

WO 2021/131407 A1

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年7月1日(01.07.2021)



(10) 国際公開番号
WO 2021/131407 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 21/072 (2006.01)

(21) 国際出願番号 : PCT/JP2020/042864

(22) 国際出願日 : 2020年11月17日(17.11.2020)

(25) 国際出願の言語 : 日本語

(26) 国際公開の言語 : 日本語

(30) 優先権データ :
特願 2019-231840 2019年12月23日(23.12.2019) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 小林 博治 (KOBAYASHI Hiroharu); 〒4678530 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 Aichi (JP). 菱木 達也 (HISHIKI Tatsuya); 〒4678530 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 Aichi (JP). 竹内 勝之 (TAKEUCHI Katsuyuki); 〒4678530 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 Aichi (JP). 小林 義政 (KOBAYASHI Yoshimasa); 〒4678530 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 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 快友国際特許事務所 (KAI-U PATENT LAW FIRM); 〒4516009 愛知

(54) Title: ALUMINUM NITRIDE PARTICLES

(54) 発明の名称 : 窒化アルミニウム粒子

【図1】

		AA					BB		
		AIN粒子					AIN板		
		C濃度 CC (ppm)	JJ O濃度 DD		KK 外縁比 EE	粒径 FF (μm)	全透過率 GG (%)	気孔数 HH	
			粒子全体 II (ppm)	粒子表面 (ppm)					粒子内部 (ppm)
LL	試料 1	90	7800	7500	300	3.5	1	70	15
LL	試料 2	50	7800	7500	300	3.5	1	71	8
LL	試料 3	10	7800	7500	300	3.5	1	72	4
LL	試料 4	50	3000	2800	200	3.5	1	71	10
LL	試料 5	10	3000	2800	200	3.5	1	72	5
LL	試料 6	10	1000	900	100	3.5	1	72	4
LL	試料 7	10	3000	2700	300	3.6	1	72	5
LL	試料 8	10	3000	2700	300	4	1	73	0
LL	試料 9	10	3000	2800	200	4	0.3	71	9
LL	試料 1 0	10	3000	2600	400	4	4	71	10
LL	試料 1 1	10	200	180	20	3.5	1	69	21
LL	試料 1 2	10	11000	10700	300	3.5	1	68	24
LL	試料 1 3	10	7800	7400	400	3.5	12	68	23
LL	試料 1 4	230	7800	5600	2200	3.5	1	65	45
LL	試料 1 5	230	7800	5600	2200	3.1	1	63	55

AA AIN particle
BB AIN plate
CC C concentration
DD O concentration
EE Outer shell ratio
FF Particle diameter
GG Total transmittance
HH Gas pocket count
II Entire particle
JJ Particle surface
KK Particle interior
LL Sample

(57) Abstract: In this invention, aluminum nitride particles are used as raw materials for an aluminum nitride plate, the amount of carbon contained in the particles being 100 ppm or lower. The amount of gas pockets within the aluminum nitride plate becomes reduced, improving the optical transparency (total transmittance) of the aluminum nitride plate.

(57) 要約 : 窒化アルミニウム板の原料として、粒子内に含まれる炭素含有量が 1 0 0 p p m 以下である窒化アルミニウム粒子を用いる。窒化アルミニウム板内の気孔が減少し、窒化アルミニウム板の光透過性（全透過率）が向上する。

県名古屋市西区牛島町 6 番 1 号 名古屋ルーセントタワー 9 階 Aichi (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：窒化アルミニウム粒子

技術分野

[0001] 本出願は、2019年12月23日に出願された日本国特許出願第2019-231840号に基づく優先権を主張する。その出願の全ての内容は、この明細書中に参照により援用されている。本明細書は、窒化アルミニウム粒子に関する技術を開示する。特に、本明細書は、窒化アルミニウム板の原料として用いられる窒化アルミニウム粒子に関する技術を開示する。

背景技術

[0002] 特開2012-140325号公報（以下、特許文献1と称する）に、III族窒化物半導体、具体的には、窒化アルミニウム板（単結晶板）の製造方法が開示されている。窒化アルミニウム板は、格子定数が近いことから、窒化ガリウム等のIII族窒化物半導体の成長基板として用いられる。特許文献1では、昇華法を用いた製造方法において、原料が配置されている原料空間を高温に加熱して原料を昇華させ、下地基板が配置されている下地基板空間を原料空間より低温に維持する。特許文献1では、下地基板空間を原料空間より低温に維持することにより、下地基板上に結晶成長した窒化アルミニウムが再昇華することを抑制し、窒化アルミニウム板の成長速度を向上させている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 窒化アルミニウム板には、高い光透過性（例えば全透過率）が要求されることがある。例えば、半導体装置の製造工程において、窒化アルミニウム板の表面に形成した機能層（半導体層）に向けて窒化アルミニウム板の裏面から光を照射する工程が必要な場合、高い光透過性が必要である。あるいは、窒化アルミニウム板を発光素子の発光部として利用する場合も、高い光透過性が必要である。特許文献1の製造方法では、窒化アルミニウム板の成長速

