

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4386695号
(P4386695)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/581 (2006.01) C O 4 B 35/58 I O 4 B
H O 1 L 21/683 (2006.01) H O 1 L 21/68 N

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-324312 (P2003-324312)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成15年9月17日 (2003.9.17)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2004-175656 (P2004-175656A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成16年6月24日 (2004.6.24)	(74) 代理人	100097490
審査請求日	平成18年2月20日 (2006.2.20)		弁理士 細田 益稔
(31) 優先権主張番号	特願2002-330707 (P2002-330707)	(74) 代理人	100097504
(32) 優先日	平成14年11月14日 (2002.11.14)		弁理士 青木 純雄
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	寺谷 直美
前置審査			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	勝田 祐司
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		審査官	小川 武
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウム含有量が酸化物換算で $0.028 \text{ mol } \%$ 以上、 $0.039 \text{ mol } \%$ 以下であり、窒化アルミニウム粒子とサマリウム - アルミニウム酸化物相を含み、このサマリウム - アルミニウム酸化物相の長さが $7 \mu \text{m}$ 以上であり、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以下であり、前記サマリウム - アルミニウム酸化物相が $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ を含み、サマリウムの酸化物換算含有量のアルミナ含有量に対するモル比 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) が $0.01 \sim 0.048$ である窒化アルミニウム焼結体を製造するのに際して、

窒化アルミニウム原料、 Sm_2O_3 を $0.3 \text{ 重量} \%$ 以上、 $0.5 \text{ 重量} \%$ 以下、および Al_2O_3 を $0.9 \text{ 重量} \%$ 以上含む混合粉末を成形し、 1600 以上において $50 / \text{hr}$ 以上、 $1000 / \text{hr}$ 以下で昇温し、 1850 以上の温度で1分間以上、4時間以下、ホットプレス法で焼成する、窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項 2】

前記焼成時の冷却速度が、 $450 / \text{hr}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記サマリウム - アルミニウム酸化物相のうち、X線回折プロファイルにより下記式で算出した SmAlO_3 相の含有割合が 2% 以下であることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

10

20

SmAlO_3 相の含有割合 =
 (SmAlO_3 相の最強線ピークの積分強度 / 窒化アルミニウム相の最強線ピークの積分強度) $\times 100$ [%]

【請求項 4】

前記サマリウム - アルミニウム酸化物相が網目構造をなしていることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 5】

前記窒化アルミニウム粒子の平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化アルミニウム質セラミックスの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体ウエハーを吸着し、保持する方法としては、ジョンソン・ラーベック力を利用した静電チャック方式が有用である。静電チャックの基材の体積抵抗率を $10^8 - 10^{13} \cdot \text{cm}$ とすることにより、高い吸着力と高い応答性を得ることができる。従って、静電チャックを開発する際のポイントは、基材の体積抵抗率を、使用温度範囲において $10^8 - 10^{13} \cdot \text{cm}$ に制御することである。

20

【0003】

本出願人は、特許文献 1 において、高純度の窒化アルミニウムに酸化イットリウムを微量添加することによって、その体積抵抗率を室温で $10^8 - 10^{13} \cdot \text{cm}$ に制御できることを開示した。

【特許文献 1】特開平 9 - 315867 号公報

【0004】

また、特許文献 2 においては、酸素を 1 重量 % 含む窒化アルミニウムを主成分とし、これにイットリウム、ランタン、プラセオジウム、ニオブ、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウムの酸化物を 0.01 - 15 重量 % 添加した原料を得、この原料を成形、焼結して、酸素を 0.01 - 20 重量 % 含む、熱伝導率の高い窒化アルミニウム焼結体を製造しようとしている（請求の範囲）。この実施例 1 においては、酸素を 1 重量 % 含有する窒化アルミニウム粉末（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）に酸化サマリウム粉末を 3 重量 % 添加し、混合し、圧力 300 kg/cm^2 、温度 1800°C で 1 時間ホットプレスすることによって、室温での熱伝導率が $121 \text{ W} \cdot \text{m/k}$ の焼結体を得ている。

30

【特許文献 2】特公昭 63 - 46032 号公報

【0005】

また、本出願人は、特許文献 3 において、窒化アルミニウム焼結体中のサマリウム含有量を 0.04 mol % 以上とし、サマリウム - アルミニウム酸化物相を連続化させることによって、 $10^{12} \cdot \text{cm}$ 以下の室温体積抵抗率を得ることを開示した。

40

【特許文献 3】US2002/0110709A1

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

特許文献 1 においては、イットリウム以外の希土類元素の添加による窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率への効果は問題としていない。

【0007】

特許文献 2 においては、窒化アルミニウム原料粉末に希土類元素を添加しているが、この目的は熱伝導率の高い窒化アルミニウム焼結体を得ることに過ぎず、体積抵抗率の変化に着目していない。また、特許文献 2 においては、酸化サマリウムを希土類元素に換算し

50

て3重量%添加し、ホットプレスすることで、窒化アルミニウム焼結体を得ている。しかし、この焼結体の体積抵抗率の変化は検討されていない。

【0008】

また、特許文献3記載の窒化アルミニウム焼結体においては、 10^{12} ・cm程度の室温体積抵抗率を得るためには、サマリウムを酸化物換算で0.04mol%以上含有させることが必要であると記載されており、サマリウム添加量を増加させるほど、室温体積抵抗率が一層低下する。

