

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 9 月 20 日 (20.09.2007)

PCT

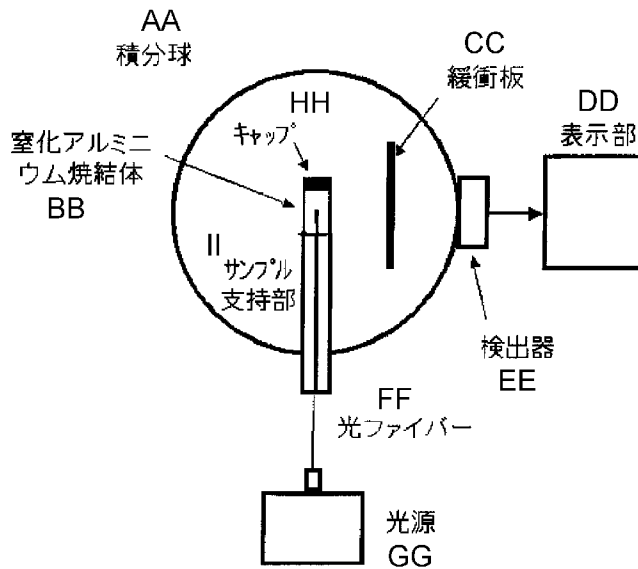
(10) 国際公開番号
WO 2007/105728 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/581 (2006.01) H01J 61/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/054967
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 13 日 (13.03.2007)
- (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2006-068204 2006 年 3 月 13 日 (13.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金近 幸博 (KANECHIKA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 東 正信 (AZUMA, Masanobu) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SINTERED ALUMINUM NITRIDE

(54) 発明の名称: 窒化アルミニウム焼結体の製造方法



- AA INTEGRATING SPHERE
BB SINTERED ALUMINUM NITRIDE
CC IMPINGEMENT PLATE
DD DISPLAY UNIT
EE DETECTOR
FF OPTICAL FIBER
GG LIGHT SOURCE
HH CAP
II SAMPLE SUPPORT

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a process for translucency recovery through simple means with respect to a sintered aluminum nitride having its translucency deteriorated by processing after sintering. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a process for producing a sintered aluminum nitride with translucency enhanced, characterized in that an ordinary sintered aluminum nitride is subjected to heat treatment at 1300° to 1400°C in inert atmosphere for one hour or more. Further, there is provided a cover for light source characterized by consisting of a hollow sintered aluminum nitride of 87% or higher light transmission in the visible region obtained by subjecting a hollow sintered aluminum nitride to heat treatment at 1300° to 1400°C in inert atmosphere for one hour or more.

(57) 要約: [課題] 焼結後の加工によって透光性が低下した窒化アルミニウム焼結体について、簡単な手段で、透光性を回復する手段を提供することを目的としている。
[解決手段] 本発明に係る透光性の改善された窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、通常の窒化アルミニウム焼結体を、不活性雰囲気中 1300~1400°C で 1 時間以上熱処理することを特徴とする。また、本発明に係る光源用カバーは、中空形状の窒化アルミニウム焼結体を、不活性雰囲気中 1300~1400°C で 1 時間以上熱処理して得られる可視光領域における光線透過率が 87% 以上である中空形状の窒化アル

ミニウム焼結体からなることを特徴とする。

WO 2007/105728 A1



MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

窒化アルミニウム焼結体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化アルミニウム焼結体の製造方法に関する。詳しくは、優れた透光性を有し、特に、発光効率の高い光源の透光性カバーとして好適に使用することができる窒化アルミニウム焼結体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、透光性材料は、透明樹脂、ガラス、石英、透光性アルミナなど可視光に透明な材料が、使用環境、コスト等に応じて適宜用いられている。例えば、低エネルギー強度の光源用のカバー（窓材）や比較的紫外光が含まれない波長の光を透過させるための透光性材料としては、透明樹脂或いはガラスが用いられている。また、比較的紫外光を含むような光源用或いはエネルギー強度が大きく使用に際して高温となる光源用の透光性カバーとしては、石英、アルミナを用いた材料が使用される。さらに、ハロゲンガス等腐食性ガスを使用する光源用の透光性カバーとしては、腐食耐性を有するアルミナ材が使用されている。

[0003] また、最近では、光源の改良がさらに進み、より発光効率の高い光源も製造されるようになってきており、例えば、Na、Sc、Sn、Th、Tl、In、Li、Tm、Ho、Dyなどの金属のハライド（特にヨウ化物及び臭化物）を含む封入物を発光材料とする光源も知られている。しかしながら、光源の高輝度化は、発生する熱を増大させるため、このような発光効率の高い光源では、これに適用されるカバーなどの透光性部材の材質が問題となる。即ち、上記アルミナ材料はハロゲンガス耐性があるものの、まだまだ不十分であるばかりか、熱伝導率が30W/mKと小さいため、光源の放熱が不十分となり、かかる光源の寿命を縮めることが懸念される。さらには、発光管表面の温度が不均一となるため演色性に劣るという問題点がある。したがって、ハロゲンガス耐性および熱伝導性の高い、透光性部材が要望される。