度を向上させることはできる。しかしながら、特許文献1の製造方法では、窒化アルミニウム板に、例えば炭素等の不純物が混入することがある。炭素等の不純物は、半導体装置の製造工程（熱処理工程）において窒化アルミニウム板が加熱（焼成）されることにより除去される。しかしながら、窒化アルミニウム板から炭素等の不純物が除去されると、窒化アルミニウム板内に気孔が形成される。気孔は、光を散乱し、光の透過率（全透過率）を低下させる要因となる。本明細書では、全透過率が改善された窒化アルミニウム板を実現する技術を開示する。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明者らは、窒化アルミニウム板の製造に用いられる原料（窒化アルミニウム粒子）について研究を行い、特定の原料を用いることによって気孔の発生を抑制し得るという知見を得た。本明細書は、その知見に基づくものであり、窒化アルミニウム板の原料として用いられる新規な窒化アルミニウム粒子を開示する。本明細書で開示する窒化アルミニウム粒子は、粒子内に含まれる炭素含有量が100ppm以下であってよい。このような窒化アルミニウム粒子を用いることにより、窒化アルミニウム板（あるいは、窒化アルミニウム板を製造する際の間媒体）に含まれる炭素量が減少し、焼成等の熱処理の際に炭素が消失して窒化アルミニウム板内に気孔が生じることを抑制することができる。なお、炭素自体も、光を散乱し、光の透過性を低下させる要因となる。そのため、窒化アルミニウム板の製造過程、あるいは、窒化アルミニウム板を基板とした半導体装置の製造過程において、比較的低温（炭素が消失しにくい温度）で熱処置が行われる場合であっても、窒化アルミニウム板内に含まれる炭素量を減少させることは、窒化アルミニウム板の光透過性を改善するために有用な技術である。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]実施例の結果を示す。

発明を実施するための形態

[0006] 本明細書で開示される窒化アルミニウム粒子は、窒化アルミニウム板（単

結晶窒化アルミニウム板または多結晶窒化アルミニウム板)の原料として有用に用いられる。具体的には、窒化アルミニウム粒子は、良好な光透過性が要求される窒化アルミニウム板の原料として用いることができる。なお、窒化アルミニウム板は、昇華法、あるいは、窒化アルミニウム粉体を用いて平板状の成形体(中間体)を作製し、その後、成形体を常圧焼結法、ホットプレス法、熱間静水圧プレス法(HIP)、放電プラズマ焼結法(SPS)等を用いて焼結することによって作製することができる。なお、焼結法は、昇華法と比較して、窒化アルミニウム板を作製する際の温度(焼成温度)を低くすることができ、窒化アルミニウム板の製造コストを低減することができる。本明細書で開示される窒化アルミニウム粒子は、焼結法を利用して窒化アルミニウム板を製造するための原料としてより好適に使用することができる。

[0007] 窒化アルミニウム粒子は、粒径(メディアン径)が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の粒状であってよい。窒化アルミニウム粒子の粒径は、粒度分布測定装置で測定することができる。窒化アルミニウム粒子の粒径を $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることにより、窒化アルミニウム粒子自体の重量が十分に確保され、窒化アルミニウム板を製造する際の窒化アルミニウム粒子のハンドリング性を良好にすることができる。すなわち、窒化アルミニウム板を製造する際に、窒化アルミニウム粒子が空気中に飛散する(舞う)ことを抑制することができる。また、上記した成形体(中間体)を作製した後に焼成(焼結)を行って窒化アルミニウム板を製造する場合に、成形体の密度を十分に高くすることができる。成形体の密度を高くすることにより、成形体の強度(成形体としての形態を維持する強度)が低下することを抑制することができる。なお、窒化アルミニウム粒子の粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であってよいし、 $1\mu\text{m}$ 以上であってよいし、 $2\mu\text{m}$ 以上であってよいし、 $3\mu\text{m}$ 以上であってよいし、 $4\mu\text{m}$ 以上であってよいし、 $6\mu\text{m}$ 以上であってよいし、 $8\mu\text{m}$ 以上であってよい。

[0008] 窒化アルミニウム粒子の粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とすることにより、上記昇華

法により窒化アルミニウム板を製造する場合に、窒化アルミニウム粒子を、比較的短時間で昇華（気化）させることができる。また、成形体（中間体）を焼結して窒化アルミニウム板を製造する場合においては、成形体内に大きな気孔（窒化アルミニウム粒子間の空隙）が生じることを抑制することができる。その結果、成形体を焼結した後に窒化アルミニウム板内に気孔が残存することを抑制することができる。なお、窒化アルミニウム粒子の粒径は、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよいし、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよいし、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよいし、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよいし、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0009] 窒化アルミニウム粒子は、外形がいびつな形状であってよい。すなわち、窒化アルミニウム粒子は、球形ではなく（例えば真球度 0.8 以下）、球の表面が破碎した破碎形状であってよい。典型的に、窒化アルミニウム粒子の真球度が低下するに従って（外形がいびつになるに従って）、窒化アルミニウム粒子の比表面積が大きくなる。そのため、例えば昇華法で窒化アルミニウム板を製造する場合は、窒化アルミニウム粒子の真球度が低下するに従って、窒化アルミニウム粒子の受熱面積が増大し、窒化アルミニウム粒子を比較的短時間で昇華（気化）させることができる。また、成形体（中間体）を焼結して窒化アルミニウム板を製造する場合においては、窒化アルミニウム粒子の真球度が低下するに従って、窒化アルミニウム粒子同士の接触面積が増大し、焼結に要する時間を短縮することができる。なお、窒化アルミニウム粒子の真球度を低下させる手法として、窒化アルミニウム粒子を乾式ジェットミル等を利用して粉碎する手法が挙げられる。

