

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C04B 35/581 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월11일 10-0569643 2006년04월04일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0080017 2003년11월13일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0042856 2004년05월20일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	JP-P-2002-00330707 JP-P-2003-00324312	2002년11월14일 2003년09월17일	일본(JP) 일본(JP)
------------	--	----------------------------	------------------

(73) 특허권자
니뿐 가이시 가부시키가이샤
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56

(72) 발명자
데라타니나오미
일본아이치켄나고야시미즈호쿠스다쵸2-56니뿐가이시가부시키가이샤
나이

가쓰다유지
일본아이치켄나고야시미즈호쿠스다쵸2-56니뿐가이시가부시키가이샤
나이

(74) 대리인
김두규
김진환

심사관 : 김장강

(54) 질화알루미늄질 세라믹스, 반도체 제조용 부재 및 질화알루미늄 소결체의 제조 방법

요약

본 발명은 실온에 있어서의 체적 저항율이 낮고, 또한 사마륨 함유량이 비교적 적은 질화알루미늄 소결체를 제공하는 것을 과제로 한다.

질화알루미늄질 세라믹스는 질화알루미늄을 주성분으로 하고, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.060 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하고, 이 사마륨-알루미늄 산화물상의 길이가 7 μm 이상이다. 혹은, 질화알루미늄질 세라믹스는 질화알루미늄을 주성분으로 하고, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.060 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하고, 상기 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름이 5 μm 이상이다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 실시예 1의 소결체의 미세 구조 사진을 도시한다.
 도 2는 도 1의 사진을 화상 처리한 후의 사진을 도시한다.
 도 3은 실시예 6의 미세 구조 사진(화상 처리후)이다.
 도 4는 도 3의 사진을 화상 처리한 후의 사진을 도시한다.
 도 5는 실시예 13의 미세 구조 사진(화상 처리후)이다.
 도 6은 도 5의 사진을 화상 처리한 후의 사진을 도시한다.
 도 7은 실시예 16의 미세 구조 사진(화상 처리후)이다.
 도 8은 도 7의 사진을 화상 처리한 후의 사진을 도시한다.
 도 9는 비교예 1의 미세 구조 사진(화상 처리후)이다.
 도 10은 도 9의 사진을 화상 처리한 후의 사진을 도시한다.
 도 11은 실시예 3의 소결체의 X선 회절 프로파일을 도시한다.
 도 12는 실시예 12의 소결체의 X선 회절 프로파일을 도시한다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 질화알루미늄질 세라믹스 및 반도체 제조용 부재에 관한 것이다.

반도체 웨이퍼를 흡착하고, 유지하는 방법으로서의 존슨·라벡 힘(Johnson-Rahbek effect)을 이용한 정전 척 방식(electrostatic chuck system)이 유용하다. 정전 척 기체의 체적 저항율을 $10^8-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 으로 함으로써, 높은 흡착력과 높은 응답성을 얻을 수 있다. 따라서, 정전 척을 개발할 때의 포인트는 기체의 체적 저항율을, 사용 온도 범위에서 $10^8-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 로 제어하는 것이다.

본 출원인은 특허문헌 1에서, 고순도의 질화알루미늄에 산화이트륨을 미량 첨가함으로써, 그 체적 저항율을 실온에서 $10^8-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 로 제어할 수 있음을 개시했다.

<특허문헌 1> 일본 특허 공개 평성 제9-315867호 공보

또, 특허문헌 2에서는 산소를 1 중량% 포함하는 질화알루미늄을 주성분으로 하고, 이것에 이트륨, 란탄, 프라세오디뮴(praseodymium), 니오비움, 사마륨, 가돌리늄(gadolinium), 디스프로슘(dysprosium)의 산화물을 0.01-50 중량% 첨가한 원료를 얻고, 이 원료를 성형, 소결하여, 산소를 0.01-20 중량% 포함하는, 열전도율이 높은 질화알루미늄 소결체를 제조하려고 하고 있다(청구범위). 이 실시예 1에 있어서, 산소를 1 중량% 함유하는 질화알루미늄 분말(평균 입자 지름 $1\ \mu\text{m}$)에 산화사마륨 분말을 3 중량% 첨가하고, 혼합하여, 압력 $300\ \text{kg}/\text{cm}^2$, 온도 1800°C 에서 1시간 핫프레스함으로써, 실온에서의 열전도율이 $121\ \text{W}\cdot\text{m}/\text{k}$ 의 소결체를 얻고 있다.

<특허문헌 2> 일본 특허 공고 소화 제63-46032호 공보

또, 본 출원인은 특허문헌 3에서, 질화알루미늄 소결체 중의 사마륨 함유량을 0.04 mol% 이상으로 하고, 사마륨-알루미늄 산화물상을 연속화시킴으로써, $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 이하의 실온 체적 저항율을 얻는 것을 개시했다.

<특허문헌 3> 미국 특허 번호 제2002/0110709A1호

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

특허문헌 1에서는 이트륨 이외의 희토류 원소의 첨가에 의한 질화알루미늄 소결체가 체적 저항율에 미치는 효과는 문제로 하고 있지 않다.

특허문헌 2에서는, 질화알루미늄 원료 분말에 희토류 원소를 첨가하고 있지만, 이 목적은 열전도율이 높은 질화알루미늄 소결체를 얻는 데에 지나지 않으며, 체적 저항율의 변화에 주목하고 있지 않다. 또, 특허문헌 2에서는 산화사마륨을 희토류 원소로 환산하여 3 중량% 첨가하여, 핫프레스함으로써, 질화알루미늄 소결체를 얻고 있다. 그러나, 이 소결체의 체적 저항율의 변화는 검토되어 있지 않다.

또, 특허문헌 3에 기재된 질화알루미늄 소결체에서는 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 정도의 실온 체적 저항율을 얻기 위해서는 사마륨을 산화물 환산으로 0.04 mol% 이상 함유시킬 필요가 있다고 기재되어 있어, 사마륨 첨가량을 증가시킬수록 실온 체적 저항율이 한층 저하된다.

그러나, 예컨대 정전 칩 기재와 같이 반도체 제조 용도에 있어서는, 금속 오염(metal contamination)을 최대한 배제할 필요가 있으므로, 질화알루미늄 이외의 첨가 중금속의 비율을 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 과제는 실온에 있어서의 체적 저항율이 낮고, 또한 사마륨 함유량이 비교적 적은 질화알루미늄 소결체를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 질화알루미늄을 주성분으로 하고, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.060 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하고, 이 사마륨-알루미늄 산화물상의 길이가 $7\ \mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스에 관한 것이다.

본 발명자는 질화알루미늄질 세라믹스 중에 사마륨을 함유시켜, 사마륨-알루미늄 산화물상을 생성시킨 경우에 있어서, 사마륨의 함유량이 적다 하여도 사마륨-알루미늄 산화물상의 길이가 $7\ \mu\text{m}$ 이상으로 충분히 성장하고 있으면, 질화알루미늄의 실온 체적 저항율을 충분히 낮게 할 수 있어, 예컨대 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 이하로 할 수 있음을 발견했다. 이로써, 사마륨 함유량이 적고, 금속 오염의 가능성이 적은 데다, 더욱이 실온 체적 저항율이 충분히 낮은 질화알루미늄질 세라믹스를 제공하는 데에 성공했다.

특허문헌 3에서는, 이와 같이 소량의 사마륨 함유량에 있어서, 사마륨-알루미늄 산화물상의 길이가 $7\ \mu\text{m}$ 이상까지 성장한 미세 구조는 개시되어 있지 않다.

또, 본 발명은 질화알루미늄을 주성분으로 하고, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.060 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하고, 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름이 $5\ \mu\text{m}$ 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스에 관한 것이다.

본 발명자는 질화알루미늄질 세라믹스 중에 사마륨을 함유시켜, 사마륨-알루미늄 산화물상을 생성시킨 경우에 있어서, 사마륨의 함유량이 0.025 mol% 이상, 0.06 mol% 이하라면, 질화알루미늄의 실온 체적 저항율을 충분히 낮게 할 수 있어, 예컨대 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 이하로 할 수 있음을 발견했다. 이로써, 사마륨 함유량이 적고, 금속 오염 가능성이 적은 데다, 더욱이 실온 체적 저항율이 충분히 낮은 질화알루미늄질 세라믹스를 제공하는 데에 성공했다.

또, 본 발명은 질화알루미늄을 주성분으로 하고, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.060 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하고, 소결에 의해서 얻어진 질화알루미늄질 세라믹으로서, 소결시의 최고 온도가 1850℃ 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스에 관한 것이다.