【0009】

しかし、例えば静電チャック基材のように半導体製造用途においては、メタルコンタミネーションを極力排除する必要があることから、窒化アルミニウム以外の添加重金属の割合を可能な限り低減することが望ましい。

【0010】

本発明の課題は、室温における体積抵抗率が低く、かつサマリウム含有量の比較的に少ない窒化アルミニウム焼結体を提供することである。

【0011】

本発明は、窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウム含有量が酸化物換算で0.028mol%以上、0.039mol%以下であり、窒化アルミニウム粒子とサマリウム-アルミニウム酸化物相を含み、このサマリウム-アルミニウム酸化物相の長さが7μm以上であり、室温における体積抵抗率が 1×10^{12} ・cm以下であり、前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ を含み、サマリウムの酸化物換算含有量のアルミナ含有量に対するモル比($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$)が0.01~0.048である窒化アルミニウム焼結体を製造するのに際して、

窒化アルミニウム原料、 Sm_2O_3 を0.3重量%以上、0.5重量%以下、および Al_2O_3 を0.9重量%以上含む混合粉末を成形し、1600以上において50/h以上、1000/h以下で昇温し、1850以上の温度で1分間以上、4時間以下、ホットプレス法で焼成する。

【0012】

本発明者は、窒化アルミニウム質セラミックス中にサマリウムを含有させ、サマリウム-アルミニウム酸化物相を生成させた場合において、サマリウムの含有量が少なくとも、サマリウム-アルミニウム酸化物相の長さが7μm以上と十分に成長していれば、窒化アルミニウムの室温体積抵抗率を十分に低くでき、例えば 10^{12} ・cm以下とできることを発見した。これによって、サマリウム含有量が少なく、金属汚染の可能性の少ない上、更に室温体積抵抗率の十分に低い窒化アルミニウム質セラミックスを提供することに成功した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

窒化アルミニウム質セラミックスにおけるアルミニウムの含有量は、窒化アルミニウム粒子が主相として存在し得るだけの量である必要があり、好ましくは35重量%以上であり、更に好ましくは50重量%以上である。

【0014】

本発明において、サマリウム-アルミニウム酸化物相が網目構造をなしていることが好ましい。ここで、網目構造とは、窒化アルミニウム粒子の粒界に沿ってサマリウム-アルミニウム酸化物相が存在しており、隣接する2つの窒化アルミニウム粒子の周囲の各サマリウム-アルミニウム酸化物相が、連続していることを意味している。こうした構造は、EPMAによって確認できる。

【0015】

本発明の窒化アルミニウム焼結体では、好ましくは、炭素の含有量が0.05重量%以下である。

【0016】

窒化アルミニウム焼結体の相対密度は、95%以上であることが好ましい。

【0017】

また、半導体用途等の高度に不純物を嫌う用途に適した高耐蝕性の焼結体を提供するという観点からは、アルミニウムおよび希土類元素（サマリウムを含む）を除く金属元素の含有量を100ppm以下とすることが好ましく、50ppm以下とすることが一層好ましい場合がある。

【0018】

サマリウム - アルミニウム酸化物相は、 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含み、特に好ましくは SmAlO_3 相をまったく含まないか、少量しか含まない。これらの相は、相図を参照しつつ、X線回折装置によって実施例記載の条件で同定できる。

10

【0019】

この観点からは、サマリウム - アルミニウム酸化物相のうち、X線回折プロファイルにより下記式で算出した SmAlO_3 相の含有割合が2%以下である。これは、更に好ましくは1%以下であり、最も好ましくは0.5%以下である。

SmAlO_3 相の含有割合 =

$(\text{SmAlO}_3 \text{ 相の最強線ピークの積分強度} / \text{窒化アルミニウム相の最強線ピークの積分強度}) \times 100 [\%]$

【0020】

このように、本実施形態のセラミックスは、サマリウムの含有量を少なくした上に、粒界相を実質的に導電相のみから形成できるため、高純度でかつ体積抵抗率の低いものである。

20

【0021】

好適な実施形態においては、サマリウムの酸化物換算含有量のアルミナ含有量に対するモル比 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) が0.01~0.048である。このように、サマリウムの酸化物換算含有量のアルミナ含有量に対するモル比 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) を小さくすることによって、半導体などの汚染の可能性を一層低減できる。

【0022】

ここで、(Sm_2O_3 含有量) は、窒化アルミニウム焼結体中に含まれるサマリウム量の分析値より Sm_2O_3 として算出する。焼結体中の全酸素量より、 Sm_2O_3 保有酸素量を差し引いた残りの酸素が、 Al_2O_3 の形で存在するものと仮定し、 Al_2O_3 含有量を算出する。

30

【0023】

本発明の窒化アルミニウム質セラミックス中には、サマリウム以外の第二の希土類金属元素を添加することも可能である。第二の希土類金属元素は、サマリウム - アルミニウム酸化物相内に固溶するものと推定される。ただし、組成によっては、第二の希土類金属元素 Re - アルミニウム酸化物相、例えば $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相が生成する。

【0024】

サマリウム以外の希土類元素は、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの十六元素を言う。

40

【0025】

また、窒化アルミニウム粒子の平均粒径は、本発明の観点からは、5 μm 以上であることが好ましく、6 μm 以上であることが更に好ましい。窒化アルミニウム粒子の平均粒径の上限は特にないが、例えば20 μm 以下とすることができる。