[0010] また、窒化アルミニウム粒子は、凝集していない形態、すなわち、一次粒子の形態であってよい。窒化アルミニウム粒子が一次粒子の形態であれば、窒化アルミニウム粒子の受熱面積を増大することができ、また、窒化アルミニウム粒子同士の接触面積を増大させることができる。なお、上記した乾式ジェットミル等を利用して窒化アルミニウム粒子を粉碎することにより、窒化アルミニウム粒子（二次粒子）の凝集を分離し、一次粒子の形態にすることができる。

[0011] 但し、成形体を焼結して窒化アルミニウム板を製造する場合には、窒化アルミニウム粒子の真球度が低下し過ぎると、窒化アルミニウム粒子間の距離（中心間の距離）が離れ、窒化アルミニウム粒子同士の焼結が進みにくくなることがある。また、窒化アルミニウム粒子の真球度が高くなり過ぎると、窒化アルミニウム粒子同士の接触面積が低下し、窒化アルミニウム粒子間に隙間が生じやすくなる。そのため、成形体を焼結して窒化アルミニウム板を製造する場合には、窒化アルミニウム粒子の形状は、適度にいびつな形状であることが好ましい。具体的には、窒化アルミニウム粒子を平面視したときに、平面上に現れる粒径に対する外縁の長さが3.5倍以上7倍以下であることが好ましい。

[0012] なお、平面上に現れる「粒径」とは、窒化アルミニウム粒子をSEM等で観察したときに、観察画面に現れる「粒径」のことであり、観察画面に現れる粒子を円と仮定したときの直径を意味する。すなわち、観察画面に現れた窒化アルミニウム粒子の面積を円周率で除した値である。そのため、窒化アルミニウム粒子を平面視したときに平面上に現れる「粒径」と上記した粒度分布測定装置で測定した「粒径」（実際の粒径）は、異なることがある。また、窒化アルミニウム粒子をSEM等で観察する場合、窒化アルミニウム粒子の表面（外面）を観察してもよいし、窒化アルミニウム粒子の断面（切断面）を観察してもよい。

[0013] 平面上に現れる粒径に対する外縁の長さ（以下、外縁比と称する）が3.5倍以上であれば、窒化アルミニウム粒子同士の接触面積が十分に確保され、焼結後の窒化アルミニウム板に気孔が残存することを抑制することができる。また、外縁比が7倍以下であれば、粒子間距離（窒化アルミニウム粒子の中心間の距離）が大きくなり過ぎることが抑制され、窒化アルミニウム粒子間に大きな隙間が生じることが抑制される。外縁比は、3.6倍以上であってよいし、3.8倍以上であってよいし、4倍以上であってよいし、5倍以上であってよいし、4.5倍以下であってよいし、4.2倍以下であってよいし、4倍以下であってよいし、3.8倍以下であって

よいし、3. 6倍以下であってもよい。

[0014] 窒化アルミニウム粒子は、単結晶または多結晶粒子であってよく、窒化アルミニウム板の透光性を向上させる観点より、単結晶粒子であることがより好ましい。また、窒化アルミニウム粒子は、窒化アルミニウム板（中間成形体を含む）内に含まれる炭素量を低減させるため、粒子内に含まれる炭素含有量が100ppm以下であることが好ましい。これにより、製造の過程で炭素が消失して窒化アルミニウム板に気孔が生じることを抑制することができる。また、製造の過程で炭素を消失させるような工程（高温の熱処理工程）が行われない場合であっても窒化アルミニウム板に含まれる炭素含有量を低減することができる。

[0015] なお、窒化アルミニウム板に炭素又は気孔が多く存在すると、窒化アルミニウム板の光透過性が損なわれる。具体的には、炭素又は気孔が、窒化アルミニウム板を通過（透過）する光の散乱源となる。粒子内に含まれる炭素含有量が100ppm以下である窒化アルミニウム粒子を用いることにより、窒化アルミニウム板の炭素含有量、あるいは、窒化アルミニウム板内の気孔量を低減することができる。粒子内に含まれる炭素含有量は、90ppm以下であってよく、70ppm以下であってよく、50ppm以下であってよく、20ppm以下であってよく、15ppm以下であってよく、10ppm以下であってもよい。窒化アルミニウム粒子の炭素含有量は、ICP（誘導結合プラズマ）発光分析装置、X線光電子分光測定装置等を用いて測定することができる。