본 발명자는 질화알루미늄질 세라믹스 중에 사마륨을 함유시켜, 사마륨-알루미늄 산화물상을 생성시킨 경우에 있어서, 사마륨의 함유량이 적다 하여도, 소결시의 최고 온도를 충분히 높여 1850℃ 이상으로 함으로써, 질화알루미늄의 실온 체적 저항율을 충분히 낮게 할 수 있어, 예컨대 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 이하로 할 수 있음을 발견했다. 이로써, 사마륨 함유량이 적고, 금속 오염 가능성이 적은 데다, 더욱이 실온 체적 저항율이 충분히 낮은 질화알루미늄질 세라믹스를 제공하는 데에 성공했다. 이것은 소결시의 최고 온도를 높게 함으로써, 질화알루미늄 입자의 성장 및 도전상(導電相)의 사마륨-알루미늄 산화물상의 성장을 촉진하여, 사마륨-알루미늄 산화물상이 연속적인 도전 경로를 형성하는 것을 돕기 때문이라고 생각된다.

질화알루미늄질 세라믹스에 있어서의 알루미늄의 함유량은 질화알루미늄 입자가 주상(主相)으로서 존재할 수 있을 만큼의 양일 필요가 있으며, 바람직하게는 35 중량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상이다.

본 발명에 있어서, 사마륨-알루미늄 산화물상이 메쉬 구조를 이루고 있는 것이 바람직하다. 여기서, 메쉬 구조란, 질화알루미늄 입자의 입계를 따라 사마륨-알루미늄 산화물상이 존재하고 있어, 인접하는 2개의 질화알루미늄 입자 주위의 각 사마륨-알루미늄 산화물상이 연속하고 있음을 의미하고 있다. 이러한 구조는 EPMA에 의해서 확인할 수 있다.

본 발명의 질화알루미늄 소결체에서는 바람직하게는, 탄소의 함유량이 0.05 중량% 이하이다.

질화알루미늄 소결체의 상대 밀도는 95% 이상인 것이 바람직하다.

또한, 반도체 용도 등의 고도로 불순물을 꺼리는 용도에 알맞은 높은 내식성의 소결체를 제공한다고 하는 관점에서는, 알루미늄 및 희토류 원소(사마륨을 포함함)를 제외한 금속 원소의 함유량을 100 ppm 이하로 하는 것이 바람직하고, 50 ppm 이하로 하는 것이 한층 더 바람직한 경우가 있다.

사마륨-알루미늄 산화물상은 바람직하게는 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상을 포함하며, 특히 바람직하게는 SmAlO_3 상을 전혀 포함하지 않거나, 소량밖에 포함하지 않는다. 이들 상은 상태도(phase diagram)를 참조하면서, 실시예에 기재한 조건을 사용한 X선 회절 장치에 의해서 확인할 수 있다.

이 관점에서는, 사마륨-알루미늄 산화물상 중, X선 회절 프로파일에 의해 하기의 식으로 산출한 SmAlO_3 상의 함유 비율이 2% 이하이다. 이것은 더욱 바람직하게는 1% 이하이며, 가장 바람직하게는 0.5% 이하이다.

SmAlO_3 상의 함유 비율=

$(\text{SmAlO}_3 \text{ 상의 최강선 피크의 적분 강도}/\text{질화알루미늄 상의 최강선 피크의 적분 강도})\times 100[\%]$

이와 같이, 본 실시형태의 세라믹스는 사마륨의 함유량을 적게 하고, 입계상을 실질적으로 도전상만으로 형성할 수 있기 때문에, 고순도이며 또한 체적 저항율이 낮은 것이다.

적합한 실시형태에 있어서는, 사마륨의 산화물 환산 함유량의 알루미늄 함유량에 대한 몰비($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)가 0.01~0.05이다. 이와 같이, 사마륨의 산화물 환산 함유량의 알루미늄 함유량에 대한 몰비($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)를 작게 함으로써, 반도체 등의 오염 가능성을 한층 더 저감시킬 수 있다. 사마륨의 산화물 환산 함유량의 알루미늄 함유량에 대한 몰비($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)는 0.048 이하인 것이 더욱 바람직하다.

여기서, (Sm_2O_3 함유량)은 질화알루미늄 소결체 내에 포함되는 사마륨량의 분석치로부터 Sm_2O_3 로서 산출한다. 소결체 중의 전체 산소량으로부터, Sm_2O_3 보유 산소량을 뺀 나머지 산소가 Al_2O_3 의 형태로 존재하는 것으로 가정하여, Al_2O_3 함유량을 산출한다.

본 발명의 질화알루미늄질 세라믹스 중에는 사마륨 이외의 제2 희토류 금속 원소를 첨가하는 것도 가능하다. 제2 희토류 금속 원소는 사마륨-알루미늄 산화물상 내에 고체 용융하는 것으로 추정된다. 다만, 조성에 따라서는 Re(Re는 제2 희토류 금속을 지칭)-알루미늄 산화물상, 예컨대 $Re_3Al_5O_{12}$ 상이 생성된다.

사마륨 이외의 희토류 원소는 스칸듐, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 유로피움, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬의 16개의 원소를 말한다.

또, 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 본 발명의 관점에서는, 5 μm 이상인 것이 바람직하고, 6 μm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름의 상한은 특별히 없지만, 예컨대 20 μm 이하로 할 수 있다.

질화알루미늄의 원료는 직접질화법, 환원질화법, 알킬알루미늄으로부터의 기상합성법 등의 여러 가지 제법에 의한 것을 사용할 수 있다.

질화알루미늄의 원료 분말에 대하여, 산화사마륨을 첨가할 수 있다. 혹은, 질화알루미늄의 원료 분말에 대하여, 질산사마륨, 황산사마륨, 옥살산사마륨 등, 가열에 의해서 산화사마륨을 생성하는 화합물(산화사마륨 전구체)을 첨가할 수 있다. 산화사마륨 전구체는 분말 상태로 첨가할 수 있다. 또, 질산사마륨, 황산사마륨 등의 화합물을 용제에 용해시켜 용액을 얻고, 이 용액을 원료 분말에 첨가할 수 있다. 이와 같이, 산화사마륨 전구체를 용매 중에 용해시킨 경우에는 질화알루미늄 입자 사이에 사마륨을 고도로 분산시킬 수 있다.

소결체의 성형은 건식프레스, 닥터블레이드(doctor blade)법, 압출, 주입, 테이프성형법 등, 공지의 방법을 적용할 수 있다.

또, 제2 희토류 원소를 첨가하는 경우에는, 제2 희토류 금속 원소의 산화물을 첨가할 수 있고, 혹은 제2 희토류 원소의 질산염, 황산염, 알콕시드 등의 화합물을, 이들 화합물이 가용성인 적당한 용제에 용해시켜 용액을 얻고, 이 용액을 질화알루미늄 원료 분말에 대하여 첨가할 수 있다. 이로써, 제2 희토류 원소의 첨가량이 미량이라도, 제2 희토류 원소가 소결체의 각 부분에 균일하게 분산된다.

조합(調合) 공정에서는 용제 중에 질화알루미늄 원료 분말을 분산시키고, 이 속에 희토류 원소 화합물을, 상기한 산화물 분말이나 용액의 형태로 첨가할 수 있다. 혼합할 때는, 단순한 교반에 의해서도 가능하지만, 상기 원료 분말 중의 응집물을 해쇄(解碎)할 필요가 있는 경우에는 포트밀, 트롬멜, 초미분쇄기(Attrition mill) 등의 혼합 분쇄기를 사용할 수 있다. 첨가물로서, 분쇄용의 용매에 대하여 가용성인 것을 사용한 경우에는, 혼합 분쇄 공정을 행하는 시간은 분말의 해쇄에 필요한 최소한의 단시간이라도 좋다. 또, 폴리비닐알콜 등의 바인더 성분을 첨가할 수 있다.

이 혼합용 용제를 건조하는 공정은 스프레이드라이빙이 바람직하다. 또, 진공건조법을 실시한 후에, 건조 분말을 체를 통과시켜 그 입도를 조정하는 것이 바람직하다.

분말을 성형하는 공정에 있어서, 원반 형상의 성형체를 제조하는 경우에는, 금형프레스법을 사용할 수 있다. 성형 압력은 100 kgf/cm² 이상으로 하는 것이 바람직하지만, 보형(保型)이 가능하다면, 특별히 한정되지는 않는다. 분말 상태에서 핫프레스 다이스 중에 충전하는 것도 가능하다.

본 발명의 세라믹스를 제조하기 위해서는, 적합한 실시형태에서는, 질화알루미늄 원료, Sm₂O₃을 0.3 중량% 이상, 0.5 중량% 이하 및 Al₂O₃을 0.9 중량% 이상 포함하는 혼합 원료 분말을 성형하여, 1600°C 이상에 있어서 50°C/hr 이상, 1000°C/hr 이하(특히 바람직하게는 300°C/hr 이하)에서 승온하고, 1850°C 이상의 온도에서 0.5시간 이상, 4시간 이하 소성한다.

본 발명의 소결체는 핫프레스 소성에 의한 것이 바람직하며, 피소성체를 50 kgf/cm² 이상의 압력하에서 핫프레스 소결시키는 것이 바람직하다.