[0004] 上記の問題を解決するために、耐熱、熱伝導、機械強度特性の良い窒化アルミニウムが提案されている（特許文献1参照）。当該公報によれば、原料粉末の粒径、金

属不純物含量、酸素含量を特定した原料を用いて1700～2100℃の不活性雰囲気
で焼成した場合に0.2 μm ～30 μm の波長範囲で75%の透過率を示すAlN焼結
体が得られることが開示されている。

[0005] また、0.3D～1.8D(D:平均粒子径)の径を有する粒子が70%以上である粒度
分布を有する原料窒化アルミニウム粉末を使用して製造される管状の窒化アルミニウ
ム焼結体よりなる透光性カバー(中空管)を備えた発光管が開示されている(特許文
献2)。そして、当該公報実施例には、全光線透過率84%の窒化アルミニウム焼結体
が示されている。

[0006] 上述した技術によれば、透光性が改善されたAlN焼結体を製造することが可能で
ある。しかしながら、光線透過率に関してはさらに改善の余地が残されている。即ち、
窒化アルミニウム焼結体を透光性カバーとして使用する場合、400nm～800nmの
可視域での透過率は、反射率を考慮した場合、85%を越える透過率が望まれるが、
上記の公知の技術で得られる窒化アルミニウム焼結体の透過率(400nm～800nm
)は、最大でも85%である。これに対し、上記したアルミナ材料は、ハロゲンガス耐性
、熱伝導性に関しては、窒化アルミニウム焼結体に劣るものの、透過率は95%を超
える。したがって、アルミナ材料と比較した場合、窒化アルミニウム焼結体は、さらに
透過率の向上が求められる。

[0007] また、紫外線領域の透光性に関し、従来の透光性窒化アルミニウム焼結体は、光
透過率の立ち上がり特性において改善の余地がある。かかる光透過率の立ち上がり
特性は、透光性カバーとしての用途において、紫外領域～赤外領域における広い波
長範囲での高い光透過率を実現するために重要な特性である。

[0008] 特許文献3には、酸素濃度が400ppm以下、金属不純物濃度が150ppm以下、且
つ炭素濃度が200ppm以下に抑制されているとともに、2 μm ～20 μm の平均結晶
粒径を有していることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体が開示されている。この焼
結体は、260～300nmの波長領域における分光スペクトル曲線の傾きが1.0(%/
nm)以上、400～800nmの波長領域における光透過率が86%以上であり、分光ス
ペクトルにおける光透過率が60%に到達するときの波長が400nm以下である。

[0009] 上記のように種々の高透光性窒化アルミニウム焼結体が提案されている。このよう

な窒化アルミニウム焼結体は、前述したように、光源用カバー、特に高輝度発光管への用途が期待されている。発光管の製造に際しては、中空管状の窒化アルミニウム焼結体の両端から電極を挿入した後に、管の両端を封止する。管の封止は、ペーストを管両端部に充填し、これを熱処理し、焼結させることにより行う。ペーストとしては、たとえば、窒化アルミニウムとモリブデン等の高融点金属を含有する混合ペーストが用いられる。

特許文献1:特開平2-26871号公報

特許文献2:特開昭60-193254号公報

特許文献3:特開2005-119953号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 前記ペーストの焼結は、窒素などの不活性ガス中1500～1900℃で5～50時間程度行われるが、ペースト由来の炭素により、その雰囲気は還元性となる。この際、窒化アルミニウム焼結体も同様の条件で熱処理を受けることになるが、このような熱処理の結果、窒化アルミニウム焼結体の透光性が低下することがあった。

[0011] このため、ペーストの焼結後、窒化アルミニウム焼結体の透光性を回復させるために、さらに窒素雰囲気中、高温(1500～1900℃程度)下で長時間(5～50時間)熱処理を行っている。このような高温長時間の熱処理は、経済的に問題があり、また炉内温度や炉内雰囲気が不均一であるため、製品の質にもバラツキがあった。

[0012] したがって、本発明は、焼結後の加工によって透光性が低下した窒化アルミニウム焼結体について、簡単な手段で、透光性を回復する手段を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0013] 上記のように、従来は、窒化アルミニウム焼結体の透光性を回復させるために高温長時間の熱処理を行っていたが、本発明者らは、比較的低温での熱処理によって十分に透光性が回復することを見出した。さらに、このような低温での熱処理によれば、従来得ることのできなかった極めて透光性の高い窒化アルミニウム焼結体が見出され、本発明を完成するに至った。

[0014] 本発明は、以下の事項を要旨としている。

[0015] (1)窒化アルミニウム焼結体を、不活性雰囲気中1300～1400℃で1時間以上熱処理することを特徴とする透光性の改善された窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

[0016] (2)1～10時間熱処理することを特徴とする上記(1)に記載の透光性の改善された窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