【0026】

窒化アルミニウムの原料は、直接窒化法、還元窒化法、アルキルアルミニウムからの気相合成法などの種々の製法によるものを使用できる。

【0027】

窒化アルミニウムの原料粉末に対して、酸化サマリウムを添加できる。あるいは、窒化

50

アルミニウムの原料粉末に対して、硝酸サマリウム、硫酸サマリウム、シュウ酸サマリウムなど、加熱によって酸化サマリウムを生成する化合物（酸化サマリウム前駆体）を添加できる。酸化サマリウム前駆体は、粉末の状態で添加できる。また、硝酸サマリウム、硫酸サマリウムなどの化合物を溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を原料粉末に添加できる。このように、酸化サマリウム前駆体を溶媒中に溶解させた場合には、窒化アルミニウム粒子間にサマリウムを高度に分散させることができる。

【0028】

焼結体の成形は、乾式プレス、ドクターブレード法、押し出し、鋳込み、テープ成形法等、公知の方法を適用できる。

【0029】

また、第二の希土類元素を添加する場合には、第二の希土類金属元素の酸化物を添加でき、あるいは、第二の希土類元素の硝酸塩、硫酸塩、アルコキシド等の化合物を、これらの化合物が可溶性である適当な溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を窒化アルミニウム原料粉末に対して添加することができる。これによって、第二の希土類元素の添加量が微量であっても、第二の希土類元素が焼結体の各部分に均一に分散される。

【0030】

調合工程においては、溶剤中に窒化アルミニウム原料粉末を分散させ、この中に希土類元素化合物を、前記した酸化物粉末や溶液の形で添加することができる。混合を行う際には、単純な攪拌によっても可能であるが、前記原料粉末中の凝集物を解砕する必要がある場合には、ポットミル、トロンメル、アトリッションミル等の混合粉碎機を使用できる。添加物として、粉碎用の溶媒に対して可溶性のものを使用した場合には、混合粉碎工程を行う時間は、粉末の解砕に必要な最小限の短時間で良い。また、ポリビニルアルコール等のバインダー成分を添加することができる。

【0031】

この混合用溶剤を乾燥する工程は、スプレードライ法が好ましい。また、真空乾燥法を実施した後に、乾燥粉末をフルイに通してその粒度を調整することが好ましい。

【0032】

粉末を成形する工程においては、円盤形状の成形体を製造する場合には、金型プレス法を使用できる。成形圧力は、 100 kgf/cm^2 以上とすることが好ましいが、保型が可能であれば、特に限定はされない。粉末の状態でホットプレスダイス中に充填することも可能である。

【0033】

本発明のセラミックスを製造するためには、窒化アルミニウム原料、 Sm_2O_3 を0.3重量%以上、0.5重量%以下、および Al_2O_3 を0.9重量%以上含む混合原料粉末を成形し、 1600 以上において 50 / hr以上、 1000 / hr以下（特に好ましくは 300 / hr以下）で昇温し、 1850 以上の温度で1分間以上、4時間以下焼成する。

本発明の焼結体は、ホットプレス焼成により、被焼成体を 50 kgf/cm^2 以上の圧力下でホットプレス焼結させることが好ましい。

【0034】

焼結時の最高温度は 1850 以上とし、 1900 以上とすることが更に好ましい。この上限は特にないが、例えば 2200 以下である。

焼結時の最高温度での保持時間は1分以上なら可能であるが、導電相の生成を促進するという観点からは、0.5時間以上であることが好ましく、2時間以上であることが更に好ましい。

【0035】

冷却速度は 150 / hr以上が好ましく、 450 / hr以上がさらに好ましく、 700 / hr以上が最も好ましい。なぜなら、冷却速度が大きくなるにつれ、特に静電チャックとして用いた場合、ウエハー脱着後の表面残留電位が小さくなり、その消滅速度も速くなる。たとえば、 150 / hrで冷却した材料では、 500 V 印加後、Siウエハーを

10

20

30

40

50

剥離した3秒後の表面電位は49V、0Vまで戻るのに50秒かかったのに対し、700 / hrで冷却した材料ではそれぞれ、42V、20秒であった。また、微構造を観察すると、150 / hrで冷却した材料では粒界相の多い部分と少ない部分があり、若干不均一な分布があったが、700 / hrで冷却した材料では非常に均一に粒界相が分布しており、この粒界相の分布が表面残留電位に影響していると考えられる。さらに450 / hrで冷却した材料も、粒界相は非常に均一に分布していた。

【0036】

本発明の窒化アルミニウム質セラミックスは、シリコンウエハーの処理装置や液晶ディスプレイ製造装置のような半導体製造装置内の各種部材として、好適に用いることができる。

10

【0037】

半導体製造装置とは、半導体の金属汚染が懸念されるような、幅広い半導体製造プロセスにおいて使用される装置のことを意味している。これには、成膜装置の他、エッチング装置、クリーニング装置、検査装置が含まれる。本発明の半導体製造用部材は、半導体製造装置用に使用可能な各種部材、例えばサセプター、リング、ドームを例示できる。サセプター中には、抵抗発熱体、静電チャック電極、高周波発生用電極を埋設できる。

【0038】

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は抵抗値が低いことから、静電チャックの基材に対して特に有用である。この静電チャックの基材の内部には、静電チャック電極の他、抵抗発熱体、プラズマ発生用電極等を更に埋設できる。