소결시의 최고 온도는 본 발명의 관점에서는, 1850°C 이상으로 하는 것이 바람직하고, 1900°C 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 이 상한은 특별히 없지만, 예컨대 2200°C 이하이다.

소결시의 최고 온도에서의 유지 시간은 1분 이상이면 가능하지만, 도전상의 생성을 촉진한다고 하는 관점에서는 0.5시간 이상인 것이 바람직하고, 2시간 이상인 것이 더욱 바람직하다.

냉각 속도는 150°C/hr 이상이 바람직하고, 450°C/hr 이상이 더욱 바람직하고, 700°C/hr 이상이 가장 바람직하다. 왜냐하면, 냉각 속도가 커짐에 따라서, 특히 정전 척으로서 이용한 경우, 웨이퍼 탈착후의 표면 잔류 전위가 작아져, 그 소멸 속도도 빨라진다. 예를 들면, 150°C/hr에서 냉각한 재료에서는, 500 V 인가후, Si 웨이퍼를 박리한 3초후의 표면 전위는 49 V, 0 V까지 되돌아가는 데에 50초 걸린 데 대하여, 700°C/hr에서 냉각한 재료에서는 각각, 42 V, 20초였다. 또, 미세 구조를 관찰하면, 150°C/hr에서 냉각한 재료에서는 입계상이 많은 부분과 적은 부분이 있어서, 약간 불균일한 분포가 있었지만, 700°C/hr에서 냉각한 재료에서는 매우 균일하게 입계상이 분포하고 있어, 이 입계상의 분포가 표면 잔류 전위에 영향을 주고 있다고 생각된다. 또한 450°C/hr에서 냉각한 재료도, 입계상은 매우 균일하게 분포하고 있었다.

본 발명의 질화알루미늄질 세라믹스는 실리콘 웨이퍼의 처리 장치나 액정 디스플레이 제조 장치와 같은 반도체 제조 장치 내의 각종 부재로서, 적합하게 이용할 수 있다.

반도체 제조 장치란, 반도체의 금속 오염이 걱정되는, 폭넓은 반도체 제조 프로세스에서 사용되는 장치인 것을 의미하고 있다. 이것에는, 성막 장치 외에, 에칭 장치, 클리닝 장치, 검사 장치가 포함된다. 본 발명의 반도체 제조용 부재는 반도체 제조 장치용으로 사용 가능한 각종 부재, 예컨대 서셉터, 링, 돔을 예시할 수 있다. 서셉터 중에는 저항 발열체, 정전 척 전극, 고주파 발생용 전극을 매설할 수 있다.

또, 본 발명의 질화알루미늄 소결체는 저항치가 낮으므로, 정전 척의 기재에 대하여 특히 유용하다. 이 정전 척 기재의 내부에는 정전 척 전극 외에, 저항 발열체, 플라즈마 발생용 전극 등을 더욱 매설할 수 있다.

실시예

이하, 실제로 질화알루미늄 소결체를 제조하여, 그 특성을 평가했다.

(1) 질화알루미늄/산화사마륨 혼합 분말의 조제

AlN 분말은 시판되는 환원 질화 분말을 사용했다. 산화사마륨 분말은 시판되는 순도 99.9% 이상, 평균 입자 지름 1.1 μm 인 것을 사용했다.

각 분말을 표 1, 표 4에 나타내는 몰비가 되도록 칭량하고, 이소프로필알콜을 용매로 하여, 나일론제의 포트 및 옥석을 이용하여 4시간 습식 혼합했다. 혼합후 슬러리를 꺼내어, 110°C에서 건조했다. 더욱이, 건조 분말을 450°C에서 5시간, 대기 분위기 속에서 열처리하여, 습식 혼합 중에 혼입한 카본 성분을 소실 제거하여, 원료 분말을 제작했다. 한편, 조합 분말의 비율(mol%)은 AlN, Sm₂O₃ 분말 모두 불순물 함유량을 무시하고 산출한 비율을 나타낸다.

(2) 성형, 소성

(1)에 의해 얻은 원료 분말을, 200 kgf/cm²의 압력으로 일축 가압 성형하여, Φ100 mm 또는 Φ50 mm, 두께 20 mm 정도의 원반형 성형체를 제작하여, 소성용 흑연 몰드에 수납했다.

소성은 핫프레스법을 이용했다. 프레스 압력 200 kgf/cm²로 하고, 분위기는 실온에서부터 통상 1000°C, 경우에 따라 1550°C까지는 진공으로 하고, 1000°C 또는 1550°C에서부터 최고 온도까지는 1.5 kgf/cm²의 질소 가스를 도입했다. 소결시의 최고 온도는 표 1, 표 3에 도시한 바와 같이 변경하고, 최고 온도에서의 유지 시간은 1분~4시간으로 했다.

(3) 평가

생성된 소결체를 가공하여, 이하의 평가를 했다.

(Sm₂O₃ 환산량)

유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 스펙트럼 분석에 의한 Sm 정량치에서, Sm_2O_3 량으로 환산했다.

(Al_2O_3 환산량)

소결체 함유 산소량으로부터 Sm_2O_3 함유 산소량을 뺀 나머지 산소량이 전부 Al_2O_3 인 것으로 하여 산출했다.

($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol비)

상기한 (Sm_2O_3 환산량), (Al_2O_3 환산량)로부터 산출했다.

(산소량)

불활성 가스 용해 적외선 흡수법에 의해 정량했다.

(TiN 환산량)

유도 결합 플라즈마 발광 스펙트럼 분석에 의한 Ti 정량치로부터, TiN량으로 환산했다.

(MgO 환산량)

유도 결합 플라즈마 발광 스펙트럼 분석에 의한 Mg 정량치로부터, MgO량으로 환산했다.

(개기공율, 부피 밀도)

순수한 물을 매체로 한 아르키메데스법에 의해 측정했다.

(소결체 조성)

상기 방법에 의해 산출한 Sm_2O_3 , Al_2O_3 , TiN, MgO 함유량을 100에서 뺀, 나머지를 AlN 함유량으로 했다.
 $\text{AlN} + \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN} + \text{MgO} = 100(\text{mol}\%)$ 이다.

(체적 저항율)

JIS C2141에 준한 방법에 의해, 진공 분위기하에서 실온에서부터 400℃ 정도까지 측정했다. 시편 형상은 $\Phi 50 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 또는 $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}$ 으로 하여, 주전극 직경 20 mm, 가드 전극 내경 30 mm, 가드 전극 외경 40 mm, 인가 전극 직경 40 mm이 되도록 각 전극을 은으로 형성했다. 인가 전압은 500 V/mm으로 하고, 전압 인가후 1분일 때의 전류를 읽어내어, 체적 저항율을 산출했다.

(열전도율)

레이저플래시법에 의해 측정했다.

(AlN 입자의 평균 입자 지름)

소결체를 연마하여, 전자현미경에 의해 미세 구조를 관찰하여, 30개의 입자 지름을 평균했다.

(결정상)

X선 회절 장치에 의해 확인했다. 측정 조건은 CuK α , 50 kV, 300 mA, $2\theta=10-70^\circ$: 회전대음극형 X선 회절 장치 [리가쿠 덴키사 제조 「RINT」]

(SmAl₁₁O₁₈ 상의 확인 및 강도 측정)

다른 결정상의 피크와 중복되지 않는 SmAl₁₁O₁₈ 상의 피크(2θ=18.8°)와, SmAlO₃ 상(110)과, AlN 상(200)의 피크 프로파일을, 각각 Pseudo-Voigt 함수로 프로파일 피팅을 실시하여, 적분 강도를 도출했다.

SmAl₁₁O₁₈ 상, SmAlO₃ 상 및 AlN 상의 최강선은 다른 결정상과 겹치고 있었기 때문에, 각각의 최강선의 적분 강도는 다음과 같이 환산했다.

(SmAlO₃ 상의 최강선의 적분 강도의 환산)

JCPDS 카드로부터, 최강선(112)과 채용한 피크(110)의 강도비에 의해 환산했다.

(AlN 상의 최강선의 적분 강도의 환산)

JCPDS 카드로부터, 최강선(100)과 채용한 피크(200)와의 강도비에 의해 환산했다.

(SmAl₁₁O₁₈ 상의 최강선의 적분 강도의 환산)

SmAl₁₁O₁₈ 상은 상태도에서는 확인되고 있지만, JCPDS 카드가 존재하지 않는다. 이 때문에, Sm₂O₃와 Al₂O₃로부터 SmAl₁₁O₁₈ 를 제작하여, X선 회절 장치에 의해 측정된 피크 프로파일로부터, 최강 피크(2θ= 34° 부근)와 2θ= 18.8°의 피크의 적분 강도를 도출했다. 그 비를 AlN 소결체 중의 SmAl₁₁O₁₈ 상의 최강선으로의 환산에 이용했다.

