

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/584



[12] 发明专利说明书

C04B 35/64 C01B 21/068

H01L 23/12 H01L 35/00

[21] ZL 专利号 01137963.4

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1192989C

[22] 申请日 2001.9.20 [21] 申请号 01137963.4

[30] 优先权

[32] 2000.9.20 [33] JP [31] 284957/2000

[32] 2000.10.26 [33] JP [31] 326489/2000

[71] 专利权人 日立金属株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 今村寿之 滨吉繁幸 川田常宏

祖父江昌久

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 8 页

[54] 发明名称 氮化硅粉、其烧结体、基板、及由此的电路板和热电元件模块

[57] 摘要

本文涉及氮化硅粉、其烧结体、基板以及含该基板的电路板和热元件模块。含有 Mg 和从 La、Y、Gd 以及 Yb 组成的一组中选择的至少一种稀土类元素，在将 Mg 换算为 MgO，将稀土类元素换算为稀土类氧化物 (RE_xO_y) 时，上述元素的氧化物换算含量的总计为 0.6~7 重量%的氮化硅烧结体。氮化硅烧结体是把 β 比率为 30~100%、含氧量小于 0.5 重量%、平均粒径为 0.2~10 μm、长宽比小于 10 的第 1 氮化硅粉末 1~50 重量分 and 平均粒径为 0.2~4 μm 的 α 型第 2 氮化硅粉末 99~50 重量分，在 1,800℃ 以上的温度以及 5 个大气压以上压力的氮气气氛中烧结制造的。

ISSN 1008-4274

1. 一种氮化硅粉末, 其特征在于:

5 从使用 Cu-K α 线的 X 线衍射强度比, 由下式(1)求出氮化硅粉末中存在的 β 型结晶相的 β 比率为 30~100%,

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

$I_{\beta(101)}$: β 型 Si_3N_4 的(101)面衍射峰强度,

$I_{\beta(210)}$: β 型 Si_3N_4 的(210)面衍射峰强度,

$I_{\alpha(102)}$: α 型 Si_3N_4 的(102)面衍射峰强度,

10 $I_{\alpha(210)}$: α 型 Si_3N_4 的(210)面衍射峰强度,

含氧量小于 0.5 重量%, 平均粒径为 0.2~10 μm , 长宽比小于 10。

2. 权利要求 1 所述的氮化硅粉末, 其特征在于:

Fe 含量和 Al 含量分别小于 100ppm。

3. 一种氮化硅粉末的制造方法, 其特征在于:

15 将按 SiO_2 换算含有 0.02~1.0 重量%的氧, 比表面积大于 0.5 m^2/g 的氮化硅原料粉末, 在氮气或由氮气和氢气构成的非氧化性气氛中用 1,800 $^\circ\text{C}$ 以上的温度进行热处理。

4. 权利要求 3 所述的氮化硅粉末制造方法, 其特征在于:

20 在热处理后的粉末中, 未经粉碎而通过网眼 1mm 筛的粉末比例大于 80 重量%。

5. 一种氮化硅烧结体, 其特征在于: 含有 Mg, 和从 La、Y、Gd 以及 Yb 组成的一组中选择的至少一种稀土类元素, 在将 Mg 换算为 MgO, 将稀土类元素换算为稀土类氧化物(RE_xO_y)时, 上述元素的氧化物换算含量的总计为 0.6~7 重量%。

25 6. 一种氮化硅烧结体, 其特征在于:

在倍率 10,000 以上的透射型电子显微镜照片中, 在氮化硅粒子内存在平均粒径小于 100nm 的微细粒子, 该微细粒子由 Mg 和从 La、Y、Gd 以及 Yb 所构成的一组中选择的至少一种稀土类元素和 O 构成。

7. 权利要求 6 所述的氮化硅烧结体, 其特征在于:

30 上述微细粒子由组成不同的核和周边部分构成。

8. 权利要求 6 或权利要求 7 所述的氮化硅烧结体, 其特征在于:

上述微细粒子是非晶体。

9. 权利要求 5~8 的任一项所述的氮化硅烧结体, 其特征在于:

常温下导热率为 100 W/(m·K)以上, 常温下 3 点弯曲强度大于 600MPa。

10. 一种氮化硅烧结体的制造方法, 其特征在于:

- 5 把从使用 Cu-K α 线的 X 线衍射强度比, 由下式(1)求出氮化硅粉末中存在的 β 型结晶相的 β 比率为 30~100%,

$$\beta \text{ 比率}(\%) = \left[\frac{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)} + I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)}} \right] \times 100 \quad (1)$$

$I_{\beta(101)}$: β 型 Si_3N_4 的(101)面衍射峰强度,

$I_{\beta(210)}$: β 型 Si_3N_4 的(210)面衍射峰强度,

- 10 $I_{\alpha(102)}$: α 型 Si_3N_4 的(102)面衍射峰强度,

$I_{\alpha(210)}$: α 型 Si_3N_4 的(210)面衍射峰强度,

- 15 含氧量小于 0.5 重量%、平均粒径为 0.2~10 μm 、长宽比小于 10 的第 1 氮化硅粉末 1~50 份(重量)和平均粒径为 0.2~4 μm 的 α 型第 2 氮化硅粉末 99~50 份(重量), 在 1,800 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度以及 5 个大气压以上压力下的氮气氛中进行烧结。

11. 权利要求 10 所述的氮化硅烧结体的制造方法, 其特征在于:

在 1,650~1,850 $^{\circ}\text{C}$ 温度和 5 个大气压以上压力的氮气氛中进行预烧结。

12. 一种氮化硅基板, 由权利要求 5~9 的任一项所述的氮化硅烧结体构成, 其特征在于:

- 20 具有中心线平均表面粗糙度 Ra 为 0.2~20 μm 的表面性质。

13. 权利要求 12 所述的氮化硅基板, 其特征在于:

氮化硅基板实质上由氮化硅粒子和晶粒边界相所组成的氮化硅烧结体构成, 将基板表面的上述氮化硅粒子和上述晶粒边界相的总面积占有率作为 100%, 则氮化硅粒子的面积占有率为 70~100%。

- 25 14. 权利要求 12 或 13 所述的氮化硅基板, 其特征在于:

露在表面的氮化硅粒子的最高处顶部和氮化硅粒子或晶粒边界相的最低谷底部的距离 L 是 1~40 μm 。

15. 一种高强度高导热性的电路板, 其特征在于: 权利要求 12~14 任一项所述的氮化硅基板的至少一面接合金属电路板而构成。

- 30 16. 权利要求 15 所述的电路板, 其特征在于:

上述金属电路板由 Al 或 Cu 制成。

17. 一种电路基板，其由绝缘基板接合金属电路板构成，其特征在于：所述绝缘基板是权利要求 12~14 任一项所述的氮化硅基板，在该绝缘基板表面中至少在与上述电极的接合区域中除去了烧结表面，除去上述烧结表面的表面中心线平均表面粗糙度 Ra 为 0.01~0.6 μ m。

5 18. 一种热电变换模块，其特征在于：

经接合在绝缘基板上的电极，直接与 P 型和 N 型热电变换元件串联连接，上述绝缘基板是权利要求 12~14 任一项所述的氮化硅基板，在上述绝缘基板表面中至少在与上述电极的接合区域中除去了烧结表面，除去上述烧结表面的表面中心线平均表面粗糙度 Ra 为 0.01~0.6 μ m。

10 19. 权利要求 18 所述的热电变换模块，其特征在于：

在除去上述烧结表面的表面部分中，在与上述电极的接合区域，形成由镍或镍合金组成的电镀底层。

氮化硅粉、其烧结体、基板、及
由此的电路板和热电元件模块

5

发明领域

本发明涉及作为半导体用基板和发热元件用散热器等电子产品用部件、普通机械用部件、熔金属用部件或热力装置用部件等结构用部件合适的高强度、高导热性氮化硅烧结体及其制造方法、该制造方法中所用的氮化硅粉末及其制造方法、以及使用这种氮化硅烧结体构成的电路基板和热电元件模块。

现有技术

氮化硅烧结体除了高温强度特性和耐摩性等机械特性之外，因其耐热性、低热膨胀性、耐热冲击性以及金属的耐腐蚀性优越，所以一直用于燃气轮机用部件、发动机用部件、炼钢用机械部件、或浸渍到金属溶液的浸渍部件等各种结构用部件。另外，利用高绝缘性，还作为电绝缘材料使用。

最近，随着高频晶体管、功率 IC 等发热量大的半导体元件的发展，越来越需要不仅有电绝缘性，还有较好的放热特性的(较高的导热率)的陶瓷基板。作为这样的陶瓷基板已经使用氧化铝基板，但氧化铝基板机械强度和抗破坏韧性等差，有时会在组合基板单元的工艺中被破坏。

还有，在用将硅半导体元件安装到氧化铝基板的电路基板时，由于硅和氧化铝基板的热膨胀率相差大，所以，由于热循环，氧化铝基板产生裂缝或破裂，从而降低安装的可靠性。

在这样的情况下，虽然导热率比氧化铝差，但机械强度、抗破坏韧性以及耐热疲劳性优越的高导热性氮化硅烧结体已引起人们注意，提出了各种方案。

例如，特开平 4-175268 号记载了实质上由氮化硅构成，作为杂质所含的铝和氧都小于 3.5 重量%，密度大于 $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ ，导热率大于 $40\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

的氮化硅烧结体。该氮化硅烧结体虽然导热率大于 $40\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，但希望高强度氮化硅烧结体导热率能够更大。

特开平 9-30866 号记载了由 85~99 重量%的 β 型氮化硅粒子和其余部分由氧化物或氧氮化物的晶粒边界相构成的，在晶粒边界相中含有 0.5~10 重量%的从 Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er 和 Yb 所构成的组选择的至少一种元素，晶粒边界相中的 Al 含量小于 1 重量%，气孔率小于 5%，而且在 β 型氮化硅粒子中短轴直径 $5\mu\text{m}$ 以上的比例为 10~60 体积%的氮化硅烧结体。

另外，特开平 10-194842 号记载了在原料粉末中预先添加柱状的氮化硅粒子或须晶，利用刮刀片法或挤压成型法形成使该粒子或须晶二维定向的成型体，并通过烧结，使导热具有各向异性而提高了特定方向的导热率的氮化硅烧结体。

但是，在特开平 9-30866 号和特开平 10-194842 号记载的方法中，由于在氮化硅烧结体中形成巨大的柱状粒子，所以需要预先添加作为生长核的种晶或须晶，并在 2000°C 以上和 10.1MPa (100 气压) 以上的氮氛围中进行烧结。

因此，需要热压机或 HIP 等特殊的高温、高压设备，从而导致烧结体的成本上升。另外，用于使氮化硅粒子定向，制成成型体的成形处理复杂，所以生产率明显降低。

J. Ceram. Soc. Japan, 101[9]1078-80(1993)记载了作为赋予氮化硅以良好的导热率或良好地平衡的弯曲强度和破坏韧性的微结构的 β 氮化硅粉末的制造方法，把氮化硅原料粉末与规定量的 Y_2O_3 和 SiO_2 混合，并在氮气等非氧化性气氛中烧结混合物的方法。

但是，该方法由于作为碎渣使用的 Y_2O_3 量和 SiO_2 量多，所以得到的处理粉末凝集，从而需要用研钵等粉碎。

另外，需要用于除去附着在氮化硅粒子表面的氧化物的酸处理，以及用于调整粒度的分级处理，工艺复杂。另外，在所得到的氮化硅粉末中上述氧化物固溶，也是个问题。

特开平 6-263410 号公开了通过非氧化性气氛中，用大于 $1,500^\circ\text{C}$ 的温度热处理按 SiO_2 换算含有 2~5 重量%的氧、比表面积 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上的氮化硅粉末，在工业上廉价制造把 β 比率提高到 95% 以上的氮化硅粉末的方法。