20

【実施例】

【0039】

以下、実際に窒化アルミニウム焼結体を製造し、その特性を評価した。

【0040】

(1) 窒化アルミニウム / 酸化サマリウム混合粉末の調製

AlN粉末は、市販の還元窒化粉末を使用した。酸化サマリウム粉末は、市販の純度99.9%以上、平均粒径1.1μmのものを使用した。

【0041】

各粉末を表1、表4に示すモル比となるよう秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒とし、ナイロン製のポット及び玉石を用いて4時間湿式混合した。混合後スラリーを取り出し、110 で乾燥した。更に、乾燥粉末を450 で5時間、大気雰囲気中で熱処理し、湿式混合中に混入したカーボン成分を焼失除去し、原料粉末を作製した。なお、調合粉末の比率(mol%)は、AlN、Sm₂O₃粉末とも不純物含有量を無視して算出した割合を示す。

30

【0042】

(2) 成形、焼成

(1)により得た原料粉末を、200kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形し、100mmまたは50mm、厚さ20mm程度の円盤状成形体を作製し、焼成用黒鉛モールドに収納した。

【0043】

焼成はホットプレス法を用いた。プレス圧力200kgf/cm²とし、雰囲気は、室温から通常1000、場合により1550までは真空とし、1000または1550から最高温度までは1.5kgf/cm²の窒素ガスを導入した。焼結時の最高温度は、表1、表4に示すように変更し、最高温度での保持時間は1分間～4時間とした。

40

【0044】

(3) 評価

得られた焼結体を加工し、以下の評価を行った。

(Sm₂O₃換算量) 誘導結合プラズマ(ICP)発光スペクトル分析によるSm定量値より、Sm₂O₃量に換算した。

(Al₂O₃換算量) 焼結体含有酸素量からSm₂O₃含有酸素量を引き、残りの酸

50

素量が全て Al_2O_3 であるとして算出した。

(Sm_2O_3 / Al_2O_3 mol比) 上記の(Sm_2O_3 換算量)、(Al_2O_3 換算量)から算出した。

(酸素量) 不活性ガス融解赤外線吸収法により定量。

(TiN換算量) 誘導結合プラズマ発光スペクトル分析によるTi定量値より、TiN量に換算した。

(MgO換算量) 誘導結合プラズマ発光スペクトル分析によるMg定量値より、MgO量に換算した。

(開気孔率、嵩密度) 純水を媒体としたアルキメデス法により測定した。

(焼結体組成) 上記方法により算出した Sm_2O_3 、 Al_2O_3 、TiN、MgO含有量を100から除算し、残りをAIN含有量とした。 $AIN + Sm_2O_3 + Al_2O_3 + TiN + MgO = 100$ (mol%)である。

(体積抵抗率) JIS C2141 に準じた方法により、真空雰囲気下で室温から400℃程度まで測定した。試験片形状は50mm×1mmまたは50×50×1mmとし、主電極径20mm、ガード電極内径30mm、ガード電極外径40mm、印加電極径40mmとなるよう各電極を銀で形成した。印加電圧は500V/mmとし、電圧印加後1分時の電流を読みとり、体積抵抗率を算出。

(熱伝導率) レーザーフラッシュ法により測定。

(AlN粒子の平均粒径) 焼結体を研磨し、電子顕微鏡により微構造観察を行い、30ヶの粒径を平均。

【0045】

(結晶相) X線回折装置により同定。測定条件はCuK α 、50kV、300mA、2 θ =10-70°：回転対陰極型X線回折装置「理学電機製「RINT」」

($SmAl_{11}O_{18}$ 相の同定および強度測定) 他の結晶相のピークと重ならない $SmAl_{11}O_{18}$ 相のピーク($2\theta = 18.8^\circ$)と、 $SmAlO_3$ 相(110)と、AlN相(200)のピークプロファイルを、それぞれPseudo-Voigt関数でプロファイルフィッティングを行い、積分強度を導出した。

$SmAl_{11}O_{18}$ 相、 $SmAlO_3$ 相及びAlN相の最強線は、他の結晶相と重なっていたため、それぞれの最強線の積分強度は以下のように換算した。

($SmAlO_3$ 相の最強線の積分強度の換算) JCPDSカードより、最強線(112)と、採用したピーク(110)との強度比で換算した。

(AlN相の最強線の積分強度の換算) JCPDSカードより、最強線(100)と、採用したピーク(200)との強度比で換算した。

($SmAl_{11}O_{18}$ 相の最強線の積分強度の換算)

$SmAl_{11}O_{18}$ 相は状態図では確認されているが、JCPDSカードが存在しない。このため、 Sm_2O_3 と Al_2O_3 から $SmAl_{11}O_{18}$ を作製し、X線回折装置により測定したピークプロファイルから、最強ピーク($2\theta = 34^\circ$ 付近)と $2\theta = 18.8^\circ$ のピークの積分強度を導出した。その比をAIN焼結体中の $SmAl_{11}O_{18}$ 相の最強線への換算に用いた。

なお、各例の焼結体においては、 $SmAl_{11}O_{18}$ 相、 $SmAlO_3$ 相は大変含有量が少なく、AlN相と同じ条件では検出できない。このため、測定時の計数時間を10倍とした。従って、AlNについての計数時間は $SmAl_{11}O_{18}$ 、 $SmAlO_3$ の各計数時間の1/10のため、AlNのピーク強度を10倍に換算した(「換算値」として表記した)。

