich somit in Bezug auf Dauerhaftigkeit und Zuverlässigkeit hervorragend verhielt. Selbst nach 1000 Zyklen unterlag das gesinterte Siliciumnitrid-Substrat **12** keiner Verringerung der Durchschlagspannung.

Beispiel 3

[0107] 10 Gew.-% des ersten Siliciumnitrid-Pulvers mit einem β -Teilchen-Anteil von 30% oder mehr, das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt worden war, und 86 Gew.-% eines α -Siliciumnitrid-Pulvers wurden mit 1 Gew.-% MgO und 3 Gew.-% Gd_2O_3 als Sinterungshilfsmittel zur Bildung eines Mischpulvers versetzt. Das Mischpulver wurde in ein Kugelmöhlgefäß, das mit Ethanol mit einem Gehalt an 2 Gew.-% Dispergiermittel (Leogard GP) gefüllt war, gegeben und vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde unter Vakuum getrocknet und durch ein Sieb der lichten Maschenweite 150 μ m granuliert. Sodann wurde das Gemisch mit einem Druck von 3 Tonnen mit einer Pressvorrichtung einer CIP-Formgebung zur Bildung von scheibenförmigen Rohkörpern von 20 mm Durchmesser und 10 mm Dicke sowie von 100 mm Durchmesser und 15 mm Dicke unterzogen. Die erhaltenen Rohkörper wurden jeweils 5–40 Stunden in einer Stickstoff-Gasatmosphäre bei einer Temperatur von 1850–1950°C und einem Druck von 0,7–0,9 MPa (7–9 atm) gesintert. Die Herstellungsbedingungen des ersten Siliciumnitrid-Pulvers sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Eigenschaften des erhaltenen ersten Siliciumnitrid-Pulvers sind in Tabelle 6 angegeben. Die Herstellungsbedingungen für den Siliciumnitrid-Sinterkörper finden sich in Tabelle 7.

[0108] Die Mikrostruktur des erhaltenen Siliciumnitrid-Sinterkörpers wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop vom Feldemissionstyp (HF2100, Produkt der Fa. Hitachi, Ltd.) mit einer Vergrößerung von 10 000–600 000 betrachtet. Die Zusammensetzung der feinen Nanoteilchen im Siliciumnitrid-Sinterkörper wurde ferner durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. **Fig. 3(a)** zeigt eine TEM-Aufnahme des Siliciumnitrid-Sinterkörpers (Probe Nr. 52 in Tabelle 7). **Fig. 4** zeigt eine STEM-Aufnahme des Siliciumnitrid-Sinterkörpers (Probe Nr. 52) in der Nähe eines Bereichs mit feinen Nanoteilchen. **Fig. 5** ist eine hochauflösende Aufnahme der feinen Nanoteilchen.

[0109] Im Siliciumnitrid-Sinterkörper von Probe Nr. 52 ergab die EDX-Analyse der einzelnen Elemente im Kern und im Randbereich der feinen Nanoteilchen, dass der Kern 18,0 Gew.-% Si, 7,1 Gew.-% Mg, 60,7 Gew.-% Gd, 13,2 Gew.-% O und 1,0 Gew.-% N und der Randbereich 25,2 Gew.-% Si, 6,4 Gew.-% Mg, 52,2 Gew.-% Gd, 14,8 Gew.-% O und 1,4 Gew.-% N enthielt. Aus diesem Vergleich ist klar ersichtlich, dass die Anteile an Mg und Gd im Kern höher als im Randbereich sind.

[0110] Aus dem Siliciumnitrid-Sinterkörper wurden Sinterkörperstücke von 10 mm Durchmesser und 3 mm Dicke zur Messung der Wärmeleitfähigkeit und der Dichte sowie Sinterkörperstücke von 3 mm Dicke, 4 mm Breite und 40 mm Länge für den Biegetest ausgeschnitten. Die Dichte der einzelnen gesinterten Siliciumnitrid-Stücke wurde aus den mit einer Mikrometervorrichtung gemessenen Abmessungen und dem Gewicht berechnet. Die Wärmeleitfähigkeit der gesinterten Siliciumnitrid-Stücke wurde aus der spezifischen Wärme und dem thermischen Diffusionsvermögen unter Messung bei Raumtemperatur mit einem Laser-Spülverfahren berechnet. Die Dreipunkt-Biegefestigkeit der gesinterten Siliciumnitrid-Stücke wurde bei Raumtemperatur gemäß JIS R1606 gemessen.

[0111] Die Herstellungsbedingungen des ersten Siliciumnitrid-Pulvers sind in Tabelle 5 bei den Proben Nr. 51–55 aufgeführt. Die Eigenschaften des ersten Siliciumnitrid-Pulvers sind in Tabelle 6 bei den Proben 51–55 angegeben. Die Herstellungsbedingungen und Bewertungsergebnisse für die Siliciumnitrid-Sinterkörper sind in Tabelle 7 bei den Proben Nr. 51–55 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

[0112] Verschiedene Siliciumnitrid-Sinterkörper wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 hergestellt und bewertet, mit der Ausnahme, dass die in Tabelle 7 angegebenen Herstellungsbedingungen eingehalten wurden. Fig. 3(b) ist eine TEM-Aufnahme des Siliciumnitrid-Sinterkörpers von Vergleichsbeispiel 2 (Probe Nr. 62 in Tabelle 7). Die Herstellungsbedingungen und die Bewertungsergebnisse des Siliciumnitrid-Sinterkörpers sind in Tabelle 7 bei den Proben Nr. 60–62 angegeben.

Tabelle 5

Probe Nr.	Siliciumnitrid-Ausgangspulver			Sinterungsbedingungen		
	Sauerstoff (Gew.-%)	spezifische Oberfläche (m ² /g)	durchschnittliche Teilchengröße (µm)	Druck (MPa)	Temp. (°C)	Zeit (Std.)
51	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
52	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
53	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
54	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
55	0,5	10,0	0,7	0,9	1900	10
60	1,2	12,0	0,55	0,9	1800	10
61	1,2	12,0	0,55	0,9	1800	10
62	1,2	12,0	0,55	0,9	1800	10

Tabelle 6

Probe Nr.	Erstes Siliciumnitrid-Pulver					
	β-Verhältnis (%)	Verunreinigungen			Durchschnittliche Teilchengröße (µm)	Seitenverhältnis
		O (Gew.-%)	Fe (ppm)	Al (ppm)		
51	100	0,3	30	50	2	5
52	100	0,3	30	50	2	5
53	100	0,3	30	50	2	5
54	100	0,3	30	50	2	5

55	90	0,3	30	50	2	5
60	90	1,0	30	50	2	5
61	90	1,0	30	50	2	5
62	90	1,0	30	50	2	5

Tabelle 7

Probe Nr.	Sinterungsbedingungen			Feine Teilchen	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)
	Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	Stickstoffdruck (MPa)		
51	1900	10	0,7	ja	110
52	1950	20	0,7	ja	125
53	1950	30	0,7	ja	138
54	1950	40	0,7	ja	145
55	1900	20	0,9	ja	115
60	1850	5	0,7	nein	68
61	1900	5	0,9	nein	70
62	1950	5	0,7	nein	80

[0113] Wie in Tabelle 7 gezeigt ist, wiesen die Sinterkörper mit einem Gehalt an feinen Nanoteilchen in den Siliciumnitrid-Körnern eine Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK oder mehr auf. Andererseits wiesen Sinterkörper ohne einen Gehalt an feinen Nanoteilchen in den Siliciumnitrid-Körnern eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 100 W/mK auf.