该文献记载了在氮化硅粉末的含氧量按 SiO_2 换算不到 2 重量%时, 氮化硅粉末的 β 比率增大效果小, 而且 β 比率容易产生偏差, 在含氧量按 SiO_2 换算超 5 重量%时, 在热处理后的氮化硅粉末中残留 SiO_2 , 氮化硅粉末的特性变差。另外, 记载有为了均匀且用短时间进行处理, 微粉的比表面积大于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 是理想的。

5 但是, 特开平 6-263410 号的实施例中, 由于为了用低温且短时间完成处理, 使用按 SiO_2 换算含有 2~5 重量%氧的氮化硅原料粉末, 所得的氮化硅粉末的含氧量大于 1.2 重量%。另外, 为了调整原料粉末的含氧量, 或预先添加 SiO_2 粉末, 或在氧气氛中进行热处理。

10 而且, 由于所得到的氮化硅粉末通过热处理发生凝集, 所以需要球磨机、辊式破碎机等加以粉碎。

日本陶瓷协会的 1998 年年会讲演预稿集 2B04 记载了通过在 10 个大气压的氮气中用 $2,000^\circ\text{C}$ 烧结氮化硅粉末的成型体之后, 在 300 个大气压和 $2,200^\circ\text{C}$ 的高温高压氮气中进行热处理, 得到具有 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上的高导热率的氮化硅烧结体。

15 该文献记载了高导热性的呈现, 除了烧结体中的氮化硅粒子的生长之外, 还与因高温热处理使氮化硅粒子内六角形的析出相有关。

具体说来, 在烧结和粒子生长时, Y-Nd-Si-O 构成的助烧结剂固溶在氮化硅粒子内, 在高温下热处理及冷却时, 在氮化硅粒子内析出 Y-Nd-Si-O 组成的非晶相, 而且, 为了使析出物的一部分结晶, 氮化硅粒子的纯度要高。

20 但是, 为了得到上述高导热性氮化硅烧结体, 需要高温高压装置, 从而导致成本上升。而且, 由于在烧结后进行热处理, 从而生产率明显降低。另外, 对于上述烧结体中的氮化硅粒子内的析出相没有进行详细的组成分析和观察, 不能确定与提高导热率的相关性。

25 而且, 对在上述氮化硅基板上形成铜电路板的电路基板, 为了提高耐冷热循环性, 对形成铝电路板构成的电路基板进行了各种研究。

例如, 对铜电路板, 特开平 6-216481 号记载了, 通过含有活性金属的接合金属层, 在导热率为 $60\sim 180\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的氮化硅基板的表面上整体接合铜电路板而构成陶瓷铜电路板。该电路板通过使用 1~10 重量%的从 30 15~30 重量%的 Cu、Ti、Zr、Hf 以及 Nb 组成的一组中选择的至少一种活性金属, 其余部分实质上由 Ag 组成的钎焊料, 提高铜电路板和氮化硅基板

之间的接合强度。

特开平 8-319187 号记载了, 将通过在大气中在 150~360℃温度范围进行氧化处理形成的氧化铜层的铜电路板配置在氮化硅基板表面的规定位置, 加热到低于铜的熔点(1,083℃)而且大于铜-氧化铜的共晶温度(1.065℃)的温度, 以生成的 Cu-O 共晶化合物液相作为粘合剂, 将铜电路板直接接合到氮化硅基板的所谓 DBC(Direct Bonding Copper)电路基板。

该电路基板, 由于将铜板直接接合到氮化硅基板上, 所以在金属电路板和氮化硅基板之间不存在粘合剂和钎焊料那样的夹杂物。

从而, 具有两者间的热电阻低, 将安装在金属电路基板上的半导体元件的发热迅速散发到系统外部的优点。

另外, 对于铝电路基板, 特开平 10-65296 号记载了具有 Si_3N_4 陶瓷基板和, 经 Al-Si 钎焊料分别粘接到上述陶瓷基板两面的铝板的电路基板。在该电路基板进行冷热循环时, 由于作用到陶瓷基板的热应力小, 所以在陶瓷基板不产生裂纹。

但是, 在有关电路基板的上述文献中, 没有研究支配铜或铝金属电路板和氮化硅基板的接合状态的氮化硅基板的表面形态。上述任一接合方法如果不调整氮化硅基板的表面形态, 则金属电路板和氮化硅基板的接合强度和耐冷热循环性产生偏差, 从而不能得到可靠性高的电路基板。

图 13 示出使用上述陶瓷基板作为绝缘基板之热电变换模块之一例。热电变换元件 60 由 P 型热电变换元件 61 和 N 型热电变换元件 62 构成, 两个元件 61、62 通过在绝缘基板 70 上接合的电极 71, 与 PNP... 串联连接。对端子 72 施加直流电压, 经导线 73 和电极 71 对热电变换元件 60 通电, 则电流从 P 型热电变换元件 61 流向 N 型热电变换元件 62 的一侧发热, 相反, 电流从 N 型热电变换元件 62 流向 P 型热电变换元件 61 的一侧吸热。将该现象称为珀尔帖(ペルチエ)效应。由于该珀尔帖效应, 接合到发热一侧的绝缘基板 70 被加热, 接合到吸热一侧的绝缘基板 70 被冷却。热电变换模块中, 通过改变施加给端子 72 的直流极性, 改变发热一侧和吸热一侧。另外, 热电交换模块中, 如果使 2 块绝缘基板 70 的温度不同, 则在端子 72 产生电压。将该现象称为赛贝克(ゼーベック)效应。

作为绝缘基板 70 已知有使用了氮化硅绝缘基板的例子。例如, 特开平 11-349381 号记载了, 把导热率 40 W/(m·K)以上的氮化硅烧结体作为珀尔帖

元件用传热板，即用作热电变换模块的绝缘基板 70 的例子。

但是，特开平 11-349381 号没有记载提高热电变换模块的可靠性使运行稳定所需的任何技术。如果在使用氮化硅绝缘基板的热电变换模块的端子施加电压，则会导致氮化硅绝缘基板和电极的接合部剥离。

- 5 通过调查接合部的剥离，可知是因为热应力所致。即，如果对热电变换模块的端子施加直流电压，则发热一侧的氮化硅绝缘基板 70 因温度上升而膨胀，相反，吸热一侧的氮化硅绝缘基板 70 因温度下降而收缩。由此可知在氮化硅绝缘基板 70 和电极 71 的接合部产生热应力，由该热应力在接合部产生裂纹。

10

发明的目的

本发明的目的在于提供，不需进行低成本的高温高压烧结，机械强度高，导热性没有各向异性的高导热率的氮化硅烧结体。

- 15 本发明的另一目的在于通过规定氮化硅粉末的 β 比率、含氧量、杂质量以及与 α 型氮化硅粉末的混合比等，提供具有高导热率以及高机械强度的氮化硅烧结体及其制造方法。

本发明的又一目的在于提供用于制造高强度和高导热性的氮化硅粉末及其制造方法。

- 20 本发明的又一目的在于提供接合强度和耐冷热循环特性优越的电路基板以及具有适于热电元件模块制造的表面性状的氮化硅基板。

本发明的又一目的在于提供使用了上述高强度、高导热性的氮化硅烧结体的散热性好的电路基板。

本发明的又一目的在于提供在氮化硅绝缘基板和电极的接合部不产生剥离的可靠性高的热电变换模块。

25

发明的公开

- 30 鉴于上述目的而进行悉心研究的结果，本发明人发现(a)通过规定所用的氮化硅粉末的 β 比率、含氧量、杂质以及与 α 粉末的混合比等，可以得到稳定并具有 $100 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上的导热率和充分的弯曲强度的氮化硅烧结体，(b)要制造具有高导热率和高强度的氮化硅烧结体，添加特定量的提高烧结性的作为烧结助剂的 MgO 和从 La 、 Y 、 Gd 以及 Yb 所构成的一组中选

择的至少一种稀土类元素(RE)的方法是有效的,完成本发明。

即,本发明的氮化硅粉末的特征在于,

从使用 Cu-K α 线的 X 线衍射强度比,由下式(1)求出氮化硅粉末中存在的 β 型结晶相的 β 比率为 30~100%,

5

$$\beta \text{ 比率}(\%) = \left[\frac{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)} + I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)}} \right] \times 100 \quad (1)$$

$I_{\beta(101)}$: β 型 Si_3N_4 的(101)面衍射峰强度,

$I_{\beta(210)}$: β 型 Si_3N_4 的(210)面衍射峰强度,

10 $I_{\alpha(102)}$: α 型 Si_3N_4 的(102)面衍射峰强度,

$I_{\alpha(210)}$: α 型 Si_3N_4 的(210)面衍射峰强度、

含氧量小于 0.5 重量%、平均粒径为 0.2~10 μm 、长宽比小于 10。在氮化硅粉末中,Fe 含量和 Al 含量最好分别小于 100ppm。

15 本发明的氮化硅粉末制造方法的特征在于,将按 SiO_2 换算含有 0.02~1.0 重量%的氧、比表面积大于 0.5 m^2/g 的氮化硅原料粉末,在氮气或由氮气和氢气构成的非氧化性气氛中用 1,800 $^\circ\text{C}$ 以上的温度进行热处理。在热处理后的粉末中,通过网眼 1mm 筛的粉末的比例大于 80 重量%是理想的。

20 在理想的实施例中,采用的氮化硅粉末是通过使用金属硅直接氮化法、硅石还原法或硅酰亚胺分解法得到的氮化硅原料粉末,在氮气或氮气/氢气的混合气氛中,用 1,400 $^\circ\text{C}$ ~1,950 $^\circ\text{C}$ 热处理 5~20 小时来制造。

25 为了实现高 β 比率和低含氧化,热处理条件为 1,800 $^\circ\text{C}$ ~1,950 $^\circ\text{C}$ ×1~20 小时,特别是 5~20 小时是理想的。另外,在 1,800 $^\circ\text{C}$ 以上的热处理中,为了避免氮化硅分解,最好在 0.5MPa(5 个大气压)以上的氮气或氮气/氢气气氛中进行热处理。

为了使热处理后的含氧量小于 0.5 重量%,特别是使其在 0.2~0.5 重量%的范围内,使氮化硅原料粉末中的氧含量按 SiO_2 换算小于 2 重量%是理想的。

30 为了尽量减少 Fe、Al 等杂质量,采用酰亚胺分解法制成的高纯度氮化硅原料粉末是理想的。充填原料粉末的容器可以是碳制或 BN 制的任何一种,但在使用碳制加热器和碳制绝缘材料方法的热处理炉的情况下,为了

防止过度成为 CO 还原性气氛，最好是 BN 制容器。

本发明的氮化硅粉末由于是由含氧量少的原料粉末制造，所以作为烧结助剂作用的 SiO₂ 含量少。

而且，从 α 型氮化硅粉末到 β 型氮化硅粉末的相转移，由于在氮化硅粉末表面的吸附或固溶在粉末中的氧，在热处理过程中因挥发的所谓气相反应而引起，所以氮化硅粉末的含氧量低，热处理后也不凝集，不需要粉碎及除去表面氧化物的酸处理工序。

另外，由于作为用于粒子生长的烧结助剂不使用 Y₂O₃ 等氧化物，所以可以避免这些烧结助剂固溶到氮化硅粉末内。

10 本发明的高强度、高导热性氮化硅烧结体含有 Mg 和从 La、Y、Gd 以及 Yb 所构成的一组中选择的至少一种稀土类元素，在将 Mg 换算为 MgO，将稀土类元素换算为稀土类氧化物(RE_xO_y)时，上述元素氧化物换算的含量总计为 0.6~7 重量%。

15 氧化物换算的含量总计在不到 0.6 重量%时，烧结时不够致密，相对密度低至 95%。另外，大于 7 重量%时，氮化硅烧结体中的低导热性晶粒边界相的量过剩，烧结体导热率不到 100 W/(m·K)。最好总氧化物换算含量是 0.6~4 重量%。