[0016] 成形体（中間体）を焼結して窒化アルミニウム板を製造するための原料として窒化アルミニウム粒子を用いる場合、窒化アルミニウム粒子は、適量の酸素を含有していてよい。具体的には、窒化アルミニウム粒子は、粒子内に含まれる酸素含有量（粒子全体の酸素濃度）が500ppm以上8000ppm以下であってよい。粒子内に含まれる酸素含有量を500ppm以上とすることにより、仮焼成（本焼成前の1次焼成）の際に液相が生じやすくなり、粒子間の空隙が減少し、緻密な窒化アルミニウム板を形成することがで

きる。すなわち、窒化アルミニウム板内の気孔を低減することができる。粒子内に含まれる酸素含有量は、1000ppm以上であってよいし、3000ppm以上であってよいし、5000ppm以上であってよいし、7000ppm以上であってよいし、7800ppm以上であってよい。また、粒子内に含まれる酸素含有量は、7800ppm以下であってよいし、7000ppm以下であってよいし、5000ppm以下であってよいし、4000ppm以下であってよいし、3000ppm以下であってよいし、1000ppm以下であってよい。なお、粒子内に含まれる酸素含有量は、酸素分析装置を用いて測定することができる。

[0017] 窒化アルミニウム粒子に含まれる酸素含有量は、粒子表層と粒子内部（表層で覆われた部分）とで異なっていてよい。具体的には、粒子表層の酸素含有量が粒子内部の酸素含有量より高くてよい。換言すると、窒化アルミニウム粒子は、粒子表層に酸素含有量が高い第1領域が設けられており、第1領域より内側（粒子中心側）に第1領域より酸素含有量が低い第2領域が設けられていてよい。第1領域は、第2領域を被覆していてよい。また、第1領域は、窒化アルミニウムが酸化した酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）であってよい。第2領域は、窒化アルミニウムに酸素が固溶した固溶体（ $AlN-O_2$ 固溶体）であってよい。上述した「粒子内に含まれる酸素含有量」は、第1領域と第2領域の合計（粒子全体）の酸素含有量に相当する。

[0018] 第2領域（粒子内部）の酸素含有量は、500ppm以下であってよい。第2領域の酸素含有量が500ppm以下の窒化アルミニウム粒子を用いて窒化アルミニウム板を製造すると、窒化アルミニウム板の全透過率をより上昇させることができる。第2領域の酸素含有量は、400ppm以下であってよいし、300ppm以下であってよいし、200ppm以下であってよいし、100ppm以下であってよい。

[0019] 上述したように、粒子内に含まれる酸素含有量は、酸素分析装置を用いて測定することができる。酸素分析装置を用いて「不活性ガス融解－赤外線吸収法」で測定することにより、粒子表層の酸素含有量を低温（1900℃未

満)で検出し、粒子内部の酸素含有量を高温(1900℃以上)で検出することができる。なお、粒子内の酸素含有量分布(酸素濃度分布)を示す他の指標として、粒子表面から中心に向けて深さ5nmまでの酸素含有量を粒子表層(第1領域)の酸素含有量とし、深さ5nmより深部(中心側)の酸素含有量を粒子内部の酸素含有量と捉えてもよい。

[0020] 本明細書で開示する窒化アルミニウム粒子は、従来の窒化アルミニウム粒子を、酸化アルミニウムの存在下で熱処理することにより得ることができる。具体的には、窒化アルミニウム粒子と酸化アルミニウムを、窒素雰囲気で、1700～2300℃で10～15時間焼成する。これにより、窒化アルミニウム粒子(従来の窒化アルミニウム粒子)に含まれている炭素と酸化アルミニウムを構成している酸素が反応し、窒化アルミニウム粒子に含まれている炭素が除去され、本明細書で開示する炭素含有量が低い(100ppm以下の)窒化アルミニウム粒子が得られる。なお、典型的に、窒化アルミニウム粒子の表面には酸化被膜(酸化アルミニウム)が形成されている。そのため、窒化アルミニウム粒子とともに熱処理される酸化アルミニウムは、窒化アルミニウム粒子の表面に形成された酸化被膜(酸化アルミニウム)であってよい。窒化アルミニウム粒子(従来の窒化アルミニウム粒子)に含まれている炭素含有量が比較的低い場合(200ppm～1000ppm)、窒化アルミニウム粒子を窒素雰囲気で1700～2000℃で焼成することにより、窒化アルミニウム粒子に含まれている炭素を除去することができる。

[0021] 窒化アルミニウム粒子(従来の窒化アルミニウム粒子)に含まれている炭素含有量が比較的高い場合(1000ppm超)、窒化アルミニウム粒子に酸化アルミニウム粒子を加えた混合物を上記した条件で焼成してもよい。なお、窒化アルミニウム粒子に酸化アルミニウム粒子を加える場合、焼成後(炭素除去後)に酸化アルミニウム粒子が残存しないように、窒化アルミニウム粒子に含まれている炭素含有量に応じて酸化アルミニウム粒子の添加量を適宜調整する。また、上記した焼成温度及び焼成時間は、焼成前の窒化アルミニウム粒子の状態(含有炭素量、粒径及び形状)と、目的とする窒化アル