Beispiel 4

[0114] 10 Gew.-% des ersten Siliciumnitrid-Pulvers mit einem β -Teilchen-Anteil von 30 oder mehr, das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt worden war, und 86 Gew.-% α -Siliciumnitrid-Pulver wurden mit 3 Gew.-% MgO und 1 Gew.-% Y_2O_3 als Sinterungshilfsmittel versetzt, um ein Mischpulver zu bilden. Das Mischpulver wurde in ein Harz-Kugelmühlgefäß, das mit einer Lösung von 2 Gew.-% Amin-Dispergiermittel in Toluol/Butanol zusammen mit Siliciumnitrid-Kugeln als Pulverisierungsmedium gefüllt war, gegeben und 48 Stunden vermischt. 12,5 Gew.-teile eines organischen Bindemittels und 4,2 Gew.-teile Weichmacher (Dimethylphthalat) wurden zu 83,3 Gew.-teilen des Mischpulvers im Gefäß gegeben und 48 Stunden unter Bildung einer Aufschlämmung vermischt. Diese Aufschlämmung wurde unter Verwendung eines Rakelmessers zu einer rohen Folie vergossen.

[0115] Die einzelnen rohen Folien wurden 2–5 Stunden an der Luft auf 400–600°C erwärmt, um das organische Bindemittel zu entfernen. Die entfetteten rohen Folien wurden 5 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre bei 1850°C und 0,9 MPa (9 atm) gesintert, 24 Stunden in der gleichen Stickstoffatmosphäre einer Wärmebehandlung bei 1900°C unterzogen und sodann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene folienförmige Siliciumnitrid-Sinterkörper wurde maschinell bearbeitet und sandgestrahlt, um seinen Oberflächenzustand einzustellen. Man erhielt ein Siliciumnitrid-Substrat von 50 mm Länge, 50 mm Breite und 0,6 mm Dicke für Halbleiter-Strommodule. Es wurden folgende Sandstrahlbedingungen eingehalten:

Vorschubgeschwindigkeit des Substrats: 20 cm/min

Länge der Behandlungszone: 80 cm

Anzahl der Düsen: 4

Strahldruck der Düsen: 0,35 MPa

Strahlwinkel zur Substratoberfläche: 30°

Schleifmittelteilchen: Aluminiumoxid #240.

[0116] Da durch das Sandstrahlen die Korngrenzflächen an den Sinterkörperoberflächen entfernt wurden, war es möglich, durch Steuerung der Sandstrahlbedingungen (Vorschubgeschwindigkeit des Substrats, Länge der Behandlungszone, Anzahl der Düsen, Strahldruck, Strahlwinkel zur Substratoberfläche, Typ und Teilchengröße der Schleifmittelteilchen und dergl.) Siliciumnitrid-Substrate mit einer geeigneten Einstellung in Bezug

auf die durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit R_a , Flächenverhältnis von Siliciumnitrid-Körnern zu Korngrenzflächen und Gipfel-Tal-Abstand L zu erhalten.

[0117] Die durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit R_a des sandgestrahlten Siliciumnitrid-Substrats wurde mit einer Vorrichtung zur Messung der Oberflächenrauigkeit vom Nadel-Kontakt-Typ gemessen. Die Ergebnisse sind in **Fig. 6** aufgeführt. In **Fig. 6** bedeutet die Abszissenachse die Länge (30 mm) einer auf der Siliciumnitrid-Substratoberfläche gemessenen Fläche und die Ordinatenachse gibt den R_a -Wert an. Der Messbeginn ist durch **O** bezeichnet. Der Maßstab für R_a und die gemessene Länge sind links unten angegeben. Das Siliciumnitrid-Substrat dieses Beispiels wies einen R_a -Wert von $0,6 \mu\text{m}$, ein Flächenverhältnis der Siliciumnitrid-Körner von 81,0 und ein Flächenverhältnis der Korngrenzflächen von 19,0 auf.

[0118] **Fig. 7(a)** zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung 2000-fach) der Oberflächenstruktur des Siliciumnitrid-Substrats. **Fig. 7(b)** ist eine schematische Ansicht, die der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme von **Fig. 7(a)** entspricht, wobei **32** die Siliciumnitrid-Körner und **31** die Korngrenzflächen bezeichnet. Zum Vergleich zeigt die mikroskopische Aufnahme von **Fig. 11** eine Oberflächenstruktur des Siliciumnitrid-Substrats, bei dem das Oberflächenverhältnis der Siliciumnitrid-Körner 5% beträgt.

[0119] Die **Fig. 8(a)** und **(b)** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Vergrößerung 50-fach bzw. 4000-fach), die jeweils eine Querschnittstruktur zeigen, wobei die Leiterplatte (eine Cu-Leiterplatte **33** und ein Siliciumnitrid-Substrat **35** wurden über eine Hartlötmaterialschicht **34** verbunden) der Erfindung das Siliciumnitrid-Substrat mit einem R_a -Wert von $0,6 \mu\text{m}$ aufwies. **Fig. 8(c)** ist eine schematische Querschnittansicht zur Darstellung der Oberflächentextur eines Siliciumnitrid-Substrats **35** vor Verbindung mit einer Cu-Leiterplatte **33**. " L " im Siliciumnitrid-Substrat **35** gibt den Abstand **38** zwischen dem höchsten Gipfel **36** der Siliciumnitrid-Körner **32** und dem tiefsten Tal **37** der Siliciumnitrid-Körner **32** oder Korngrenzflächen **31** an.

[0120] Bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Vergrößerung 2000-fach), die die Querschnittstrukturen der Siliciumnitrid-Substrate (Proben Nr. 71–80), die unter entsprechend veränderten Sandstrahlbedingungen hergestellt worden sind, zeigen, wurde der Abstand L zwischen dem höchsten Gipfel der Siliciumnitrid-Körner und dem tiefsten Tal der Siliciumnitrid-Körner oder den Korngrenzflächen über eine Länge von $500 \mu\text{m}$ in einem Feld von $200 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ gemessen. Ferner wurde ein Feld von $200 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ in der Aufnahme der Querschnittstruktur einer Bildanalyse unterzogen, um die durchschnittlichen Flächenverhältnisse von Siliciumnitrid-Körnern und Korngrenzflächen zu bestimmen.

[0121] Zur Bewertung der Bindungsfestigkeit der metallischen Leiterplatte am Siliciumnitrid-Substrat (Proben Nr. 71–80) wurde ein Test auf die Ablösefestigkeit durchgeführt. Mit einer Leiterplatte **42** aus Kupfer oder Aluminium, die an ein Siliciumnitrid-Substrat **41** so gebunden war, dass ein Endbereich der Leiterplatte **42** am Substrat **41** um 5 mm vorstand, wie in **Fig. 9** dargestellt ist, wurde die Ablösefestigkeit als die Kraft bestimmt, die erforderlich war, um den vorstehenden Endbereich der Leiterplatte **42** in einem Winkel von 90° nach oben zu ziehen.