[0017] (3)中空形状の窒化アルミニウム焼結体を、不活性雰囲気中1300～1400℃で1時間以上熱処理して得られる可視光領域における光線透過率が87%以上である中空形状の窒化アルミニウム焼結体からなることを特徴とする光源用カバー。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、透光性窒化アルミニウム焼結体の透光性を向上でき、特に、透光性の低下した窒化アルミニウム焼結体の透光性が回復される。さらに、従来得ることのできなかった極めて透光性の高い窒化アルミニウム焼結体が提供される。このような窒化アルミニウム焼結体は、たとえば高輝度放電ランプ発光管の材料として有望である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]光線透過率の測定装置の概略を示す。

[図2-1]本発明の窒化アルミニウム焼結体を説明するための図である。

[図2-2]本発明の窒化アルミニウム焼結体を説明するための図である。

[図2-3]本発明の窒化アルミニウム焼結体を説明するための図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明について、最良の形態を含めて、さらに具体的に説明する。

[0021] 本発明の方法によって得られる窒化アルミニウム焼結体は、その可視光領域における光線透過率が87%以上、好ましくは88～96%、さらに好ましくは90～96%、特に好ましくは91～96%の範囲にある。

[0022] 窒化アルミニウム焼結体の光線透過率は、窒化アルミニウム焼結体を直径10mm、厚み0.9mmの管形状に加工し、可視光領域(波長400～800nm)の光で測定した。

[0023] 本発明の窒化アルミニウム焼結体は、上記のように光線透過効率が極めて良好で

あり、各種の光源用カバーとして好ましく用いられる。光源用カバーとしての窒化アルミニウム焼結体の形状は、中空形状、プレート状など、特に制限されないが、中空形状が一般的であり好ましい。なお、本明細書において、中空形状とは、光源を内在し得る空間を形成する壁で構成された形状を意味する。中空形状としては、具体的には、直管状(図2-1参照)、変形した管状(図2-2参照)等の管状、ランプ球状(図2-3参照)や、図示していないが、半球状、真球状、楕円球状などが挙げられる。

[0024] 窒化アルミニウム焼結体は、一般に窒化アルミニウム結晶粒と、焼結助剤を主成分とした粒界相とからなる。ただし、粒界相は必ずしも必須ではなく、粒界相がなく窒化アルミニウム結晶粒のみからなる焼結体も本発明に含まれる。

[0025] 上記特性を有する窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウムが元来有する高い熱伝導性や高い化学的耐食性に加え、上記のような光学特性を有しているため、高輝度の光源を用いた発光管に適用した場合においても、光源の長寿命化を実現することができる。

[0026] また、紫外線透過窓のような透光性カバーの用途に適用した場合においては、前記光学的特性により、高い紫外線透過率を実現可能である。

[0027] 次に本発明に係る窒化アルミニウム焼結体の製造方法について説明するが、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、上記物性を有する限り、その製造方法は特に限定はされない。

[0028] 本発明に係る窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、たとえば一般的な焼結法により得られた窒化アルミニウム焼結体、あるいは焼結後の加工によって透光性が低下した窒化アルミニウム焼結体(以下、これらを総称して「原料焼結体」と呼ぶことがある)を、不活性雰囲気中1300~1400℃で1時間以上熱処理することを特徴としている。

[0029] 原料焼結体としては、種々の窒化アルミニウム焼結体が用いられ、以下にその製法の一例を説明するが、これに限定されることはない。

[0030] 原料焼結体は、窒化アルミニウム粉末と焼結助剤との混合物を所定形状に成形し、成形体を還元雰囲気下で焼成することにより製造される。本発明において、具体的には、上記混合物を中空形状、プレート状等に成形した後、上記焼成により所定形