한편, 각 예의 소결체에 있어서는, SmAl₁₁O₁₈ 상, SmAlO₃ 상은 함유량이 대단히 적고, AlN 상과 동일한 조건에서는 검출할 수 없다. 이 때문에, 측정시의 계수 시간을 10배로 했다. 따라서, AlN에 관한 계수 시간은 SmAl₁₁O₁₈, SmAlO₃의 각 계수 시간의 1/10이기 때문에, AlN의 피크 강도를 10배로 환산했다(「환산치」라고 표기함).

(사마륨-알루미늄 산화물상의 길이)

사용 소프트웨어 : Prantetron사 제조 ImageProPlus(Ver4.5)

하기 순서 중 「」으로 둘러싼 부분은 소프트웨어 내의 커맨드명이다.

- (1) AlN 단면 화상 파일을 취득(3000배, 40×25 μm 이상의 영역을 해상도 □0.56 μm/1 화소의 그레이 스케일 화상으로 취득).
- (2) 측정 범위 추출을 실시(712×465 화소)하여, 「5×5 가우스」 필터를 2회 걸어 미세한 노이즈를 제거.
- (3) AlN라고 생각되는 부분을 □75~100 화소의 범위에서 절취하여 GreyScale 값의 「히스토그램을 표시」하여, 평균치와 표준 편차를 취득.
- (4) 입계로는 카운트하지 않는 극단적으로 밝은 영역이 존재하는 경우도 「히스토그램을 표시」하여 GreyScale 분포를 확인.
- (5) (3)의 평균치+ 10(0.5≤σ<1.0), 20(1.0≤σ<1.5), 30(1.5≤σ<2.0)을 하한치로, (4)의 분포의 하한치를 상한치로 하여 화상을 「2치화」 처리한다.
- (6) (5)의 화상에서 흰 부분을 입계상이라 규정하여, 「세선화」 필터에 의해 중심선을 추출한다.
- (7) 「카운트/사이즈」 처리를 이용하여 추출한 중심선의 「가지 길이」를 측정하여 중심선 길이로 한다. 중심선에 복수의 분기/합류가 있는 경우는 「가지/끝점」 필터로 「가지」와 「끝점」만을 추출하여, 분기하고 있는 부분 중 「가지 길이」

가 길어지는 쪽을 찾아가 합계한 것을 중심선 길이로 한다. 원환형으로 된 경우는 「주위 길이」를 측정하여 중심선 길이로 한다. 또한 (4)에서 추출한 영역의 윤곽에 대응하는 부분은 「오브젝트의 제외」를 이용하여 카운트 대상으로부터 빼낸다.

(8) 각 중심선마다 측정한 중심선 길이 중, 최대가 되는 값에 1 화소당 해상도(0.57 μm /화소)를 곱해 평가 대상의 입계 길이로 한다.

(격자 정수)

X선 회절 장치에 의해 측정된 XRD 프로파일로부터, WPPF(Whole-Powder- Pattern Fitting) 프로그램을 이용하여, 격자 정수를 산출했다.

구체적으로는, 실시예에 따른 소결체를 분쇄한 분말에, 내부 표준으로서 격자 정수가 이미 알려진 Al_2O_3 분말을 중량비 1:1로 혼합하고, 모노크로메터에 의해 $\text{CuK}\beta$ 선을 제거한 $\text{CuK}\alpha$ 선을 시료에 조사하여 프로파일을 측정했다. 측정 조건은 50 kV, 300 mA, $2\theta=30\text{-}120^\circ$: 회전대음극형 X선 회절 장치 「리가쿠덴키사 제조 RINT-2000 시리즈」.

또한, 상기 장치에 옵션으로 부속시킬 수 있는 프로그램 「WPPF」를 이용해, 프로파일 피팅을 행하여, 격자 정수를 유도했다. WPPF에서는, 내부 표준의 격자 정수와 AlN 의 격자 정수의 근사치를 알고 있으면, 정밀화 계산이 가능하다.

구체적으로는 WPPF를 입상하여, 측정된 프로파일로부터 피팅 범위(2θ)를 지정한다. 그 후, 세미오토로 피팅을 행한 후, 매뉴얼로 피팅으로 이행한다. 매뉴얼로 정밀화 계산은 백그라운드 강도, 피크 강도, 격자 정수, 반치폭, 피크의 비대칭성 파라미터, 저각측의 프로파일 강도의 감쇠율, 고각측의 프로파일 강도의 감쇠율을, 각 파라미터마다 그 때마다 「조정」이나 「가변」을 지정하여, 계산 프로파일과 측정 프로파일이 일치할[Rwp(표준 편차)=0.1 이하] 때까지 정밀화 계산을 한다. 이 정밀화 계산에 의해, 신뢰성이 높은 격자 정수를 얻을 수 있다.

한편, WPPF에 관해서는 하기의 논문에서 상세히 진술되어 있다.

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).

[표 1]

	원료분말		소성조건					화학 분석치						
	AIN 분말 산소 함유량 wt%	Sm2O3 mol%	최고 온도 °C	온도 상승 속도 °C/hr	유지 시간 h	온도 하강 속도 °C/hr	Sm 함유량 wt%	O 함유량 wt%	Ti 함유량 wt%	Mg 함유량 wt%	C 함유량 wt%			
실시예 1	0.87	0.035	1900	1000	4	300	0.23	1.11	0.00	0.00	0.027			
실시예 2	0.87	0.035	1900	1000	4	300	0.23	1.15	0.03	0.00	0.026			
실시예 3	0.87	0.035	1900	1000	4	300	0.23	1.12	0.00	0.00	0.026			
실시예 4	0.87	0.035	2000	1000	4	300	0.24	1.00	0.00	0.00	0.027			
실시예 5	0.87	0.035	2000	1000	4	300	0.23	1.11	0.03	0.00	0.028			
실시예 6	0.87	0.035	2000	1000	4	300	0.26	1.08	0.00	0.00	0.027			
실시예 7	0.87	0.046	1850	50	2	150	0.35	1.40	0.00	0.05	0.031			
실시예 8	0.87	0.046	1850	50	2	150	0.36	1.30	0.13	0.02	0.038			
실시예 9	0.87	0.046	1900	1000	4	300	0.32	1.37	0.13	0.00	0.039			
실시예 10	0.87	0.046	1900	1000	4	300	0.34	1.39	0.00	0.02	0.032			
실시예 11	0.87	0.046	1900	1000	4	300	0.35	1.26	0.13	0.02	0.038			
실시예 12	0.87	0.059	1900	1000	4	300	0.39	1.37	0.00	0.00	0.029			

[표 2]

실시예	Sm ₂ O ₃ 환산량 mol%	Al ₂ O ₃ 환산량 mol%	Sm ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ 몰 비	TiN 환산량 mol%	MgO 환산량 mol%	임계상 의 길이 mm	기 공률 %	부피 밀도 g/cm ³	체적 저항률 Ω·cm	열전 도율 W/mK	AIN 평균 입경 μm	결정상 (AlN상을 제외)
실시예 1	0.032	0.931	0.034	0.00	0.00	23	0.01	3.26	3.1E+11	81	6	SmAlHfO ₁₈ , Al ₅ O ₆ N
실시예 2	0.032	0.967	0.033	0.02	0.00	19	0.02	3.26	2.8E+11	80	5	SmAlHfO ₁₈ , Al ₅ O ₆ N
실시예 3	0.032	0.940	0.034	0.00	0.00	27	0.01	3.26	2.9E+11	81	6	SmAlHfO ₁₈ , Al ₅ O ₆ N
실시예 4	0.029	0.837	0.035	0.00	0.00	17	0.01	3.27	7.2E+10	74	10	SmAlHfO ₁₈ , SmAlO ₃ , Al ₅ O ₆ N
실시예 5	0.028	0.935	0.030	0.02	0.00	11	0.01	3.26	1.0E+11	75	10	상동
실시예 6	0.030	0.906	0.034	0.00	0.00	20	0.02	3.25	6.1E+10	75	11	상동
실시예 7	0.049	1.146	0.043	0.00	0.02	25	0.01	3.27	9.4E+10	81	5	상동
실시예 8	0.050	1.120	0.045	0.09	0.02	31	0.00	3.27	1.6E+11	80	5	상동
실시예 9	0.045	1.149	0.039	0.09	0.00	13	0.00	3.27	1.3E+11	78	5	SmAlHfO ₁₈ , Al ₅ O ₆ N
실시예 10	0.047	1.146	0.041	0.00	0.02	12	0.00	3.27	1.6E+11	78	5	SmAlHfO ₁₈ , SmAlO ₃ , Al ₅ O ₆ N
실시예 11	0.049	1.042	0.047	0.09	0.02	30	0.02	3.27	8.9E+10	77	5	상동
실시예 12	0.054	1.140	0.048	0.00	0.00	18	0.02	3.27	9.9E+10	81	5	SmAlHfO ₁₈ , Al ₅ O ₆ N