[0122] Eine Leiterplatte **42** aus Kupfer oder Aluminium wurde mit der vorderen Oberfläche der einzelnen Siliciumnitrid-Substrate (Proben Nr. 71–80) **41** von 50 mm Länge, 50 mm Breite und $0,6 \text{ mm}$ Dicke unter Verwendung eines Hartlötmaterials **43** verbunden. Eine Platte **45** aus Kupfer oder Aluminium wurde mit der rückwärtigen Oberfläche des Substrats **41** unter Verwendung eines Hartlötmaterials **43** verbunden. Auf diese Weise erhielt man die in **Fig. 10** dargestellte Leiterplatte **50**.

[0123] Die R_a -Werte, die Flächenverhältnisse von Siliciumnitrid-Körnern und Korngrenzflächen und die L -Werte der einzelnen Siliciumnitrid-Substrate (Proben Nr. 71–80) finden sich in Tabelle 8. Tabelle 8 zeigt die Ablösefestigkeit und die Bruchausgangsstelle (Bruchmodus), wenn eine Platte aus Kupfer oder Aluminium unter Verwendung eines Hartlötmittels oder direkt mit einem Siliciumnitrid-Substrat verbunden wurde. In der mit "Bruchmodus" bezeichneten Spalte von Tabelle 8 bedeutet "Cu" dass ein Bruch (Riss) am Bindungsmetall Kupfer auftrat. "Al" bedeutet das Auftreten eines Bruches am Bindungsmetall Aluminium und "Bindungsgrenzfläche" das Auftreten eines Bruches an der Bindungsgrenzfläche zwischen dem Substrat und dem Bindungsmetall.

Vergleichsbeispiel 3

[0124] Siliciumnitrid-Substrate und Leiterplatten wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt und bewertet, mit der Ausnahme, dass die Sandstrahlbedingungen abgeändert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 bei den Proben Nr. 91–98 aufgeführt.

Tabelle 8

Probe Nr.	Siliciumnitrid-Substrat			
	Ra (μm)	Flächenverhältnis (%)		L (μm)
		Siliciumnitrid-Teilchen	Korngrenzflächen	
71	5,0	85	15	15,0
72	2,0	90	10	5,0
73	0,8	90	10	1,5
74	5,0	85	15	15,0
75	2,0	90	10	5,0
76	0,8	90	10	1,5
77	5,0	85	15	15,0
78	2,0	90	10	5,0
79	5,0	85	15	15,0
80	2,0	90	10	5,0
91	0,1	90	10	1,2
92	22,0	90	10	38,0
93	2,0	60	40	5,0
94	0,6	90	10	0,8
95	10,0	90	10	45,0
96	22,0	90	10	2,5
97	22,0	90	10	2,5
98	22,0	90	10	2,5

Tabelle 8 (Forts.)

Probe Nr.	Bindungsmetall	Bindungsmethode	Test auf Ablösefestigkeit	
			Festigkeit (kN/m)	Bruchmodus
71	Cu	Hartlöten	31,0	Cu
72	Cu	Hartlöten	30,5	Cu
73	Cu	Hartlöten	28,0	Cu
74	Cu	Direkte Bindung	27,5	Cu
75	Cu	Direkte Bindung	26,0	Cu
76	Cu	Direkte Bindung	25,5	Cu
77	Al	Hartlöten	25,0	Al
78	Al	Hartlöten	24,0	Al
79	Al	Direkte Bindung	22,0	Al
80	Al	Direkte Bindung	22,2	Al
91	Cu	Hartlöten	8,5	Bindungsgrenzfläche
92	Cu	Hartlöten	9,5	Bindungsgrenzfläche
93	Cu	Hartlöten	5,5	Bindungsgrenzfläche
94	Cu	Hartlöten	7,0	Bindungsgrenzfläche
95	Cu	Hartlöten	6,5	Bindungsgrenzfläche

96	Al	Direkte Bindung	7,0	Bindungsgrenzfläche
97	Al	Hartlöten	6,5	Bindungsgrenzfläche
98	Al	Direkte Bindung	6,2	Bindungsgrenzfläche

[0125] Bei den Proben Nr. 71–80 (Beispiel 4) in Tabelle 8 wurde bestätigt, dass bei Verwendung von Siliciumnitrid-Substraten, die einen Oberflächenzustand mit einer durchschnittlichen Mittellinien-Oberflächenrauhigkeit R_a von 0,2–20 μm , einem Flächenverhältnis der Siliciumnitrid-Körner von 70–100% in der Oberflächenschicht und einem Abstand L zwischen dem höchsten Gipfel der Siliciumnitrid-Körner und dem niedrigsten Tal der Siliciumnitrid-Körner oder Korngrenzflächen von 1–40 μm aufwiesen und bei Bindung von Platten aus Kupfer oder Aluminium mit den Siliciumnitrid-Substraten die einzelnen erhaltenen Leiterplatten eine hohe Ablösefestigkeit von 22,0 kN/m oder mehr aufwiesen und keine Risse in den gebundenen Bereichen zeigten.

[0126] Aus den Proben Nr. 91–98 von Vergleichsbeispiel 4 in Tabelle 8 ergeben sich folgende Befunde:

- (1) Die Probe Nr. 91 wies eine durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauhigkeit R_a von weniger als 0,2 μm und eine geringe Ablösefestigkeit von 8,5 kN/m auf, so dass an der Bindungsgrenzfläche Risse (Brüche) auftraten.
- (2) Die Probe Nr. 92 wies eine durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauhigkeit R_a von mehr als 20 μm und eine geringe Ablösefestigkeit von 9,5 kN/m auf, so dass Risse an der Bindungsgrenzfläche auftraten.
- (3) Die Probe Nr. 93 wies ein Flächenverhältnis der Siliciumnitrid-Körner von weniger als 70%, ein Flächenverhältnis der Korngrenzflächen von mehr als 30% und eine geringe Ablösefestigkeit von 5,5 kN/m auf, so dass Risse an der Bindungsgrenzfläche auftraten.
- (4) Die Probe Nr. 94 wies einen Gipfel-Tal-Abstand L von weniger als 1 μm und eine geringe Ablösefestigkeit von 7,0 kN/m auf, so dass Risse an der Bindungsgrenzfläche auftraten.
- (5) Die Probe Nr. 95 wies an der Oberfläche einen Gipfel-Tal-Abstand L von 45 μm und eine auf 6,5 kN/m verringerte Ablösefestigkeit auf, so dass Risse an der Bindungsgrenzfläche auftraten.
- (6) Bei der Probe Nr. 96 lag der gleiche Sachverhalt wie bei der Probe Nr. 92 vor, mit der Ausnahme, dass als Bindungsverfahren anstelle einer Hartlötung eine Direktbindung vorgenommen wurde. Es ergab sich eine geringe Ablösefestigkeit von 7,0 kN/m, so dass Risse an der Bindungsgrenzfläche auftraten.
- (7) Bei der Probe Nr. 97 lag der gleiche Sachverhalt wie bei der Probe Nr. 92 vor, mit der Ausnahme, dass man bei der metallischen Leiterplatte von einer Kupferplatte zu einer Aluminiumplatte überging. Es ergab sich eine geringe Ablösefestigkeit von 6,5 kN/m, so dass Risse an der Bindungsgrenzfläche auftraten.
- (8) Bei der Probe Nr. 98 lag der gleiche Sachverhalt wie bei der Probe Nr. 97 vor, mit der Ausnahme, dass man beim Bindungsverfahren eine Änderung von einer Hartlötung zu einer direkten Bindung vornahm. Es ergab sich eine geringe Ablösefestigkeit von 6,2 kN/m, so dass Risse an der Bindungsgrenzfläche auftraten.