状の原料焼結体が製造される。これらのうちで、上記混合物を中空形状に成形した後、上記焼成により中空形状の原料焼結体を製造することが好ましい。

- [0031] 焼結体中の不純物濃度を低濃度の範囲に抑制するため、窒化アルミニウム粉末は、純度97重量%以上、望ましくは99重量%以上の高純度のものが好ましく、最も好適には、金属不純物濃度 (Al以外の金属の濃度) が50ppm以下であり、且つ酸素濃度が1重量%以下、特に0.8重量%以下に低減されている高純度の窒化アルミニウムが使用される。
- [0032] 焼結助剤としては、それ自体公知のもの、例えば、 CaO 、 SrO 、 $\text{Ca}_{3/2}\text{Al}_2\text{O}_6$ などのアルカリ土類系酸化物や、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ho_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 などの希土類系酸化物を例示することができるが、最も一般的に使用されるものは、酸化イットリウム (Y_2O_3) である。また、上記焼結助剤は、必ずしも酸化物である必要はなく、例えば炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩などであってもよい。また、焼結助剤の添加量は、窒化アルミニウム粉末100重量部当たり2重量部～20重量部の範囲が好ましい。2重量部より少ないと窒化アルミニウム焼結体の高純度化が実現されず、光透過率や熱伝導率といった特性が低下する。さらに、20重量部を超えた場合も、添加した焼結助剤が効率的に揮散できず、光透過率や熱伝導率といった特性が低下する。
- [0033] 窒化アルミニウム粉末と焼結助剤粉末との混合は、公知の方法によって行うことができる。例えば、ボールミル等の混合機によって、乾式または湿式により混合する方法が好適に採用できる。また、湿式混合では、アルコール類、炭化水素類等の分散媒を使用するが、分散性の点でアルコール類、炭化水素類を用いることが好ましい。
- [0034] 焼成に先立っては、上記混合粉末を、用途に応じて所定形状に成形するが、このような成形は、それ自体公知の手段で行うことができるが、強度の高い成形体を成形し、歩留まりを高めるためには、有機バインダーを用いて成形を行うことが好ましい。
- [0035] 例えば、上記混合粉末を有機バインダーと、必要により分散剤、可塑剤、溶媒などと混合して成形用スラリー乃至ペーストを調製し、この成形用スラリー乃至ペーストを、ドクターブレード法、押出成形法、射出成形法、鋳込み成形法などの成形手段によって成形体を作製することができる。

- [0036] また、有機バインダーを用いずに、圧縮成形法により成形を行うこともできる。例えば、窒化アルミニウム粉末と焼結助剤粉末との混合粉末を、一軸成形機にて、仮成形体を製造し、これを、CIP(冷間アイソスタテックプレス)成形機にて $1\sim 4\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧成形することにより、成形体を作製することができる。
- [0037] 得られた成形体は、脱脂(脱バインダー)した後、焼成に付される。
- [0038] 脱脂は、空气中、窒素中、水素中等の任意の雰囲気中で加熱することにより行うことができるが、残留炭素量の調整がし易い、窒素中で脱脂を行うことが好ましい。また、脱脂温度は、有機バインダーの種類によっても異なるが、一般には、 $300\sim 900^\circ\text{C}$ 、特に $300\sim 700^\circ\text{C}$ が好適である。尚、圧縮成形法のように、有機バインダーを用いずに成形を行った場合には、上記の脱脂工程は不要である。
- [0039] 焼結助剤の除去を有効に行い、焼結体中の金属不純物濃度や酸素濃度を低減するために、焼成は、還元雰囲気下で行われる。
- [0040] 上記還元性雰囲気を実現する方法としては、焼成用の容器内に、成形体とともにカーボン発生源を共存させる方法、焼成用の容器としてカーボン製のものを用いる方法等が挙げられるが、その中でも、得られる焼結体の熱伝導率や色ムラ等を勘案すると、成形体とカーボン発生源とを焼成用の容器内に共存させる方法が好適である。
- [0041] また、上記カーボンの発生源は特に制限されず、無定形炭素や黒鉛等の公知の形態のカーボンを用いることができ、固体状のカーボンが好適である。上記カーボンの形状としては、特に制限されず、粉末状、繊維状、フェルト状、シート状、板状のいずれもよく、またそれらを組み合わせてもよい。その中でも、より高い熱伝導率を得ることを勘案すると、板状の無定形炭素や黒鉛が好適である。
- [0042] 更に、成形体とカーボンとを容器内に収容する方法は、特に制限されず、また、カーボンと成形体とを非接触、接触のいずれの形態で収容してもよい。その中でも、非接触の形態の方が、得られる焼結体の熱伝導率の制御の容易さの点で好ましい。また、上記非接触の形態は、公知の形態を採用すればよく、たとえば、単にカーボンと成形体との間に間隔を設ける方法、カーボンと成形体との間に窒化ホウ素等の粉末を介在させることにより非接触にする方法、カーボンと成形体との間に窒化アルミニウム、窒化ホウ素等のセラミックス製の板等を設置して非接触にする方法等が挙げられ

るが、熱伝導率の向上を勘案すると、カーボンと成形体との間に板等を設置して非接触にする方法が好適であり、特に密閉容器内においてカーボンを収容した空間と、成形体を収容した空間をできるだけ遮断するように板を設置する方法が、さらに高い熱伝導率を有する原料焼結体を得るために好ましい。

[0043] 上記還元雰囲気下における焼成は、温度1500～2000℃で、少なくとも3時間、特に10時間実施することが好ましい。また、上記焼成は、長時間行うことによって、窒化アルミニウム焼結体の結晶粒子の成長を伴い、さらには、焼結体中の炭素濃度が増大してしまうため、還元雰囲気下での焼成時間を200時間以内、特に100時間以内、最も好適には、50時間以内とすることが好ましい。