[표 3]

XRD											
2θ = 18.8°	SmAl11O18 회절선	SmAlO3			AIN			SmAlO3/ AIN (%)		격자정수	
		(110)	(112)	(200)	(100)	회절차*	(112)/ (100)	a (Å)	c (Å)		
실시예 1	567.5	2101.9	0.0	0.0	1299.0	25980.5	259805.4	0.0	3.11145	4.97909	
실시예 2	553.3	2049.4	0.0	0.0	1330.3	26606.3	266063.4	0.0	3.11138	4.97922	
실시예 3	580.2	2148.9	0.0	0.0	1364.7	27293.3	272933.4	0.0	3.11149	4.97893	
실시예 4	257.5	953.7	398.7	643.0	1356.2	27123.9	271239.0	0.2	3.11140	4.97911	
실시예 5	394.8	1462.2	119.1	192.1	1374.0	27480.9	274809.4	0.1	3.11141	4.97913	
실시예 6	515.9	1910.7	166.9	269.2	1364.2	27084.1	270841.0	0.1	3.11135	4.97918	
실시예 7	725.8	2688.1	385.4	621.6	1356.6	27132.1	271321.0	0.2	3.11149	4.97939	
실시예 8	750.4	2779.3	498.8	804.4	1387.6	27752.1	277521.0	0.3	-	-	
실시예 9	808.7	2995.0	0.0	0.0	1351.9	27038.8	270388.2	0.0	3.11148	4.97892	
실시예 10	695.7	2576.5	405.3	653.8	1378.9	27578.8	275788.2	0.2	3.11151	4.97912	
실시예 11	720.2	2667.5	533.6	860.6	1287.0	25740.8	257408.0	0.3	3.11141	4.97922	
실시예 12	1225.2	4537.7	0.0	0.0	1308.6	26172.0	261720.0	0.0	3.11139	4.97877	

[표 4]

	원료 분말		소성 조건					화학분석치				
	AIN 분말 산소 함유량 wt%	Sm2O3 mol%	최고 온도 °C	온도 상승 속도 °C/hr	유지 시간 h r	온도 하강 속도 °C/hr	Sm 함유량 wt%	O 함유량 wt%	Ti 함유량 wt%	Mg 함유량 wt%	C 함유량 wt%	
실시예 13	0.87	0.046	1900	50	2	150	0.34	1.46	0.13	0.00	0.036	
실시예 14	0.87	0.046	1900	50	2	150	0.39	1.39	0.00	0.05	0.026	
실시예 15	0.87	0.046	1900	50	2	150	0.32	1.15	0.13	0.02	0.031	
실시예 16	0.87	0.059	1900	50	2	150	0.46	1.50	0.00	0.00	0.025	
실시예 17	0.87	0.046	1900	50	2	150	0.30	1.22	0.10	0.01	0.026	
실시예 18	0.87	0.046	1900	50	1분	150	0.30	1.21	0.10	0.01	0.033	
실시예 19	0.87	0.046	1900	50	0.5	150	0.34	1.19	0.10	0.01	0.027	
실시예 20	0.87	0.046	1900	50	2	700	0.31	1.16	0.10	0.01	0.028	
실시예 21	0.87	0.046	1900	1000	4	350	0.28	1.15	0.10	0.01	0.033	
비교예 1	0.97	0.020	1800	1000	4	300	0.16	0.80	0.00	0.00	0.031	
비교예 2	0.87	0.230	1800	1000	4	300	1.43	1.06	0.00	0.00	0.030	
비교예 3	0.87	0.120	1800	1000	4	300	0.70	0.85	0.00	0.00	0.030	

[표 5]

실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	비교예 1	비교예 2	비교예 3
Sm ₂ O ₃ 환산량 mol%	0.040	0.047	0.039	0.056	0.042	0.047	0.043	0.039	0.022	0.200	0.097
Al ₂ O ₃ 환산량 mol%	1.233	1.146	0.955	1.254	1.005	0.983	0.960	0.955	0.669	0.729	0.641
Sm ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ mol 비	0.033	0.041	0.041	0.044	0.041	0.048	0.045	0.041	0.033	0.274	0.151
TiN 환산량 mol%	0.09	0.00	0.09	0.00	0.09	0.09	0.09	0.09	0.00	0.00	0.00
MgO 환산량 mol%	0.00	0.05	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
입자 상의 길이 mm	37	27	28	24	32	37	25	27	4	14	12
개기 공률 %	0.04	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	0.04
부피 밀도 g/cm ³	3.27	3.27	3.27	3.27	3.26	3.28	3.27	3.27	3.26	3.30	3.28
체적 저항률 Ω·cm	5.3E+10	6.9E+10	6.6E+10	4.4E+10	5.0E+10	5.8E+10	8.1E+10	2.2E+11	4.0E+15	3.0E+11	2.0E+11
열전 도율 W/mK	83	82	80	83	79	79	79	75	96	105	98
AIN 평균입 경, μm	6	6	5	6	5	5	5	5	4	4	4
결정상 (A1N상을 제외)	SmAl ₁₁ O ₁₈ , SmAlO ₃ Al ₅ O ₆ N	상동	상동	상동	상동	상동	SmAl ₁₁ O ₁₈ , Al ₅ O ₆ N	SmAl ₁₁ O ₁₈ , SmAlO ₃ , Al ₅ O ₆ N	SmAl ₁₁ O ₁₈	SmAl ₁₁ O ₁₈ , SmAlO ₃	SmAl ₁₁ O ₁₈ , SmAlO ₃

[표 6]

XRD	SmAl11O18		SmAlO3		AlN			SmAlO3/ AlN (%)	격자정수	
	2θ = 18.8°	최강선	(110)	(112)	(200)	(100)	환산치*	AlN (100)	a (Å)	c (Å)
실시에 13	678.3	2512.3	184.6	297.7	1282.9	25657.8	256578.4	0.1	3.11149	4.97912
실시에 14	747.3	2767.6	238.4	384.5	1296.5	25930.4	259304.2	0.1	3.11145	4.97929
실시에 15	690.4	2557.0	244.9	395.0	1288.7	25774.0	257740.0	0.2	3.11142	4.97930
실시에 16	1000.8	3706.6	227.7	367.3	1287.1	25741.4	257413.6	0.1	3.11149	4.97929
실시에 17	902.2	3341.6	302.2	487.5	1353.2	27063.1	270631.4	0.2	3.11147	4.97970
실시에 18	753.2	2789.7	209.1	337.2	1328.8	26575.9	265759.4	0.1	3.11148	4.97942
실시에 19	665.9	2466.2	313.3	505.3	1226.8	24536.6	245366.2	0.2	3.11146	4.97945
실시에 20	899.9	3332.9	0.0	0.0	1232.1	24641.8	246417.8	0.0	3.11150	4.97951
실시에 21	714.9	2647.9	501.9	809.5	1456.9	29138.5	291384.6	0.3	3.11148	4.97905
비교예 1	553.4	2049.6	0.0	0.0	1328.1	26562.0	265620.0	0.0	3.11161	4.97920
비교예 2	234.1	867.0	8249.5	13305.6	1298.5	25970.0	259700.0	5.1	3.11162	4.97938
비교예 3	258.5	957.5	4334.6	6991.4	1238.3	24765.4	247654.0	2.8	3.11164	4.97965

이하, 각 예의 평가 결과를 기재한다.

(실시에 1 : 표 1, 표 2, 표 3)

Sm₂O₃ 분말을 0.035 mol% 첨가한 원료 분말을 1900℃에서 소성하고, 밀도 3.26 g/cm³, 개기공율 0.01%의 치밀체를 얻었다. Sm₂O₃ 환산량은 0.032 mol%이며, Sm₂O₃ 환산량/Al₂O₃ 환산량(몰비)은 0.034이었다. 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 6 μm이며, SmAlO₃/AlN(피크 강도)는 0.0%이었다. 소결체의 실온(25℃)에 있어서의 체적 저항율은 3.1×10¹¹(표 2에는 「3.1E+ 11」라고 표기했다. 이하 동일한 표기 방법을 채용하고 있음)Ω·cm이었다.

도 1은 실시에 1의 소결체의 미세 구조 사진을 나타내고(배율 3000배), 도 2는 그 화상 처리후의 사진을 나타낸다. 콘트라스트 상에서 검은 부위는 질화알루미늄 입자이며, 흰 부위는 입계상이다. 입계상의 길이는 23 μm이다. 다른 입계상은 3차 원적으로 보면 거의 연속되며, 메쉬 구조를 생성하고 있음이 분명하다.