Beispiel 5

[0127] Ein Siliciumnitrid-Substrat **41** von 50 mm Länge, 50 mm Breite und 0,6 mm Dicke wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 4 hergestellt. Das erhaltene Siliciumnitrid-Substrat **41** wies einen R_a -Wert von 5 μm , ein Flächenverhältnis der Siliciumnitrid-Körner von 85%, ein Flächenverhältnis der Korngrenzflächen von 15% und an der Oberfläche einen Gipfel-Tal-Abstand L von 5 μm auf. Eine Kupfer-Leiterplatte **42** wurde mit der vorderen Oberfläche des Siliciumnitrid-Substrats **41** unter Verwendung eines Hartlötmaterials **43** verbunden. Eine Kupfer-Leiterplatte **45** wurde mit der rückwärtigen Oberfläche des Substrats **41** unter Verwendung eines Hartlötmaterials **43** verbunden. Man erhielt eine Leiterplatte **50** gemäß der Darstellung in Fig. 10.

[0128] Ein Test auf die Dreipunkt-Bindungsfestigkeit und ein Test auf die Wärmewechselfestigkeit wurde an der Leiterplatte **50** durchgeführt. Dabei ergab sich eine hohe Bindungsfestigkeit von 600 MPa oder mehr. Es traten keine Risse aufgrund der Befestigung der Leiterplatte **50** bei der Montagestufe und aufgrund von thermischen Spannungen bei der Hartlötstufe auf. Die Produktionsausbeute einer Halbleitervorrichtung (nicht abgebildet), auf die die Leiterplatte **50** montiert war, konnte erheblich verbessert werden.

[0129] Als Test auf die Wärmewechselfestigkeit wurde ein thermischer Zyklus, der eine 30-minütige Abkühlung auf -40°C , ein 10-minütiges Belassen bei Raumtemperatur und eine 30-minütige Erwärmung auf 125°C umfasste, wiederholt durchgeführt und die Anzahl der Zyklen bestimmt, bis beim Substrat **41** Risse auftraten. Dabei wurden selbst nach 1000 Zyklen keine Risse am gesinterten Siliciumnitrid-Substrat **41** und keine Ablösung der Kupfer-Leiterplatten **42–45** festgestellt, was bestätigt, dass sich das Produkt in Bezug auf Dauerhaftigkeit und Zuverlässigkeit hervorragend verhielt. Selbst nach 1000 Zyklen kam es zu keiner Verringerung der Durchschlagspannung in der Leiterplatte **50**.

[0130] Als Ergebnis der Prüfung von 1000 Leiterplatten **50** bezüglich des prozentualen Anteils an Produkten, die sich beim vorstehenden Test auf Wärmewechselfestigkeit fehlerhaft verhielten, ergaben sich keine Rissbildung in den Siliciumnitrid-Substraten **41** und keine Ablösung der Kupfer-Leiterplatten **42, 45** bei keiner der Leiterplatten **50**, was eine Bestätigung für die hervorragende Beschaffenheit in bezug auf Wärmeschockbeständigkeit und Wärmeermüdungsbeständigkeit darstellt.

Beispiel 6

[0131] 10 Gew.-% des ersten Siliciumnitrid-Pulvers mit einem β -Teilchen-Anteil von 30% oder mehr, das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt worden war, und 86 Gew.-% eines α -Siliciumnitrid-Pulvers (durchschnittliche Teilchengröße 0,2–3,0 μm) wurden mit 3 Gew.-% MgO und 1 Gew.-% Y_2O_3 als Sinterungshilfsmittel pro 100 Gew.-teile der Gesamtmenge aus den beiden Siliciumnitrid-Pulvern gegeben, um ein Mischpulver zu bilden. Das erhaltene Mischpulver wurde in ein Harz-Kugelmühl-Gefäß, das mit einer Lösung von 2 Gew.-% Amin-Dispergiermittel in Toluol/Butanol zusammen mit Siliciumnitrid-Kugeln als Pulverisierungsmedium gefüllt war, gegeben und 48 Stunden vermischt. 12,5 Gew.-teile eines organischen Bindemittels 4,2 Gew.-teile Weichmacher (Dimethylphthalat) wurden zu 83,3 Gew.-teilen Mischpulver im Gefäß gegeben und 48 Stunden unter Bildung einer Aufschlammung vermischt. Die Herstellungsbedingungen für das erste Siliciumnitrid-Pulver sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Eigenschaften des erhaltenen ersten Siliciumnitrid-Pulvers sind in Tabelle 10 angegeben.

[0132] Die Aufschlammung wurde unter Verwendung eines Rakelmessers zu rohen Folien von 0,5 mm bzw. 0,9 mm Dicke gegossen. Durch 2- bis 5-stündiges Erwärmen der einzelnen rohen Folien an der Luft auf 400–600°C wurde das organische Bindemittel entfernt. Der entfetteten rohen Formkörper wurden 5 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre bei 1850°C und 0,9 MPa (9 atm) gesintert und sodann einer 24-stündigen Wärmebehandlung bei 1900°C in der gleichen Stickstoffatmosphäre unterzogen, um gesinterte Siliciumnitrid-Substrate mit einer Dicke von 0,4 mm bzw. 0,72 mm zu bilden. Diese gesinterten Siliciumnitrid-Substrate wiesen eine relative Dichte von 99,8 eine Wärmeleitfähigkeit von 110 W/mK und eine Dreipunkt-Biegefestigkeit von 700 MPa auf.

[0133] Das 0,4 mm dicke, gesinterte Siliciumnitrid-Substrat wurde ohne Entfernung der bei der Sinterung entstandenen Oberflächenschicht verwendet. Das 0,7 mm dicke, gesinterte Siliciumnitrid-Substrat wurde mit einer Diamant-Schleifvorrichtung auf beiden Oberflächen geschliffen. Mit unterschiedlichen Schleifgraden wurden verschiedene isolierende Siliciumnitrid-Substrate mit unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten erhalten.

[0134] Eine Ni-Plattierungsschicht mit einer Dicke von 0,5 μm , eine Cu-Plattierungsschicht mit einer Dicke von 36 μm , eine Ni-Plattierungsschicht mit einer Dicke von 3 μm und eine Au-Plattierungsschicht mit einer Dicke von 0,5 μm wurden in der angegebenen Reihenfolge in den elektronenbildenden Bereichen von vorbestimmter Gestalt auf einer Seite des erhaltenen isolierenden Siliciumnitrid-Substrats zur Bildung von Elektroden **71** ausgebildet. Mit diesen Elektroden **71** wurden 10 Sätze von thermoelektrischen Halbleiterelementen vom p-Typ und von n-Typ, die jeweils eine Länge von 2 mm aufwiesen, und Leiterdrähte **73** verlötet. Man erhielt ein thermoelektrisches Modul gemäß der Darstellung in Fig. 12.