[0044] また、焼結体中の炭素濃度を後述する範囲内に確実に低減させるため、上記の還元雰囲気下での焼成と組み合わせて中性雰囲気下での焼成を実施することが好適である。例えば、中性雰囲気下での焼成後、還元雰囲気下での焼成を行う態様、中性雰囲気下での焼成後、還元雰囲気下での焼成を行い、更に中性雰囲気下での焼成を行う態様等を採用することが好ましい。即ち、還元雰囲気下での焼成を長時間行うと、金属不純物濃度は後述する範囲内に抑制されとしても、炭素濃度が増大してしまい、結局、焼結体の光学特性が損なわれてしまうからである。従って、還元雰囲気下での焼成時間を、上記範囲内に制限し、さらに中性雰囲気下での焼成を適度に行うことにより、緻密な高強度の焼結体を得ることができる。

[0045] 尚、上記中性雰囲気とは、雰囲気中に酸素[O₂]及び炭素[C]が実質的に存在しない状態を意味し、具体的には、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気を意味する。中性雰囲気下での焼成は、例えば密閉容器内を不活性ガスに置換することにより行われる。また、密閉容器としては、窒化アルミニウム、窒化ホウ素等のセラミックスや、タングステン[W]、モリブデン[Mo]等の非炭素製の材料よりなる容器が使用され、特に、耐久性の点から窒化アルミニウム、窒化ホウ素等のセラミックス製の容器が好ましい。また、カーボン質の容器内面を、上記した非カーボン質でガスを透過しない材料で被覆したものも使用することができる。要するに、密閉容器内空間に、成形体中の残存炭素以外に炭素源を存在させない状態で焼成が行われればよい。

[0046] 上記のような中性雰囲気下での焼成温度は1500～1900℃が好ましく、また焼成

時間は、還元雰囲気下での焼成時間によっても異なるが、一般には、3～100時間、特に30～50時間が好適である。

[0047] 原料焼結体としては、上記の公知手法で得られる窒化アルミニウム焼結体に加え、このような窒化アルミニウム焼結体に、何らかの加工を加えた加工済みの焼結体も用いられる。このような加工としては、管状の窒化アルミニウム焼結体に電極を形成し、発光管を製造する加工があげられる。発光管の製造に際しては、中空管状の窒化アルミニウム焼結体の両端から電極を挿入した後に、管の両端を封止する。管の封止は、電極が挿入された管両端部にペーストを充填し、これを熱処理し、焼結させることにより行う。ペーストとしては、たとえば、窒化アルミニウムとモリブデン等の高融点金属を含有する混合ペーストが用いられる。ペーストの焼結は、窒素などの不活性ガス中1500～1900℃で1～50時間程度行われるが、ペースト由来の炭素により、その雰囲気は還元性となる。この際、窒化アルミニウム焼結体も同様の条件で熱処理を受けることになるが、このような熱処理の結果、窒化アルミニウム焼結体の透光性が低下することがあった。本発明においては、このような後加工によって透光性が低下した窒化アルミニウム焼結体も、原料焼結体として好ましく用いられる。

[0048] なお、後述する本発明の条件において既に熱処理を行った窒化アルミニウム焼結体については、原料焼結体としては使用されない。本発明の方法によって透光性が向上した窒化アルミニウム焼結体に、さらに本発明を適用しても、透光性の向上は期待できない。ただし、このような焼結体であっても、何らかの後加工によって透光性が低下したものについては、さらに本発明の条件で熱処理することで、透光性が回復することがあるため、原料焼結体として使用することもできる。

[0049] 本発明では、このような原料焼結体の可視光領域における光線透過率は特に限定されない。しかし、原料焼結体として、例えば、上記光線透過率が通常87%未満、好ましくは82～86%、より好ましくは83～86%、さらに好ましくは83～85%である低透光性窒化アルミニウム焼結体を用いることができる。原料焼結体の光線透過率が低い場合には、後述する熱処理により透光性の向上を特に顕著に達成し得る。すなわち、上記のような低透光性窒化アルミニウム焼結体から、従来得ることのできなかつた極めて透光性の高い窒化アルミニウム焼結体を得ることができる。