20 本发明的氮化硅烧结体的特征在于，在常温下导热率为 100 W/(m·K) 以上，在常温下 3 点弯曲强度大于 600MPa。常温的导热率最好为 100~300 W/(m·K)，常温的 3 点弯曲强度最好为 600~1,500MPa。

25 通过放大 10,000 倍以上的透射型电子显微镜，可以确认本发明的氮化硅烧结体的氮化硅粒子内有小于 100nm 的平均粒径的微细粒子。该微细粒子由 Mg 和从 La、Y、Gd 以及 Yb 所构成的一组中选择的至少一种稀土类元素和 O 构成。微细粒子最好由组成不同的核和周边部分构成。微细粒子最好是非晶的。

微细粒子在烧结过程中，与氮化硅粒子的粒子生长同时进入粒子内的极少量的烧结助剂，在热处理或烧结中再析出到氮化硅粒子内，提高氮化硅粒子本身的导热性。

30 因此，如果在氮化硅粒子内存在微细粒子，则提高氮化硅烧结体的导热率。

本发明的氮化硅烧结体的制造方法其特征在于，

把从使用 Cu-K α 线的 X 线衍射强度比, 由下式(1)求出氮化硅粉末中存在的 β 型结晶相的 β 比率为 30~100%,

$$\beta \text{ 比率} (\%) = \left[\frac{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)} + I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)}} \right] \times 100 \quad (1)$$

- 5 $I_{\beta(101)}$: β 型 Si_3N_4 的(101)面衍射峰强度,
 $I_{\beta(210)}$: β 型 Si_3N_4 的(210)面衍射峰强度,
 $I_{\alpha(102)}$: α 型 Si_3N_4 的(102)面衍射峰强度,
 $I_{\alpha(210)}$: α 型 Si_3N_4 的(210)面衍射峰强度,

- 10 含氧量小于 0.5 重量%, 平均粒径为 0.2~10 μm , 长宽比小于 10 的第 1 氮化硅粉末 1~50 份(重量)和, 平均粒径为 0.2~4 μm 的 α 型第 2 氮化硅粉末 99~50 份(重量)加以混合, 在 1,800 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度以及 5 个大气压以上压力的氮气气氛中烧结。

- 15 第 1 氮化硅粉末的 β 比率小于 30% 时, 作为生长核作用的第 1 氮化硅, 其作用是不是的, 所以导致氮化硅烧结体内粒子生长异常, 在所得氮化硅烧结体的微组织中, 大的粒子不能均匀分散, 所得的氮化硅烧结体的弯曲强度低。

在第 1 氮化硅粉末的平均粒径小于 0.2 μm 时, 同样不能得到柱状粒子具有均匀发达的微组织的高导热率以及高弯曲强度的氮化硅烧结体。

- 20 另一方面, 在第 1 氮化硅粉末的平均粒径大于 10 μm 时, 阻碍烧结体的致密化。

在第 1 氮化硅粉末的长宽比大于 10 时, 阻碍氮化硅烧结体的致密化, 常温下的 3 点弯曲强度低于 600MPa。

- 25 如果在 1,650~1,900 $^{\circ}\text{C}$, 特别是在 1750~1850 $^{\circ}\text{C}$ 温度预先烧成氮化硅成型体, 接着, 在 1,850~1,950 $^{\circ}\text{C}$ 温度和 0.5MPa(5 个大气压)以上压力的氮气气氛中烧结或热处理 10 小时以上, 则得到具有大于 100 W/(m \cdot K) 的高导热率的氮化硅烧结体, 另外, 如果在相同条件下烧结或热处理 20 小时以上, 则得到具有大于 120 W/(m \cdot K) 的高导热率的氮化硅烧结体。

- 30 通过这样长时间的烧结或热处理使其具有高导热性是利用氮化硅粒子的生长和蒸气压高的 MgO 为主体的晶粒边界相成分有效挥发的复合效应所造成的。

本发明的氮化硅基板的特征在于,中心线平均表面粗糙度Ra具有0.2~20 μm 的表面性状。Ra大于20 μm 时,在氮化硅基板接合金属电路板时,在局部接合界面生成空穴,明显降低接合强度。另一方面,在Ra小于0.2 μm 时,虽然可以抑制生成空穴,但由于不能得到锚环的复合效果,所以仍然不能得到充分的接合强度。

5 本发明的氮化硅基板实质上是由氮化硅粒子和晶粒边界相所构成的氮化硅烧结体构成的,将基板表面的上述氮化硅粒子和上述晶粒边界相的总面积率作为100%,则氮化硅粒子的面积占有率为70~100%是理想的。满足该条件的氮化硅基板具有优越的耐热冲击性和耐热疲劳性。

10 露在表面的氮化硅粒子的最高部分和氮化硅粒子或晶粒边界相的最低谷底部分的距离L最好是1~40 μm 。距离L大于40 μm 时,在氮化硅基板和金属电路板的局部接合界面产生空穴,接合强度低。另外,在小于1 μm 时,虽然可以抑制空穴的生成,但由于不能得到锚环的复合效果,所以仍然不能得到充分的接合强度。

15 耐热冲击性、耐热循环性以及散热性优越的本发明的电路基板的特征在于,在高强度、高导热性氮化硅烧结体所构成的基板上接合金属电路板,上述氮化硅烧结体含有Mg和从La、Y、Gd以及Yb所构成的一组中选择的至少一种稀土族元素,在将Mg换算为MgO,将稀土类元素换算为稀土类氧化物(RE_xO_y) 时,上述元素的氧化物换算含量总计为0.6~7重量%。金属电路板最好由Al或Cu构成。

20 本发明的热电变换模块的特征在于,通过接合在绝缘基板上的电极,串联连接P型和N型热电变换元件,上述绝缘基板由氮化硅烧结体构成,至少在绝缘基板表面的上述电极的接合区域,除去烧结表面,除去烧结表面后的表面中心线平均表面粗糙度Ra为0.01~0.6 μm 。

25 如果在绝缘基板上使用烧结的原样氮化硅烧结体,则在氮化硅基板的表面(烧结表面)存在的粗大的气孔和凹凸成为应力集中源,从此处产生裂纹。可知特别在电极和氮化硅基板的接合部,在氮化硅绝缘基板和电极的界面附近该裂纹扩大。

30 在氮化硅粉末成型体的表面不仅容易产生粗大的气孔和凹凸,即使在成型体的烧结工序中,由于与气氛气体的反应,容易产生粗大的气孔和凹凸,所以,一般在氮化硅烧结体的烧结表面存在约50 μm 以上的粗大的气孔和凹

凸。这样的粗大的气孔和凹凸在力学上成为应力集中源，气孔和凹凸的尺寸越大，低应力更容易产生裂纹。通过除去氮化硅基板的含有粗大的气孔和凹凸的烧结表面，可以抑制在与氮化硅基板的电极的接合部因热应力产生裂纹。因此，如果在基板上使用通过研磨除去具有粗大的气孔和凹凸的烧结表面的氮化硅烧结体，则难以产生裂纹的电路基板和热电变换模块可以实现。

接合在氮化硅基板上的电极经电镀层焊接到基板的接合面上，但电极容易从电镀层剥离。为了提高对基板的电镀底层的附着力，已知底层表面粗糙度很重要。因此，观察除去了烧结表面的氮化硅基板的表面粗糙度的结果可知，如果中心线表面粗糙度 Ra 为 $0.01\sim 0.6\mu\text{m}$ ，则电极难以剥离。如果使 Ra 小于 $0.01\mu\text{m}$ ，不仅研磨成本高，而且基板表面过于平滑，反而电镀层和电极的接合强度变低。另外，如果 Ra 大于 $0.6\mu\text{m}$ ，则基板表面过于粗糙，与电镀层的接合强度变低，在接合面电极仍然容易剥离。如果表面粗糙度 Ra 是 $0.01\sim 0.6\mu\text{m}$ 左右，则表面的气孔和凹凸成为应力集中源，从而不在基板产生裂纹。

从研磨效率的观点看，中心线平均表面粗糙度 Ra 为 $0.01\sim 0.6\mu\text{m}$ 的氮化硅基板的表面区域最好是接合到电极的整个面上。当然，也可以研磨氮化硅基板的整个两面而除去烧结表面，以便其中心线平均表面粗糙度 Ra 达到 $0.01\sim 0.6\mu\text{m}$ 。

在除去氮化硅烧结体绝缘基板的烧结表面的表面部分中，最好在与电极的接合区域形成由镍或镍合金组成的电镀底层。最好电镀底层的厚度约 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 。如果电镀底层的厚度小于 $0.1\mu\text{m}$ ，则不能发挥作为电镀底层的效果，电极容易从电镀底层剥离。另一方面，如果电镀底层的厚度大于 $2\mu\text{m}$ ，则由于 Ni 的导热率低于 Cu 和 Au，所以热电变换模块的热变换效率降低。

附图的简单说明

图 1 是实施例 1 的样品 No.5 的氮化硅粉末的 SEM 照片。

图 2 是表示实施例 2 的使用氮化硅烧结体基板的电路基板的截面图。

图 3(a)是实施例 3 的样品 No.52 的氮化硅烧结体的透射型电子显微镜 (TEM) 照片。

图 3(b)是比较例 2 的样品 No.62 的氮化硅烧结体的透射型电子显微镜 (TEM) 照片。

图 4 是实施例 3 的样品 No.52 的氮化硅烧结体的扫描透射型电子显微镜 (STEM) 照片。

图 5 是实施例 3 的样品 No.52 的氮化硅烧结体中, 在氮化硅粒子内析出的微细粒子的高分辨率照片。

5 图 6 是实施例 4 的利用触针式表面粗糙度测定仪测定氮化硅基板表面的测定图。

图 7(a) 是表示实施例 4 的氮化硅基板的表面部分组织的扫描型电子显微镜照片。

图 7(b) 是图 7(a) 的模式图。

10 图 8(a) 是表示实施例 4 的氮化硅基板的截面组织的扫描型电子显微镜照片。

图 8(b) 是图 8(a) 的放大照片。

图 8(c) 是图 8(b) 的模式图。

图 9 是表示剥离强度试验用样品的截面图。

15 图 10 是表示本发明的一实施例的电路基板的截面图。

图 11 是表示氮化硅基板(氮化硅粒子的面积占有率: 5%) 的表面部分组织的扫描型电子显微镜照片。

图 12 是本发明的一实施例的热电变换元件的截面图。

图 13 是热电变换模块的概略图。

20

优选的实施方案

氮化硅粉末的含氧量小于 0.5 重量%。在以氮化硅粉末为生长核形成氮化硅烧结体的情况下, 固溶在氮化硅烧结体内的氮化硅粒子的氧量, 很大程度上依赖于作为生长核使用的氮化硅粉末的含氧量。即, 作为生长核使用的氮化硅粉末的含氧量越高, 固溶在氮化硅烧结体内的氮化硅粒子的氧量越多。由含在氮化硅烧结体中的氧, 引起作为导热介质的声子散射, 降低氮化硅烧结体的导热率。在 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上的现有的氮化硅烧结体要实现原来得不到的高导热率, 需要将氮化硅粉末的含氧量抑制到 0.5 重量% 以下, 降低最终得到的氮化硅烧结体的含氧量。

30 氮化硅粉末中的 Fe 含量和 Al 含量都小于 100ppm。如果 Fe 含量和 Al 含量大于 100ppm, 则 Fe 和 Al 显著地固溶在氮化硅烧结体的氮化硅粒子中,

在固溶部分引起作为导热介质的声子散射，氮化硅烧结体的导热率降低。从而，为了得到 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上的导热率，需要将氮化硅粉末中的 Fe 含量和 Al 含量都调节到 100ppm 以下。