[0135] An die Anschlüsse dieses thermoelektrischen Halbleiterelements wurde eine Gleichstromspannung angelegt. Die Polarität der an die Anschlüsse angelegten Spannung wurde geändert, nachdem die beiden isolierenden Siliciumnitrid-Substrate **70** einen Temperaturunterschied von 70°C zeigten, um die wärmeerzeugende Seite mit der wärmeabsorbierenden Seite zu vertauschen. Elektrischer Strom wurde wiederum angelegt, bis die Temperaturdifferenz ebenfalls 70°C erreicht hatte. Nach einem Abkühl/Aufheiz-Zyklustest, der eine 2000-fache Wiederholung dieser Vorgänge umfasste, wurde eine Prüfung auf Ablösungen in den Bindungsbereichen zwischen den Elektroden **71** und dem isolierenden Siliciumnitrid-Substrat **70** vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 9

Probe Nr.	Siliciumnitrid-Ausgangspulver			Wärmebehandlungsbedingungen		
	Sauerstoff (Gew.-%)	spezifische Oberfläche (m^2/g)	durchschnittliche Teilchengröße (μm)	Druck (MPa)	Temp. (°C)	Zeit (Std.)
100*	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10

110	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
111	0,4	10,0	0,7	0,9	1950	10
112	0,4	10,0	0,7	0,9	1950	10
113	0,4	10,0	0,7	0,9	1950	10
114	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
101*	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
102*	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10
103*	0,5	10,0	0,7	0,9	1950	10

Anmerkung: *Außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (unmarkierte Proben fallen unter die vorliegende Erfindung).

Tabelle 10

Probe Nr.	Erstes Siliciumnitrid-Pulver					Seitenverhältnis
	β-Verhältnis (%)	Verunreinigungen			Durchschnittliche Teilchengröße (µm)	
		O (Gew.-%)	Fe (ppm)	Al (ppm)		
100*	100	0,3	30	50	2	5
110	100	0,3	30	50	2	5
111	100	0,3	30	50	2	5
112	100	0,2	30	50	2	5
113	100	0,2	30	50	2	5
114	100	0,3	30	50	2	5
101*	100	0,3	30	50	2	5
102*	100	0,3	30	50	2	5
103*	100	0,3	30	50	2	5

Anmerkung: *Außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (unmarkierte Proben fallen unter die vorliegende Erfindung).

Tabelle 11

Probe Nr.	Oberflächentextur desisolierenden Siliciumnitrid-Substrats		Ergebnisse des Abkühl/Aufheiz-Zyklustest	
	Schleifen	Mittellinien Oberflächenrauigkeit Ra	Rissbildung im isolierenden Siliciumnitrid-Substrat	Ablösungen an der Bindungsgrenzfläche
100*	ja	0,006	nein	ja
110	ja	0,01	nein	nein
111	ja	0,05	nein	nein
112	ja	0,11	nein	nein
113	ja	0,32	nein	nein
114	ja	0,58	nein	nein
101*	ja	0,9	nein	ja

102*	ja	1,8	nein	ja
103*	nein (Oberflächenschicht im Zustand nach der Sinterung)	65	ja	ja

Anmerkung: *Außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (unmarkierte Proben fallen unter die vorliegende Erfindung).

[0136] Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, dass bei den einzelnen erfindungsgemäßen thermoelektrischen Modulen (Proben Nr. 110–114), bei denen die nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht vom isolierenden Siliciumnitrid-Substrat **70** durch Schleifen entfernt worden war, die Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra des Substrats **70** im Bereich von 0,01–0,60 µm lag. Daher kam es an den Grenzflächen zwischen den Elektroden **71** und dem Substrat **70** zu keinen Rissbildungen und Ablöseerscheinungen. Andererseits betrug bei der Probe Nr. 100 (außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung) die durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra weniger als 0,01 µm und es kam zu Ablösungen an den Bindungsgrenzflächen zwischen den Elektroden **71** und dem Substrat. Bei den Proben Nr. 101 und 102 (außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung) lag die durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra über 0,6 µm und es kam zu Ablösungen an den Bindungsgrenzflächen zwischen den Elektroden **71** und dem Substrat. Bei der Probe Nr. 103 (außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung), bei der das Siliciumnitrid-Substrat im Zustand nach der Sinterung vorlag, traten Poren und eine raue Beschaffenheit auf. Somit ergab sich eine große durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra. Demgemäß traten Risse am isolierenden Siliciumnitrid-Substrat auf. Die Ausbreitung der Risse führte zu Ablösungen an den Bindungsgrenzflächen zwischen den Elektroden **71** und dem Substrat.

[0137] In den vorstehenden Beispielen wurden die nach der Sinterung entstandenen Oberflächenschichten durch Schleifen der gesinterten Siliciumnitrid-Substrate an den Oberflächenbereichen, mit denen die Elektroden **71** verbunden wurden, entfernt, wodurch man eine durchschnittliche Mittellinien-Rauigkeit Ra von 0,01–0,6 µm an den Oberflächenbereichen, an denen die nach der Sinterung entstandenen Oberflächenschichten entfernt worden waren, erhielt. Somit lässt sich durch Schleifen der Oberflächen, mit denen die Elektroden **71** verbunden werden, die Dicke des isolierenden Siliciumnitrid-Substrats **70** mit hoher Genauigkeit einstellen, womit eine Eignung für Produkte, wie thermoelektrische Module, bei denen hohe Genauigkeitsanforderungen gestellt werden, gegeben ist. Erfindungsgemäß kann der Schleifvorgang selbstverständlich zumindest an den Bereichen, mit denen die Elektroden **71** verbunden werden, durchgeführt werden.

[0138] Da, wie vorstehend ausführlich beschrieben, der erfindungsgemäße gesinterte Siliciumnitrid-Körper von Natur aus eine hohe Festigkeit und Zähigkeit sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist, zeigt er eine hervorragende Beschaffenheit in Bezug auf Wärmeschockbeständigkeit und Wärmewechselfestigkeit. Wenn daher der erfindungsgemäße Siliciumnitrid-Sinterkörper als Substrat für Halbleiterelemente verwendet wird, kommt es auch bei wiederholten thermischen Zyklen aufgrund des Betriebs der Halbleiterelemente zu keiner Rissbildung.

[0139] Da ferner das erfindungsgemäße gesinterte Siliciumnitrid-Substrat eine Oberflächentextur aufweist, die sich für eine Bindung an metallische Leiterplatten aus Kupfer, Aluminium und dergl. eignet, ergibt sich eine äußerst hohe Bindungsfestigkeit der metallischen Leiterplatte am Siliciumnitrid-Substrat. Demgemäß kommt es in erfindungsgemäßen Leiterplatten, bei denen die metallische Leiterplatte mit dem gesinterten Siliciumnitrid-Substrat verbunden ist, weder zu Rissbildungen im Substrat noch zu Ablöseerscheinungen der metallischen Leiterplatte, selbst wenn das Substrat wiederholten thermischen Zyklen aufgrund des Betriebs der Halbleiterelemente ausgesetzt wird.

[0140] Der erfindungsgemäße thermoelektrische Modulbaustein weist eine hervorragende Wärmewechselfestigkeit auf, da die nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht vom isolierenden Siliciumnitrid-Substrat entfernt worden ist und die Oberflächenrauigkeit des isolierenden Siliciumnitrid-Substrats auf einen geeigneten Bereich eingestellt worden ist. Somit weist das erfindungsgemäße thermoelektrische Modul eine lange Lebensdauer und eine hohe Zuverlässigkeit auf.