【0046】

(サマリウム-アルミニウム酸化物相の長さ)

使用ソフト: Pranetron社製ImageProPlus(Ver4.5)

下記手順の内「」で囲んだ部分はソフト内のコマンド名である。

(1) AIN断面画像ファイルを取得(3000倍、40×25 μm 以上の領域を解像度0.56 μm /1画素のグレイスケール画像にて取得)。

(2) 測定範囲の切り出しを実施(712×465画素)し、「5×5ガウス」フィルターを2回掛けて細かいノイズを除去。

(3) AINと思われる部分を 75~100画素の範囲で切り取ってGreyScale値の「ヒストグラムを表示」し、平均値と標準偏差を取得。

(4) 粒界とはカウントしない極端に明るい領域が存在する場合も「ヒストグラムを表示」してGreyScale分布を確認。

(5) (3)の平均値+10(0.5 < 1.0)、20(1.0 < 1.5)、30(1.5 < 2.0)を下限値に、(4)の分布の下限値を上限値として画像を「二値化」処理する。

(6) (5)の画像にて白い部分を粒界相と規定し、「細線化」フィルタにより中心線を抽出する。

(7) 「カウント/サイズ」処理を用いて抽出した中心線の「枝長さ」を測定して中心線長さとする。中心線に複数の分岐/合流がある場合は「枝/端点」フィルタにて「枝」と「端点」のみを抽出し、分岐している部分のうち「枝長さ」が長くなる方を辿って合計したものを中心線長さとする。円環状になった場合は「周囲長」を測定して中心線長さとする。また(4)で抽出した領域の輪郭にあたる部分は「オブジェクトの除外」を用いてカウント対象から外す。

10

(8) 各中心線ごとに測定した中心線長さのうち、最大となる値に1画素あたりの解像度(0.57 μm /画素)を掛けて評価対象の粒界長さとする。

【0047】

(格子定数)

X線回折装置により測定したXRDプロファイルから、WPPF (Whole-Powder-Pattern Fitting) プログラムを用いて、格子定数を算出した。

20

具体的には、実施例にある焼結体を粉碎した粉末に、内部標準として格子定数が既知である Al_2O_3 粉末を重量比1:1で混合し、モノクロメーターによりCuK α 線を除去したCuK β 線を試料に照射してプロファイルを測定した。測定条件は、50 kV、300mA、 $2\theta = 30\text{--}120^\circ$ ：回転対陰極型X線回折装置「理学電機製「RINT-2000シリーズ」」。

さらに、同装置にオプションで付属出来るプログラム「WPPF」を用いて、プロファイルフィッティングを行い、格子定数を導いた。WPPFでは、内部標準の格子定数とAINの格子定数の近似値が分かっているならば、精密化計算が可能である。

具体的には、WPPFを立ち上げ、測定したプロファイルからフィッティング範囲(2θ)を指定する。その後、セミオートでフィッティングを行ったのち、マニュアルでのフィッティングに移行する。マニュアルでの精密化計算は、バックグラウンド強度、ピーク強度、格子定数、半値幅、ピークの非対称性パラメータ、低角側のプロファイル強度の減衰率、高角側のプロファイル強度の減衰率を、各パラメータ毎に、その都度「固定」か「可変」を指定して、計算プロファイルと測定プロファイルが一致する(R_{wp} (標準偏差) = 0.1以下)まで精密化計算を行う。この精密化計算により、信頼性の高い格子定数が得られる。

30

なお、WPPFに関しては下記の論文にて詳細に述べられている。

H. Toraya, "Whole-Powder-Pattern

Fitting Without Reference to a Structural Model: Application to X-ray Powder Diffractometer Data", J. Appl. Cryst. 19, 440-447(1986).

【0048】

【表 1】

	原料粉末		焼成条件				化学分析値				
	AIN 粉末 酸素 含有量 wt%	Sm2O3 mol%	最高 温度 ℃	昇温 速度 ℃/hr	保持 時間 h r	降温 速度 ℃/hr	Sm 含有量 wt%	O 含有量 wt%	Ti 含有量 wt%	Mg 含有量 wt%	C 含有量 wt%
実施例 1	0.87	0.035	1900	1000	4	300	0.23	1.11	0.00	0.00	0.027
実施例 2	0.87	0.035	1900	1000	4	300	0.23	1.15	0.03	0.00	0.026
実施例 3	0.87	0.035	1900	1000	4	300	0.23	1.12	0.00	0.00	0.026
実施例 4	0.87	0.035	2000	1000	4	300	0.24	1.00	0.00	0.00	0.027
実施例 5	0.87	0.035	2000	1000	4	300	0.23	1.11	0.03	0.00	0.028
実施例 6	0.87	0.035	2000	1000	4	300	0.26	1.08	0.00	0.00	0.027