利用热处理得到的 β 比率为 30~100% 的第 1 氮化硅粉末和第 2 的 α 型氮化硅粉末的重量比最好是 1/99~50/50。在 β 比率为 30~100% 的氮化硅粉末小于 1 重量% 时，作为生长核的效果不充分，大的粒子不能在氮化硅烧结体的微组织中均匀分散，从而氮化硅烧结体的弯曲强度降低。在第 1 氮化硅粉末大于 50 重量% 时，由于生长核的数目过多，在粒子生长过程中，因氮化硅粒子之间相互碰撞而阻碍成长。其结果是，不能得到由发达的柱状粒子组成的具有微组织的导热率高的氮化硅烧结体。

Mg 和 Y 起烧结助剂作用，对氮化硅烧结体的密致化有效。由于这些元素对氮化硅烧结体中的氮化硅粒子的固溶度小，所以可以确保较高的氮化硅烧结体的导热率。

作为与 Y 同样地对氮化硅粒子的固溶度小，起烧结助剂作用的元素可以举出从由 La、Ce、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 以及 Lu 组成的一组中选择的至少一种稀土类元素。其中，从烧结温度和压力不过高的观点考虑，最好是从 La、Ce、Gd、Dy 以及 Yb 组成的一组中选择的至少一种稀土类元素。

通过延长烧结时间和实施热处理，氮化硅烧结体的导热率可提高到 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上。这是因为除氮化硅粒子的粒子生长和烧结助剂的作用之外，还通过在氮化硅粒子内析出微细粒子，提高氮化硅粒子本身的导热率。

上述微细粒子由 Mg 和 Gd 的含量高的核以及 Mg 和 Ga 的含量低的周边部分构成，氮化硅粒子内极少量固溶的燃烧助剂成分在烧结和热处理过程中再析出。又微细粒子是由氮化硅粒子的主成分 Si 中加有 Mg、Y、Gd 的烧结助剂和 O 构成具有例如 Si-Y-O-N、Si-Mg-Gd-O-N 的组成。这种组合物呈玻璃态即非晶态的热力学稳定，微细粒子是非晶质的。

由于强度和导热率兼容，则成为破坏起点的氮化硅粒子的大小均匀很重要。

作为调整本发明的氮化硅基板的表面性状的方法，例如利用喷沙法、喷丸法、喷粒处理或水力清理等机械地除去晶粒边界相的方法，或利用盐酸或硫酸等酸腐蚀处理溶出晶粒边界相的方法。

要在氮化硅基板上接合铜、铝等金属板，最好是焊接法。在铜板的情况下，最好使用含有 Ti、Zr、Hf 等活性金属的 Ag-Cu 合金作为钎焊料。在铝板的情况下，最好使用 Al-Si 合金作为钎焊料。另外，也可以在铜或铝板上分别将 Cu-O 和 Al-O 共晶化合物作为粘结层，将这些金属基板直接与氮化硅基板接合。

金属电路板和氮化硅基板的接合强度的支配因子有(a)接合物间的渗透以及扩散、(b)界面生成物的强度、以及(c)界面结构。

例如，将含有活性金属 Ti 的 Ag-Cu 合金作为钎焊料，将金属板与氮化硅基板接合的活性金属法中，界面的接合强度受(b)和(c)因子的影响大。此时，界面生成物是在钎焊料/氮化硅的界面生成的 TiN 相。详细说明 TiN 相的生成过程，氮化硅在加热处理过程与钎焊料接触时，Si 和 N 就溶在钎焊料里，生成液相的混合相。从该液相区域 TiN 粒子生成核，沿着氮化硅和钎焊料的接合界面生长。由于 TiN 粒子在特定的结晶学方位的结晶粒界面生成并生长，所以 TiN 相和氮化硅有结晶相容性，接合强度提高。因此，为了得到牢固的接合强度，在钎焊料/氮化硅的界面充分析出 TiN 粒子是很重要的。

即使使用铜或铝的共晶氧化物液相作为粘合剂的直接接合法也需要在接合界面生成的氧化膜最佳化。氧化膜由烧结助剂和 SiO_2 的硅酸盐结晶相以及玻璃相组成。具体说来，在作为烧结助剂使用 Y_2O_3 的情况下，生成 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相以及 Y_2O_3 - SiO_2 玻璃。金属电路板和氮化硅基板的接合强度在很大程度上依赖于这些硅酸盐相和玻璃相的。从而，直接接合法中，控制氧化膜的形态是很重要的。

但是，支配金属电路板和氮化硅基板的接合强度的 TiN 相或氧化膜，只在基板表面性状合适的时候形成。在 TiN 相的情况下，如果在氮化硅基板表面有较大的凹凸，则钎焊料不能全面接触氮化硅基板，在钎焊料/氮化硅的界面形成空穴，导致接合不良。在氧化膜的情况下，虽然生成氧化膜，但钎焊料仍然不能全面接触氮化硅基板，导致接合不良。

在氮化硅基板的表面凹凸极少的情况下，虽然界面生成物析出，但由于钎焊料渗入氮化硅粒子间的凹处啮入而使固定效果不好，从而接合强度降低。像这样，为了得到充分的接合强度，氮化硅基板的表面形态需要满足规定的条件。

本发明的氮化硅基板中，氮化硅粒子的面积占有率最好为 70~100%。

在活性金属法的情况下，因钎焊料和氮化硅粒子接触的结果而生成的TiN相支配接合强度，如果由烧结助剂组成的晶粒边界相多，则除该TiN相之外，溶解在晶粒边界相的Si通过晶粒边界相扩散，与过剩的Ti进行反应，通过 $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$ 的反应，形成Ti硅化合物。Ti硅化合物不仅强度低，热膨胀系数为 $9.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，大约是热膨胀系数为 $3.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的 Si_3N_4 的3倍。因此，起因于热膨胀系数差在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 之间产生界面剥离，导致接合强度明显降低。因此，为了得到充分的接合强度，需要减少晶粒边界相量。

在直接接合法的情况下，在接合界面生成的氧化膜支配接合强度，但氧化膜由烧结助剂和 SiO_2 的硅酸盐相和玻璃相组成，在以 Y_2O_3 为烧结助剂的情况下，生成 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相和 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 类玻璃相。如果在接合界面由烧结助剂组成的晶粒边界相量大，则生成玻璃相的比例变高，接合强度提高。但是，如果再增大晶粒边界相量，则低强度的硅酸盐相的生成比例变大，强度明显降低。

因此，在使用任一接合方法的情况下，需要氮化硅粒子和晶粒边界相有合适的比例范围。本发明的氮化硅基板中，氮化硅粒子的面积占有率最好为70~100%。

本发明的氮化硅烧结体基板因有很好的强度、韧性和导热率，适合于功率半导体用基板或多芯片模块用基板等各种基板、珀尔帖元件用导热板、或各种发热元件用散热器等电子用部件。

在将本发明的氮化硅烧结体用于半导体元件基板的情况下，即使受到伴随半导体元件的动作而重复的热循环，在基板也很难产生裂纹，耐热冲击性和耐热循环性明显提高，可靠性很好。即使在搭载高输出和高集成化的半导体元件的情况下，半导体元件用基板中，耐热冲击性和耐热循环性的恶化少，从而发挥很好的散热特性。而且，由于本发明的氮化硅烧结体具有很好的机械特性，所以由该氮化硅烧结体构成的基板的强度高，基板单元本身的结构简单。

如果将耐热循环性好的本发明的氮化硅烧结体用于珀尔帖元件用导热基板，即使受到伴随珀尔帖元件施加电压的极性反复变换的热循环，基板也不会产生裂纹，可靠性高。

本发明的氮化硅烧结体除了用作电子部件的构件以外，还广泛用于要求耐热冲击性和耐热疲劳性等耐热性的结构用构件。作为结构用构件，可以举

出各种热交换器部件、热力机用部件、铝和锌等金属熔液所用的加热管、连续烧管、压铸套管、金属熔液搅拌用螺旋桨、铸桶、热电对保护管等。另外，作为对急速加热冷却抗裂性好的材料，还适于铝、锌等熔融金属电镀线所用的单辊、支撑轧辊、轴承、轴等。在钢铁或非铁金属的加工领域，
5 如果用于轧钢辊、压浆辊、导辊、拔丝模、工具芯片等，由于不仅耐热疲劳性和耐热冲击性好，而且与被加工物接触时散热性好，所以磨损小，难以产生热应力裂纹。

本发明的氮化硅烧结体还适用于溅射靶材料，例如适于形成磁性记录装置
10 的MR磁头、GMR磁头、TMR磁头等所用的电绝缘膜和，热敏打印机的热敏磁头等所用的耐摩性保护膜。由溅射得到的覆膜本质上具有高导热特性，电绝缘耐压性高。因此，由于用该溅射靶形成的MR磁头、GMR磁头、或TMR磁头用的电绝缘性覆膜具有高导热性和高耐压性，使绝缘性覆膜变薄。另外，由于用溅射靶形成的热敏磁头用的氮化硅覆膜，因很好的耐摩性和高导热性而可以提高打印速度。

15 用以下的实施例更详细说明本发明，但本发明又不限于这些实施例。

实施例 1

将含氧量按SiO₂换算小于1.0重量%，平均粒径为0.2~20μm的用酰亚胺分解法的氮化硅原料粉末充填到BN制坩埚中，在常压~1.0MPa(10个大气压)的N₂气氛中于1,800℃~1,950℃热处理1~20小时，接着冷却至室温，
20 形成了第1氮化硅粉末。表1的样品N01-11栏中示出各样品的制造条件。另外，表2的样品N01-No11栏中示出第1氮化硅粉末的β比率、含氧量、杂质(Fe、Al)、平均粒径以及长宽比。

用等离子发光分析(ICP)法分析了第1氮化硅粉末中的杂质(Fe、Al)。利用红外线加热吸收法测定了第1氮化硅粉末的含氧量。从使用Cu-Kα线的X线衍射强度比，利用下式(1)求出第1氮化硅粉末的β比率。

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

$I_{\beta(101)}$: β型Si₃N₄的(101)面衍射峰强度，

$I_{\beta(210)}$: β型Si₃N₄的(210)面衍射峰强度，

30 $I_{\alpha(102)}$: α型Si₃N₄的(102)面衍射峰强度，

$I_{\alpha(210)}$: α型Si₃N₄的(210)面衍射峰强度。

第 1 氮化硅粉末的平均粒径和长宽比是通过 2000 倍的 SEM 照片的 $200\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ 视野中任意选定的总计 500 个氮化硅粒子, 利用图像解析来测定各粒子的短轴径和长轴径, 并计算长轴径/短轴径的平均值来求出的。

图 1 是得到的第 1 氮化硅粉末的一例(样品 No.5)的 SEM 照片。该氮化硅粉末的 β 比率为 100%、含氧量为 0.4 重量%、Fe 和 Al 量分别是 50ppm 和 70ppm。在该氮化硅粉末中, 与粒子的纵轴方向平行形成沟部。由此可知, 这是经气相引起粒子生长时的特征, 特别是含氧量愈微量愈显著。

将以上述 β 型 Si_3N_4 为主体的第 1 氮化硅粉末 10~30 重量%与, 含氧量为 0.3~1.5 重量%, 平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 α 型的第 2 氮化硅(Si_3N_4)粉末 90~70 重量%的总计 100 份(重量)和, 作为烧结助剂平均粒径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的 MgO 粉末和平均粒径为 $0.2\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 的表 3 所示的 RE_xO_y 粉末按表 3 所示的重量份数, 投入到装满含有 2 重量%的分散剂(商品名“レオガード GP”)的乙醇的球磨机容器中, 并加以混合。将得到的混合物用真空干燥, 通过网眼 $150\ \mu\text{m}$ 的筛子造粒。将得到的造粒粉用压力机以 3ton 压力进行 CIP 成型, 分别得到直径 $20\text{mm} \times$ 厚度 10mm 和直径 $100\text{mm} \times$ 厚度 15mm 的盘状成型体。将各成型体在 $1,750\sim 1,900^\circ\text{C}$ 的温度和 0.9MPa (9 个大气压)压力下的氮气气氛中烧结 5~10 小时。