Patentansprüche

1. Siliciumnitrid-Sinterkörper, enthaltend Mg und mindestens ein aus der Gruppe La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu und Yb ausgewähltes Seltenerdelement, wobei der umgerechnete Gesamtoxidgehalt

der genannten Elemente 0,6–7 Gew.-% beträgt, wobei Mg in MgO und die Seltenerdelemente in Seltenerdoxide RE_xO_y umgerechnet sind, wobei der Sinterkörper eine Oberflächentextur mit einer durchschnittlichen Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra von 0,2–20 μm aufweist und im Wesentlichen aus Siliciumnitrid-Körnern und Korngrenzschichten besteht, wobei der Flächenanteil der Siliciumnitrid-Körner in einer Sinterkörper-Oberfläche 70% oder mehr des gesamten Flächenanteils der Siliciumnitrid-Körner und der Korngrenzschichten beträgt.

2. Siliciumnitrid-Sinterkörper, bei dem Nanoteilchen, die aus Mg, mindestens einem aus der Gruppe La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu und Yb ausgewählten Seltenerdelement und O zusammengesetzt sind und eine durchschnittliche Teilchengröße von 100 nm oder weniger aufweisen, in Siliciumnitrid-Körnern ausgefällt sind.

3. Siliciumnitrid-Sinterkörper nach Anspruch 2, wobei die einzelnen Nanoteilchen aus einem Kern und einem Randbereich, die unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, bestehen.

4. Siliciumnitrid-Sinterkörper nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Nanoteilchen eine amorphe Beschaffenheit aufweisen.

5. Siliciumnitrid-Sinterkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, mit einer Wärmeleitfähigkeit von 100 W/mK oder mehr und einer Dreipunkt-Biegefestigkeit von 600 MPa oder mehr bei Raumtemperatur.

6. Siliciumnitrid-Sinterkörper nach Anspruch 1, wobei der Abstand L zwischen dem höchsten Gipfel der Siliciumnitrid-Körner, die an einer Oberfläche frei liegen, und dem tiefsten Tal oder Siliciumnitrid-Körner oder der Korngrenzflächen 1–40 μm beträgt.

7. Leiterplatte von hoher Festigkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit, enthaltend ein Substrat aus einem Siliciumnitrid-Sinterkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und eine metallische Leiterplatte, die an mindestens eine Oberfläche des Substrats gebunden ist.

8. Leiterplatte nach Anspruch 7, wobei die metallische Leiterplatte aus Al oder Cu gefertigt ist.

9. Leiterplatte nach Anspruch 7 oder 8, wobei eine nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht vom elektrisch isolierenden Substrat zumindest an den Bindungsbereichen der Elektroden mit der elektrisch isolierenden Substratoberfläche entfernt worden ist; und wobei die elektrisch isolierende Substratoberfläche, von der die nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht entfernt worden ist, eine durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra von 0,01–0,6 μm aufweist.

10. Thermoelektrisches Modul, umfassend ein elektrisch isolierendes Substrat, an das elektrisch isolierende Substrat gebundene Elektroden und in Serie miteinander über die Elektroden verbundene thermoelektrische Halbleiterelemente vom p-Typ und vom n-Typ; wobei es sich beim elektrisch isolierenden Substrat um einen Siliciumnitrid-Sinterkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6 handelt; wobei eine nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht mindestens von den Bindungsbereichen der Elektroden an der elektrisch isolierenden Substratoberfläche entfernt worden ist; wobei die elektrisch isolierende Substratoberfläche, von der die nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht entfernt worden ist, eine durchschnittliche Mittellinien-Oberflächenrauigkeit Ra von 0,01–0,6 μm aufweist.

11. Thermoelektrisches Modul nach Anspruch 10, wobei an einer elektrisch isolierenden Substratoberfläche, von der die nach der Sinterung entstandene Oberflächenschicht entfernt worden ist, die Bindungsbereiche der Elektroden mit einer Plattierungsschicht aus Nickel oder einer Nickellegierung beschichtet sind.

Es folgen 8 Seiten Zeichnungen

Fig. 1



7.5 μm

Fig. 2

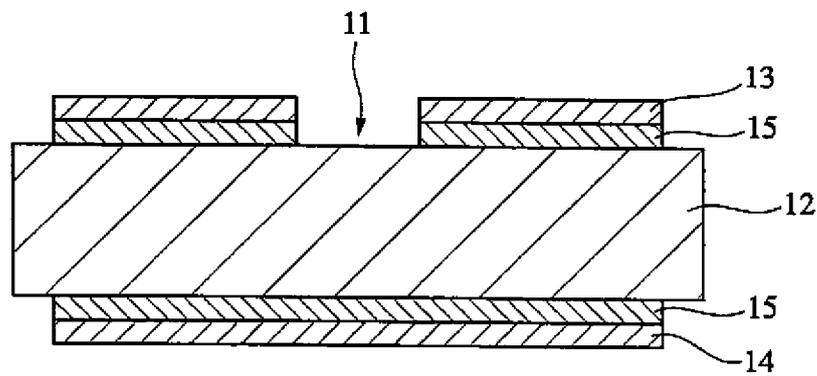


Fig. 3(a)



Fig. 3(b)