ミニウム粒子の状態に応じて適宜調整する。目的とする窒化アルミニウム粒子の状態の一例として、窒化アルミニウム粒子を用いて窒化アルミニウム板を作製したときに、光透過性（全透過率）が68%の窒化アルミニウム板が得られるように、窒化アルミニウム粒子の状態を調整する。

[0022] なお、従来の窒化アルミニウム粒子は、酸化アルミニウム粒子を窒素雰囲気中で還元して作製される。その際の還元剤として、炭素が用いられる。すなわち、従来の窒化アルミニウム粒子は、「 $Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO$ 」という反応を利用して作製される。そのため、窒化アルミニウム粒子内に、還元剤として利用した炭素が残存することがある。本明細書で開示する窒化アルミニウム粒子は、従来の製造方法によって得られた窒化アルミニウム粒子を、さらに酸化アルミニウムとともに焼成し、窒化アルミニウム粒子の製造過程で用いた残留炭素を除去したものと評価することができる。

[0023] 本明細書で開示する窒化アルミニウム粒子を原料として用いた窒化アルミニウム板の製造方法の一例を説明する。ここでは、窒化アルミニウム粒子を含む原料を用いて平板状の成形体を作製し、その成形体を焼成して1次焼結体（中間体）を作製し、さらに、1次焼結体を2次焼成（本焼成）して窒化アルミニウム板を製造する方法について説明する。

[0024] まず、窒化アルミニウム粒子を用いて所定サイズの焼成前成形体を成形する。焼成前成形体は、例えば、窒化アルミニウム粒子を含むスラリーをフィルム上に塗布・乾燥し、所定厚さになるようにフィルムから剥がした成形体を積層し、静水圧プレスを行うことにより成形する。その後、焼成前成形体を成形する際に添加した成形助剤を脱脂し、焼成前成形体を加圧しながら所定温度で焼成することにより、窒化アルミニウムを焼結・粒子成長させ、高密度の窒化アルミニウム1次焼結体を形成する。1次焼結体が形成される工程において、窒化アルミニウム粒子間の空隙が消失する。次に、窒化アルミニウム1次焼結体を研磨して厚みを調整した後、窒化アルミニウム1次焼結体を無加圧状態で2次焼成し、窒化アルミニウム粒子の焼結を促進させるとともに、焼結助剤を除去し、窒化アルミニウム板が得られる。焼成前成形体

に炭素が含まれている場合は、2次焼成により、焼結が促進するとともに炭素が除去される。

実施例

[0025] 以下、窒化アルミニウム粒子、窒化アルミニウム粒子を用いて製造した窒化アルミニウム板の実施例を示す。なお、以下で説明する窒化アルミニウム粒子及び窒化アルミニウム板の製造方法は、本明細書の開示を説明するためのものであり、本明細書の開示を限定するものではない。

[0026] (窒化アルミニウム粒子の製造)

まず、球状窒化アルミニウム粒子（トクヤマ（株）製、Fグレード、メディアン径 $1\mu\text{m}$ ）を窒化ホウ素製の坩堝に30g充填し、坩堝を加熱炉内に配置し、窒化雰囲気にて $1700\sim 2000^{\circ}\text{C}$ で10～15時間焼成し、炭素濃度及び酸素濃度が異なる試料1～13を作成した。なお、球状窒化アルミニウム粒子（焼成未実施、試料14及び15）について炭素含有量及び酸素含有量（粒子全体の酸素濃度）を測定した結果、炭素濃度 230ppm 、酸素濃度 7800ppm であった。また、球状窒化アルミニウム粒子をSEM観察した結果、外縁比（平面上に現れる粒径に対する外縁の長さ）は3.1～3.5であった。炭素含有量、酸素含有量及び外縁比の測定方法の詳細については、後述する。

[0027] 次に、焼成後の窒化アルミニウム粒子を、乾式ジェットミル（（株）アイシンテクノロジーズ製、ナノジェットマイザーMJ-50）を用いて、使用風量 $1.0\text{m}^3/\text{min}$ で粉砕した。なお、試料9、10、13については、使用風量を変更し、粒径を変化させた。

[0028] 粉砕後の試料1～13、焼成未実施の試料14及び15について、炭素含有量、酸素含有量、外縁比及び粒径を測定した。炭素含有量は、ICP（誘導結合プラズマ）発光分析装置（（株）日立ハイテクサイエンス製、PS3520UV-DD）を用いて、JIS R1649に記載の加圧硫酸分解法で測定した。また、酸素含有量（粒子表層及び粒子内部）は、酸素分析装置（（株）堀場製作所製、EMGA-6500）を用いて、JIS R167

5に記載の不活性ガス融解－赤外線吸収法で測定した。具体的には、酸素分析装置を用いた「不活性ガス融解－赤外線吸収法」において、1900℃未満に検出された酸素含有量を粒子表層の酸素含有量とし、1900℃以上で検出された酸素含有量を粒子内部の酸素含有量とし、粒子表層と粒子内部の酸素含有量の合計を粒子全体（粒子内）の酸素含有量とした。