【表 2】

	Sm ₂ O ₃ 換算量 mol%	Al ₂ O ₃ 換算量 mol%	Sm ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ mol 比	TiN 換算量 mol%	MgO 換算量 mol%	粒界相 の長さ mm	開気 孔率 %	嵩 密度 g/cm ³	体積抵抗 率 Ω・cm	熱伝 導率 W/mK	AIN の 平均 粒径 μm	結晶相 (A 1 N相を除く)
実施例 1	0.032	0.931	0.034	0.00	0.00	23	0.01	3.26	3.1E+11	81	6	SmAl ₁₁ O ₁₈ , Al ₅ O ₆ N
実施例 2	0.032	0.967	0.033	0.02	0.00	19	0.02	3.26	2.8E+11	80	5	SmAl ₁₁ O ₁₈ , Al ₅ O ₆ N
実施例 3	0.032	0.940	0.034	0.00	0.00	27	0.01	3.26	2.9E+11	81	6	SmAl ₁₁ O ₁₈ , Al ₅ O ₆ N
実施例 4	0.029	0.837	0.035	0.00	0.00	17	0.01	3.27	7.2E+10	74	10	SmAl ₁₁ O ₁₈ , SmAlO ₃ , Al ₅ O ₆ N
実施例 5	0.028	0.935	0.030	0.02	0.00	11	0.01	3.26	1.0E+11	75	10	同上
実施例 6	0.030	0.906	0.034	0.00	0.00	20	0.02	3.25	6.1E+10	75	11	同上

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

【 表 3 】

	XRD									
	SmAl ₁₁ O ₁₈		SmAlO ₃		AlN			SmAlO ₃ /AlN (%)	格子定数	
	2θ = 18.8°	最強線	(110)	(112)	(200)	(100)	換算値*	(112)/(100)	a(Å)	c(Å)
実施例 1	567.5	2101.9	0.0	0.0	1299.0	25980.5	259805.4	0.0	3.11145	4.97909
実施例 2	553.3	2049.4	0.0	0.0	1330.3	26606.3	266063.4	0.0	3.11138	4.97922
実施例 3	580.2	2148.9	0.0	0.0	1364.7	27293.3	272933.4	0.0	3.11149	4.97893
実施例 4	257.5	953.7	398.7	643.0	1356.2	27123.9	271239.0	0.2	3.11140	4.97911
実施例 5	394.8	1462.2	119.1	192.1	1374.0	27480.9	274809.4	0.1	3.11141	4.97913
実施例 6	515.9	1910.7	166.9	269.2	1354.2	27084.1	270841.0	0.1	3.11135	4.97918

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

【表 4】

	原料粉末		焼成条件				化学分析値				
	AIN 粉末 酸素 含有量 wt%	Sm2O3 mol%	最高 温度 ℃	昇温 速度 ℃/hr	保持 時間 h	降温 速度 ℃/hr	Sm 含有量 wt%	O 含有量 wt%	Ti 含有量 wt%	Mg 含有量 wt%	C 含有量 wt%
実施例 7	0.87	0.046	1900	50	2	150	0.32	1.15	0.13	0.02	0.031
実施例 8	0.87	0.046	1900	1000	4	350	0.28	1.15	0.10	0.01	0.033
比較例 1	0.97	0.020	1800	1000	4	300	0.16	0.80	0.00	0.00	0.031
比較例 2	0.87	0.230	1800	1000	4	300	1.43	1.06	0.00	0.00	0.030
比較例 3	0.87	0.120	1800	1000	4	300	0.70	0.85	0.00	0.00	0.030

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

【 表 5 】

	Sm ₂ O ₃ 換算量 mol%	Al ₂ O ₃ 換算量 mol%	Sm ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ mol 比	TiN 換算量 mol%	MgO 換算量 mol%	粒界相 の長さ mm	開孔 率 %	嵩 密度 g/cm ³	体積抵抗 率 Ω・cm	熱伝 導率 W/mK	AlN 平均粒 径 μm	結晶相 (AlN相を除く)
実施例 7	0.039	0.955	0.041	0.09	0.02	28	0.02	3.27	6.6E+10	80	5	同上
実施例 8	0.039	0.955	0.041	0.09	0.02	27	0.01	3.27	2.2E+11	75	5	SmAl ₁₁ O ₁₈ , SmAlO ₃ Al ₅ O ₆ N
比較例 1	0.022	0.669	0.033	0.00	0.00	4	0.04	3.26	4.0E+15	96	4	SmAl ₁₁ O ₁₈
比較例 2	0.200	0.729	0.274	0.00	0.00	14	0.02	3.30	3.0E+11	105	4	SmAl ₁₁ O ₁₈ , SmAlO ₃
比較例 3	0.097	0.641	0.151	0.00	0.00	12	0.04	3.28	2.0E+11	98	4	SmAl ₁₁ O ₁₈ , SmAlO ₃

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

【表 6】

XRD										
	SmAl ₁₁ O ₁₈		SmAlO ₃		AlN			SmAlO ₃ /AlN (%) (112)/ (100)	格子定数	
	2θ = 18.8°	最強線	(110)	(112)	(200)	(100)	換算値*		a(Å)	c(Å)
実施例 7	690.4	2557.0	244.9	395.0	1288.7	25774.0	257740.0	0.2	3.11142	4.97930
実施例 8	714.9	2647.9	501.9	809.5	1456.9	29138.5	291384.6	0.3	3.11148	4.97905
比較例 1	553.4	2049.6	0.0	0.0	1328.1	26562.0	265620.0	0.0	3.11161	4.97920
比較例 2	234.1	867.0	8249.5	13305.6	1298.5	25970.0	259700.0	5.1	3.11162	4.97938
比較例 3	258.5	957.5	4334.6	6991.4	1238.3	24765.4	247654.0	2.8	3.11164	4.97965

10

20

30

40

50

【0054】

以下、各例の評価結果を記載する。

(実施例1(表1、表2、表3))