- [0050] 原料焼結体において、酸素濃度は好ましくは1000ppm以下、より好ましくは800～100ppm、炭素濃度は好ましくは200ppm以下、より好ましくは150～10ppm、金属不純物濃度は好ましくは300ppm以下、より好ましくは200～10ppmであることが望ましい。なお、金属不純物濃度とは、Al以外の金属濃度を意味し、焼結助剤に由来する金属とその他の金属（例えば原料粉末中の不可避的不純物に由来する金属）との合計濃度を意味する。これらの濃度が上記範囲にあると、本発明の熱処理による効果が著しい。また、これらの濃度は後述する実施例に記載の方法によって求められる。
- [0051] 本発明に係る窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、上記のような原料焼結体を、不活性雰囲気中1300～1400℃で1時間以上熱処理することを特徴としている。
- [0052] また、1300～1400℃で1時間以上熱処理した後、1400℃以上に昇温して熱処理すると、1300～1400℃での熱処理により焼結体の透光性が向上しても、その後の高温での熱処理により再び透光性が低下するため好ましくない。
- [0053] 熱処理は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中あるいは10torr以下の真空中で電気炉中により行われる。不活性ガスを流通させる場合、その流量は、好ましくは0.1～10L／分、さらに好ましくは0.5～2L／分程度である。
- [0054] この際、発熱体の材質によっては、不活性ガスを導入している場合であっても熱処理雰囲気が発熱体材料の影響を受ける場合がある。タングステン炉の場合には、このようなことはないが、カーボン炉の場合には、発熱体として使用されるカーボンによって炉内雰囲気が還元性となることがある。熱処理雰囲気が還元性であると、本発明の目的とする透光性の改善は達成されない。したがって、カーボン炉を用いる場合には、熱処理される窒化アルミニウム焼結体を、治具内に収容し、炉内雰囲気の影響を排除する必要がある。治具は、容器とこれを覆う蓋材とからなり、容器中に窒化アルミニウム焼結体を収容し、蓋材を被せることで、炉内雰囲気の影響を排除できる。このような治具は、たとえば窒化アルミニウム、窒化硼素、タングステン等からなる。なお、タングステン炉の場合には、発熱体材料が炉内雰囲気に影響を与えることはないの、治具を用いる必要はない。
- [0055] 熱処理温度は、1300～1400℃、好ましくは1320～1380℃、さらに好ましくは13

30～1370℃、特に好ましくは1340～1360℃である。また、熱処理は、上記温度範囲において一定温度の保持した状態で行うことが好ましい。

[0056] このような温度で原料焼結体に熱処理を施すことで、光線透過率が向上する。すなわち、上記熱処理によって、原料焼結体の光線透過率を通常4～10%大きくできる。より具体的には、後述する実施例で述べるように、原料焼結体の光線透過率は83%の場合には約91%まで向上する(実施例、原料焼結体2)。また、原料焼結体の光線透過率がある程度高くても本発明の効果は奏され、原料焼結体の光線透過率が約85%の場合には92%程度まで向上する(実施例、原料焼結体3)。

[0057] 光線透過率向上のメカニズムは必ずしも明らかではなく、何ら理論的に拘束されるものではないが、本発明者らは、窒化アルミニウム結晶の電子構造(格子欠陥)の変化により透過率が向上していると考えている。1300℃よりも低い熱処理温度では、温度が低過ぎるため、最適な窒化アルミニウム結晶の電子構造に変化しておらず、むしろ、電子構造の乱れが生じてしまい透過率が低下してしまう。1400℃よりも高い温度では、窒化アルミニウム結晶中のAl-N結合が切断され、結晶中からAl原子が放出され欠損してしまう。この結果、窒化アルミニウムの結晶性が低下し(格子欠陥が増大し)、光線透過率が低下するものと考えられる。一方、1300～1400℃での熱処理によれば、Al原子およびN原子の再配列が適度に起こり、格子欠陥が減少する結果、光線透過率が向上するものと考えられる。

[0058] 熱処理時間は、1時間以上、好ましくは1～10時間、さらに好ましくは2～8時間、特に好ましくは4～6時間である。あまりに長時間の熱処理を行っても、光線透過率の改善の程度に大きな変化はない。

[0059] このようにして得られる本発明の窒化アルミニウム焼結体は、光源用カバー等の用途における構造に応じて、種々の形状、例えば、チューブ状、板状、曲面状、球状、楕円球状、カップ状、お碗状等の形状で使用に供される。

[0060] [実施例]

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0061] なお、実施例および比較例における各種の物性の測定は次の方法により行った。

[0062] 1) 光透過率

管状の窒化アルミニウム焼結体の光透過率は、窒化アルミニウム焼結体を直径10 mm、厚み0.9 mmの管形状に加工し、図1に示す透過率測定装置を用いて測定した。

[0063] 2) 不純物濃度

金属不純物濃度(金属元素濃度)は、窒化アルミニウム焼結体を粉砕し粉末状にした後、硝酸及びリン酸を加え加熱分解し、島津製作所製「ICPS-1000-II」を使用して溶液のICP発光分析により定量した。

[0064] 炭素濃度は、窒化アルミニウム焼結体を粉末状にした後、堀場製作所製「EMIA-110」を使用して、粉末を酸素気流中で燃焼させ、発生したCO、CO₂ガス量から定量した。

[0065] 酸素濃度は、窒化アルミニウム焼結体を粉砕し粉末状にした後、堀場製作所製「EMGA-2800」を使用して、グラファイトるつぼ中での高温熱分解法により発生したCOガス量から求めた。

[0066] また、原料焼結体としては、下記の管状の窒化アルミニウム焼結体(直径(外径)10 mm、厚み0.9 mm、長さ15 mm)を用いた。

[0067] 原料焼結体1:透過率82%の窒化アルミニウム焼結体であり、焼結体中の酸素濃度は600 ppm、炭素濃度100 ppm、金属不純物濃度100 ppm以下のものを用いた。