另外, 从各氮化硅烧结体切下直径 $10\text{mm} \times$ 厚度 3mm 的导热率和密度测定用的氮化硅烧结体片、以及纵 $3\text{mm} \times$ 横 $4\text{mm} \times$ 长 40mm 的弯曲试验用氮化硅烧结体片。从用测微计测定的尺寸和重量计算各氮化硅烧结体的密度。从利用激光发光法在常温下测定的比热和热扩散率计算氮化硅烧结体的导热率。按照 JIS R1606 在常温下测定氮化硅烧结体片的 3 点弯曲强度。表 3 的样品 No.1~11 栏示出氮化硅烧结体的制造条件, 表 4 的样品 No.1~11 栏示出评价结果。

比较例 1

除了变更表 1~3 样品 31~41 栏所示的制造条件之外, 与实施例 1 同样, 制作 β 比率不同的第 1 氮化硅粉末, 用该粉末制作氮化硅烧结体, 并进行评价。将第 1 氮化硅粉末和氮化硅烧结体的制造条件示于表 1~3 的样品 No.31~41 栏, 将评价结果示于表 4 的样品 No.31~41 栏。

表 1

样品 No.	氮化硅原料粉末			热处理条件		
	氧(wt%)	比表面积 (m ² /g)	平均粒径 (μ m)	压力 (MPa)	温度 ($^{\circ}$ C)	时间(hr)
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	10
37	0.5	12.0	0.6	0.9	1950	10
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

(注)(1): 氮化硅原料粉末中包含 550ppm 的 Fe。

(2): 氮化硅原料粉末中包含 600ppm 的 Al。

表 2

样品 No.	第 1 氮化硅粉末					
	β 比率 (%)	杂质			平均粒径 (μm)	长宽比
		O(wt%)	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

表 3

样品 No.	氮化硅粉末 (重量份数)		烧结助剂的含量 (重量份数)			MgO/ RE _x O _y 的重量比
	第 1 粉末 (1)	第 2 粉末 (2)	MgO	RE _x O _y		
				Y ₂ O ₃	其他	
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	-	1.0La ₂ O ₃	3.0
6	15	85	3.0	-	1.0CeO ₂	3.0
7	30	70	3.0	-	1.0Dy ₂ O ₃	3.0
8	30	70	3.0	-	1.0Gd ₂ O ₃	3.0
9	30	70	3.0	-	1.0Yb 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	1.0Y b ₂ O ₃	1.5
31	10	90	3.0	-	1.0Y b 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	-	-	-

注：(1)第 1 粉末是表 1 所示的氮化硅粉末。

(2)第 2 粉末是 α 型氮化硅粉末。

表 3(继续)

样品 No.	温度(°C)	时间(Hr)	氮气压(MPa)
1	1,800	10	0.9
2	1,850	10	0.9
3	1,850	10	0.9
4	1,850	10	0.9
5	1,850	10	0.9
6	1,850	10	0.9
7	1,850	10	0.9
8	1,850	10	0.9
9	1,850	10	0.9
10	1,850	10	0.9
11	1,850	10	0.9
31	1,850	5	0.9
32	1,850	5	0.9
33	1,850	5	0.9
34	1,850	5	0.9
35	1,900	5	0.9
36	1,850	5	0.9
37	1,850	5	0.9
38	1,900	5	0.9
39	1,850	5	0.9
40	1,900	5	0.9
41	1,850	5	0.9

表 4

样品 No.	氮化硅粉末的 添加量(wt%)	密度 (%)	导热率 (W/m·K)	弯曲强度 (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

从表 1~4 的样品 No.1~11, 可以得到以下结论。

- (1) 作为核生长粒子添加 1~50 重量%的氮化硅粉末(β 比率: 大于 30%,
5 含氧量: 小于 0.5 重量%, Fe 含量: 小于 100ppm, Al 含量: 小于 100ppm,
平均粒径: 0.2~10 μ m, 以及长宽比: 小于 10)而得到的氮化硅烧结体在常温

下具有 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上的导热率和 600MPa 以上的 3 点弯曲强度。

(2) 现有的氮化硅烧结体的导热率为 $40\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右, 而本发明的氮化硅烧结体具有非常高的导热率。

(3) 将 Mg 换算为 MgO , 将 Y、La、Ce、Dy、Gd 和 Yb 换算为稀土类氧化物(RE_xO_y), 使烧结助剂的总含量为 0.6~7.0 重量%, 并且使 $\text{MgO}/\text{RE}_x\text{O}_y$ 的重量比为 1~70 的氮化硅烧结体, 具有 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上的导热率和 600Mpa 以上的 3 点弯曲强度。

与此不同, 从表 1~4 的比较例 1 的样品 No.31~41, 可得到以下结论。

(1) 对于样品 No.31, 在氮化硅粒子的 β 比率小于 30% 时, 得到的氮化硅烧结体的弯曲强度为 500MPa 左右, 明显低。

(2) 对于样品 No.32, 在氮化硅粉末中不可避免的氧含量大于 0.5 重量% 时, 得到的氮化硅烧结体的导热率为 $70\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更低。

(3) 对于样品 No.33 和 34, 如果包含在氮化硅粉末中的杂质 Fe 和 Al 的含量都大于 100ppm, 则得到的氮化硅烧结体的导热率降低到 $65/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。

(4) 对于样品 No.35 和 36, 如果氮化硅粉末的平均粒径大于 $0.2\mu\text{m}$, 则得到的氮化硅烧结体的导热率为 $60\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更低, 另外, 如果平均粒径大于 $10\mu\text{m}$ 时, 得到的氮化硅烧结体不致密, 具有 $60\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更低的导热率和 600Mpa 或更低的弯曲强度。

(5) 对于样品 No.37, 如果氮化硅粉末的长宽比大于 10, 则得到的氮化硅烧结体不致密, 具有 600Mpa 或更低的弯曲强度。

(6) 对于样品 No.38 和 39, 如果氮化硅粉末的添加量小于 1.0 重量%, 则得到的氮化硅烧结体的弯曲强度为 600MPa 或更低, 另外, 如果大于 50 重量%, 则得到的氮化硅烧结体的导热率为 $70\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更低。

(7) 对于样品 No.40 和 41, 如果烧结助剂总量小于 0.6 重量%, 则得到的氮化硅烧结体的密度低, 因此, 导热率和弯曲强度也明显低。另外, 如果助烧结剂总量大于 7.0 重量%, 则由于在烧结过程中生成充分的玻璃相, 所以氮化硅烧结体被致密化, 但由于低导热性的晶粒边界相的增加, 氮化硅烧结体的导热率为 $60\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 或更低。

30 实施例 2

在实施例 1 中制作的 β 比率 30% 以上的第 1 氮化硅粉末 10 重量% 和 α

型氮化硅粉末 86 重量% 中, 作为烧结助剂添加 3 重量% 的 MgO 和 1 重量% 的 Y_2O_3 , 制成混合粉末。接着, 将上述混合粉末与粉碎介质的氮化硅球一起投入到装满含有 2 重量% 胺类分散剂的甲苯/丁醇溶液的树脂制的球磨机釜中, 在湿的状态下混合 48 小时。另外, 对该釜中的 100 份(重量)的混合粉末
5 添加 15 份(重量)聚乙烯类有机粘合剂和 5 份(重量)的增塑剂(酞酸二甲酯)进行 48 小时的湿混合而得到淤浆。利用刮浆刀法将该淤浆成型为未烧结的板。将得到的未烧结的板在空气中用 $400\sim 600^\circ C$ 加热 2~5 小时, 去除有机粘合剂。

将脱脂的成型体在 0.9MPa(9 个大气压)的氮气氛中于 $1,850^\circ C$ 烧结 5 小时, 接着, 在相同的氮气氛中于 $1,900^\circ C$ 热处理 24 小时, 冷却至室温。机械加工得到的氮化硅烧结体板, 制造纵 50mm×横 50mm×厚 0.6mm 的半导体模块用基板 12。

如图 2 所示, 在氮化硅烧结体基板 12 的表面设置铜电路板 13, 同时将铜板 14 利用钎焊料 15 与基板 12 的背面接合, 制成电路基板 11。

15 对于电路基板 11, 进行 3 点弯曲强度评价和耐热循环试验。耐热循环试验是反复在 $-40^\circ C$ 冷却 30 分钟, 室温保持 10 分钟, 以及在 $125^\circ C$ 加热 30 分钟进行升温/降温循环, 测定电路基板 11 产生裂纹为止的循环数的试验。

从其结果可以确认, 电路基板 11 的弯曲强度大于 600MPa, 起因于电路基板 11 安装工序中的安装裂缝和电焊工序中的热应力引起的裂纹几乎没有。因此, 可以大幅度改善使用电路基板 11 的半导体装置的制造成品率。另外, 可以确认在 1,000 次升温/降温循环之后, 氮化硅烧结体基板 12 也没有裂缝, 铜电路板 13 也不剥离, 同时具有很好的耐久性和可靠性。另外, 在经过 1,000 次循环之后, 氮化硅烧结体基板 12 的耐电压也不降低。

实施例 3

25 对于与实施例 1 同样制作的 β 比率为 30% 以上的第 1 氮化硅粉末 10 重量% 和 α 型氮化硅粉末 86 重量%, 作为烧结助剂添加 1 份(重量)的 MgO 和 3 份(重量)的 Gd_2O_3 , 制成混合粉末。接着, 将上述混合粉末投入到装满含有 2 重量% 的分散剂(レオガード GP)的乙醇的球磨机容器中, 并加以混合。将得到的混合物进行真空干燥, 通过网眼 $150\mu m$ 的筛子造粒。接着, 将得到的造粒粉
30 用压力机以 3ton 压力加以 CIP 成型, 分别得到直径 20mm×厚度 10mm 和直径 100mm×厚度 15mm 的盘状成型体。将得到的各成型体在 $1,850\sim 1,950^\circ C$

的温度和 0.7~0.9MPa(7 个大压~9 个大气压)压力的氮气氛围中烧结 5~40 小时。表 5 示出第 1 氮化硅粉末的制造条件, 表 6 示出得到的第 1 氮化硅粉末的特性, 表 7 示出氮化硅烧结体的制造条件。

5 用透射型电子显微镜((株)日立制作所制, HF2100), 用 10,000~600,000 倍的倍率观察得到的氮化硅烧结体的微细结构。另外, 用所附的能谱分析装置分析了氮化硅烧结体中的微细粒子的组成。图 3(a)是表 7 中的样品 No.52 的氮化硅烧结体的 TEM 照片, 图 4 是本发明的氮化硅烧结体(样品 No.52)存在微细粒子附近的 STEM 照片。图 5 是微细粒子的高分辨率照片。

10 样品 No.52 的氮化硅烧结体中, 微细粒子的核及周边部分中各元素的 EDX 分析值如下:

核	Si:	18.0 重量%	Mg:	7.1 重量%	Gd:	60.7 重量%
	O:	13.2 重量%	N:	1.0 重量%		
周边部分	Si:	25.2 重量%	Mg:	6.4 重量%	Gd:	52.2 重量%
	O:	14.8 重量%	N:	1.4 重量%		

15 从以上比较可见, 核比周边部分的 Mg 及 Gd 的含量高。

20 从各氮化硅烧结体切下直径 10mm×厚度 3mm 的导热率和密度测定用的氮化硅烧结体片、以及纵 3mm×横 4mm×长 40mm 的弯曲试验用氮化硅烧结体片。从用测微计测定的尺寸和重量计算各氮化硅烧结体的密度。从利用激光发光法在常温下测定的比热和热扩散率计算导热率。按照 JIS R1606 在常温下测定了 3 点弯曲强度。