(실시에 2~10 : 표 1, 표 2, 표 3)

실시에 2에서는, Sm_2O_3 분말을 0.035 mol% 첨가한 원료 분말을 1900°C 에서 소성하여, 밀도 3.26 g/cm^3 의 치밀체를 얻었다. Sm_2O_3 환산량은 0.032 mol%이며, Sm_2O_3 환산량/ Al_2O_3 환산량은 0.033이었다. 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 $5 \mu\text{m}$ 이며, $\text{SmAlO}_3/\text{AlN}$ (피크 강도)는 0.0%이었다. 소결체의 실온(25°C)에 있어서의 체적 저항율은 $2.8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 입계상의 길이는 $19 \mu\text{m}$ 이며, 3차원적으로 보면 거의 연속되어, 메쉬 구조를 생성하고 있다.

실시에 3에서는, Sm_2O_3 분말을 0.035 mol% 첨가한 원료 분말을 1900°C 에서 소성하여, 밀도 3.26 g/cm^3 의 치밀체를 얻었다. Sm_2O_3 환산량은 0.032 mol%이며, Sm_2O_3 환산량/ Al_2O_3 환산량은 0.034이었다. 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 $6 \mu\text{m}$ 이며, $\text{SmAlO}_3/\text{AlN}$ (피크 강도)는 0.0%이었다. 소결체의 실온(25°C)에 있어서의 체적 저항율은 $2.9 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 입계상의 길이는 $27 \mu\text{m}$ 이며, 3차원적으로 보면 거의 연속하여, 메쉬 구조를 생성하고 있다.

도 11은 실시에 3의 소결체의 X선 회절 프로파일이다. $2\theta=10\sim 30^\circ$ 를 20배로 확대하여 병기해 놓는다. SmAlO_3 피크는 확인되지 않고, 실질적으로 입계상은 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상뿐이다. 한편, $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상은 JCPDS 카드가 존재하지 않기 때문에, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상의 JCPDS 카드를 대용하여 확인했다. 즉, 도 11에 있어서, AlN 상(JCPDS No.25-1133) 이외의 이상(異相)에 대응하는 피크 위치는 대략 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상(JCPDS No.48-0055)과 일치하고 있으므로, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상과 동일한 구조를 갖는 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상이라고 확인했다. 한편, $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상은 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계의 상태도에 있어서 그 존재가 확증되고 있다(Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement, Fig. 4369).

실시에 4~12에 있어서도, 소결체의 Sm_2O_3 환산량은 0.028~0.054 mol%이며, Sm_2O_3 환산량/ Al_2O_3 환산량은 0.030~0.048이었다. 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 $5 \mu\text{m}$ 이상이며, $\text{SmAlO}_3/\text{AlN}$ (피크 강도)는 0.3% 이하였다. 소결체의 실온(25°C)에 있어서의 체적 저항율은 $1.6 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하였다. 입계상의 길이는 $11\sim 31 \mu\text{m}$ 이며, 3차원적으로 보면 거의 연속하여, 메쉬 구조를 생성하고 있다.

도 3은 실시에 6의 미세 구조 사진이며(배율 3000배), 도 4는 그 화상 처리후의 사진을 나타낸다. 또, 도 12는 실시에 12의 소결체의 X선 회절 프로파일을 나타낸다. $2\theta=10\sim 30^\circ$ 를 20배로 확대하여 병기하고 있다. SmAlO_3 피크는 확인되지 않고, 실질적으로 입계상은 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상뿐이다.

(실시에 13~21 : 표 4, 표 5, 표 6)

실시에 13~21에 있어서도, 소결체의 Sm_2O_3 환산량은 0.039~0.056 mol%이며, Sm_2O_3 환산량/ Al_2O_3 환산량은 0.033~0.048이었다. 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 $5 \mu\text{m}$ 또는 $6 \mu\text{m}$ 이며, $\text{SmAlO}_3/\text{AlN}$ (피크 강도)는 0.2% 이하였다. 소결체의 실온(25°C)에 있어서의 체적 저항율은 $6.9 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하였다. 입계상의 길이는 $24\sim 37 \mu\text{m}$ 이며, 3차원적으로 보면 거의 연속하여, 메쉬 구조를 생성하고 있다.

도 5는 실시에 11의 미세 구조 사진이며(배율 3000배), 도 6은 그 화상 처리후의 사진을 나타낸다. 도 7은 실시에 14의 미세 구조 사진이며(배율 3000배), 도 8은 그 화상 처리후의 사진을 나타낸다.

(비교예 1~3 : 표 4, 표 5, 표 6)

비교예 1에 있어서, Sm_2O_3 분말을 0.020 mol% 첨가한 원료 분말을 1800°C 에서 소성하여, 밀도 3.26 g/cm^3 , 개기공율 0.04%의 치밀체를 얻었다. 소결체의 Sm_2O_3 환산량은 0.022 mol%이며, Sm_2O_3 환산량/ Al_2O_3 환산량은 0.033이었다. 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 $4 \mu\text{m}$ 이며, $\text{SmAlO}_3/\text{AlN}$ (피크 강도)는 0.0%이었다. 소결체의 실온(25°C)에 있어서의 체적 저항율은 $4.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다.

도 9는 비교예 1의 미세 구조 사진이며(배율 3000배), 도 10은 그 화상 처리후의 사진을 나타낸다. 입계상은 고립되어 있으며, 가늘고 길게 연장되지 않고, 3차원적으로 연속되어 있지 않다. 입계상의 길이는 $4 \mu\text{m}$ 이다.

비교예 2에서는, 소결체의 Sm_2O_3 환산량은 0.200 mol%로 실시예에 비해서 많고, Sm_2O_3 환산량/ Al_2O_3 환산량은 0.274 이었다. 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 4 μm 이며, $\text{SmAlO}_3/\text{AlN}$ (피크 강도)는 5.1%이었다. 소결체의 실온(25°C)에 있어서의 체적 저항율은 $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 낮게 되어 있었다. 비교예 2에서는 Sm_2O_3 의 함유량이 많고, 소량의 Sm_2O_3 으로 체적 저항율을 저감한다고 하는 본 발명의 목적으로부터는 벗어난다.

비교예 3에서는, 소결체의 Sm_2O_3 환산량은 0.097 mol%로 실시예에 비해서 많고, 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름은 4 μm 이며, $\text{SmAlO}_3/\text{AlN}$ (피크 강도)는 2.8%이었다. 소결체의 실온(25°C)에 있어서의 체적 저항율은 $2.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 입계상의 길이는 12 μm 이다. 비교예 3에서는 Sm_2O_3 의 함유량이 많다.

발명의 효과

이상 설명한 것과 같이, 본 발명에 따르면, 실온에 있어서의 체적 저항율이 낮고, 또한 사마륨 함유량이 비교적 적은 질화알루미늄 소결체를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

질화알루미늄을 주성분으로 하고, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.060 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하고, 이 사마륨-알루미늄 산화물상의 길이가 7 μm 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄 질 세라믹스.

청구항 2.

제1항에 있어서, 실온에서의 체적 저항율이 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄 질 세라믹스.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄 질 세라믹스.

청구항 4.

제3항에 있어서, 사마륨의 산화물 환산 함유량의 알루미늄 함유량에 대한 몰비($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)가 0.01~0.05인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄 질 세라믹스.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상 중, X선 회절 프로파일에 의해 하기의 식으로 산출한 SmAlO_3 상(相)의 함유 비율이 2% 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄 질 세라믹스.

SmAlO_3 상의 함유 비율=

(SmAlO₃ 상의 최강선 피크의 적분 강도/질화알루미늄 상의 최강선 피크의 적분 강도)×100[%]

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상 중, X선 회절 프로파일에 의해 하기의 식으로 산출한 SmAlO₃ 상의 함유 비율이 2% 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

SmAlO₃ 상의 함유 비율=

(SmAlO₃ 상의 최강선 피크의 적분 강도/질화알루미늄 상의 최강선 피크의 적분 강도)×100[%]

청구항 7.

제4항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상 중, X선 회절 프로파일에 의해 하기의 식으로 산출한 SmAlO₃ 상의 함유 비율이 2% 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

SmAlO₃ 상의 함유 비율=

(SmAlO₃ 상의 최강선 피크의 적분 강도/질화알루미늄 상의 최강선 피크의 적분 강도)×100[%]

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 메쉬 구조를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 9.

제3항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 메쉬 구조를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 10.

제4항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 메쉬 구조를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 11.

제1항 또는 제2항에 있어서, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.025 mol% 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 12.

제3항에 있어서, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.025 mol% 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 13.

제4항에 있어서, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.025 mol% 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 14.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름이 5 μm 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 15.

질화알루미늄을 주성분으로 하고 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.025 mol% 이상, 0.06 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 16.

질화알루미늄을 주성분으로 하고, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.060 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하고, 상기 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름이 5 μm 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 17.

제15항 또는 제16항에 있어서, 실온에서의 체적 저항율이 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 18.

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상 중, X선 회절 프로파일에 의해 하기의 식으로 산출한 SmAlO_3 상의 함유 비율이 2% 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

SmAlO₃ 상의 함유 비율=

(SmAlO₃ 상의 최강선 피크의 적분 강도/질화알루미늄 상의 최강선 피크의 적분 강도)×100[%]

청구항 21.