[0029] 外縁比は、得られた試料をSEM（日本電子（株）製、JSM-6390）を用いて1000～2000倍で撮影し、撮影した画像から無作為に10個の粒子を選択し、選択した粒子の粒径と外縁の長さを測定し、外縁長さを粒径で除して（「外縁長さ」／「画像上の粒径」）算出した。試料の実際の粒径（メディアン径）は、レーザー回折式粒度分布測定装置（（株）堀場製作所製、LA-920）を用いて測定した。各試料の測定結果を図1に示す。

[0030] （窒化アルミニウム板の製造）

試料1から15の窒化アルミニウム粒子を用いて、窒化アルミニウム板を製造した。まず、窒化アルミニウム板の焼結の際に用いる助剤（Ca-Al-O系の焼成助剤）の合成方法について説明する。助剤は、窒化アルミニウム粒子に混合し、窒化アルミニウム粒子と共に焼成される。

[0031] （助剤の合成）

炭酸カルシウム（白石カルシウム（株）製、Silver-W）47g、 γ -アルミナ（大明化学工業（株）製、TM-300D）24g、アルミナ玉石（ ϕ 15mm）1000g、IPA（トクヤマ（株）製、トクソーIPA）125mLを、110rpmで120分間粉碎・混合し、混合物を得た。得られた混合物は、ロータリーエバポレータを用いて乾燥させた。その後、混合物からアルミナ玉石を除去し、混合物をアルミナ製の坩堝に70g充填した。その後、混合物を充填した坩堝を加熱炉内に配置し、大気中で昇温速度200℃/hrで1250℃まで昇温し、1250℃で3時間保持した。加熱終了後、自然冷却し、坩堝から混合物（助剤）を取り出した。

[0032] （合成用原料の調整）

次に、上記した助剤を用いて原料を調整する工程について説明する。試料 1 から 1 2 の窒化アルミニウム粒子に対して、助剤（C a - A l - O 系助剤）を 4 . 8 質量部添加し、合計 2 0 g となるように秤量した。この混合物とアルミナ玉石（ ϕ 1 5 m m）3 0 0 g , I P A（トクヤマ（株）製、トクソー I P A）6 0 m L を、3 0 r p m で 2 4 0 分間混合した。得られた混合物からアルミナ玉石を除去し、その混合物をロータリーエバポレータを用いて乾燥させ、合成用原料を得た。

[0033]（焼成前成形体の作成）

上記合成用原料 1 0 0 質量部に対し、バインダとしてポリビニルブチラル（積水化学工業製、品番 B M - 2）7 . 8 質量部と、可塑剤としてジ（2 - エチルヘキシル）フタレート（黒金化成製）3 . 9 質量部と、分散剤としてトリオレイン酸ソルビタン（花王製、レオドール S P - O 3 0）2 質量部と、分散媒として 2 - エチルヘキサノールを加えて混合し、原料スラリーを調整した。なお、分散媒の添加量は、スラリー粘度が 2 0 0 0 0 c P となるように調整した。得られた原料スラリーを、ドクターブレード法によって P E T フィルム上に成形した。なお、スラリー厚みは、乾燥後の厚さが 3 0 μ m となるように調整した。以上の工程により、シート状のテープ成形体を得た。得られたテープ成形体を直径 2 0 m m の円形に切断した後、円形のテープ成形体を 1 2 0 枚積層し、焼成前成形体を得た。得られた焼成前成形体を、厚さ 1 0 m m のアルミニウム板上に載置した後、真空パッケージに入れて内部を真空にした。その後、真空パッケージを 8 5 $^{\circ}$ C の温水中で 1 0 0 k g f / c m² で静水圧プレスし、円板状の焼成前成形体（焼成用積層体）を得た。

[0034]（1 次焼成）

次に、焼成前成形体を脱脂炉中に配置し、6 0 0 $^{\circ}$ C で 1 0 時間脱脂を行った。その後、1 9 0 0 $^{\circ}$ C で 1 0 時間、面圧 2 0 0 k g f / c m² の条件下で焼成し、その後室温まで降温させ、窒化アルミニウム 1 次焼結体を得た。なお、ホットプレスの際の加圧方向は、焼成前成形体の積層方向（テープ成形体

の表面に略直交する方向)とした。また、加圧は、室温に降温するまで維持した。1次焼成により焼成前成形体を構成していた窒化アルミニウム粒子が粒成長し、成形体内の気孔がなくなることにより、密度(相対密度)の高い窒化アルミニウム1次焼結体を得られる。その後、窒化アルミニウム1次焼結体の表面を研削し、 $\phi 20\text{ mm}$ 、厚さ 1.5 mm とした。

[0035] (2次焼成)

厚さを調整した窒化アルミニウム1次焼結体を窒化アルミニウム製の板上に配置し、加熱炉内を窒素雰囲気とし、焼成温度 1900°C で75時間焼成し、窒化アルミニウム焼結体(窒化アルミニウム板)を得た。2次焼成により、窒化アルミニウム1次焼結体内に残存していた助剤(焼結の際に用いた助剤)が除去され、透明な窒化アルミニウム焼結体を得られる。

[0036] (窒化アルミニウム板の評価)

得られた窒化アルミニウム板について、全透過率、板内の気孔数を測定した。結果を図1に示す。なお、全透過率、板内の気孔数は、以下の方法で測定した。

[0037] (全透過率)