第 1 氮化硅粉末的制造条件示于表 5 的样品 No.51-55 的栏中。第 1 氮化硅粉末的特性示于表 6 的样品 No.51-55 的栏中。又氮化硅烧结体的制造条件及评价条件及评价结果示于表 7 的样品 No.51-55 的栏中。

比较例 3

25 除表 7 所示的制造条件之外, 其他与实施例 3 同样进行制造并评价氮化硅烧结体。图 3(b)是比较例 2 的氮化硅烧结体(表 7 中的样品 No.62)的 TEM 照片。制造条件和评价结果示于表 7 的样品 No.60~62 中。

表 5

样品 No.	氮化硅原料粉末			热处理条件		
	氧(wt%)	比表面 积(m ² /g)	平均粒 径(μm)	压力(MPa)	温度(°C)	时间(hr)
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

表 6

样品 No.	第 1 氮化硅粉末					
	β 比率 (%)	杂质			平均粒径 (μm)	长宽比
		O(wt%)	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

表 7

样品 No.	烧结条件			有无微细粒子	导热率 (W/m·K)
	温度(°C)	时间(hr)	氮气压(MPa)		
51	1,900	10	0.7	有	110
52	1,950	20	0.7	有	125
53	1,950	30	0.7	有	138
54	1,950	40	0.7	有	145
55	1,900	20	0.9	有	115
60	1,850	5	0.7	无	68
61	1,900	5	0.9	无	70
62	1,950	5	0.7	无	80

如表 7 所示，在氮化硅粒子内有微细粒子的烧结体都有 100W/(m·K) 以上的导热率。另一方面，在氮化硅内没有微细粒子的烧结体的导热率都小于 100W/(m·K)。

实施例 4

在和实施例 1 同样制备的 β 比率为 30% 以上的第 1 氮化硅粉末 10 重量 %、和 α 型氮化硅粉末 86 重量 % 中，作为烧结助剂添加 3 重量 % 的 MgO 和 1 重量 % 的 Y_2O_3 ，制成混合粉末。将上述混合粉末与氮化硅制球的粉碎介质一起投入到装满含有 2 重量 % 胺类分散剂的甲苯/丁醇溶液的树脂制的球磨机釜中，在湿的状态下混合 48 小时。在釜中的混合粉末 83.3 份(重量)中添加有机粘合剂 12.5 份(重量)和增塑剂(酞酸二甲酯)4.2 份(重量)，在湿的状态下混合 48 小时而得到淤浆。利用刮浆刀法使该淤浆成型为未烧结的板。

通过将得到的未烧结的板在空气中用 400~600°C 加热 2~5 小时，去除有机粘合剂，将脱脂的成型体在 0.9MPa(9 个大气压)的氮气氛中于 1,850°C 烧结 5 小时，接着，在相同的氮气氛中于 1,900°C 热处理 24 小时，然后冷却至室温。把得到的氮化硅烧结体板加以机械加工，利用喷沙调整表面性状，得到纵 50mm × 横 50mm × 厚 0.6mm 的半导体模块用氮化硅基板。喷沙处理条件如下。

基板的输送速度：20cm/分

处理区域长度：80cm

喷嘴数：4 个

喷嘴的喷出压力：0.35MPa

对基板表面的喷射角度：30°

磨粒：氧化铝制#240

5 另外，由于利用喷沙处理除去烧结体表面的晶粒边界相，所以，只要调整喷沙条件(板的输送速度、处理区域的长度、喷嘴数以及喷出压力、对基板表面的喷射角度、磨粒的种类以及粒度等)，就可以合适地调整烧结体的中心线平均表面粗糙度 Ra、氮化硅粒子、晶粒边界相的面积率、以及顶部一谷底部的距离 L，制成氮化硅基板，

10 利用触针式表面粗糙度测定仪测定了喷沙处理的氮化硅基板的中心线平均表面粗糙度 Ra。图 6 示出其结果。图 6 中，横轴表示氮化硅基板表面的测定长度(30mm)，纵轴表示 Ra。测定的原点是 O，左下方示出 Ra 和测定长度的尺度。其结果是，本实施例的氮化硅基板的 Ra 为 $0.6\mu\text{m}$ ，氮化硅粒子的面积占有率为 81.0%，晶粒边界相的面积占有率为 19.0%。

15 图 7(a)是表示氮化硅基板的表面组织的扫描型电子显微镜照片(倍率 2,000 倍)，图 7(b)是与图 7(a)的扫描型电子显微镜照片对应的模式图，用 32 示出氮化硅粒子，用 31 示出晶粒边界相。作为比较，图 11 示出氮化硅粒子的面积占有率为 5% 的氮化硅基板的表面组织照片。

20 图 8(a)和 (b)表示使用 $Ra = 0.6\mu\text{m}$ 的氮化硅基板构成的本发明的电路板基板(Cu 电路板 33 和氮化硅基板 35 经钎焊料层 34 加以接合)的截面组织的扫描型电子显微镜照片(倍率 50 倍和 4,000 倍)。图 8(c)是表示接合 Cu 电路板 33 前的氮化硅基板 35 的表面性状的截面模式图。氮化硅基板 35 中的“L”表示氮化硅粒子 32 的最大高度的山顶部分 36 和，氮化硅粒子 32 或晶粒边界相 31 的最低高度的谷底部 37 的距离 38。

25 适当变更喷沙处理条件而制成的氮化硅基板(样品 No.71~80)的截面组织的扫描型电子显微镜照片(倍率 2000)中，测定在 $200\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 的视野内长度 $500\mu\text{m}$ 的氮化硅粒子的最大高度山顶部分、以及氮化硅粒子或晶粒边界相的最低高度的谷底部的宽度 L。另外，图像解析截面组织照片的 $200\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 的视野，求出氮化硅粒子和晶粒边界相的平均面积占有率。

30 为了评价金属电路板和氮化硅基板(样品 No.71~80)的接合强度，进行了剥离强度试验。剥离强度系指将图 9 所示的电路板 40 的铜制或铝制电路板 42 一端部，从氮化硅基板 41 的侧面只突出 5mm 加以接合，将突出的电路板 42 的端部往 90° 上方拉伸单位长度所需要的力。

通过在纵50mm×横50mm×厚0.6mm的氮化硅基板(样品No.71~80)41的表面设置铜制或铝制电路板42,将铜板或铝板45经钎焊料43与基板41的背面接合,制成图10所示的电路基板50。

5 表8示出样品No.71~80的各氮化硅基板的Ra、氮化硅粒子、晶粒边界相的面积占有率和L。另外,表8示出使用氮化硅基板,接合铜制或铝制的金属板,焊接或直接接合时的剥离强度和破坏发生位置(破坏模式)。另外,在表8的破坏模式的项中,分别示出Cu从接合金属的铜处破坏,Al从接合金属的铝处破坏,接合界面从基板和接合金属的接合界面处破坏。

比较例3

10 除了改变喷沙处理条件之外,与实施例3同样操作,制作并评价氮化硅基板和电路基板。表8示出样品No.91~98的结果。

表8

样品 No.	氮化硅基板			
	Ra(μm)	氮化硅粒子的面积占有率 (%)	晶间相面积占有 率(%)	L(μm)
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

表 8(继续)

样品 No	接合金属	接合方法	剥离强度试验	
			强度(kN/m)	破坏部位
71	Cu	焊接	31.0	Cu
72	Cu	焊接	30.5	Cu
73	Cu	焊接	28.0	Cu
74	Cu	直接接合	27.5	Cu
75	Cu	直接接合	26.0	Cu
76	Cu	直接接合	25.5	Cu
77	Al	焊接	25.0	Al
78	Al	焊接	24.0	Al
79	Al	直接接合	22.0	Al
80	Al	直接接合	22.2	Al
91	Cu	焊接	8.5	接合界面
92	Cu	焊接	9.5	接合界面
93	Cu	焊接	5.5	接合界面
94	Cu	焊接	7.0	接合界面
95	Cu	焊接	6.5	接合界面
96	Al	直接接合	7.0	接合界面
97	Al	焊接	6.5	接合界面
98	Al	直接接合	6.2	接合界面

从表 8 的样品 No.71~80(实施例 4)可见, 使用具有中心线平均表面粗糙度 R_a 为 $0.2\sim 20\mu\text{m}$ 的表面性状, 表面部分的氮化硅粒子的面积占有率为 70~100%, 氮化硅粒子的最大高度的山顶部分和氮化硅粒子或晶粒边界相的最低高度的谷底部的宽度 L 为 $1\sim 40\mu\text{m}$ 的氮化硅基板, 在制作了接合铜制或铝制的金属板的电路基板的情况下, 可确认都具有 22.0kN/m 以上高的剥离强度, 不从接合部位引起破坏。

从表 8 的比较例 3 的样品 No.91~98 可得到以下结论。

10 (1)样品 No.91 的中心线平均表面粗糙度 R_a 小于 $0.2\mu\text{m}$, 剥离强度为

8.5kN/m 或更低, 从接合界面产生破坏。

(2)样品 No.92 的中心线平均表面粗糙度 Ra 大于 $20\mu\text{m}$, 剥离强度为 9.5kN/m 或更低, 从接合界面产生破坏。

5 (3)样品 No.93 的的氮化硅粒子的面积占有率小于 70%, 晶粒边界相的面积占有率大于 30%, 剥离强度为 5.5kN/m 或更低, 从接合界面处产生破坏。

(4)样品 No.94 的表面的顶部-谷底距离 L 小于 $1\mu\text{m}$, 剥离强度为 7.0kN/m 或更低, 从接合界面处产生破坏。

(5)样品 No.95 的表面的顶部-谷底距离 L 为 $45\mu\text{m}$, 剥离强度为 6.5kN/m 或更低, 从接合界面处产生破坏。

10 (6)样品 No.96 除接合方法用直接接合代替焊接之外, 与样品 No.92 相同, 剥离强度为 7.0kN/m 或更低, 从接合界面处产生破坏。

(7)样品 No.97 除将金属电路板从铜制变更为铝制之外, 与样品 No.92 相同, 剥离强度为 6.5kN/m 或更低, 从接合界面处产生破坏。

15 (8)样品 No.98 除将接合方法从焊接变更为直接接合之外, 与样品 No.97 相同, 剥离强度为 6.2kN/m 或更低, 从接合界面处产生破坏。

实施例 5

在与实施例 4 同样条件下, 制作了纵向 $50\text{mm} \times$ 横向 $50\text{mm} \times$ 厚度 0.6mm 的氮化硅基板 41。得到的氮化硅基板 41 的 Ra 为 $5\mu\text{m}$, 氮化硅粒子的面积
20 占有率为 85%, 晶粒边界相的面积占有率为 15%, 表面的顶部-谷底距离 L 为 $5\mu\text{m}$ 。在氮化硅基板 41 的表面经钎焊料 43 设置铜制电路板 42, 在基板 41 的背面经钎焊料 43 接合铜制电路板 45, 制成图 10 所示的电路基板 50。

对于电路基板 50, 进行了 3 点弯曲强度试验和耐冷热循环试验。其结果是, 弯曲强度为 600MPa 或更大, 没有发现在电路基板 50 的安装工序中发生
25 安装破裂和焊接工序中的热应力而产生的裂纹。而且, 大幅度提高了安装了电路基板 50 的半导体装置(未图示)的制造成品率。

作为耐冷热试验, 反复在 -40°C 冷却 30 分钟、在室温保持 10 分钟, 以及在 125°C 加热 30 分钟的升温/降温循环, 测定到基板 41 产生裂纹为止的循环数。其结果可以确认, 即使经过 1000 次循环之后, 也不会有氮化硅烧结
30 体基板 41 的破裂和铜制电路板 42、45 的剥离, 同时具有卓越的耐久性和可靠性, 即使在经过 1000 次循环之后, 电路基板 50 的耐电压也不降低。