Fig. 4

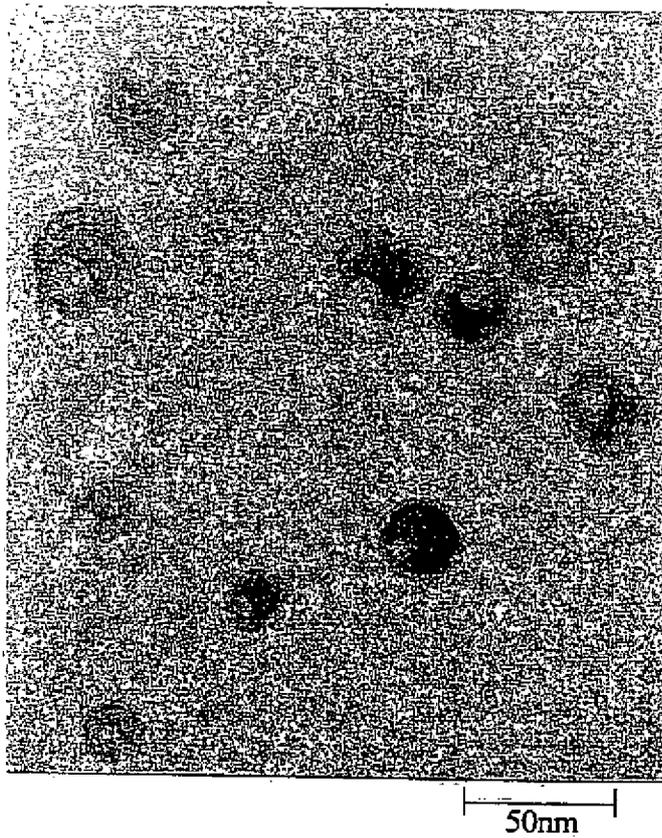


Fig. 5

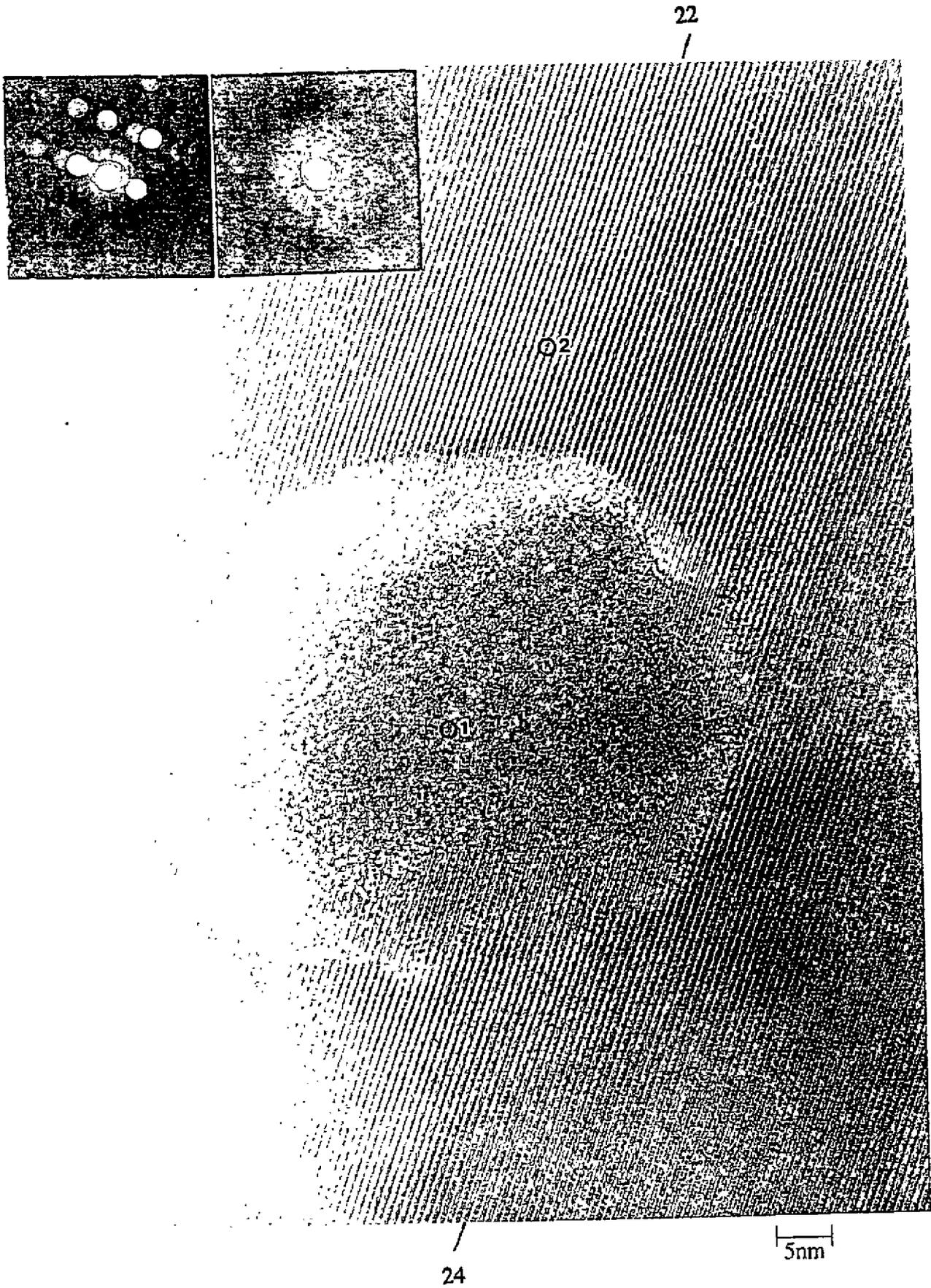


Fig. 6

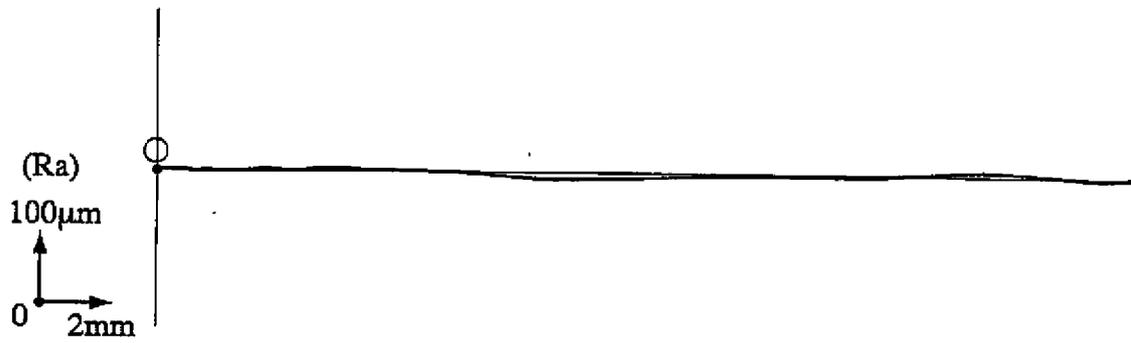


Fig. 7(a)



Fig. 7(b)

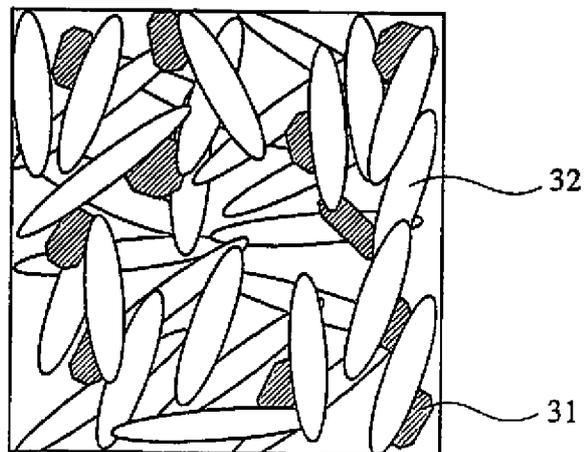


Fig. 8(a)

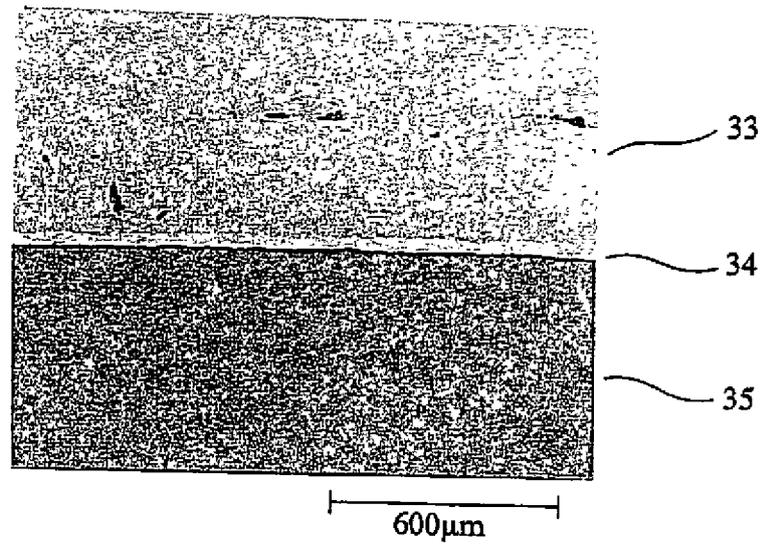


Fig. 8(b)