窒化アルミニウム板を $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ サイズに切断し、4個の窒化アルミニウム板をアルミナ製の定盤($\phi 68\text{ mm}$)の外周部分に等間隔に(定盤の中心と隣り合う窒化アルミニウム焼結体が成す角度が 90° になるように)固定し、粒径が $9\text{ }\mu\text{ m}$ 及び $3\text{ }\mu\text{ m}$ のダイヤモンド砥粒を含むスラリーを滴下した銅製ラッピング盤によって研磨し、さらに、コロイダルシリカを含むスラリーを滴下したバフ盤で300分間研磨した。その後、研磨後の $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$ 厚の試料をイオン交換水、アセトン、エタノールの順でそれぞれ3分間洗浄した後、分光光度計(P e r k i n E l m e r 製、L a m b d a 900)を用いて波長 450 nm における全線透過率を測定した。

[0038] (窒化アルミニウム内の気孔数)

窒化アルミニウム板の厚み方向中央部分の断面をSEM(日本電子(株))

製, J S M-6390) を用いて3000倍で観察し、視野内の気孔数をカウントした。なお、気孔数は、無作為に50視野以上観察し、1mm²辺りの気孔数を算出した。

[0039] 図1に示すように、球状窒化アルミニウム粒子(試料14, 15)の炭素含有量(C濃度)は230ppmであった。それに対し、球状窒化アルミニウム粒子を窒化雰囲気中で焼成した試料(試料1~13)は、何れも窒化アルミニウム粒子内の炭素含有量(C濃度)が100ppm以下であった。この結果は、市販の窒化アルミニウム粒子(球状窒化アルミニウム粒子)に含まれている残留炭素が除去されたことを示している。

[0040] 炭素含有量が100ppm以下の窒化アルミニウム粒子を用いて作製した窒化アルミニウム板(試料1~13)は、球状窒化アルミニウム粒子を用いて作製した窒化アルミニウム板(試料14, 15)と比較して、窒化アルミニウム板内の気孔数が少なく、また、全透過率が高いことが確認された。具体的には、試料1~13を用いて作製した窒化アルミニウム板は、何れも全透過率が68%以上であり、良好な光透過性を有していることが確認された。なお、窒化アルミニウム粒子内の炭素含有量が低くなるに従い、全透過率が上昇することが確認された(試料1~3、試料4及び5)。また、窒化アルミニウム粒子内の炭素含有量が低くなるに従い、窒化アルミニウム板内の気孔数が少なくなることが確認された。

[0041] なお、窒化アルミニウム板内の気孔数が少なくなるに従い、窒化アルミニウム板の全透過率が上昇する傾向が確認された。すなわち、窒化アルミニウム板内の気孔数を減少させることにより、窒化アルミニウム板内における光(450nm紫外光)の散乱が抑制され、窒化アルミニウム板の全透過率を上昇させることができることが確認された。

[0042] なお、試料1~13は何れも良好な全透過率(68%以上)を示したが、酸素含有量(試料全体のO濃度)が500ppm未満の試料(試料11)及び酸素含有量が8000ppm超の試料(試料12)は、酸素含有量が500ppm以上8000ppm以下(正確には、1000ppm以上7800

ppm以下)と比較して、窒化アルミニウム板内の気孔数が多く、また、全透過率が僅かに低い結果であった(試料3, 5, 6, 11及び12)。この結果は、窒化アルミニウム粒子内の酸素含有量を適切な範囲(500ppm以上8000ppm以下)に調整することにより、窒化アルミニウム板の製造過程(1次焼成)で生じる液相が適切な範囲となり、窒化アルミニウム板に気孔が発生しにくくなることを示している。なお、酸素含有量が500~8000ppmの範囲内においては、酸素含有量が全透過率の結果に大きな影響を与えないことが確認された(試料2及び4、試料3, 5及び6)。また、試料1~13は、何れも粒子内部のO濃度が500ppm以下(正確には400ppm以下)であることが確認された。

[0043] 試料1~10の窒化アルミニウム粒子は外縁比が3, 5以上4以下であり、何れも良好な全透過率が得られているが、外縁比が大きくなるに従い全透過率が向上する傾向が確認された(試料5, 7及び8)。また、試料14及び15の結果からも、外縁比が大きくなるに従い全透過率が向上する傾向が確認された。

[0044] 試料3と13を比較すると、何れも良好な全透過率が得られているが、試料13は、試料3と比較して、窒化アルミニウム板内の気孔数が多く、全透過率が僅かに低い結果であった。試料13は、焼成前成形体を作成した際に成形体内に大きな気孔(窒化アルミニウム粒子間の空隙)が生じ、その気孔が焼成後に僅かに残存したものと推察される。なお、何れも良好な全透過率が得られているが、粒径1 μ mの窒化アルミニウム粒子を用いたものが最も良好な全透過率を示す結果となった(試料8~10)。

[0045] 以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、これらは例示に過ぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組合せによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組合せに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同