제19항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상 중, X선 회절 프로파일에 의해 하기의 식으로 산출한 SmAlO₃ 상의 함유 비율이 2% 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

SmAlO₃ 상의 함유 비율=

(SmAlO₃ 상의 최강선 피크의 적분 강도/질화알루미늄 상의 최강선 피크의 적분 강도)×100[%]

청구항 22.

제15항 또는 제16항에 있어서, 사마륨의 산화물 환산 함유량의 알루미늄 함유량에 대한 몰비(Sm₂O₃/Al₂O₃)가 0.01~0.05인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 23.

제17항에 있어서, 사마륨의 산화물 환산 함유량의 알루미늄 함유량에 대한 몰비(Sm₂O₃/Al₂O₃)가 0.01~0.05인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 24.

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 메쉬 구조를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 25.

제17항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 메쉬 구조를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 26.

질화알루미늄을 주성분으로 하고, 사마륨 함유량이 산화물 환산으로 0.060 mol% 이하이며, 질화알루미늄 입자와 사마륨-알루미늄 산화물상을 포함하고, 소결에 의해서 얻어진 질화알루미늄질 세라믹스로서, 소결시의 최고 온도가 1850℃ 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 27.

제26항에 있어서, 실온에서의 체적 저항율이 1×10¹²Ω·cm 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 28.

제26항 또는 제27항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상의 길이가 7 μm 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 29.

제26항 또는 제27항에 있어서, 상기 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름이 5 μm 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 30.

제28항에 있어서, 상기 질화알루미늄 입자의 평균 입자 지름이 5 μm 이상인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 31.

제26항 또는 제27항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 32.

제28항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 33.

제31항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상 중, X선 회절 프로파일에 의해 하기의 식으로 산출한 SmAlO_3 상의 함유 비율이 2% 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

SmAlO_3 상의 함유 비율=

$$(\text{SmAlO}_3 \text{ 상의 최강선 피크의 적분 강도} / \text{질화알루미늄 상의 최강선 피크의 적분 강도}) \times 100[\%]$$

청구항 34.

제32항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상 중, X선 회절 프로파일에 의해 하기의 식으로 산출한 SmAlO_3 상의 함유 비율이 2% 이하인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

SmAlO_3 상의 함유 비율=

$$(\text{SmAlO}_3 \text{ 상의 최강선 피크의 적분 강도} / \text{질화알루미늄 상의 최강선 피크의 적분 강도}) \times 100[\%]$$

청구항 35.

제26항 또는 제27항에 있어서, 사마륨의 산화물 환산 함유량의 알루미늄 함유량에 대한 몰비($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)가 0.01~0.05인 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 36.

제26항 또는 제27항에 있어서, 상기 사마륨-알루미늄 산화물상이 메쉬 구조를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 질화알루미늄질 세라믹스.

청구항 37.

제1항, 제2항, 제15항, 제16항, 제26항 및 제27항 중 어느 한 항에 기재한 질화알루미늄질 세라믹스에 의해서 적어도 일부가 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 제조용 부재.

청구항 38.

제37항에 있어서, 상기 질화알루미늄 소결체로 이루어지는 기재와, 이 기재 중에 매설되어 있는 금속 부재를 구비하는 것을 특징으로 하는 부재.

청구항 39.

질화알루미늄 원료, Sm_2O_3 을 0.3 중량% 이상, 0.5 중량% 이하 및 Al_2O_3 을 0.9 중량% 이상 포함하는 혼합 분말을 성형하여, 1600℃ 이상에 있어서 50℃/hr 이상, 1000℃/hr 이하에서 승온하고, 1850℃ 이상의 온도에서 0.5시간 이상, 4시간 이하 소성하는 질화알루미늄 소결체의 제조 방법.

청구항 40.

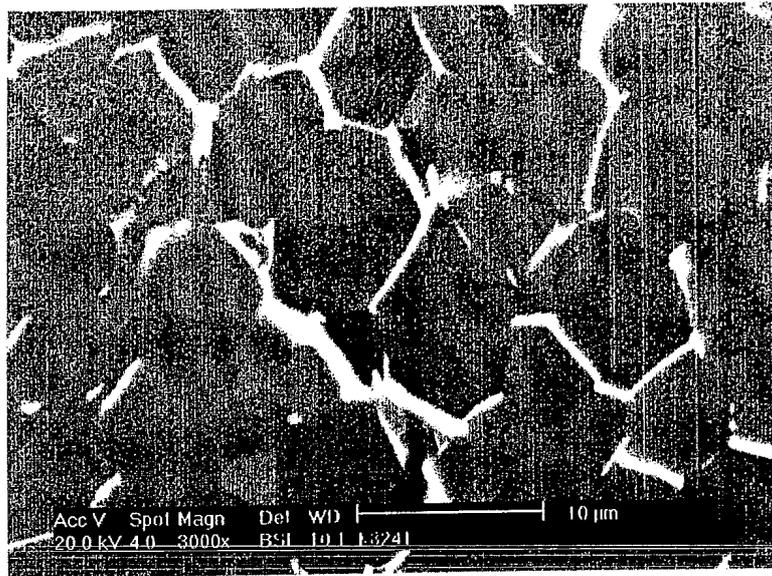
제39항에 있어서, 상기 소성이 핫프레스 소성인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41.

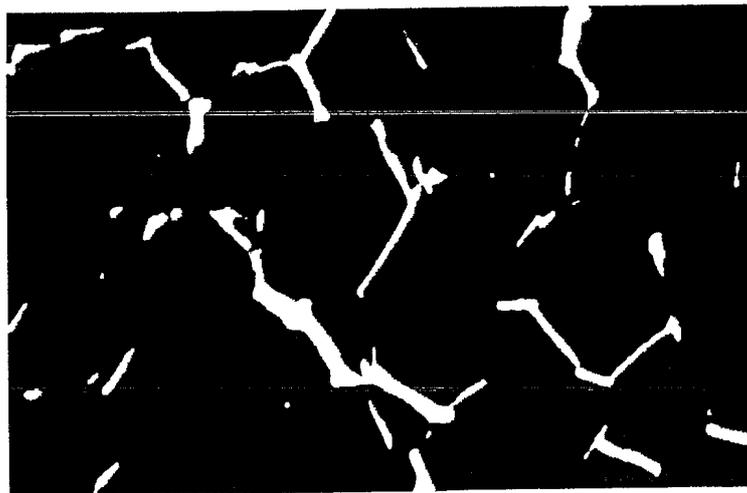
제39항에 있어서, 상기 소성시의 냉각 속도가 450℃/hr 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