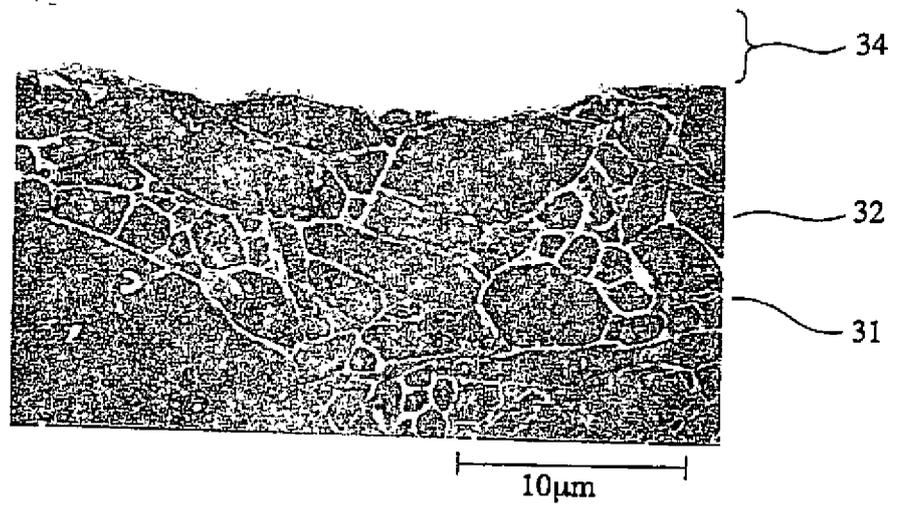


Fig. 8(c)

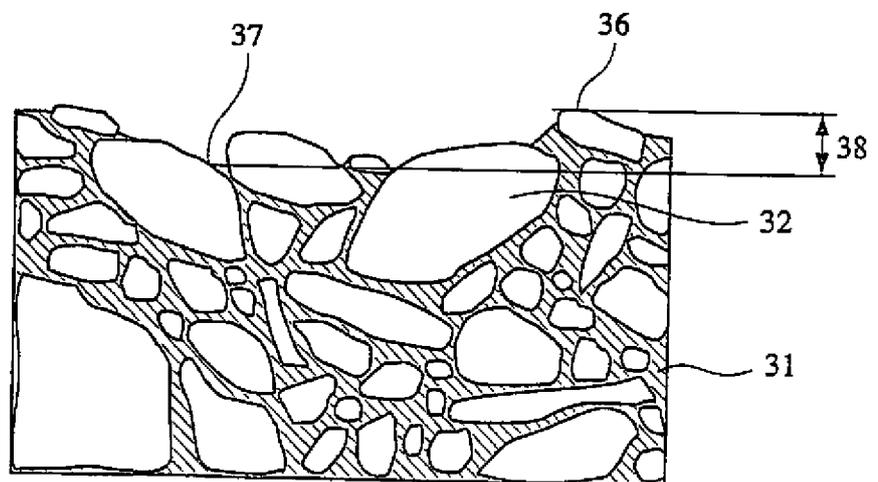


Fig. 9

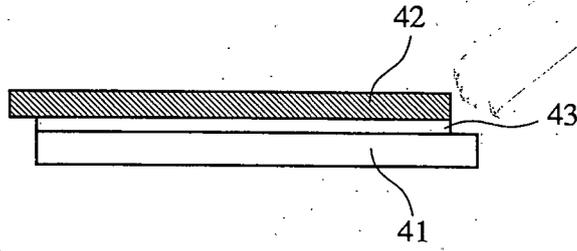


Fig. 10

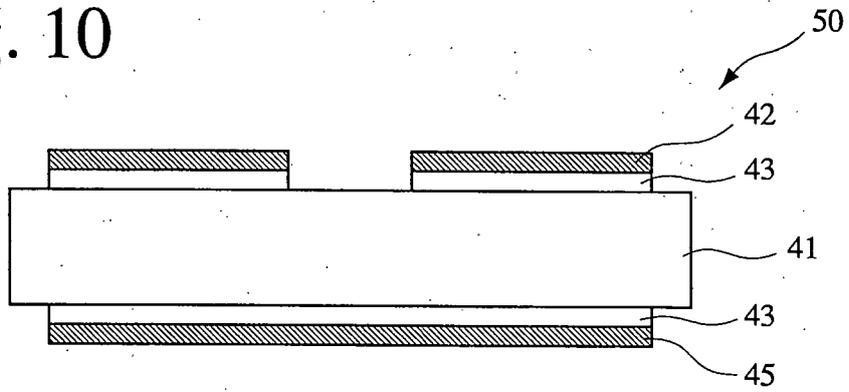


Fig. 11

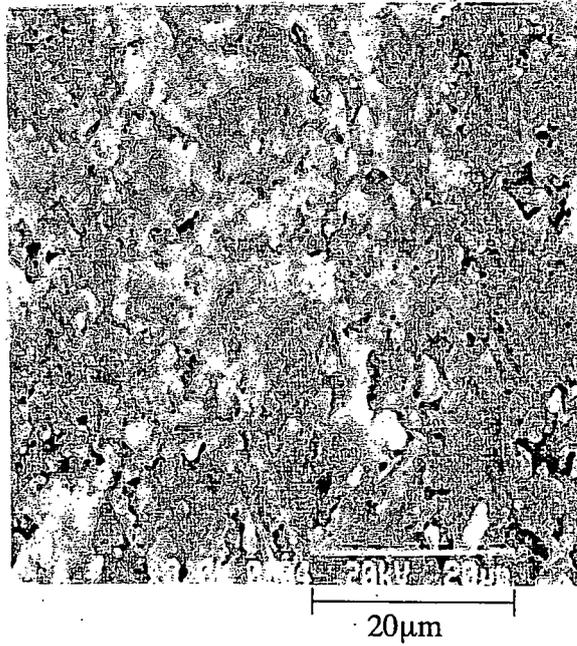


Fig. 12

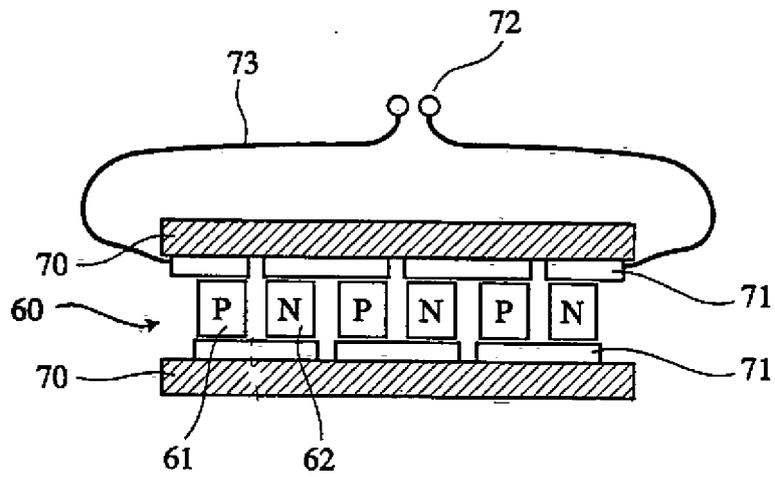


Fig. 13