時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

請求の範囲

- [請求項1] 窒化アルミニウム板の原料として用いられる窒化アルミニウム粒子であって、
- 粒子内に含まれる炭素含有量が100ppm以下である窒化アルミニウム粒子。
- [請求項2] 粒子内に含まれる酸素含有量が、500ppm以上8000ppm以下である請求項1に記載の窒化アルミニウム粒子。
- [請求項3] 粒子表層に酸素含有量が高い第1領域が設けられており、
- 第1領域より内側に第1領域より酸素含有量が低い第2領域が設けられており、
- 第2領域の酸素含有量が500ppmである請求項2に記載の窒化アルミニウム粒子。
- [請求項4] 窒化アルミニウム粒子を平面視したときに、平面上に現れる粒径に対する外縁の長さが3.5倍以上7倍以下である請求項1から3のいずれか一項に記載の窒化アルミニウム粒子。
- [請求項5] 粒径が0.1 μ m以上10 μ m以下である請求項1から4のいずれか一項に記載の窒化アルミニウム粒子。

[図1]

	AIN粒子						AIN板	
	C濃度 (ppm)	O濃度			外縁比	粒径 (μm)	全透過率 (%)	気孔数
		粒子全体 (ppm)	粒子表面 (ppm)	粒子内部 (ppm)				
試料 1	90	7800	7500	300	3.5	1	70	15
試料 2	50	7800	7500	300	3.5	1	71	8
試料 3	10	7800	7500	300	3.5	1	72	4
試料 4	50	3000	2800	200	3.5	1	71	10
試料 5	10	3000	2800	200	3.5	1	72	5
試料 6	10	1000	900	100	3.5	1	72	4
試料 7	10	3000	2700	300	3.6	1	72	5
試料 8	10	3000	2700	300	4	1	73	0
試料 9	10	3000	2800	200	4	0.3	71	9
試料 1 0	10	3000	2600	400	4	4	71	10
試料 1 1	10	200	180	20	3.5	1	69	21
試料 1 2	10	11000	10700	300	3.5	1	68	24
試料 1 3	10	7800	7400	400	3.5	12	68	23
試料 1 4	230	7800	5600	2200	3.5	1	65	45
試料 1 5	230	7800	5600	2200	3.1	1	63	55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/042864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 21/072 (2006.01) i

FI: C01B21/072 R; C01B21/072 Z

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B21/072

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

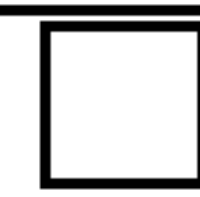
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/RECISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-147709 A (TOKUYAMA CORPORATION) 05 September 2019 (2019-09-05) claims, examples, tables, paragraph [0066], etc.	1-5
A	JP 2017-88459 A (TOKUYAMA CORPORATION) 25 May 2017 (2017-05-25) claims, examples, tables, etc.	1-5
A	JP 2019-137595 A (TOKUYAMA CORPORATION) 22 August 2019 (2019-08-22) claims, examples, tables, etc.	1-5
A	JP 2010-506815 A (ALCAN INTERNATIONAL LIMITED) 04 March 2010 (2010-03-04) claims, examples, etc.	1-5
A	JP 4-265208 A (NIPPON LIGHT METAL CO., LTD.) 21 September 1992 (1992-09-21) claims, examples, etc.	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2021 (20.01.2021)

Date of mailing of the international search report

02 February 2021 (02.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/042864

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-147709 A	05 Sep. 2019	(Family: none)	
JP 2017-88459 A	25 May 2017	(Family: none)	
JP 2019-137595 A	22 Aug. 2019	(Family: none)	
JP 2010-506815 A	04 Mar. 2010	US 2010/0092748 A1 claims, examples WO 2008/046974 A1 EP 2081868 A1 KR 10-2009-0085040 A CN 101522563 A	
JP 4-265208 A	21 Sep. 1992	(Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/042864
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 21/072(2006.01)i FI: C01B21/072 R; C01B21/072 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B21/072 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-147709 A（株式会社トクヤマ）05.09.2019（2019 - 09 - 05） 特許請求の範囲、実施例、表、段落0066等	1-5
A	JP 2017-88459 A（株式会社トクヤマ）25.05.2017（2017 - 05 - 25） 特許請求の範囲、実施例、表等	1-5
A	JP 2019-137595 A（株式会社トクヤマ）22.08.2019（2019 - 08 - 22） 特許請求の範囲、実施例、表等	1-5
A	JP 2010-506815 A（アルカン・インターナショナル・リミテッド）04.03.2010 （2010 - 03 - 04） 特許請求の範囲、実施例等	1-5
A	JP 4-265208 A（日本軽金属株式会社）21.09.1992（1992 - 09 - 21） 特許請求の範囲、実施例等	1-5
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 20.01.2021		国際調査報告の発送日 02.02.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 神野 将志 4G 3345 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-147709	A	05.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	2017-88459	A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
JP	2019-137595	A	22.08.2019	(ファミリーなし)	
JP	2010-506815	A	04.03.2010	US 2010/0092748 A1	
				claims, examples	
				WO 2008/046974 A1	
				EP 2081868 A1	
				KR 10-2009-0085040 A	
				CN 101522563 A	
JP	4-265208	A	21.09.1992	(ファミリーなし)	