Sm_2O_3 粉末を0.035mol%添加した原料粉末を1900 で焼成し、密度3.26g/cm³、開気孔率0.01%の緻密体を得た。 Sm_2O_3 換算量は0.032mol%であり、 Sm_2O_3 換算量/ Al_2O_3 換算量(モル比)は0.034であった。窒化アルミニウム粒子の平均粒径は6μmであり、 SmAlO_3 / AlN (ピーク強度)は0.0%であった。焼結体の室温(25)における体積抵抗率は 3.1×10^{11} (表2には「 $3.1 \text{E} + 11$ 」と表記した。以下同じ表記方法を採用している)・cmであった。

10

【0055】

図1は、実施例1の焼結体の微構造写真を示し(倍率3000倍)、図2はその画像処理後の写真を示す。コントラスト上黒い箇所は窒化アルミニウム粒子であり、白い箇所は粒界相である。粒界相の長さは23μmである。他の粒界相は、三次元的に見るとほぼ連続し、網目構造を生成していることは明らかである。

【0056】

(実施例2~6:表1、表2、表3)

実施例2では、 Sm_2O_3 粉末を0.035mol%添加した原料粉末を1900 で焼成し、密度3.26g/cm³の緻密体を得た。 Sm_2O_3 換算量は0.032mol%であり、 Sm_2O_3 換算量/ Al_2O_3 換算量は0.033であった。窒化アルミニウム粒子の平均粒径は5μmであり、 SmAlO_3 / AlN (ピーク強度)は0.0%であった。焼結体の室温(25)における体積抵抗率は 2.8×10^{11} ・cmであった。粒界相の長さは19μmであり、三次元的に見るとほぼ連続し、網目構造を生成している。

20

【0057】

実施例3では、 Sm_2O_3 粉末を0.035mol%添加した原料粉末を1900 で焼成し、密度3.26g/cm³の緻密体を得た。 Sm_2O_3 換算量は0.032mol%であり、 Sm_2O_3 換算量/ Al_2O_3 換算量は0.034であった。窒化アルミニウム粒子の平均粒径は6μmであり、 SmAlO_3 / AlN (ピーク強度)は0.0%であった。焼結体の室温(25)における体積抵抗率は 2.9×10^{11} ・cmであった。粒界相の長さは27μmであり、三次元的に見るとほぼ連続し、網目構造を生成している。

30

【0058】

図7は、実施例3の焼結体のX線回折プロファイルである。2θ = 10 ~ 30°を20倍に拡大して併記してある。 SmAlO_3 ピークは同定されず、実質的に粒界相は $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相のみである。なお、 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相はJCPDS カードが存在しないため、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相のJCPDS カードを代用して同定した。即ち、図7において、 AlN 相(JCPDS No.25-1133)以外の異相に対応するピーク位置は、おおむね $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相(JCPDS No.48-0055)と一致していることから、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相と同一の構造を有する $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相であると同定した。なお、 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相は、 Sm_2O_3 - Al_2O_3 系の状態図においてその存在が確証されている(Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement, Fig. 4369)。

40

【0059】

実施例4~6においても、焼結体の Sm_2O_3 換算量は0.028~0.030mol%であり、 Sm_2O_3 換算量/ Al_2O_3 換算量は0.030~0.035であった。窒化アルミニウム粒子の平均粒径は5μm以上であり、 SmAlO_3 / AlN (ピーク強度)は0.3%以下であった。焼結体の室温(25)における体積抵抗率は 1.6×10

50

1.1×10^{-5} cm以下であった。粒界相の長さは11~20 μ mであり、三次元的に見るとほぼ連続し、網目構造を生成している。

【0060】

図3は、実施例6の微構造写真であり（倍率3000倍）、図4は、その画像処理後の写真を示す。SmAlO₃ピークは同定されず、実質的に粒界相はSmAl₁₁O₁₈相のみである。

【0061】

（実施例7、8：表4、表5、表6）

実施例7、8においても、焼結体のSm₂O₃換算量は0.039mol%であり、Sm₂O₃換算量/Al₂O₃換算量は0.041であった。窒化アルミニウム粒子の平均粒径は5 μ mであり、SmAlO₃/AlN（ピーク強度）は0.2%以下であった。

【0062】

粒界相の長さは27、28 μ mであり、三次元的に見るとほぼ連続し、網目構造を生成している。

【0063】

（比較例1~3：表4、表5、表6）

比較例1においては、Sm₂O₃粉末を0.020mol%添加した原料粉末を1800℃で焼成し、密度3.26 g/cm³、開気孔率0.04%の緻密体を得た。焼結体のSm₂O₃換算量は0.022mol%であり、Sm₂O₃換算量/Al₂O₃換算量は0.033であった。窒化アルミニウム粒子の平均粒径は4 μ mであり、SmAlO₃/AlN（ピーク強度）は0.0%であった。焼結体の室温（25℃）における体積抵抗率は 4.0×10^{-15} $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0064】

図5は、比較例1の微構造写真であり（倍率3000倍）、図6は、その画像処理後の写真を示す。粒界相は孤立しており、細長く延びておらず、三次元的に連続していない。粒界相の長さは4 μ mである。