도면

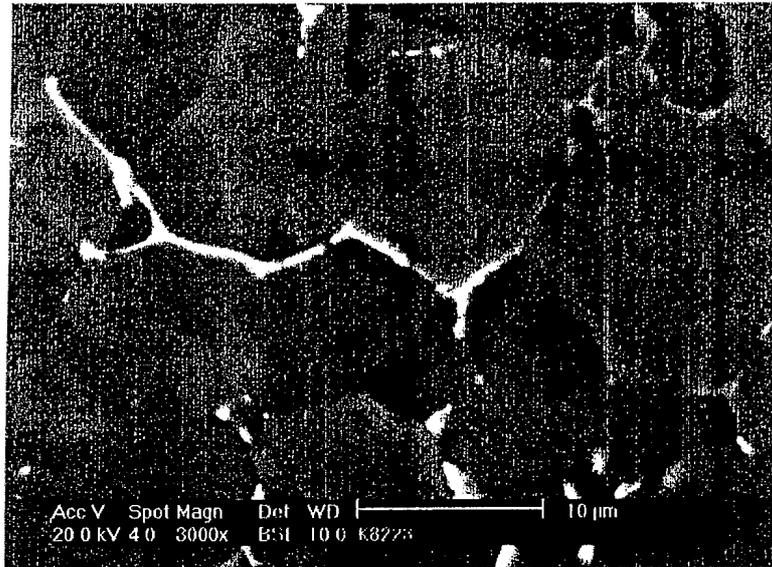
도면1



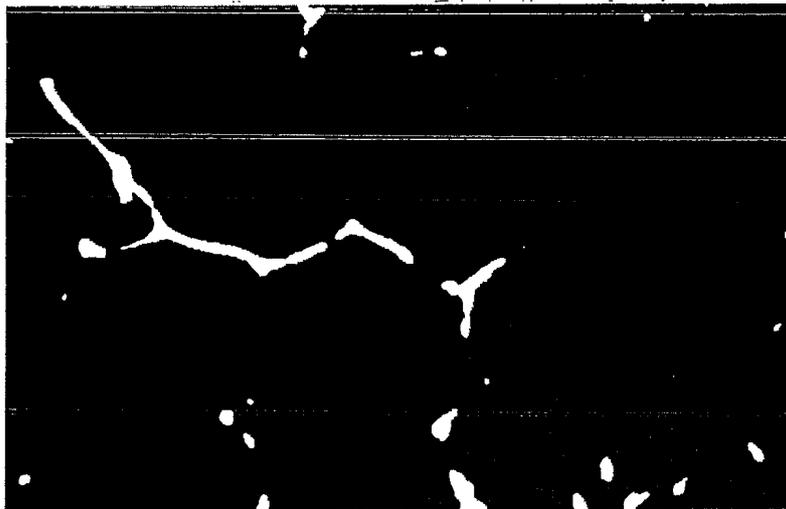
도면2



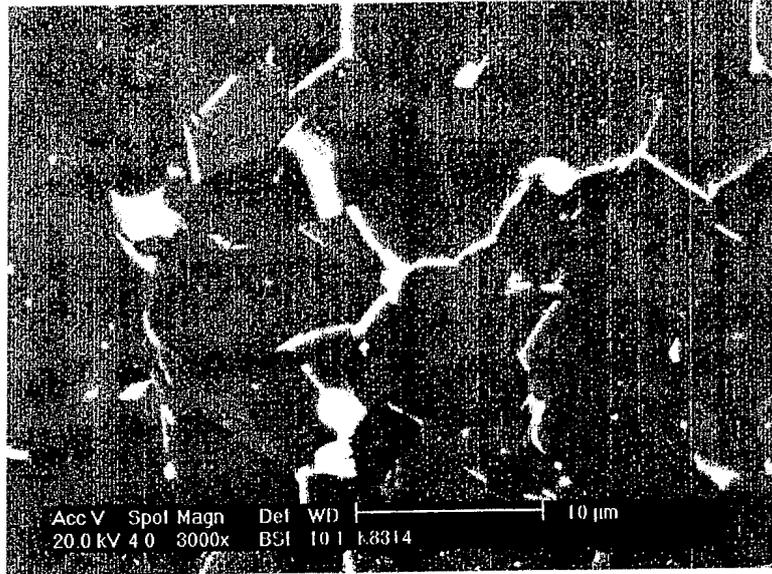
도면3



도면4



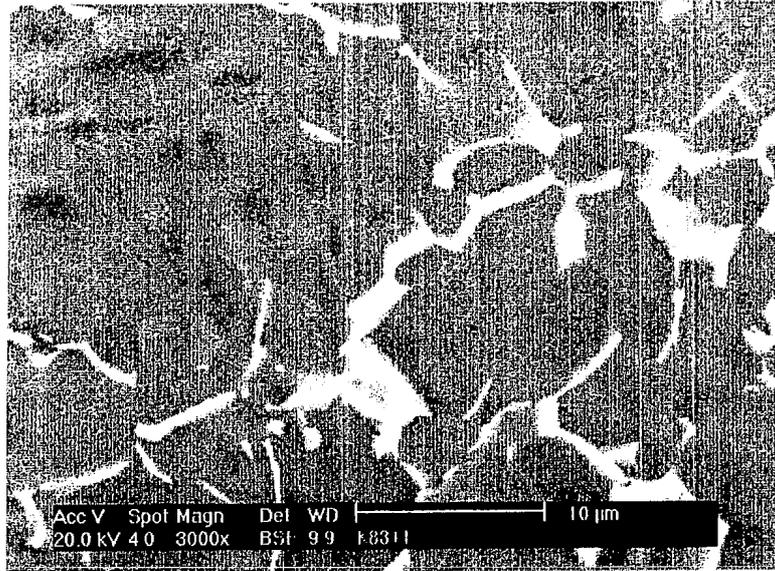
도면5



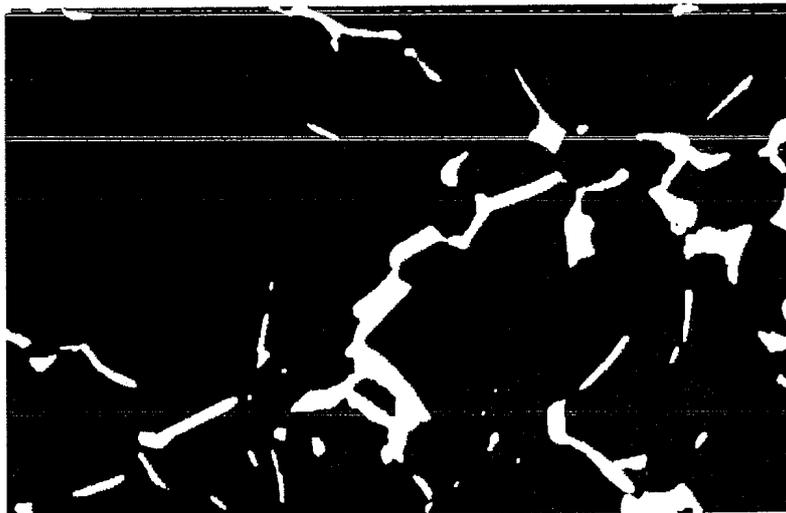
도면6



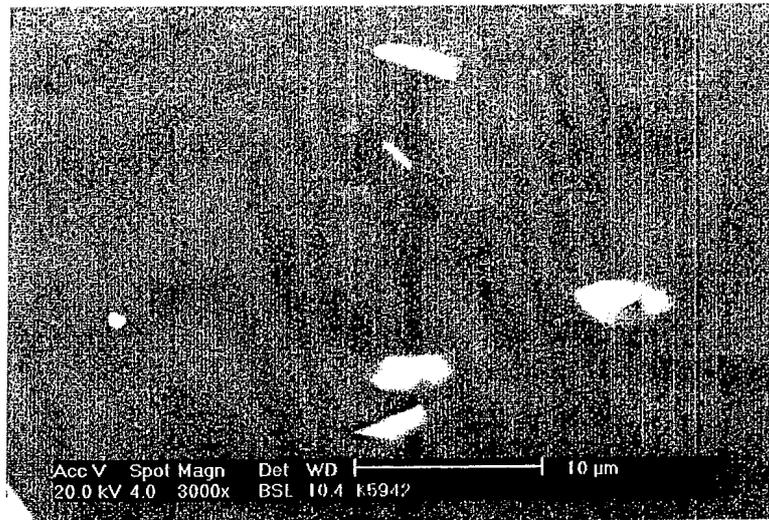
도면7



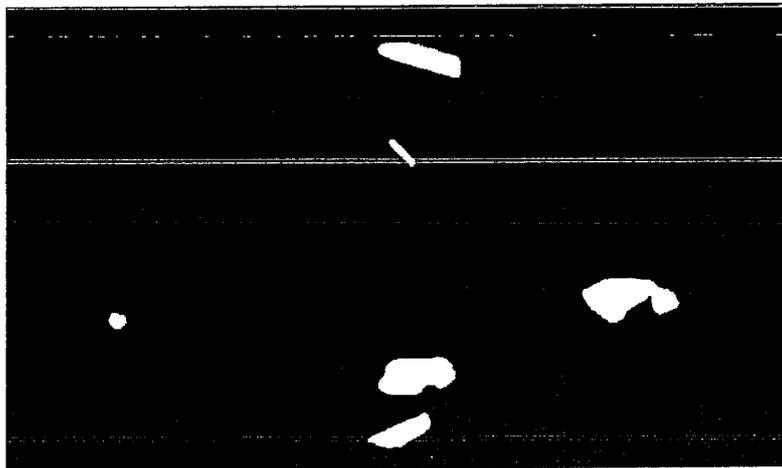
도면8



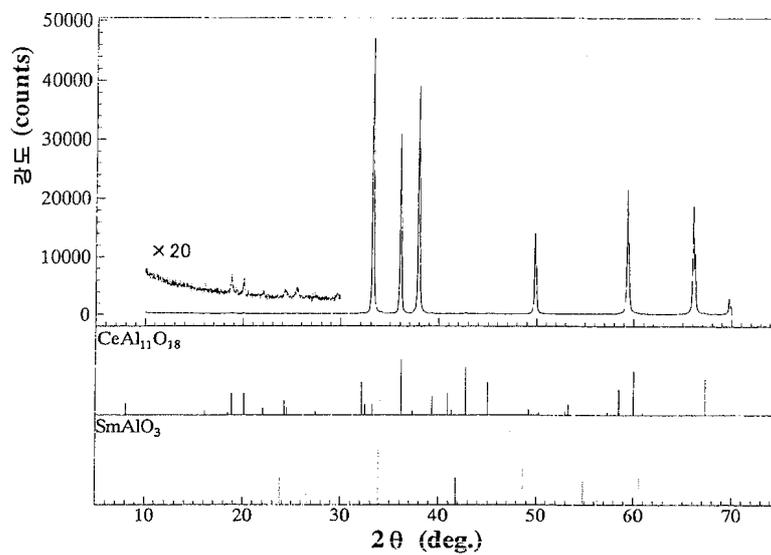
도면9



도면10



도면11



도면12