[0068] 原料焼結体2:透過率83%の窒化アルミニウム焼結体であり、焼結体中の酸素濃度が500 ppm、炭素濃度100 ppm、金属不純物濃度100 ppm以下のものを用いた。

[0069] 原料焼結体3:透過率85%の窒化アルミニウム焼結体であり、焼結体中の酸素濃度が400 ppm、炭素濃度100 ppm、金属不純物濃度100 ppm以下のものを用いた。

[0070] (実験例1)

上記原料焼結体1~3を、電気炉(タングステン炉)で、窒素ガス流量1 L/分で、AlN製治具にセットし、表1記載の温度にて5時間熱処理を行った。昇温速度は、10℃/分とした。得られた熱処理後の焼結体の光線透過率を表1に示す。

[0071] [表1]

[表 1]

熱処理温度 (°C)	熱処理後の光線透過率 (%)		
	原料焼結体 1	原料焼結体 2	原料焼結体 3
熱処理前	8 2	8 3	8 5
1 0 0 0	7 5	7 6	7 8
1 1 0 0	7 7	7 8	8 0
1 2 0 0	8 1	8 2	8 4
1 3 0 0	8 7	8 7	8 9
1 3 2 0	8 8	8 8	8 9
1 3 3 0	8 9	8 9	9 0
1 3 4 0	9 0	9 0	9 1
1 3 5 0	9 0	9 1	9 2
1 3 6 0	9 0	9 0	9 1
1 3 7 0	8 8	8 9	9 0
1 3 8 0	8 8	8 8	8 9
1 4 0 0	8 7	8 8	8 8
1 5 0 0	7 9	8 0	8 1
1 6 0 0	7 8	7 9	8 0

[0072] (実験例2)

上記原料焼結体1～3を、電気炉(タングステン炉)で、窒素ガス流量1L／分で、AlN製治具にセットし、表2記載の温度にて2時間熱処理を行った。昇温速度は、10℃／分とした。得られた熱処理後の焼結体の光線透過率を表2に示す。

[0073] [表2]

[表 2]

熱処理温度 (°C)	熱処理後の光線透過率 (%)		
	原料焼結体 1	原料焼結体 2	原料焼結体 3
熱処理前	8 2	8 3	8 5
1 0 0 0	7 4	7 5	7 7
1 1 0 0	7 6	7 6	7 9
1 2 0 0	7 9	8 2	8 3
1 3 0 0	8 7	8 7	8 9
1 3 2 0	8 8	8 8	8 9
1 3 3 0	8 9	8 9	9 0
1 3 4 0	9 0	9 0	9 1
1 3 5 0	9 0	9 1	9 2
1 3 6 0	9 0	9 0	9 1
1 3 7 0	8 8	8 9	9 0
1 3 8 0	8 8	8 8	8 9
1 4 0 0	8 7	8 8	8 8
1 5 0 0	7 7	7 8	8 0
1 6 0 0	7 5	7 7	7 9

[0074] (実験例3)

上記原料焼結体1を、電気炉(タングステン炉)で、窒素ガス流量1L/分で、AIN製治具にセットし、1350°Cにて2時間保持した後、さらに1500°Cで3時間熱処理を行った。尚、昇温速度は、10°C/分とした。得られた熱処理後の焼結体の光線透過率は76%であった。