【0065】

比較例2においては、焼結体のSm₂O₃換算量は0.200mol%と実施例に比べて多く、Sm₂O₃換算量/Al₂O₃換算量は0.274であった。窒化アルミニウム粒子の平均粒径は4 μ mであり、SmAlO₃/AlN（ピーク強度）は5.1%であった。焼結体の室温（25℃）における体積抵抗率は 3.0×10^{-11} $\Omega \cdot \text{cm}$ と低くなっていた。比較例2ではSm₂O₃の含有量が多く、少量のSm₂O₃で体積抵抗率を低減するという本発明の目的からは外れる。

【0066】

比較例3においては、焼結体のSm₂O₃換算量は0.097mol%と実施例に比べて多く、窒化アルミニウム粒子の平均粒径は4 μ mであり、SmAlO₃/AlN（ピーク強度）は2.8%であった。焼結体の室温（25℃）における体積抵抗率は 2.0×10^{-11} $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。粒界相の長さは12 μ mである。比較例3ではSm₂O₃の含有量が多い。

【0067】

以上述べたように、本発明によれば、室温における体積抵抗率が低く、かつサマリウム含有量の比較的少ない窒化アルミニウム焼結体を提供できる。

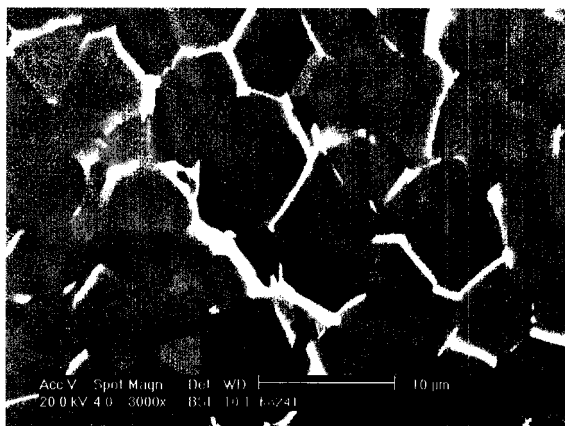
【図面の簡単な説明】

【0068】

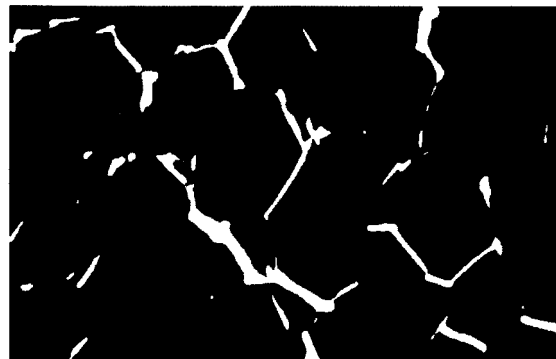
【図1】実施例1の焼結体の微構造写真を示す。

- 【図 2】図 1 の写真を画像処理した後の写真を示す。
【図 3】実施例 6 の微構造写真（画像処理後）である。
【図 4】図 3 の写真を画像処理した後の写真を示す。
【図 5】比較例 1 の微構造写真（画像処理後）である。
【図 6】図 5 の写真を画像処理した後の写真を示す。
【図 7】実施例 3 の焼結体の X 線回折プロファイルを示す。

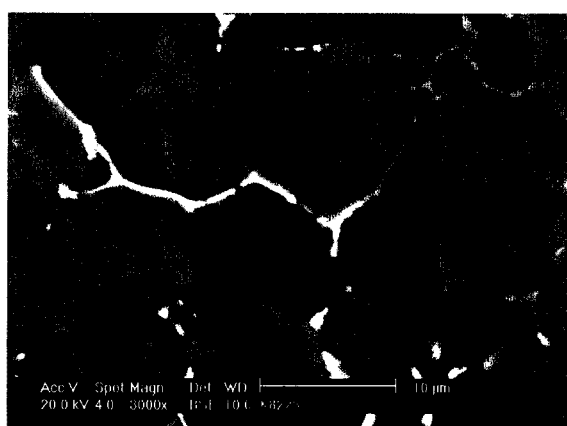
【図 1】



【図 2】



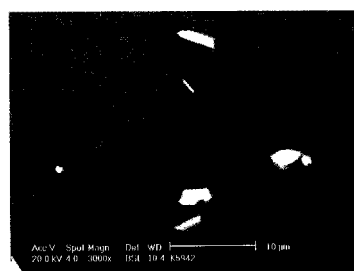
【図 3】



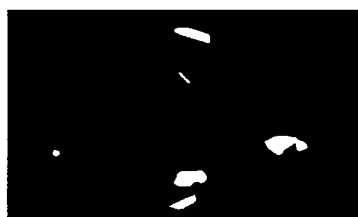
【図 4】



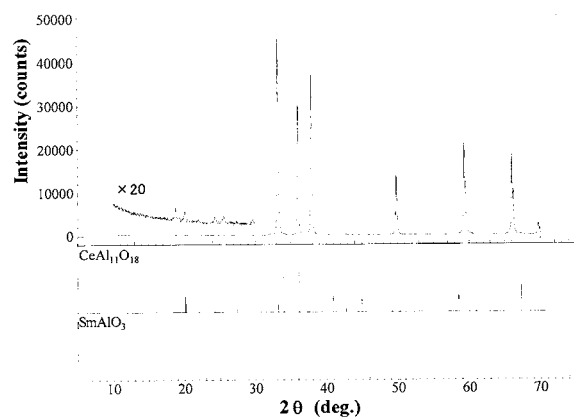
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2002/0110709(US, A1)

特開2000-143349(JP, A)

特開平09-315867(JP, A)

特開2000-226261(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/58 - 35/581