对于 1000 块的电路板 50，利用上述耐冷热循环试验观察了不良发生数，确认了在任一个电路板 50 中，氮化硅基板 41 的破裂和铜电路板 42、45 的剥离都没有发生，具有卓越的耐热冲击性和耐热疲劳性。

5 实施例 6

对于与实施例 1 同样制作的 β 比率为 30% 以上的第 1 氮化硅粉末 10 重量%和平均粒径为 $0.2\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 的 α 型氮化硅粉末 86 重量%的总计 100 份(重量)，作为助烧结剂添加 3 重量%的 MgO 和 1 重量%的 Y_2O_3 ，制成混合粉末。接着，将上述混合粉末与粉碎介质的氮化硅球一起投入到装满含有 2 重量%
10 胺类分散剂的甲苯/丁醇溶液的树脂制的球磨机釜中，在湿的状态下混合 48 小时。接着，往釜中的混合粉末 83.3 份(重量)添加有机粘合剂 12.5 份(重量)和增塑剂(酞酸二甲酯)4.2 份(重量)，在湿的状态下混合 48 小时而得到淤浆。表 9 示出第 1 氮化硅粉末的制造条件，表 10 示出得到的第 1 氮化硅粉末的特性。

15 利用刮浆刀法将该淤浆分别成型为厚度 0.5mm 和 0.9mm 未烧结板。通过该未烧结板在空气中用 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 加热 2~5 小时，去除有机粘合剂，并将脱脂的成型体在 0.9MPa(9 个气压)的氮气氛中用 1850°C 烧结 5 小时，接着，在同样的氮气氛中用 $1,900^\circ\text{C}$ 热处理 24 小时，制成由厚度 0.4mm 和 0.72mm 的氮化硅烧结体组成的基板。这些氮化硅烧结体基板具有 99.8% 的相对密
20 度、 $110\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的导热率、700MPa 的 3 点弯曲强度。

厚度 0.4mm 的氮化硅烧结体基板其烧结表面原样使用。用金刚石磨粒研磨了 0.7mm 氮化硅烧结体基板的两表面。通过改变研磨的完成程度，得到了表面粗糙度不同的各种氮化硅绝缘基板。

在得到的氮化硅绝缘基板上单面侧的规定形状的电极形成区域中，依次
25 形成厚度 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 Ni 电镀底层、厚度 $36\ \mu\text{m}$ 的 Cu 电镀层、厚度 $3\ \mu\text{m}$ 的 Ni 电镀层、以及厚度 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 Au 电镀层，制成电极 71。在该电极 71 上分别以 Sn-Sb 焊接 10 组长度 2mm 的 P 型热电变换元件以及 N 型热电变换元件，再焊接导线 73，制成图 12 所示的热电变换模块。

30 对该热电变换元件的端子施加直流电压，在 2 块氮化硅绝缘基板 2 的温差达到 70°C 的时间，改变端子的施加电压的极性，使加热侧和吸热侧发生转换，同样通电到温差达到 70°C 为止。重复由这些操作构成的冷热循环试验

2000次之后，观察电极71和氮化硅绝缘基板70接合部位是否有剥离。结果示于表11。

表9

样品 No.	氮化硅原料粉末			热处理条件		
	氧 (wt%)	比表面积 (m ² /g)	平均粒径 (μ m)	压力 (MPa)	温度 ($^{\circ}$ C)	时间 (hr)
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

注：*：本发明的范围以外(无星号的样品在本发明的范围内)。

5

表10

样品 No.	第1氮化硅粉末					
	β 比率 (%)	杂质			平均粒径 (μ m)	长宽比
		O(wt%)	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

注：*：本发明的范围以外(无星号的样品在本发明的范围内)。

表 11

样品 No.	氮化硅绝缘基板的表面状态		冷热循环试验结果	
	有无磨削	中心线平均表面 粗糙度 Ra(μm)	氮化硅绝缘基 板的裂纹产生	接合面的 剥离
100*	有	0.006	无	有
110	有	0.01	无	无
111	有	0.05	无	无
112	有	0.11	无	无
113	有	0.32	无	无
114	有	0.58	无	无
101*	有	0.9	无	有
102*	有	1.8	无	有
103*	无(烧结表面)	65	有	有

注：*：本发明的范围以外(无星号的样品在本发明的范围内)。

从表 11 可知，本发明的热电变换模块(样品 No.110~114)中，氮化硅绝缘基板 70 经研磨除去烧结表面，基板 70 的中心线平均表面粗糙度 Ra 是 5 0.01~0.60 μm 范围，在电极 71 和基板 70 的界面没有裂纹和剥离。与此不同，在样品 No.100(本发明范围外)中，中心线平均表面粗糙度 Ra 小于 0.01 μm ，在电极 71 和基板的接合面发生剥离。在样品 No.101、102(本发明范围外)中，中心线平均表面粗糙度 Ra 超过 0.6 μm ，同样在电极 71 和基板的接合面产生了剥离。在样品 No.103(本发明范围外)中，由于是烧结的是原样氮 10 化硅基板，所以在表面存在气孔和凹凸，中心线平均表面粗糙度 Ra 大。因此，从氮化硅绝缘基板内产生裂纹，因裂纹继续扩大，导致电极 71 和氮化硅基板的接合面产生剥离。

上述实施例中，从氮化硅烧结体到电极 71 的接合面整体，利用研磨除去烧结表面，使除去烧结表面的中心线平均表面粗糙度 Ra 为 0.01~0.6 μm 。 15 如果像这样对电极 71 的接合面整体加以研磨，则可以使氮化硅绝缘基板 70 的厚度达到高精度，适于像热电变换模块尺寸精度要求严的产品。本发明中，当然，实施研磨的区域最好至少包含接合电极 71 的区域。

如上所述，本发明的氮化硅烧结体，由于除了具有本来就有的高强度/

高韧性之外，还具有高导热率，所以，耐热冲击性和耐热循环性很好。因此，在将本发明的氮化硅烧结体用于半导体元件用基板时，不会因伴随半导体工作的反复进行的热循环而产生裂纹。

5 而且，本发明的氮化硅烧结体基板由于具有适于接合铜、铝等金属电路基板的表面形态，所以，金属电路板和氮化硅基板的接合强度明显提高。从而，氮化硅烧结体基板接合金属电路基板而构成的本发明的电路基板，即使受到伴随半导体元件的工作而反复进行冷热循环，既不会在基板产生裂缝，也不使金属电路板发生剥离。

10 由于本发明的热电元件模块除去了氮化硅绝缘基板的烧结表面，而且将氮化硅绝缘基板的表面粗糙度调整到适当的范围，所以，耐冷热循环性能卓越。从而，本发明的热电元件模块寿命长，且可靠性高。