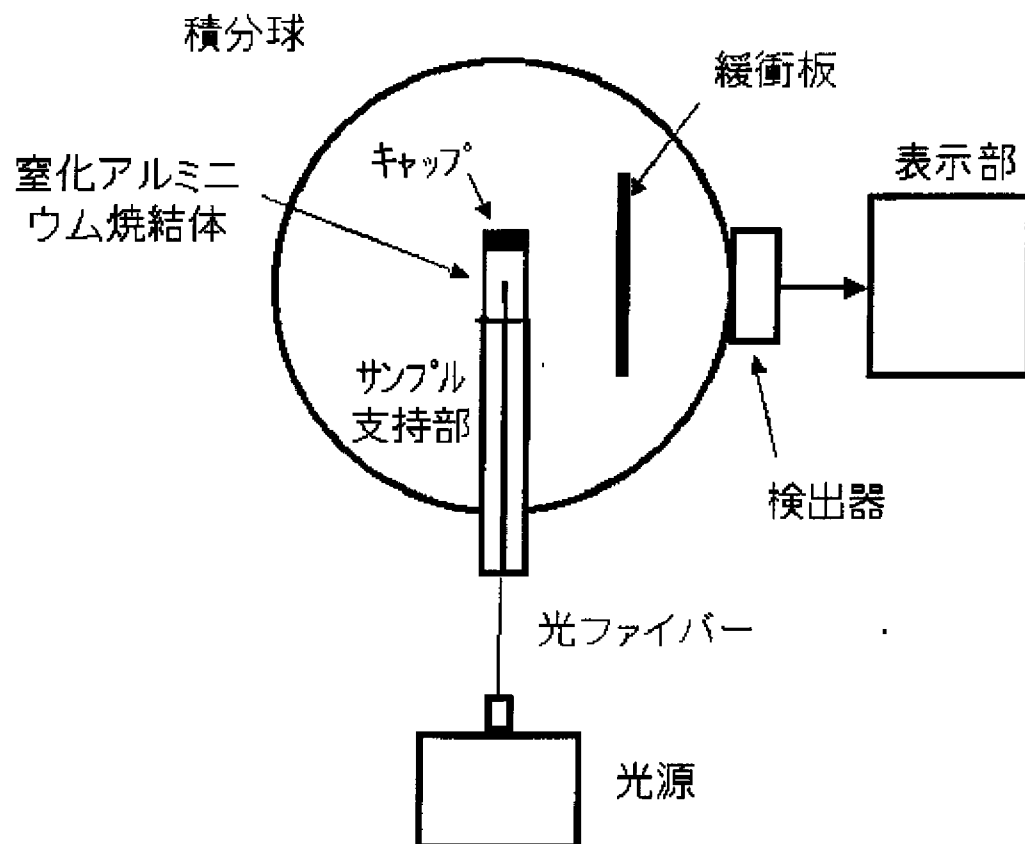
産業上の利用可能性

[0075] 本発明によれば、窒化アルミニウム焼結体の透光性を向上でき、特に、透光性の低下した窒化アルミニウム焼結体の透光性が回復される。さらに、従来得ることのできなかった極めて透光性の高い窒化アルミニウム焼結体が提供される。このような窒化アルミニウム焼結体は、たとえば高輝度放電ランプ発光管の材料として有望である。

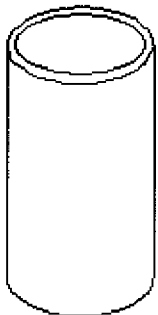
請求の範囲

- [1] 窒化アルミニウム焼結体を、不活性雰囲気中1300～1400℃で1時間以上熱処理することを特徴とする透光性の改善された窒化アルミニウム焼結体の製造方法。
- [2] 1～10時間熱処理することを特徴とする請求項1に記載の透光性の改善された窒化アルミニウム焼結体の製造方法。
- [3] 中空形状の窒化アルミニウム焼結体を、不活性雰囲気中1300～1400℃で1時間以上熱処理して得られる可視光領域における光線透過率が87%以上である中空形状の窒化アルミニウム焼結体からなることを特徴とする光源用カバー。

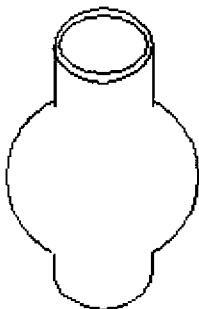
[図1]



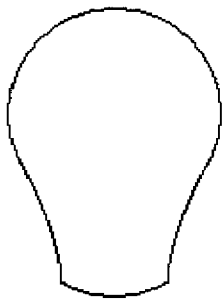
[図2-1]



[図2-2]



[図2-3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/581(2006.01) i, H01J61/30(2006.01) i

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)

C04B35/581, H01J61/30, C04B41/80

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-508461 A (The Dow Chemical Co.), 10 September, 1996 (10.09.96), Sintering experiment Nos. 8, 15, 20, 30 on the table IV & US 5320990 A table IV (Sinterring Run 8, 15, 20, 30) & EP 691944 A1 & WO 94/022787 A1 & CA 2155836 A	1, 2 3
X A	JP 2005-166454 A (Tokuyama Corp.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claim 3; Par. Nos. [0040] to [0047] (Family: none)	3 1, 2

☒ 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
05 April, 2007 (05.04.07)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2007 (24.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054967

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-340196 A (Osram Sylvania Inc.), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims 1 to 5; table 1 & US 2005/258759 A1 Claims 1 to 5; table 1 & EP 1601002 A2 & CA 2490383 A1	3 1,2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C04B35/581 (2006.01) i, H01J61/30 (2006.01) i

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（I P C））

Int.Cl. C04B35/581, H01J61/30, C04B41/80

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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）

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 請求の範囲の番号
X A	JP 8-508461 A（ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー）1996.09.10、 表IVの焼結実験 8, 15, 20, 30 & US 5320990 A, TABLE IV（Sinterring Run 8, 15, 20, 30） & EP 691944 A1 & WO 94/022787 A1 & CA 2155836 A	1, 2 3
X A	JP 2005-166454 A（株式会社トクヤマ）2005.06.23、 請求項 3、【0040】 - 【0047】（ファミリーなし）	3 1, 2

☒ 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矛盾するものではなく、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

0 5 . 0 4 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

大橋 賢一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

3 6 4 8

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
X A	JP 2005-340196 A (オスラムーシルヴェニア インコーポレイテッ ド) 2005.12.08、請求項 1-5、表 1 & US 2005/258759 A1、請求項 1-5、TABLE 1 & EP 1601002 A2 & CA 2490383 A1	3 1, 2