图 1

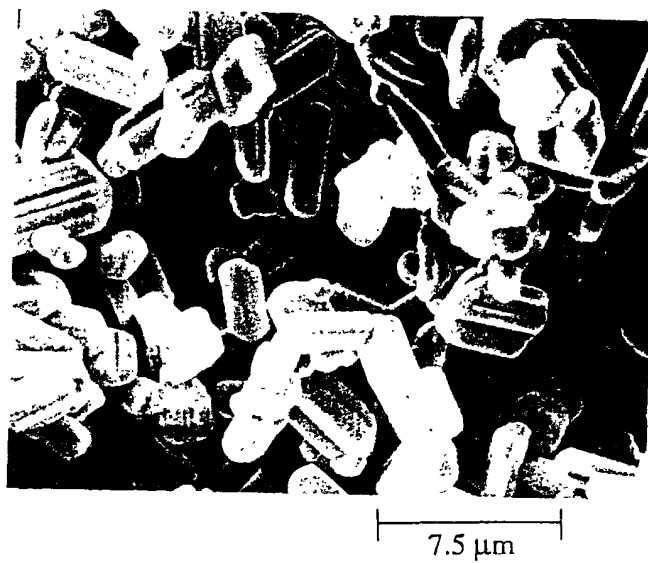


图 2

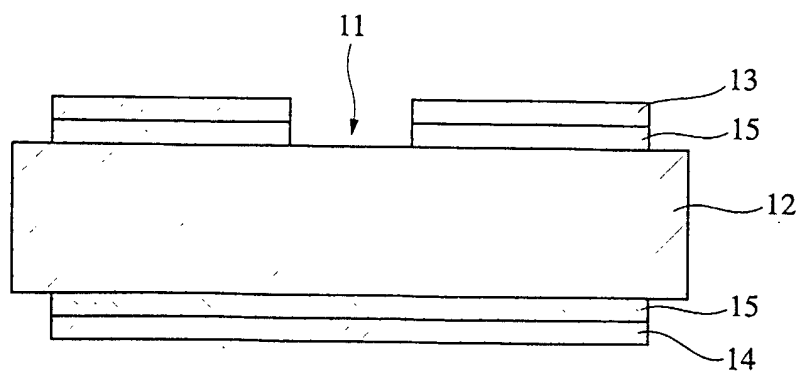


图 3a



图 3b



图 4

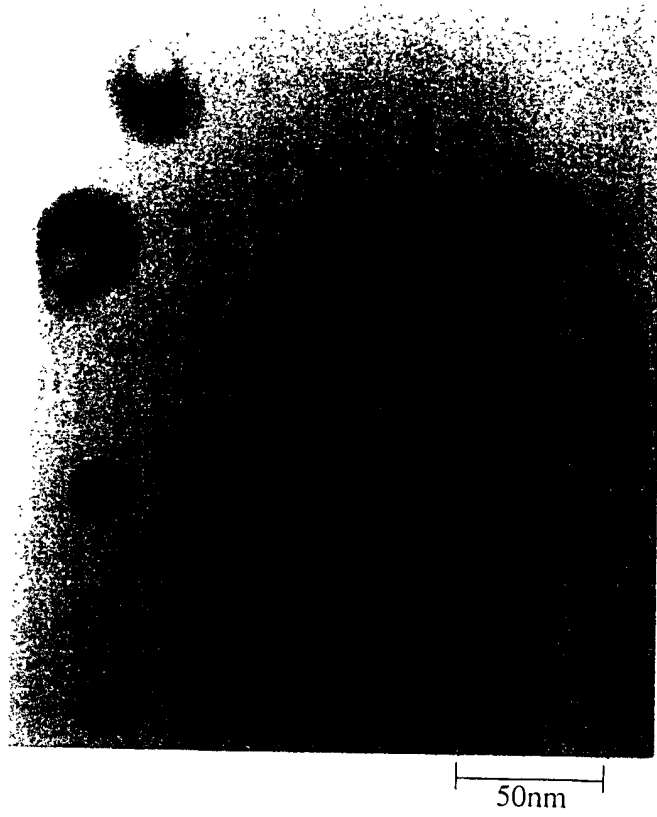


图 5

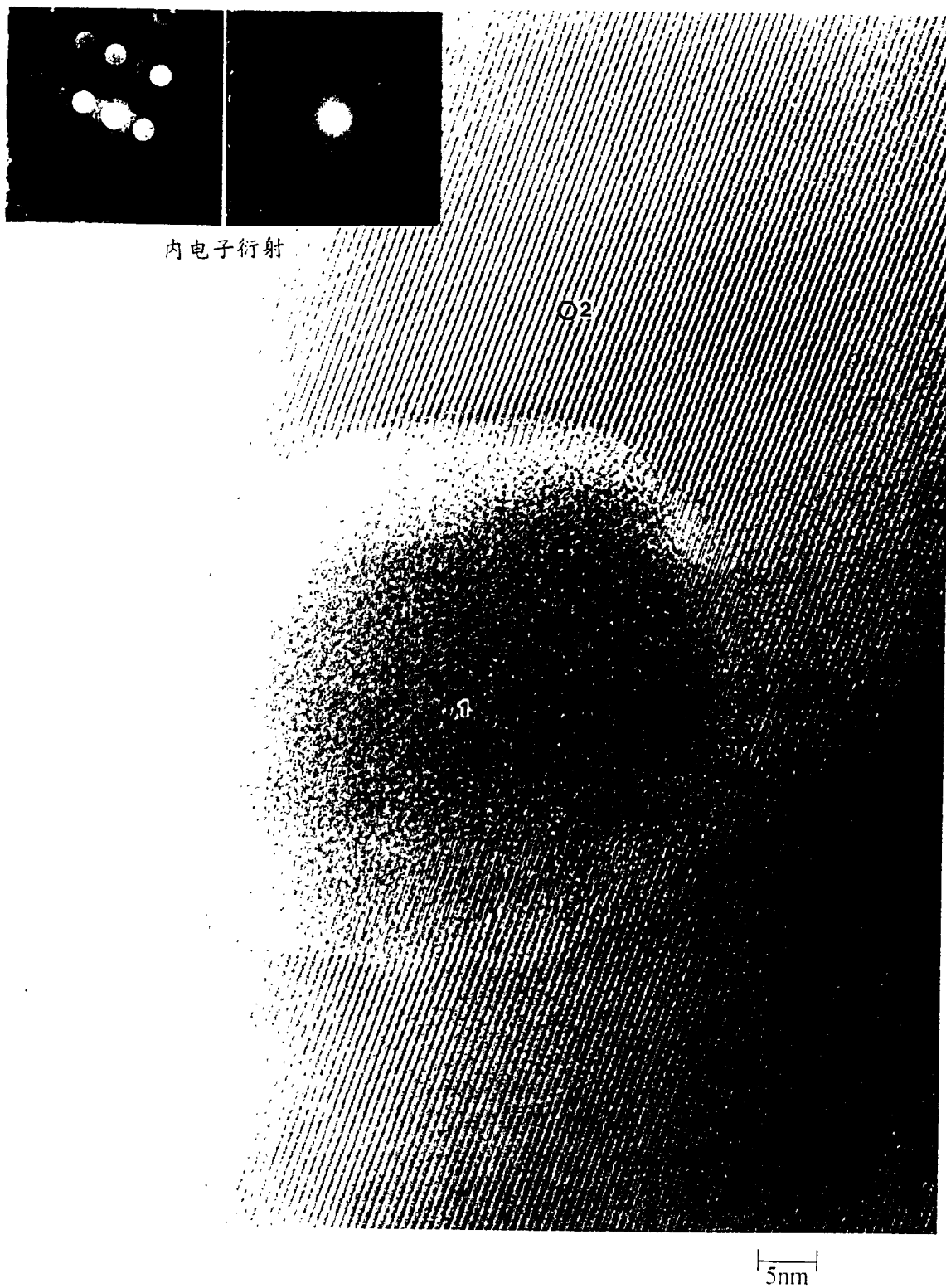


图 6

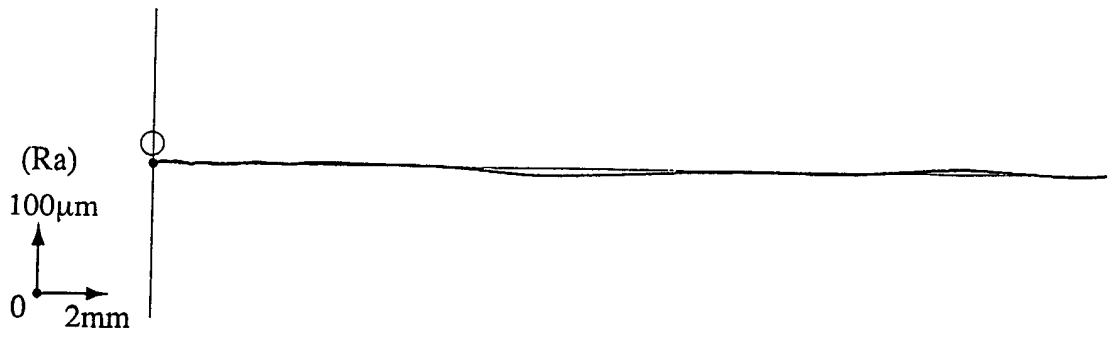


图 7a



20µm

图 7b

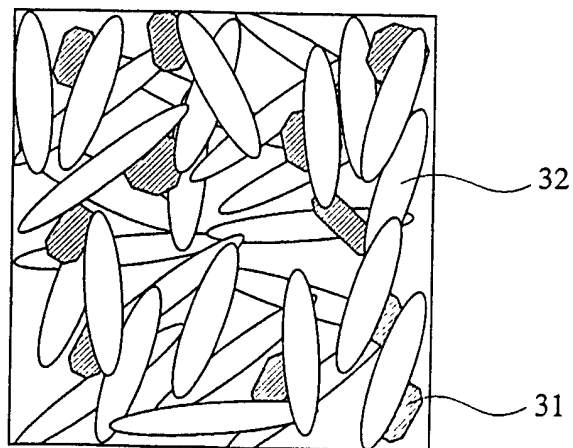


图 8a

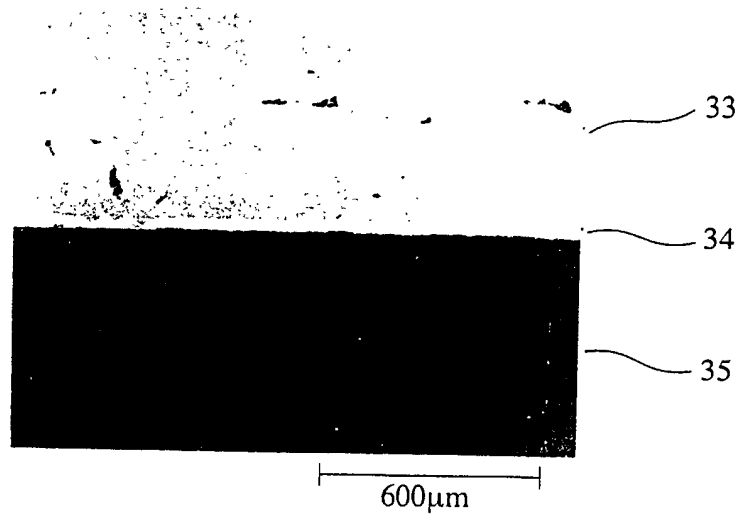


图 8b

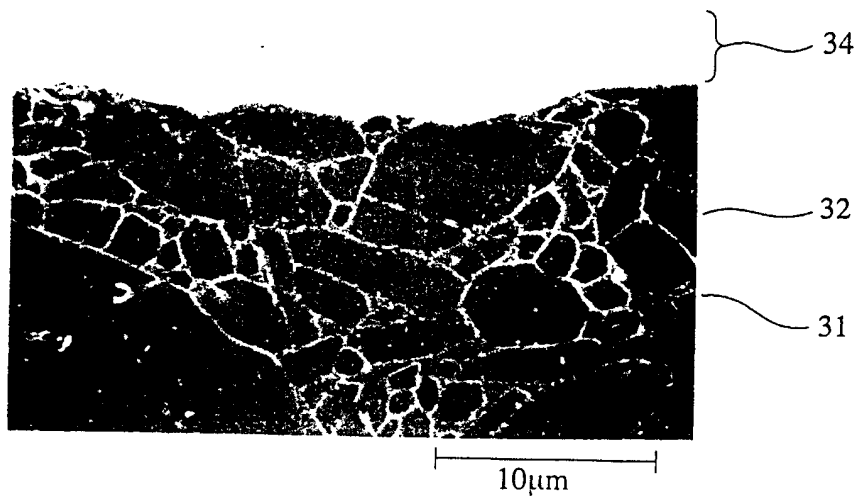


图 8c

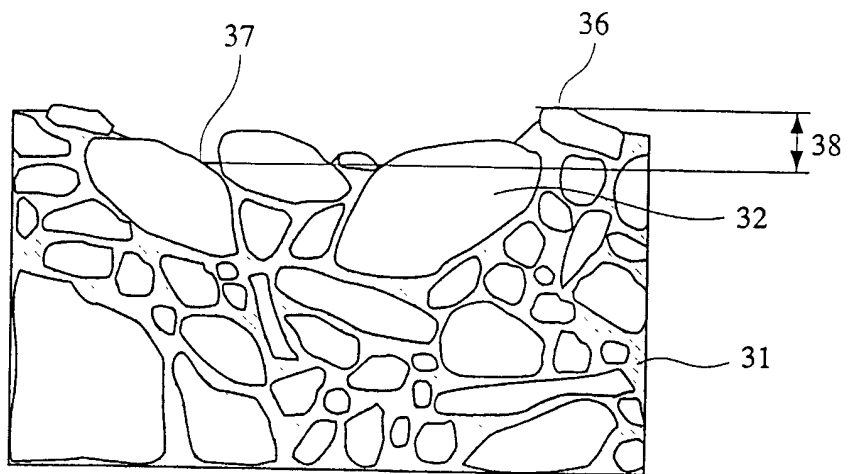


图 9

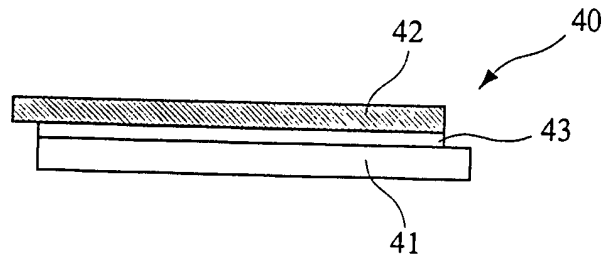


图 10

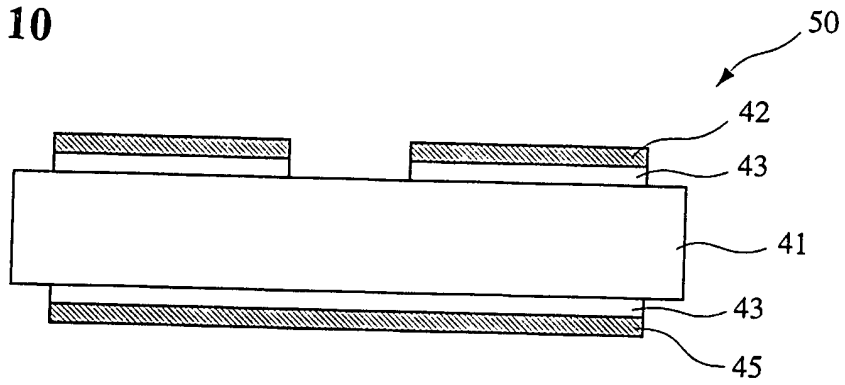


图 11



图 12

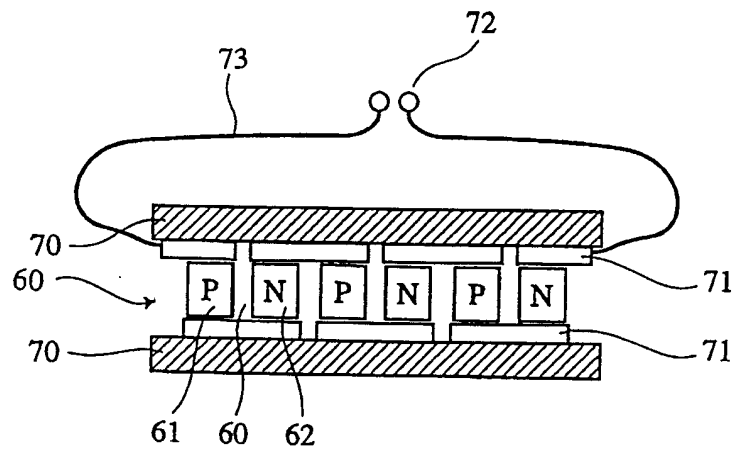


图 13

